



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월19일

(11) 등록번호 10-1919910

(24) 등록일자 2018년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C08G 73/10** (2006.01) **B29C 49/00** (2006.01)  
**B32B 15/08** (2006.01) **C08L 79/08** (2006.01)  
(21) 출원번호 **10-2014-7012867**  
(22) 출원일자(국제) **2012년10월26일**  
심사청구일자 **2017년10월25일**  
(85) 번역문제출일자 **2014년05월13일**  
(65) 공개번호 **10-2014-0084178**  
(43) 공개일자 **2014년07월04일**  
(86) 국제출원번호 **PCT/US2012/062225**  
(87) 국제공개번호 **WO 2013/063470**  
국제공개일자 **2013년05월02일**  
(30) 우선권주장  
13/283,965 2011년10월28일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
EP01660559 A1  
US05262516 A  
US20090029615 A1  
KR1020070042209 A

(73) 특허권자  
**사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.**  
네덜란드 베겐 읍 줌 4612 피엑스 플라스틱스란 1  
(72) 발명자  
**쿨만 매튜**  
미국 인디애나 47712 에반스빌 칼 데 오로 5504  
**하칼루르 구를링가무르시 엠.**  
미국 인디애나 47712 에반스빌 칼 델 프라도 210  
(74) 대리인  
**리앤목특허법인**

전체 청구항 수 : 총 10 항

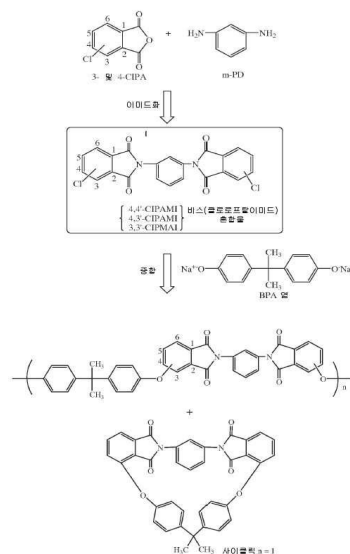
심사관 : 유은결

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

### (57) 요약

디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염과 비스(할로프탈이미드) 조성물의 반응으로 제조된 폴리에테르이미드를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물로서, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물이 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 15 중량% 이상의 3,3'-비스(할로프탈이미드), 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 0 초과 27 중량% 미만의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물을 개시한다.

**대표도** - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

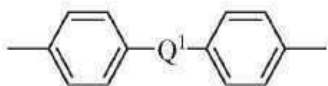
하기 화학식을 갖는 폴리에테르이미드를 포함하는 중합체 조성물:



상기 화학식에서,

n은 1 초과이고,

각각의 R은 동일하거나 상이하며, 6개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고:



상기 화학식에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고,

각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 1 내지 6개의 C<sub>1-18</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이고,

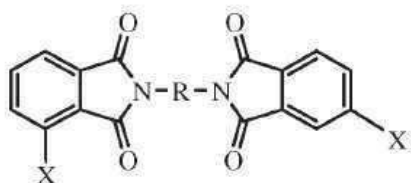
상기 -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 및 4,4' 위치에 존재하고, 상기 -O-Z-O-기의 2가 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되고,

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물의 중량을 기준으로,

15 중량% 이상 83 중량% 미만의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



, 및

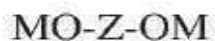
0 중량% 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



를 포함하고,

상기 화학식에서, 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고, R은 위에서 정의된 바와 같으며,

상기 조성물은 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물과 하기 화학식의 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 모노사이클릭 부가물 1.5 중량% 미만을 포함하며,



상기 화학식에서, M은 알칼리 금속이고, 상기 디하이드록시 방향족 화합물 중의 Z는 상기 폴리에테르이미드 중의 Z와 동일하며;

상기 폴리에테르이미드는 180℃ 초과와 유리 전이 온도를 갖는다.

## 청구항 2

하기 화학식의 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염과 비스(할로프탈이미드) 조성물의 반응에 의하여 제조된 폴리에테르이미드 조성물:



상기 화학식에서, M은 알칼리 금속이고, Z는 1 내지 6개의 C<sub>1-8</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이고,

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로,

15 중량% 이상 83 중량% 미만의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



,

17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



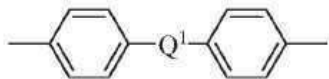
, 및

0 중량% 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



를 포함하고,

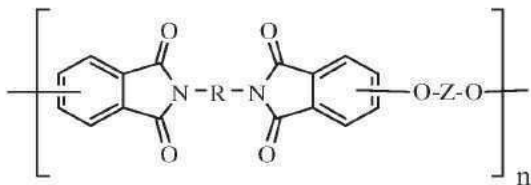
상기 화학식에서, 각각의 R은 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,



상기 화학식에서,  $Q^1$ 은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ , 및  $-C_yH_{2y}-$  및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서,  $y$ 는 1 내지 5이고,

각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고,

추가로, 상기 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이고,



상기 화학식에서,  $n$ 은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 위에서 정의된 바와 같으며, 상기  $-O-Z-O-$ 기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 있으며,

상기 조성물은 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물과 하기 화학식의 알칼리 금속염의 모노사이클릭 부가물 1.5 중량% 미만을 포함한다:



### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물이

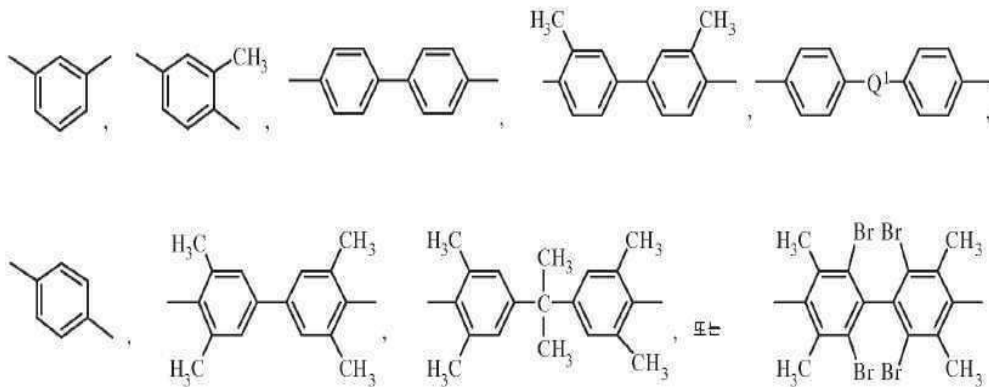
15 중량% 이상 53 중량% 미만의 상기 3,3'-비스(할로프탈이미드),

47 중량% 초과 85 중량% 미만의 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및

0 중량% 초과 27 중량% 미만의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 중합체 조성물.

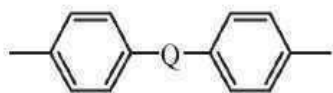
#### 청구항 4

제1항에 있어서, R은 하기 화학식의 2가 라디칼이고:



상기 화학식에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로젠화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5의 정수이고;

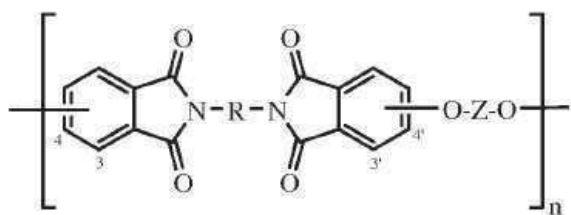
Z는 하기 화학식의 2가 기이고:



상기 화학식에서, Q는 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 또는 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로젠화 유도체이고, 여기서, y는 1 내지 5의 정수인, 중합체 조성물.

#### 청구항 5

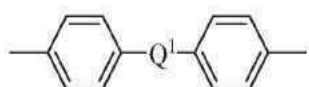
하기 화학식의 폴리에테르이미드를 포함하는 중합체 조성물:



상기 화학식에서,

n은 1 초과이고,

각각의 R은 동일하거나 상이하며, 여기서 R은 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로젠화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,



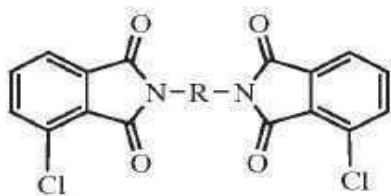
상기 화학식에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로젠화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고,

각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 1 내지 6개의 C<sub>1-8</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이고,

상기 -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 및 4,4' 위치에 존재하고, 상기 -O-Z-O-기 및 상기 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되고,

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물의 중량을 기준으로,

15 중량% 이상 83 중량% 미만의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



, 및

0 중량% 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



를 포함하고,

상기 화학식에서, R은 위에서 정의된 바와 같으며,

상기 조성물은 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물과 하기 화학식의 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 모노사이클릭 부가물 1.5 중량% 미만을 포함하며,



상기 화학식에서, M은 알칼리 금속이고, 상기 디하이드록시 방향족 화합물 중의 Z는 상기 폴리에테르이미드 중의 Z와 동일하며;

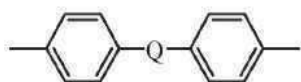
상기 폴리에테르이미드는 180℃ 초과와 유리 전이 온도를 갖는다.

## 청구항 6

하기 화학식의 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염과 비스(클로로프탈이미드) 조성물의 반응에 의하여 제조된 폴리에테르이미드 조성물:



상기 화학식에서, M은 알칼리 금속이고, Z는 하기 화학식의 2가 라디칼이고:



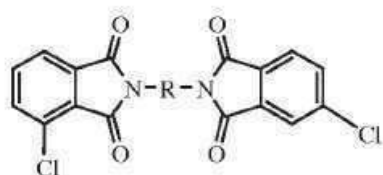
상기 화학식에서, Q는 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5의 정수이고,

상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로,

15 중량% 이상 83 중량% 미만의 하기 화학식의 3,3'-비스(클로로프탈이미드)



17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(클로로프탈이미드)



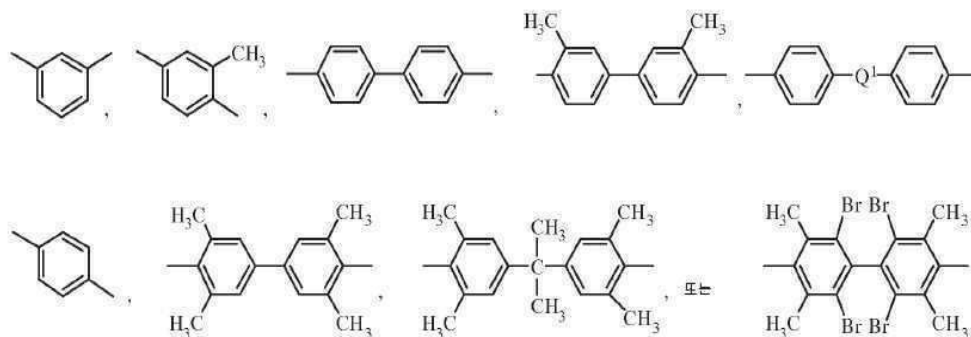
, 및

0 중량% 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(클로로프탈이미드)



를 포함하고,

상기 화학식에서, 각각의 R은 하기 화학식의 2가 기이고,



Q<sup>1</sup>은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고,

추가로, 상기 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이고,



상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 위에서 정의된 바와 같으며, 상기 -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 존재하며;

상기 폴리에테르이미드 조성물은 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물과 하기 화학식의 알칼리 금속염의 모노사이클릭 부가물 1.5 중량% 미만을 포함한다:



#### 청구항 7

제1항의 조성물을 포함하는 물품.

#### 청구항 8

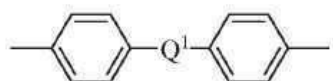
하기 화학식의 폴리에테르이미드를 포함하는 중합체 조성물:



상기 화학식에서,

n은 1 초과이고,

각각의 R은 동일하거나 상이하며, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,



상기 화학식에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -CᵧH₂ᵧ- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고,

각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 1 내지 6개의 C₁-₁₈ 알킬기, 1 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C₆-₂₄ 단일고리 또는 다중고리 모이어티이고,

상기 -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 및 4,4' 위치에 존재하고, 상기 -O-Z-O-기의 2가 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되고,

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로,



15 중량% 이상 83 중량% 미만의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



10 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



, 및

0 중량% 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



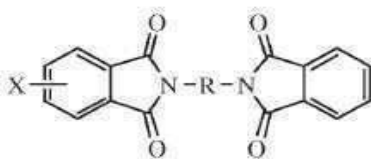
를 포함하고,

상기 화학식에서, 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고, R은 위에서 정의된 바와 같고,

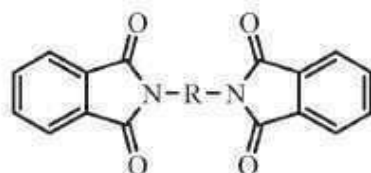
상기 폴리에테르이미드는 상기 폴리에테르이미드의 부(parts)를 기준으로,

각각 100 ppm 미만인 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 4,4'-비스(할로프탈이미드),

100 ppm 미만의 하기 화학식의 할로(비스)프탈이미드



100 ppm 미만의 하기 화학식의 비스프탈이미드



, 및

2000 ppm 미만의 할라이드 이온; 및

디하이드록시 방향족 화합물과 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 사이클릭 부가물 4.7 중량% 미만을 포함하고,

R은 위에서 정의된 바와 같다.

### 청구항 9

하기 화학식의 디하이드록시 방향족 화합물과 비스(할로프탈이미드) 조성물의 반응에 의하여 제조된 폴리에테르 이미드 조성물:



여기서, M은 알칼리 금속이고, Z는 1 내지 6개의  $\text{C}_{1-8}$  알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족  $\text{C}_{6-24}$  단일고리 또는 다중고리 모이어티이고,

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로,

15 중량% 이상 83 중량% 미만의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



10 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



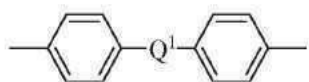
, 및

0 중량% 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



를 포함하고,

상기 화학식에서, 각각의 R은 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,



상기 화학식에서,  $\text{Q}^1$ 은  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{SO}-$ , 및  $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$  및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고,

각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고,

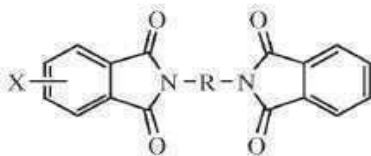
추가로, 상기 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이고,



상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 위에서 정의된 바와 같으며, 상기 -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 있고, 각각의 X는 독립적으로, 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고,

상기 폴리에테르이미드는 상기 폴리에테르이미드의 부(parts)를 기준으로,

각각 100 ppm 미만인 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 4,4'-비스(할로프탈이미드), 100 ppm 미만의 하기 화학식의 할로(비스)프탈이미드)



100 ppm 미만의 하기 화학식의 비스프탈이미드



, 및

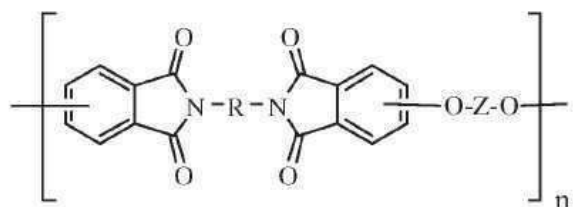
2000 ppm 미만의 할라이드 이온; 및

4.7 중량% 미만인, 상기 디하이드록시 방향족 화합물과 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 사이클릭 부가물을 포함하며,

R은 위에서 정의된 바와 같다.

## 청구항 10

하기 화학식의 폴리에테르이미드:



상기 화학식에서, 상기 폴리에테르이미드 중의 -O-Z-O-기의 총 몰 퍼센트를 기준으로,

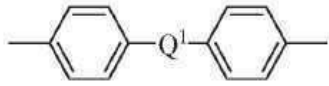
15 몰% 이상 83 몰% 미만의 -O-Z-O-기가 3,3' 위치에 존재하고,

17 몰% 초과 85 몰% 미만의 -O-Z-O-기가 3,4' 및 4',3' 위치에 존재하고,

0 몰% 초과 27 몰% 미만의 -O-Z-O-기가 4,4' 위치에 존재하고;

n은 1 초과이고;

각각의 R은 독립적으로 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,

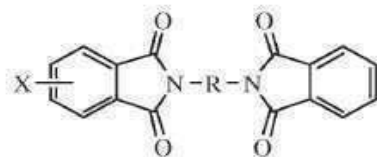


상기 화학식에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고;

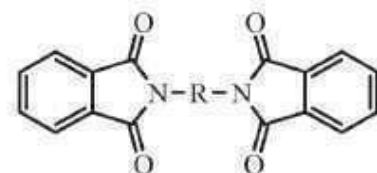
각각의 Z는 독립적으로 1 내지 6개의 C<sub>1-8</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이다.

상기 폴리에테르이미드는 상기 폴리에테르이미드의 부(parts)를 기준으로,

각각 100 ppm 미만인 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 4,4'-비스(할로프탈이미드), 100 ppm 미만의 하기 화학식의 할로(비스프탈이미드)



100 ppm 미만의 하기 화학식의 비스프탈이미드



, 및

2000 ppm 미만의 할라이드 이온; 및

4.7 중량% 미만인, 디하이드록시 방향족 화합물 및 비스(클로로프탈이미드)의 사이클릭 부가물을 포함하며,

R은 위에서 정의된 바와 같다.

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

#### 청구항 63

삭제

#### 청구항 64

삭제

#### 청구항 65

삭제

#### 청구항 66

삭제

#### 청구항 67

삭제

#### 청구항 68

삭제

#### 청구항 69

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시는 폴리에테르이미드, 상기 폴리에테르이미드를 함유하는 조성물, 이들의 제조방법 및 상기 폴리에테르이미드 조성물로부터 형성된 물품에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 폴리에테르이미드("PEI")는 180℃ 초과의 유리 전이 온도("Tg")를 갖는 비정질의 투명한 고성능 중합체이다. 나아가, PEI는 높은 강도, 내열성 및 모듈러스, 및 광대한 내화학성을 가지므로, 자동차, 전기 통신, 항공우주, 전기/전자 기기, 운송 및 의료기기와 같이 다양한 응용 분야에서 널리 사용된다.

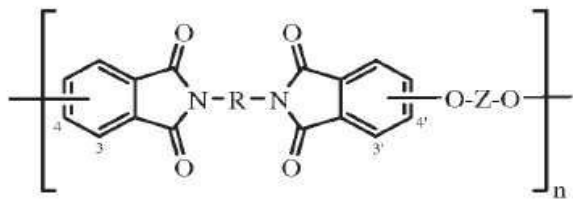
[0003] 폴리에테르이미드는 "할로-치환 공정(halo-displacement process)"에 의해 상업적으로 제조될 수 있다. 도 1에 나타난 바와 같이, 할로젠 치환된 무수물이 디아민과 반응하여 비스할로프탈이미드를 형성한다. 이후, 상기 비스할로프탈이미드는 디하이드록시 화합물의 금속염과 반응한다. 상기 할로-치환 공정을 사용하여 생성된 폴리에테르이미드의 제조에 대한 광범위한 조사에도 불구하고, 추가적인 개선에 대한 요구가 여전히 남아있다. 예를 들어, 현재 몇몇 폴리에테르이미드는 할로프탈산 무수물의 4-이성질체 대 3-이성질체를 95:5의 비율로 사용하여 제조되며, 이는 우수한 연성을 갖는 생성물을 생산한다. 상기 3-이성질체의 상대적인 비율의 증가는 상기 폴리에테르이미드의 흐름 및 Tg를 향상시킬 수 있으나, 50%를 초과하면, 사이클릭 n=1 부산물이 비검출에서부터 1.5 내지 15 중량%까지 급격하게 증가한다. 이렇게 높은 수준은 해로울 수 있는데, 이는 저분자량 사이클릭이 가소제로서 작용할 수 있어 Tg를 감소시킬 수 있기 때문이다. 또한, 저분자량 사이클릭 부산물은 가혹한 성형 조건에서 성형부품으로부터 확산되어 나올 수 있고, 이는 스플레이(splay) 및 기타 문제들을 일으킬 수 있다.

[0004] 따라서, 개선된 특성을 갖는 폴리에테르이미드, 특히 향상된 Tg 및 흐름을 갖는 폴리에테르이미드를 생성하지만, 할로젠화된 부산물 및 사이클릭 부산물을 포함하는 감소된 수준의 부산물을 생성하는 폴리에테르이미드의 제조 방법에 대한 요구가 당해 기술 분야에 남아있다. 이러한 개선이 상기 폴리에테르이미드의 기타 바람직한 특성, 예를 들어, 열변형 온도, 비카트(Vicat), 및 높은 항복 인장 강도(tensile strength at yield) 중 하나 이상에 상당히 부정적인 영향을 주지 않고 수득된다면 더욱 유리할 것이다.

### 발명의 내용

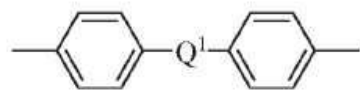


[0005] 일 구현예에서, 중합체 조성물은 하기 화학식의 폴리에테르이미드를 포함한다:



[0006]

[0007] 상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하며, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,

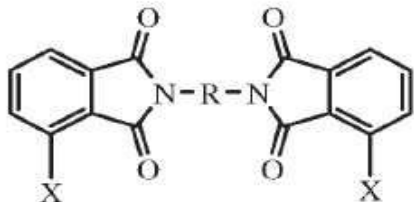


[0008]

[0009] 상기 화학식에서, Q<sup>1</sup>은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>3</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 1 내지 6개의 C<sub>1-18</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이고, -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 및 4,4' 위치에 존재하고, 상기 -O-Z-O-기의 2가 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되고,

[0010] 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물의 중량을 기준으로,

[0011] 15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



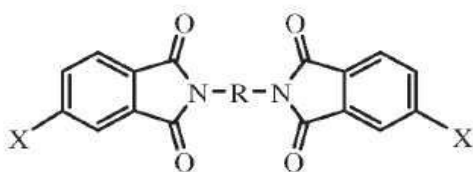
[0012]

[0013] 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



[0014] , 및

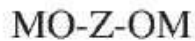
[0015] 0 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



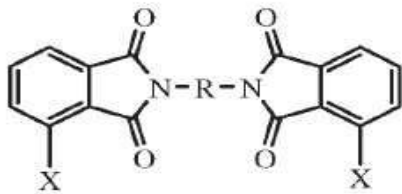
[0016]

[0017] 를 포함하고,

- [0018] 상기 화학식에서, X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고, R은 위에서 정의된 바와 같다.
- [0019] 또 다른 구현예에서, 폴리에테르이미드 조성물은 하기 화학식의 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염과 비스(할로프탈이미드) 조성물의 반응으로 제조된 폴리에테르이미드를 포함한다:



- [0020]
- [0021] 상기 화학식에서, M은 알칼리 금속이고, Z는 1 내지 6개의  $\text{C}_{1-18}$  알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족  $\text{C}_{6-24}$  단일고리 또는 다중고리 모이어티이고,
- [0022] 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로,
- [0023] 15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



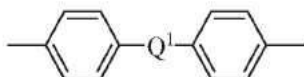
- [0024] ,
- [0025] 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



- [0026] , 및
- [0027] 0 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



- [0028]
- [0029] 를 포함하고,
- [0030] 상기 화학식에서, 각각의 R은 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,



- [0031]
- [0032] 상기 화학식에서, Q<sup>1</sup>은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고, 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고, 추가로, 상기 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이고,



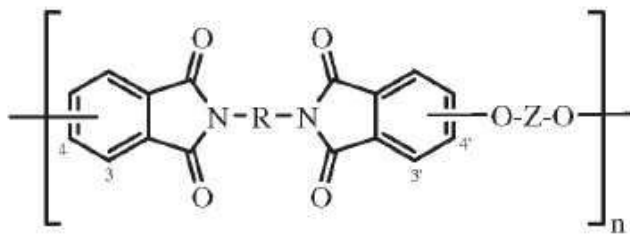
[0033]

[0034]

상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 위에서 정의된 바와 같으며, -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 존재한다.

[0035]

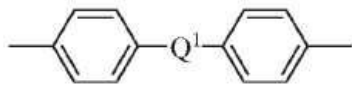
다른 구현예에서, 중합체 조성물은 하기 화학식의 폴리에테르이미드를 포함한다:



[0036]

[0037]

상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하고, R은 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,



[0038]

[0039]

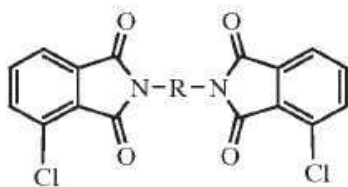
상기 화학식에서, Q<sup>1</sup>은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 1 내지 6개의 C<sub>1-18</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이고, -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 및 4,4' 위치에 존재하고; 상기 -O-Z-O-기의 2가 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되고,

[0040]

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물의 중량을 기준으로,

[0041]

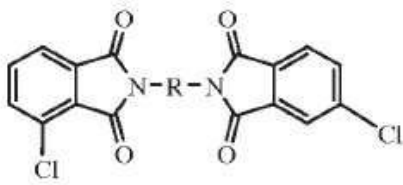
15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



[0042]

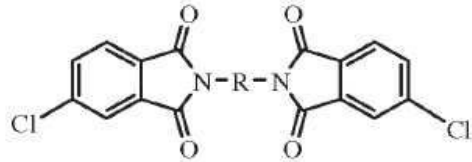
[0043]

17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



[0044] , 및

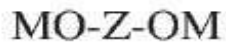
[0045] 0 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



[0046]

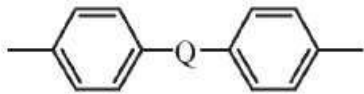
[0047] 를 포함하고, 상기 화학식에서, R은 위에서 정의된 바와 같다.

[0048] 또한, 하기 화학식의 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염과 비스(클로로프탈이미드) 조성물의 반응으로 제조된 폴리에테르이미드를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물이 개시된다:



[0049]

[0050] 상기 화학식에서, M은 알칼리 금속이고, Z는 하기 화학식의 2가 라디칼이고,

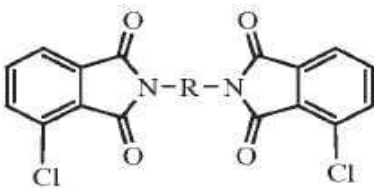


[0051]

[0052] 상기 화학식에서, Q는 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5의 정수이고,

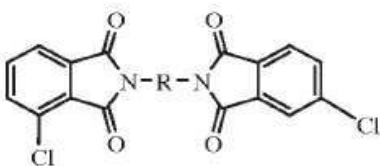
[0053] 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로,

[0054] 15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(클로로프탈이미드)



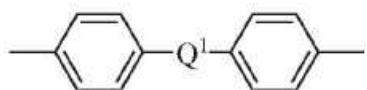
[0055] ,

[0056] 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(클로로프탈이미드)



[0057] , 및





[0069]

[0070]

상기 화학식에서,  $Q^1$ 은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로젠화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 1 내지 6개의 C<sub>1-18</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이고, -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 및 4,4' 위치에 존재하고, 상기 -O-Z-O-기의 2가 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되고,

[0071]

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물의 중량을 기준으로,

[0072]

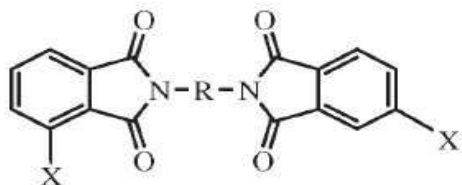
15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



[0073]

[0074]

10 중량% 초과와 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



[0075]

, 및

[0076]

27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



[0077]

[0078]

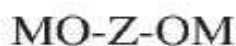
를 포함하고,

[0079]

상기 화학식에서, 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고, R은 위에서 정의된 바와 같다.

[0080]

또한, 하기 화학식의 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염과 비스(할로프탈이미드) 조성물의 반응으로 제조된 폴리에테르이미드를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물이 개시된다:



[0081]

[0082]

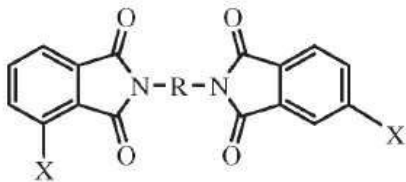
상기 화학식에서, M은 알칼리 금속이고, Z는 1 내지 6개의 C<sub>1-18</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이고,

[0083] 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로,

[0084] 15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



[0085] ,  
[0086] 10 중량% 초과와 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



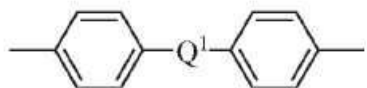
[0087] , 및

[0088] 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)

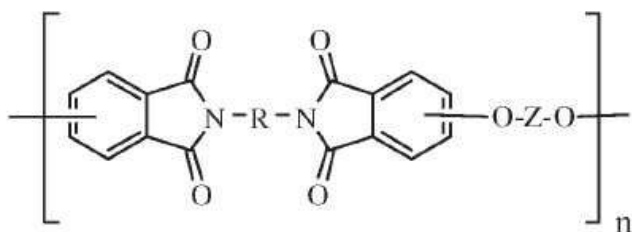


[0089]  
[0090] 를 포함하고,

[0091] 상기 화학식에서, 각각의 R은 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,



[0092]  
[0093] 상기 화학식에서, Q<sup>1</sup>은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고, 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고, 추가로, 상기 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이고,

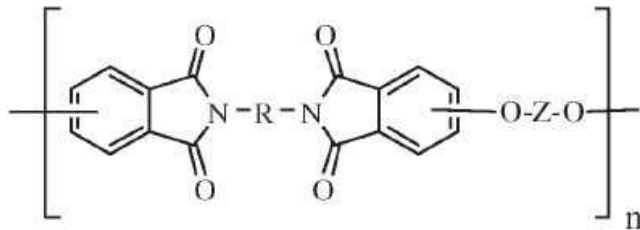


[0094]  
[0095] 상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 위에서 정의된 바와 같으며, -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 존재하고, 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이다.

[0096] 상술한 폴리에테르이미드의 제조방법은 촉매 활성을 갖는 함량의 상전이 촉매의 존재하에, 디하이드록시 방향족

화합물의 알칼리 금속염과 비스(할로프탈이미드) 조성물을 반응시키는 단계를 포함한다.

[0097] 다른 구현예에서, 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이다:



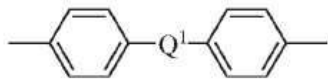
[0098]

[0099] 여기서, 상기 폴리에테르이미드 중의 -O-Z-O-기의 총 중량 퍼센트를 기준으로,

[0100] 15 몰% 이상의 -O-Z-O-기가 3,3' 위치에 존재하고

[0101] 17 몰% 초과 85 중량% 미만의 -O-Z-O-기가 3,4' 및 4',3' 위치에 존재하고,

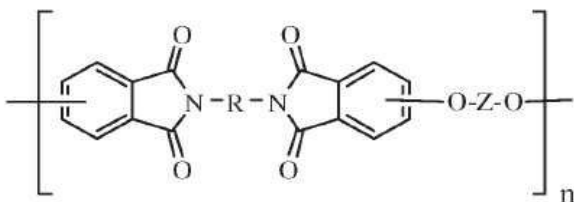
[0102] 0 초과 27 몰% 미만의 -O-Z-O-기가 4,4' 위치에 존재하고; n은 1 초과이고; 각각의 R은 독립적으로 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기이고,



[0103]

[0104] 상기 화학식에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -CᵧH₂ᵧ- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고; Z는 1 내지 6개의 C₁-₁₈ 알킬기, 1 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C₆-₂₄ 단일고리 또는 다중고리 모이어티이다.

[0105] 또 다른 구현예에서, 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이다:



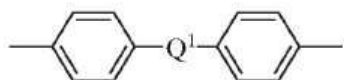
[0106]

[0107] 여기서, 상기 폴리에테르이미드 중의 -O-Z-O-기의 총 중량 퍼센트를 기준으로,

[0108] 15 몰% 이상의 -O-Z-O-기가 3,3' 위치에 존재하고

[0109] 10 몰% 초과와 -O-Z-O-기가 3,4' 및 4',3' 위치에 존재하고,

[0110] 27 몰% 미만의 -O-Z-O-기가 4,4' 위치에 존재하고; n은 1 초과이고; 각각의 R은 독립적으로 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기이고,



[0111]

[0112] 상기 화학식에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -CᵧH₂ᵧ- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고; Z는 1 내지 6개의 C₁-₁₈ 알킬기, 1 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택



택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이다.

- [0113] 상술한 폴리에테르이미드를 포함하는 조성물이 개시된다.
- [0114] 상술한 조성물의 제조방법은 상술한 폴리에테르이미드의 조성물을 용융 혼합(melt blending)하는 단계를 포함한다.
- [0115] 또한, 상술한 조성물을 포함하는 물품이 개시된다. 일 구현예에서, 상기 물품은 반사장치, 광학 렌즈, 광섬유 커넥터(fiber optic connector), 및 접착제, 구체적으로, 플루오로폴리머, 예를 들어, 폴리(테트라플루오로에틸렌)에 금속을 접착시키기 위한 접착제로부터 선택된다. 다른 구현예에서, 물품은 (i) 제1 표면을 갖는 폴리에테트라플루오로에틸렌 기관, (ii) 제2 표면을 갖는 금속 기관, 및 (iii) 상기 폴리에테트라플루오로에틸렌 기관 및 상기 금속 기관 사이에 위치한 청구항 제1항의 중합체 조성물을 포함한다.
- [0116] 상술한 물품의 형성 방법은 상술한 조성물을 형상화(shaping), 압출, 블로우 성형(blow molding), 또는 사출 성형하여 물품을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0117] 본 발명은 도면, 상세한 설명 및 실시예로 더욱 예시된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0118] 도 1은 폴리에테르이미드의 제조를 위한 클로로-치환 공정을 나타내는 반응 스킴을 보여준다.
- 도 2는 사이클릭 n=1 부산물의 농도에 대한, 중합 반응에서의 고형물의 중량 퍼센트의 효과를 보여준다.
- 도 3은 사이클릭 n=1, n=2, 및 n=3 부산물의 농도에 대한 알칼리 금속염의 연속 첨가의 효과를 보여준다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0119] 본 발명자들은 할로-치환 공정에 의한 폴리에테르이미드의 제조에 사용되는 비스(할로프탈이미드)의 레지오이성 질체(regioisomer)의 정밀한 조절이 감소된 함량의 잔여물과 부산물, 및 특히 감소된 함량의 n=1 사이클릭 부산물을 갖는 폴리에테르이미드를 제공하는 것을 발견하였다. 더욱이, 상기 폴리에테르이미드는 높은 유리 전이 온도, 열변형 온도, 및 비카트(Vicat), 뿐만 아니라 개선된 높은 항복 인장 강도 중 하나 이상을 포함하는, 개선된 화학적 및 물리적 특성을 가질 수 있다. 또한, 상기 조성물의 용융 흐름은 매우 다양한 물품의 제조에 허용될 수 있다.
- [0120] 작동예에서가 아니거나 달리 지시되지 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 조성물 또는 특성과 관련된 모든 범위의 종료점은 상기 종료점을 포함하고, 독립적으로 조합가능하다.
- [0121] 본 출원에서 모든 분자량은 달리 표시되지 않는 한, 중량 평균 분자량을 지칭하고 폴리스티렌 표준을 가리킨다. 언급된 이러한 모든 분자량은 amu로 표현된다.
- [0122] 단순 형태의 표현은 양을 한정하는 것이 아니라, 인용된 항목이 하나 이상 존재함을 나타낸다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "이들의 조합"은 지칭된 요소들 중의 하나 이상을 포함하고, 선택적으로, 지칭되지 않은 유사 요소를 함께 포함한다. 본 명세서 전체에 걸친 "일 구현예", "다른 구현예", "몇몇 구현예" 등의 기재는 그 구현예와 관련하여 기술된 특정 요소(예를 들어, 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 적합한 방식으로 조합될 수 있다.
- [0123] 화합물은 표준 명명법을 사용하여 기술된다. 예를 들어, 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 들어, -CHO는 카보닐기의 탄소를 통해 결합된다.
- [0124] 용어 "알킬"은 특정된 탄소 원자의 개수를 갖는 C<sub>1-30</sub> 분지쇄 및 직쇄의 불포화 지방족 탄화수소기 둘 다, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, s-펜틸, n- 및 s-헥실, n- 및 s-헵

틸, 및 n- 및 s-옥틸을 포함한다. "알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 1가 탄화수소기(예를 들어, 에테닐( $-\text{HC}=\text{CH}_2$ ))를 의미한다. "알콕시"는 산소를 통해 연결된 알킬기(즉, 알킬-O-), 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 및 sec-부틸옥시기를 의미한다.

[0125] 용어 "아릴"은 페닐, 트로폰, 인다닐, 또는 나프틸과 같이, 특정된 탄소 원자의 개수를 함유하는 방향족 모이어를 의미한다. "알킬렌"은 직쇄 또는 분지쇄, 포화, 2가 지방족 탄화수소기(예를 들어, 메틸렌( $-\text{CH}_2-$ ) 또는 프로필렌( $-(\text{CH}_2)_3-$ ))를 의미한다.

[0126] "사이클로알킬렌"은 2가 사이클릭 알킬렌기,  $-\text{C}_n\text{H}_{2n-x}-$ 를 의미하고, 여기서, x는 고리화에 의해 치환된 수소의 개수를 나타낸다. "사이클로알케닐"은 하나 이상의 고리 및 상기 고리 내에 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1가 기를 의미하고, 모든 고리의 구성원소는 탄소(예를 들어, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실)이다.

[0127] 접두사 "할로"는 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도 및 아스타티노(astatino) 치환기 중의 하나 이상을 포함하는 기 또는 화합물을 의미한다. 상이한 할로기들의 조합(예를 들어, 브로모 및 플루오로)이 존재할 수 있다. 일 구현예에서, 단지 클로로기만이 존재한다.

[0128] 접두사 "헤테로"는 화합물 또는 기가 헤테로원자(예를 들어, 1개, 2개 또는 3개의 헤테로원자(들))인 하나 이상의 고리를 포함하는 것을 의미하고, 여기서, 상기 헤테로원자(들)는 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 또는 P이다.

[0129] "치환된"은  $\text{C}_{1-9}$  알콕시,  $\text{C}_{1-9}$  할로알콕시, 니트로( $-\text{NO}_2$ ), 시아노( $-\text{CN}$ ),  $\text{C}_{1-6}$  알킬 술폰닐( $-\text{S}(=\text{O})_2$ -알킬),  $\text{C}_{6-12}$  아릴 술폰닐( $-\text{S}(=\text{O})_2$ -아릴), 티올( $-\text{SH}$ ), 티오시아노( $-\text{SCN}$ ), 토실( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-$ ),  $\text{C}_3$  내지  $\text{C}_{12}$  사이클로알킬,  $\text{C}_2$  내지  $\text{C}_{12}$  알케닐,  $\text{C}_5$  내지  $\text{C}_{12}$  사이클로알케닐,  $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{12}$  아릴,  $\text{C}_7$  내지  $\text{C}_{13}$  아릴알킬렌,  $\text{C}_4$  내지  $\text{C}_{12}$  헤테로 사이클로알킬, 및  $\text{C}_3$  내지  $\text{C}_{12}$  헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된 하나 이상(예를 들어, 1개, 2개, 3개, 또는 4개)의 치환기로 수소 대신 치환되는 것을 의미하고, 단 상기 치환된 원자의 정상 원자가(normal valence)는 초과되지 않는다.

[0130] 모든 ASTM 시험은 달리 표시되지 않는 한, ASTM 표준의 Annual Book의 2003년 판을 기초로 한다.

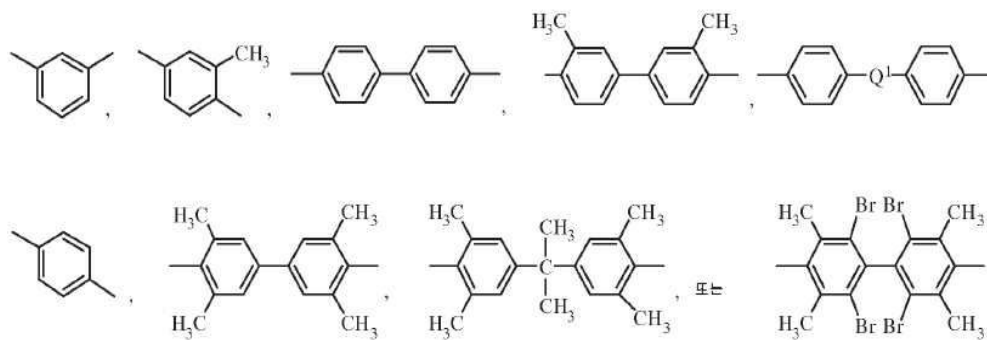
[0131] 상기 폴리에테르이미드는 화학식 (1)의 것이다:



[0132] (1)

[0133] 상기 화학식 (1)에서, n은 1 초과, 예를 들어, 10 내지 1,000 또는 그 이상, 또는 더욱 구체적으로 10 내지 500이다.

[0134] 화학식 (1)에서 R기는 치환되거나 치환되지 않은 2가 유기기, 예를 들어,  $\text{C}_{6-20}$  방향족 탄화수소기 또는 이들의 할로겐화 유도체, 직쇄 또는 분지쇄  $\text{C}_{2-20}$  알킬렌기 또는 이들의 할로겐화 유도체,  $\text{C}_{3-8}$  사이클로알킬렌기 또는 이들의 할로겐화 유도체, 또는 화학식 (2)의 2가 기이고:



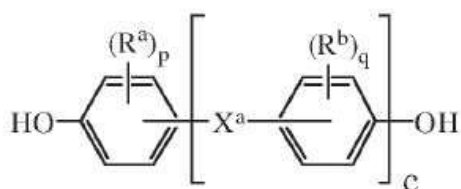
[0135]

[0136]

상기 화학식 (2)에서,  $Q^1$ 은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ , 및  $-C_yH_{2y}-$  및 이들의 할로젠화 유도체(이는 퍼플루오로알킬렌기를 포함함)로부터 선택되고, 여기서,  $y$ 는 1 내지 5의 정수이다. 구체적인 구현예에서,  $R$ 은  $m$ -페닐렌 또는  $p$ -페닐렌이다.

[0137]

또한, 화학식 (1)에서  $Z$ 기는 치환되거나 치환되지 않은 2가 유기기이고, 1 내지 6개의  $C_{1-18}$  알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족  $C_{6-24}$  단일고리 또는 다중고리 모이어티일 수 있고, 단,  $Z$ 의 원자수가 초과되지 않는다. 예시적인  $Z$ 기는 화학식 (3)의 디하이드록시 화합물로부터 유도된 기를 포함한다:

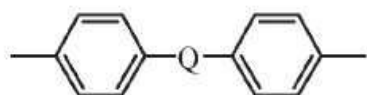


[0138]

(3)

[0139]

상기 화학식 (3)에서,  $R^a$  및  $R^b$ 는 각각 할로젠 원자 또는 1가 탄화수소기를 나타내며, 동일하거나 상이할 수 있고;  $p$  및  $q$ 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;  $c$ 는 0 내지 4이고;  $X^a$ 는 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  $C_{1-18}$  유기기일 수 있다.  $C_{1-18}$  유기 가교기는 사이클릭 또는 비사이클릭, 방향족 또는 비방향족일 수 있으며, 헤테로원자, 예를 들어, 할로젠, 산소, 질소, 황, 규소, 또는 인을 추가로 포함할 수 있다. 상기  $C_{1-18}$  유기기는 이들에 연결된 상기  $C_6$  아릴렌기가 각각  $C_{1-18}$  유기 가교기의 공통 알킬리덴 탄소 또는 상이한 탄소에 연결되도록 배치될 수 있다.  $Z$ 기의 구체적인 예는 화학식 (3a)의 2가 기이다:



[0140]

(3a)

[0141]

상기 화학식 (3a)에서,  $Q$ 는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ , 및  $-C_yH_{2y}-$  및 이들의 할로젠화 유도체(퍼플루오로알킬렌기를 포함함)로부터 선택되고, 여기서,  $y$ 는 1 내지 5의 정수이다. 구체적인 구현예에서,  $Z$ 는 비스페놀 A로부터 유도되고, 여기서,  $Q$ 는 2,2-이소프로필리덴이다.

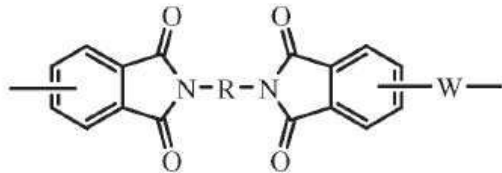
[0142]

다른 특정 구현예에서, 상기 폴리테트라미드는 1개 초과, 구체적으로 10 내지 1,000개, 또는 더욱 구체적으로, 10 내지 500개의 화학식 (1)의 구조 단위를 포함하고, 여기서,  $R$ 은 화학식 (2)의 2가 기이고, 여기서,  $Q^1$ 은  $-C_yH_{2y}-$  또는 이들의 할로젠화 유도체이고, 여기서,  $y$ 는 1 내지 5의 정수이며,  $Z$ 는 화학식 (3)의 기이

다. 특정 구현예에서, R은 m-페닐렌, p-아틸렌 디페닐설폰, 또는 이들의 조합이고, Z는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리텐이다. 예를 들어, 폴리에테르이미드 설폰은 화학식 (1)의 구조 단위를 포함하고, 여기서, R기들 중의 50 몰% 이상이 화학식 (2)의 것이고, 여기서, Q<sup>1</sup>은 -SO<sub>2</sub>-이고, 나머지 R기들은 독립적으로 p-페닐렌 또는 m-페닐렌 또는 이들 중 하나 이상을 포함하는 조합이고; Z는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리텐이다.

[0143]

상기 폴리에테르이미드는 공중합체일 수 있고, 폴리에테르이미드들의 조합이 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 선택적으로 추가 구조 이미드 단위, 예를 들어, 화학식 (4)의 이미드 단위를 포함한다:

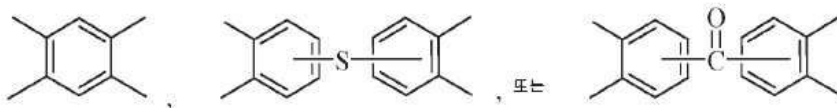


[0144]

(4)

[0145]

상기 화학식 (4)에서, R은 화학식 (1)에서 기술된 바와 같고, W는 화학식 (5)의 링커(linker)이다:



[0146]

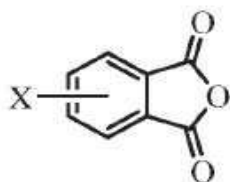
(5)

[0147]

이러한 추가 구조 이미드 단위는 단위들의 총 개수 중의 0 내지 10 몰%, 구체적으로 0 내지 5 몰%, 더욱 구체적으로 0 내지 2 몰% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 일 구현예에서, 추가 이미드 단위가 상기 폴리에테르이미드에 존재하지 않는다.

[0148]

상기 폴리에테르이미드는 소위 "할로-치환" 또는 "클로로-치환" 방법으로 제조된다. 이러한 방법에서, 화학식 (6)의 할로프탈산 무수물이 화학식 (7)의 유기 디아민과 축합되어 화학식 (8)의 비스(할로프탈이미드)를 형성한다:



[0149]

(6)

[0150]

상기 화학식 (6)에서, X는 할로젠이고,

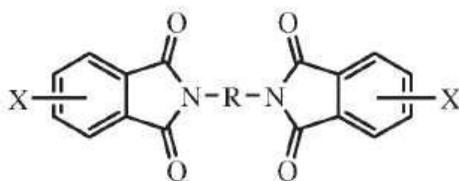


[0151]

(7)

[0152]

상기 화학식 (7)에서, R은 화학식 (1)에서 기술된 바와 같다.



[0153]

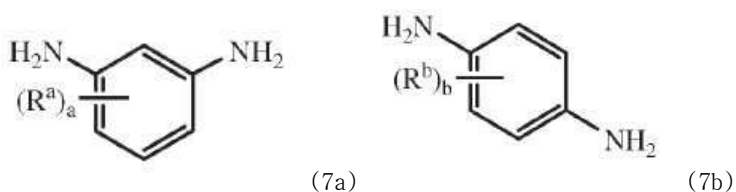
(8)

[0154]

일 구현예에서, X는 할로젠, 구체적으로, 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도, 더욱 구체적으로 클로로이다. 상이한 할로젠들의 조합이 사용될 수 있다.

[0155] 화학식 (7)의 아민 화합물의 예시적인 예는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 트리메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 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-자일렌디아민, p-자일렌디아민, 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 조합이 사용될 수 있다. 설포기를 함유하는 화학식 (7)의 아민 화합물의 예시적인 예는 디아미노 디페닐 설포(DDS) 및 비스(아미노페녹시 페닐)설포(BAPS)를 포함한다. 상술한 아민들 중의 임의의 것을 포함하는 조합이 사용될 수 있다.

[0156] 특정 구현예에서, 디아민(7)은 메타-페닐렌 디아민(7a) 또는 파라-페닐렌 디아민(7b)이다:



[0157]

[0158] 상기 화학식들에서,  $R^a$  및  $R^b$ 는 각각 독립적으로 할로젠 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 또는 1,3-디아미노-4-이소프로필벤젠을 포함한다. 상술한 아민들 중 임의의 것을 포함하는 조합이 사용될 수 있다.

[0159] 할로프탈산 무수물(6) 및 아민(7)의 축합(이미드화)이 축매의 부재 또는 존재하에서 수행될 수 있다. 이미드화를 위한 예시적인 상전이 축매는 소듐 페닐 포스피네이트(SPP), 아세트산, 헥사에틸구아니디늄 클로라이드, 벤조산, 프탈산, 또는 이들의 치환된 유도체를 포함한다. 일 구현예에서, 소듐 페닐 포스피네이트가 이미드화 축매로서 사용된다. 축매가 사용되는 경우, 상기 축매는 반응을 촉진시키기에 유효한 양, 예를 들어, 디아민의 중량을 기준으로, 약 0.1-0.3 중량%로 존재한다.

[0160] 상기 반응은 일반적으로 상대적으로 비극성 용매로서, 바람직하게는 약 100°C 초과, 구체적으로 약 150°C 초과,의 비등점을 갖는 비극성 용매, 예를 들어, o-디클로로벤젠, 디클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로벤젠, 디페닐 설포, 모노알콕시벤젠, 예를 들어, 아니솔, 베라트릴, 디페닐에테르, 또는 페넨톨의 존재하에서 수행된다. 오르쏘-디클로로벤젠 및 아니솔이 특히 언급될 수 있다.

[0161] 상기 비스(할로프탈이미드)(8)는 일반적으로 약 110°C 이상, 구체적으로 150 내지 275°C, 더욱 구체적으로 175 내지 225°C에서 제조된다. 110°C 미만의 온도에서는, 경제적인 작동의 관점에서 반응 속도가 너무 느릴 수 있다. 대기압 또는 초대기압(super-atmospheric pressure)은, 예를 들어, 5 대기압(atmospheres)까지 사용되어 증발에 의한 용매의 손실을 유발하지 않고 고온의 사용을 용이하게 할 수 있다.

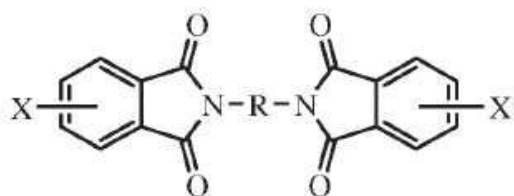
[0162] 용매, 디아민(7), 및 할로프탈산 무수물(6)은 비스(할로프탈이미드)(8)를 형성하는 반응 동안 총 고형물 함량이 약 40 중량%, 25 중량%, 또는 약 17 중량%를 초과하지 않도록 하는 양으로 조합될 수 있다. "총 고형물 함량"은 임의의 주어진 시간에서 반응에 존재하는 액체를 포함하는 총 중량의 퍼센트로서 반응물의 비율을 나타낸다.

[0163] 1.98:1 내지 2.04:1, 구체적으로, 2:1의 할로프탈산 무수물(6) 대 디아민(7)의 몰비가 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(6) 및 디아민(7) 사이의 적합한 화학량론적 균형이 유지된다. 따라서, 일 구현예에서, 이미드화는 디아민

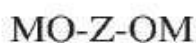


(7)을 할로프탈산 무수물(6) 및 용매의 혼합물에 첨가하여 할로프탈산 무수물 대 디아민의 목표로 초기 몰비를 갖는 반응 혼합물을 형성하는 단계; 상기 반응 혼합물을 100℃ 이상의 온도까지 (선택적으로, 이미드화 촉매의 존재하에서) 가열하는 단계; 상기 가열된 반응 혼합물의 몰비를 분석하여 할로프탈산 무수물(6) 대 디아민(7)의 실제 초기 몰비를 결정하는 단계; 및, 필요하다면, 할로프탈산 무수물(6) 또는 디아민(7)을 상기 분석된 반응 혼합물에 첨가하여 할로프탈산 무수물(6) 대 디아민(7)의 몰비를 2.01 내지 2.3으로 조정하는 단계를 진행한다.

[0164] 이미드화 후, 비스(할로프탈이미드)(8)의 할로젠기(X)는 화학식 (9)의 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염과의 반응으로 치환되어 화학식 (1)의 폴리에테르이미드를 제공한다:

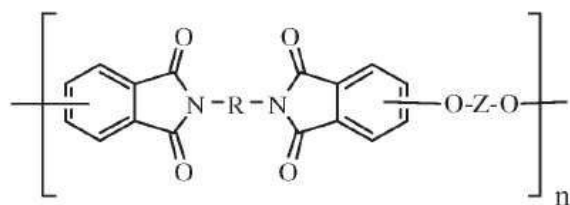


[0165] (8)



[0166] (9)

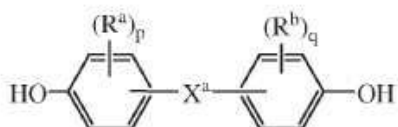
[0167] 상기 화학식 (9)에서, M은 알칼리 금속이고, Z는 화학식 (1)에서 기술된 바와 같고,



[0168] (1)

[0169] 상기 화학식 (1)에서, n, R 및 Z는 상술한 바와 같다.

[0170] 알칼리 금속 M은 임의의 알칼리 금속일 수 있으며, 전형적으로 칼륨 또는 소듐이다. 상기 알칼리 금속염은 1 내지 6개의 C<sub>1-8</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 디하이드록시 화합물, 예를 들어, 화학식 (3)의 화합물, 더욱 구체적으로, 화학식 (3a)의 그룹 중 하나에 상응하는 디하이드록시 화합물, 및 더더욱 구체적으로, 화학식 (10)의 비스페놀 화합물과 금속의 반응으로 수득될 수 있다:



[0171] (10)

[0172] 상기 화학식 (10)에서, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, 및 X는 화학식 (3)에서 기술된 바와 같다. 예를 들어, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판("비스페놀 A" 또는 "BPA")이 사용될 수 있다.

[0173] 비스(할로프탈이미드)(8)와 알칼리 금속염(9)의 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.

[0174] 중합은 일반적으로 상대적으로 극성 용매로서, 바람직하게는 약 100℃ 초과, 구체적으로, 약 150℃ 초과의 비등점을 갖는 비극성 용매, 예를 들어, o-디클로로벤젠, 디클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로벤젠, 디페닐 설펜, 모노알콕시벤젠, 예를 들어, 아니솔, 베라트릴, 디페닐에테르, 또는 페네틸의 존재하에서 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),

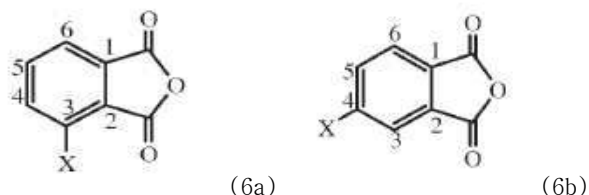
및 N-메틸피롤리디논(NMP)를 포함한다. 상술한 용매들 중의 하나 이상을 포함하는 조합이 사용될 수 있다.

[0175] 중합은 110℃ 이상, 구체적으로 150 내지 275℃, 더욱 구체적으로 175 내지 225℃의 온도에서 수행될 수 있다. 110℃ 미만의 온도에서는, 경제적인 작동의 관점에서 반응 속도가 너무 느릴 수 있다. 대기압 또는 초대기압은, 예를 들어, 5 대기압(atmospheres)까지 사용되어 증발에 의한 용매의 손실을 유발하지 않고 고온의 사용을 용이하게 할 수 있다.

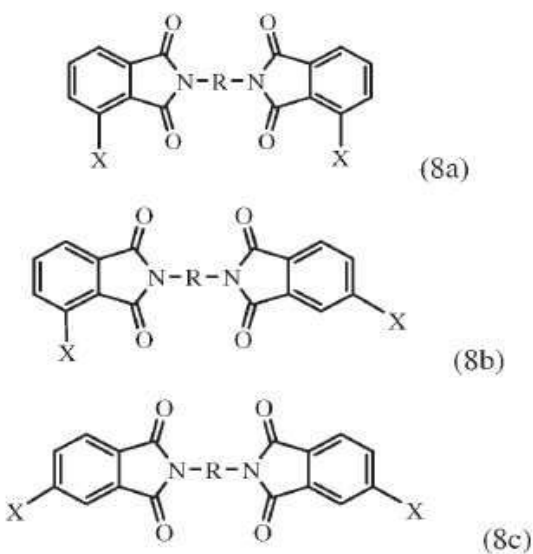
[0176] 일 구현예에서, 알칼리 금속염(9)이 유기 용매에 첨가되고, 물이 예를 들어, 공비 혼합물로서 상기 혼합물로부터 제거된다. 이후, 비스(할로프탈이미드)(8)가 첨가되고 물이 상기 혼합물, 예를 들어, 공비 혼합물로서 상기 혼합물로부터 제거되고, 이어서, 촉매가 유기 용매 중의 예비건조된 용액에 첨가된다. 상기 시스템으로부터의 물 제거는 하나 이상의 반응기와 함께 증류 컬럼과 같은 당해 기술 분야에 공지된 수단을 사용하여 배치(batch), 반연속(semi-continuous) 또는 연속 공정에서 달성될 수 있다. 일 구현예에서, 반응기로부터 증류되는 물과 비극성 유기 액체의 혼합물은 증류 컬럼으로 이송되며, 여기서 물은 오버헤드(overhead)로 제거되고 용매는 바람직한 고형물 농도를 유지 또는 증가시키는 속도로 반응기로 재순환된다. 물의 제거를 위한 다른 방법은 물의 화학적 또는 물리적 흡착을 위해 응축된 증류액을 건조 베드(bed)로 통과시키는 단계를 포함한다.

[0177] 비스(할로프탈이미드)(8) 대 알칼리 금속염(9)의 몰비는 약 1.0:0.9 내지 0.9:1.0일 수 있다. 상기 중합에서 비스(할로프탈이미드)(8)의 고형물 함량은 상기 중합 혼합물의 총 중량을 기준으로, 15 내지 60 중량%일 수 있다.

[0178] 따라서, 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터의 폴리에테르이미드의 제조 방법은, 촉매 활성을 갖는 함량의 상전이 촉매 존재하에서, 알칼리 금속염(9)과 비스(할로프탈이미드)(8)를 반응시키는 단계를 포함한다. 본 발명자들은 상기 폴리에테르이미드의 바람직한 특성들은 상기 폴리에테르이미드를 제조하기 위해 사용되는 비스(할로프탈이미드)(8)의 레지오이성질체(regioisomer)를 주의 깊게 선택함으로써 획득될 수 있다는 것을 발견하였다. 특히, 비스(할로프탈이미드)(8)는 3-할로프탈산 무수물(6a) 및/또는 4-할로프탈산 무수물(6b)로부터 형성되어 3,3'-비스(할로프탈이미드)(8a), 3,4'-비스(할로프탈이미드)(8b), 및/또는 4,4'-비스(할로프탈이미드)(8c)를 제공한다:



[0179]



[0180]

[0181] 화학식 (8b)에서 볼 수 있듯이, R이 대칭적인 경우(예를 들어, 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌), 3,4'- 및 4,3' 이성질체는 동일하지만, R이 대칭적이지 않은 경우(예를 들어, 1-메틸-2,3-페닐렌), 3,4' 및 4,3' 레지오이성질체는 동일하지 않다. 본 명세서 및 특허청구범위에서 3,4' 이성질체의 기재는 구체적으로 R이 대칭적인지에 관계

없이 4,3' 이성질체를 포함한다. 특정 구현예에서, 3-클로로프탈산 무수물(3-CIPA), 4-클로로프탈산 무수물(4-CIPA) 및 디아민(7)(예를 들어, 도면에서 나타난 바와 같은 메타-페닐렌 디아민)의 조합이 반응하여 3,3'-비스(클로로프탈이미드)(3,3-CIPAMI)(도 1에서, 1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠), 3,4'-비스(클로로프탈이미드)(3,4'-CIPAMI)(도 1에서, 1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도, 4-클로로프탈이미도)]벤젠), 및 4,4'-비스(클로로프탈이미드)(4,4'-CIPAMI)(도 1에서, 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠)의 혼합물로서 비스(클로로프탈이미드)(CIPAMI) 조성물을 생성한다.

[0182] 이론에 의해 구속되지 않고, 3,4'-비스(할로프탈이미드)(8b)(예를 들어, 3,4-CIPAMI 이성질체)의 용해도는 3,3'-비스(할로프탈이미드) 및 4,4'-비스(할로프탈이미드)(3,3'- 및 4,4'-CIPAMI 이성질체를 포함함)보다 약 10배 더 큰 것으로 믿어진다. 3,4'-비스(할로프탈이미드)(8b)의 농도의 증가는 반응의 고형물의 중량 퍼센트가 30 중량%에서 60 중량%로 증가하게 한다. 도 2에서 보여지듯이, 고형물의 중량 퍼센트가 30 에서 45 중량%로 증가되는 경우, 사이클릭 n=1 부산물은 1.5 중량%에서 0.75 중량%로 감소한다. 폴리에테르이미드 생성물에서 3,4'-비스(할로프탈이미드)(8b)의 함량의 증가는 폴리에테르이미드 생성물의 모듈러스 및 연성에 부정적인 영향을 줄 수 있으나, 이것은 다시 중합체의 분자량을 증가시킴으로써 해결될 수 있다. 중합체의 분자량의 증가는 일반적으로 가공에 관한 문제를 일으킬 수 있으나, 이러한 문제는 본 발명에서 방지되며, 이는 상기 중합체 생성물이 개선된 흐름을 갖기 때문이다.

[0183] 따라서, 상기 폴리에테르이미드는, 비스(할로프탈이미드) 조성물의 총 중량을 기준으로, 15 중량% 이상, 구체적으로 15 내지 85 중량% 미만, 더욱 구체적으로, 17 내지 80 중량%, 또는 19 내지 75 중량%의 양으로, 3,3'-비스(할로프탈이미드)(8a), 구체적으로 3,3'-CIPAMI를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물, 구체적으로 비스(클로로프탈이미드) 조성물로부터 제조된다. 다른 구현예에서, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 15 내지 53 중량% 미만, 구체적으로 17 내지 51 중량%, 더욱 구체적으로, 19 내지 49 중량%의 3,3'-비스(할로프탈이미드)(8a), 구체적으로, 3,3'-CIPAMI를 포함한다.

[0184] 또한, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물, 구체적으로, 비스(클로로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 초과, 구체적으로, 10 중량% 초과 85 중량% 미만, 또는 17 중량% 초과 85 중량% 미만, 또는 18 내지 84 중량%, 또는 19 내지 82 중량%, 또는 25 내지 80 중량%, 또는 30 내지 78 중량%의 양으로, 4,3'-비스(할로프탈이미드)(8b), 구체적으로, 3,4'-CIPAMI를 추가로 포함한다. 대안적으로, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 총 중량을 기준으로, 50 내지 85 중량%, 또는 68 내지 85 중량%의 4,3'-비스(할로프탈이미드)(8b), 구체적으로, 3,4'-CIPAMI를 포함한다. 다른 구현예에서, 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 47 중량% 초과 85 중량% 미만, 또는 49 내지 80 중량%, 또는 51 내지 75 중량%의 화학식 (8b)의 4,3'-비스(할로프탈이미드), 구체적으로, 3,4'-CIPAMI를 포함한다.

[0185] 또한, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물, 구체적으로, 비스(클로로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 0 초과 27 중량% 미만, 구체적 1 내지 26 중량%, 또는 2 내지 24 중량%, 또는 3 내지 20 중량%의 양으로, 4,4'-비스(할로프탈이미드)(8c), 구체적으로 4,4'-CIPAMI를 포함한다.

[0186] 도 3에서 보여지는 바와 같이, 먼저 낮은 분자량을 목표로 한 후, 알칼리 금속 염(예를 들어, Na<sub>2</sub>BPA)의 1번 이상, 2번 이상, 또는 3번 이상의 "보정"을 수행하여, 사이클릭 n=1 부산물이 더욱 감소될 수 있으며, 더 큰 분자량 중합체 생성물이 수득될 수 있다. 반응이 38%의 고형물에서 수행되는 경우, 사이클릭 n=1 부산물은 대략 1%이다. 알칼리 금속 염의 2번의 첨가가 수행되어 바람직한 분자량으로 조정하는 경우, 사이클릭 부산물 n=2 및 n=3의 양은 감소되지 않음에도 불구하고, 사이클릭 n=1 부산물의 양은 0.6%로 추가로 감소된다. 이론에 의해 구속되지 않고, 사이클릭 n=1 부산물의 감소가 일어나는 것은 3,3'-비스(할로프탈이미드) 이성질체(8a) 농도가 높은 경우, 상기 사이클릭 n=1 부산물이 중합 초기에 형성되는 동역학적 생성물(kinetic product)이지만, 3,3'-비스(할로프탈이미드) 이성질체(8a)의 농도가 폴리에테르이미드 골격을 형성하는 반응에 의해 감소됨에 따라, 사이클릭 n=1 부산물은 3,3'-이성질체로의 가역 반응을 겪으며, 3,3'-이성질체는 이어서 폴리에테르이미드의 골격으로 반응되기 때문이다.

[0187] 따라서, 폴리에테르이미드의 제조방법에서, 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 제1 부분은 비스(할로프탈이미드) 조성물과 반응하여 제1 분자량을 갖는 제1 폴리에테르이미드를 형성하고, 상기 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 제2 부분은 상기 제1 폴리에테르이미드에 첨가되어 상기 제1 분자량보다 큰 제2 분자량을 갖는 제2 폴리에테르이미드를 형성한다. 다른 구현예에서, 상기 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 제3 부분은 상기 제2 폴리에테르이미드에 첨가되어 상기 제2 분자량보다 큰 제3 분자량을 갖는 제3



폴리에테르이미드를 형성한다. 또 다른 구현예에서, 상기 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 제4 부분은 상기 제3 폴리에테르이미드에 첨가되어 상기 제3 분자량보다 큰 제4 분자량을 갖는 제4 폴리에테르이미드를 형성한다. 사이클릭  $n=1$  부산물의 농도를 최소화하기 위해서, 반응물 및 반응 조건, 특히, 각각 26, 50 및 24 중량%의 3,3'-CIPAMI, 3,4-CIPAMI, 및 4,4'-CIPAMI, 및 0.94 내지 0.95인 CIPAMI에 대한 염의 비가 선택되어 25,000 내지 35,000 amu의 Mw를 갖는 중합체 생성물을 초기에 생성한다. 이러한 생성물을 함유하는 반응 혼합물은 이후 50,000 내지 60,000 amu의 Mw를 갖는 중합체를 생성하기 위해, 추가 알칼리 금속염의 첨가에 의해 1 내지 5번, 구체적으로 1 내지 3번, 또는 1 내지 2번의 보정을 거친다.

[0188] 상술한 바와 같이 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 폴리에테르이미드는 ASTM 648에 따라 성형 샘플에 대하여 측정되었을 때, 218℃ 이상, 구체적으로 22335℃ 이상, 더욱 구체적으로 230℃의 열변형 온도를 가질 수 있다.

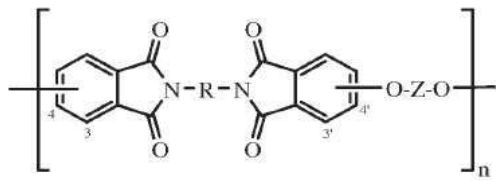
[0189] 또한, 상기 폴리에테르이미드는 10 중량% 초과 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 열변형 온도보다 10℃ 이상, 구체적으로 12℃ 이상, 더욱 구체적으로 14℃ 이상 더 높은 열변형 온도를 가질 수 있으며, 상기 각각의 열변형 온도는 ASTM 648에 따라 0.455 메가파스칼(mPa)의 스트레스 및 3.2 밀리미터(mm)의 두께에서 성형 샘플에 대하여 측정되었다. 특정 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 10 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드) 및 27 중량% 초과 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 열변형 온도보다 10℃ 이상, 구체적으로 12℃ 이상, 더욱 구체적으로 14℃ 이상 더 높은 열변형 온도를 가지며, 상기 각각의 열변형 온도는 ASTM 648에 따라 0.455 mPa의 스트레스 및 3.2 mm의 두께에서 성형 샘플에 대하여 측정되었다. 다른 특정 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 10 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드) 및 15 중량% 초과 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 열변형 온도보다 10℃ 이상, 구체적으로 12℃ 이상, 더욱 구체적으로 14℃ 이상 더 높은 열변형 온도를 가지며, 상기 각각의 열변형 온도는 ASTM 648에 따라 0.455 mPa의 스트레스 및 3.2 mm의 두께에서 성형 샘플에 대하여 측정되었다.

[0190] 추가로, 상기 폴리에테르이미드는 10 중량% 초과 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 강성도(stiffness)보다 10% 이상, 구체적으로 15% 이상, 더욱 구체적으로 20% 이상 더 높은 강성도를 가질 수 있으며, 상기 각각의 강성도는 30℃ 내지 210℃에 걸친 동력학적분석(DMA)으로 성형 샘플에 대하여 측정되었다. 특정 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 10 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드) 및 27 중량% 초과 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 강성도(stiffness)보다 10% 이상, 구체적으로 15% 이상, 더욱 구체적으로 20% 이상 더 높은 강성도를 가질 수 있으며, 상기 각각의 강성도는 30℃ 내지 210℃에 걸친 DMA로 성형 샘플에 대하여 측정되었다. 다른 특정 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 10 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드) 및 15 중량% 초과 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 강성도(stiffness)보다 10% 이상, 구체적으로 15% 이상, 더욱 구체적으로 20% 이상 더 높은 강성도를 가질 수 있으며, 상기 각각의 강성도는 30℃ 내지 210℃에 걸친 DMA로 성형 샘플에 대하여 측정되었다.

[0191] 또한, 상기 폴리에테르이미드는 10 중량% 초과 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 동일한 비보다 30% 이상, 구체적으로 35% 이상, 더욱 구체적으로 40% 이상 더 높은, 저전단 속도 점도에 대한 고전단 속도 점도의 비를 가질 수 있고, 상기 각각의 비는 평행판 레오메트리(parallel plate rheometry)로 측정되었다. 특정 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 10 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드) 및 27 중량% 초과 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 동일한 비보다 30% 이상, 구체적으로 35% 이상, 더욱 구체적으로 40% 이상 더 높은, 저전단 속도 점도에 대한 고전단 속도 점도의 비를 가질 수 있고, 상기 각각의 비는 평행판 레오메트리로 측정되었다. 다른 특정 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 10 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드) 및 15 중량% 초과 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 동일한 비보다 30% 이상, 구체적으로 35% 이상, 더욱 구체적으로 40% 이상 높은, 저전단 속도 점도에 대한 고전단 속도 점도의 비를 가질 수 있고, 상기 각각의 비는 평행판 레오메트리로 측정되었다.

[0192] 상술한 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드에서, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물에서와 동일하거나 실질적으로 동일한 비로, 3,3', 3,4', 4,3', 및 4,4'에 위치한

-O-Z-O-기들을 갖는다. 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 화학식 (1)의 것이다:



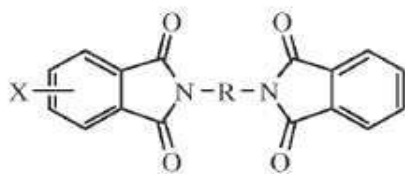
[0193]

[0194]

상기 화학식 (1)에서, n, R 및 Z는 상술한 바와 같다. 추가로, 상기 폴리에테르이미드에서 -O-Z-O-기의 총 몰 퍼센트를 기준으로, 상기 폴리에테르이미드는 3,3' 위치에 0 몰% 초과 15 몰% 미만의 -O-Z-O-기, 3,4' 및 4'3 위치에 17 몰% 초과 85 몰% 미만의 -O-Z-O-기, 구체적으로, 3,4' 및 4',3 위치에 47 중량% 초과 85 중량% 미만의 -O-Z-O-기, 및 4,4' 위치에 0 초과 27 몰% 미만의 -O-Z-O- 기의 2가 결합을 갖는다. 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 3,3' 위치에 15 몰% 내지 85 몰% 미만의 -O-Z-O-기, 4,3' 및 3,4' 위치에 47 몰% 초과 85 몰% 미만의 -O-Z-O-기, 및 4,4' 위치에 0 초과 27 몰% 미만의 -O-Z-O- 기를 갖는다. 다른 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드에서 -O-Z-O-기의 총 몰 퍼센트를 기준으로, 상기 폴리에테르이미드는 3,3' 위치에 15 몰% 이상의 -O-Z-O-기의 2가 결합, 3,4' 및 4',3 위치에 10 몰% 초과 47 몰% 미만의 -O-Z-O-기, 및 4,4' 위치에 27 몰% 미만의 -O-Z-O- 기를 갖는다. 본 명세서에서 개시된 비스(할로프탈이미드) 조성물에서 중량 퍼센트를 반영하는 다른 몰 퍼센트가 사용될 수 있다. 물론, 이러한 폴리에테르이미드는 본 명세서에서 기술된 특성 및 특징들 중 하나 이상을 가질 수 있다.

[0195]

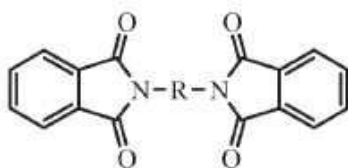
상술한 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 중량부를 기준으로, 각각 100 ppm 미만, 구체적으로 80 ppm 미만, 더욱 구체적으로 60 ppm 미만의 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함할 수 있다. 추가로, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 중량부를 기준으로, 100 ppm 미만, 구체적으로 80 ppm 미만, 더욱 구체적으로 60 ppm 미만의 하기 화학식의 할로(비스프탈이미드)를 포함할 수 있다:



[0196]

[0197]

추가로, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 중량부를 기준으로, 100 ppm 미만, 구체적으로 80 ppm 미만, 더욱 구체적으로 60 ppm 미만의 하기 화학식의 비스프탈이미드를 포함할 수 있다:



[0198]

[0199]

또한, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 중량부를 기준으로, 총합이 200 ppm 미만, 구체적으로 180 ppm 미만, 더욱 구체적으로 160 ppm 미만인 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 4,4'-비스(할로프탈이미드) 및 할로(비스프탈이미드)를 포함할 수 있다.

[0200]

추가로, 유리한 특징에서, 상기 폴리에테르이미드는 알칼리 금속염(9)과 비스(할로프탈이미드)(8)의 분자 내 반응으로부터 생성되는 사이클릭 n=1 부산물을 감소된 수준으로 갖는다. 일 구현예에서, 상술한 바와 같이 제조된 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 중량을 기준으로, 1.5 중량% 미만, 구체적으로 1.1 중량% 미만, 더욱 구체적으로 0.6 중량% 미만인, 알칼리 금속염(9)과 비스(할로프탈이미드)(8), 구체적으로 3,3'-비스(할로프탈이미드)의 사이클릭 n=1 부가물(adduct)을 포함한다. X가 Cl인 특정 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 중량을 기준으로, 1.5 중량% 미만, 구체적으로 1.1 중량% 미만, 더욱 구체적으로 0.6 중량% 미만인, 알칼리 금속염(9)과 비스(클로로프탈이미드)(8)의 사이클릭 n=1 부가물을 포함한다.

- [0201] 상기 폴리에테르이미드는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정되었을 때, 5,000 내지 100,000 g/몰의 중량 평균 분자량(Mw)을 가질 수 있다. 몇몇 구현예에서, Mw는 10,000 내지 80,000일 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 분자량은 폴리스티렌 표준 중량 평균된 분자량(Mw)을 지칭한다.
- [0202] 상기 폴리에테르이미드는 25℃에서 m-크레졸 중에서 측정되었을 때, 0.2 데시리터/그램(dl/g) 이상의 고유 점도를 가질 수 있다. 이러한 범위 내에서, 상기 고유 점도는 25℃에서 m-크레졸 중에서 측정되었을 때, 0.35 내지 1.0 dl/g일 수 있다.
- [0203] 상기 폴리에테르이미드는 ASTM 시험 D3418에 따라 시차 주사 열량측정법(DSC)을 사용하여 측정되었을 때, 180℃ 초과, 구체적으로 200℃ 내지 315℃의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 220 내지 240℃의 유리 전이 온도를 갖는다.
- [0204] 상기 폴리에테르이미드는 6.1 kg 중량을 사용하여 320 내지 370℃에서, 더욱 구체적으로 337℃에서, ASTM(American Society for Testing Materials) DI 238로 측정되었을 때, 0.1 내지 10 그램/분(g/min)의 용융 지수를 가질 수 있다.
- [0205] 상기 조성물은 선택적으로, 강화 충전제, 예를 들어, 편평한 판상(plate-like), 및/또는 섬유상 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 전형적으로, 편평한 판상 충전제는 두께의 10배 이상인 길이 및 폭을 갖고, 여기서, 상기 두께는 1 내지 1000 μm이다. 이러한 유형의 예시적인 강화 충전제는 유리 박편, 운모(mica), 박편 형태 실리콘 카바이드, 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 수지와와의 상용성을 촉진하기 위하여 당해 기술 분야에서 공지된 다양한 코팅을 포함하는 카울린을 포함하는 고클로(kaolin); 운모; 및 장석을 포함한다.
- [0206] 또한, 예시적인 강화 충전제는 섬유상 충전제, 예를 들어, 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 실리콘 카바이드, 알루미늄, 보론 카바이드, 철, 니켈, 및 구리 단 결정 섬유를 포함한다. 또한, 유리 섬유, 예를 들어, E, ECR, S 및 NE 유리 및 석영 등을 포함하는 유리 섬유가 사용될 수 있다.
- [0207] 이러한 강화 충전제는 모노필라멘트 또는 멀티필라멘트 섬유의 형태로 제공될 수 있으며, 단독으로 또는 다른 종류의 섬유와 조합으로, 예를 들어, 공직조(co-weaving) 또는 속/겔(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 폴리아미드(아라미드) 섬유, 및 방향족 폴리아미드 섬유-유리 섬유를 포함한다. 섬유상 충전제는 예를 들어, 조방사(rovings), 직조 섬유 강화체, 예를 들어, 0 내지 90도 직물, 부직조 섬유상 강화체, 예를 들어, 연속 스트랜드 매트(continuous strand mat), 절단 스트랜드 매트, 티슈, 종이 및 펄프, 및 3차원 직조 강화체, 직물 예비 성형체(preform) 및 브레이드(braid)의 형태로 공급될 수 있다.
- [0208] 상기 강화 섬유는 5 내지 25 μm, 구체적으로 9 내지 15 μm의 직경을 가질 수 있다. 성형 조성물의 제조에서, 강화 섬유, 예를 들어, 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 들어, 성형품의 뒤틀림(warp)을 감소시킬 수 있다.
- [0209] 몇몇 적용 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 성형 부품으로 형성하는데 필요한 높은 용융 온도에서의 처리 공정 중에 기포나 가스의 발생을 야기할 수 있는 코팅의 분해를 방지하기 위하여 높은 열 안정성을 갖는 섬유 코팅이 바람직하다.
- [0210] 상기 폴리에테르이미드 조성물에서 사용되는 강화 충전제의 양은 폭넓게 변화할 수 있으며, 목적하는 물리적 성질 및 난연성을 제공하는데 유효한 양이다. 몇몇 예에서, 상기 강화 충전제는, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 10 초과 내지 60 중량%, 더욱 구체적으로, 15 내지 40 중량%, 및 더더욱 구체적으로 20 내지 35 중량%의

양으로 존재한다.

- [0211] 상기 폴리에테르이미드 조성물은 선택적으로 1종 이상의 다른 종류의 입자상 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 입자상 충전제는 실리카 분말, 예를 들어, 용융 실리카 및 결정성 실리카; 보론-니트라이드 분말 및 보론-실리케이트 분말; 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. 입자상 충전제가 존재하는 경우, 상기 폴리에테르이미드 조성물 내의 추가 입자상 충전제의 양은 폭 넓게 변할 수 있으며, 목적하는 물리적 성질 및 난연성을 제공하는데 유효한 양이다. 몇몇 예에서, 상기 입자상 충전제는 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 각각 1 내지 80 중량%, 구체적으로 5 내지 30 중량%, 더욱 구체적으로 5 내지 20 중량%의 양으로 존재한다.
- [0212] 상기 폴리에테르이미드 조성물은 이러한 유형의 중합체 조성물에 보통 혼입되는 다양한 첨가제를 포함할 수 있고, 단, 임의의 첨가제는 상기 조성물의 목적하는 성질에 상당히 부정적인 영향을 주지 않도록 선택된다. 예시적인 첨가제는 촉매(예를 들어, 충격 개질제 및 폴리에스테르 사이의 반응을 촉진하기 위한 촉매), 산화방지제, 열 안정화제, 광 안정화제, 자외광 흡수제, 소광제(quencher), 가스제, 윤활제, 금형 이형제, 대전 방지제, 시각 효과 첨가제, 예를 들어, 염료, 안료, 및 광 효과 첨가제, 난연제, 적하방지제, 방사선 안정화제를 포함한다. 첨가제들의 조합이 사용될 수 있다. 상술한 첨가제들(충전제는 모두 제외)은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 일반적으로 0.005 내지 20 중량%, 구체적으로 0.01 내지 10 중량%의 양으로 존재한다.
- [0213] 적합한 산화방지제는 화합물, 예를 들어, 포스파이트, 포스포나이트, 및 입체장애 페놀 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 트리아릴 포스파이트 및 아릴 포스포네이트를 포함하는 인 함유 안정화제는 유용한 첨가제이다. 또한, 이관능성 인 함유 화합물이 사용될 수 있다. 바람직한 안정화제는 300 이상의 분자량을 가질 수 있다. 몇몇 예시적인 화합물은 Ciba Chemical Co.로부터 IRGAPHOS 168로 구입가능한 트리스-디-tert-부틸페닐 포스파이트, 및 Dover Chemical Co.로부터 DOVERPHOS S-9228로 판매 중인 비스(2,4-디쿠틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트이다.
- [0214] 포스파이트 및 포스포나이트의 예는 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리스리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)-펜타에리스리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시 펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스(tert-부틸페닐)펜타에리스리톨 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-디옥사포스포피란을 포함한다.
- [0215] 1종 이상의 유기인(organophosphorous) 화합물을 포함하는 조합이 고려된다. 조합하여 사용하는 경우, 상기 유기인 화합물은 동일한 종류 또는 상이한 종류의 것일 수 있다. 예를 들어, 조합은 2개의 포스파이트를 포함할 수 있거나, 조합은 포스파이트 및 포스포나이트를 포함할 수 있다. 몇몇 구현예에서, 300 이상의 분자량을 갖는 인 함유 안정화제가 유용하다. 인 함유 안정화제, 예를 들어, 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.
- [0216] 또한, 산화방지제로서 입체장애 페놀, 예를 들어, 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-트리아이클로헥실페놀; 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시메틸페놀; 분지쇄에서 선형 또는 분지된 노닐 페놀, 예를 들어, 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)



놀), 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)디사이클로펜타디엔, 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.

[0217] 상기 입체장애 페놀 화합물은 300 g/몰 이상의 분자량을 가질 수 있다. 상기 높은 분자량은 높은 가공 온도, 예를 들어, 300℃ 이상의 중합체 용융액에서 상기 입체장애 페놀 모이어티를 유지시키는 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.

[0218] 금형 이형제의 예는 지방족 및 방향족 카르복시산 및 이들의 알킬 에스테르 둘 다를 포함하며, 예를 들어, 스테아르산, 베헨산, 펜타에리쓰리톨 테트라스테아레이트, 글리세린 트리스테아레이트, 및 에틸렌 글리콜 디스테아레이트를 포함한다. 또한, 폴리올레핀, 예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 및 유사한 폴리올레핀 호모 중합체 및 공중합체가 금형 이형제로서 사용될 수 있다. 금형 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 금형 이형제는 용융 가공 동안 용융된 중합체 혼합물로부터 이형제의 손실을 방지하기 위하여 높은 분자량, 전형적으로 300 초과와 분자량을 갖는다.

[0219] 특히, 선택적 폴리올레핀이 첨가되어 상기 조성물의 내화학성 특성 및 금형 이형 특징을 개선할 수 있다. 호모 중합체, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐이 개별적으로 또는 조합되어 사용될 수 있다. 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 또는 분지된 폴리에틸렌으로서 첨가될 수 있다. 또한, 폴리올레핀은 말레산, 또는 시트르산 또는 이들의 무수물과 같은 탄소산 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%, 더욱 구체적으로 0.5 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

[0220] 몇몇 구현예에서, 상기 조성물은 하나 이상의 추가적인 중합체를 더 포함할 수 있다. 이러한 추가적인 중합체의 예는 PPSU(폴리페닐렌 설폰), 폴리에테르이미드, PSU(폴리설폰), 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 설폰), 폴리(아릴 설폰), 폴리페닐렌, 폴리벤조사졸, 폴리벤즈티아졸 및 이들의 블렌드 및 공중합체를 포함하나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 중합체가 존재하는 경우, 상기 중합체는 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.

[0221] 또한, 착색제, 예를 들어, 안료 및/또는 염료 첨가제가 선택적으로 존재할 수 있다. 유용한 안료는, 예를 들어, 무기 안료, 예를 들어, 금속 산화물 및 혼합 금속 산화물, 예를 들어, 산화아연, 이산화티타늄, 산화철 등; 황화물, 예를 들어, 황화아연 등; 알루미늄이트; 소듐 술폰-실리케이트 설페이트, 크로메이트 등; 카본 블랙; 징크 페라이트; 울트라마린 블루; 유기 안료, 예를 들어, 아조 화합물, 디아조 화합물, 퀴나크리돈, 페릴렌, 나프탈렌 테트라카르복시산, 플라반트론(flavantrone), 이소인돌리논, 테트라클로로이소인돌리논, 안트라퀴논, 엔트론, 디옥사진, 프탈로시아닌, 및 아조 레이크(azo lake); 피크먼트 레드 101, 피크먼트 레드 122, 피크먼트 레드 149, 피크먼트 레드 177, 피크먼트 레드 179, 피크먼트 레드 202, 피크먼트 바이올렛 29, 피크먼트 블루 15, 피크먼트 블루 60, 피크먼트 그린 7, 피크먼트 옐로우 119, 피크먼트 옐로우 147, 피크먼트 옐로우 150, 및 피크먼트 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. 몇몇 예에서, 개선된 충격이 바람직한 경우, 안료, 예를 들어, 이산화티타늄은 5μm 미만의 평균 입자 크기를 가

질 것이다.

- [0222] 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. 적합한 플루오로중합체의 예 및 이러한 플루오로중합체의 제조 방법은 예를 들어, 미국 특허 제3,671,487호, 제3,723,373호, 및 제3,383,092호에 기재되어 있다. 적합한 플루오로중합체는 1종 이상의 플루오르화 알파-올레핀 단량체, 예를 들어,  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  및  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  및 플루오로 프로필렌, 예를 들어,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ ,  $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$  및  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 호모 중합체 및 공중합체를 포함한다.
- [0223] 또한, 2종 이상의 플루오르화 알파-올레핀 단량체로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 공중합체, 예를 들어, 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 공중합체, 예를 들어, 폴리(테트라플루오로에틸렌-에틸렌-프로필렌) 공중합체가 사용될 수 있다. 적합한 비플루오르화 모노에틸렌성 불포화 단량체는, 예를 들어, 알파-올레핀 단량체, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 아크릴레이트 단량체, 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 등을 포함하고, 폴리(테트라플루오로에틸렌) 호모 중합체(PTFE)가 바람직하다.
- [0224] 상기 플루오로중합체는 중합체, 예를 들어, 방향족 폴리카보네이트 또는 폴리에테라이미드 수지와 임의의 방식으로 예비블렌딩될 수 있다. 예를 들어, 플루오로중합체의 수분산액 및 폴리카보네이트 수지는, 예를 들어, 미국 특허 제5,521,230호에 기재된 것과 같이, 증기 침전(steam precipitated)되어 열가소성 수지 조성물에 적하 방지제 첨가제로서 사용하기 위한 플루오로중합체 농축액을 형성할 수 있다. 대안적으로, 상기 플루오로중합체는 캡슐화될 수 있다.
- [0225] 몇몇 예에서, 브롬 및 염소가 본질적으로 결여된 폴리이미드 조성물을 갖는 것이 바람직하다. 브롬 및 염소가 "본질적으로 결여된다"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 결여되어 있다. "할로젠이 결여되어 있다"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 들어, 원자 흡광법으로 측정될 수 있다.
- [0226] 상기 폴리에테라이미드 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, 상기 압출기 내의 하나 이상의 벤트 포트(bent port)를 통해 상기 블렌드에 진공을 가하는 것이 종종 유리하다. 용융 전 상기 폴리에테라이미드 중합체를 건조하는 것이 종종 유리하다. 비용융 성분이 결여된 균질 중합체를 얻는데 충분한 용융을 하면서 과도한 중합체 열화를 방지하기 위하여, 용융 가공은 종종 290 내지 370°C에서 수행된다. 또한, 중합체 블렌드는 40 내지 100  $\mu\text{m}$  캔들 필터 또는 스크린 필터를 사용하여 용융 여과되어 바람직하지 않은 흑점(black speck) 또는 다른 이질성(heterogeneous) 오염물을 제거할 수 있다.
- [0227] 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 들어, 사출 또는 이송 성형법(transfer molding technique)에 의해 직접 성형될 수 있다. 바람직하게는, 모든 성분들로부터 가능한 한 많은 양의 물이 제거된다. 추가로, 컴파운딩이 기계 내에서의 체류 시간이 짧고; 온도가 주의 깊게 제어되며; 마찰열이 이용되고; 상기 성분들 간의 균질 블렌드가 얻어지도록 수행된다.
- [0228] 이후, 상기 조성물은 열가소성 조성물에 전형적으로 사용되는 임의의 장비, 예를 들어, 뉴버리(Newvury) 또는 반 돈(van Dorn)형 사출 성형기에서 320°C 내지 420°C의 통상적인 실린더 온도 및 100°C 내지 170°C의 통상적인 금형 온도에서 성형될 수 있다.
- [0229] 상기 폴리에테라이미드 조성물의 물리적 성질들이 변화되어 목적하는 성능 특성을 얻을 수 있다. 몇몇 구현예에서, 상기 폴리에테라이미드 조성물이 증기 및 가압 하에 10일 간 110°C의 온도에 노출되는 경우, 상기 조성물

은 0일 간 증기 및 가압 노출시 상기 조성물의 용융 유량보다 100% 미만으로 더 높은 용융 유량 증가를 가지고, 선택적으로, 상기 조성물은 이 조성물의 중량을 기준으로 100 중량ppm 미만의 소듐 아릴 포스피네이트염을 갖는다. 용융 흐름은 ASTM D1238에 따라 6.7 kg으로 337℃에서 측정될 수 있다.

[0230] 다른 구현예에서, 상기 폴리에테리미드 조성물은 20일 간 110℃ 증기에 노출된 후 상기 조성물의 초기 항복 인장 강도의 60% 이상을 유지하며, 선택적으로, 상기 조성물은 이 조성물의 중량을 기준으로 100 중량 ppm 미만의 소듐 아릴 포스피네이트염을 갖는다. 상기 조성물의 초기 항복 인장 강도는 0 내지 120 MPa일 수 있다.

[0231] 상기 조성물의 물리적 성질이 변화되어 목적하는 성능 특성을 얻을 수 있다. 몇몇 구현예에서, 상기 폴리에테리미드 조성물은 380℃에서 100 내지 10,000 1/sec의 전단 속도를 갖는 모세관 점도계를 사용하여 ASTM법 D3835에 따라 측정되었을 때, 50 내지 20,000 Pascal-seconds, 100 내지 15,000 Pascal-secons, 또는 더욱 구체적으로 50 내지 10,000 Pascal-seconds의 용융 점도를 갖는다.

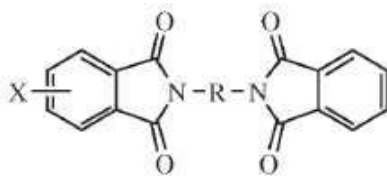
[0232] 다른 구현예에서, 상기 폴리에테리미드 조성물은 ASTM D648에 따라 0.46 MPa(66psi)에서 3.2 mm 바에 대하여 측정되었을 때, 190℃ 이상, 구체적으로 200℃ 내지 230℃의 열변형 온도(HDT)를 가질 수 있다.

[0233] 상기 조성물은 ASTM D648에 따라 측정되었을 때, 100 MPa 이상, 구체적으로 100 내지 120 MPa인 인장 강도를 가질 수 있다.

[0234] 상기 폴리에테리미드 조성물은 ASTM D1238에 따라 6.7 Kg 중량을 사용하여 295℃에서 측정되었을 때, 337℃에서 10 분당 10 g을 초과하는 용융 유량(MFR(melt flow rate))을 가질 수 있다.

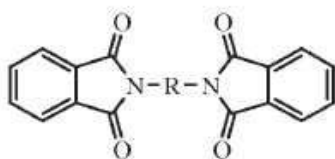
[0235] 특정 구현예에서, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물은 15 중량% 이상의 3,3'-비스(할로프탈이미드), 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 0 초과 27 중량% 미만의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하고, 상기 조성물로부터 제조된 폴리에테리미드는 ASTM 648에 따라 성형 샘플에 대하여 측정되었을 때, 218℃ 이상의 열변형 온도, ASTM 648에 따라 0.455 megaPascals 스트레스 및 3.2 mm 두께에서 성형샘플에 대하여 각각 측정되었을 때, 10 중량% 초과 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테리미드의 열변형 온도보다 10℃ 이상 더 높은 열변형 온도, 30℃ 내지 210℃에 걸친 동력학적 분석으로 성형 샘플에 대하여 각각 측정되었을 때, 10 중량% 초과 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테리미드의 강성도보다 10% 이상 더 높은 강성도, 및 평행판 레오메트리로 각각 측정되었을 때, 10 중량% 초과 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테리미드의 동일한 비보다 30% 이상 더 높은 저전단 속도에 대한 고전단 속도 점도의 비를 갖는다. 추가의 구현예에서, 각각의 할로기는 클로로기이다.

[0236] 추가로, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물이 47 중량% 초과 85 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 경우, 상기 폴리에테리미드는 상기 폴리에테리미드의 중량부를 기준으로, 각각 100 ppm 미만인 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 4,4'-비스(할로프탈이미드), 100 ppm 미만의 하기 화학식의 모노할로(비스프탈이미드)



[0237] ,

[0238] 100 ppm 미만의 하기 화학식의 비치환된 비스프탈이미드

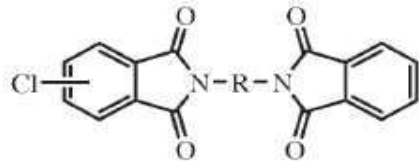


[0239] ,

[0240] 및 총합이 200 ppm 미만인 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 4,4'-비스(할로프탈이미드), 및 모노할로(비스프탈이미드)를 포함한다. 추가의 구현예에서, 각각의 할로기는 클로로기이다. 또 다른

추가 구현예에서, X가 할라이드, 더욱 구체적으로 염화물인 경우, 상기 폴리에테르이미드는 2000 ppm 미만의 할라이드(구체적으로 염화물) 이온; 및 1.5 중량% 미만인, 디하이드록시 방향족 화합물 및 비스(할로프탈이미드)의 사이클릭 부가물을 포함한다.

- [0241] 특정 구현예에서, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은 15 중량% 이상의 3,3'-비스(할로프탈이미드), 10 중량% 초과 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 0 초과 27 중량% 미만의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하고, 상기 폴리에테르이미드는 상기 폴리에테르이미드의 중량부를 기준으로, 각각 100 ppm 미만인 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 4,4'-비스(할로프탈이미드), 100 ppm 미만의 하기 화학식의 할로(비스프탈이미드)



- [0242] ,  
 [0243] 100 ppm 미만의 하기 화학식의 비치환된 비스프탈이미드



- [0244] ,  
 [0245] 및 2000 ppm 미만의 할라이드 이온; 및 4.7 중량% 미만 또는 4 중량% 미만인, 디하이드록시 방향족 화합물 및 비스(클로로프탈이미드)의 사이클릭 부가물을 포함한다. 추가 구현예에서, 각각의 할로기는 클로로기이다.  
 [0246] 또한, 상술한 폴리에테르이미드 조성물을 포함하는 물품이 개시된다. 상기 물품은 시트, 필름, 다층 시트, 다층 필름, 성형 부품, 압출 프로파일, 코팅된 부품, 또는 섬유일 수 있다. 또한, 상기 물품은 0.1 내지 100 mm, 구체적으로 1 내지 10 mm, 더욱 구체적으로 1 내지 5 mm의 두께를 갖는 성형 부품일 수 있다.  
 [0247] 상기 폴리에테르이미드 조성물은 많은 방법, 예를 들어, 형상화법(shaping), 압출법(프로파일 압출법을 포함), 열성형법, 또는 사출 성형법을 포함하는 성형법, 압축 성형법, 가스 보조 성형법(gas assist molding), 구조 발포 성형법(structural foam molding), 및 블로우 성형법에 의해 물품으로 형성될 수 있다. 일 구현예에서, 물품을 형성하는 방법은 상기 조성물을 형상화, 압출, 블로우 성형, 또는 사출 성형하여 물품을 형성하는 단계를 포함한다. 또한, 상기 폴리에테르이미드 조성물은 열가소성 공정, 예를 들어, 필름 및 시트 압출, 예를 들어, 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.  
 [0248] 적용의 예는 급식, 의료, 조명, 렌즈, 검사 유리창(slight glass), 윈도우, 인클로저, 안전 보호막(safety shield) 등을 포함한다. 고용용 흐름은 상기 조성물이 복잡한 형태 및/또는 얇은 구역 및 긴 흐름 길이를 갖는 복잡한 부분으로 성형되도록 한다. 다른 물품의 예는, 이에 한정되지는 않지만, 조리기구, 의료 장비, 트레이, 플레이트, 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 스냅핑 커넥터(snap fit connector)로 성형된 장치를 포함한다. 또한, 상기 폴리에테르이미드 조성물은 라미네이트 시스템의 성분 및 필름 및 시트로 성형될 수 있다. 기타 물품은, 예를 들어, 섬유, 시트, 필름, 다층 시트, 다층 필름, 성형 부품, 압출 프로파일, 코팅된 부품 및 발포체: 윈도우, 선반(luggage rack), 벽체 판넬, 의자 부품, 조명 판넬, 디퓨저(diffuser), 셰이드(shade), 파티션, 렌즈, 채광창, 조명 장치, 반사경, 배관(duckwork), 케이블 트레이, 도관, 파이프, 케이블 타이(cable ties), 와이어 코팅, 전자 커넥터, 공기 취급(air handling) 장치, 통풍기, 지붕창(louver), 절연체(bin), 저장 용기, 문, 힌지, 핸들, 싱크, 미러 하우징, 미러, 변좌(toilet seat), 옷걸이, 코트 후크(coat hook), 선반, 사다리, 난간, 계단, 카트, 트레이, 조리기구, 급식 도구, 통신 장치 및 계기 판넬을 포함한다.  
 [0249] 상기 조성물은 반사경, 예를 들어, 자동차 반사경, 광학 렌즈, 섬유 광학 코넥터, 및 접착제와 같은 물품에 특

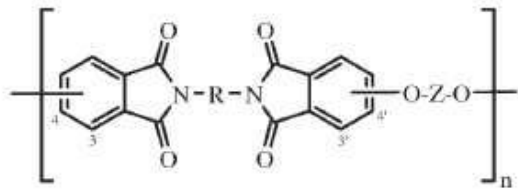


히 유용하다.

[0250] 상기 조성물이 접착제로 사용되는 경우, 상기 물품은 제1 표면을 갖는 제1 기판, 제2 표면을 갖는 제2 기판, 및 상기 제1 표면 및 상기 제2 표면 사이에 배치된 폴리에테르이미드를 포함하는 접착제 조성물의 층을 포함한다. 예를 들어, 상기 접착제는 두 개의 중합체 기판, 두 개의 금속 기판 또는 한 개의 금속 기판과 한 개의 중합체 기판을 접착시키기 위해 사용될 수 있다. 상기 기판에서 금속 또는 중합체의 종류에 관한 특별한 제한은 없다. 일 구현예에서, 상기 접착제는 금속 기판 및 플루오로중합체 기판(예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 기판), 상기 금속 기판의 표면 및 상기 플루오로중합체 기판의 표면 사이에 배치된 상기 폴리(에테르이미드)를 포함하는 접착제 조성물을 갖는 물품에 특히 유용하다. 특정 구현예에서, 물품은 (i) 제1 표면을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 기판, (ii) 제2 표면을 갖는 금속 기판, 및 (iii) 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 기판 및 상기 금속 기판 사이에 위치한 청구항 제1항의 중합체 조성물을 포함한다. 상기 중합체 조성물을 포함하는 접착제층은 피착제(adherend)의 표면과 직접 접촉될 수 있거나, 추가의 층, 예를 들어, 프라이머(primer)가 존재할 수 있다.

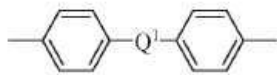
[0251] 하기 구현예들이 본 명세서에서 구체적으로 고려된다.

[0252] 구현예 1은 하기 화학식을 갖는 폴리에테르이미드를 포함하는 중합체 조성물이다:



[0253]

[0254] 상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하며, 6개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고:



[0255]

[0256] 상기 화학식에서, Q<sup>1</sup>은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 1 내지 6개의 C<sub>1-18</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이고, -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 및 4,4' 위치에 존재하고, 상기 -O-Z-O-기의 2가 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되고,

[0257] 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물의 중량을 기준으로,

[0258] 15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



[0259]

[0260] 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



[0261] , 및

[0262] 0 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



[0263]

[0264] 를 포함하고,

[0265] 상기 화학식에서, 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고, R은 위에서 정의된 바와 같다.

[0266] 구현예 2는 구현예 1의 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법이며, 상기 방법은 촉매 활성을 갖는 함량의 상전이 촉매 존재하에서, 하기 화학식의 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염을 비스(할로프탈이미드) 조성물과 반응시키는 단계를 포함하고,

## MO-Z-OM

[0267]

[0268] 상기 화학식에서, M은 알칼리 금속이고, Z는 1 내지 6개의  $C_{1-18}$  알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족  $C_{6-24}$  단일고리 또는 다중고리 모이어티이고,

[0269] 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로,

[0270] 15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



[0271] ,

[0272] 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



[0273] , 및

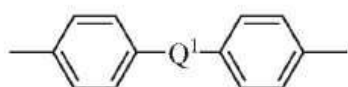
[0274] 0 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



[0275]

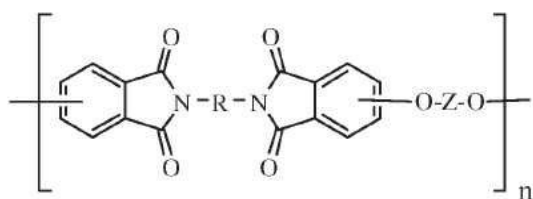
[0276] 를 포함하고,

[0277] 상기 화학식에서, 각각의 R은 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로젠화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,



[0278]

[0279] 상기 화학식에서,  $Q^1$ 은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로젠화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고, 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고, 추가로, 상기 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이고,



[0280]

[0281] 상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 위에서 정의된 바와 같으며, -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 존재한다.

[0282] 구현예 3은 구현예 2의 방법이며, 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 제1 부분은 비스(할로프탈이미드) 조성물과 반응하여 제1 분자량을 갖는 제1 폴리에테르이미드를 형성하고; 상기 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 제2 부분은 상기 제1 폴리에테르이미드에 첨가되어 제1 분자량보다 큰 제2 분자량을 갖는 제2 폴리에테르이미드를 형성한다.

[0283] 구현예 4는 구현예 1 및 2 중의 하나 이상의 조성물을 포함하는 물품이다.

[0284] 구현예 5는 구현예 4의 물품이며, 이는 시트, 필름, 다층 시트, 다층 필름, 성형 부품, 압출 프로파일, 코팅된 부품 및 섬유로부터 선택된다.

[0285] 구현예 6은 구현예 4 및 5 중의 하나 이상의 물품으로서, 상기 물품은 1 내지 5 mm의 두께를 갖는 성형 부품이다.

[0286] 구현예 7은 구현예 4 내지 6 중의 하나 이상의 물품으로서, 상기 물품은 반사경, 광학 렌즈, 광섬유 커넥터, 및 접착제로부터 선택된다.

[0287] 구현예 8은 구현예 4 내지 7 중의 하나 이상의 물품으로서, 상기 물품은 (i) 제1 표면을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 기판, (ii) 제2 표면을 갖는 금속 기판, 및 (iii) 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 기판 및 상기 금속 기판 사이에 위치한 중합체 조성물을 포함한다.

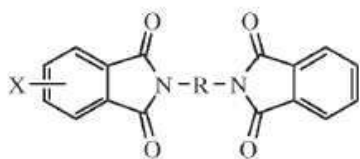
[0288] 구현예 9는 구현예 4 내지 8 중의 하나 이상의 물품의 형성 방법으로서, 상기 조성물을 형상화(shaping), 압출, 블로우 성형 또는 성형하여 물품을 형성하는 단계를 포함한다.

[0289] 구현예 10은 구현예 1 내지 9 중의 하나 이상의 조성물이고, 상기 폴리에테르이미드는 ASTM 648에 따라 성형 샘플에 대하여 측정되었을 때, 218℃ 이상의 열변형 온도, ASTM 648에 따라 0.455 megaPascals 스트레스 및 3.2

mm 두께에서 성형 샘플에 대하여 각각 측정되었을 때, 10 중량% 초과 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 열변형 온도보다 10℃ 이상 더 높은 열변형 온도, 30℃ 내지 210℃에 걸친 동력학적 분석으로 성형 샘플에 대하여 각각 측정되었을 때, 10 중량% 초과 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 강성도보다 10% 이상 더 높은 강성도, 및 평행판 레오메트리로 각각 측정되었을 때, 10 중량% 초과 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 동일한 비보다 30% 이상 더 높은 저전단 속도 점도에 대한 고전단 속도 점도의 비를 갖는다.

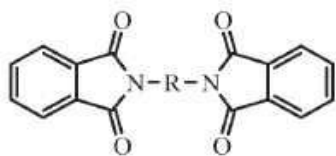
[0290] 구현예 11은 구현예 1 내지 10 중의 하나 이상의 조성물로서, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은 47 중량% 초과 85 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함한다.

[0291] 구현예 12는 구현예 11의 조성물이며, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 중량부를 기준으로, 각각 100 ppm 미만인 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 4,4'-비스(할로프탈이미드), 100 ppm 미만의 하기 화학식의 할로(비스프탈이미드)



[0292]

[0293] 100 ppm 미만의 하기 화학식의 비스프탈이미드

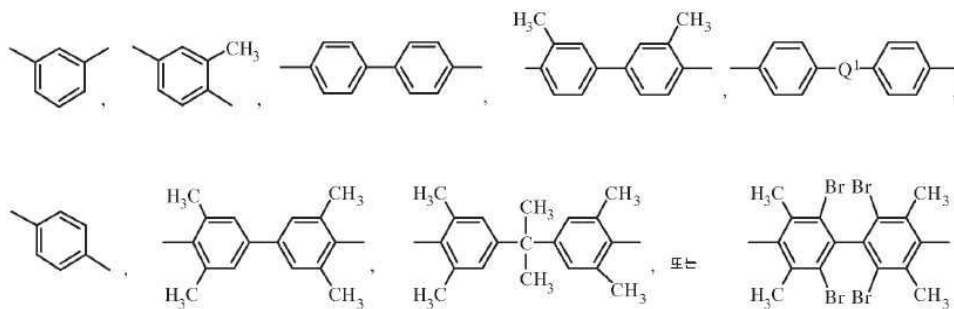


[0294]

[0295] 총합이 200 ppm 미만인 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 4,4'-비스(할로프탈이미드) 및 할로(비스프탈이미드)를 포함한다.

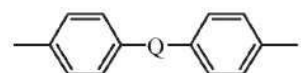
[0296] 구현예 13은 구현예 11 및 12 중의 하나 이상의 조성물이며, 상기 폴리에테르이미드는 ASTM 648에 따라 성형 샘플에 대하여 측정하였을 때, 218℃ 이상의 열변형 온도를 가지며, 상기 폴리에테르이미드는 ASTM 648에 따라 0.455 megaPascals 스트레스 및 3.2 mm 두께에서 성형 샘플에 대하여 측정되었을 때, 10 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드) 및 27 중량% 초과 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 열변형 온도보다 10℃ 이상 높은 열변형 온도를 가지며, 상기 폴리에테르이미드는 30℃ 내지 210℃에 걸친 동력학적 분석으로 성형 샘플에 대하여 각각 측정되었을 때, 10 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드) 및 27 중량% 초과 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 강성도보다 10% 이상 더 높은 강성도를 가지며, 상기 폴리에테르이미드는 평행판 레오메트리로 각각 측정되었을 때, 10 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드) 및 27 중량% 초과 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 동일한 비보다 30% 이상 더 높은 저전단 속도 점도에 대한 고전단 속도 점도의 비를 갖는다.

[0297] 구현예 14는 구현예 1 내지 13 중의 하나 이상의 조성물이며, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은 15 중량% 내지 85 중량% 미만의 3,3'-비스(할로프탈이미드), 47 중량% 초과 내지 85 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 0 초과 내지 27 중량% 미만의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하고, 여기서, R은 하기 화학식의 2가 라디칼이고:



[0298]

[0299]  $Q^1$ 은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ , 및  $-C_yH_{2y}-$  및 이들의 할로젠화 유도체로부터 선택되고, 여기서,  $y$ 는 1 내지 5이고;  $Z$ 는 하기 화학식의 2가 기이고:



[0300]

[0301] 상기 화학식에서,  $Q$ 는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ , 또는  $-C_yH_{2y}-$  및 이들의 할로젠화 유도체이고, 여기서,  $y$ 는 1 내지 5의 정수이다.

[0302] 구현예 15는 구현예 1 내지 14 중의 하나 이상의 조성물이며,  $Z$ 는 2,2,-(4-페닐렌)이소프로필리텐이고,  $R$ 이  $m$ -페닐렌,  $p$ -페닐렌 디아릴설폰, 또는 이들의 조합이다.

[0303] 구현예 16은 구현예 1 내지 15 중의 하나 이상의 조성물이며, 충격 개질제, 충전제, 강화제, 산화방지제, 열 안정화제, 광 안정화제, 자외광 흡수제, 가소제, 윤활제, 금형 이형제, 대전 방지제, 착색제, 발포제, 난연제, 적하방지제, 방사선 안정화제 및 이들의 조합으로부터 선택된 첨가제를 추가로 포함한다.

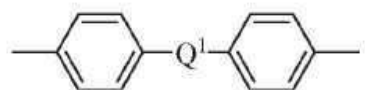
[0304] 구현예 17은 구현예 16의 조성물이며, 상기 첨가제는 산화방지제, 자외광 흡수제 및 금형 이형제를 포함한다.

[0305] 구현예 18에서, 중합체 조성물은 하기 화학식의 폴리에테르이미드를 포함한다:



[0306]

[0307] 상기 화학식에서,  $n$ 은 1 초과이고, 각각의  $R$ 은 동일하거나 상이하고,  $R$ 은 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로젠화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,

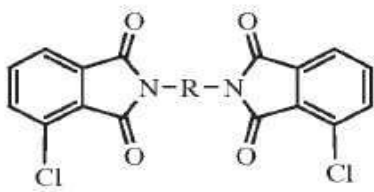


[0308]

[0309] 상기 화학식에서,  $Q^1$ 은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ , 및  $-C_yH_{2y}-$  및 이들의 할로젠화 유도체로부터 선택되고, 여기서,  $y$ 는 1 내지 5이고, 각각의  $Z$ 는 동일하거나 상이하며, 1 내지 6개의  $C_{1-8}$  알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족  $C_{6-24}$  단일고리 또는 다중고리 모이어티이고,  $-O-Z-O-$ 기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 및 4,4' 위치에 존재하고, 상기  $-O-Z-O-$ 기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되고,

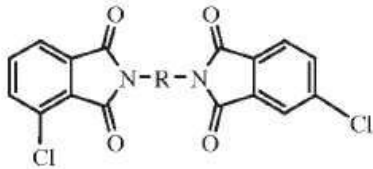
[0310] 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물의 중량을 기준으로,

[0311] 15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



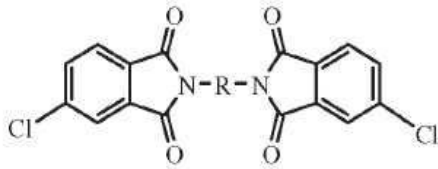
[0312]

[0313] 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



[0314]

[0315] 0 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)

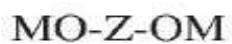


[0316]

[0317] 를 포함하고,

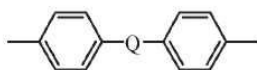
[0318] 상기 화학식에서, R은 위에서 정의된 바와 같다.

[0319] 구현예 19에서, 구현예 18의 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법은 촉매 활성을 갖는 함량의 상전이 촉매 존재하에서, 하기 화학식의 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염을 비스(클로로프탈이미드) 조성물과 반응시키는 단계를 포함하고,



[0320]

[0321] 상기 화학식에서, M은 알칼리 금속이고, Z는 하기 화학식의 2가 라디칼이고:

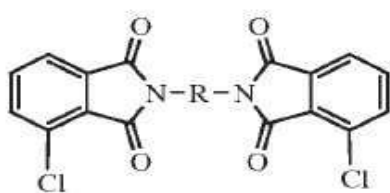


[0322]

[0323] 상기 화학식에서, Q는 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5의 정수이고,

[0324] 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로,

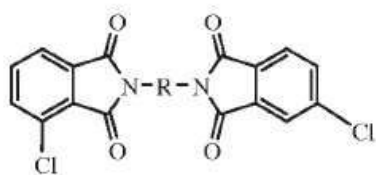
[0325] 15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(클로로프탈이미드)



[0326]



[0327] 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 화학식의 4,3'-비스(클로로프탈이미드)



[0328] , 및

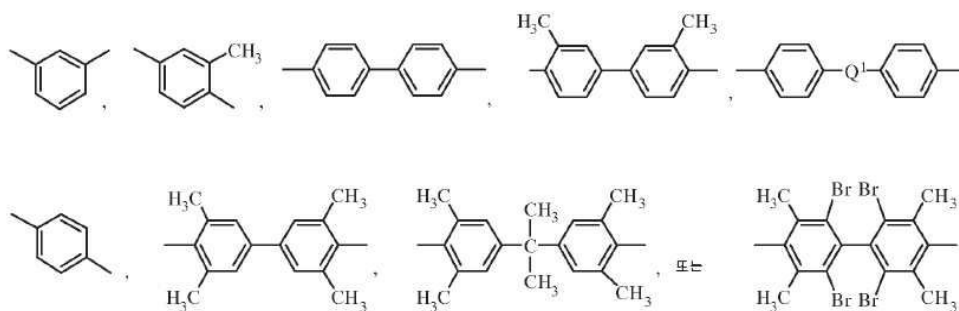
[0329] 0 초과 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(클로로프탈리미드)



[0330]

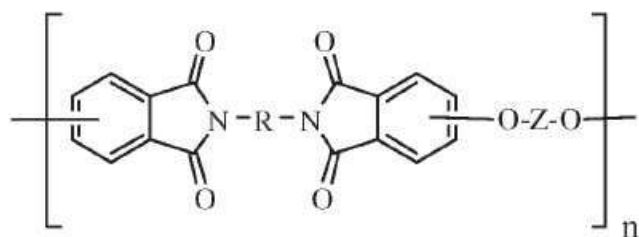
[0331] 를 포함하고,

[0332] 상기 화학식에서, 각각의 R은 하기 화학식의 2가 기이고,



[0333]

[0334] Q<sup>1</sup>은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고, 추가로, 상기 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이고,



[0335]

[0336] 상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 위에서 정의된 바와 같으며, -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 존재한다.

[0337] 구현예 20은 구현예 21의 방법이며, 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 제1 부분은 비스(할로포탈 이미드) 조성물과 반응하여 제1 분자량을 갖는 제1 폴리에테르이미드를 형성하고; 상기 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 제2 부분은 상기 제1 폴리에테르이미드에 첨가되어 상기 제1 분자량보다 큰 제2 분자량을 갖는 제2 폴리에테르이미드를 형성한다.

[0338] 구현예 21은 구현예 18 내지 20 중의 하나 이상의 조성물을 포함하는 물품이다.

[0339] 구현예 22는 구현예 21의 물품으로서, 시트, 필름, 다층 시트, 다층 필름, 성형 부품, 압출 프로파일, 코팅된 부품 및 섬유로부터 선택된다.

[0340] 구현예 23은 구현예 21 및 22 중의 하나 이상의 물품이며, 상기 물품은 1 내지 5 mm의 두께를 갖는 성형 부품이

다.

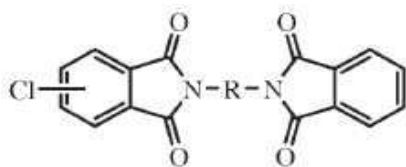
[0341] 구현예 24는 구현예 21 내지 23 중의 하나 이상의 물품이며, 반사경, 광학 렌즈, 광섬유 커넥터 및 접착제로부터 선택된다.

[0342] 구현예 25는 구현예 21 내지 24 중의 하나 이상의 물품이며, 상기 물품은 (i) 제1 표면을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 기관, (ii) 제2 표면을 갖는 금속 기관, 및 (iii) 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 기관 및 상기 금속 기관 사이에 위치한 중합체 조성물을 포함한다.

[0343] 구현예 26은 구현예 21 내지 25 중의 하나 이상의 물품의 형성 방법이며, 상기 조성물을 형상화, 압출, 블로우 성형 또는 성형하여 물품을 형성하는 단계를 포함한다.

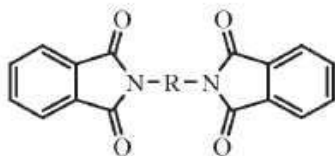
[0344] 구현예 27은 구현예 18 내지 26 중의 하나 이상의 조성물이며, 상기 폴리에테르이미드는 ASTM 648에 따라 성형 샘플에 대하여 측정되었을 때, 218℃ 이상의 열변형 온도를 가지며, 상기 폴리에테르이미드는 ASTM 648에 따라 0.455 megaPascals 스트레스 및 3.2 mm 두께에서 성형 샘플에 대하여 각각 측정되었을 때, 10 중량% 초과 4,3'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 열변형 온도보다 10℃ 이상 더 높은 열변형 온도를 가지며, 상기 폴리에테르이미드는 30℃ 내지 210℃에 걸친 동력학적 분석으로 성형 샘플에 대하여 각각 측정되었을 때, 10 중량% 초과 4,3'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 강성도보다 10% 이상 더 높은 강성도를 가지며, 상기 폴리에테르이미드는 평행판 레오메트리로 각각 측정되었을 때, 10 중량% 초과 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 비스(할로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 동일한 비보다 30% 이상 더 높은 저전단 속도 점도에 대한 고전단 속도 점도의 비를 갖는다.

[0345] 구현예 28은 구현예 18 내지 27 중의 하나 이상의 조성물이며, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은 47 중량% 초과 85 중량% 미만의 4,3'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하고, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 중량부를 기준으로, 각각 100 ppm 미만인 3,3'-비스(클로로프탈이미드), 4,3'-비스(클로로프탈이미드), 및 4,4'-비스(클로로프탈이미드), 100 ppm 미만의 하기 화학식의 클로로(비스프탈이미드)



[0346]

[0347] 100 ppm 미만의 하기 화학식의 비스프탈이미드



[0348]

[0349] 총합이 200 ppm 미만인 3,3'-비스(클로로프탈이미드), 4,3'-비스(클로로프탈이미드), 4,4'-비스(클로로프탈이미드) 및 클로로(비스프탈이미드)를 포함한다.

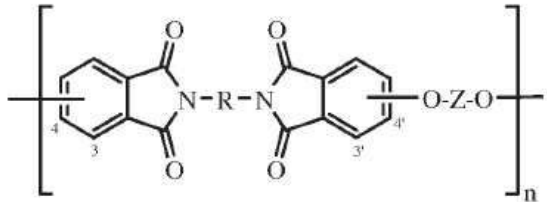
[0350] 구현예 29는 구현예 28의 조성물이며, 상기 폴리에테르이미드는 ASTM 648에 따라 성형 샘플에 대하여 측정되었을 때, 218℃ 이상의 열변형 온도를 가지며, 상기 폴리에테르이미드는 ASTM 648에 따라 0.455 megaPascals 스트레스 및 3.2 mm 두께에서 성형 샘플에 대하여 각각 측정되었을 때, 10 중량% 미만의 4,3'-비스(클로로프탈이미드) 및 27 중량% 초과 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 열변형 온도보다 10℃ 이상 더 높은 열변형 온도를 가지며, 상기 폴리에테르이미드는 30℃ 내지 210℃에 걸친 동력학적 분석으로 성형 샘플에 대하여 측정되었을 때, 10 중량% 미만의 4,3'-비스(클로로프탈이미드) 및 27 중량% 초과 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 강성도보다 10% 이상 더 높은 강성도를 가지며, 상기 폴리에테르이미드는 평행판 레오메트리로 각각 측정되었을 때, 10 중량% 미만의 4,3'-비스(클로로프탈이미드) 및 27 중량% 초과 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하는 비스(클로로프탈이미드)



미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 동일한 비보다 30% 이상 더 높은 저전단 속도 점도에 대한 고전단 속도 점도의 비를 갖는다.

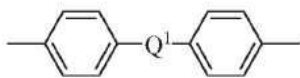
[0351] 구현예 30은 구현예 18 내지 29 중의 하나 이상의 조성물이며, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은 15 중량% 내지 85 중량% 미만의 3,3'-비스(클로로프탈이미드), 47 중량% 초과 내지 85 중량% 미만의 4,3-비스(클로로프탈이미드), 및 0 초과 내지 27 중량% 미만의 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하고, Z는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리텐이고, R은 m-페닐렌, p-페닐렌 디아릴설폰, 또는 이들의 조합이다.

[0352] 구현예 31에서, 중합체 조성물은 하기 화학식을 갖는 폴리에테르이미드를 포함한다:



[0353]

[0354] 상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하며, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,



[0355]

[0356] 상기 화학식에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 1 내지 6개의 C<sub>1-18</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이고, -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 및 4,4' 위치에 존재하고, 상기 -O-Z-O-기의 2가 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되고,

[0357] 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물의 중량을 기준으로,

[0358] 15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



[0359]

[0360] 10 중량% 초과와 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



[0361]

, 및

[0362] 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



[0363]

[0364] 를 포함하고,

[0365] 상기 화학식에서, 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고, R은 위에서 정의된 바와 같다.

[0366] 구현예 32에서, 구현예 31의 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법이 촉매 활성을 갖는 함량의 상전이 촉매 존재하에서, 하기 화학식의 디하이드록시 방향족 화합물을 비스(할로프탈이미드) 조성물과 반응시키는 단계를 포함하고,

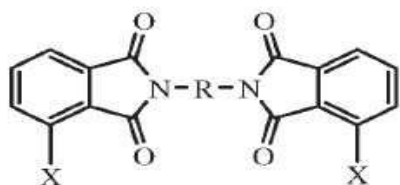


[0367]

[0368] 여기서, M은 알칼리 금속이고, Z는 1 내지 6개의 C<sub>1-8</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이고,

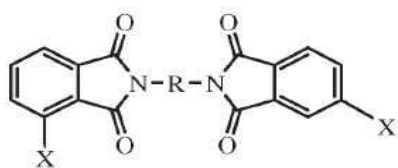
[0369] 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로,

[0370] 15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



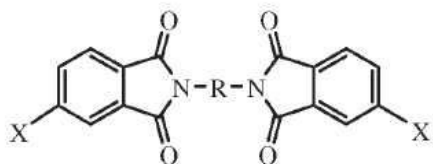
[0371]

[0372] 10 중량% 초과와 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



[0373]

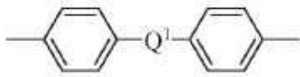
[0374] 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)



[0375]

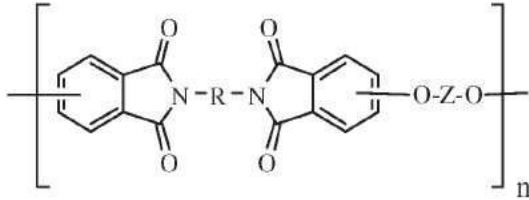
[0376] 를 포함하고,

[0377] 상기 화학식에서, 각각의 R은 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,



[0378]

[0379] 상기 화학식에서,  $Q^1$ 은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고, 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고, 추가로, 상기 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이고,



[0380]

[0381] 상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 위에서 정의된 바와 같으며, -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 존재하고, 각각의 X는 독립적으로, 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이다.

[0382] 구현예 33은 구현예 32의 방법이며, 상기 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 제1 부분은 비스(할로프탈이미드) 조성물과 반응하여 제1 분자량을 갖는 제1 폴리에테르이미드를 형성하고; 상기 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 제2 부분은 상기 제1 폴리에테르이미드에 첨가되어 상기 제1 분자량보다 큰 제2 분자량을 갖는 제2 폴리에테르이미드를 형성한다.

[0383] 구현예 34는 구현예 31 내지 33 중의 하나 이상의 조성물을 포함하는 물품이다.

[0384] 구현예 35는 구현예 34의 물품으로서, 시트, 필름, 다층 시트, 다층 필름, 성형 부품, 압출 프로파일, 코팅된 부품 및 섬유로부터 선택된다.

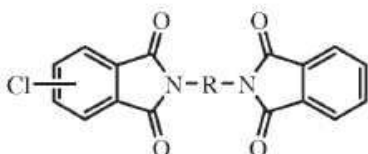
[0385] 구현예 36은 구현예 34 및 35 중의 하나 이상의 물품이고, 상기 물품은 1 내지 5 mm의 두께를 갖는 성형 부품이다.

[0386] 구현예 37는 구현예 34 내지 36 중의 하나 이상의 물품이고, 반사경, 광학 렌즈로부터 선택된다.

[0387] 구현예 38은 구현예 34 내지 37 중의 하나 이상의 물품이고, 상기 물품은 (i) 제1 표면을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 기판, (ii) 제2 표면을 갖는 금속 기판, 및 (iii) 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 기판 및 상기 금속 기판 사이에 위치한 중합체 조성물을 포함한다.

[0388] 구현예 39는 구현예 34 내지 38 중의 하나 이상의 물품의 형성 방법이고, 상기 조성물을 형상화, 압출, 블로우 성형 또는 성형하여 물품을 형성하는 단계를 포함한다.

[0389] 구현예 40은 구현예 31 내지 39 중의 하나 이상의 조성물이고, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 중량부를 기준으로, 각각 100 ppm 미만인 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 4,4'-비스(할로프탈이미드), 100 ppm 미만의 하기 화학식의 할로(비스프탈이미드)



[0390]

[0391] 100 ppm 미만의 하기 화학식의 비스프탈이미드



[0392] , 및

[0393] 2000 ppm 미만의 할라이드 이온; 및

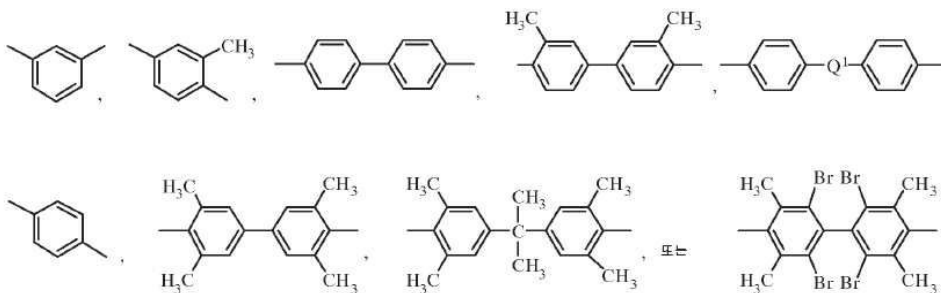
[0394] 4.7 중량% 미만인, 디하이드록시 방향족 화합물 및 비스(클로로프탈이미드)의 사이클릭 부가물을 포함한다.

[0395] 구현예 41은 구현예 31 내지 40 중의 하나 이상의 조성물이고, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은 17 중량% 초과 4,3'-비스(클로로프탈이미드) 및 15 중량% 미만의 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하고, 상기 폴리에테리미드는 ASTM 648에 따라 0.455 megaPascals 스트레스 및 3.2 mm 두께에서 성형 샘플에 대하여 각각 측정되었을 때, 10 중량% 미만의 4,3'-비스(클로로프탈이미드) 및 15 중량% 초과 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테리미드의 열변형 온도보다 10 °C 이상 더 높은 열변형 온도를 갖는다.

[0396] 구현예 42는 구현예 31 내지 41 중의 하나 이상의 조성물이고, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은 17 중량% 초과 4,3'-비스(클로로프탈이미드), 및 15 중량% 미만의 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하고, 상기 폴리에테리미드는, 30°C 내지 210°C에 걸친 동력학적 분석으로 성형 샘플에 대하여 각각 측정되었을 때, 10 중량% 미만의 4,3'-비스(클로로프탈이미드), 및 15 중량% 초과 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테리미드의 강성도보다 10% 이상 더 높은 강성도를 갖는다.

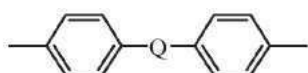
[0397] 구현예 43은 구현예 31 내지 42 중의 하나 이상의 조성물이고, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은 17 중량% 초과 4,3'-비스(클로로프탈이미드) 및 15 중량% 미만의 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하고, 상기 폴리에테리미드는, 평행판 레오메트리로 각각 측정되었을 때, 10 중량% 미만의 4,3'-비스(클로로프탈이미드) 및 15 중량% 초과 4,4'-비스(클로로프탈이미드) 중 어느 하나 또는 둘 다를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테리미드의 동일한 비보다 30% 이상 더 높은 저전단 속도 점도에 대한 고전단 속도 점도의 비를 갖는다.

[0398] 구현예 44는 구현예 31 내지 43 중의 하나 이상의 조성물이고, R은 하기 화학식의 2가 라디칼이고:



[0399]

[0400] 상기 화학식에서, Q는 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -CᵧHᵧ- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5의 정수이고; Z는 하기 화학식의 2가 기이고:



[0401]

[0402] 상기 화학식에서, Q는 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -CᵧHᵧ- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5의 정수이다.

[0403] 구현예 45는 구현예 31 내지 44 중의 하나 이상의 조성물이고, Z는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리덴이고, R은 m-페닐렌, p-페닐렌 디아릴설폰, 또는 이들의 조합이다.

[0404] 구현예 46은 구현예 31 내지 45 중의 하나 이상의 조성물이고, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은 15 중량% 내지 53 중량% 미만의 3,3'-비스(할로프탈이미드), 47 중량% 내지 85 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 0 초과 내지 27 중량% 미만의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함한다.

[0405] 구현예 47은 구현예 31 내지 46 중의 하나 이상의 조성물이고, 충격 개질제, 충전제, 강화제, 산화방지제, 열 안정화제, 광 안정화제, 자외광 흡수제, 가소제, 윤활제, 금형 이형제, 대전 방지제, 착색제, 발포제, 난연제, 적하방지제, 방사선 안정화제 및 이들의 조합으로부터 선택된 첨가제를 추가로 포함한다.

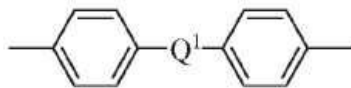
[0406] 구현예 48은 구현예 31 내지 47 중의 하나 이상의 조성물이고, 상기 첨가제는 산화방지제, 자외광 흡수제 및 금형 이형제이다.

[0407] 구현예 49에서, 중합체 조성물은 하기 화학식의 폴리에테르이미드를 포함한다:



[0408]

[0409] 상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하며, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기로부터 선택되고,

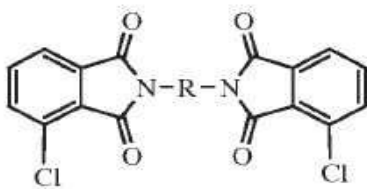


[0410]

[0411] 상기 화학식에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -C₃H₂- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 1 내지 6개의 C₁-₁₈ 알킬기, 1 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C₆-₂₄ 단일고리 또는 다중고리 모이어티이고, -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 및 4,4' 위치에 존재하고, 상기 -O-Z-O-기의 2가 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되고,

[0412] 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물의 중량을 기준으로,

[0413] 15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



[0414]

[0415] 10 중량% 초과인 하기 화학식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



[0416] , 및

[0417] 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)

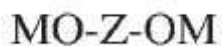


[0418]

[0419] 를 포함하고,

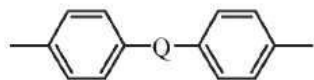
[0420] 상기 화학식에서, 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도이고, R은 위에서 정의된 바와 같다.

[0421] 구현예 50에서, 구현예 51의 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법은 촉매 활성을 갖는 함량의 상전이 촉매 존재하에서, 하기 화학식의 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염을 비스(클로로프탈이미드) 조성물과 반응시키는 단계를 포함하고,



[0422]

[0423] 상기 화학식에서, M은 알칼리 금속이고, Z는 하기 화학식의 2가 라디칼이고:

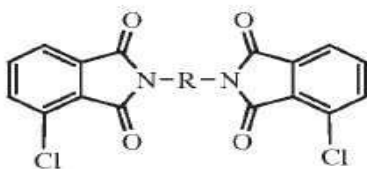


[0424]

[0425] 상기 화학식에서, Q<sup>1</sup>은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5의 정수이고,

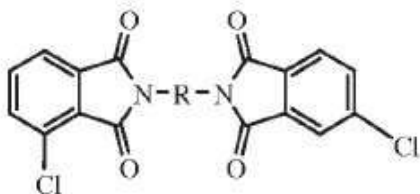
[0426] 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로,

[0427] 15 중량% 이상의 하기 화학식의 3,3'-비스(클로로프탈이미드)



[0428]

[0429] 10 중량% 초과와 하기 화학식의 4,3'-비스(클로로프탈이미드)



[0430]

, 및

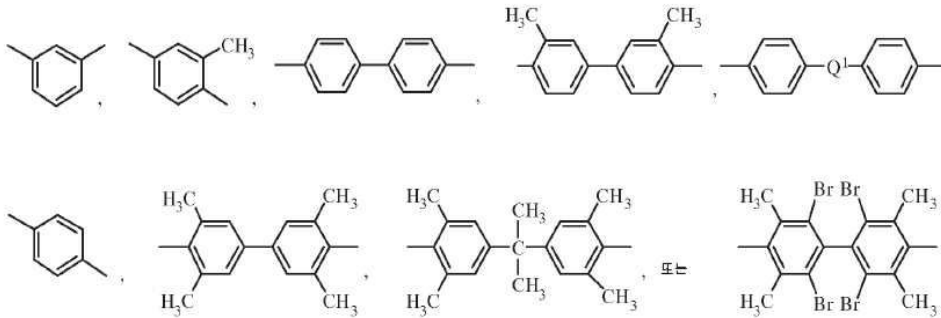
[0431] 27 중량% 미만의 하기 화학식의 4,4'-비스(클로로프탈이미드)



[0432]

[0433] 를 포함하고,

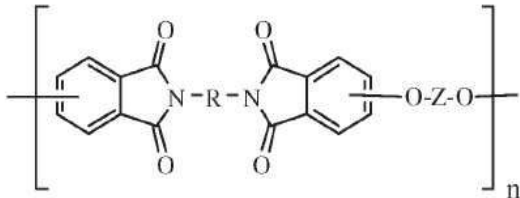
[0434] 상기 화학식에서, 각각의 R은 하기 화학식의 2가 기이고,



[0435]

[0436] 상기 화학식에서, Q<sup>1</sup>은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고,

[0437] 추가로, 상기 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이고,



[0438]

[0439] 상기 화학식에서, n은 1 초과이고, 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 각각의 Z는 동일하거나 상이하며, 위에서 정의된 바와 같으며, -O-Z-O-기 및 페닐 치환기 사이의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 존재한다.

[0440] 구현예 51은 구현예 50의 방법이고, 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 제1 부분은 비스(할로프탈이미드) 조성물과 반응하여 제1 분자량을 갖는 제1 폴리에테르이미드를 형성하고; 상기 디하이드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염의 제2 부분은 상기 제1 폴리에테르이미드에 첨가되어 상기 제1 분자량보다 큰 제2 분자량을 갖는 제2 폴리에테르이미드를 형성한다.

[0441] 구현예 52에서, 물품은 구현예 49 내지 51 중의 하나 이상의 조성물을 포함한다.

[0442] 구현예 53은 구현예 52의 물품으로서, 시트, 필름, 다층 시트, 다층 필름, 성형 부품, 압출 프로파일, 코팅된 부품 및 섬유로부터 선택된다.

[0443] 구현예 54는 구현예 52 및 53 중의 하나 이상의 물품이고, 상기 물품은 1 내지 5 mm의 두께를 갖는 성형 부품이다.

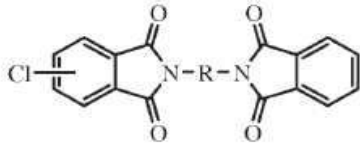
[0444] 구현예 55는 구현예 52 내지 54 중의 하나 이상의 물품이고, 반사경, 광학 렌즈, 광섬유 커넥터 및 접착제로부터 선택된다.

[0445] 구현예 56는 구현예 52 내지 55 중의 하나 이상의 물품이고, 상기 물품은 (i) 제1 표면을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 기관, (ii) 제2 표면을 갖는 금속 기관, 및 (iii) 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 기관 및 상기 금속 기관 사이에 위치한 중합체 조성물을 포함한다.



[0446] 구현예 57은 구현예 52 내지 56 중의 하나 이상의 물품의 형성 방법이고, 상기 조성물을 형상화, 압출, 블로우 성형 또는 성형하여 물품을 형성하는 단계를 포함한다.

[0447] 구현예 58은 구현예 49 내지 57 중의 하나 이상의 조성물이고, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 중량부를 기준으로, 각각 100 ppm 미만인 3,3'-비스(클로로프탈이미드), 4,3'-비스(클로로프탈이미드), 및 4,4'-비스(클로로프탈이미드), 100 ppm 미만의 하기 화학식의 클로로(비스프탈이미드)



[0448]

[0449] 100 ppm 미만의 하기 화학식의 비스프탈이미드



[0450] , 및

[0451] 2000 ppm 미만의 염화물; 및

[0452] 4.7 중량% 미만인, 디하이드록시 방향족 화합물과 비스(클로로프탈이미드)의 사이클릭 부가물을 포함한다.

[0453] 구현예 59는 구현예 49 내지 58 중의 하나 이상의 조성물이고, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은 17 중량% 초과인 4,3'-비스(클로로프탈이미드) 및 15 중량% 미만의 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하고, 상기 폴리에테르이미드는 ASTM 648에 따라 0.455 megaPascals 스트레스 및 3.2 mm 두께에서 성형 샘플에 대하여 각각 측정되었을 때, 10 중량% 미만의 4,3'-비스(클로로프탈이미드) 및 15 중량% 초과인 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 열변형 온도보다 10 °C 이상 더 높은 열변형 온도를 갖는다.

[0454] 구현예 60은 구현예 49 내지 59 중의 하나 이상의 조성물이고, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은 17 중량% 초과인 4,3'-비스(클로로프탈이미드) 및 15 중량% 미만의 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하고, 상기 폴리에테르이미드는, 30°C 내지 210°C에 걸친 동력학적 분석으로 성형 샘플에 대하여 각각 측정되었을 때, 10 중량% 미만의 4,3'-비스(클로로프탈이미드), 및 15 중량% 초과인 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 강성도보다 10% 이상 더 높은 강성도를 갖는다.

[0455] 구현예 61은 구현예 49 내지 60 중 하나 이상의 조성물이고, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은 17 중량% 초과인 4,3'-비스(클로로프탈이미드) 및 15 중량% 미만의 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함하고, 상기 폴리에테르이미드는, 평행판 레오메트리로 각각 측정되었을 때, 10 중량% 미만의 4,3'-비스(클로로프탈이미드) 및 15 중량% 초과인 4,4'-비스(클로로프탈이미드) 중 어느 하나 또는 둘 다를 포함하는 비스(클로로프탈이미드) 조성물을 사용하여 제조된 동일한 폴리에테르이미드의 동일한 비보다 30% 이상 더 높은 저전단 속도 점도에 대한 고전단 속도 점도의 비를 갖는다.

[0456] 구현예 62는 구현예 49 내지 61 중 하나 이상의 조성물이고, 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은 15 중량% 내지 53 중량% 미만의 3,3'-비스(클로로프탈이미드), 47 중량% 내지 85 중량% 미만의 4,3'-비스(클로로프탈이미드), 및 0 초과 내지 27 중량% 미만의 4,4'-비스(클로로프탈이미드)를 포함한다.

[0457] 구현예 63은 구현예 49 내지 62 중 하나 이상의 조성물이고, Z는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리텐이고, R은 m-페닐렌, p-페닐렌 디아릴설폰, 또는 이들의 조합이다.

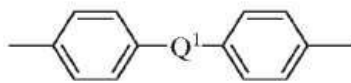


[0458] 구현예 64에서, 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이다:



[0459]

[0460] 상기 화학식에서, 상기 폴리에테르이미드 내의 -O-Z-O-기의 총 중량 퍼센트를 기준으로, 0 초과 15 몰% 미만의 -O-Z-O-기는 3,3' 위치에 존재하고, 17 몰% 초과 85 중량% 미만의 -O-Z-O-기는 3,4' 및 4',3' 위치에 존재하고, 0 초과 27 몰% 미만의 -O-Z-O-기는 4,4' 위치에 존재하고; n은 1 초과이고; 각각의 R은 독립적으로 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기이고,

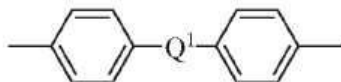


[0461]

[0462] 상기 화학식에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 및 -C₃H₂y- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고; 각각의 Z는 독립적으로 1 내지 6개의 C₁-₈ 알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C₆-₂₄ 단일고리 또는 다중고리 모이어티이다.

[0463] 구현예 65는 구현예 64의 폴리에테르이미드이고, 상기 폴리에테르이미드는 3,4' 및 4',3' 위치에 47 중량% 초과 내지 85 중량% 미만의 -O-Z-O-기를 포함한다.

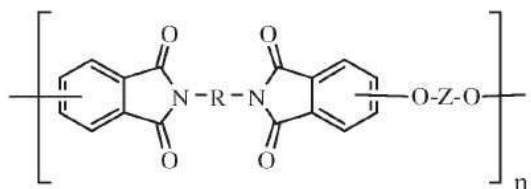
[0464] 구현예 66은 구현예 64 및 65 중의 하나 이상의 폴리에테르이미드이고, 상기 폴리에테르이미드는 3,3' 위치에 15 몰% 내지 85 몰% 미만의 -O-Z-O-기, 4,3' 및 3,4' 위치에 47 몰% 초과 85 중량% 미만의 -O-Z-O-기, 4,4' 위치에 0 초과 27 몰% 미만의 -O-Z-O-기를 포함하고; R은 하기 화학식의 2가 기이고,



[0465]

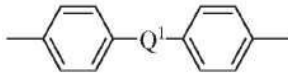
[0466] 상기 화학식에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, 또는 -C₃H₂y-이고, 여기서, y는 1 내지 5의 정수이고, Z는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리렌이고, R은 m-페닐렌, p-페닐렌, p-페닐렌 디아릴설폰, 또는 이들의 조합이다.

[0467] 구현예 67에서, 폴리에테르이미드는 하기 화학식의 것이다:



[0468]

[0469] 상기 화학식에서, 상기 폴리에테르이미드 내의 -O-Z-O-기의 총 중량 퍼센트를 기준으로, 15 몰% 이상의 -O-Z-O-기의 2가 결합이 3,3' 위치에 존재하고, 10 몰% 초과와 -O-Z-O-기가 3,4' 및 4',3' 위치에 존재하고, 27 몰% 미만의 -O-Z-O-기가 4,4' 위치에 존재하고; n은 1 초과이고; 각각의 R은 독립적으로 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기, 이들의 할로겐화 유도체, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬렌기, 또는 하기 화학식의 2가 기이고,

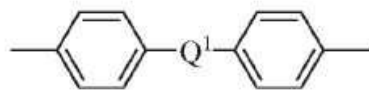


[0470]

[0471] 상기 화학식에서,  $Q^1$ 은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 및 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- 및 이들의 할로겐화 유도체로부터 선택되고, 여기서, y는 1 내지 5이고; 각각의 Z는 독립적으로 1 내지 6개의 C<sub>1-8</sub> 알킬기, 1 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C<sub>6-24</sub> 단일고리 또는 다중고리 모이어티이다.

[0472] 구현예 68는 구현예 67의 폴리에테르이미드이고, 상기 폴리에테르이미드는 4,3' 및 3,4' 위치에 17 몰% 초과 15 몰% 미만의 -O-Z-O-기, 4,4' 위치에 15 몰% 미만의 -O-Z-O-기를 포함한다.

[0473] 구현예 69는 구현예 67 및 68 중의 하나 이상의 폴리에테르이미드이고, 상기 폴리에테르이미드는 3,3' 위치에 15 몰% 내지 53 몰% 미만의 -O-Z-O-기, 4,3' 및 3,4' 위치에 47 몰% 초과 85 중량% 미만의 -O-Z-O-기, 4,4' 위치에 0 초과 27 몰% 미만의 -O-Z-O-기를 포함하고; R은 하기 화학식의 2가 기이고,



[0474]

[0475] 상기 화학식에서,  $Q^1$ 은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, 또는 -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-이고, 여기서, y는 1 내지 5의 정수이고; Z는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리렌이고, R은 m-페닐렌, p-페닐렌, p-페닐렌 디아릴설폰, 또는 이들의 조합이다.

[0476] 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.

[0477] 실시예

[0478] 실시예에서 사용된 재료들을 표 1에 열거하였다. 실시예에 열거된 양은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하는 중량 퍼센트(wt%)이다.

표 1

[0479]

재료	화학적 설명	공급원
CIPAMI 혼합물 1 64 중량% 3,3'-CIPAMI 18 중량% 4,4'-CIPAMI 18 중량% 3,4'-CIPAMI	1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
CIPAMI 혼합물 2 25 중량% 3,3'-CIPAMI, 25 중량% 4,4'-CIPAMI 50 중량% 3,4'-CIPAMI	1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
CIPAMI 혼합물 3 1 중량% 3,3'-CIPAMI 90 중량% 4,4'-CIPAMI 9 중량% 3,4'-CIPAMI,	1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
CIPAMI 혼합물 4 95 중량% 3,3'-CIPAMI 1 중량% 4,4'-CIPAMI 4 중량% 3,4'-CIPAMI	1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
mPD	메타-페닐렌 디아민	DuPont
4-CIPA	4-클로로프탈산 무수물	SABIC INNOVATIVE PLASTICS

3-CIPA	3-클로로프탈산 무수물	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	인산	Fischer
Na <sub>2</sub> BPA	디소듐 비스페놀 A	Sabic
oDCB	오르쏘-디클로로벤젠	Fischer
HEGC1	헥사에틸구아니디늄 클로라이드	Atul
SPP	소듐 페닐 포스피네이트	Fisher
NaPCP	소듐 파라-쿠밀 페놀	SABIC INNOVATIVE PLASTICS

[0480] 기술 및 절차

[0481] GPC 시험 절차

[0482] 5-10 밀리그램(mg)의 샘플을 10 밀리리터(mL)의 디클로로메탄에 용해시켜 GPC 샘플을 제조하였다. 상기 중합체 용액 3 내지 5 방울을 아세트산(1 또는 2 방울)과 함께 10 mL의 디클로로메탄 용액에 첨가하였다. 이후, 상기 샘플 용액을 여과하고 테스트를 실시하였으며, 중합체 피크를 oDCB 피크와 대조하여 분석을 수행하였다. 기기는 Waters 2695 분리 모듈이었고, 이는 Aldrich chemical사의 폴리스티렌 표준으로 검정되었다. 사이클릭 n=2 및 3의 경우는 GPC 트레이스들(traces)을 잘라내어(slicing) 상기 사이클들을 분석하였으나, 사이클릭 n=1은 별도로 적분될 수 있을 정도로 충분히 잘 분리(resolve)되었다.

[0483] 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, 및 4,4'-CIPAMI의 혼합물에 대한 제조 절차.

[0484] 마개(stopper) 및 가스 밸브가 장착된 250 mL 3구 플라스크에 3.0 g(0.0275 몰)의 mPD, 5.052 g(0.0275 몰)의 4-CIPA, 5.052 g(0.0275 몰)의 3-CIPA, 0.011 g(0.1 mmol)의 SPP, 및 60 g의 oDCB를 충전하였다. 이후, 상기 플라스크에 교반 축(stir shaft) 및 베어링(bearing), 질소 어댑터(adapter), 및 환류 콘덴서로 토핑된(topped) 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℃로 가열한 후, 200℃까지 천천히 증가시켰다. 온도를 150℃, 180℃ 및 200℃까지 증가시켰다. 20 내지 50 중량%의 고형물(대략 20 g의 oDCB)에 도달할 때까지 상기 혼합물로부터 oDCB를 제거하였다. CIPA의 랜덤 혼합물은 1:2:1의 비인 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, 및 4,4'-CIPAMI를 각각 생성한다. 더 높은 농도의 3,4'-CIPAMI는 20 중량%의 고형물이 달성되는 4,4'-CIPAMI 반응보다 더 높은 중량 퍼센트의 고형물이 달성되게 할 수 있는데, 이는 3,4'-이성질체의 용해도가 나머지 두 이성질체보다 양호하기 때문이다. 50 중량%만큼 높은 고형물이 달성되는 반응이 실험실 규모에서 달성될 수 있다. 2 내지 3 시간 후 샘플을 취하였다: 20 mL의 아세토니트릴 중 30mg(15 분 초음파 처리하고 여과). 그리고, 모노아민(모노아민은 MPD로서 디아민을 갖는 할로프탈산 무수물의 모노이미드임), 4-CIPA, 및 mPD로 검정된 HPLC 상에서 분석하였다. 분석 물질의 양이 알려지면, mPD 또는 4-CIPA를 사용하여 적절한 보정을 하였다. 3-모노아민, 4-모노아민, 3-CIPA, 및 4-CIPA가 반응의 규격 한계(specification limit) 내, 0.2 몰 퍼센트 내일 때까지 이를 반복하였다. 이후, 반응을 냉각하였고, 정적 질소 분위기에서 유지하였다.

[0485] CIPAMI 이성질체를 별도로 제조하기 위하여 유사한 절차를 사용할 수 있다.

[0486] 중합 절차

[0487] 폴리에테라이미드를 하기와 같이 제조하였다. 3,3'-CIPAMI, 3,4'-CIPAMI, 및 4,4'-CIPAMI 이성질체의 혼합물이 제조되면, 이어서 반응 용기를 7.35 g(0.0270 몰)의 염 Na<sub>2</sub>BPA가 첨가된 건조 박스로 옮겼다. 이후, 온화한 질소 스위프와 함께 상기 반응을 200℃로 가열하여 일부의 oDCB를 제거하고 결과적인 혼합물을 건조하였다. 30 내지 50 중량 퍼센트의 고형물(대략 20-40 g의 oDCB)에 도달할 때까지 상기 혼합물로부터 상기 oDCB를 추가로 제거하였다. 오버헤드가 칼 피서 분석(Karl Fischer analysis)에 의해 건조되면(50 ppm 미만), 71 mg(1 몰%)의 HEGC1을 상기 용액에 충전하였다; 30분 내에 상기 용액이 갈색을 띄게 되고, 최종적으로 90분 후 황금색 용액이 된다. 상기 혼합물을 2 시간 후 샘플링하여 Mw를 측정하였고, 상기 반응이 안정 상태를 유지할 때까지(안정 상태 = 300 amu 내에 3개의 샘플) 매 시간마다 Mw 분석을 반복하였다. Mw가 45,000 amu 미만인 경우,

Na<sub>2</sub>BPA의 보정을 수행하였다. 이후, 반응을 134 mg(중합체에 대해 1 몰%)의 농축 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(85% 수성)로 퀀칭(quenched)시켰다. 산이 첨가되면, 질소 퍼지를 첨가하여 물을 제거하였다(5분). 상기 반응을 한 시간 동안 더 가열하였다. 이후, 상기 반응을 냉각시키고 oDCB(대략 70 mL)로 10 중량%로 희석하였다. 이후, Whatman 1 마이크로미터 유리 필터 디스크를 사용하여 흡인여과기(Buchner funnel) 상에서 상기 혼합물을 여과시켰다. 이후, 상기 황금색 용액을 동일한 부피의 산성수와 함께 1 리터 분별 깔대기로 옮겨 격렬하게 흔들었다. 상기 황금색 중합체 용액이 상 분할(phase split)을 가지면, 이것을 동일한 부피의 헥산과 함께 블랜더로 옮겨 블렌딩하였다. 상기 혼합물을 여과시키고 165℃에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다.

[0488] 성질 시험을 위한 샘플 제조

[0489] 180 톤의 성형 기계에서 대략 360℃ 내지 380℃의 용융 온도 설정 및 150℃의 금형 온도 설정으로 시험 부품을 사출 성형하였다. 상기 펠릿을 사출 성형 전에 강제 공기 순환되는 오븐에서 3 내지 4 시간 동안 120℃에서 건조시켰다.

[0490] 시험 절차

[0491] 제조된 샘플들을 하기와 같이 시험하였다.

[0492] ASTM법 D648을 사용하여 5 x 0.5 x 0.125 인치(127 x 12.7 x 3.2 mm) 크기를 갖는 세개의 바에 대하여 열변형 온도(HDT)를 시험하였다.

[0493] 20℃/분의 가열 속도에서 10 mg의 샘플에 대하여 유리 전이 온도(Tg)를 측정하였다.

[0494] 비카트(Vicat)를 ASTM D1525 표준에 따라 측정하였다.

[0495] DMA를 하기 절차에 따라 측정하였다. 펠름 샘플을 그립(grip) 위에 얹고, 1 Hz 진동수의 인장 모드하에서 질소 분위기에서 2℃/분 가열 속도로 시험을 수행하였다. 저장 탄성률(storage modulus)을 온도의 함수로서 기록하였다.

[0496] 잔여물 시험 절차

[0497] CIPAMI 및 PAMI의 잔여량을 중합체로부터의 분별된 하층액(fractionated low)으로부터 HPLC 분석으로 분석하였다. 분별된 하층액은 1g의 PEI를 메틸렌 클로라이드에 용해하여 제조하였다. 이후, 5 mL의 아세토니트릴을 PEI 용액에 첨가한 후, 그 결과물을 0.6 마이크로미터 필터로 여과하였다. PAMI 및 CIPAMI 이성질체로 검정된 Waters 2695 분리 모듈 HPLC 장치에서 LC로 상기 여과된 액체를 분석하였다.

[0498] 레올로지 시험 절차

[0499] 실시예 4의 점도 데이터를 평행판 레오메트리를 사용하여 측정하였으며, 1 rad/s 내지 100 rad/sec에서의 점도의 비를 350℃에서 측정하였다. 이러한 점도 비는 전단 박화(thinning) 또는 개선된 흐름 특성의 정도를 제공한다. 상기 점도 비가 높을수록 전단 박화 및 이에 따라 개선된 흐름이 높아진다.

[0500] 실시예 1-4

[0501] 실시예 1-4의 목적은 25 중량% 미만의 3,4'-클로로 PAMI를 함유하는 CIPAMI 혼합물로부터 제조된 PEI와 비교하여, 25 중량% 초과 3,4'-CIPAMI를 함유하는 CIPAMI 이성질체 혼합물의 폴리에테르이미드(PEI)를 제조하기 위한 사용 효과를 평가하는 것이었다. 50% 이상의 3-CIPA를 사용하여 CIPAMI 혼합물들을 각각 제조하였다.

[0502] 따라서, 표 2에 나타난 CIPAMI 조성물을 사용하여 상술한 절차에 따라 실시예 1-4의 PEI를 제조하였다.

[0503] 상기 제조된 중합체는 55,000 원자 질량 단위(amu)의 중량 평균 분자량(폴리스티렌 표준을 검정에 사용함)을 목표로 하였다. 표 2는 GPC로 측정된 실시예 1-4의 PEI의 분자량의 요약을 보여준다.

[0504] 또한, 상술한 방법을 사용하여, Tg, HDT, 비카트, 강성도(저장 탄성률로 표시됨) 및 흐름(레올로지 비로 표시됨) 중 하나 이상에 대하여 취득된 PEI를 시험하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0505]

이성질체(중량%)	실시예 1	실시예 2	실시예 3 (비교예)	실시예 4 (비교예)
3,3'-CIPAMI	64	24	1	95
3,4'-CIPAMI	18	50	9	4
4,4'-CIPAMI	18	26	90	1
성질				
Mw	55481	54027	55000	51902
Mn	19886	19837	24000	16955
다분산 지수 (PDI)	2.79	2.72	2.40	3.06
Tg (°C)	230	229	219	232
HDT (°C) (0.44 MPa)	222	218	207	223
HDT (°C) (1.8 MPa)	NA	202	192	NA
비카트 (°C)	229	226	216	231
잔여 CIPAMI (중량%)	300	190	550	450
사이클릭 n=1 (중량%)	4.7	1.2	0.1	15.75
레올로지 비	3	3	2	3
저장 탄성률 (MPa) @:				
30°C	2666	2159	1916	-
40°C	2639	2137	1888	-
50°C	2600	2097	1845	-
60°C	2561	2059	1802	-
70°C	2525	2028	1762	-
80°C	2489	2001	1723	-
90°C	2450	1971	1675	-
100°C	2390	1926	1610	-
110°C	2282	1849	1435	-

[0506] 표 2에서 볼 수 있듯이, 4개의 실시예의 분자량이 유사하였다. 3,3'-CIPAMI 풍부 중합체의 PDI가 비교예 3보다 높았으며, 이는 사이클릭 n=1 생성물(하나의 BPA와 3,3'-CIPAMI의 부가물)이 3,3'-CIPAMI의 높은 농도로 인해 상대적으로 높기 때문이다.

[0507] 실시예 1의 PEI는 230°C의 Tg, 222°C 이상의 HDT, 및 229°C의 비카트를 가졌다.

[0508] 실시예 2의 PEI는 229°C 이상의 Tg, 218°C 이상의 HDT, 및 226°C의 비카트를 가졌다.

[0509] 비교예 3의 PEI는 219°C 이상의 Tg, 207°C 이상의 HDT, 및 216°C의 비카트를 가졌다. 실시예 1 및 2의 PEI를 비교하면, 실시예 3의 Tg가 10°C 이상 낮고, HDT가 11°C 이상 낮고, 비카트가 10°C 이상 낮다. 따라서, 2 중량% 미만의 3,3'-CIPAMI 및 10 중량% 미만의 3,4'-CIPAMI를 함유하는 CIPAMI 혼합물로부터 제조된 PEI는 219°C 미만의 Tg, 218°C 미만의 HDT, 및 216°C 미만의 비카트를 갖는다.

[0510] 비교예 4의 PEI는 232°C의 Tg, 223°C 이상의 HDT, 및 231°C의 비카트를 가졌다. 따라서, 90 중량% 초과 3,3'-CIPAMI 및 10 중량% 미만의 3,4'-CIPAMI를 함유하는 CIPAMI 혼합물로부터 제조된 PEI는 232°C의 Tg, 229°C 이상의 HDT, 및 230°C 이상의 비카트를 가질 수 있다.

[0511] 이러한 결과는 PEI가 15 중량% 이상의 3,3'-CIPAMI, 15 중량% 이상의 3,4'-CIPAMI, 및 최대 27 중량%인 4,4'-CIPAMI를 함유하는 CIPAMI 혼합물로부터 제조되는 경우, 취득된 PEI는 230°C 이상의 Tg 및 222°C 이상의 HDT를 갖는다는 것을 보여준다. 대안적으로, 15 중량% 이상의 3,3'-CIPAMI 및 15-85 중량%의 3,4'-CIPAMI를 함유하는 CIPAMI 혼합물로부터 제조된 PEI는 229°C 이상의 Tg 및 218°C 이상의 HDT를 갖는다.

[0512] 이러한 결과는 실시예 1 및 2가 각각 30 내지 110°C의 범위에 걸쳐 비교예 3보다 높은 강성도를 갖는다는 것을 추가로 보여준다. 따라서, 15 중량% 이상의 3,3'-CIPAMI, 15 중량% 이상의 3,4'-CIPAMI, 및 최대 27 중량%인 4,4'-CIPAMI를 함유하는 CIPAMI 혼합물로부터 제조된 PEI는 10 중량% 미만의 3,4'-클로로PAMI를 갖는 CIPAMI

혼합물, 또는 10 중량% 미만의 3,4'-CIPAMI 및 90 중량% 이상의 4,4'-CIPAMI를 갖는 CIPAMI 혼합물로부터 제조된 샘플에 비해, 30℃ 내지 110℃ 범위의 온도에서 10% 이상 더 높은 강성도를 유지한다.

[0513] 추가로, 실시예 1 및 2의 PEI는 3의 레올로지 비(흐름)를 가졌고, 반면에, 10 중량% 미만의 3,4'-CIPAMI를 갖는 CIPAMI 혼합물로부터 제조된 비교예 3의 PEI는 2의 레올로지 비를 갖는다. 따라서, 15 중량% 이상의 3,3'-CIPAMI, 17-75 중량%의 3,4'-CIPAMI, 및 0 초과 27 중량% 미만의 4,4'-CIPAMI를 함유하는 CIPAMI 혼합물로부터 제조된 PEI는 10 중량% 미만의 3,4'-CIPAMI를 함유하는 CIPAMI 혼합물로부터 제조된 PEI 또는 10 중량% 미만의 3,4'-CIPAMI 및 90 중량% 이상의 4,4'-CIPAMI를 함유하는 CIIPAMI 혼합물로부터 제조된 PEI보다 30 중량% 이상 더 높은 흐름을 갖는다.

[0514] 또한, 표 2의 결과는 15 중량% 이상의 3,3'-CIPAMI, 17-85 중량%의 3,4'-CIPAMI로부터 제조된 실시예 1 및 2의 PEI는 400 ppm 미만의 총 잔여 Cl-PAMI 및 5 중량% 미만의 사이클릭 n=1을 갖는다. 15 중량% 이상의 3,3'-CIPAMI 및 47-85 중량%의 3,4'-CIPAMI로부터 제조된 실시예 2의 PEI는 200 ppm 미만의 총 잔여 Cl-PAMI를 가지며, 사이클릭 n=1 부산물은 상기 중합체의 총 중량을 기준으로, 1.3 중량% 미만이다. 비교예 4는 450 ppm 이상의 총 CIPAMI 수준 및 15.75 중량%의 사이클릭 n=1 수준을 갖는다. 따라서, 실시예 1 및 2의 Tg, HDT, 비카트, 및 레올로지가 비교예 4와 매우 유사하다. 실시예 1 및 2가 상당히 낮은 잔여 Cl-PAMI 및 사이클릭 n=1을 갖는다.

[0515] 요약하면, 실시예 1 및 2는 218℃ 이상의 증가된 HDT를 실증하였으며, 비교예 3에 비해 10% 이상의 증가된 강성도, 및 증가된 흐름을 가졌다. 또한, 실시예 1 및 2는 비교예 4와 비교할 때, 상당히 낮은 전체 잔여 CIPAMI 수준 및 사이클릭 n=1을 가졌다.

[0516] 실시예 5

[0517] 실시예 5의 목적은 PEI의 사이클릭 부산물 함량에 대한 3,4'-CIPAMI 비의 증가량의 효과를 관찰하는 것이었다. 표 3에 나타난 것과 같이 중량%의 CIPAMI 이성질체를 사용하였으며, mPD와 함께 3-CIPA 및 4-CIPA(50:50 비)의 연속 첨가가 수행되었다는 점을 제외하고는, 실시예 1-4의 절차를 따랐다.

[0518] 상술한 방법을 사용하여, Tg, 잔여 CIPAMI 및 사이클릭, 및 레올로지 비에 대하여 수득된 PEI를 시험하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0519]

이성질체(중량%)	실시예 5
3,3'-CIPAMI	16
3,4'-CIPAMI	68
4,4'-CIPAMI	16
성질	
Tg (°C)	229
잔여 CIPAMI (중량%)	155
사이클릭 n=1 (중량%)	0.9
레올로지 비(점도비)	3.0

[0520] 사이클릭 n=1은 3,3'-CIPAMI 및 BPA 모이어티로부터 생성된다. 배합물에 사용된 주어진 양의 3-CIPA에 대해 3,3'-CIPAMI 농도를 감소하거나 3,4'-CIPAMI 농도를 최대화하는 것이 바람직하다. 50:50 비의 3 및 4-CIPA가 mPD와 함께 원 포트 반응(one-pot reaction)에 첨가되는 경우, 예상된 통계적 결과가 거의 관찰된다. 즉, 25 중량%의 3,3'-CIPAMI가 관찰된다. 연속 첨가가 mPD와 함께 3-CIPA 및 4-CIPA(50:50비)로 수행되면, 3,3'-CIPAMI의 농도는 68 중량%의 3,4'-CIPAMI 농도와 16 중량%의 4,4'-CIPAMI와 함께 16 중량%로 감소될 수 있다 (3,4'-CIPAMI 농도를 증가시킴). 16 중량%의 3,3'-CIPAMI의 감소는 표 3에서 나타나는 바와 같이, 1.2 중량%의 사이클릭 n=1을 갖는 실시예 2와 비교해 볼 때, 0.9 중량%의 사이클릭 n=1을 갖는 생성물을 야기한다.

[0521] 이 결과는 PEI가 47 중량% 초과이나 85 중량% 미만인 3,4'-CIPAMI 및 15 중량% 이상인 3,3'-CIPAMI를 함유하는 혼합물로 제조되는 경우, 수득된 PEI는 229℃ 이상의 Tg 및 3의 레올로지 비(흐름)를 가졌다는 것을 추가로 보여준다.



[0522] 추가로, 47 중량% 초과이나 85 중량% 미만인 3,4'-CIPAMI 및 15 중량% 이상의 3,3'-CIPAMI를 함유하는 혼합물로 제조된 PEI는 200 ppm 미만의 총 Cl-PAMI를 갖는다. 사이클릭 n=1 부산물은 실시예 2와 비교해볼 때, 중합체의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 미만이다. 이러한 결과는 3,4'-CIPAMI의 양의 증가가 사이클릭 부산물의 양을 낮추는 것을 시사한다.

[0523] 실시예 6-9

[0524] 실시예 6-9의 목적은 사이클릭 함량에 대한 반응에서의 고형물 퍼센트의 효과를 관찰하는 것이었다. 폴리에테리미드를 표 3에 나타난 CIPAMI 조성물을 사용하여 상술한 절차에 따라 제조하였다.

[0525] 사이클릭 n=1, 2 및 3 대 상술한 방법에 따른 반응의 고형물 중량 퍼센트에 대하여 수득된 PEI들을 시험하였다. 그 결과를 비교예 4의 데이터와 함께 표 4에 나타내었다.

표 4

[0526]	실시예	3,4'-CIPAMI (중량%)	3,3'-CIPAMI (중량%)	4,4'-CIPAMI (중량%)	고형물 (중량%)	사이클릭 n=2,3 (중량%)	사이클릭 n=1 (중량%)
	6	50	24	26	12	2.07	2.87
	7	50	24	26	27	0.93	1.52
	8	50	24	26	34	0.79	1.18
	9	50	24	26	38	0.6	1.01
	비교예 4	4	95	1	28*	1.5	15.70

[0527] \*는 달성가능한 고형물의 최대 중량%를 의미한다.

[0528] 중합체에서 사이클릭 수준, 특히 사이클릭 n=1을 감소시키기 위해, 중합 반응의 고형물 중량 퍼센트를 30 중량%에서 50 중량%로 증가시켰다. 실시예 4에서, 고형물의 최대 함량은 반응기에서의 비효율적인 혼합으로 인해(반응 매질이 너무 걸쭉해짐) 28 중량%에 불과하지만, 3,4'-CIPAMI의 농도가 45 내지 70 중량%로 증가함에 따라(실시예 6-9), 반응의 고형물 중량 퍼센트가 50 중량%까지 증가할 수 있다. 50:50 비의 4 및 3-CIPA로 제조된 중합체는 12 중량% 고형물로 실시되었고, 사이클릭 n=1에 대해 2.9 중량% 및 사이클릭 n=2 및 3에 대해 2.1 중량%의 사이클릭 수준을 가졌다. 다른 쪽 극단으로는, 50:50 비의 4 및 3-CIPA로의 반응은 38 중량% 고형물로 실시되었고, 사이클릭 n=1에 대해 1.01 중량% 및 사이클릭 n=2 및 3에 대해 0.5 중량%의 사이클릭 수준을 가졌다.

[0529] 이 결과는 PEI가 47 중량% 초과이나 85 중량% 미만인 3,4'-CIPAMI 및 15 중량% 이상의 3,3'-CIPAMI를 함유하는 혼합물로 제조되는 경우, 상기 PEI는 단지 대략 30 중량%의 고형물 중량 퍼센트를 달성할 수 있는 실시예 3 및 4에 비해, 중합 반응에 대하여 더 높은 고형물 중량 퍼센트(38 중량%)를 달성할 수 있다는 것을 보여준다. 38 중량%로의 고형물 중량 퍼센트 증가는 상기 중합체의 총 중량을 기준으로, 1.52에서 1.03 중량%로 사이클릭 n=1 부산물을 감소시킨다. 추가로, 수득된 PEI는 실시예 2와 동일한 Tg, HDT, 비카트, 레올로지 비 및 CIPAMI 잔여물의 증가를 갖는다.

[0530] 실시예 10-13

[0531] 실시예 10-13의 목적은 사이클릭 함량에 대한 반응의 고형물 퍼센트의 효과를 관찰하는 것이었다.

[0532] 표 5에서 나타난 바와 같이 하기 CIPAMI 이성질체 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-4의 절차를 따랐다. 사이클릭 n=1, 2 및 3 대 상술한 방법에 따라 반응의 고형물 중량 퍼센트에 대하여 수득된 PEI를 시험하였다. 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

실시에	3,4'-CIPAMI (중량%)	3,3'-CIPAMI (중량%)	4,4'-CIPAMI (중량%)	고형물 (중량%)	사이클릭 n=2 및 3 (중량%)	사이클릭 n=1 (중량%)
10	64	18	18	25	1.5	5.9
11	64	18	18	28	1.4	5.4
12	64	18	18	32	1.3	4.9
13	64	18	18	38*	0.98	4.2
비교예 4	4	95	1	28*	1.5	15.70

\*는 달성가능한 고형물의 최대 중량%를 의미한다.

중합체에서 사이클릭 수준, 특히 사이클릭 n=1을 감소시키기 위해, 중합 반응의 고형물 중량 퍼센트를 30 중량%에서 40 중량%로 증가시켰다. 실시예 4에서, 고형물의 최대 중량 퍼센트는 반응기에서의 비효율적인 혼합으로 인해(반응 매질이 너무 걸쭉해짐), 단지 28 중량%이나, 3,4'-CIPAMI의 농도가 18 중량%로 증가함에 따라(실시예 10-13), 고형물의 최대 중량 퍼센트는 38 중량%까지 증가할 수 있다.

25:75 비인 4-CIPA:3-CIPA로 제조된 PEI는 25 중량% 고형물로 실시되었고, 사이클릭 n=1에 대해 5.9 중량% 및 사이클릭 n=2 및 3에 대해 1.5 중량%의 사이클릭 수준을 가졌다. 다른 쪽 극단으로는, 25:75 비인 4-CIPA:3-CIPA로 제조된 PEI는 38 중량% 고형물로 실시되었고, 사이클릭 n=1에 대해 4.2 중량% 및 사이클릭 n=2 및 3에 대해 0.98 중량%의 사이클릭 수준을 가졌다.

이 결과는 PEI가 18 중량% 초과이나 85 중량% 미만인 3,4'-CIPAMI 및 15 중량% 이상의 3,3'-CIPAMI를 함유하는 혼합물로 제조되는 경우, 상기 PEI는, 단지 최대 약 30 중량%의 고형물을 달성할 수 있는 실시예 3 및 4에 비해, 중합 반응에 대해 더 높은 고형물의 중량 퍼센트(38 중량%)를 달성할 수 있다는 것을 보여준다. 상기 증가된 고형물은 상기 중합체의 총 중량을 기준으로, 5.4에서 4.2 중량%로 사이클릭 n=1 부산물을 감소시킨다. 추가로, 수득된 PEI는 실시예 1과 동일한 Tg, HDT, 레올로지 비 및 CIPAMI 잔여물의 증가를 갖는다.

실시예 14-15

실시예 14-15의 목적은 중합 반응에의 Na<sub>2</sub>BPA 첨가 횟수의 효과를 관찰하는 것이었다. 표 6에서 나타난 바와 같이 하기 CIPAMI 이성질체 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2의 절차를 따랐다.

사이클릭 n=1, 2 및 3 대 상술한 방법에 따른 반응의 고형물 중량 퍼센트에 대하여 수득된 PEI를 시험하였다. 표 6은 그 결과를 보여준다.

표 6

실시에	3,4'-CIPAMI (중량%)	3,3'-CIPAMI (중량%)	4,4'-CIPAMI (중량%)	염 보정 횟수	사이클릭 n=2,3 (중량%)	사이클릭 n=1 (중량%)
14	50	24	26	3	0.48	0.55
15	50	24	26	0	0.88	1.12

사이클릭 n=1은 저분자량을 목표로 하고, 이후, Na<sub>2</sub>BPA의 2회 이상의 보정을 수행함으로써 추가로 감소될 수 있다. 상기 중합 반응이 38 중량% 고형물에서 수행되는 경우, 사이클릭 n=1은 대략 1.1 중량%이고, 3회 첨가를 수행하여 정확한 Mw로 조정하는 경우, 사이클릭 n=1은 0.6 중량%로 추가로 감소되는 반면, 사이클릭 n=2,3은 감소하지 않는다(GPC로 측정되었을 때).

이 결과는 PEI가 중합 반응에 대해 38 중량% 고형물과 함께 47 중량% 초과이나 85 중량% 미만인 3,4'-CIPAMI 및 15 중량% 이상의 3,3'-CIPAMI를 함유하는 화합물로 제조되는 경우, 모든 Na<sub>2</sub>BPA를 한꺼번에 첨가하는 경우에 비해 다중 Na<sub>2</sub>BPA 첨가 회수를 사용함으로써 더 낮은 사이클릭 n=1을 달성할 수 있다. Na<sub>2</sub>BPA 첨가 회수의 증가는 상기 중합체의 총 중량을 기준으로, 사이클릭 n=1 부산물을 1.22에서 0.55 중량%로 감소시킨다. 추가로, 수득



된 PEI는 실시예 2와 동일한 Tg, HDT, 레올로지 비 및 CIPAMI 잔여물의 증가를 갖는다.

[0544] 실시예 16-18

[0545] 실시예 16-18의 목적은 중합 반응에서 NaPCP를 사용하는 효과를 관찰하는 것이었다. 표 7에 기재된 것과 같이 하기 CIPAMI 이성질체 중량%를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2의 절차에 따랐다.

[0546] 사이클릭 n=1 및 n=2,3 대 상술한 방법에 따른 반응으로의 NaPCP의 첨가 방법에 대하여 수득된 PEI를 시험하였다. 또한, 잔여 염화물 대 상술한 방법에 따른 반응으로의 NaPCP의 첨가 방법에 대하여 수득된 PEI를 시험하였다. 표 7에 그 결과를 보여준다.

표 7

[0547]

실시예	3,4 CIPAMI (중량%)	3,3'-CIPAMI (중량%)	4,4'-CIPAMI (중량%)	Na <sub>2</sub> PCP의 첨가 모드	사이클릭 n=2,3 (중량%)	사이클릭 n=1 (중량%)	잔여 Cl (ppm)
16	50	24	26	선	0.92	1.12	1700
17	50	24	26	후	0.58	0.51	920
18	50	24	26	없음	0.9	1.22	2500
1				없음	1.45	NA	2000

[0548] 놀랍게도, 중합 반응(20 g, 0.0457몰의 CIPAMI, 및 12.25g, 0.0450 몰의 Na<sub>2</sub>BPA)에서, 모노-페녹사이드(0.419 g, 1.77몰) 선첨가가 사이클릭 n=1 수준에 거의 영향을 주지 않았다(사이클릭 n=1 = 1.12); 반면에, 반응에서 모노-페녹사이드(0.524 g, 2.21 mmol)의 후첨가(반응이 안정 상태가 되자마자)는 0.55 중량%의 사이클릭 n=1 수준을 낳았다. 또한, 잔여 CIPAMI 및 염화물 함량은 NaPCP가 없는 비교예에 비해 감소되며, NaPCP의 후첨가로 훨씬 더 감소된다.

[0549] 이 결과는 PEI가 38 중량% 고형물과 함께 47 중량% 초과이나 85 중량% 미만인 3,4'-CIPAMI 및 15 중량% 이상의 3,3'-CIPAMI를 함유하는 혼합물로 제조된 경우, 더 낮은 사이클릭 n=1가 상기 중합 반응에 NaPCP를 후첨가 함으로써 달성된다는 것을 보여준다. 또한, 중합체에서 총 염화물 수준은 NaPCP의 사용으로 감소되고, NaPCP의 후첨가로 훨씬 더 감소된다.

[0550] 실시예 19

[0551] 실시예 2의 성질을 갖는 PEI로 75 톤의 스미토모 사출 성형 기계를 사용하여 프로젝터 반사경 물품을 성형하였다. 온도 설정은 670-710F 사이이고, 14500 psi 내지 17500 psi의 범위인 사출 압력을 사용한다. 상기 물품의 크기는 대략 64 mm 높이 및 100 mm 폭이고 3 내지 4 mm의 벽 두께를 갖는다.

[0552] 상기 물품은 그 부분의 사출 성형 동안 질적으로 양호한 표면 미학을 가지며, 스플레이(splay)가 없고, 크랙(cracking)이 없다. 상기 물품은 알루미늄으로 직접 금속화(metallized)될 수 있으며, 상기 물품이 금속화되는 경우, 상기 물품은 90% 이상의 반사율을 나타낸다.

[0553] 실시예 20

[0554] 실시예 2의 성질을 갖는 PEI로 75 톤의 스미토모 사출 성형 기계를 사용하여 프로젝터 반사경 물품을 성형하였다. 온도 설정은 670-710F 사이이고, 14500 psi 내지 17500 psi의 범위인 사출 압력을 사용한다. 물품의 크기는 대략 64 mm 높이 및 100 mm 폭이고 3 내지 4 mm의 벽 두께를 갖는다.

[0555] 물품은 질적으로 열악한 표면 미학을 가지며, 특히, 상기 물품의 표면은 스플레이(splaying)을 나타낸다. 상기 물품은, 알루미늄으로 금속화되는 경우, 열악한 반사 특성, 특히 90% 미만의 반사 특성을 나타낸다.

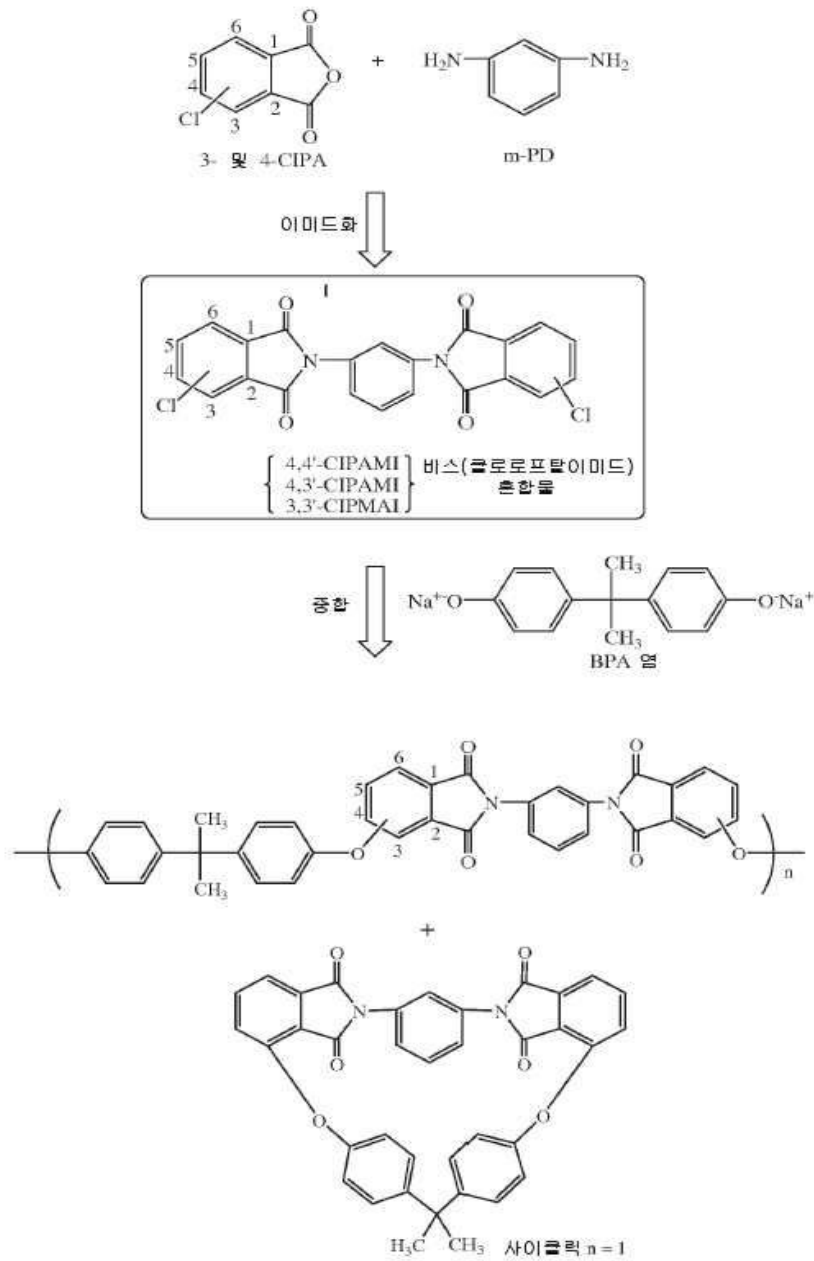
[0556] 본 명세서에서 인용된 모든 특허 및 문헌은 인용에 의하여 본 명세서에 통합된다.

[0557] 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.

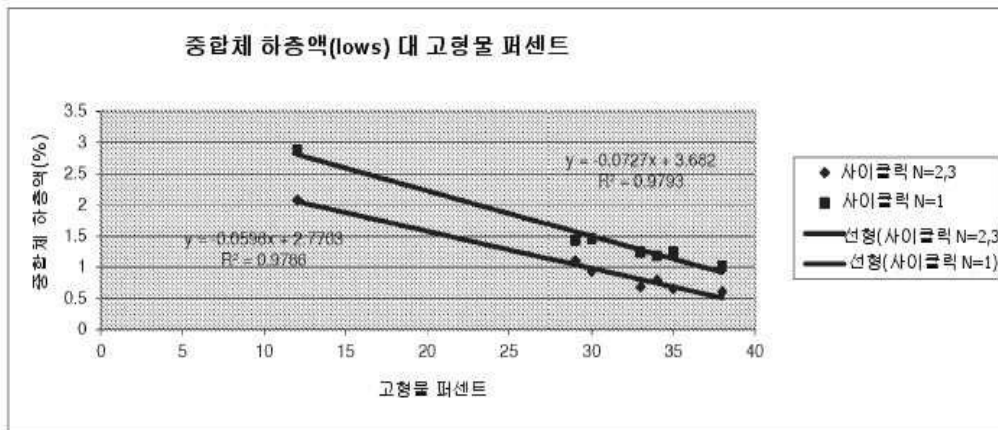
[0558] 삭제

## 도면

### 도면1



도면2



도면3

