



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2010-0100863  
 (43) 공개일자 2010년09월15일

(51) Int. Cl.  
*C08G 65/40* (2006.01) *B01J 19/10* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-7012761  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년11월11일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2010년06월10일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/065273  
 (87) 국제공개번호 WO 2009/062923  
 국제공개일자 2009년05월22일  
 (30) 우선권주장  
 07120546.2 2007년11월13일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
**바스프 에스이**  
 독일 데-67056 루트비샤펜  
 (72) 발명자  
**베버, 마르틴**  
 독일 67487 마이카머 디에테스펠더스트라쎄 26  
**바르첼한, 볼커**  
 독일 67273 바이젠하임 슈트티를러 링 32  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**양영준, 위혜숙**

전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 폴리아릴 에테르의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리아릴 에테르의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 출발 물질로서의 단량체 단위의 중축합 및 동시적인 마이크로파의 조사에 의해 특징화된다. 본 발명은 개선된 색 특성을 나타내는 열가소성 성형 물질의 제조를 가능케 한다.

(72) 발명자

**엘-토우파일리, 파이잘-알리**

독일 67063 루드빅샤펜 안 데르 프로술라헤 19

**그라이너, 안드레아스**

독일 35287 아핀부르크 스토크비에센베르크 9

**스탄게, 하이너**

독일 41464 네우스 킬만스트라쎄 3

**아그라왈, 시마**

독일 35039 마르부르크 수데텐스트라쎄 62

---

**특허청구의 범위**

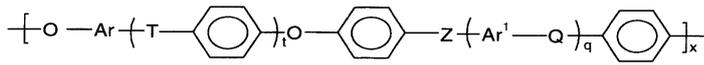
**청구항 1**

마이크로파 조사를 사용하여 단량체 구성 요소의 중축합을 수행하는 폴리아릴 에테르의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 제조된 폴리아릴 에테르가 하기 화학식 (I)의 반복 단위로 이루어지는 방법.

<화학식 I>



상기 식에서,

x는 0.5 또는 1이고,

t 및 q는 각각 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

Q, T, Y 및 Z는 각각 서로 독립적으로 화학 결합, 또는 -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, S=O, C=O, -N=N-, -R<sup>a</sup>C=CR<sup>b</sup>- 및 -CR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>- 중으로부터 선택되는 기이며,

여기서, R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 각각 서로 독립적으로 수소 원자 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알킬기이고,

R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알콕시 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴기 (여기서 R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 독립적으로 플루오르 및/또는 염소 원자에 의해 임의로 치환됨)이거나 또는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬기 (하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬기에 의해 임의로 치환됨)를 형성할 수 있되,

단, T, Q 및 Z 중 적어도 하나는 -SO<sub>2</sub>- 또는 C=O이고, t 및 q가 각각 0일 때 Z는 -SO<sub>2</sub>- 또는 C=O이고,

Ar, Ar<sup>1</sup>은 각각 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알콕시기 또는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환되는 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴렌기이다.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 제조된 폴리아릴 에테르가

x가 0.5 또는 1이고,

t 및 q는 각각 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

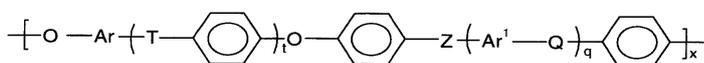
Q, T, Y 및 Z는 각각 서로 독립적으로 화학 결합, 또는 -O-, -SO<sub>2</sub>-, C=O 중으로부터 선택되는 기이되,

단, T, Q 및 Z 중 적어도 하나는 -SO<sub>2</sub>- 또는 C=O이고, t 및 q가 각각 0일 때 Z는 -SO<sub>2</sub>- 또는 C=O이고,

Ar, Ar<sup>1</sup>은 각각 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알콕시기 또는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-아릴렌기인

하기 화학식 (I)의 반복 단위로 이루어지는 방법.

<화학식 I>

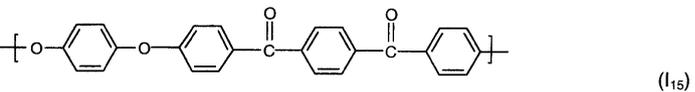
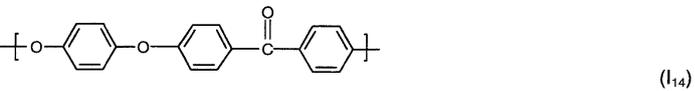
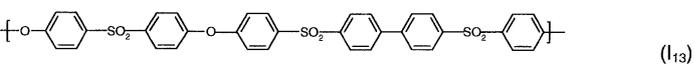
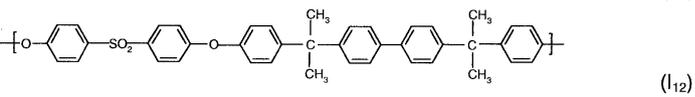
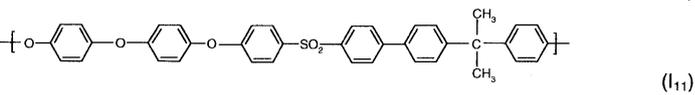
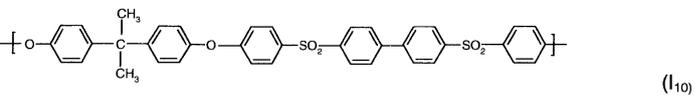
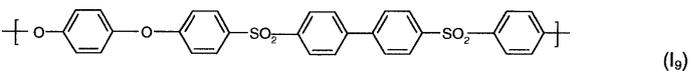
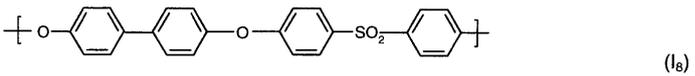
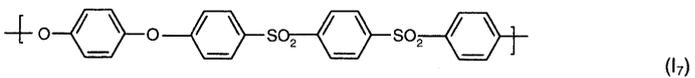
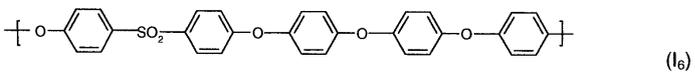
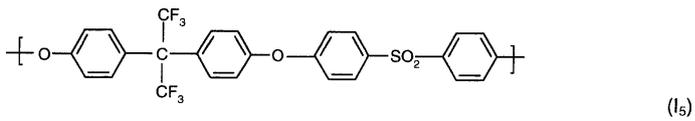
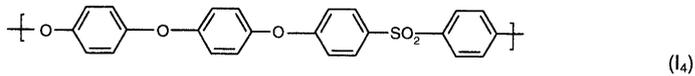
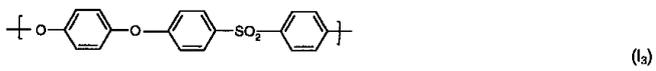
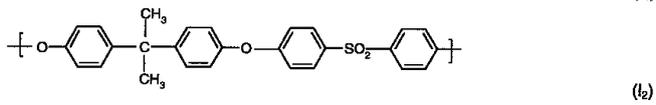


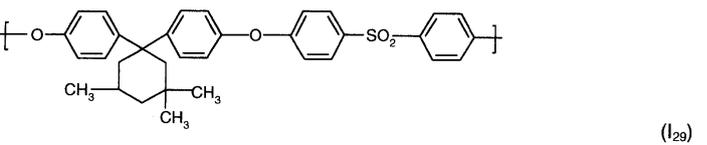
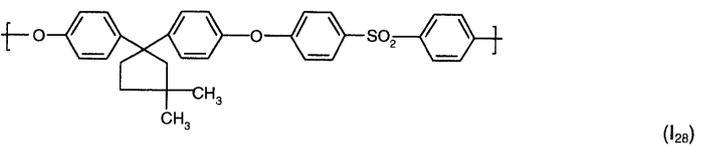
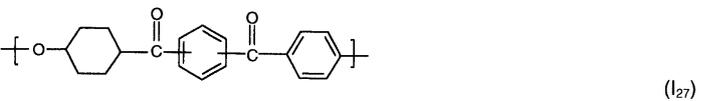
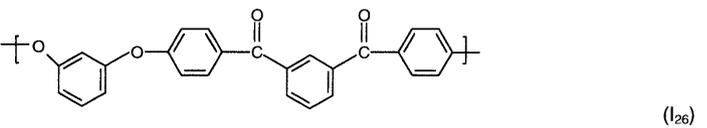
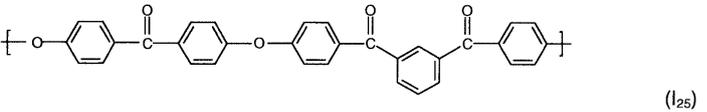
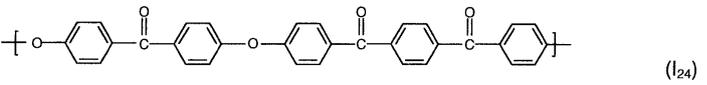
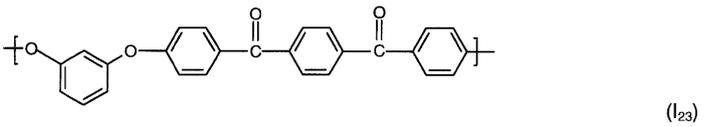
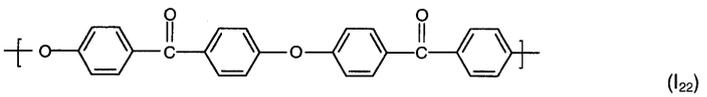
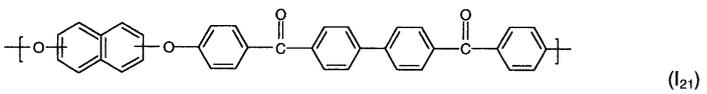
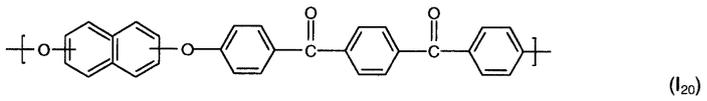
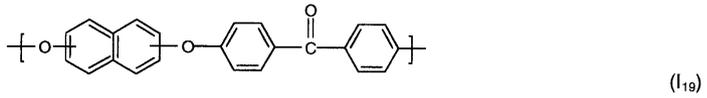
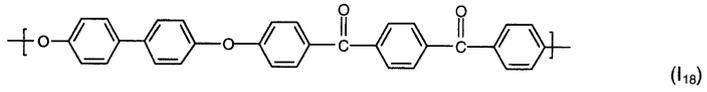
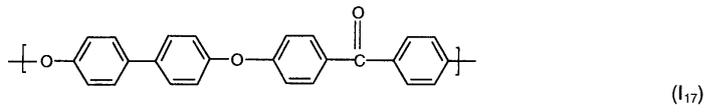
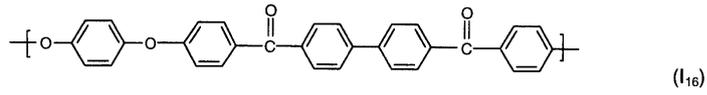
청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제조된 폴리아릴 에테르가, Q, T, Y 및 Z가 각각 서로 독립적으로 화학 결합, 또는 -O-, -SO<sub>2</sub>- 또는 C=O기이고 Ar 및 Ar<sup>1</sup>이 각각 1,4-페닐렌기인 화학식 (I)의 반복 단위로 이루어지는 방법.

청구항 5

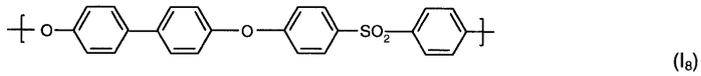
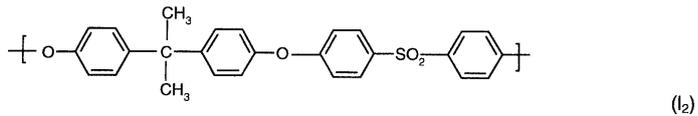
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제조된 폴리아릴 에테르가 다음의 구조 I<sub>1</sub> 내지 I<sub>29</sub> 중 적어도 하나를 갖는 반복 단위를 포함하는 방법.





청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제조된 폴리아릴 에테르가 다음의 구조 I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> 및 I<sub>8</sub> 중 적어도 하나를 갖는 반복 단위를 포함하는 방법.



**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 중축합 반응 중에 0.1 내지 100 GHz 범위의 주파수를 갖는 마이크로파를 조사하여 단량체 구성 요소를 포함하는 반응 혼합물이 120° 내지 280° 의 온도가 되도록 하는 방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 용매 및, 적절한 경우, 형성된 물을 포획 (scavenge)하는 성분을 중축합에서 사용하는 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 중축합에서 2종 이상의 상이한 단량체 구성 요소를 사용하고, 1종 이상의 디할로(디아릴 술폰) 및 1종 이상의 디히드록시(디아릴 술폰) 및/또는 비스페놀 A를 사용하는 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는 폴리아릴 에테르.

**청구항 11**

열가소성 성형 조성물의 총 중량을 기준으로,

- a) 마이크로파 조사에 의해 단량체 구성 요소로부터 제조된 1종 이상의 폴리아릴 에테르 5 내지 99.8 중량%,
- b) 섬유질 또는 미립질 충전제 또는 강화 물질 0 내지 약 60 중량%, 및
- c) 추가의 첨가제 0.2 내지 약 30 중량%

를 포함하는 열가소성 성형 조성물.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 열가소성 성형 조성물의 총 중량을 기준으로,

- a) 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 1종 이상의 폴리아릴 에테르 20 내지 96 중량%,
- b) 섬유질 또는 미립질 충전제 또는 강화 물질 1 내지 약 50 중량%, 및
- c) 추가의 첨가제 3 내지 약 30 중량%

를 포함하는 열가소성 성형 조성물.

**청구항 13**

섬유, 필름 및 성형물을 제조하기 위한 제11항 또는 제12항에 따른 열가소성 성형 조성물의 용도.

**청구항 14**

제11항 또는 제12항에 따른 성형 조성물을 사용하여 제조된 섬유, 필름 또는 성형물.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 가정 용품, 전자 소자, 실험실 장비, 의료 장비 또는 이들의 부품 중에서 선택되는 성형물.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 폴리아릴 에테르의 제조 방법 및 폴리아릴 에테르 기재의 성형 조성물에 관한 것이다. 마이크로파 영역의 복사선을 사용하여 제조된 폴리아릴 에테르, 특히 폴리스ulfon (PES), 폴리에테르 sulfon (PES) 및 폴리페닐 sulfon (PPSU)은 성형 조성물에서 개선된 기계적 특성 및 광학적 특성을 나타낸다. 특히, 열가소성 성형 조성물은 개선된 고유 색을 나타낸다.

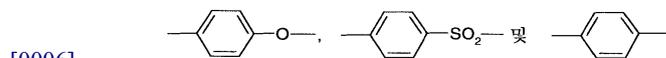
[0002] 또한, 본 발명은 성형물, 필름, 막 (membrane) 및 발포체를 제조하기 위한 상기 성형 조성물의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

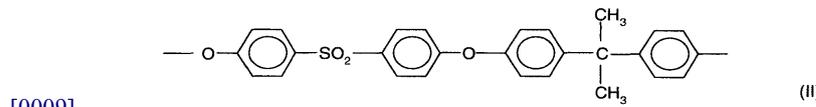
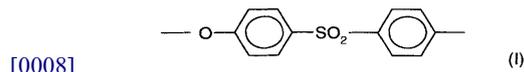
[0003] 폴리아릴 에테르는 고성능 열가소성 물질의 군에 속하며, 높은 내열변형성, 우수한 기계적 특성 및 고유 내염성을 나타낸다 (문헌 [E. M. Koch, H.-M. Walter, Kunststoffe 80 (1990) 1146; E. Doering, Kunststoffe 80 (1990) 1149] 참조). 이들의 우수한 생물학적 적합성으로 인해, 폴리아릴 에테르는 또한 투석막과 같은 의료 물질 제조용 물질로서 사용된다. (문헌 [S. Savariar et al., Desalination 144 (2002) 15]).

[0004] 폴리아릴 에테르는 통상적으로 승온에서 양극성 비양성자성 용매 중 적합한 단량체 구성 요소의 열중축합에 의해 제조된다 (문헌 [R. N. Johnson et al, J. Polym. Sci. A-1 5 (1967) 2375; J. E. McGrath et al., Polymer 25 (1984) 1827] 참조).

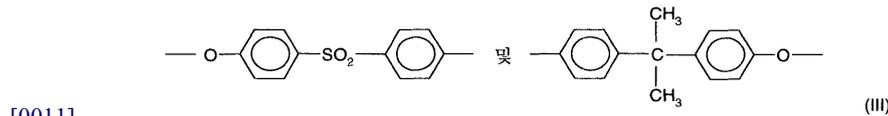
[0005] 다양한 폴리아릴 에테르를 포함하는 성형 조성물은 수년간의 문헌으로부터 공지되어 있다. 예를 들어, EP-A 215 580호에는 혼화성인, 즉 단일 상인, 하기 구성 요소의 반복 단위를 포함하는 2종 이상의 폴리아릴렌 에테르 sulfon의 블렌드가 기재되어 있다.



[0007] 예를 들어, 하기 구조적 단위 (I)로 본질적으로 이루어진 1종의 중합체 및 하기 구조적 단위 (II)로 본질적으로 이루어진 다른 중합체의 가루 상태 폴리아릴렌 에테르 sulfon을 혼합하여 수득되는 반투과성 막을 제조하기 위한 조성물이 DE-A 2 917 903호로부터 당업자에게 공지되어 있다.



[0010] EP-A 127 852호에는 하기 반복 단위 (III)를 포함하는 폴리아릴렌 에테르 sulfon 및 상기 언급된 구조적 단위 (I) 및 (II)를 포함하는 반복 단위를 포함하는 폴리아릴렌 에테르 sulfon의 혼합물을 포함하는 폴리아릴 에테르가 개시되어 있다.



[0012] 또한, EP-A 663 426호에는 91 내지 97 mol%의 구조적 단위 (II) 및 3 내지 9 mol%의 구조적 단위 (I)을 갖는 추가의 코폴리아릴 에테르를 포함하는 분산 상과 함께, 91 내지 97 mol%의 구조적 단위 (I) 및 3 내지 9 중량 %의 구조적 단위 (II)를 포함하는 코폴리아릴 에테르를 기재로 하는 중합체 블렌드가 개시되어 있다. 이들 블렌드는 개선된 유동성, 감소된 기포형성 경향 및 개선된 내화학적성을 나타낸다.

[0013] 비양성자성 용매 중 1종 이상의 알칼리 금속 카르보네이트 또는 탄산암모늄 또는 탄산수소암모늄의 존재 하에

방향족 비스할로젠 화합물 및 방향족 비스페놀 또는 이들의 염으로부터 폴리아릴렌 에테르 술폰을 열적으로 제조하기 위한 다양한 방법이 당업자에게 공지되어 있다.

- [0014] 예를 들어, US 4,870,153호에서는 나프탈렌 및 테페닐렌 구조를 포함하는 폴리아릴 에테르를 열 에너지의 작용 하에 수득한다. 이를 위해, 예를 들어 나프탈렌디페놀 염을 페닐 에테르 디브로마이드와 축합 반응으로 반응시킨다.
- [0015] EP-A 113 112호에는 3개의 상이한 단량체 구성 요소로부터 열축합 반응에 의해 수득되는 열가소성 중합체가 기재되어 있다. 이를 위해, 120° 내지 180° 의 온도에서 알칼리 금속 카르보네이트의 존재 하에 동일 몰량의 상응하는 히드록실 화합물 및 할로젠 화합물을 사용하여 중합을 수행한다.
- [0016] EP-A 297 363호에는 폴리아릴 에테르 술폰 구성 요소 및 폴리아릴 에테르 구성 요소로 이루어지고 190° 의 온도에서 탄산칼륨을 사용하여 열중축합에 의해 수득될 수 있는 내고온성 성형 조성물이 기재되어 있다.
- [0017] EP-A 135 130호에는 2가 페놀의 알칼리 금속 복염 (double salt)을 디할로벤젠 화합물과 동일 몰량으로 반응시키는, 선형 폴리아릴렌 폴리에테르의 제조 방법이 기재되어 있다. 반응은 N-메틸피롤리돈 중에서 가열과 함께 수행되고 무수 탄산칼륨이 첨가된다.
- [0018] 종래 기술의 상기 언급된 문헌에는 적합한 출발 물질, 촉매 및 용매, 및 참여 물질의 적합한 비율 및 적합한 반응 시간 및 반응 매개 변수, 예를 들어 반응 온도 및 반응 압력, 및 또한 적합한 후처리 방법이 개시되어 있다.
- [0019] 그러나, 언급된 모든 방법에서, 적합한 분자량을 달성하기 위해서는 축합이 고온, 즉 일반적으로 160°C 초과 (대개 140°C 초과)에서 수시간 동안 수행되어야만 한다. 따라서 수득된 폴리아릴 에테르는 예를 들어, 황변 지수 (yellowness index)를 사용하여 특징화될 수 있는 황색의 고유 색을 나타낸다.

**발명의 내용**

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] 본 발명의 목적은 폴리아릴 에테르를 제조하기 위한 개선된 방법을 제공하는 것이다. 상기 방법은 저비용으로 수행할 수 있어야 하고 개선된 색 특성을 나타내는 생성물을 제공해야 한다.
- [0021] 반응이 마이크로파 영역의 복사선의 작용 하에 증가된 속도에서 또한 진행될 수 있다는 것이 문헌으로부터 오래 전에 공지되어 있다 (문헌 [Gedye, R. et al. Tetrahedron Letters 1986, 27, 279; Chatti, S. et al., European Polymer Journal 2002, 38, 1851] 참조).
- [0022] 본 발명의 내용에서, 용어 마이크로파는 데시미터, 센티미터 및 밀리미터파를 포함한다. 마이크로파는 그의 파장이 약 300 MHz 내지 약 300 GHz의 주파수 범위에 해당하는 1 m 내지 1 mm 범위에 있는 전자기파이다.
- [0023] 마이크로파는 예를 들어, 레이더 기술, 마이크로파 오븐, 및 플라즈마 유닛, 무선 통신 시스템 또는 센서 시스템과 같은 많은 상업적 응용에서 사용된다.
- [0024] 이들의 파장으로 인해, 마이크로파는 분자의 쌍극성 및 다극성 진동의 들뜸에 특히 적합하다. 따라서 이들은 화학 반응을 촉진시킬 수 있다.
- [0025] 이 효과는 마이크로파 오븐 중 물 분자의 진동 들뜸에서 특히 명확하다. 물의 가열은 특정 공명 주파수에 기반한 것이 아니라, 쌍극자로서의 물 분자가 교류 전자기장에 맞춰 지속적으로 정렬하여, 유체손으로서 열이 발생되는 것이다.
- [0026] 상이한 주파수 및 출력의 마이크로파는 예를 들어, 속도 변조관 (클라이스트론 또는 마그네트론)을 사용하여 생성할 수 있다. 500 W 이하 범위의 마이크로파를 생성하기 위해 마그네트론은 빈번하게는 마이크로파 오븐 중에서 사용된다.
- [0027] 마이크로파 반응기는 원칙적으로 중합체를 제조하는데 또한 사용될 수 있으나 (문헌 [S. Mallakpour et al., Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96, 435; S. A. Scrivivasan et al., Journal of Applied Polymer Science 1997, 64, 179] 참조), 마이크로파를 사용할 때 중합에서 문제가 또한 발생한다. 따라서, 예를 들어 중합이 불완전하게 진행되거나 바람직하지 못한 분자량 분포를 야기할 수 있다.
- [0028] 그러나, 놀랍게도 마이크로파 영역의 전자기 복사선을 사용할 때 친핵성 치환에 의한 폴리아릴 에테르의 제조가 상당히 가속될 수 있다는 것을 발견하였다. 따라서 본 발명은 단량체 구성 요소의 중축합을 마이크로파 조사를

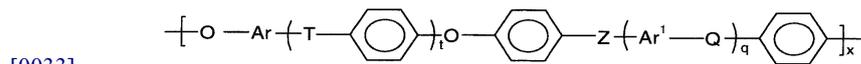
사용하여 수행하는 폴리아릴 에테르의 제조 방법을 제공한다.

[0029] 또한, 수득된 생성물은 상당히 개선된 고유 색을 나타낸다. 열 반응에 의해 중축합된 생성물과 비교하여, 마이크로-보조된 반응에 의해 동일한 점도값을 갖도록 제조된 생성물은 개선된 공정 안정성 및 감소된 올리고머 함량을 갖는다.

[0030] 본 발명의 방법에 의해 제조할 수 있는 성형 조성물은 폴리아릴 에테르 또는 에테르들 (성분 A)을 5 내지 100 중량%, 특히 5 내지 99.8 중량%, 통상적으로 5 내지 98 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 96 중량%의 비율로 포함한다.

[0031] 본 발명에 따라 제조할 수 있는 폴리아릴 에테르 (성분 A)는 바람직하게는 하기 화학식 (I)의 반복 단위로 이루어진다.

[0032] <화학식 I>



[0034] 상기 식에서,

[0035] x는 0.5 또는 1이고,

[0036] t 및 q는 각각 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

[0037] Q, T, Y 및 Z는 각각 서로 독립적으로 화학 결합, 또는 -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, S=O, C=O, -N=N-, -R<sup>a</sup>C=CR<sup>b</sup>- 및 -CR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>- 중으로부터 선택되는 기이며,

[0038] 여기서, R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 각각 서로 독립적으로 수소 원자 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알킬기이고,

[0039] R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알콕시 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴기 (여기서 R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 독립적으로 플루오르 및/또는 염소 원자에 의해 임의로 치환됨)이거나 또는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬기 (하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬기에 의해 임의로 치환됨)를 형성할 수 있되,

[0040] 단, T, Q 및 Z 중 적어도 하나는 -SO<sub>2</sub>- 또는 C=O이고, t 및 q가 각각 0일 때 Z는 -SO<sub>2</sub>- 또는 C=O이고,

[0041] Ar, Ar<sup>1</sup>은 각각 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알콕시기 또는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환되는 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴렌기이다.

[0042] 상기 화학식 (I)의 상이한 단위가 폴리아릴 에테르 중에 무작위로 또는 블록식으로 분포하는 것이 또한 가능하다.

[0043] 또한 본 발명에 따라 제조할 수 있는 바람직한 폴리아릴 에테르는

[0044] x가 0.5 또는 1이고,

[0045] t 및 q는 각각 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

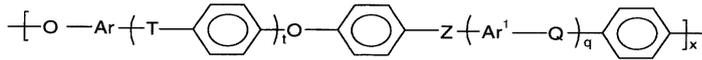
[0046] Q, T, Y 및 Z는 각각 서로 독립적으로 화학 결합, 또는 -O-, -SO<sub>2</sub>-, C=O 중으로부터 선택되는 기이되,

[0047] 단, T, Q 및 Z 중 적어도 하나는 -SO<sub>2</sub>- 또는 C=O이고, t 및 q가 각각 0일 때 Z는 -SO<sub>2</sub>- 또는 C=O이고,

[0048] Ar, Ar<sup>1</sup>은 각각 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알콕시기 또는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-아릴렌기인

[0049] 하기 화학식 (I)의 반복 단위로 이루어진다.

[0050] <화학식 I>



[0051]

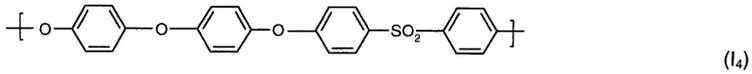
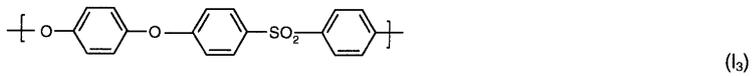
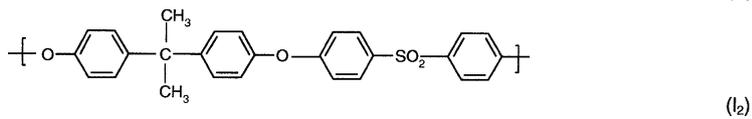
[0052] 본 발명에 따라 제조할 수 있는 바람직한 폴리아릴 에테르는 Q, T, Y 및 Z가 각각 서로 독립적으로 화학 결합, 또는 -O-, -SO<sub>2</sub>- 또는 C=O기이고, Ar 및 Ar<sup>1</sup>이 각각 1,4-페닐렌기인 상기 화학식 (I)의 반복 단위로 이루어진다.

[0053] 열 반응에 의한 이러한 구조를 갖는 폴리아릴 에테르 A의 제조는 예를 들어, GB-A 1 152 035호 및 US 4,870,153호에 기재되어 있다. 폴리아릴 에테르의 합성을 위한 고전적인 열 공정 조건은 예를 들어, EP-A 0 113 112호 및 EP-A 0 135 130호에 기재되어 있다. 예를 들어, 무수 알칼리 금속 카르보네이트의 존재 하의 비양성자성 극성 용매 중 단량체의 반응이 기재되어 있다.

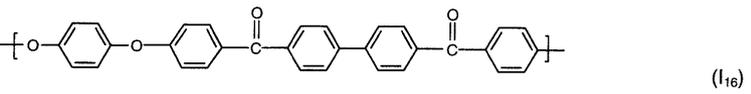
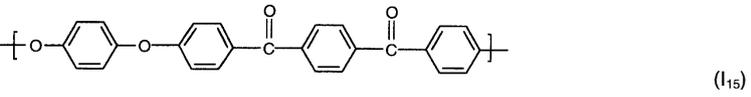
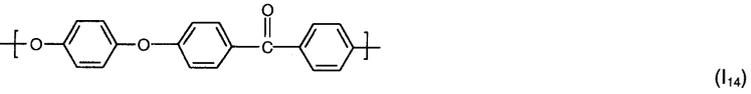
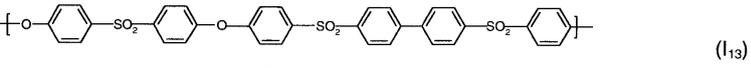
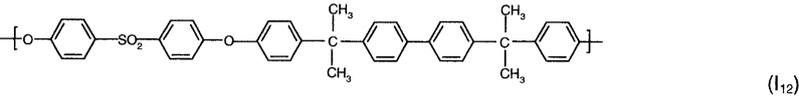
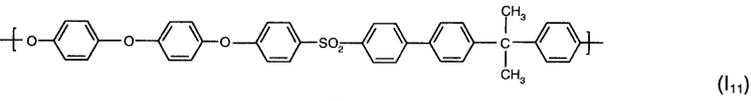
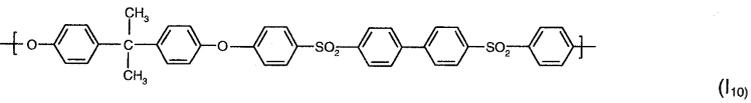
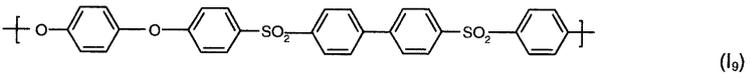
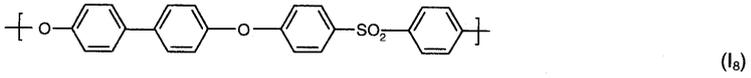
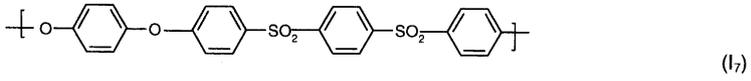
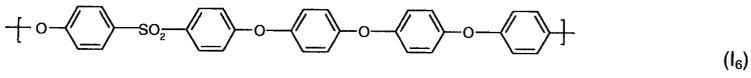
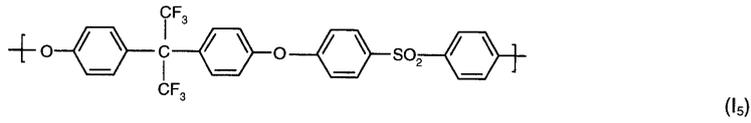
[0054] 바람직한 조합은 용매로서의 N-메틸피롤리돈 및 촉매로서의 탄산칼륨이다. 용융물 중에서의 반응이 마찬가지로 공지되어 있다.

[0055] 적합한 폴리아릴 에테르 A의 예는 다음과 같은 반복되는 구조적 단위 I<sub>1</sub> 내지 I<sub>29</sub> 중 적어도 하나를 포함하는 폴리아릴 에테르이다.

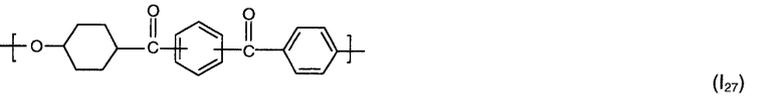
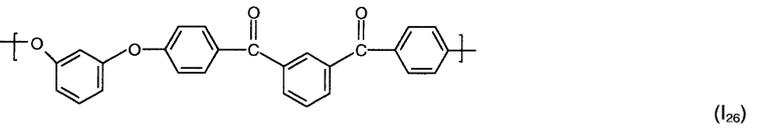
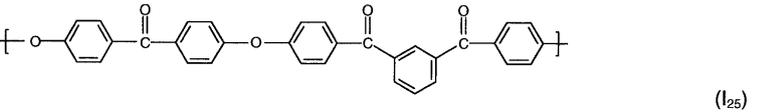
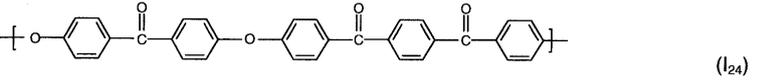
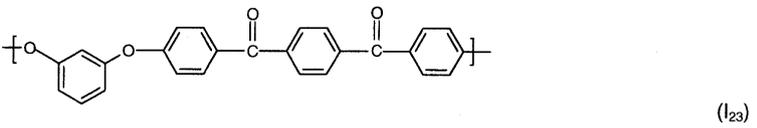
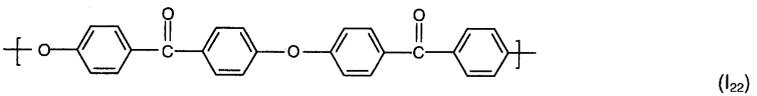
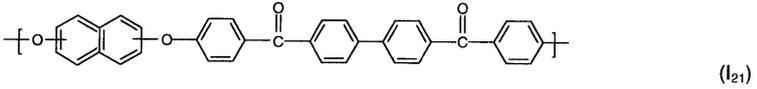
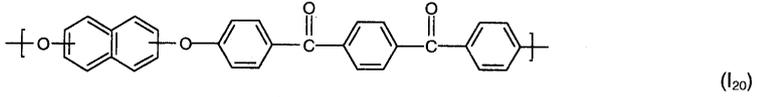
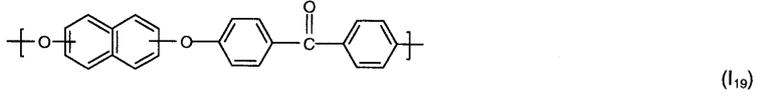
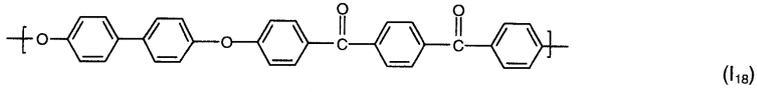
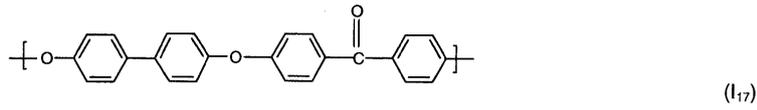
[0056] 화학식 (I)에서 x가 0.5일 때:



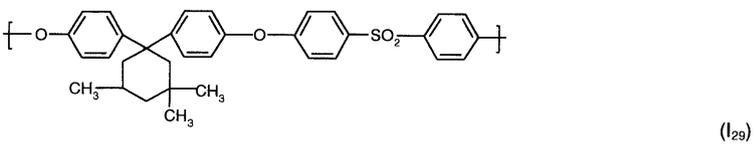
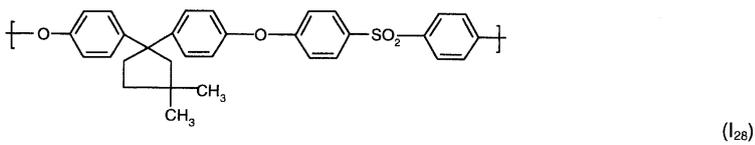
[0057]



[0058]



[0059]



[0060]

[0061] 화학식 (I)의 특히 바람직한 단위로서, 화학식 (I<sub>1</sub>), (I<sub>2</sub>) 및 (I<sub>8</sub>)의 단위를 언급할 수 있으며, 이는 개별적으로 또는 혼합물로 존재할 수 있다.

[0062] 또한 본 발명에 따라 제조할 수 있는 바람직한 폴리aryl 에테르는 구조 I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> 및 I<sub>8</sub> 중 하나 이상을 갖는 반복 단위를 포함한다.

[0063] 폴리aryl 에테르 A는 또한 폴리aryl렌 에테르 분절 및 다른 열가소성 중합체, 예를 들어 폴리아미드, 폴리에스테르, 방향족 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 카르보네이트, 폴리실록산, 폴리이미드 또는 폴리테트라미드의 분절이 존재하는 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다.

- [0064] 공중합체 중 블록 또는 그라프트 암 (arm)의 분자량 (수 평균)은 일반적으로 1000 내지 30000 g/mol의 범위이다. 상이한 구조의 블록은 교호하여 또는 무작위로 배열될 수 있다. 공중합체 또는 블록 공중합체 중 폴리아릴 에테르 중량비는 일반적으로 10 중량% 이상이다. 폴리아릴 에테르의 중량비는 99.8 중량% 이하, 특히 97 중량% 이하일 수 있다. 폴리아릴 에테르의 중량비가 90 중량% 이하인 공중합체 또는 블록 공중합체가 바람직하다. 20 내지 80 중량%의 폴리아릴 에테르를 포함하는 공중합체 또는 블록 공중합체가 특히 바람직하다.
- [0065] 일반적으로, 폴리아릴 에테르는 평균 분자량  $M_n$  (수 평균)이 5000 내지 60000 g/mol의 범위이고 상대 점도가 0.20 내지 0.95 dl/g이다. 상대 점도는 폴리아릴 에테르의 용해도에 따라, 1 중량% 농도의 N-메틸피롤리돈 용액, 또는 페놀 및 디클로로벤젠의 혼합물, 또는 96% 농도 황산 중에서 20°C 또는 25°C에서 측정한다.
- [0066] 추가 성분 D로서, 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 0 내지 45 중량%, 특히 0 내지 40 중량%의 충전제 및 강화 물질 또는 충격성 개질 고무와 같은 첨가제를 포함한다.
- [0067] 본 발명에 따라 제조된 폴리아릴 에테르를 포함하는 성형 조성물은 기타 성분, 특히 보조제, 예를 들어 가공 조제, 안료, 안정화제 또는 다양한 첨가제의 혼합물을 또한 포함할 수 있다.
- [0068] 성형 조성물은 예를 들어, 0 내지 45 중량%, 특히 0 내지 40 중량%의 섬유질 또는 미립질 충전제 또는 강화 물질 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 지시된 양은 각각의 경우에 성분의 총 질량을 기준으로 한다.
- [0069] 바람직한 섬유질 충전제 또는 강화 물질은 탄소 섬유, 칼륨 티타네이트 위스커 (whisker), 아라미드 섬유, 및 특히 바람직하게는 유리 섬유이다. 유리 섬유를 사용하는 경우, 매트릭스 물질과의 상용성이 개선되도록 이들 에 사이징제, 바람직하게는 폴리우레탄 사이징제, 및 접착 촉진제가 제공될 수 있다. 일반적으로, 사용되는 탄소 및 유리 섬유의 직경은 6 내지 20  $\mu\text{m}$  범위이다.
- [0070] 유리 섬유는 짧은 유리 섬유의 형태 또는 연속적인 스트랜드 (로빙 (roving))의 형태로 혼입될 수 있다. 최종 사출 성형물 중의 유리 섬유의 평균 길이는 바람직하게는 0.08 내지 0.5 mm 범위이다. 탄소 또는 유리 섬유는 또한 제직물, 매트 또는 섬유유리 로빙의 형태로 사용될 수 있다.
- [0071] 적합한 미립질 충전제는 비정질 실리카, 카르보네이트, 예컨대 탄산마그네슘 (백악), 분말 석영, 운모, 다양한 실리케이트, 예컨대 점토, 백운모, 흑운모, 수조이트 (suzoite), 주석 말레타이트, 활석, 클로라이트, 금운모, 장석, 칼슘 실리케이트, 예컨대 규회석, 또는 알루미늄 실리케이트, 예컨대 고령토, 특히 소성 고령토이다.
- [0072] 추가의 실시양태에서, 95 중량% 이상, 바람직하게는 98 중량% 이상의 입자의 직경 (최대 치수)이 최종 생성물에서 측정하여 45  $\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는 40  $\mu\text{m}$  미만이고 최종 생성물에서 측정된 중형비가 1 내지 25의 범위, 바람직하게는 2 내지 20의 범위인 미립자 충전제가 사용된다.
- [0073] 입자 직경은 예를 들어, 중합체 혼합물의 얇은 영역의 전자 현미경 사진을 기록하고 평가에 25개 이상, 바람직하게는 50개 이상의 충전제 입자를 이용함으로써 결정할 수 있다. 입자 직경의 결정은 예를 들어 문헌 ["Transactions of ASAE", page 491 (1983)]에 기재되어 있는 바와 같이 침강 분석 방법에 의해 마찬가지로 수행할 수 있다. 40  $\mu\text{m}$ 보다 작은 충전제의 중량비는 또한 체 (sieve) 분석 방법에 의해 측정할 수 있다. 중형비는 두께에 대한 입자 직경 (최소 치수에 대한 최대 치수)의 비이다.
- [0074] 활석, 고령토, 예컨대 소성 고령토 또는 규회석, 또는 이들 충전제 중 둘 또는 모두의 혼합물이 미립질 충전제로서 특히 바람직하다. 이들 중, 각각의 경우에 최종 생성물에 대해 측정된 직경이 40  $\mu\text{m}$  미만이고 중형비가 1.5 내지 25인 입자를 95 중량% 이상의 비율로 갖는 활석이 특히 바람직하다. 고령토는 바람직하게는 각각의 경우에 최종 생성물에 대해 측정된 직경이 20  $\mu\text{m}$  미만이고 중형비가 1.2 내지 20인 입자를 95 중량% 이상의 비율로 갖는다.
- [0075] 본 발명의 성형 조성물은 또한 추가 성분 E로서 보조제 또는 첨가제, 예컨대 가공 조제, 안료, 안정화제, 난연제 또는 상이한 첨가제들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0076] 통상적인 첨가제에는 또한 예를 들어, 산화 억제제, 열분해 및 자외선에 의한 분해를 방지하기 위한 작용제, 윤활제 및 몰드 이형제, 염료 및 가소제가 포함된다.
- [0077] 본 발명에 따라, 이들은 성분의 총 중량을 기준으로 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20 중량%, 특히 0 내지 15 중량%의 비율로 존재한다. 성분 E가 안정화제를 포함하는 경우, 이들 안정화제의 비율은 A 내지 E의 총 중량을 기준으로 통상적으로 2 중량% 이하, 바람직하게는 0.01 내

지 1 중량%, 특히 0.01 내지 0.5 중량%이다.

- [0078] 안료 및 염료는 일반적으로 모든 성분의 합을 기준으로 6 중량% 이하, 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%, 특히 0.1 내지 3 중량%의 양으로 존재한다.
- [0079] 열가소성 물질을 착색시키기 위한 안료는 일반적으로 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌 [R. Gaechter and H. Mueller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, pages 494 to 510]을 참조하기 바란다. 바람직한 제1 군의 안료는 산화아연, 황화아연, 백연 [2 PbCO<sub>3</sub> · Pb(OH)<sub>2</sub>], 리소폰, 안티몬 화이트 및 이산화티탄과 같은 백색 안료이다. 이산화티탄의 2개의 가장 일반적인 결정 변형 (루타일 및 아나타제)에서, 특히 루타일 형태가 본 발명의 성형 조성물의 백색 착색을 위해 사용된다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 흑색 안료는 산화철 블랙 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 스피넬 블랙 [Cu(Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], 망간 블랙 (이산화망간, 이산화구소 및 산화철의 혼합물), 코발트 블랙 및 안티몬 블랙, 및 특히 바람직하게는 퍼니스 블랙 또는 가스 블랙의 형태로 통상적으로 사용되는 카본 블랙 (이에 대하여, 문헌 [G. Benzing, Pigmente fuer Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), pages 78 ff.] 참조)이다.
- [0080] 색 음영을 얻기 위해, 본 발명에 따라 무기 유색 안료, 예컨대 산화크롬 그린 또는 유기 유색 안료, 예컨대 아조 안료 또는 프탈로시아닌을 사용하는 것이 가능하다. 이러한 안료는 일반적으로 상업적으로 입수가 가능하다.
- [0081] 본 발명의 열가소성 조성물에 첨가될 수 있는 산화 억제제 및 열 안정화제는 예를 들어, 주기율표 I족 금속의 할로겐화물, 예를 들어 나트륨, 칼륨, 리튬 할로겐화물, 예를 들어 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물이다. 플루오르화아연 및 염화아연을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0082] 입체 장애 페놀, 히드로퀴논, 이 군의 치환된 대표물, 2차 방향족 아민 (적절한 경우에 인 함유 산 또는 이들의 염과 조합됨), 및 이들 화합물의 혼합물을 바람직하게는 총 조성물의 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 농도로 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0083] UV 안정화제의 예에는 다양한 치환된 레소르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 벤조페논이 있으며, 이는 일반적으로 2 중량% 이하의 양으로 사용된다.
- [0084] 일반적으로 열가소성 조성물에 1 중량% 이하의 양으로 첨가되는 윤활제 및 몰드 이형제는 스테아릴 알콜, 알킬 스테아레이트 및 스테아라미드, 및 또한 펜타에리트리톨과 장쇄 지방산의 에스테르이다. 디알킬 케톤, 예를 들어 디스테아릴 케톤을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0085] 또한 가능한 첨가제는 기핵제, 예를 들어 활석이다.
- [0086] 본 발명의 추가의 실시양태는 중축합 반응 중에 0.1 내지 100 GHz 범위의 주파수를 갖는 마이크로파의 조사에 의해 단량체 구성 요소를 포함하는 반응 혼합물이 120°C 내지 280°C의 온도, 바람직하게는 120°C 내지 250°C의 온도가 되는 방법을 제공한다.
- [0087] 본 발명의 한 실시양태는 용매 및, 적절한 경우, 형성된 물을 포획 (scavenge)하는 성분을 중축합에서 사용하는 방법을 제공한다.
- [0088] 본 발명의 추가의 실시양태는 중축합에서 2종 이상의 상이한 단량체 구성 요소를 사용하고, 1종 이상의 디할로 (디아릴 술폰) 및 1종 이상의 디히드록시(디아릴 술폰) 및/또는 비스페놀 A를 사용하는 방법을 제공한다.
- [0089] 본 발명은 또한 상기 기재된 바와 같은 방법에 의해 제조될 수 있는 폴리아릴 에테르를 제공한다. 본 발명의 추가의 실시양태는 성형 조성물의 총 중량을 기준으로,
- [0090] a) 마이크로파 조사에 의해 단량체 구성 요소로부터 제조된 1종 이상의 폴리아릴 에테르 5 내지 99.8 중량%,
- [0091] b) 섬유질 또는 미립질 충전제 또는 강화 물질 0 내지 약 60 중량%, 및
- [0092] c) 추가의 첨가제 0.2 내지 약 30 중량% 를 포함하는 열가소성 성형 조성물을 제공한다.
- [0093] [0093] 를 포함하는 열가소성 성형 조성물을 제공한다.
- [0094] 본 발명의 추가의 실시양태는 성형 조성물의 총 중량을 기준으로,
- [0095] a) 청구항 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 1종 이상의 폴리아릴 에테르 20 내지 96 중량%,

- [0096] b) 섬유질 또는 미립질 충전제 또는 강화 물질 1 내지 약 50 중량%, 및
- [0097] c) 추가의 첨가제 3 내지 약 30 중량%
- [0098] 를 포함하는 열가소성 성형 조성물을 제공한다.
- [0099] 본 발명은 또한 섬유, 필름 및 성형물을 제조하기 위한 상기 기재된 바와 같은 열가소성 성형 조성물의 용도를 제공한다. 본 발명은 또한 상기 기재된 바와 같은 성형 조성물을 사용하여 제조된 섬유, 필름 및 성형물을 제공한다.
- [0100] 본 발명의 추가의 실시양태는 특히 가정 용품, 전자 소자, 실험실 장비, 의료 장비 또는 이들의 부품 중으로부터 선택되는 성형물을 제공한다.
- [0101] 본 발명의 성형 조성물은 그 자체로 공지된 방법, 예를 들어 압출에 의해 제조될 수 있다. 성형 조성물은 예를 들어, 출발 성분 A 및 적절한 경우에 D 및 E를 통상적인 혼합 장치, 예를 들어 스크류 압출기, 바람직하게는 2축 압출기, 브래벤더 밀 (Brabender mill) 또는 밴버리 밀 (Banbury mill) 또는 혼련기에서 혼합하고 후속적으로 이들을 압출함으로써 제조할 수 있다. 압출 후 압출물을 통상적으로 냉각하고 부순다.
- [0102] 본 발명의 성형 조성물은 또한 바람직하게는 용매 (S) (예를 들어, N-메틸피롤리돈) 중 성분 A를 포함하는 용액으로부터 성분을 침전시키고 적절한 경우에 후속적으로 이들을 추출하고 이어서 적절한 경우에 단지 이들을 성분 D 및 E와 통상적인 혼합 장치에서 혼합하고, 후속적으로 혼합물을 압출함으로써 제조할 수 있다.
- [0103] 성분이 혼합되는 순서는 다양할 수 있다. 따라서, 2종 또는, 적절한 경우에, 3종의 성분을 예비혼합하거나 모든 성분을 동시에 혼합하는 것이 가능하다.
- [0104] 성분 A를 또한 용액 중에 예비혼합할 수 있다. 성분 D 및 E의 첨가는 적절한 경우에, 용융 상태를 통해 수행할 수 있다.
- [0105] 매우 균질한 성형 조성물을 수득하기 위해, 격렬한 혼합이 유리하다. 일반적으로, 이를 위해 0.2 내지 30분, 특히 1 내지 20분의 평균 혼합 시간, 280° 내지 420° , 바람직하게는 290° 내지 380° 의 온도가 필요하다.
- [0106] 본 발명의 성형 조성물은 우수한 기계적 특성, 우수한 유동성, 개선된 인성, 특히 파단 신도 및 노치 충격 인성, 및 개선된 고유 색을 나타낸다. 따라서 본 발명의 성형 조성물은 가정 용품, 전기 또는 전자 소자용 성형물 및 또한 자동차 부품용 성형물을 제조하는데 적합하다.
- [0107] 본 발명은 다음 실시예에 의해 예시된다.
- [0108] <실시예>
- [0109] 성형 조성물의 특성
- [0110] 폴리아릴 에테르 술폰의 점도값을 N-메틸피롤리돈 중 1% 농도 용액으로 25°C에서 측정하였다.
- [0111] 샘플의 내열변형성을 ISO 306 (Vicat B) (하중: 50 N, 50 K/h의 온도 증가, ISO 바 (bar))에 따라 측정하였다.
- [0112] 생성물의 노치 충격 인성을 ISO 179 1 eB에 따라 측정하였다.
- [0113] 물질의 파단 신도를 ISO 527에 따라 측정하였다. 생성물의 유동성을 모세관 유량계에서 370°C에서 측정하여 결정하였다.
- [0114] 생성물의 용융 안정성을 플레이트-플레이트 유량계에서 400°C에서 용융 점도를 측정함으로써 결정하였다. 여기서, 5분 또는 60분에 걸쳐 55 Hz에서 측정되는 점도 변화를 조사하였다.

$$\Delta = \frac{\eta_{60} - \eta_5}{\eta_5}$$

$\eta_{60}$ : 60분 후의 점도

$\eta_5$ : 5분 후의 점도

측정 방법:

생성물의 광학적 특성을 평가하기 위해, 사출 성형 시험 표본 (원형 디스크, 직경: 60 mm, 두께: 2 mm)을 (폴리술폰 (PSU)에 대해) 310°C 또는 (폴리에테르 술폰 (PES)에 대해) 350°C의 용융 온도 및 140°C의 몰드 온도에서

제조하였다. 투과도 및 탁도의 측정을 표준 ASTM D 1003에 따라 수행하였다.

- [0118] 표면 품질을 판 상에서 시각적으로 평가하고 1 (매우 우수함) 내지 6 (만족스럽지 못함)의 등급으로 분류하였다.
- [0119] 생성물의 고유 색을 표준 DIN 6167에 따라 황변 지수 (YI)로서 결정하였다.
- [0120] 실시에 1 (열중축합의 비교 실험)
- [0121] 내부 온도계, 기체 주입관 및 수분리기가 있는 환류 응축기가 장착된 4 l 반응기에, 건조된 단량체, (실험 1.1을 위해) 디클로로(디페닐 술폰) (DCDPS) 및 비스페놀 A 또는 (실험 1.2를 위해) DCDPS 및 디히드록시(디페닐 술폰) (DHDPS)을 1.5 mol% 초과와 DCDPS 및 5 mol% 초과와 건조 탄산칼륨이 존재하도록 질소 분위기 하에 합하고, 교반하면서 N-메틸피롤리돈 (NMP) (단량체 농도: 1.9 mol/l) 중에 용해시키고 190℃로 가열하였다.
- [0122] 반응 시간은 190℃에서 체류 시간으로서 측정하였다. 반응에서의 물을 증류시키고 NMP를 첨가하여 채워진 수조를 반응 동안 일정하게 유지시켰다.
- [0123] 차가운 NMP로 희석시켜 반응을 중지시키고, 후속적으로 140℃에서 45분 동안 메틸 클로라이드 (10 l/h)를 혼합물에 통과시켰다. 이어서 질소 (20 l/h)를 도입하고 혼합물을 냉각시켰다. 형성된 염화칼륨을 여과시키고 중합체 용액을 물 중에 침전시켰다. 후속적으로 생성물을 80℃ 온도의 물로 24시간 동안 추출하고 이어서 감압하에 120℃에서 건조시켰다. 이어서 수득된 분말을 2축 압출기에서 펠렛화하였다. 중합체 점도를 점도값 (VN / ml/g)으로서 측정하였다.
- [0124] 실시에 2 (마이크로파 반응기 중에서의 본 발명에 따른 폴리아릴 에테르의 제조)
- [0125] 실시에 2.2에서 정밀 유리 교반기 및 물 제거기가 장착된 50 ml 플라스크를 20 ml의 NMP, 11.483 g의 DCDPS, 9.857 g의 DHDPS 및 5.804 g의 무수 칼리 (탄산칼륨)로 충전하고 단일 모드 마이크로파 오븐 (파워맥스® 테크놀로지 (Powemax® Technology))에 도입하였다. 마이크로파 (70 W)를 조사하여 반응 혼합물이 190℃가 되도록 하였다. 3시간 후, 반응을 중지시켰다. 물 중에 침전시키고, 뜨거운 물로 수득된 분말을 추출하고 이어 건조함으로써 수득된 중합체를 단리하였다.
- [0126] 다수의 실험을 수행하였다.
- [0127] 폴리술폰의 제조에 대한 상응하는 실험을 실시에 2.1로서 또한 수행하였다. 사용되는 출발 물질은 20 ml의 NMP, 11.483 g의 DCDPS, 8.991 g의 비스페놀 A 및 5.804 g의 무수 칼리이었다.
- [0128] 열처리에 의해 또는 마이크로파 조사에 의해 제조된 중합체의 시험 결과를 하기 표 1 및 표 2에 기재하였다.
- [0129] <표 1>

폴리술폰에 대한 실험 결과

실험	실험 1.1	실험 1.1	실험 2.1	실험 2.1
반응 시간 (시간)	4	5	3	2,5
VN [ml/g]	47	52	54	51
투과도 [%]	86	85	89	90
탁도 [%]	3.8	4.0	1.7	1.6
YI	21	23	11	10
마이크로파 조사	-	-	있음	있음
용융 안정성	1.67	1.56	1.23	1.30

[0130]

[0131] <표 2>

폴리에테르 술폰에 대한 실험 결과

실험	실험 1.2	실험 1.2	실험 2.2	실험 2.2
반응 시간 (시간)	3.5	5	2	2.5
VN [ml/g]	48	56	51	61
투과도 [%]	82	81	86	86
탁도 [%]	6.5	7.2	2.6	2.7
YI	35	39	17	19
마이크로파 조사	-	-	있음	있음
용융 안정성	1.78	1.65	1.31	1.34

[0132]

[0133]

이들 측정 결과로부터, 마이크로파의 작용 하에 수행된 합성에 의해 보다 짧은 반응 시간에 보다 높은 분자량을 갖는 생성물이 생성된다는 것을 알 수 있었다. 또한, 본 발명에 따른 중합체가 보다 우수한 용융 안정성을 나타내었다.