



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0055127
(43) 공개일자 2016년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C07D 209/48 (2006.01)
C08G 65/40 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/10 (2013.01)
C07D 209/48 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7002854
(22) 출원일자(국제) 2014년09월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년02월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/055313
(87) 국제공개번호 WO 2015/038851
국제공개일자 2015년03월19일
(30) 우선권주장
14/026,306 2013년09월13일 미국(US)

(71) 출원인
사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.
네덜란드 베켄 옉 줌 4612 피엑스 플라스틱스란
1
(72) 발명자
하칼루어 그롤링가무르티
미국 인디애나 47620-9367 마운트 버논 렉산 레인
1
쿨만 매튜 엘.
미국 인디애나 47620-9367 마운트 버논 렉산 레인
1
(74) 대리인
리앤목특허법인

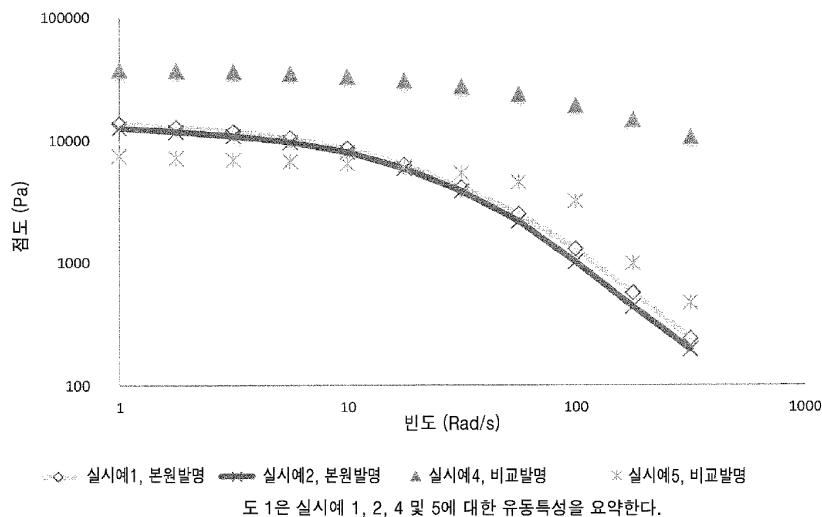
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 폴리에테르이미드, 그의 제조방법, 및 그로부터 형성된 물품

(57) 요약

디히드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염을 비스(할로프탈이미드)조성물과 반응시키는 것에 의해 제조된 폴리
(뒷면에 계속)

대표도



에테르이미드를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물로서, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 15 중량% 이상의 하기 식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



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



, 및

0 중량% 초과 27중량% 미만의 하기 식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하며



상기 R은 파라-페닐렌이다.

(52) CPC특허분류

C08G 65/40 (2013.01)

C08G 73/1003 (2013.01)

C08G 73/1042 (2013.01)

C08G 73/1053 (2013.01)

C08G 73/1071 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

C08L 2201/02 (2013.01)

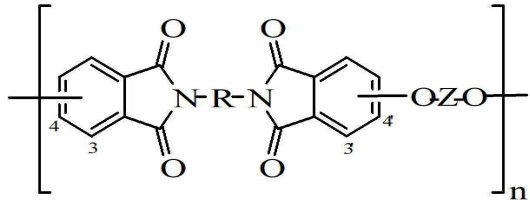
C08L 2201/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식을 갖는 폴리에테르이미드를 포함하는 폴리머 조성물:



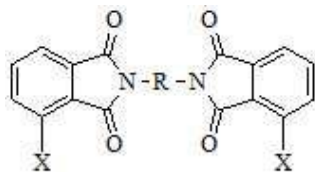
여기서, n은 1을 초과하며,

각각의 R은 파라-페닐렌이며,

각각의 Z는 동일하거나 상이하고, 1개 내지 6개의 C₁₋₁₈ 알킬기, 1개 내지 8개의 할로젠 원자, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 C₆₋₂₄ 방향족 모노시클릭 또는 폴리시클릭 모이어티이고, 및

상기 -O-Z-O- 기와 상기 페닐 치환기 사이의 2가의 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 있고, 상기 -O-Z-O- 기의 상기 2가의 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되며,

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 15 중량% 이상의 하기 식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



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



, 및

0 중량% 초과 27 중량% 미만의 하기 식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하고,



각각의 X는 독립적으로 플루오로(F), 클로로(Cl), 브로모(Br), 또는 아이오도(I)이고, R은 파라-페닐렌이며; 및 상기 폴리에테르이미드의 T_g는 230℃ 내지 253℃이고; 상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 20% 내지 40% 더 높은 강도를 보유하며, 각각의 강도는 30℃ 내지 110℃ 범위의 온도에서 평행판 레올로지 측정법(parallel plate rheometry)에 의해 측정된 것이고; 및

상기 폴리에테르이미드는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 30% 이상 더 낮은 전단율을 갖는다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 45 중량% 초과 75 중량% 미만의 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하며,

상기 조성물은 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 총 시클릭(n=1, 2, 및 3)을 포함하며; 및

상기 조성물은, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로, 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비하여 더 높은 할로겐화 용매에 대한 내약품성을 갖는, 폴리머 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 할로겐화 용매는 디클로로메탄인, 폴리머 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 0 중량% 초과 15 중량% 미만의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하며,

상기 폴리에테르이미드의 T_g 는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로, 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 15 중량% 초과 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비하여 30℃ 이상 더 높으며;

상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로, 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 15 중량% 초과 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비하여 40% 이상 더 높은 강도를 보유하며; 및

상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로, 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 15 중량% 초과 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비하여 30% 이상 더 낮은 전단 속도 점도를 가지며, 각각의 전단 속도 점도는 30℃ 내지 110℃ 온도 범위에 걸쳐서 평행판 레올로지 측정법에 의해 각각 측정된 것이고; 및 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 아이오도이고, R은 파라-페닐렌인, 폴리머 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 48 중량% 초과 내지 75 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 26 중량% 미만의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하며,

상기 조성물은, 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 미만의 총 시클릭(n=1, 2 및 3)을 포함하고;

상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로, 10 중량% 미만의 1,3-

[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 26 중량% 초과와 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테리미드에 비하여 20% 이상 더 높은 강도를 보유하며; 및

상기 폴리에테리미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 26 중량% 초과와 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테리미드에 비하여 30% 이상 더 낮은 전단 속도 점도를 갖는, 폴리머 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

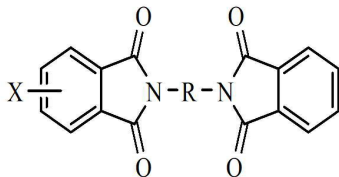
Z는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리덴이고, 상기 할로기는 클로로인, 폴리머 조성물.

청구항 7

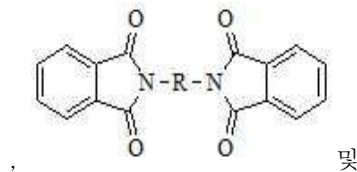
제1항에 있어서,

상기 폴리에테리미드는, 상기 폴리에테리미드의 부(parts)를 기준으로, 각각 100 ppm 미만의 상기 3,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 상기 4,4'-비스(할로프탈이미드),

100 ppm 미만의 하기 식의 할로(비스)프탈이미드



100 ppm 미만의 하기 식의 비스프탈이미드



총합 200 ppm 미만의 상기 3,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,4'-비스(할로프탈이미드), 및 할로(비스)프탈이미드를 포함하는, 폴리머 조성물.

청구항 8

제1항의 조성물을 포함하는 물품.

청구항 9

제8항에 있어서,

시트, 필름, 다층 시트, 다층 필름, 성형 부품, 압출 프로파일, 코팅된 부품 및 섬유로부터 선택되는, 물품.

청구항 10

제8항에 있어서,

카메라 모듈, 안테나 모듈, 전기 커넥터, 하드 디스크 드라이브 브래킷, 노트북 커버, 및 BiT 소켓으로부터 선택되는, 물품.

청구항 11

폴리에테리미드 조성물의 제조 방법으로서, 하기 식의 디히드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염을 비스(할

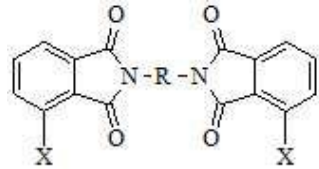
로프탈이미드)조성물과 반응시키는 단계를 포함하는, 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법:

MO-Z-OM

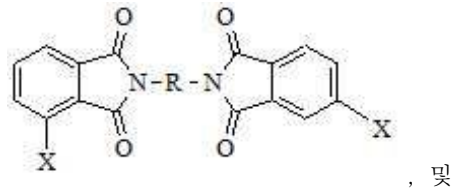
M은 알칼리 금속이고, Z는 1개 내지 6개의 C₁₋₈ 알킬기, 1개 내지 8개의 할로젠 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 C₆₋₂₄ 방향족 모노시클릭 또는 폴리시클릭 모이티이며,

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

30 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



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



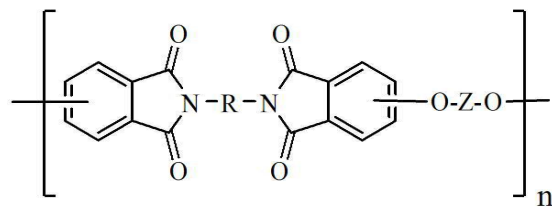
0 중량% 초과 27중량% 미만의 하기 식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하며



각각의 R은 파라-페닐렌이고,

각각의 X는 독립적으로 플루오로(F), 클로로(Cl), 브로모(Br), 또는 아이오도(I)이며; 및

상기 폴리에테르이미드는 하기 식을 갖고



n은 1을 초과하며, 각각의 R은 파라-페닐렌이며, 각각의 Z는 동일하거나 상이하고, 앞서 정의한 바와 같고, 상기 -O-Z-O- 기와 상기 페닐 치환기 사이의 상기 2가의 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4'위치에 존재하며;

상기 폴리에테르이미드의 T_g는 230℃ 내지 253℃이고;

상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로, 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 20% 내지 40% 더 높은 강도를 보유하며, 이때 각각의 강도는 30℃ 내지 110℃ 범위의 온도에서 평행판 레올로지 측정법(parallel plate rheometry)에 의해 측정된 것이고; 및

상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로, 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물

로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 30% 이상 더 낮은 전단 속도 점도를 갖는다.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 45 중량% 초과 내지 75 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하며,

상기 조성물은, 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 미만의 총 시클릭($n=1, 2$, 및 3)을 포함하며; 및

상기 조성물은, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로, 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 더 높은 할로젠화 용매에 대한 내약품성을 갖는, 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은

30 중량% 초과 85 중량% 미만의 3,3'-비스(할로프탈이미드),

48 중량% 초과 75 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및

0 중량% 초과 15 중량% 미만의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는, 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

Z는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리덴이고, 상기 할로기는 클로로인 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법.

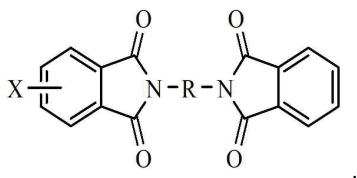
청구항 15

제11항에 있어서,

상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 부(parts)를 기준으로,

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

100 ppm 미만의 하기 식의 할로(비스프탈이미드)



100 ppm 미만의 하기 식의 비스프탈이미드



총합 200 ppm 미만의 상기 3,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 상기 4,4'-비스(할로프탈이미드), 및 상기 할로(비스프탈이미드)를 포함하며,

X는 할로겐인, 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 폴리에테르이미드 및 상기 폴리에테르이미드를 함유하는 조성물, 또한 그의 제조방법 및 폴리에테르이미드 조성물로부터 형성된 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에테르이미드("PEIs")는 180℃를 초과하는 유리전이온도("T_g")를 갖는 비정질 투명 고성능 폴리머이다. PEI는 고강도, 내열성, 및 탄성, 및 폭넓은 내약품성을 가져서, 자동차, 전기통신, 항공우주, 전기/전자, 운송, 및 보건과 같이 다양한 응용에서 광범위하게 사용된다.

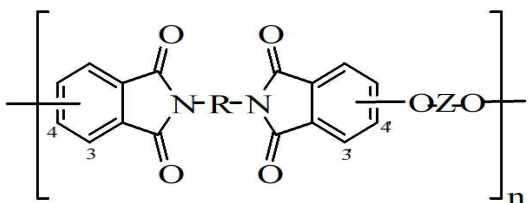
[0003] 폴리에테르이미드는 "할로겐 치환 공정(halo-displacement process)"에 의해 상업적으로 제조될 수 있다. 할로겐-치환 무수물은 디아민과 반응하여 비스할로프탈이미드를 형성한다. 상기 비스할로프탈이미드는 이후에 디히드록시 화합물의 금속염과 반응된다. 상기 할로겐 치환 공정을 이용하여 제조되는 폴리에테르이미드의 제조방법에 관한 광범위한 연구에도 불구하고, 추가적인 개선에 대한 요구가 여전히 존재한다. 예를 들어, 일부 폴리에테르이미드는 현재 할로프탈산 무수물의 4-이성질체 대 3-이성질체를 95:5의 비로 사용하여 제작되어, 우수한 연성을 갖는 생성물을 얻는다. 상기 3-이성질체의 상대적 비율을 증가시키는 것은 유동(flow) 및 폴리에테르이미드의 T_g를 상승시킬 수 있지만, 50%를 초과하는 경우에, 시클릭 n=1인 부산물은 미-검출로부터 1.5중량% 내지 15중량%로 현격히 증가한다. 이렇게 높은 수준은 해로울 수 있는데, 그 이유는 저분자량 시클릭 부산물이 가소제로서 작용하여 T_g를 감소시킬 수 있기 때문이다. 또한, 저분자량 시클릭 부산물은, 가혹한 성형(molding) 조건에서 성형부의 외부로 확산될 수 있어, 뒤틀림(splay) 및 다른 문제점을 유발한다. 3 및 4-CIPA는 파라-페닐렌 디아민("PPD")과 개별적으로 반응하여 4,4'- 또는 3,3'-CIPAPI로 제조될 수 있지만, 3,3' 또는 4,4'-CIPAPI의 분명한 열등한 용해도 때문에, 4,4'- 및 3,3'-CIPAPI의 중합이 시도되는 경우에, 반응은 일어나지 않는다

[0004] 따라서, 개선된 특성을 갖는 폴리에테르이미드, 특히 개선된 T_g 및 유동을 갖고, 동시에 할로겐화 부산물 및 시클릭 부산물을 포함하는 부산물의 수준을 감소시키는 폴리에테르이미드를 제조하는 방법에 대한 당해 분야의 요구가 여전히 존재한다. 이러한 개선이 폴리에테르이미드의 다른 원하는 특성, 예를 들어 수득시의 열변형온도(heat deflection temperature), 비캇(Vicat), 및 고인장강도 중 하나 이상의 특성에 부정적인 영향을 현저히 미치지 않고 얻어진다면 더 이로울 것이다.

발명의 내용

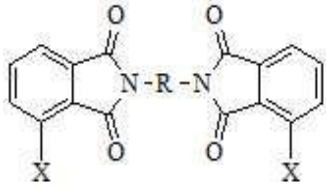
과제의 해결 수단

[0005] 일 구현예에서, 폴리머 조성물은 하기 식을 갖는 폴리에테르이미드를 포함한다:



[0006]

[0007] 여기서, n은 1을 초과하며, 각각의 R은 파라-페닐렌이며, 각각의 Z는 동일하거나 상이하고, 1개 내지 6개의 C₁₋₁₈ 알킬기, 1개 내지 8개의 할로겐 원자, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 C₆₋₂₄ 방향족 모노시클릭 또는 폴리시클릭 모이어티이고, -O-Z-O- 기와 상기 페닐 치환기 사이의 2가의 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 있고, 상기 -O-Z-O- 기의 상기 2가의 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되고, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 15 중량% 이상의 하기 식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



[0008]

[0009] 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 식의 3,4'-비스(할로프탈이미드)



[0010]

[0011] 0 초과 27 중량% 미만의 하기 식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하고,



[0012]

[0013] 여기서, 각각의 X는 독립적으로 플루오로(F), 클로로(Cl), 브로모(Br), 또는 아이오도(I)이고, R은 파라-페닐렌이며; 그리고 여기서 상기 폴리에테르이미드의 T_g 는 230 내지 253℃이고; 상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 20% 내지 40% 더 높은 강도를 보유하며, 이때 각각의 강도는 30℃ 내지 110℃ 범위의 온도에서 평행판 레올로지 측정법(parallel plate rheometry)에 의해 측정했고; 그리고 상기 폴리에테르이미드는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 30% 이상 더 낮은 전단 속도 점도를 갖는다.

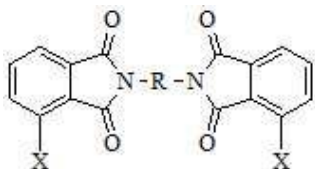
[0014]

[0015] 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법으로, 상기 방법은 하기 식의 디히드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염을 비스(할로프탈이미드)조성물과 반응시키는 단계를 포함한다.

[0016]

[0017] MO-Z-OM

[0018] 여기서, M은 알칼리 금속이고, Z는 1개 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기, 1개 내지 8개의 할로젠 원자, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 C_{6-24} 방향족 모노시클릭 또는 폴리시클릭 모이어티이며, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 30 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



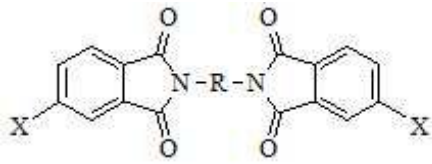
[0017]

[0018] 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



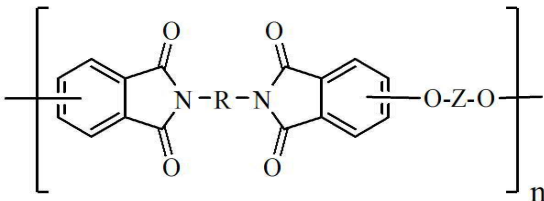
[0019]

[0020] 0 중량% 초과 27 중량% 미만의 하기 식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하며



[0021]

[0022] 여기서, 각각의 R은 파라-페닐렌이고, 각각의 X는 독립적으로 플루오로(F), 클로로(Cl), 브로모(Br), 또는 아이오도(I)이며; 그리고 또한 상기 폴리에테르이미드는 하기 식을 갖는다:



[0023]

[0024] 여기서, n은 1을 초과하며, 각각의 R은 파라-페닐렌이며, 각각의 Z는 동일하거나 상이하고, 앞서 정의한 바와 같고, 상기 -O-Z-O- 기와 상기 페닐 치환기 사이의 2가의 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 있고; 상기 폴리에테르이미드의 T_g 는 230 내지 253℃이고; 상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 20% 내지 40% 더 높은 강도를 보유하며, 이때 각각의 강도는 30℃ 내지 110℃ 범위의 온도에서 평행판 레올로지 측정법(parallel plate rheometry)에 의해 측정했고; 그리고 상기 폴리에테르이미드는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 30% 이상 더 낮은 전단 속도 점도를 갖는다.

[0025] 상기 폴리에테르이미드를 포함하는 조성물이 개시된다.

[0026] 상기 조성물의 제조방법은 전술한 폴리에테르이미드의 조성물을 용융 블렌딩하는 단계를 포함한다.

[0027] 상기 조성물을 포함하는 물품도 개시된다. 일 구현예에서, 상기 물품은 반사체, 광학 렌즈, 섬유 광학 커넥터, 및 접착제, 구체적으로 상기 접착제는 폴리(테트라플루오로에틸렌)과 같은 플루오로폴리머에 금속을 접착시키기 위한 접착제로부터 선택된다. 또 다른 구현예에서, 물품은 (i) 제1 표면을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 기판, (ii) 제2 표면을 갖는 금속 기판, 및 (iii) 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 기판 및 상기 금속 기판 사이에 위치된 본원발명 1의 폴리머 조성물을 포함한다.

[0028] 상기 물품을 형성하는 방법은 상기 조성물을 형상화, 압출, 취입 성형, 또는 사출 성형하여 물품을 형성한다.

[0029] 본 발명은 도면, 구체적인 설명 및 실시예에 의해 더 구체적으로 기술된다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 실시예 1, 2, 4 및 5에 대한 유동 특성을 요약한다.

도 2는 비교예의 조성물과 비교하여, 본 발명의 조성물에서 관찰된 개선된 저장 탄성율을 요약한다.

도 3은 비교예의 조성물과 비교하여, 본 발명의 조성물에 의해 예시된 개선된 유리 전이 온도(T_g)를 요약한다.

도 4는 비교예의 조성물과 비교하여, 본 발명의 조성물에서 관찰된 실질적으로 낮은 시클릭(cyclic)을 요약한다.

도 5는 비교예 4 및 5와 비교하여, 실시예 1의 조성물에서 관찰된 실질적으로 적은 질량 손실을 요약한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은 부분적으로는, (i) 고 유리전이온도(T_g) 특성, 예를 들어 230℃를 초과하는 T_g , (ii) 10% 미만의 양

으로 3,4-CIPAPI를 갖는 CIPAPI 성분으로부터 제조된 폴리에테르이미드의 점도에 비해 실질적으로 낮은, 개선된 점도, 및 (iii) 매우 낮은 시클릭 잔량(residual content),의 조합을 갖는 폴리에테르이미드 폴리머의 제조가 가능하여, 상기 폴리머로부터 제조된 물품이 성형 온도 조건에서 식별가능한 플레이트-아웃(plate-out)을 보이지 않는다는 관찰에 근거한 것이다. 상기 폴리머는 특정 이성질체 혼합물, 예를 들어, 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 4,4'-비스(할로프탈이미드) 이성질체의 혼합물로부터 제조된다.

[0032] 더 구체적으로, 본 발명자들은, CIPAPI가 상당부의 3,4'-CIPAPI를 함유하는 모노머 혼합물, 예를 들어 3 및 4-CIPA와 함께 PPD를 함유하는 혼합물로부터 제조된 모노머 혼합물로부터 제조되는 경우에, 예상 밖의 유리한 특성의 조합을 갖는 폴리에테르이미드가 제조될 수 있다는 것을 발견했다. 상기 CIPAPI가 3,4' 이성질체가 풍부하면, 다른 이성질체의 용해도는 증가된다. 이론에 구속됨 없이, 이러한 증가된 용해도는 Na_2NPA 와의 중합반응을 일으키는 것으로 보이며; 분자량 1,000 내지 100,000 amu는 쉽게 얻어질 수 있다. 이러한 개선된 할로젠 치환 공정은 잔여물 및 부산물의 함량이 감소된, 특히 $n=1$ 의 시클릭 부산물의 함량이 감소된 폴리에테르이미드를 제공한다. 더 나아가, 상기 폴리에테르이미드는 고 유리전이온도, 강도 및 점도 중 하나 이상을 포함하는, 개선된 화학적 및 물리적 특성을 가질 수 있다.

[0033] 구동예(operating examples) 이외에 또는 달리 표시되지 않는 한, 명세서 및 특허청구범위에서 사용된 성분, 반응 조건 등의 수량을 나타내는 모든 숫자 또는 표현은 모든 예에서 용어 "약"에 의해 변형되는 것으로 이해되어야 한다. 다양한 수치 범위는 본 특허 명세서에 개시된다. 이러한 범위들은 연속적이기 때문에, 그 범위들은 최대값 및 최소값 사이의 모든 값을 포함한다. 명시적으로 달리 표시되지 않는 한, 본원에서 기술된 다양한 수치 범위는 근사치이다. 동일한 조성물 또는 특성과 관련된 모든 범위들의 종점(endpoint)은 상기 종점을 포함하고, 독립적으로 조합 가능하다.

[0034] 본원에서의 모든 분자량은 달리 표시되지 않는 한 중량 평균 분자량을 나타내고, 폴리스티렌 표준과 관련된다. 이렇게 언급된 모든 분자량은 amu로 표현된다.

[0035] 용어 "부정관사(a, an)"는 수량의 한정을 나타내지 않고, 대신에 하나 이상의 참조 항목(referenced item)의 존재를 나타낸다. 본원에서 사용된 바와 같이, "이들의 조합"은 나열되지 않은 유사한 구성요소와 선택적으로 함께 나열된 구성요소들 중 하나 이상을 포함한다. 본 명세서 전반에서 언급된 "일 구현예", "또 다른 구현예", "일 구현예", "일부 구현예" 등은 구현예와 관련하여 기술된 특정 구성요소(예, 특징, 구조, 특성 및/또는 특질)가 본원에 기술된 적어도 하나의 구현예 중에 포함되고, 다른 구현예 중에 존재할 수 있거나 존재하지 않을 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 기술된 구성요소(들)는 다양한 구현예에서 임의의 적합한 방식으로 결합될 수 있다.

[0036] 화합물은 표준 명명법을 사용하여 기술된다. 예를 들어, 임의의 표시된 기(group)에 의하여 치환되지 않은 임의의 위치는 표시된 것과 같은 결합 또는 수소 원자로 그 원자가가 채워진 것으로 이해된다. 두 개의 문자 또는 기호 사이에 존재하지 않은 대쉬("-")는 치환기의 결합점을 표시하기 위해 사용된다. 예를 들어, $-\text{CHO}$ 는 카보닐기의 탄소를 통해 결합된다.

[0037] 용어 "알킬"은 특정 개수의 탄소 원자를 갖는, C_{1-30} 분지쇄 및 직쇄의, 불포화 지방족 탄화수소기, 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-헵틸, 및 n- 및 s-옥틸을 포함한다. "알케닐"은 1개 이상의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄의, 1개의 탄화수소기를 의미한다(예, 에테닐($-\text{HC}=\text{CH}_2$)). "알콕시"는 산소를 통해 연결되는 알킬기(즉, 알킬-O-), 예를 들어 메톡시, 에톡시, 및 sec-부틸옥시기를 의미한다.

[0038] 용어 "아릴"은 페닐, 트로폰(tropon), 인다닐(indanyl), 또는 나프틸과 같은, 특정 개수의 탄소원자를 함유하는 방향족 모이어티를 의미한다. "알킬렌"은 직쇄 또는 분지쇄의, 포화된, 2개의 지방족 탄화수소기(예, 메틸렌($-\text{CH}_2-$), 또는 프로필렌($-(\text{CH}_2)_3-$))를 의미한다.

[0039] "시클로알킬렌"은 2개의 시클릭 알킬렌기, $-\text{C}_n\text{H}_{2n-x}$ 를 의미하며, 상기 x는 고리화(들)에 의해 대체된 수소의 수를 나타낸다. "시클로알케닐"은 하나 이상의 고리 및 상기 고리에 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 1개의 기를 의미하며, 여기서 모든 고리의 구성원소는 탄소(예, 시클로펜틸 및 시클로헥실)이다.

[0040] 접두사 "할로"는 하나 이상의 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 및 아스타티노(astatino) 치환기 중 하나 이상을 포함하는 기 또는 화합물을 의미한다. 상이한 할로기(예, 브로모 및 플루오로)의 조합이 존재할 수 있

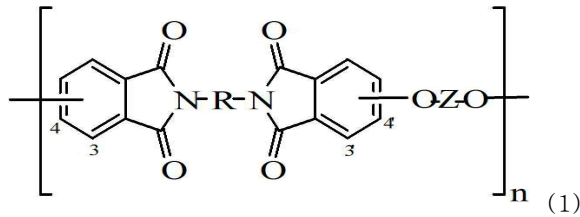
다. 일 구현예에서, 오직 클로로기 만이 존재한다.

[0041] 접두사 "헤테로"는 화합물 또는 기가 헤테로원자인 하나 이상의 고리(예, 1개, 2개, 또는 3개의 헤테로원자(들))를 포함하는 것을 의미하고, 여기서 상기 헤테로원자(들)은 각각 독립적으로 N, O, S, Si 또는 P이다.

[0042] "치환된"은 화합물 또는 기가 수소 대신에 C_{1-9} 알콕시, C_{1-9} 할로알콕시, 니트로($-NO_2$), 시아노($-CN$), C_{1-6} 알킬술폰($-S(=O)_2$ -알킬), C_{6-12} 아릴 술폰($-S(=O)_2$ -아릴), 티올($-SH$), 티오시아노($-SCN$), 토실($CH_3C_6H_4SO_2-$), C_{3-12} 시클로알킬, C_{2-12} 알케닐, C_{5-12} 시클로알케닐, C_{6-12} 아릴, C_{7-13} 아릴알킬렌, C_{4-12} 헤테로시클로알킬, 또는 C_{3-12} 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의(예, 1개, 2개, 3개, 또는 4개)의 치환기로 치환되는 것을 의미하고, 단 상기 치환된 원자의 정상 원자가는 초과되지 않는다.

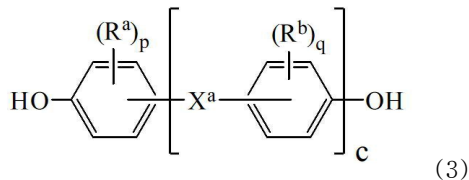
[0043] 모든 ASTM 테스트는 달리 지시되지 않는 한 ASTM 표준의 Annual Book의 2003년 판을 기초로 한다.

[0044] 상기 폴리에테르이미드는 식(1)로 표현된다:

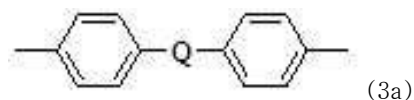


[0046] 여기서, R은 파라-페닐렌이며, n은 1을 초과하며, 예를 들어 10 내지 1,000 이상, 또는 더 구체적으로는 10 내지 500이다.

[0047] 또한, 식 (1) 중 Z 기는 치환되거나 또는 비치환된 2가의 유기기이고, 1개 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기, 1개 내지 8개의 할로젠 원자, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 C_{6-24} 방향족 모노시클릭 또는 폴리시클릭 모이어티일 수 있고, 단 Z의 원자가는 초과되지 않는다. 예시적인 Z 기는 식(3)의 디히드록시 화합물로부터 유도된 기를 포함한다:



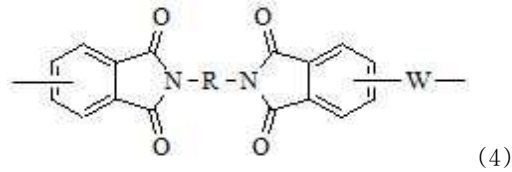
[0049] 여기서, R^a 및 R^b 각각은 할로젠 원자 또는 1가의 탄화수소기를 나타내고, 동일하거나 상이할 수 있으며; p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며; c는 0 내지 4이며; 그리고 X^a 는 히드록시-치환 방향족기를 연결하는 가교기(bridging group)이며, C_6 아릴렌기 각각의 가교기 및 히드록시 치환기는 C_6 아릴렌기 상에서 서로에 대하여 오르토, 메타, 또는 파라(구체적으로 파라)로 배치된다. 상기 가교기 X^a 는 단일결합, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-C(O)-$, 또는 C_{1-18} 유기기일 수 있다. 상기 C_{1-18} 유기 가교기는 시클릭 또는 비시클릭의, 방향족 또는 비방향족일 수 있고, 할로젠, 산소, 질소, 황, 실리콘, 또는 인과 같은 헤테로원자를 더 포함할 수 있다. 상기 C_{1-18} 유기 가교기는, 거기에 연결된 C_6 아릴렌 기가 공통의 알킬리텐 탄소 또는 상기 C_{1-18} 유기 가교기 중 상이한 탄소에 각각 연결되도록 배치될 수 있다. Z 기의 구체적인 예는 식 (3a)의 2가의 기이다:



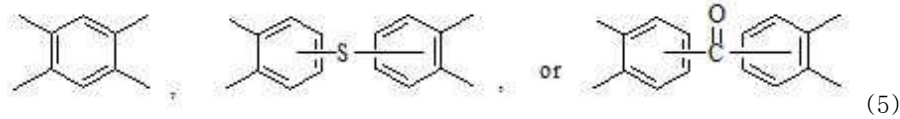
[0051] 여기서 Q는 $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, 및 $-C_6H_4-$ 및 그의 할로젠화 유도체(퍼플루오로알킬렌 기를 포함함)이며, 여기서 y는 1 내지 5의 정수이다. 구체적인 일 구현예에서, Z는 비스페놀 A로부터 유도되며, Q는 2,2-이소프로필리덴이다.

[0052] 상기 폴리에테르이미드는 코폴리머일 수 있고, 폴리에테르이미드의 조합이 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 추가적인 구조식의 이미드 단위, 예를 들어 식(4)의 이미드 단위를 선택적으로

포함한다:

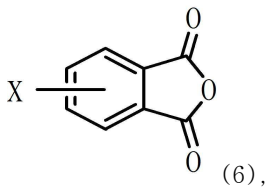


여기서 R은 식 (1)에서 기술한 바와 같고, W는 식 (5)의 링커이다.

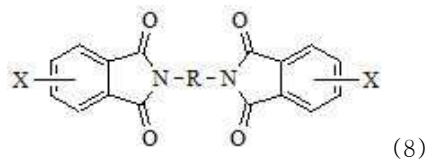


이러한 추가적인 구조식의 이미드 단위는 단위의 총수에 대해 0 내지 10 몰%, 구체적으로는 0 내지 5 몰%, 더 구체적으로는 0 내지 2 몰%의 양으로 존재할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드에는 추가적인 이미드 단위가 존재하지 않는다.

상기 폴리에테르이미드는 소위 "할로-치환" 또는 "클로로-치환" 방법으로 불리는 방법에 의해 제조된다. 이 방법에서, 식(6)의 할로프탈산 무수물은 식(7)의 유기 디아민과 축합되어 식(8)의 비스(할로프탈이미드)를 형성한다:



$H_2N-R-NH_2$ (7),

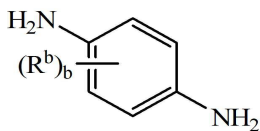


식(6)에서, X는 할로겐이며;

식(7)에서, R은 식(1)에서 기술된 바와 같다.

일 구현예에서, X는 할로겐, 구체적으로는 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 아이오도, 더 구체적으로는 클로로이다. 상이한 할로겐의 조합이 사용될 수 있다.

구체적인 일 구현예에서, 디아민(7)은 파라-페닐렌 디아민이다.



할로프탈산 무수물(6) 및 아민(7)의 축합(이미드화)은 촉매의 부재 또는 존재하에서 수행될 수 있다. 이미드화를 위한 예시적인 상 전환 촉매는 소듐 페닐 포스피네이트(SPP), 아세트산, 헥사에틸구아니디늄 클로라이드(hexaethylguanidinium chloride), 벤조산, 프탈산, 또는 그의 치환된 유도체를 포함한다. 일 구현예에서, 소듐 페닐 포스피네이트는 이미드화 촉매로서 사용된다. 촉매가 사용되면, 촉매는 반응을 가속하기에 효과적인 양, 예를 들어 디아민의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 0.3 중량%로 존재한다.

상기 반응은 상대적으로 비-극성인 용매로, 바람직하게는 약 100℃ 초과, 구체적으로는 약 150℃ 초과의 끓는점을 갖는 용매, 예를 들어, o-디클로로벤젠, 디클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로벤젠, 디페닐 술폰, 애니솔(anisole), 베라트롤(veratrole), 디페닐에테르, 또는 페넨톨(phenetole)과 같은 모노알콕시벤젠의 존재하에서

일반적으로 수행된다. 오르토-디클로로벤젠 및 아니솔이 특별히 언급될 수 있다.

[0068] 상기 비스(할로프탈이미드)(8)는 일반적으로 110℃ 이상, 구체적으로는 150 내지 275℃, 더 구체적으로는 175℃ 내지 225℃에서 제조된다. 110℃ 미만의 온도에서, 반응 속도는 경제적인 작동면에서 너무 느릴 수 있다. 대기 또는 초-대기압, 예를 들어 최대 5 대기압이 사용되어 증발에 의한 용매의 소실을 야기하지 않으면서 고온의 이용을 가능하게 할 수 있다.

[0069] 상기 용매, 디아민(7), 및 할로프탈산 무수물(6)은, 반응 과정에서 비스(할로프탈이미드)(8)를 형성하기 위한 총 고형물 함량이 약 40 중량%, 25 중량% 또는 약 17 중량%를 초과하지 않도록 하는 양으로 혼합될 수 있다. "총 고형물 함량"은 임의의 주어진 시간에서 반응 중에 존재하는 액체를 포함한 총 중량의 퍼센트로서 반응물의 비율을 나타낸다.

[0070] 1.98:1 내지 2.04:1, 구체적으로는 2:1의 할로프탈산 무수물(6) 대 디아민(7)의 몰비가 사용된다. 다른 비율이 채용될 수 있지만, 약간 과량의 무수물 또는 디아민이 바람직할 수 있다. 할로프탈산 무수물(6) 및 디아민(7) 사이에서 적절한 화학량론적 균형은 유지되어, 폴리머의 분자량을 제한할 수 있고 및/또는 아민 말단기를 갖는 폴리머를 야기하는 원치 않는 부산물을 방지한다. 따라서, 일 구현예에서, 이미드화는 할로프탈산 무수물(6) 및 용매의 혼합물에 디아민(7)을 첨가하여 할로프탈산 무수물 대 디아민의 목표 초기 몰비를 갖는 반응 혼합물을 형성하는 단계; 상기 반응물을 100℃ 이상의 온도로 가열하는 단계(선택적으로, 이미드화 촉매의 존재하에서); 가열된 반응 혼합물의 몰비를 분석하여 할로프탈산 무수물(6) 대 디아민(7)의 실제 초기 몰비를 확인하는 단계; 및 필요에 따라, 상기 분석된 반응 혼합물에 할로프탈산 무수물(6) 또는 디아민(7)을 첨가하여 할로프탈산 무수물(6) 대 디아민(7)의 몰비를 2.01 대 2.3의 몰비로 조정하는 단계로 진행된다.

[0071] 이성질체의 혼합물을 원하는 범위로 제조하기 위하여, 4-할로프탈산 무수물 및 3-할로프탈산 무수물은 예를 들어 75:25 내지 25:75; 60:40 내지 40:60; 또는 대략 50:50의 상대 비율로 첨가된다.

[0072] 이미드화 이후에, 비스(할로프탈이미드)(8)의 할로겐 기 X는 식(9)의 디히드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속 염과의 반응에 의해 교체되어, 식(1)의 폴리에테르이미드가 제공된다:



[0073]

[0074] MO-Z-OM (9),

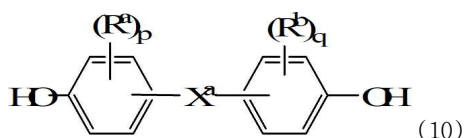


[0075]

[0076] 식(9)에서, M은 알칼리 금속이고 Z는 식(1)에서 기술된 바와 같으며,

[0077] 식(1)에서, n, R 및 Z는 앞서 정의된 바와 같다.

[0078] 상기 알칼리 금속 M은 임의의 알칼리 금속일 수 있고, 보통 K 또는 Na일 수 있다. 알칼리 금속 염은 1개 내지 6개의 C₁₋₈ 알킬기, 1개 내지 8개의 할로겐 원자, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C₆₋₂₄ 모노시클릭 또는 폴리시클릭 디히드록시 화합물, 예를 들어 식(3)의 화합물, 더 구체적으로는 식(3a)의 기들 중 하나에 해당하는 디히드록시 화합물, 및 보다 더 구체적으로는 식(10)의 비스페놀 화합물과 금속의 반응에 의해 얻어질 수 있다.



[0079]

[0080] 여기서, R^a, R^b, 및 X는 식(3)에서 기술된 바와 같다. 예를 들어, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판("비스페놀

A" 또는 "BPA")이 사용될 수 있다.

[0081] 비스(할로프탈이미드)(8)과 알칼리 금속 염(9)의 반응에 의한 중합은, 특정 온도에서, 사용된 반응 조건하에서 실질적으로 안정한 상 전환 촉매의 존재 또는 부재 중에 수행될 수 있다. 중합을 위한 상 전환 촉매의 예로는 헥사알킬구아니디늄(hexaalkylguanidinium) 염 및 α, ω -비스(펜타알킬구아니디늄)알칸 염(α, ω -bis(pentaalkylguanidinium)alkane salts)을 포함한다. 이러한 두 개의 유형의 염은 "구아니디늄 염"으로 본원에서 언급될 수 있다.

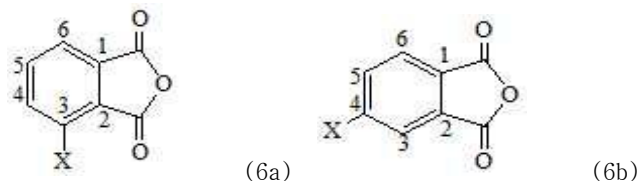
[0082] 중합은 바람직하게는 약 100°C 초과와 끓는점, 구체적으로는 약 150°C 초과와 끓는점을 갖는 상대적으로 비-극성인 용매, 예를 들어 *o*-디클로로벤젠, 디클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로벤젠, 디페닐 술폰, 아니솔, 베라트올, 디페닐에테르, 또는 페넨톨과 같은 모노알콕시벤젠의 존재 중에 일반적으로 수행된다. 오르토-디클로로벤젠 및 아니솔은 특별히 언급될 수 있다. 대안으로, 극성 비양성자성 용매가 사용될 수 있으며, 그의 예로는 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭시드(DMSO), 및 N-메틸피롤리디논(NMP)을 포함한다. 전술한 용매들 중 1종 이상을 포함하는 조합이 사용될 수 있다.

[0083] 중합은 110°C 이상, 구체적으로는 약 150 내지 275°C, 더 구체적으로는 175 내지 225°C의 온도에서 수행될 수 있다. 110°C 미만의 온도에서, 반응 속도는 경제적인 작동면에서 너무 느릴 수 있다. 대기 또는 초-대기압, 예를 들어 최대 5 대기압이 사용되어 증발에 의한 용매의 소실을 야기하지 않으면서 고온의 이용을 가능하게 할 수 있다.

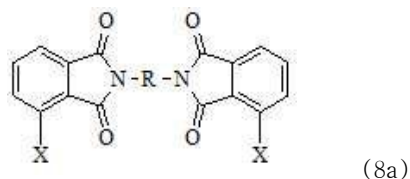
[0084] 일 구현예에서, 알칼리 금속 염(9)은 유기 용매에 첨가되고 물은 혼합물로부터, 예를 들어 그의 공비 혼합물로서 제거된다. 이후에, 비스(할로프탈이미드)(8)는 첨가되고, 물은 혼합물로부터, 예를 들어 그의 공비 혼합물로서 제거된 후, 기-건조된 용액 중의 촉매가 유기 용매 중에 첨가된다. 계(system)로부터 물의 제거는 배치, 반-연속(semi-continuous) 또는 연속 공정 중 어느 하나의 공정에서 하나 이상의 반응기와 결합된 증류 컬럼과 같은 당해 분야에 공지된 수단을 이용하여 달성될 수 있다. 일 구현예에서, 물 및 반응기로부터 증류하는 비-극성 유기 액체의 혼합물은 증류 컬럼으로 보내져서, 물은 위로 제거되고, 용매는 원하는 고형물 농도를 유지하거나 증가시키는 속도에서 반응기 안으로 다시 재활용된다. 물 제거를 위한 다른 방법은 물의 화학적 또는 물리적 흡착을 위한 건조층(drying bed)에 축합된 증류액을 통과시키는 것을 포함한다.

[0085] 비스(할로프탈이미드)(8) 대 알칼리 금속 염(9)의 몰비는 약 1.0:0.9 내지 0.9:1.0일 수 있다. 중합에서 비스(할로프탈이미드)(8)의 고형물 함량은 중합 혼합물의 총 중량을 기준으로 15 중량% 내지 60 중량%일 수 있다.

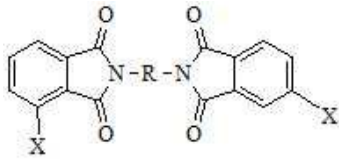
[0086] 따라서, 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 폴리에테르이미드의 제조 방법은, 촉매적 활성량(catalytically active amount)의 상 전환 촉매의 존재 중에, 알칼리 금속 염(9)과 비스(할로프탈이미드)(8)를 반응시키는 단계를 포함한다. 폴리에테르이미드의 원하는 특성은 폴리에테르이미드를 제조하기 위해 이용된 비스(할로프탈이미드)(8)의 구조 이성질체의 신중한 선택에 의해 얻어질 수 있다고 본 발명자들에 의해 발견되었다. 특히, 비스(할로프탈이미드)(8)는 3-할로프탈산 무수물(6a) 및/또는 4-할로프탈산 무수물(6b)로부터 형성되어,



[0088] 3,3'-비스(할로프탈이미드)(8a), 3,4'-비스(할로프탈이미드)(8b), 및/또는 4,4'-비스(할로프탈이미드)(8c)를 제공한다.



[0089]



[0090]

(8b)



[0091]

(8c)

[0092]

식 (8b)에서 알 수 있듯이, R이 대칭성인 경우(예, 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌), 상기 3,4'- 및 4,3' 이성질체는 동일하다. 본원 및 특허청구범위의 3,4' 이성질체에 관하여, 구체적으로 R이 대칭성인지에 무관하게 4,3' 이성질체를 포함한다. 특정 일 구현예에서, 3-클로로프탈산 무기물(3-CIPA), 4-클로로프탈산 무기물(4-CIPA) 및 디아민의 조합은 반응되어 비스(클로로프탈이미드)를 제조한다.

[0093]

디아민이 메타-페닐렌 디아민인 경우에, 조성물은 (CIPAMI)로 언급된다. 상기 CIPAMI 생성물은 3,3'-비스(클로로프탈이미드)(3,3'-CIPAMI)(1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠), 3,4'-비스(클로로프탈이미드)(3,4'-CIPAMI)(1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도,4-클로로프탈이미도)]벤젠), 및 4,4'-비스(클로로프탈이미드)(4,4'-CIPAMI)(1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠)의 혼합물로서 얻어진다.

[0094]

디아민이 파라-페닐렌 디아민인 경우에, 조성물은 (CIPAPI)로 언급된다. 상기 CIPAPI 생성물은 3,3'-비스(클로로프탈이미드)(3,3'-CIPAPI)(1,4-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠), 3,4'-비스(클로로프탈이미드)(3,4'-CIPAPI)(1,4-비스[N-(3-클로로프탈이미도, 4-클로로프탈이미도)]벤젠), 및 4,4'-비스(클로로프탈이미드)(4,4'-CIPAPI)(1,4-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠)의 혼합물로서 얻어진다.

[0095]

이론에 구속됨 없이, 3,4'-비스(할로프탈이미드)(8b), (예, 3,4'-CIPAPI 이성질체)의 용해도는 3,3'-비스(할로프탈이미드) 및 4,4'-비스(할로프탈이미드)(3,3'- 및 4,4'-CIPAPI 이성질체를 포함함)에 비해 약 10배 더 높다. 3,4'-비스(할로프탈이미드)(8b)의 농도를 증가시키는 것은 반응 중 고형물의 중량%가 30 중량%에서 60 중량%로 증가되는 것을 허용하며, 고형물의 중량%가 30 중량%에서 45 중량%로 증가되는 경우에, 시클릭 n=1 부산물은 1.5 중량%에서 0.75 중량%로 감소한다. 폴리에테라이미드 생성물 중 3,4'-비스(할로프탈이미드)(8b)의 양을 증가시키는 것은 폴리에테라이미드 생성물의 탄성 및 연성에 부정적인 영향을 미칠 수 있지만, 이는 결국 폴리머의 분자량을 증가시키는 것에 의해 해소될 수 있다. 폴리머 분자량의 증가는 보통 가공 문제를 야기할 수 있지만, 이러한 문제는 폴리머 생성물이 유동을 개선했기 때문에 방지된다.

[0096]

따라서, 상기 폴리에테라이미드는 비스(할로프탈이미드) 조성물, 구체적으로 비스(클로로프탈이미드 조성물)로부터 제조되며, 상기 조성물은 3,3'-비스(할로프탈이미드)(8a), 구체적으로는 3,3'-CIPAPI를 비스(할로프탈이미드) 조성물의 총 중량을 기준으로 15 중량% 이상, 구체적으로는 15 중량% 내지 85 중량% 미만, 더 구체적으로는 17 중량% 내지 80 중량%, 또는 19 중량% 내지 75 중량%의 양으로 포함한다. 또 다른 구현예에서, 비스(할로프탈이미드) 조성물은 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로 15 중량% 내지 53 중량% 미만, 구체적으로는 17 중량% 내지 51 중량%, 더 구체적으로는 19 중량% 내지 49 중량%의 3,3'-비스(할로프탈이미드)(8a), 구체적으로는 3,3'-CIPAPI를 포함한다.

[0097]

또한, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물, 구체적으로는 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은, 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드)(8b), 구체적으로는 3,4'-CIPAPI를 비스(할로프탈이미드) 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 초과, 구체적으로는 10 중량% 초과 85 중량% 미만, 또는 17 중량% 초과 85 중량% 미만, 또는 18 중량% 내지 84 중량%, 또는 19 중량% 내지 82 중량%, 또는 25 중량% 내지 80 중량%, 또는 30 중량% 내지 78 중량%의 양으로 더 포함한다. 대안으로, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량% 내지 85 중량%, 또는 68 중량% 내지 85 중량%의 4,3'-비스(할로프탈이미드)(8b), 구체적으로는 3,4'-CIPAPI를 포함한다. 또 다른 구현예에서, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 총 중량을 기준으로 47 중량% 초과 85 중량% 미만, 또는 49 중량% 내지 80 중량%, 또는 51 중량% 내지 75 중량%의 상기 식 (8b)의 4,3'-비스(할로프탈이미드), 구체적으로는 3,4'-CIPAPI를 포함한다.

[0098]

또한, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물, 구체적으로 상기 비스(클로로프탈이미드) 조성물은, 상기 4,4'-비스(할로프탈이미드)(8c), 구체적으로는 4,4'-CIPAPI를 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로 0 중

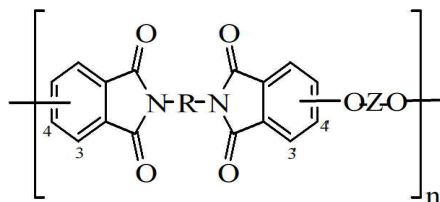
량% 초과 27 중량% 미만, 구체적으로는 1 중량% 내지 26 중량%, 또는 2 중량% 내지 24 중량%, 또는 3 중량% 내지 20 중량%의 양으로 포함한다.

[0099] 따라서, 상기 폴리에테르이미드의 제조 방법에서, 상기 디히드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속 염 중 제1 부분은 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물과 반응하여 제1 분자량을 갖는 제1 폴리에테르이미드를 형성하며; 상기 디히드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속 염 중 제2 부분은 상기 제1 폴리에테르이미드와 반응하여 제1 분자량보다 큰 제2 분자량을 갖는 제2 폴리에테르이미드를 형성한다. 또 다른 구현예에서, 상기 디히드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속 염 중 제3 부분은 상기 제2 폴리에테르이미드와 반응하여 제2 분자량보다 큰 제3 분자량을 갖는 제3 폴리에테르이미드를 형성한다. 또 다른 구현예에서, 상기 디히드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속 염 중 제4 부분은 상기 제3 폴리에테르이미드와 반응하여 제3 분자량보다 큰 제4 분자량을 갖는 제4 폴리에테르이미드를 형성한다. 시클릭 n=1 부산물의 농도를 최소화하기 위하여, 반응물 및 반응 조건, 특히 각각 26, 50, 및 24 중량%의 3,3'-CIPAPI, 3,4'-CIPAPI, 및 4,4'-CIPAPI, 및 0.94 대 0.95의 염 대 CIPAPI 비율이 선택되어, 25,000 내지 35,000 amu 분자량을 갖는 폴리머 생성물이 초기에 제조된다. 이러한 생성물을 함유하는 반응 혼합물은 이후에 추가적인 알칼리 금속 염의 첨가에 의하여 1 내지 5회, 구체적으로는 1 내지 3회, 또는 1 내지 2회의 교정을 거쳐서, 50,000 내지 60,000 amu 분자량을 갖는 폴리머가 제조된다.

[0100] 앞서 기술된 바와 같은 비스(할로프탈이미드) 조성물을 이용하여 제조된 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로, 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비하여 20% 내지 40% 더 높은 강도를 보유하며, 이때 각각의 강도는 30℃ 내지 110℃ 범위의 온도에서 평행판 레올로지 측정법(parallel plate rheometry)에 의해 측정되었다.

[0101] 또한, 상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로, 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 30% 이상 더 낮은 전단율을 가질 수 있다.

[0102] 전술한 비스(할로프탈이미드) 조성물을 이용하여 제조된 폴리에테르이미드는 비스(할로프탈이미드) 조성물에서의 비율과 동일하거나 실질적으로 동일한 비율로 폴리에테르이미드 중에 3,3', 3,4', 4,3', 및 4,4' 위치에서-O-Z-O- 기를 갖는다. 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 식 (1)이며, 여기서 n, R 및 Z는 앞서 정의한 바와 같다.

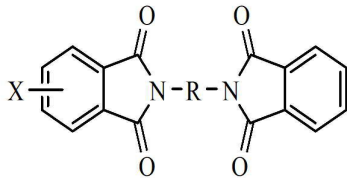


[0103]

[0104] 또한, 상기 폴리에테르이미드는, 폴리에테르이미드 중에 -O-Z-O- 기의 총 몰 퍼센트를 기준으로, 3,3' 위치에 -O-Z-O- 기를 0 초과 15 몰% 미만으로 가지며, 3,4' 및 4',3 위치에 상기 -O-Z-O- 기를 17 몰% 초과 85 몰% 미만, 구체적으로는 47 중량% 초과 85 중량% 미만으로 갖고, 4,4' 위치에 2가 결합의 -O-Z-O- 기를 0 초과 27 몰% 미만으로 갖는다. 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 3,3' 위치에 상기 -O-Z-O- 기를 15 내지 85 몰% 미만으로 가지며, 4,3' 및 3,4' 위치에 상기 -O-Z-O- 기를 47 몰% 초과 85 몰% 미만으로 갖고, 4,4' 위치에 상기 -O-Z-O- 기를 0 초과 27 몰% 미만으로 갖는다. 또 다른 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드 중에 상기 -O-Z-O- 기의 총 몰 퍼센트를 기준으로, 3,3' 위치에 2가 결합의 상기 -O-Z-O- 기를 15 몰% 이상으로 가지며, 3,4' 및 4',3 위치에 상기 -O-Z-O- 기를 10 몰% 초과로 갖고, 4,4' 위치에 상기 -O-Z-O- 기를 27 몰% 미만으로 갖는다. 본원에 개시된 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량%를 반영한, 다른 몰%가 사용될 수 있다. 물론, 이러한 폴리에테르이미드는 본원에서 기술된 특성 및 특질 중 임의의 하나 이상을 가질 수 있다.

[0105] 전술한 비스(할로프탈이미드) 조성물을 이용하여 제조된 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 중량부를 기준으로, 각각 100 ppm(parts per million) 미만, 구체적으로는 80 ppm 미만, 더 구체적으로는 60 ppm 미만의 상기 3,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 상기 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함할 수 있다. 또한, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 부(parts)를 기준으로, 100 ppm 미만, 구체적으로는 80 ppm 미만, 더 구체적으로는 60 ppm 미만의 하기 식의 할로(비스프탈이미드)를 포함

할 수 있다.



[0106]

[0107]

또한, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 부를 기준으로, 100 ppm 미만, 구체적으로는 80 ppm 미만, 더 구체적으로는 60 ppm 미만의 하기 식의 비스프탈이미드를 포함할 수 있다.



[0108]

[0109]

또한, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 부를 기준으로, 총합 200 ppm 미만, 구체적으로는 180 ppm 미만, 더 구체적으로는 160 ppm 미만의 상기 3,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,4'-비스(할로프탈이미드), 및 상기 할로(비스프탈이미드)를 포함할 수 있다.

[0110]

추가적인 유리한 특징으로, 상기 폴리에테르이미드는 상기 알칼리 금속 염(9) 및 상기 비스(할로프탈이미드)(8)의 분자내 반응에서 발생하는 감소된 수준의 시클릭 n=1 부산물을 갖는다. 일 구현예에서, 전술한 바와 같이 제조된 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 부를 기준으로, 1.5 중량% 미만, 구체적으로는 1.1 중량% 미만, 더 구체적으로는 0.6 중량% 미만의 상기 알칼리 금속 염(9) 및 상기 비스(할로프탈이미드)(8), 구체적으로는 상기 3,3' 비스(할로프탈이미드)의 시클릭 n=1 부가 생성물을 포함한다. 특정 구현예에서, X는 Cl 이고, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 부를 기준으로, 1.5 중량% 미만, 구체적으로는 1.1 중량% 미만, 더 구체적으로는 0.6 중량% 미만의 상기 알칼리 금속 염(9) 및 상기 비스(클로로프탈이미드)(8)의 시클릭 n=1 부가 생성물을 포함한다.

[0111]

상기 폴리에테르이미드는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정했을 때 5,000 내지 100,000 g/mol의 중량평균분자량(Mw)을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, Mw는 10,000 내지 80,000일 수 있다. 본원에서 사용된 분자량은 폴리스티렌 표준 중량 평균 분자량(Mw)을 나타낸다.

[0112]

상기 폴리에테르이미드는 ASTM 테스트 D3418에 따라 시차 주사 열량측정법(differential scanning calorimetry, DSC)을 이용하여 측정되었을 때, 180℃ 초과, 구체적으로는 200 내지 315℃의 유리전이온도를 가질 수 있다. 일 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 230℃ 내지 253℃의 유리전이온도를 갖는다.

[0113]

상기 조성물은 강화 충전제, 예를 들어 편평한, 플레이트-유사 충전제 및/또는 섬유 충전제를 선택적으로 더 포함할 수 있다. 보통, 상기 편평한, 플레이트-유사 충전제는 그것의 두께에 비해 10배 이상 큰 길이 및 폭을 가지며, 여기서 상기 두께는 1 내지 1000 μm이다. 이러한 유형의 강화 충전제의 예로는 유리 플레이크(glass flakes), 운모(mica), 플레이크형 실리콘 카바이드(flaked silicon carbide), 알루미늄 디보라이드, 알루미늄 플레이크, 및 강철 플레이크; 표면이 처리된 규회석을 포함하는 규회석, 백악(chalk), 석회석, 대리석 및 일반적으로 분쇄된 미립자의 형태로 합성된 침강성 칼슘 카보네이트(precipitated calcium carbonate)를 포함하는 칼슘 카보네이트; 섬유, 모듈식, 침상(needle shaped) 및 엽편상의 활석을 포함하는 활성(talc); 경질, 연질, 소성된 고령토(kaolin)를 포함하는 고령토 및 폴리머 매트릭스 수지와 혼화성을 촉진하는 당해 분야에 공지된 다양한 코팅을 포함하는 고령토; 운모; 및 장석을 포함한다.

[0114]

또한, 강화 충전제의 예로는 단(短) 무기 섬유, 천연 미네랄 섬유 충전제, 단결정 섬유, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 및 유기 강화 섬유 충전제를 포함한다. 상기 단 무기 섬유는 보로실리케이트 유리(borosilicate glass), 탄소 섬유, 및 알루미늄 실리케이트, 알루미늄 산화물, 마그네슘 산화물 및 칼슘 황화물 반수화물(hemihydrates) 중 1종 이상을 포함하는 블렌드(blends)로부터 유도된 것을 포함한다. 단결정 섬유 또는 "위스커(whiskers)"는 실리콘 카바이드, 알루미늄, 보론 카바이드, 철, 니켈, 및 구리 단결정 섬유를 포함한다. 또한, E, ECR, S 및 NE 유리와 같은 유리 섬유 및 석영 등을 포함하는 유리 섬유가 사용될 수 있다.

[0115]

이러한 강화 충전제는 모노필라멘트 또는 멀티필라멘트 섬유로 제공될 수 있고, 단독으로 사용되거나 다른 유형

의 섬유와 함께 예를 들어 공-직조(co-weaving) 또는 코어/시스(sheath), 나란히(side by side), 오렌지-유형 또는 매트릭스 및 원섬유 구조를 통해서 또는 당해 분야의 통상의 기술자에게 공지된 다른 섬유 제조 방법에 의해 조합하여 사용될 수 있다. 보통의 공직조된 구조는 유리 섬유-탄소 섬유, 탄소 섬유-방향족 폴리이미드(아라미드)섬유, 및 방향족 폴리이미드 섬유-유리 섬유를 포함한다. 섬유 충전제는, 예를 들어 조방사(rovings), 0-90도 직물과 같은 직조 섬유 강화체, 연속 가닥 매트(continuous strand mat), 절단된 가닥 매트(chopped strand mat), 티슈, 종이 및 펄프와 같은 비-직조된 섬유 강화체, 및 3차원으로 직조된 강화체, 직물 예비 성형체 및 브레이드(braids)의 형태로 공급될 수 있다.

[0116] 상기 강화 섬유는 5 내지 25 μm , 구체적으로 9 내지 15 μm 의 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.

[0117] 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.

[0118] 상기 폴리에테르이미드 조성물에서 사용되는 강화 충전제의 양은 매우 다양할 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.

[0119] 상기 폴리에테르이미드 조성물은 선택적으로 1종 이상의 다른 종류의 미립자 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 미립자 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; 필라이트; 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. 미립자 충전제가 존재하는 경우, 상기 폴리에테르이미드 조성물 내의 추가 미립자 충전제의 양은 매우 다양할 수 있으며, 목적하는 물리적 성질 및 난연성을 제공하는데 유효한 양이다. 몇몇 예에서, 상기 미립자 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.

[0120] 상기 폴리에테르이미드 조성물은 이러한 유형의 폴리머 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), 가소제, 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.

[0121] 적합한 산화방지제는 예를 들어, 포스파이트, 포스포나이트, 및 입체장애 페놀 또는 이들의 혼합물과 같은 화합물일 수 있다. 트리알릴 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-디쿠밀페닐)펜타에리쓰리톨 디포스파이트이다.

[0122] 포스파이트 및 포스포나이트의 예는 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리쓰리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리쓰리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리쓰리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)-펜타에리쓰리톨

디포스파이트, 디이소데실옥시 펜타에리쓰리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)펜타에리쓰리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스(tert-부틸페닐)펜타에리쓰리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리-포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸-페닐)4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐) 메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트, 2,2',2''-니트릴로[트리에틸 트리스(3,3',5,5'-테트라-tert-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라-tert-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트 및 5-부틸-5-에틸-2-(2,4,6-트리-tert-부틸페녹시)-1,3,2-디옥사포스포란을 포함한다.

[0123] 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.

[0124] 스(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-도데실머캡도부탄, 1,1,5,5-테트라-(5-tert-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)펜탄 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0125] 상기 입체장애 페놀 화합물은 300 g/몰 이상의 분자량을 가질 수 있다. 상기 높은 분자량은 높은 가공 온도, 예를 들어, 300℃ 이상의 폴리머 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.

[0126] 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 폴리머 및 코폴리머가 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 폴리머 혼합물로부터 이형제의 손실을 방지하기 위하여 높은 분자량, 전형적으로 300 초과 분자량을 갖는다.

[0127] 특히, 선택적 폴리올레핀이 첨가되어 상기 조성물의 내화학적 특성 및 금형 이형 특징을 개질할 수 있다. 호모 폴리머, 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 탄산(carbonic acid) 라디칼 함유 화합물, 아크릴산 에스테르 등과 같은 아크릴산 라디칼 함유 산 화합물 및 상술한 것들 중 1종 이상을 포함하는 조합과 코폴리머 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.

[0128] 몇몇 구현예에서, 상기 조성물은 하나 이상의 추가적인 폴리머를 더 포함할 수 있다. 이러한 추가적인 폴리머의 예는 PPSU(폴리페닐렌 설펜), 폴리에테르이미드, PSU(폴리설펜), PPET(폴리페닐렌 에테르), PFA(퍼플루오로알콕시 알칸), MFA(TFE 테트라플루오로에틸렌과 PFVE 퍼플루오르화 비닐 에테르의 코폴리머), FEP(플루오르화 에틸렌 프로필렌 폴리머), PPS(폴리(페닐렌 설파이드)), PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌), PA(폴리아미드), PBI(폴리벤즈이미디졸) 및 PAI(폴리(아미드-이미드)), 폴리(에테르 설펜), 폴리(아릴 설펜), 폴리페닐렌, 폴리벤조사졸, 폴리벤즈티아졸 및 이들의 블렌드 및 코폴리머(co-polymer)를 포함하나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 폴리머가 존재하는 경우, 상기 폴리머는 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 폴리머는 상기 조성물에 존재하지 않는다.

[0129] 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; 알루미늄에이트; 소듐 술폰-실리케이트 설페이트, 크로메이트 등; 카본 블

랙; 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, 이산화티탄은 5 μm 미만의 평균 입자 크기를 가질 것이다.

[0130] 또한, 상기 조성물은 플루오로폴리머를 상기 수지 조성물에 적하 방지 또는 기타 유익한 성질을 제공하는데 유효한 양으로 선택적으로 포함할 수 있다. 일 예에서, 상기 플루오로폴리머는 상기 조성물의 0.01 내지 5.0 중량%의 양으로 존재한다. 적합한 플루오로폴리머의 예 및 이러한 플루오로폴리머의 제조 방법은 예를 들어, 미국 특허 제3,671,487호, 제3,723,373호, 및 제3,383,092호에 기술되어 있다. 적합한 플루오로폴리머는 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 폴리머 및 코폴리머를 포함한다.

[0131] 또한, 2종 이상의 플루오르화 알파-올레핀 단량체로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 코폴리머, 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 코폴리머, 예를 들어, 폴리(테트라플루오로에틸렌-에틸렌-프로필렌) 코폴리머가 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) 호모폴리머(PTFE)가 바람직하다.

[0132] 상기 플루오로폴리머는 폴리머, 예를 들어, 방향족 폴리카보네이트 또는 폴리에테르이미드 수지와 몇가지 방식으로 예비블렌딩될 수 있다. 예를 들어, 플루오로폴리머의 수분산액 및 폴리카보네이트 수지는, 예를 들어, 미국 특허 제5,521,230호에 기술된 것과 같이, 증기 침전(steam precipitated)되어 열가소성 수지 조성물에 적하 방지제 첨가제로서 사용하기 위한 플루오로폴리머 농축액을 형성할 수 있다. 대안적으로, 상기 플루오로폴리머는 캡슐화될 수 있다.

[0133] 몇몇 예에서, 브롬 및 염소가 본질적으로 결합된 폴리이미드 조성물을 갖는 것이 바람직하다. 브롬 및 염소가 "본질적으로 결합된다"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 결합되어 있다. "할로젠이 결합되어 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.

[0134] 상기 폴리에테르이미드 조성물은 균질한(intimate) 블렌드의 형성을 위한 조건하에서 상기 성분들을 블렌딩함으로써 제조될 수 있다. 이러한 조건은 상기 성분들에 전단을 가할 수 있는 단축 또는 쌍축 압출기, 혼합 볼(mixing bowl), 또는 유사한 혼합 장치에서 용융 혼합하는 공정을 종종 포함한다. 쌍축 압출기는 단축 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 폴리에테르이미드 폴리머를 건조하는 것이 종종 유리하다. 비용융 성분이 없는 균질 폴리머를 얻는데 충분한 용융을 하면서 과도한 폴리머 열화를 방지하기 위하여, 용융 가공은 종종 290 내지 370°C에서 수행된다. 또한, 폴리머 블렌드는 40 내지 100 μm 캔들 필터 또는 스크린 필터를 사용하여 용융 여과되어 바람직하지 않은 흑점(black speck) 또는 다른 이질성(heterogeneous) 오염물을 제거할 수 있다.

[0135] 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 성

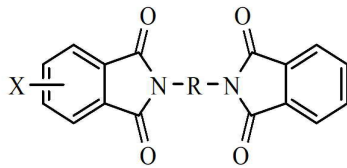
형될 수 있다. 바람직하게는, 모든 성분들로부터 가능한 한 많은 양의 물이 제거된다. 추가로, 컴파운딩이 기계 내에서의 체류 시간이 짧고; 온도가 주의 깊게 제어되며; 마찰열이 이용되고; 상기 성분들 간의 균질 블렌드가 얻어지도록 수행된다.

[0136] 이후, 상기 조성물은 열가소성 조성물에 전형적으로 사용되는 임의의 장비, 예를 들어, 뉴버리(Newbury) 또는 반 돈(van Dorn)형 사출 성형기에서 320℃ 내지 420℃의 통상적인 실린더 온도 및 100℃ 내지 170℃의 통상적인 금형 온도에서 성형될 수 있다.

[0137] 추가적인 구현예에서, 각각의 할로기는 클로로기이다.

[0138] 나아가, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물이 47 중량% 초과 85 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 경우에, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 부를 기준으로, 각각 100 ppm 미만의 상기 3,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 상기 4,4'-비스(할로프탈이미드),

[0139] 100 ppm 미만의 하기 식의 모노할로(비스프탈이미드)



[0140]

[0141] 하기 식의 100 ppm의 비치환된 비스프탈이미드



[0142]

및

[0143] 총합 200 ppm 미만의 상기 3,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드), 4,4'-비스(할로프탈이미드), 및 모노할로(비스프탈이미드)를 포함한다. 추가적인 구현예에서, 각각의 할로기는 클로로기이다.

[0144] 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.

[0145] 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 취입 성형법에 의해 물품으로 형성될 수 있다. 일 구현예에서, 물품을 형성하는 방법은 상기 조성물을 형상화, 압출, 취입 성형, 또는 사출 성형하여 물품을 형성하는 단계를 포함한다. 또한, 상기 폴리에테르이미드 조성물은 열가소성 공정, 예를 들어, 필름 및 시트 압출, 예를 들어, 용융 캐스팅, 취입 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.

[0146] 적용의 예는 급식, 의료, 조명, 렌즈, 검사 유리창(sight 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 스냅핏 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 패널, 의자 부품, 조명 패널, 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), 절연통, 절연체(bin), 저장 용기, 문, 경첩, 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.

[0147] 상기 조성물은 반사경, 예를 들어, 자동차 반사경, 광학 렌즈, 섬유 광학 커넥터, 및 접착제와 같은 물품에 특히 유용하다. 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 폴리머 기판, 두 개의 금속 기판 또는 한 개의 금속 기판과 한 개의 폴리머 기판을 접착시키기 위해 사용될 수 있다. 상기 기판에서 금속 또는 폴리머의 종류에 관한 특별한 제한은 없다. 일 구현예에서, 상기 접착제는 금속 기판 및 플루오로폴리머 기판(예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 기판), 상기 금속 기판의 표면 및 상기 플루오로폴리머 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 본 발명의 폴리머 조성물을 포함한다. 상기 폴리머 조성물을 포함하는 접착제층은 피착제(adherend)의 표면과 직접 접촉될 수 있거나, 추가의 층, 예를 들어, 프라이머(primer)가 존재할 수 있다.

[0148] 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.

실시예

[0150] 실시예에서 사용된 재료를 표 1에서 열거하였다. 실시예에서 나열된 양은, 식별된 조성물의 총 중량을 기준으로, 중량%로 표시했다.

표 1

재료	화합물 명칭	공급처
CIPAPI 혼합물 1 25 wt.% 3,3'-CIPAPI 50 wt.% 3,4'-CIPAPI 25 wt.% 4,4'-CIPAPI	1,4-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠; 1,4-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 1,4-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠	SABIC
CIPAPI 혼합물 2 57 wt.% 3,3'-CIPAPI 37 wt.% 3,4'-CIPAPI 6 wt.% 4,4'-CIPAPI	1,4-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 1,4-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 1,4-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠	SABIC
CIPAPI 혼합물 3 95 wt.% 3,3'-CIPAPI 4 wt.% 3,4'-CIPAPI 1 wt.% 4,4'-CIPAPI	1,4-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 1,4-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 1,4-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠	SABIC
CIPAMI 혼합물 4 1 wt.% 3,3'-CIPAMI 9 wt.% 3,4'-CIPAMI 90 wt.% 4,4'-CIPAMI	1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠; 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠	SABIC

CIPAMI 혼합물 5 25 wt.% 3,3'-CIPAMI 50 wt.% 3,4'-CIPAMI 25 wt.% 4,4'-CIPAMI	1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠	SABIC
PEI 1 (본원발명)	CIPAPI 혼합물 1로부터 제조된 PEI	SABIC
PEI 2 (본원발명)	CIPAPI 혼합물 2로부터 제조된 PEI	SABIC
PEI 4 (비교예)	CIPAMI 혼합물 4로부터 제조된 PEI	SABIC
PEI 5 (비교예)	CIPAMI 혼합물 5로부터 제조된 PEI	SABIC
pPD	파라-페닐렌 디아민, 1,4-디아미노벤젠	Dupont
mPD	메타-페닐렌 디아민, 1,3-디아미노벤젠	Dupont
4-CIPA	4-클로로프탈산 무수물	SABIC
3-CIPA	3-클로로프탈산 무수물	SABIC
H ₃ PO ₄	인산	Fischer
Na ₂ BPA	디소듐 비스페놀 A	SABIC
oDCB	오르토-디클로로벤젠	Fischer
HEGC1	헥사에틸구아니디늄 클로라이드	Atul

[0152] 기술 및 절차

[0153] 겔 투과 크로마토그래피 테스트 절차

[0154] 5-10 mg의 샘플을 10 mL의 디클로로메탄에 용해시켜 GPC 샘플을 제조하였다. 상기 폴리머 용액 3 내지 5 방울을 아세트산(1 또는 2 방울)과 함께 10 mL의 디클로로메탄 용액에 첨가하였다. 이후, 상기 샘플 용액을 여과하고 진행시키고 분석을 실시하였으며, 폴리머 피크를 oDCB 피크와 대조하여 분석을 수행하였다. 기기는 Waters 2695 분리 모듈이었고, 이는 Aldrich chemical사의 폴리스티렌 표준으로 검정하였다. 시클릭 n=2 및 3의 경우는 GPC 트레이스들(traces)을 잘라내어(slicing) 상기 시클릭들을 분석하였으나, 시클릭 n=1은 별도로 적분될 수 있을 정도로 충분히 잘 분리(resolve)되었다.

[0155] CIPAPI 제조 공정: 3,3'-CIPAPI, 3,4'-CIPAPI 및 4,4'-CIPAPI 혼합물

[0156] 마개 및 가스 밸브가 장착된 250 mL 3구 플라스크에 3.0 g(0.0275 몰)의 pPD, 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 및 베어링, 질소 어댑터, 및 위에 환류 콘덴서를 장착한 딥 스타크 트랩 수용기를 장착하였다. 용기의 헤드 스페이스를 통해 온화한 질소의 스위프를 구축하였다. 이후, 반응물을 100℃로 가열한 후, 200℃까지 1시간에 걸쳐서 증가시켰다. 20 중량% 내지 50 중량%의 고형물(대략 20 g의 oDCB)에 도달할 때까지 상기 혼합물로부터 oDCB를 제거하였다. 참고: CIPA의 이런 혼합물의 랜덤 반응은 1:2:1 비의 3,3'-CIPAPI, 3,4'-CIPAPI, 및 4,4'-CIPAPI를 각각 생성한다. 2 내지 3 시간 후 샘플을 취하였고, 20 mL의 아세토니트릴 중 30mg(15 분 초음파 처리하고 여과함), 그리고, 모노아민(모노아민은 pPD 등의 디아민과 할로-프탈산 무수물의 모노-이미드임), 4-CIPA, 및 pPD로 검정된 HPLC로 분석하였다. 분석 물질의 양이 확인되면 pPD 또는 4-CIPA 중 어느 하나를 사용하여 적절한 보정을 하였다. 3-모노아민, 4-모노아민, 3-CIPA, 및 4-CIPA가 반응의 규정 한계인, 0.2 몰 퍼센트 이내일 때까지 이를 반복하였다. 이후, 반응을 냉각하고 고정된 질소 대기하에서 보관했다.

[0157] 전술한 1:2:1 랜덤 분포 이외의 이성질체 혼합물은 당해 분야에 공지된 기술, 예를 들어, 3,3- 및 4,4 CIPAPI 이성질체를 개별적으로 제조하는 유사한 방법을 이용하는 것, 및/또는 상이한 비율의 3- 및 4-CIPA 시작 물질을 채택하여 상이한 비율의 세 개의 이성질체를 함유하는 생성물을 제조한 후에 상이한 이성질체 조성물의 상기 생성물을 블렌딩하여 폴리머 혼합물 중에 또 다른 원하는 비율의 이성질체를 제조하는 것에 의하여 제조될 수 있다.

[0158] 중합 절차

- [0159] 폴리에테라이미드를 하기와 같이 제조하였다. 3,3', 3,4', 및 4,4' 이성질체의 개별적인 혼합물이 (전술한 적 용가능한 CIPAPI 또는 CIPAMI 제조 절차에 따라, 표 1에 제시된 혼합물 1, 2, 3, 4, 및 5의 반응으로부터) 제조 되면, 이후 반응 용기를 건조 박스로 옮겼으며, 이곳에서 7.35 g(0.0270 몰)의 염 Na₂BPA를 첨가하였다. 이후, 온화한 질소 스위프트와 함께 상기 반응물을 200℃로 가열하여 일부 oDCB를 제거하고, 혼합물을 건조했다. 30 내 지 50 중량 퍼센트의 고형물(대략 20-40 g의 oDCB)에 도달할 때까지 상기 혼합물로부터 oDCB를 제거하였다. 오 버헤드가 칼 피셔 분석(Karl Fischer analysis)에 의해 건조되면(50 ppm 미만), 71 mg(1 몰%)의 HEGCl을 상기 용액에 충전하였다; 30분 내에 상기 용액이 갈색을 띄었고, 최종적으로 90분 후 황금색 용액이 되었다. Mw를 측정하기 위해 상기 혼합물을 2 시간 후 샘플링하였고, 이후에 상기 반응이 안정 상태를 유지할 때까지(안정 상 태 = 300 amu 이내의 3개의 샘플) 매 시간마다 Mw 분석을 반복하였다. Mw가 45,000 amu 미만인 경우, Na₂BPA의 보정을 수행하였다. 이후, 반응을 134 mg(폴리머를 기준으로 1 몰%)의 농축 H₃PO₄(85% 수성)로 급냉(quenche d)시켰다. 산이 첨가되면, 질소 퍼지를 첨가하여 물을 제거하였다(5분). 상기 반응물을 한 시간 동안 더 가열 하였다. 이후, 상기 반응물을 냉각시키고 베라트롤(veratrole) 또는 oDCB(대략 70 mL)로 10 중량%로 희석하였 다. 이후, Whatman 1 마이크로미터 유리 필터(GF) 디스크를 사용하여 흡인여과기(Buchner funnel) 상에서 상기 혼합물을 여과하였다. 이후, 상기 황금색 용액을 동일한 부피의 산성수와 함께 1 리터 분별 깔때기로 옮겨 격 렬하게 흔들었다. 분별 깔때기의 내용물이 상 들로 분할되면, 상기 황금색 폴리머 용액을 동일한 부피의 헥산 과 함께 블렌더로 옮겨 블렌딩하였다. 상기 혼합물을 여과시키고 165℃에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰 다.
- [0160] 특성 테스트를 위한 샘플 제조
- [0161] 대략 360℃ 내지 380℃의 설정 온도를 갖는 180 톤-포스(1800 kN)의 성형 기계에서 테스트 부품을 사출 성형하 였다. 펠릿을 사출 성형 전에 강제 공기 순환되는 오븐에서 3 내지 4 시간 동안 120℃에서 건조시켰다.
- [0162] 테스트 절차
- [0163] 제조한 샘플들을 하기와 같이 테스트하였다.
- [0164] 저장 탄성을 테스트 절차
- [0165] 동역학적 분석(DMA)를 하기 절차에 따라 수행하였다. 필름 샘플을 그립(grip) 위에 장착하고, 1 Hz 진동수의 인장 모드하에서 2℃/분 가열 속도로 테스트를 수행하였다. 저장 탄성을 온도의 함수로서 기록하였다.
- [0166] 레올로지 테스트 절차
- [0167] 점도를 평행판 레올로지 측정법(parallel plate rheometry)을 사용하여 340℃, 1 rad/s(저 전단) 내지 316 rad/s(고 전단)에서 측정하였다.
- [0168] 내약품성 테스트 절차
- [0169] 폴리에테라이미드 필름의 샘플을 메틸렌 클로라이드 중에 침지시키고 필름 손실의 중량%를 1일, 3일 7일 및 21 일이 지난 후 확인하였다.
- [0170] T_g 테스트 절차
- [0171] 20℃/분의 가열 속도에서 시차 주사 열량계를 통해 10mg 샘플에서 유리 전이 온도(T_g)를 측정했다.
- [0172] 실시예 1-5

- [0173] 목적: 실시예 1-5의 목적은 3,4'-CIPAPI-풍부 CIPAPI 성분을 17 중량% 초과 및 85 중량% 미만의 양으로 포함하는 폴리에테르이미드를 제조하고, 상이한 이성질체 및 이성질체 비율이 재료의 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 평가하여, 17 중량% 미만의 양의 3,4'-CIPAPI-풍부 CIPAPI 성분으로 제조된 폴리에테르이미드 뿐만 아니라 임의의 비율의 3,4'-CIPAMI 성분으로 제조된 폴리에테르이미드와 성능 특성을 비교하기 위한 것이었다.
- [0174] 따라서, 표 1에 기술된 상기 혼합물을 전술한 절차에서 채택하였다. 혼합물 1, 2, 4, 및 5로부터 폴리에테르이미드를 제조했다. 그러나, 48시간 반응을 관찰한 후, 혼합물 3은 검출가능 한 분자량의 구조를 제조하지 않았다. 얻은 폴리에테르이미드는 하기 표에서의 본원 실시예 1 및 2 및 비교 실시예 4 및 5로서 표시된다.
- [0175] 상기 제조된 폴리머를 55,000 Mw(폴리스티렌 표준을 검정을 위해 사용했음) 목표로 하였지만, 일부는 Mw가 약간 높거나 낮았다. 3-CIPA 풍부 폴리머의 PDI는 시클릭 n=1(한 BPA 및 3,3'-CIPAMI 또는 3,3'-CIPAPI의 부가물) 때문에 1000 등급 대조군에 비해 높았다. 상기 시클릭 n=1은 고농도의 3,3'-CIPAMI 또는 3,3'-CIPAPI로부터 기인한 상기 3-CIPA 풍부 폴리머 시스템 만의 특징이다.
- [0176] 상기 폴리에테르이미드는 Mw, Mn, 및 PDI에 대한 GPC 데이터에 의해 증명된 바와 같이 유사한 크기를 가지며, 전술한 방법에 따라 T_g, 총 시클릭 함량, 강도, 및 유동을 테스트했고, 표 2에 제시했다.
- [0177] 상기 폴리에테르이미드의 분자량은 상기 GPC 데이터에 의해 증명된 바와 같이 표 2에서 유사했다.

표 2

[0178] 실시예 1, 2 및 4-5*의 GPC 분석

실시예	1 (본원발명)	2 (본원발명)	4 (비교발명)	5 (비교발명)
Mw	57103	56377	55000	54027
Mn	24833	23602	24000	19837
다분산성 지수 (PDI)	2.30	2.39	2.4	2.72
T _g (°C)	249	253	219	229
시클릭 n=1,2,3 중량%	0.8	0.6	1.1	2.4
내약품성 (중량% 소실):				
1 일	2	100	100	100
3 일	4	100	100	100
7 일	5	100	100	100
21 일	7	100	100	100
각 빈도(rad/s)에서의 접도 (Pa)				
1	13869	12637	38160	7484
2	12927	11811	37625	7165
3	11869	10831	36720	6949
6	10532	9633	35373	6729
10	8639	7972	33384	6436
18	6317	5893	30808	6015
32	4115	3830	27591	5399
56	2493	2166	23792	4564
각 온도(°C)에서의 저장 탄성율 (MPa)				
30	2428	2939	1916	2159
40	2404	2892	1888	2137
50	2361	2832	1845	2097
60	2334	2773	1802	2059
70	2337	2717	1762	2028
80	2383	2662	1723	2001
90	2492	2606	1675	1971
100	2607	2550	1610	1926
110	2592	2493	1435	1849

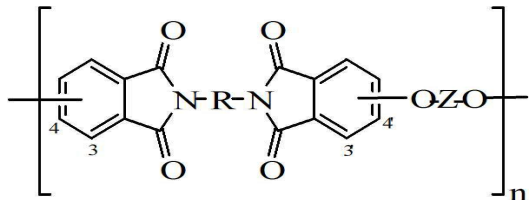
- [0179] *(혼합물 3으로부터의 합성은 폴리머를 제조하지 않았고; 따라서 실시예 3을 테스트하지 않았다)
- [0180] 논의
- [0181] 상기 결과는, 본 발명에 따라 제조된 재료(특정 이성질체 혼합물, 예를 들어, 3,3'-비스(할로프탈이미드), 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 4,4'-비스(할로프탈이미드) 이성질체의 혼합물로부터 제조됨)가 독특한 특성들 즉, (i) 230℃를 초과하는 고 유리 전이 온도, (ii) 10% 미만의 양으로 3,4'-CIPAPI를 갖는 CIPAPI 성분으로부터 제조된 폴리테트라미드의 점도에 비해 실질적으로 낮은, 개선된 점도, 및 (iii) 매우 낮은 시클릭 잔류 함량,의 조합을 보여서, 상기 폴리머로부터 제조된 물품이 성형 온도 조건에서 식별가능한 플레이트-아웃(plate-out)을 보이지 않았다는 것을 증명한다.
- [0182] 본원 실시예 1에 대한 결과는, 50 중량% 이상의 3,4'-CIPAPI, 25 중량%의 3,3'-CIPAPI, 및 최대 25 중량%의 4,4'-CIPAPI를 함유하는 혼합물로 PEI를 제조한 경우에, 얻은 PEI가 249℃의 T_g 를 갖는다는 것을 보여준다. 본원 실시예 1은 2,428의 강도를 가졌으며, 이는 하기에서 더 논의하는 바와 같이 증가된 강도였으며: 3,4'-CIPAPI를 10 중량% 미만으로 갖는 CIPAPI 성분으로 제조된 PEI와 비교할 때, 30℃ 내지 110℃ 범위의 온도에서 20% 이상 더 높은 강도를 보유한다. 나아가, 우리의 PEI는 저 전단 속도 점도를 보이는 반면에; 3,4'-CIPAPI 성분을 10 중량% 미만의 양으로 갖는 CIPAPI 성분으로 제조된 PEI는 본원 실시예 1에 비하여 30% 이상 더 높은 고 전단 속도 점도를 갖는다.
- [0183] 표 2는 표시된 rad/s(1 rad/s 내지 56 rad/s)에서 본원발명의 조성물이 보인 개선된 저 점도를 보여주며, 이는 비교 실시예 4를 본원 실시예 1 및 2로부터 차감한 후, 이러한 비교 실시예 4의 물질에 의해 보인 점도를 갖는 물질들의 점도 각각을 본원 실시예 1 및 2에서 사용된 물질의 점도로 나누는 것에 의하여 증명된다. 본원발명의 물질에 의해 관찰된 점도의 감소는 45% 내지 약 90%의 범위였다. 개선된 저 점도를 계산하는 방법은 이어지는 식으로 요약될 수 있다: {저 점도 = 100% * (비교 실시예 점도 - 본원 실시예 점도)/비교 실시예 점도}.
- [0184] 또한, 50 중량% 이상의 3,4'-CIPAPI, 25 중량% 이상의 3,3'-CIPAPI, 및 최대 25 중량%의 4,4'-CIPAPI의 3,4'-PAPI 혼합물로 제조된 상기 PEI는, 폴리머의 총 중량을 기준으로, 총 0.8 중량%의 시클릭(시클릭 n=1, 2, 및 3)을 갖는다. 본원 실시예 1로부터의 상기 PEI의 내약품성은 3,4'-CIPAPI를 10 중량% 미만의 양으로 갖는 CIPAPI(비교 실시예 4)로 제조된 PEI에 비하여 87% 개선되었다.
- [0185] 본원 실시예 2에 대한 결과는, 상기 PEI가 17 중량% 초과 3,4'-CIPAPI 및 57 중량% 이상의 3,3'-CIPAPI를 함유하는 혼합물로 제조되는 경우에, 얻은 PEI가 253℃의 T_g 를 갖는다는 것을 보여준다. 본원 실시예 2는 2,939 MPa의 강도를 가졌으며, 이는 하기에서 더 논의하는 바와 같이 증가된 강도였으며: 3,4'-CIPAPI를 10 중량% 미만으로 갖는 CIPAPI 성분으로 제조된 PEI와 비교할 때, 30℃ 내지 110℃ 범위의 온도에서 40% 이상 더 높은 강도를 보유한다. 나아가, 상기 PEI는 저 전단 속도 점도를 보이는 반면에; 3,4'-CIPAPI 성분을 10 중량% 미만의 양으로 갖는 CIPAPI 성분으로 제조된 PEI는 본원 실시예 1에 비하여 30% 이상 더 높은 고 전단 속도 점도를 갖는다.
- [0186] 또한, 17 중량% 초과 3,4'-CIPAPI 및 57 중량% 이상의 3,3'-CIPAPI의 3,4'-CIPAPI 혼합물로 제조된 상기 PEI는, 폴리머의 총 중량을 기준으로, 총 1.3 중량%의 시클릭 함량(시클릭 n=1, 2, 및 3)을 갖는다.
- [0187] 비교 실시예 4에 대한 결과는, 상기 PEI가 10 중량% 미만의 3,4'-CIPAPI 및 2 중량% 미만의 3,3'-CIPAPI를 함유하는 혼합물로 제조되어 얻은 PEI가 219℃의 T_g 및 218℃ 이상의 HDT를 갖는다는 것을 보여준다. 본원 실시예 1 및 2와 비교할 때, 상기 T_g 는 30℃ 이상 더 낮다. 비교 실시예 4는, 본원 실시예 1 및 2와 비교할 때, 30℃ 내지 110℃의 온도 범위에서 강도가 20% 이상 더 낮은 1,916 MPa의 강도를 가졌다. 비교 실시예 4는 더 높은 전단 속도 점도를 보이는 반면에; 본원 실시예 1 및 2로부터 제조된 PEI는 비교 실시예 4에 비하여 30% 이상 더 낮은 저 전단 속도 점도를 갖는다.
- [0188] 비교 실시예 5에 대한 결과는, 상기 PEI가 47 중량% 초과 85 중량% 미만의 3,4'-CIPAPI 및 15 중량% 이상의 3,3'-CIPAPI를 함유하는 혼합물로 제조된 경우에, 얻은 PEI가 229℃ 이상의 T_g 를 갖는다는 것을 보여준다. 비교 실시예 5는 2,159 MPa의 강도를 가졌으며, 이는 하기에서 더 논의하는 바와 같이 증가된 강도였으며: 3,4'-CIPAPI를 10 중량% 미만의 양으로 갖는 CIPAPI 성분으로 제조된 PEI와 비교할 때, 30℃ 내지 110℃ 범위의 온도에서 10% 이상 높은 강도를 보유한다. 비교 실시예 5는 약간 높은 전단 속도 점도를 보이는 반면에; 본원 실시

예 1 및 2로 제조된 PEI는 5% 이상 더 낮은 저 전단 속도 점도를 갖는다.

[0189] 우리 발명의 구현예를 대표하는 본원 실시예 1 및 2는, 비교 실시예 4 및 5에 비하여, 249℃ 이상의 증가된 T_g 를 보여주었으며(도 3), 또한 20% 이상의 증가된 강도를 보여주었고, 30% 이상의 증가된 유동을 보여주었다(도 1). 또한, 우리 발명의 구현예를 대표하는 본원 실시예 1 및 2는, 시클릭 $n=1, 2$, 및 3의 전체 잔류 수준을 비교 실시예에 비해 현저히 낮추었으며(도 4), 본원 실시예 1의 내약품성을 본원 실시예 2, 비교 실시예 4 및 5에 비하여 현저히 높인 것으로 보였다(도 5).

[0190] 본원에서 인용된 모든 특허문헌 및 선행문헌들은 참조로서 포함된다.

[0191] 구현예 1: 하기 식을 갖는 폴리에테르이미드를 포함하는 폴리머 조성물:



[0192]

[0193] 여기서, n 은 1을 초과하며, 각각의 R 은 파라-페닐렌이며, 각각의 Z 는 동일하거나 상이하고, 1개 내지 6개의 C_{1-18} 알킬기, 1개 내지 8개의 할로젠 원자, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 C_{6-24} 방향족 모노시클릭 또는 폴리시클릭 모이어티이고, 및 상기 -O-Z-O- 기와 상기 페틸 치환기 사이의 2가의 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 있고, 상기 -O-Z-O- 기의 상기 2가의 결합은 비스(할로프탈이미드) 조성물로부터 제조되며, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 15 중량% 이상의 하기 식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)



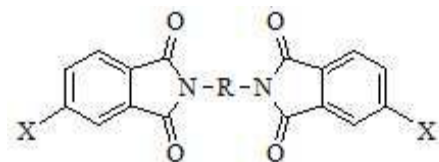
[0194]

[0195] 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 식의 3,4'-비스(할로프탈이미드)



[0196]

[0197] 0 중량% 초과 27 중량% 미만의 하기 식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하고,



[0198]

[0199] 여기서, 각각의 X 는 독립적으로 플루오로(F), 클로로(Cl), 브로모(Br), 또는 아이오도(I)이고, R 은 파라-페닐렌이며; 및 상기 폴리에테르이미드의 T_g 는 230 내지 253℃이고; 상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 20% 내지 40% 더 높은 강도를 보유하며, 이때 각각의 강도는 30℃ 내지 110℃ 범위의 온도에서 평행판 레올로지 측정법(parallel plate rheometry)에 의해 측정된 것이고; 및 상기 폴리에테르이미드는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미

도))벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 30% 이상 더 낮은 전단율을 갖는다.

[0200] 구현예 2: 구현예 1에 있어서, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로 45 중량% 초과 75 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하며, 상기 조성물은 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 총 시클릭(n=1, 2, 및 3)을 포함하며; 및 상기 조성물은, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비하여 더 높은 할로젠화 용매에 대한 내약품성을 갖는 폴리머 조성물.

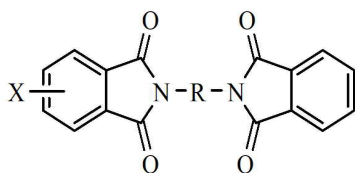
[0201] 구현예 3: 구현예 2에 있어서, 상기 할로젠화 용매는 디클로로메탄인 폴리머 조성물.

[0202] 구현예 4: 구현예 1에 있어서, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과 15 중량% 미만의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하며, 상기 폴리에테르이미드의 T_g 는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 15 중량% 초과 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비하여 30℃ 이상 더 높으며; 상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 15 중량% 초과 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비하여 40% 이상 더 높은 강도를 보유하며; 및 상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 15 중량% 초과 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비하여 30% 이상 더 낮은 전단 속도 점도를 가지며, 각각의 전단 속도 점도는 30℃ 내지 110℃ 온도 범위에 걸쳐서 평행판 레올로지 측정법에 의해 각각 측정된 것이고; 및 각각의 X는 독립적으로 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 아이오도이고, R은 파라-페닐렌인 폴리머 조성물.

[0203] 구현예 5: 구현예 1에 있어서, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로 48 중량% 초과 내지 75 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 26 중량% 미만의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하며, 상기 조성물은 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 총 시클릭(n=1, 2 및 3)을 포함하고; 상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 26 중량% 초과 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비하여 20% 이상 더 높은 강도를 보유하며; 및 상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 26 중량% 초과 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비하여 30% 이상 더 낮은 전단 속도 점도를 갖는 폴리머 조성물.

[0204] 구현예 6: 구현예 1에 있어서, Z는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필렌이고, 상기 할로기는 클로로인 폴리머 조성물.

[0205] 구현예 7: 구현예 1에 있어서, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 부(parts)를 기준으로 각각 100 ppm 미만의 상기 3,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 상기 4,4'-비스(할로프탈이미드), 100 ppm 미만의 하기 식의 할로(비스프탈이미드)



[0206]

[0207] 100 ppm 미만의 하기 식의 비스프탈이미드



[0208] , 및

[0209] 총합 200 ppm 미만의 상기 3,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,4'-비스(할로프탈이미드), 및 할로(비스프탈이미드)을 포함하는 폴리머 조성물.

[0210] 구현예 8: 구현예 1의 조성물을 포함하는 물품.

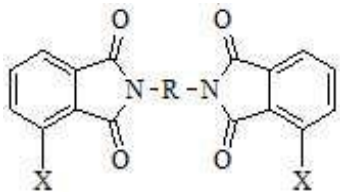
[0211] 구현예 9: 구현예 8에 있어서, 시트, 필름, 다층 시트, 다층 필름, 성형 부품, 압출 프로파일, 코팅된 부품 및 섬유로부터 선택되는 물품.

[0212] 구현예 10: 구현예 8에 있어서, 카메라 모듈, 안테나 모듈, 전기 커넥터, 하드 디스크 드라이브 브래킷, 노트북 커버, 및 BiT 소켓으로부터 선택되는 물품.

[0213] 구현예 11: 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법으로서, 상기 방법은 하기 식의 디히드록시 방향족 화합물의 알칼리 금속염을 비스(할로프탈이미드)조성물과 반응시키는 단계를 포함하는, 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법:

[0214] MO-Z-OM

[0215] M은 알칼리 금속이고, Z는 1개 내지 6개의 C_{1-8} 알킬기, 1개 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 C_{6-24} 방향족 모노시클릭 또는 폴리시클릭 모이어티이며, 상기 비스(할로프탈이미드)조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로, 30 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 식의 3,3'-비스(할로프탈이미드)

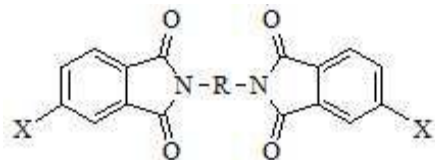


[0216] 17 중량% 초과 85 중량% 미만의 하기 식의 4,3'-비스(할로프탈이미드)



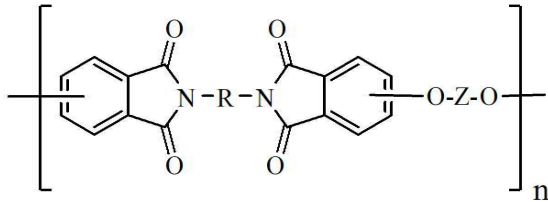
[0218] , 및

[0219] 0 중량% 초과 27중량% 미만의 하기 식의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하며



[0220]

[0221] 각각의 R은 파라-페닐렌이고, 각각의 X는 독립적으로 플루오로(F), 클로로(Cl), 브로모(Br), 또는 아이오도(I)이며; 그리고 또한 상기 폴리에테르이미드는 하기 식을 갖고



[0222]

[0223]

n은 1을 초과하며, 각각의 R은 파라-페닐렌이며, 각각의 Z는 동일하거나 상이하고, 앞서 정의한 바와 같고, 상기 -O-Z-O- 기와 상기 페닐 치환기 사이의 2가의 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 및 4,4' 위치에 있으며; 상기 폴리에테르이미드의 T_g 는 230℃ 내지 253℃이고; 상기 폴리에테르이미드는, 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 20% 내지 40% 더 높은 강도를 보유하며, 각각의 강도는 30℃ 내지 110℃ 범위의 온도에서 평행판 레올로지 측정법(parallel plate rheometry)에 의해 측정된 것이고; 및 상기 폴리에테르이미드는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 30% 이상 더 낮은 전단 속도 점도를 갖는다.

[0224]

구현예 12: 구현예 11에 있어서, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물의 중량을 기준으로 45 중량% 초과 내지 75 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드)를 포함하며, 상기 조성물은 상기 폴리에테르이미드의 총 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 총 시클릭($n=1, 2$, 및 3)을 포함하며; 및 상기 조성물은 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물의 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 1,3-[N-(4-클로로프탈이미도)][N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠을 포함하는 1,3-비스[N-(할로프탈이미도)]벤젠 조성물로부터 제조되는 것 이외에 동일한 폴리에테르이미드에 비해 더 높은 할로젠화 용매에 대한 내약품성을 갖는 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법.

[0225]

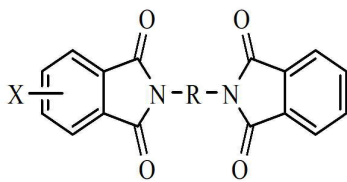
구현예 13: 구현예 11에 있어서, 상기 비스(할로프탈이미드) 조성물은 30 중량% 초과 85 중량% 미만의 3,3'-비스(할로프탈이미드), 48 중량% 초과 75 중량% 미만의 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 0 중량% 초과 15 중량% 미만의 4,4'-비스(할로프탈이미드)를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법.

[0226]

구현예 14: 구현예 11에 있어서, Z는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리텐이고, 상기 할로기는 클로린 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법.

[0227]

구현예 15: 구현예 11에 있어서, 상기 폴리에테르이미드는, 상기 폴리에테르이미드의 부를 기준으로, 각각 100 ppm 미만의 상기 3,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 상기 4,4'-비스(할로프탈이미드), 100 ppm 미만의 하기 식의 할로(비스프탈이미드)



[0228]

[0229]

100 ppm 미만의 하기 식의 비스프탈이미드



[0230]

[0231]

총합 200 ppm 미만의 상기 3,3'-비스(할로프탈이미드), 상기 4,3'-비스(할로프탈이미드), 및 상기 4,4'-비스(할로프탈이미드), 및 상기 할로(비스프탈이미드)를 포함하며, X는 할로젠인 폴리에테르이미드 조성물의 제조 방법.

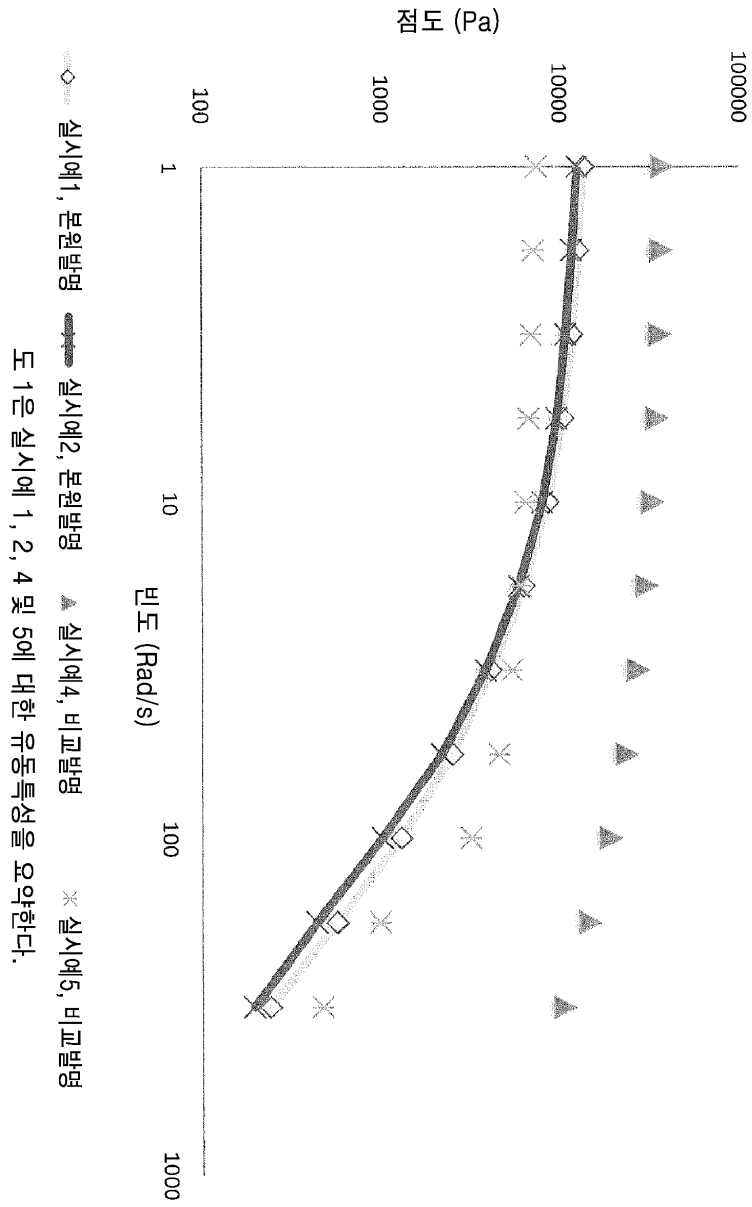
[0232]

전형적인 구현예가 설명의 목적으로 제시되었지만, 상기 설명은 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 여겨져서는

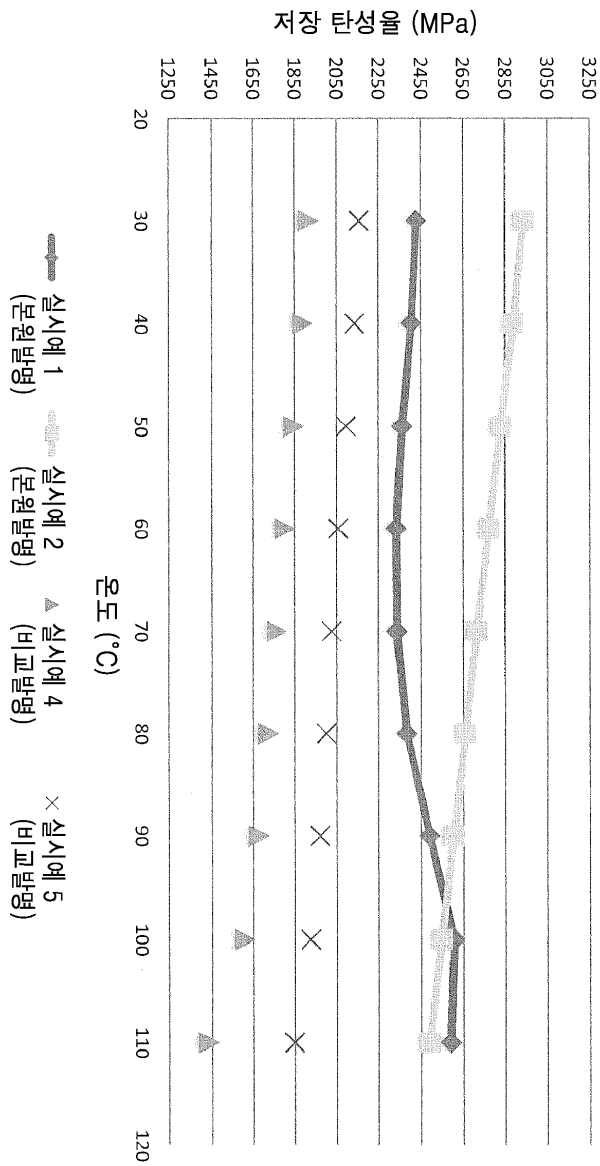
안된다. 따라서, 본 명세서의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 당해 기술분야의 통상의 기술자에게 다양한 변형, 개조 및 대안이 있을 수 있다.

도면

도면1

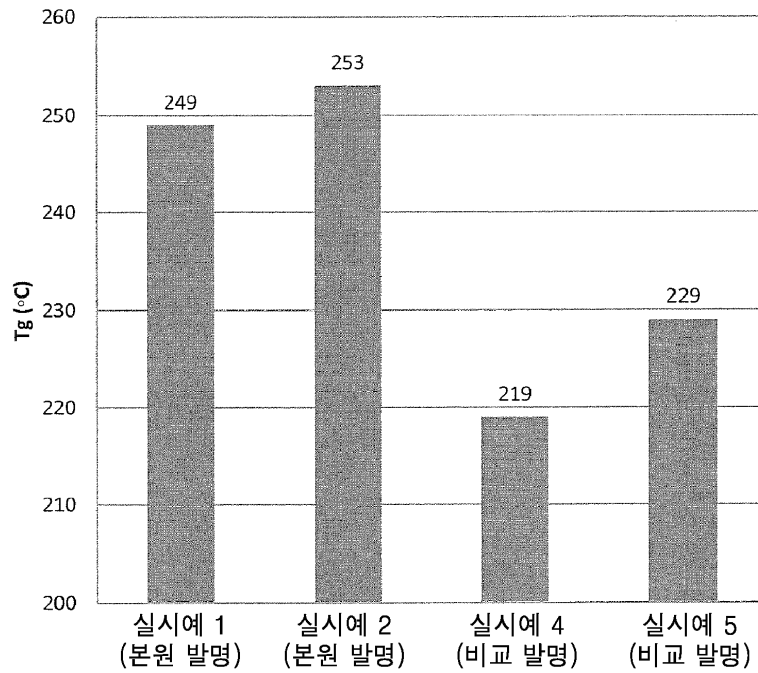


도면2



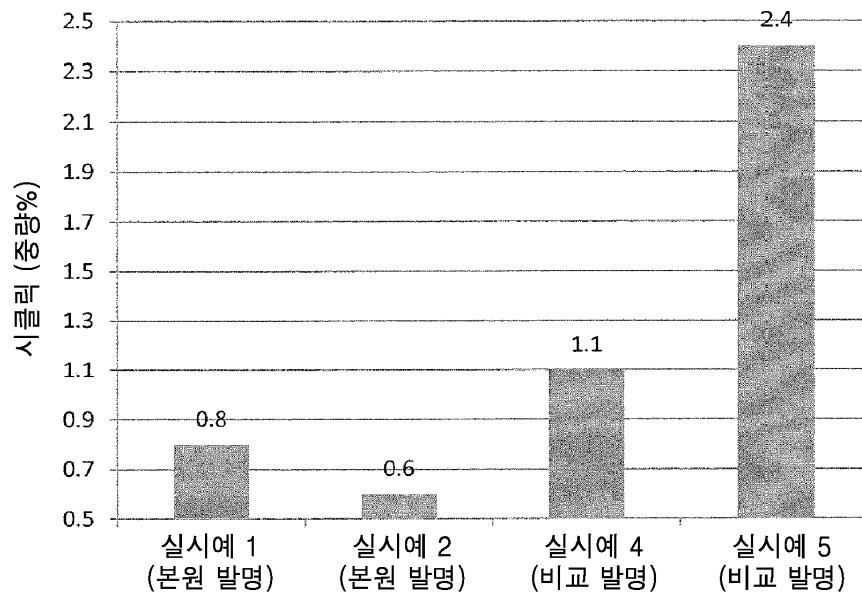
도 2는 비교 실시예의 조성물과 비교하여 본원 실시예의 조성물에서 얻어진 개선된 저장 탄성율을 요약한다.

도면3



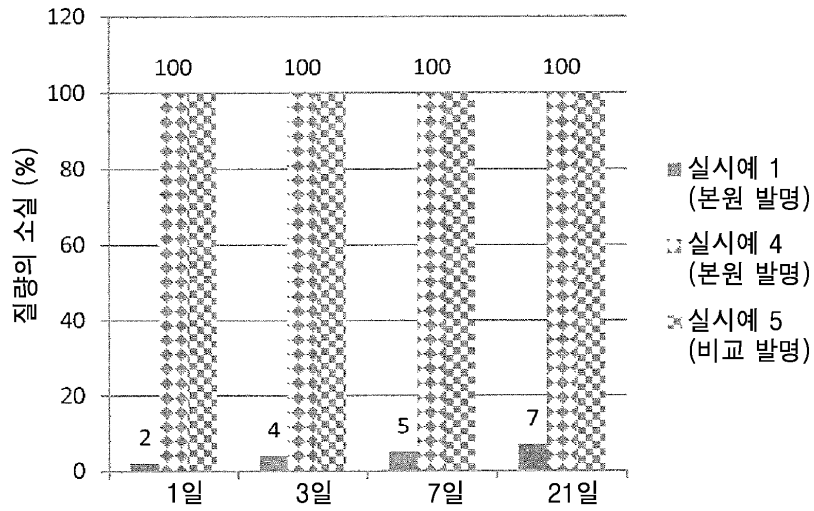
도 3은 비교 실시예의 조성물과 비교하여 본원 실시예의 조성물에 의해 예시된 개선된 유리 전이 온도 (Tg)를 요약한다.

도면4



도 4는 비교 실시예의 조성물과 비교하여 본원 실시예의 조성물에서 얻어진 실질적으로 낮은 시클릭을 요약한다.

도면5



도 5는 비교 실시예 4 및 5에 비해 본원 실시예 1의 조성물에서 관찰된 실질적으로 적은 질량 소실을 요약한다.