



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0045361
(43) 공개일자 2024년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08G 73/14 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/10 (2013.01)
C08G 73/1028 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7009945
(22) 출원일자(국제) 2022년08월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월25일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/073318
(87) 국제공개번호 WO 2023/025720
국제공개일자 2023년03월02일
(30) 우선권주장
21306153.4 2021년08월26일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
솔베이 스페셜티 폴리머즈 유에스에이, 엘.엘.씨.
미국 조지아주 알파레타 맥기니스 페리 로드 4500
(72) 발명자
틸포드 알 윌리엄
미국 30087 조지아주 스톤 마운틴 포레스트글레이드 드라이브 2248
펠리시어 제러드
미국 30004 조지아주 알파레타 레이크 유니언 힐웨이 10005
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 폴리아미드이미드 중합체를 함유하는 점도 감소 조성물

(57) 요약

감소된 점도를 갖는, 저독성 용매를 기반으로 한 조성물, 구체적으로는 코팅 포물레이션이 개시된다. 조성물은 잘 규정된 분자량 분포를 갖는 폴리아미드이미드 중합체를 함유한다.

(52) CPC특허분류

C08G 73/1067 (2013.01)

C08G 73/1071 (2013.01)

C08G 73/14 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

C09D 179/08 (2013.01)

(72) 발명자

갈리나 델프 소피

프랑스 33608 페사끄 아브뉴 뒤 독뵈르 슈바이처

178 로디아 라보라뚜아르 뒤 뤼뵈르

아르미셸 사만다

프랑스 33608 페사끄 아브뉴 뒤 독뵈르 슈바이처

178 로디아 라보라뚜아르 뒤 뤼뵈르

보조 양도니

프랑스 69190 생-폴 아브뉴 데 프레르 페레 85 비

피62 로디아 오퍼레이션스

명세서

청구범위

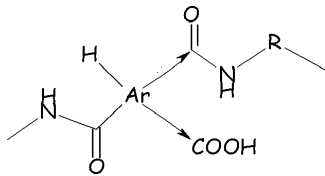
청구항 1

반복 단위를 포함하는 방향족 폴리아믹산/폴리아미드이미드 중합체[중합체(PAI)]로서,

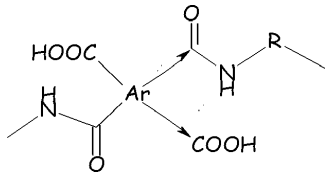
50 mol% 초과인 상기 반복 단위, [반복 단위(R_{PAI})]는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되며,

상기 방향족 폴리아믹산/폴리아미드이미드 중합체는 2.00 내지 3.40의 분자량 분포, M_w/M_n 을 갖는, 중합체(PAI):

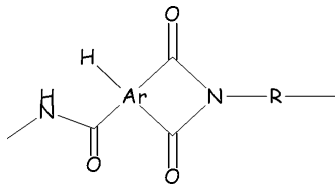
[화학식 R_{PAI} -A]



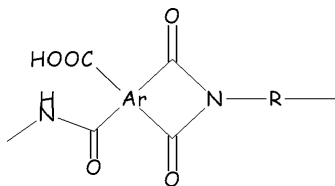
[화학식 R_{PAI} -B]



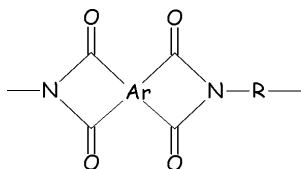
[화학식 R_{PAI} -C]



[화학식 R_{PAI} -D]



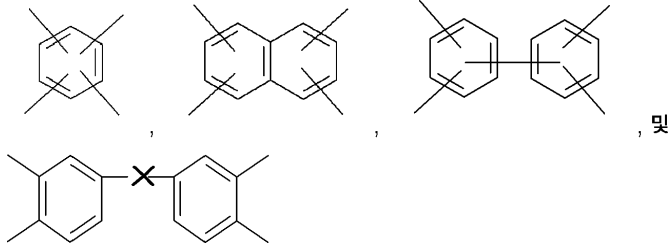
[화학식 R_{PAI} -E]



[상기 식에서,

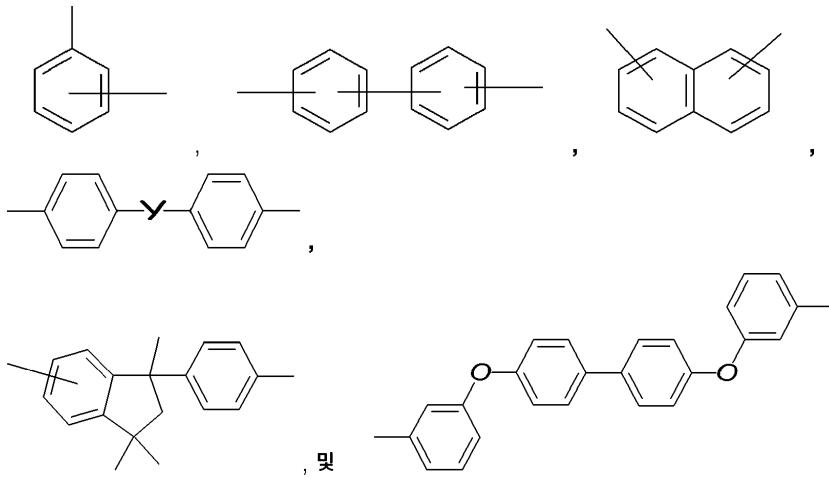
- 각 화학식에서 기호 $\rightarrow$ 는, 방향족 폴리아믹산 구조 내의 임의의 반복 단위에서, 화살표가 가리키는 기가 도시된 바와 같이 또는 상호교환된 위치에 존재할 수 있도록 하는 이성질성(isomerism)을 나타내고;
- Ar은 방향족 4가 기이고, 이는 하나 이상의 방향족 고리를 포함할 수 있고 바람직하게는 하기로 구성되는 군

으로부터 선택되고:



(여기서, X는 -O-, -C(O)-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -(CF₂)_n-으로 구성되는 군으로부터 선택되고, n은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5임);

- R은 방향족 2가 기이고, 이는 하나 이상의 방향족 고리를 포함할 수 있고 바람직하게는 하기로 구성되는 군으로부터 선택됨:

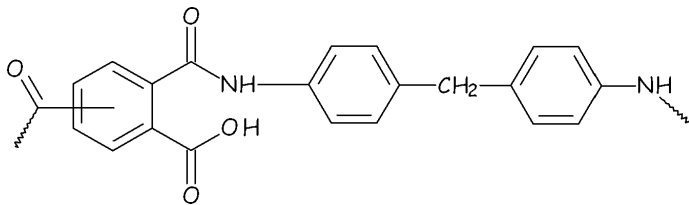


(여기서, Y는 -O-, -C(O)-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -(CF₂)_n-으로 구성되는 군으로부터 선택되고, n은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5임)].

청구항 2

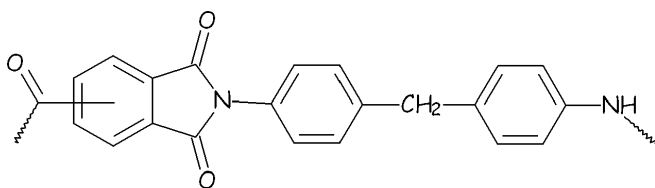
제1항에 있어서, 반복 단위(R_{PAI})가 하기 단위 (i), (ii) 및 (iii)으로 구성되는 군으로부터 선택되는, 중합체 (PAI):

(i) [화학식 i-a]



및/또는 상응하는 이미드-기 함유 반복 단위:

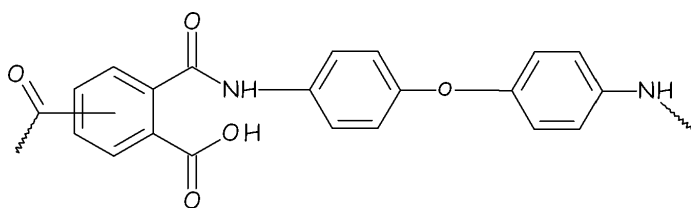
[화학식 i-b]



[상기 식에서, 화학식 i-a에 도식된 바와 같은 방향족 고리에 대한 2개의 아미드 기의 부착은 1,3 및 1,4 폴리

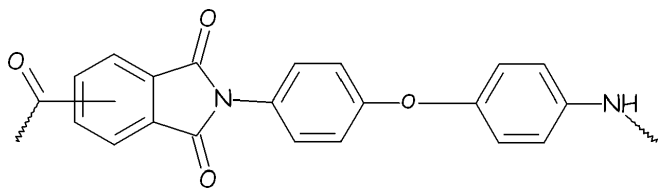
아미드-아믹산 구성을 나타내는 것으로 이해될 것임];

(ii) [화학식 ii-a]



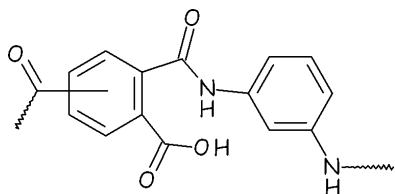
및/또는 상응하는 이미드-기 함유 반복 단위:

[화학식 ii-b]



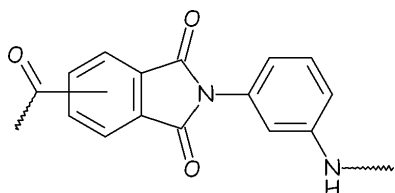
[상기 식에서, 화학식 ii-a에 도시된 바와 같은 방향족 고리에 대한 2개의 아미드 기의 부착은 1,3 및 1,4 폴리 아미드-아믹산 구성을 나타냄]; 및

(iii) [화학식 iii-a]



및/또는 상응하는 이미드-기 함유 반복 단위:

[화학식 iii-b]



[상기 식에서, 화학식 iii-a에 도시된 바와 같은 방향족 고리에 대한 2개의 아미드 기의 부착은 1,3 및 1,4 폴리아미드-아믹산 구성을 나타냄].

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 반복 단위(R_{PAI})가 반복 단위 (i)이거나 반복 단위 (ii)와 (iii)의 혼합물인, 중합체(PAI).

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 90 mol% 초과인 반복 단위(R_{PAI})를 포함하는, 중합체(PAI).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 밀리그램의 KOH/그램의 중합체로 측정하는 경우, 50 미만의 산가 (acid number)를 갖는, 중합체(PAI).

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 2.50 내지 3.40, 바람직하게는 2.80 내지 3.40의 분자량 분포 M_w/M_n 을 갖는, 중합체(PAI).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 중합체(PAI)를 제조하기 위한 프로세스로서, 방향족 디아민 단량체에 대해 과량의 방향족 폴리카복실산 할라이드 단량체의 존재 하에 적어도 방향족 폴리카복실산 할라이드 단량체와 적어도 방향족 디아민 간의 중축합 반응을 포함하는, 프로세스.

청구항 8

제7항에 있어서, 방향족 폴리카복실산 할라이드 단량체가 등몰 농도의 방향족 디아민 단량체에 대해 적어도 5 mol% 과량으로, 바람직하게는 등몰 농도의 방향족 디아민 단량체에 대해 10 내지 15 mol% 과량으로 존재하는, 프로세스.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 중합체(PAI) 및 비독성 용매[용매(S)]를 포함하는, 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 용매(S)가 하기 중 적어도 하나로 구성되는 군으로부터 선택되는, 조성물: N-부틸피롤리돈, N-아세틸피롤리돈, 메틸-5-(디메틸아미노)-2-메틸-5-옥소펜타노에이트, 디메틸데칸아미드, 2-하이드록시-N,N-디메틸프로판아미드, 이소소르비드 디메틸에테르, 2-이소부틸-2-메틸-1,3-디옥솔란-4-메탄올, 감마-발레로락톤, 대두유 또는 옥수수유로부터 유래된 에틸 에스테르와 에틸 락테이트를 포함하는 혼합물, 디메틸 글루타레이트, 디메틸 석시네이트, 디메틸 아디페이트, 혼합물로서 디메틸 글루타레이트, 디메틸 석시네이트, 디메틸 아디페이트 및 디메틸 2-메틸글루타레이트의 혼합물.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 용매(S)가 N-부틸피롤리돈 및 메틸-5-(디메틸아미노)-2-메틸-5-옥소펜타노에이트 중 적어도 하나로 구성되는 군으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 5.0 중량% 미만, 2.0 중량% 미만, 바람직하게는 1.0 중량% 미만의, 용매(S)와 상이한 임의의 용매를 포함하는, 조성물.

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 중량에 대해 10 내지 45 중량%의 중합체(PAI)를 포함하는, 조성물.

청구항 14

기재 상에 제9항 내지 제13항 중 어느 한 항의 조성물을 코팅하는 단계를 포함하는, 물품을 제조하기 위한 프로세스.

청구항 15

제14항에 있어서, 120 내지 400℃를 포함하는 온도에서 가열함으로써 조성물을 경화시키는 단계를 추가로 포함하는, 프로세스.

청구항 16

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 중합체(PAI)를 포함하는, 물품.

청구항 17

제16항에 있어서, 와이어, 조리기구 물품, 배터리, 가요성 전자 구성품, 오일 또는 가스 파이프인, 물품.

청구항 18

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항의 조성물의 용도로서, 조리기구의 코팅을 위한, 오일 및 가스 파이프라인의 코팅을 위한, 항공우주 부품 및 가요성 전자 구성품의 제조를 위한, 건조 필름 윤활제로서의, 내열성 잉크로서의, 제로그래픽(xerographic) 및 캔 코팅을 위한, 와이어의 코팅, 구체적으로는 마그넷 와이어의 제조에서 와이어의 코팅을 위한, 배터리 바인더 포블레이션의 제조, 구체적으로는 Li-이온 배터리 바인더 포블레이션의 제조를 위한, 용도.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 출원은 2021년 8월 26일에 출원된 유럽 특허 출원 Nr 21306153.4호로부터의 우선권을 주장하고, 이러한 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위해 참조로서 본원에 포함된다.

[0002] **기술 분야**

[0003] 본 발명은 감소된 점도를 갖는 폴리아미드이미드 중합체 및 저독성 용매를 함유하는 포블레이션(formulation), 구체적으로는, 코팅 포블레이션(coating formulation), 및 이를 제조하기 위한 폴리아미드이미드 중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 폴리아미드이미드 및 폴리아믹산 중합체(이하, 총칭하여 PAI로 지칭됨)는 이들의 우수한 접착성, 온도 저항성, 및 높은 강도로 인해 많은 고성능 코팅 용품에 사용되는 널리 공지된 열적으로 안정한 중합체이다. PAI는 일반적으로 온도, 마모(wear), 마멸(abrasion), 및 화학물질 노출을 포함하는 가혹한 환경을 겪는 금속 기재에 대한 보호 코팅으로 사용된다.

[0005] 통상적으로, 극성 비양성자성 용매, 일반적으로 N-메틸 아미드 타입의 용매, 구체적으로는, N-메틸 피롤리돈(NMP)은 코팅 조성물을 제조하기 위해 중합체를 용해시키는 데 사용된다. 일단 기재 상에 적용되면, 조성물은, 물질의 최적의 요망되는 특성을 달성하기 위해 용매를 제거하고 분자량을 증가시키는(build) 열 경화 프로세스를 거친다. 이러한 방식의 중대한 단점은 NMP가 독성이 있는 것으로 알려져 있다는 것이다. 따라서, 적합한 다른 용매를 찾을 필요가 있다. 테트라하이드로푸란, 메틸 에틸 케톤, 감마-부티로락톤, 또는 디메틸 설폭사이드와 같은 대안적인 용매는 낮은 중합체 용해도 또는 좋지 못한 저장 안정성과 같은 단점을 가지며, 이는 중합체 특성 및 중합체의 적용 성능(application performance)뿐만 아니라 다른 실제 고려사항을 변화시킬 수 있다.

[0006] NMP와 같은 용매에 대한 생분해성 및 덜 유해한 대안, 예컨대, Eastman에 의해 상표명 Tamisolv[®] NxG로 시판되는 NBP(N-n-부틸-2-피롤리돈) 또는 Solvay에 의해 상표명 Rhodiasolv[®] PolarClean으로 시판되는 메틸-5-(디메틸아미노)-2-메틸-5-옥소펜타노에이트가 이용 가능하다. 이러한 대안적인 용매의 사용을 구현하는데 있어서 주요 과제는, 일부 경우에 이들이 중합체의 균질한 용액을 제조하는데 성공할 수 있는 반면, 이들이 더 좋지 못한 용해력(solventy)을 가져서 더 높은 점도를 초래하는 경향이 있고, 이는 일반적으로 코팅 용품에 부적합하다는 것이다.

[0007] W02015/161107 A1호 및 W02015/161131 A1호(FUJIFILM HOLDINGS CORP.)는 이러한 문제를 해결하고자 한 것이다. 이들 문헌에는 용매 및 공용매 혼합물, 및 또한 용매 및 공용매 혼합물에 PAI 수지를 포함하는 PAI-함유 코팅 조성물을 사용하여, 이소시아네이트 경로를 통해, PAI 수지를 제조하기 위한 방법이 개시되어 있다. 용매 및 공용매 혼합물은 적어도 하나의 비양성자성 디알킬아미드 용매, 및 메틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, t-부틸 아세테이트, 이소-부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, n-프로필 락테이트, 이소프로필 락테이트, n-부틸 락테이트, 이소부틸 락테이트, t-부틸 락테이트, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, n-부틸 아세테이트, 메틸 알코올, 에틸 알코올, 이소프로필 알코올, n-아세틸 모르폴린, e-카프로락톤 및 메틸사이클로헥산으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 공용매를 포함한다. W02015/161107 A1호 및 W02015/161131 A1호에 개시된 코팅 조성물은 적합한 점도를 특징으로 하지만, 이들은 산

업 수준에서 이를 취급하는 데 복잡성이 증가된 용매 혼합물의 사용을 필요로 한다.

[0008] 이제, 놀랍게도, 폴리아미드이미드 중합체에 대한 폴리아믹산 전구체의 분자량 분포를 특정 범위 내로 제어함으로써, 조성물에 존재하는 중합체의 양과 이의 점도의 최적의 조합을 특징으로 하고 이들을 코팅 용품에 매우 적합하게 만드는, 저독성 용매를 갖는 조성물을 수득하는 것이 가능하다는 것이 밝혀졌다.

발명의 내용

[0009] 따라서, 본 발명의 제1 목적은 2.00 내지 3.40의 분자량 분포 M_w/M_n 을 특징으로 하는 방향족 폴리아믹/폴리아미드이미드 중합체[중합체(PAI)]이다. 분자량 분포 M_w/M_n 은 3.35 이하, 심지어 3.30 이하일 수 있다.

[0010] 일 구현예에서, 중합체(PAI)는 산 할라이드 프로세스를 통해 수득되었다.

[0011] 본 발명의 제2 목적은 2.00 내지 3.40의 분자량 분포 M_w/M_n 을 갖는 중합체(PAI)의 제조 프로세스로서, 상기 프로세스는 방향족 디아민 단량체에 대해 과량의 방향족 폴리카복실산 할라이드 단량체의 존재 하에 적어도 하나의 방향족 폴리카복실산 할라이드 단량체와 적어도 하나의 방향족 디아민 단량체 간의 중축합 반응을 포함하는, 프로세스이다.

[0012] 본 발명의 제3 목적은 저독성 용매 및 2.00 내지 3.40의 분자량 분포 M_w/M_n 을 갖는 중합체(PAI)를 포함하는 조성물이다. 조성물은 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 15 내지 40 중량%의 중합체(PAI)를 함유한다.

[0013] 일 구현예에서, 조성물은 1000 내지 10000 cPoise의 점도를 갖는다.

[0014] 본 발명의 제4 목적은 기재 상에 조성물을 코팅하는 단계를 포함하는 물품을 제조하기 위한 프로세스이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 정의

[0016] 화합물, 화학식 또는 화학식의 일부를 식별하는 기호 또는 숫자 앞 및 뒤에 괄호를 사용하는 것은 이러한 기호 또는 숫자를 텍스트(text)의 나머지 부분과 더 잘 구별하기 위한 단순한 목적을 가지고, 이에 따라 상기 괄호는 또한 생략될 수 있다.

[0017] 특정 구현예와 관련하여 설명되었지만, 임의의 설명은 본 발명의 다른 구현예에 적용 가능하고 이와 상호 교환 가능하다.

[0018] 본원에서 종점에 의한 수치 범위의 임의의 언급은 인용된 범위 내에 포함된 모든 숫자뿐만 아니라 범위의 종점 및 등가물을 포함한다.

[0019] 본 발명의 제1 목적에 따르면, 반복 단위를 포함하는 방향족 폴리아믹산/폴리아미드이미드 중합체[중합체(PAI)]가 제공되고, 50 mol% 초과와 상기 반복 단위는 하기에서 정의되는 바와 같은 적어도 하나의 방향족 고리 및 적어도 하나의 아믹산 기 및/또는 이미드 기[반복 단위(R_{PAI})]를 포함한다. 중합체(PAI)는 2.00 내지 3.40의 분자량 분포 M_w/M_n 을 갖는 것을 특징으로 한다. 분자량 분포 M_w/M_n 은 3.35 이하, 심지어 3.30 이하일 수 있다.

[0020] 일부 구현예에서, 분자량 분포 M_w/M_n 은 2.50 이상, 심지어 2.80 이상일 수 있다. 분자량 분포 M_w/M_n 은 유리하게는 2.50 내지 3.40일 수 있다.

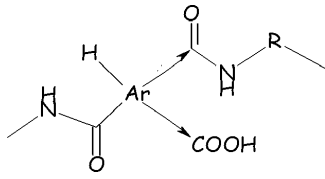
[0021] 중합체(PAI)의 수평균 분자량(M_n)은 유리하게는 적어도 1000, 바람직하게는 적어도 1500, 더욱 바람직하게는 적어도 2000이다.

[0022] 중합체(PAI)의 수평균 분자량(M_n)은 유리하게는 최대 20000, 바람직하게는 최대 15000이다.

[0023] 중합체(PAI)의 분자량(M_w 및 M_n)은 하기에서 상세히 기술되는 바와 같은 폴리스티렌 표준물을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 결정될 수 있다.

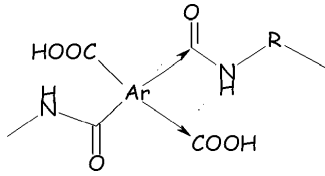
[0024] 반복 단위(R_{PAI})는 하기로 구성되는 군으로부터 선택된다:

[0025] [화학식 R_{PAI}-A]



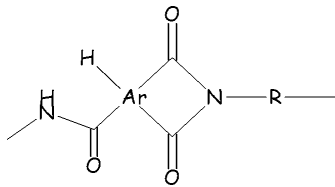
[0026]

[0027] [화학식 R_{PAI}-B]



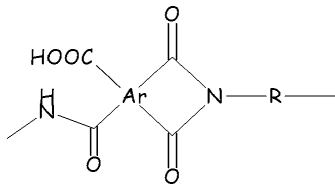
[0028]

[0029] [화학식 R_{PAI}-C]



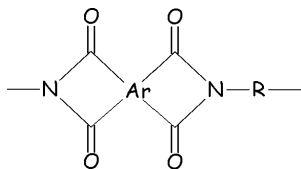
[0030]

[0031] [화학식 R_{PAI}-D]



[0032]

[0033] [화학식 R_{PAI}-E]

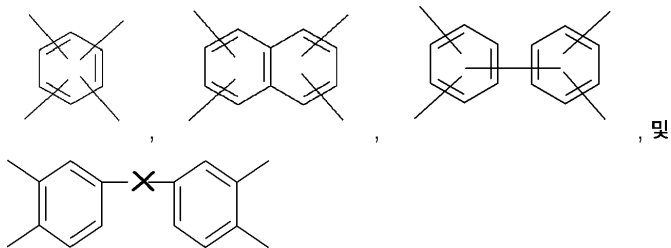


[0034]

[0035] [상기 식에서,

[0036] - 각 화학식에서 기호 —는, 방향족 폴리아믹산 구조 내의 임의의 반복 단위에서, 화살표가 가리키는 기가 도시된 바와 같이 또는 상호교환된 위치에 존재할 수 있도록 하는 이성질성(isomerism)을 나타내고;

[0037] - Ar은 방향족 4가 기이고, 이는 하나 이상의 방향족 고리를 포함할 수 있고 바람직하게는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되고:

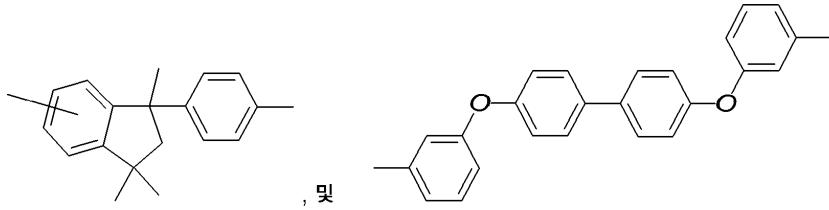
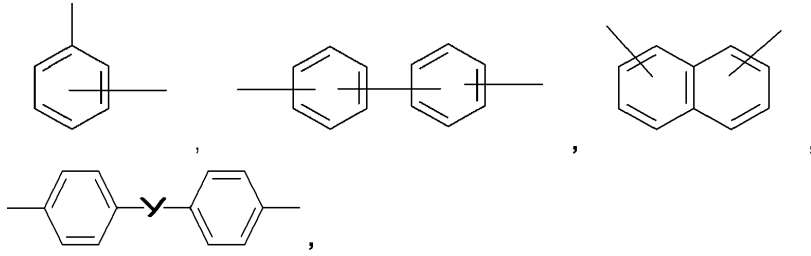


[0038]

[0039] (여기서, X는 -O-, -C(O)-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -(CF₂)_n-으로 구성되는 군으로부터 선택되고, n은 0,

1, 2, 3, 4 또는 5임);

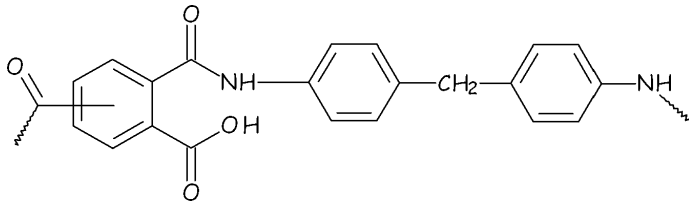
- R은 방향족 2가 기이고, 이는 하나 이상의 방향족 고리를 포함할 수 있고 바람직하게는 하기로 구성되는 군으로부터 선택됨:



(여기서, Y는 -O-, -C(O)-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -(CF₂)_n-으로 구성되는 군으로부터 선택되고, n은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5임).

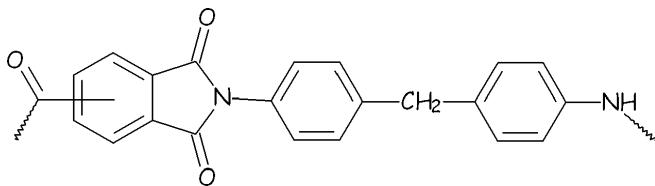
반복 단위(R_{PAI})는 바람직하게는 하기에서 상세히 기술되는 바와 같은 단위 (i), (ii) 및 (iii)으로 구성되는 군으로부터 선택된다:

(i) [화학식 i-a]



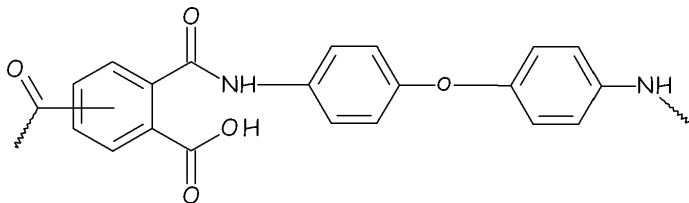
및/또는 상응하는 이미드-기 함유 반복 단위:

[화학식 i-b]



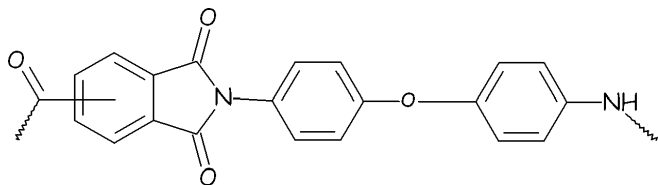
[상기 식에서, 화학식 i-a에 도시된 바와 같은 방향족 고리에 대한 2개의 아미드 기의 부착은 1,3 및 1,4 폴리 아미드-아믹산 구성을 나타내는 것으로 이해될 것임];

(ii) [화학식 ii-a]



및/또는 상응하는 이미드-기 함유 반복 단위:

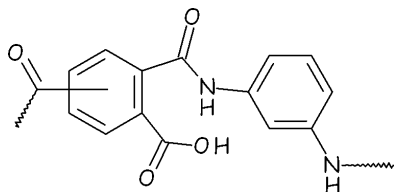
[0054] [화학식 ii-b]



[0055]

[0056] [상기 식에서, 화학식 ii-a에 도시된 바와 같은 방향족 고리에 대한 2개의 아미드 기의 부착은 1,3 및 1,4 폴리아미드-아믹산 구성을 나타내는 것으로 이해될 것임]; 및

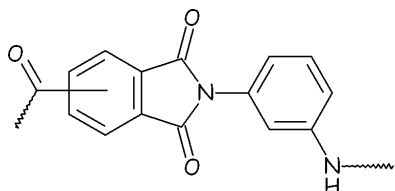
[0057] (iii) [화학식 iii-a]



[0058]

[0059] 및/또는 상응하는 이미드-기 함유 반복 단위:

[0060] [화학식 iii-b]



[0061]

[0062] [상기 식에서, 화학식 iii-a에 도시된 바와 같은 방향족 고리에 대한 2개의 아미드 기의 부착은 1,3 및 1,4 폴리아미드-아믹산 구성을 나타내는 것으로 이해될 것임].

[0063] 반복 단위(R_{PAI})는 바람직하게는 반복 단위 (i), 또는 반복 단위 (ii)와 (iii)의 혼합물이다.

[0064] 바람직하게는, 중합체(PAI)는 90 mol% 초과인 반복 단위(R_{PAI})를 포함한다. 더욱 더 바람직하게는, 이는 반복 단위(R_{PAI}) 이외의 반복 단위를 함유하지 않는다.

[0065] 반복 단위 (i), 또는 반복 단위 (ii)와 (iii)의 혼합물로 구성된 중합체(PAI)를 사용하여 우수한 결과가 수득되었다.

[0066] 아믹 기를 포함하는 반복 단위의 양은 임의의 적합한 기술, 예컨대, 특히 당업자에게 잘 알려진 분광 기술 또는 적정 기술에 의해 결정될 수 있다.

[0067] 반복 단위(R_{PAI})가 상기에서 상세히 기술된 바와 같이, 화학식 (R_{PAI} -A), (R_{PAI} -B), (R_{PAI} -C), (R_{PAI} -D), (R_{PAI} -E)의 것들로부터 선택되는 경우, 적어도 하나의 아믹산 기를 포함하는 반복 단위(R_{PAI})의 몰 백분율은 하기와 같이 표현될 수 있다:

[0068] [수학식]

$$\frac{\{[(R_{PAI}\text{-A})\text{단위}] + 2 \cdot [(R_{PAI}\text{-B})\text{단위}] + [(R_{PAI}\text{-D})\text{단위}]\}}{\{[(R_{PAI}\text{-A})\text{단위}] + 2 \cdot [(R_{PAI}\text{-B})\text{단위}] + [(R_{PAI}\text{-C})\text{단위}] + [(R_{PAI}\text{-D})\text{단위}] + [(R_{PAI}\text{-E})\text{단위}]\}} \times 100$$

[0069]

[0070] [여기서, [(R_{PAI} -A) 단위], [(R_{PAI} -B) 단위], [(R_{PAI} -C) 단위], [(R_{PAI} -D) 단위], 및 [(R_{PAI} -E) 단위]는 각각 상기에서 상세히 기술된 바와 같은 상이한 반복 단위(R_{PAI})의 몰 농도를 나타냄].

[0071] 바람직한 구현예에서, 25 mol% 미만, 심지어 20 mol% 미만, 또한 15 mol% 미만 및 바람직하게는 10 mol% 미만의 반복 단위(R_{PAI})는 적어도 하나의 아믹산 기를 포함한다.

- [0072] 중합체(PAI)의 산가(acid number)(밀리그램의 KOH/그램)는 유리하게는 50 미만, 바람직하게는 25 미만이다.
- [0073] 중합체(PAI)의 고유 점도는 25℃에서 NMP 중 0.5 중량% 용액으로서 측정할 때 적어도 0.30, 바람직하게는 적어도 0.50 dL/g이고, 통상적으로 0.75 dL/g을 초과하지는 않는다.
- [0074] 중합체(PAI)는 특히 방향족 디아민 단량체에 대해 과량의 방향족 폴리카복실산 할라이드 단량체의 존재 하에 적어도 방향족 폴리카복실산 할라이드 단량체와 적어도 방향족 디아민 간의 중축합 반응을 포함하는 프로세스에 의해 제조될 수 있다.
- [0075] 방향족 폴리카복실산 할라이드 단량체는 전형적으로 등몰 농도의 방향족 디아민 단량체에 대해 적어도 5 mol% 과량으로, 심지어 적어도 7 mol% 과량으로 존재한다. 방향족 폴리카복실산 할라이드 단량체는 전형적으로 등몰 농도의 방향족 디아민 단량체에 대해 최대 15 mol% 과량으로 존재한다. 등몰 농도의 방향족 디아민 단량체에 대해 10 내지 15 mol% 과량을 사용하여 양호한 결과가 획득되었다.
- [0076] 명확성을 위해, 과량은 중축합 프로세스에 사용된 모든 방향족 디아민 단량체의 총량에 대한 모든 방향족 폴리카복실산 할라이드 단량체의 총량을 고려하여 계산된다.
- [0077] 방향족 폴리카복실산 할라이드 단량체는 테레프탈로일 클로라이드, 이소프탈로일 클로라이드, 프탈로일 클로라이드, 및 트리멜리트산 무수물의 산 할라이드 유도체로 구성되는 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 이는 트리멜리트산 무수물 일산 할라이드로부터 선택된다. 트리멜리트산 무수물 일산 할라이드 중에서, 트리멜리트산 무수물 일산 클로라이드가 바람직하다.
- [0078] 일부 구현예에서, 디카복실산 무수물 단량체는 폴리카복실산 할라이드 단량체와 조합하여 사용될 수 있다. 적합한 디카복실산 무수물 단량체는 피로멜리트산 무수물, 비스(3,4-디카복시페닐)에테르 이무수물, 및 트리멜리트산 무수물을 포함한다. 디카복실산 무수물 단량체가 프로세스에서 사용될 때, 등몰 농도의 방향족 디아민 단량체에 대한 산 할라이드 단량체의 과량은 산 할라이드 및 디카복실산 무수물 단량체의 조합된 몰을 고려하여 계산된다.
- [0079] 방향족 디아민 단량체는 4,4'-디아미노디페닐 에테르(ODA), p-페닐렌디아민(PDA), m-페닐렌디아민(MPDA), 디페닐 디메틸 메탄 디아민(DMMDA), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(BAPB), 4,4'-비스페놀 A 에테르 디아민(BAPP), 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐설폰(BAPS), 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐 에테르(BAPE), 디아미노 디페닐(메틸)케톤(DABP), 4,4'-디아미노-트리페닐아민(DATPA), 4,4'-디아미노디페닐 메탄(MDA), 디아미노디페닐 설폰(DDS), 3,4'-디아미노디페닐 에테르(3,4'-ODA), 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노 디페닐 메탄(MDI), 4,4'-디아미노-디페녹시-1",4"-벤젠, 4,4'-디아미노-디페녹시-1",3"-벤젠, 3,3'-디아미노-디페녹시-1",3"-벤젠, 4,4'-디아미노-디페닐-4",4"-페닐-이소프로필 프로판으로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0080] 방향족 디아민 단량체는 바람직하게는 4,4'-디아미노디페닐 에테르(ODA), 4,4'-디아미노디페닐 메탄(MDA), p-페닐렌디아민(PDA), 및 m-페닐렌디아민(MPDA) 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0081] 중축합 반응은 유리하게는 화학량론적 과량의 산 할라이드 단량체를 사용하여, 극성 용매에서 실질적으로 무수 조건 하에 그리고 150℃ 미만의 온도에서 수행된다.
- [0082] 일작용성 반응물은 분자량을 제어하고 중합체의 안정성을 개선하기 위해 당업자에게 공지된 바와 같이 말단 캡핑제(endcapping agent)로서 사용될 수 있다.
- [0083] 중합체(PAI)는 바람직하게는 혼화성 비-용매, 예를 들어, 물, 저급 알킬 알코올 등을 첨가함으로써 극성 반응 용매로부터 응고되거나 침전됨으로써, 온화한 조건 하에 고체 형태로 유리하게 단리된다. 선택적으로, 고체 수지는 이후 수집되고, 물로 완전히 세척되고, 원심분리되거나 가압되어 열을 가하지 않으면서 고체의 물 함량을 추가로 감소시킬 수 있다. 물 및 저급 알킬 알코올 이외의 비-용매는 공지되어 있고, 예를 들어, 에테르, 방향족 탄화수소, 케톤 등을 포함하는 용액으로부터 중합체(PAI)를 침전시키기 위해 당 분야에서 사용되어 왔다.
- [0084] 본 발명의 추가 양태에서, 중합체(PAI) 및 비독성 용매[용매(S)]를 포함하는 조성물이 제공된다. "비독성 용매"라는 표현은 본원에서 인간 건강에 유해한 것으로 인식되지 않는 용매를 지칭하기 위해 사용된다.
- [0085] 용매(S)는 일반적으로 하기 중 적어도 하나로 구성되는 군으로부터 선택된다: N-부틸피롤리돈, N-아세틸피롤리돈, 메틸-5-(디메틸아미노)-2-메틸-5-옥소펜타노에이트, 디메틸테칸아미드, 2-하이드록시-N,N-디메틸프로판아미드, 이소소르비드 디메틸에테르, 2-이소부틸-2-메틸-1,3-디옥솔란-4-메탄올, 감마-발레로락톤, 에틸 락테이트와 대두유 또는 옥수수유로부터 유래된 에틸 에스테르를 포함하는 혼합물, 디메틸 글루타레이트, 디메틸 석시네이

트, 디메틸 아디페이트, 혼합물로서 디메틸 글루타레이트, 디메틸 석시네이트, 디메틸 아디페이트 및 디메틸 2-메틸글루타레이트의 혼합물.

- [0086] 바람직하게는, 용매(S)는 하기 중 적어도 하나로 구성되는 군으로부터 선택된다: N-부틸피롤리돈, N-아세틸피롤리돈, 메틸-5-(디메틸아미노)-2-메틸-5-옥소펜타노에이트, 디메틸테칸아미드, 2-하이드록시-N,N-디메틸프로판아미드, 이소소르비드 디메틸에테르, 2-이소부틸-2-메틸-1,3-디옥솔란-4-메탄올, 사이클로펜타논, 감마-발레로락톤.
- [0087] 가장 바람직하게는, 용매(S)는 N-부틸피롤리돈 및 메틸-5-(디메틸아미노)-2-메틸-5-옥소펜타노에이트 중 적어도 하나로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0088] 본 발명의 조성물은 전형적으로 5.0 중량% 미만, 2.0 중량% 미만, 바람직하게는 1.0 중량% 미만, 심지어 0.5 중량% 미만 및 또한 0.1 중량% 미만의, 용매(S)와 상이한 임의의 용매를 포함한다.
- [0089] 본 발명의 조성물은 유리하게는 조성물의 총 중량에 대해 적어도 1 중량%, 바람직하게는 적어도 5 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 10 중량%의 중합체(PAI)를 포함한다.
- [0090] 본 발명의 조성물은 유리하게는 조성물의 총 중량에 대해 최대 55 중량%, 바람직하게는 최대 50 중량%, 더욱 바람직하게는 최대 45 중량%의 중합체(PAI)를 포함한다.
- [0091] 조성물의 총 중량에 대해 10 내지 45 중량%의 중합체(PAI)를 포함하는 중합체 조성물은 매우 만족스러운 결과를 제공하였다.
- [0092] 10 내지 45 중량%, 통상적으로 15 내지 40 중량%의 양의 중합체(PAI)를 포함하는 조성물은 코팅의 제조에서 상기 조성물을 사용하기에 적합한 점도를 유지하는 것이 예기치 않게 발견되었다.
- [0093] 유리하게는, 10 내지 45 중량%의 양의 중합체(PAI)를 포함하는 조성물은 25℃에서 측정된 경우 500 내지 1000 cPoise, 통상적으로 1000 내지 8000 cPoise의 점도를 갖는데, 이는 이들을 코팅 용품에 적합하게 만든다.
- [0094] 조성물은 코팅 조성물의 통상적인 성분, 특히, (i) 분산제; (ii) 카본 블랙, 실리케이트, 금속 옥사이드 및 셀 파이드와 같은 안료; (iii) 코팅 보조제 또는 흐름 촉진제와 같은 첨가제; (iv) 탄소 섬유, 유리 섬유, 금속 실 페이트, 예컨대, BaSO₄, CaSO₄, 옥사이드, 예컨대, Al₂O₃ 및 SiO₂, 제올라이트, 운모, 탈크, 카울린과 같은 무기 충전제; (v) 유기 충전제, 바람직하게는 PTFE와 같은 열적으로 안정한 중합체; (vi) 실리케이트 화합물과 같은 필름 경화제, 예컨대, 금속 실리케이트, 예를 들어, 알루미늄 실리케이트 및 금속 옥사이드, 예컨대, 티타늄 디 옥사이드; (vii) 콜로이드 실리카 및 포스페이트 화합물, 예컨대, 금속 포스페이트, 예를 들어, Zn, Mn 또는 Fe 포스페이트와 같은 접착 촉진제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0095] 본 발명의 추가 양태는 본 발명의 조성물을 기재 상에 코팅하는 단계를 포함하는 물품을 제조하기 위한 프로세스이다. 코팅은 스핀 코팅, 슬릿 스핀 코팅, 롤 코팅, 다이 코팅 또는 커튼 코팅과 같은 임의의 적합한 코팅 프로세스에 의해 수행될 수 있다. 코팅 단계에는 전형적으로 용매가 휘발되는 것을 가능하게 하기 위해 생성된 필름을 120 내지 400℃, 바람직하게는 120 내지 350℃에 포함되는 온도에서 사전-베이킹(pre-baking)함으로써 적용된 조성물을 경화시키는 단계가 뒤따른다.
- [0096] 코팅의 두께는 의도된 목적에 따라 달라질 수 있다. 두께는 바람직하게는 0.1 내지 100 마이크론, 바람직하게는 1 내지 50 마이크론, 더욱 바람직하게는 5 내지 20 마이크론의 범위 내에 있고, 더욱 더 바람직하게는 두께는 약 10 마이크론이다.
- [0097] 구체적으로는, 중합체(PAI)를 포함하는 조성물은 조리기구의 코팅을 위해, 오일 및 가스 파이프라인의 코팅을 위해, 항공우주 부품 및 가요성 전자 구성품의 제조를 위해, 건조 필름 윤활제로서, 내열성 잉크로서, 및 제로 그래픽 및 캔 코팅을 위해 사용될 수 있고, 다른 용품에도 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 와이어 코팅 용품, 예컨대, 에나멜 또는 베이스 코트, 구체적으로는 자석 와이어 또는 일반적으로 e-모터용 와이어의 제조에 유용할 수 있다.
- [0098] 구체적으로는, 중합체 PAI는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 함유하는 코팅 용액에 사용될 수 있지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0099] 본 발명의 조성물은 또한 NMP 비함유 배터리 바인더 포물레이션, 구체적으로는 Li-이온 배터리 바인더 포물레이션의 제조에 유리하게 사용될 수 있다.

- [0100] 본 발명은 이제 하기 실시예를 참조하여 기술될 것이며, 이의 목적은 단지 예시적이며, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.
- [0101] **원료**
- [0102] 트리멜리트산 무수물(TMA), 트리멜리트산 클로라이드(TMAC), 옥시디아닐린(ODA), m-페닐렌디아민(MPDA) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)은 Sigma Aldrich로부터 구매 가능하다. 메틸-5-(디메틸아미노)-2-메틸-5-옥소펜타노에이트는 Solvay에 의해 상표명 Rhodiasolv® Polarclean으로 공급된다. N-부틸피롤리돈(NBP)은 Eastman으로부터 상표명 Tamisolv® NxG로 구매 가능하다.
- [0103] **방법**
- [0104] **용액 점도**
- [0105] 중합체의 점도를 25℃에서 23 중량% 중합체 농도로 NMP 중에서 Brookfield 점도계를 이용하여 측정하였다.
- [0106] **GPC 방법을 이용한 분자량 결정**
- [0107] GPC 조건: 펌프: Waters 515 용매 전달 시스템, 또는 등가물
- [0108] 검출기: Waters 2487 시리즈 UV/VIS 검출기, 또는 270 nm에서의 등가물
- [0109] 소프트웨어: Waters Empower 3 Pro Gel Permeation Chromatography 소프트웨어 또는 등가물
- [0110] 주입기: Waters 717 Wisp Auto 샘플러 또는 등가물
- [0111] 유량: 0.3 ml/분
- [0112] UV 검출: 270 nm
- [0113] 컬럼 온도: 45℃
- [0114] 컬럼: 2개의 PLgel 5 μ m MiniMix-D, 250 $\times$ 4.6 mm 컬럼, Agilent, 부품 번호. PL1510-5504; 하나의 PLgel 5 μ m MiniMix-D Guard, 50 $\times$ 4.6 mm, Agilent, 부품 번호. PL1510-1504
- [0115] 주입: 10 μ l
- [0116] 실행시간: 30분
- [0117] 용리액: N,N-디메틸 아세트아미드/0.1 M 리튬 브로마이드
- [0118] 보정 표준물: 10개의 폴리스티렌 좁은 보정 표준물(Agilent 부품 번호, PL2010-060). 이러한 10개의 표준물 중 8개는 Mp 364,000 내지 2790 g/mol의 범위에서 분리될 수 있다.
- [0119] 보정 표준물의 농도: 6 mg/mL
- [0120] 보정 곡선: 타입: 상대적, 좁은 보정 표준물 보정
- [0121] 적합도(fit): 3차 회귀. 통합 및 계산: 데이터, 보정 및 분자량 계산을 획득하기 위해 사용된 Waters에 의해 제조된 Empower 3 Pro GPC 소프트웨어. 피크 통합 시작점 및 종점은 글로벌 기준선의 유의한 차이로부터 수동으로 결정된다.
- [0122] 샘플 제조: 자기 교반 막대 교반과 함께 20분 동안 최대 100℃까지 가열함으로써 24 mg의 중합체를 4 mL의 용리액에 용해시켰다. 냉각되면, 용액을 0.22- μ m PTFE 시린지 필터를 사용하여 여과하고, 생성된 용액을 상기 언급된 GPC 조건에 따라 GPC 컬럼에 통과시켰다.
- [0123] **실시예 1 - 3.40 미만의 M_w/M_n 을 갖는 중합체 PAI-1**
- [0124] ODA(0.201 mole) 및 MPDA(0.086 mole)를 오버헤드 기계적 교반기가 장착된 4구 재킷형 둥근바닥 플라스크 내에 채웠다. NMP(270 그램)를 플라스크에 채우고, 혼합물을 질소 대기 하에 온화한 교반을 사용하여 10℃까지 냉각시켰다. 플라스크에 가열된 첨가 깔대기를 장착하고, 여기에 TMAC(0.316 mole)를 채우고 최소 100℃까지 가열하였다. 용융된 TMAC를 NMP 중 디아민의 용액에 격렬한 교반을 사용하여 40℃를 초과하지 않게 하기에 충분한 속도로 첨가하였다. 첨가가 완료되면, 외부 가열을 적용하여 35 내지 40℃를 2시간 동안 유지하였다. 추가의 NMP(50 g)를 첨가하고, 반응 혼합물을 500 mL 비커 내로 배출하였다. 중합체 용액을 스테인리스강 고전단 혼합

기에서 물(4000 g)에 서서히 첨가하였다. 침전된 중합체를 여과하고 물로 여러 번 세척하여 잔여 용매 및 산 부산물을 제거하였다. 고체 중합체를 260℃에서 적어도 2시간 동안 건조시켰다. 잔여 NMP 용매는 GC 분석에 의해 0.1% 미만인 것으로 확인되었다.

[0125] 비교예 1 - 3.40 초과와 M_w/M_n 을 갖는 중합체 PAI-2

[0126] ODA(0.263 mole) 및 MPDA(0.113 mole), 및 TMA(0.019)를 오버헤드 기계적 교반기가 장착된 4구 재킷형 둥근바닥 플라스크 내에 채웠다. NMP(290 그램)를 플라스크에 채우고, 혼합물을 질소 분위기 하에 온화한 교반을 사용하여 10℃까지 냉각시켰다. 플라스크에 가열된 첨가 깔대기를 장착하고, 여기에 TMAC(0.377 mole)를 채우고 최소 100℃까지 가열하였다. 용융된 TMAC를 NMP 중 디아민의 용액에 격렬한 교반을 사용하여 40℃를 초과하지 않게 하기에 충분한 속도로 첨가하였다. 첨가가 완료되면, 외부 가열을 적용하여 35 내지 40℃를 2시간 동안 유지하였다. 추가의 NMP(50 그램)를 첨가하고, 반응 혼합물을 500 mL 비커 내로 배출하였다. 중합체 용액을 스테인리스강 고전단 혼합기에서 물(4000 그램)에 서서히 첨가하였다. 침전된 중합체를 여과하고 물로 여러 번 세척하여 잔여 용매 및 산 부산물을 제거하였다. 고체 중합체를 260℃에서 적어도 2시간 동안 건조시켰다. 잔여 NMP 용매는 GC 분석에 의해 0.1% 미만인 것으로 확인되었다.

[0127] 표 1은 중합체 PAI-1 및 PAI-2의 분자량 특성을 요약한 것이다.

[0128] 표 1

샘플	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
PAI-1	9161	30018	3.28
PAI-2	7684	27296	3.55

[0130] 실시예 2 - 중합체 PAI를 포함하는 조성물

[0131] 일반 절차: 90℃에서 10분 동안 중합체 분말(4.74 g)과 선택된 용매(S)(15.26 g)의 혼합물을 가열함으로써 23 중량%의 중합체를 함유하는 용액을 제조하였다.

[0132] 비교로서, 90℃에서 10분 동안 중합체 분말(5 g)과 NMP(20 g)의 혼합물을 가열함으로써 NMP 중 중합체 PAI-2의 25 중량% 용액을 또한 제조하였다.

[0133] 조성물 및 이들의 특성은 표 2에 상세히 기재되어 있다.

[0134] 표 2

실험 #	중합체 PAI	용매	점도 (cPs)
1	PAI-1	메틸-5-(디메틸아미노)-2- 메틸-5-옥소펜타노에이트	8000
2	PAI-2	메틸-5-(디메틸아미노)-2- 메틸-5-옥소펜타노에이트	18600
3	PAI-1	NBP	5500
4	PAI-2	NBP	10300
5	PAI-2	NMP	3000

[0136] 표 2의 결과는 3.28의 M_w/M_n 을 갖는 중합체 PAI-1을 함유하는 조성물이 동일한 용매에서 3.40 초과와 M_w/M_n 을 갖는 동일한 양의 PAI 중합체를 함유하는 조성물보다 유의하게 더 낮은 점도를 갖는다는 것을 보여준다. 이는 또한 중합체 PAI-1의 더 높은 분자량을 고려하면 놀라운 것이다.

[0137] 실험 5의 조성물의 점도와 실험 2 및 4의 점도 간의 비교는 3.40 초과와 M_w/M_n 을 갖는 PAI 중합체가 코팅 용품에 적합한 점도를 갖는 NMP 중의 조성물을 제공함을 보여준다. 그러나, 이러한 중합체는 메틸-5-(디메틸아미노)-2-메틸-5-옥소펜타노에이트 또는 NBP와 같은 용매에 용해될 때 사용하기에는 너무 점성인 용액을 생성한다. 이러한 문제는 본 발명의 PAI 중합체를 사용함으로써 성공적이고 놀랍게 극복될 수 있다.