

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08G 65/34 (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01)
C08G 67/00 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0089747
(43) 공개일자 2006년08월09일

(21) 출원번호 10-2006-7008319

(22) 출원일자 2006년04월28일

번역문 제출일자 2006년04월28일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/006337

(87) 국제공개번호 WO 2005/042617

국제출원일자 2004년04월30일

국제공개일자 2005년05월12일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00373289 2003년10월31일 일본(JP)

(71) 출원인 후지제롯쿠스 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 아가사카 2-17-22

(72) 발명자 시게마츠 다이시
일본국 가나가와켄 아시가라카미군 나카이마치 사카이 430후지제롯쿠스 가부시끼가이샤 내
마나베 지카라
일본국 가나가와켄 아시가라카미군 나카이마치 사카이 430후지제롯쿠스 가부시끼가이샤 내
히라카타 마사키
일본국 가나가와켄 아시가라카미군 나카이마치 사카이 430후지제롯쿠스 가부시끼가이샤 내
기시 겐타로
일본국 가나가와켄 아시가라카미군 나카이마치 사카이 430후지제롯쿠스 가부시끼가이샤 내
와타나베 미호
일본국 가나가와켄 아시가라카미군 나카이마치 사카이 430후지제롯쿠스 가부시끼가이샤 내
와타나베 히로유키
일본국 가나가와켄 아시가라카미군 나카이마치 사카이 430후지제롯쿠스 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인 문두현
문기상

심사청구 : 있음

(54) 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법 및주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조방법

요약

본 발명은, 촉매의 존재 하에 원료로서의 다가알콜(예를 들면 글리세린)을 중합시키는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 합성 방법, 및 그러한 공정을 갖는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법을 개시한다.

색인어

다가알콜, 지방족 폴리머

명세서

기술분야

본 발명은 엔지니어링 플라스틱으로 대표되는 소재로서 이용되는 폴리머의 제조 방법 및 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

플라스틱은 안정하고 공업 생산 가능한 유기 소재로서, 다양한 용도에 응용되어 왔다.

특히, 소위 엔지니어링 플라스틱이라 불리는 플라스틱은 폴리에틸렌이나 폴리스티렌 등의 일반적인 플라스틱과는 달리, 우수한 기계적 강도나 내열성을 가져, 금속 재료를 대체할 수 있다. 최근에는, 엔지니어링 플라스틱은 뛰어난 기능 소재로서 산업의 모든 분야에서 활용되고 있다. 엔지니어링 플라스틱 중에서, 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리페닐렌에테르 등은 범용 엔지니어링 플라스틱이라 불리고, 적당한 성능을 갖고, 가격도 싸기 때문에, 산업에서의 사용량이 많다.

이들 이외의, 뛰어난 기계적 강도나 내열성을 가진 것은 특수 엔지니어링 플라스틱 또는 슈퍼 엔지니어링 플라스틱이라 불리며, 가격이나 성형성의 관점에서 한정된 용도로 사용되고 있다.

특수 엔지니어링 플라스틱으로는 폴리이미드계, 폴리설폰계, 전(全)방향족 폴리에스테르계, 액정성 폴리에스테르, 폴리케톤계, 시아네이트계, 폴리페닐렌설피드계 등이 있다.

엔지니어링 플라스틱 중에서도, 폴리케톤계는 주쇄에 케톤기를 갖는 폴리머이다. 주요한 것으로는 폴리에테르케톤(이하, PEK라 약칭함), 폴리에테르에테르케톤(이하, PEEK라 약칭함), 폴리에테르케톤케톤(이하, PEKK라 약칭함), 그 복합으로서의 폴리알릴에테르케톤, 및 지방족 폴리케톤 등이 있다.

폴리알릴에테르케톤은 사출 성형 가능한 내열성 폴리머이며, 강직한 케톤기와 유연한 에테르 결합의 비율이 폴리머의 내열성을 결정하는 요인이다. 또한, 케톤기의 비율이 높은 PEK나 PEEK는 높은 내열성을 갖고, 그 열 변형 온도는 약 300℃~약 350℃이고, 그 연속 사용 온도는 200℃~260℃이고, 열 가소성 플라스틱 중에서는 가장 우수한 내열성을 갖는다. PEEK는 용점이 334℃이고, 높은 내가수분해성, 내약품성, 내방사선성, 난연성을 갖고, 항공기, 원자력 발전, 컴퓨터 등의 전자 기기, 케이블 피복재, 커넥터, 자동차 엔진 주변 부품, 및 열수 펌프 하우징 등에 사용되고 있다. PEK는 PEEK보다 내열성, 내약품성, 난연성, 내방사선성이 높아, 원자력 발전이나 항공기 관련 부품에 사용되고 있다.

그러나, 이들은 고가의 모노머를 원료로 하고 있기 때문에, 비용 절감의 여지가 적어 장래적으로도 대형 시장을 형성하는 것은 곤란하다고 예상된다.

주쇄에 방향환을 함유하는 축합계 엔지니어링 플라스틱은, 종래는 2관능기 사이의 축합 반응에 의해서 합성되어 왔지만, 최근에는 큰 환상 화합물의 개환 중합이나 탈수소 직접 중합 등의 새로운 방법에 의한 합성이 잇따라 보고되고 있다.

또한, 한편으로, 분자내에 방향환을 함유하지 않는 폴리케톤, 소위 지방족 폴리케톤류도 주목받고 있다. 쉘 석유사에서 개발 및 제조한 지방족 폴리케톤(상품명 「칼리론(Caliron)」)은 특수 엔지니어링 플라스틱이지만, 분자내에 방향환을 함유

하지 않고, 에틸렌 등 올레핀과 CO라는 싼 원료로 제조하기 때문에, 광범위하게 이용되는 것이 기대된다. 그 용도로는 포장, 용기, 전기 부재, 전자 부품, 자동차 부재, 건축 소재, 기어, 슬라이딩 특성 부품, 접착제, 섬유 등이 있고, 이들 분야에서 지방족 케톤이 주목받고 있다.

현재, 지방족 폴리케톤류는 팔라듐, 니켈, 코발트 등의 금속 착체를 촉매로서 사용하여 에틸렌이나 프로필렌 등의 올레핀과 일산화탄소를 공중합시키는 방법으로 주로 합성되고 있다(예를 들면, United States Patent 4,835,250 참조). 그러나, 현상에서는 이들 금속 착체의 합성은 매우 곤란하다. 예를 들면, C. Bianchini et. al., Macromolecules 32, 4183-4193 (1999)에는, 팔라듐 착체의 합성법이 개시되어 있다.

그러나, 상기 합성에서는 석유 원료를 사용하고 있기 때문에, 5 스텝 이상의 복잡한 반응 과정을 거칠 필요가 있고, 이것이 제조 비용 상승의 요인으로 되고 있다.

또한, 지방족 폴리케톤류 중에서도, 지방족 폴리에테르케톤, 및 지방족 폴리에테르에테르케톤 등으로 대표되는 폴리에테르케톤 폴리머의 합성은 아직 보고되지 않았다.

따라서, 엔지니어링 플라스틱으로 대표되는 소재로 이용 가능한, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머를, 취급이 용이한 원료로부터 합성할 수 있는 제조 방법, 및 그것을 이용한 조성물의 제조 방법이 필요해지고 있다.

[발명의 개시]

본 발명의 제1 어스펙트(aspect)는, 촉매의 존재 하에, 원료로서의 다가알콜을 중합시키는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법을 제공한다.

또한, 본 발명의 제2 어스펙트는, 촉매의 존재 하에, 원료로서의 다가알콜을 중합시키는 공정을 갖는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 바람직한 태양은 이하의 도면을 기초로 상세히 설명한다.

도 1은 실시예 1에 사용된 글리세린과 황산의 혼합물의 적외 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 2는 실시예 1에서 얻어진 지방족 폴리에테르케톤의 적외 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 3은 실시예 2에서 얻어진 지방족 폴리에테르에테르케톤의 적외 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 4은 실시예 3에서 얻어진 지방족 폴리에테르케톤과 폴리에테르의 블록 공중합체의 적외선 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명의 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법에서는, 촉매의 존재 하에, 원료로서의 다가알콜을 중합시켜, 폴리머의 경도를 향상시키는 케톤기를 다가알콜로부터 합성할 수 있게 된다. 특히, 케톤기와 에테르기를 갖지만 방향족기를 포함하지 않는 폴리에테르케톤 폴리머의 제조에 있어서 원료로서 석유가 아니라 석유보다 취급이 용이한 다가알콜을 사용하고 있으므로, 반응 공정이 간편하고, 친환경적이다. 이 때문에, 본 발명의 제조 방법은 공업 생산에 적합하다.

본 발명의 폴리머의 제조 방법에서는, 산화 반응을 수반하는 중합 반응에 의해 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머가 얻어진다. 또한 탈수반응도 수반하는 중합 반응을 일으키면 지방족 폴리에테르케톤 폴리머를 얻을 수 있다. 따라서, 다가알콜로부터 폴리케톤 폴리머를 제조할 때는 산화 촉매를 사용하고, 다가알콜로부터 폴리에테르케톤 폴리머를 제조할 때에는 탈수 산화 촉매를 사용한다. 단, 폴리에테르케톤 폴리머의 제조에서 다가알콜로서 폴리에테르 폴리올을 사용하는 경우에는 산화 촉매 또는 탈수 촉매를 사용하면 좋다. 또한, 여기서 산화 촉매라 함은 2급 수산기를 산화하고, 수산기끼리를 탈수 축합하는 촉매를 말한다. 또한, 촉매는 액체여도 고체여도 상관없지만, 촉매와 다가 알콜이 용이하게 혼합하여 촉매 작용

을 적합하게 일으킬 수 있는 점에서 수용액인 것이 바람직하다. 촉매는 폴리머의 열분해 온도 이하에서 휘발하는 것이 바람직하다. 또는, 비휘발성의 촉매의 경우에는 폴리머로부터 그 일부 또는 전부가 제거되도록 폴리머의 열분해 온도 이하에서 열분해하는 것이 바람직하다. 이러한 촉매는 황산, 질산, 과산화수소수, Na₂Cr₂O₇, CrO₃Cl, 및 NaOCl로부터 선택할 수 있다. 효율 좋게 탈수 반응 및 산화 반응을 일으킬 수 있고, 염가로, 취급이 용이한 점에서 촉매가 황산인 것이 특히 적합하다.

이 촉매의 사용량(첨가량)은, 원료 1g에 대하여, 0.1mg~100mg인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5mg~80mg이고, 더 바람직하게는 5mg~50mg이다. 촉매의 양이 적을수록 중합 반응이 일어나기 어려워지는 경우가 있고, 역으로 촉매가 많을수록 얻어지는 폴리머(조성물)가 발포하는 경우가 있다.

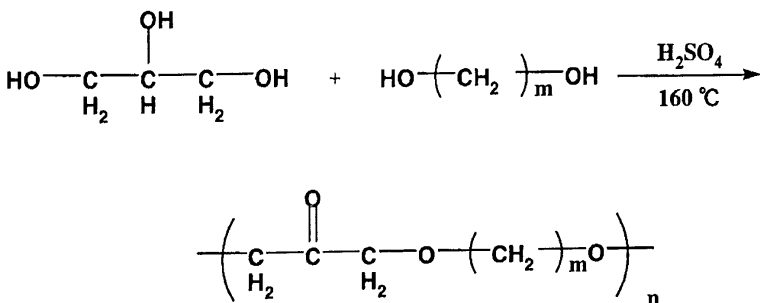
원료로서의 다가알콜은 2급 알콜과 1급 알콜을 1분자내에 갖는 것이 적합하다. 이러한 다가알콜로는 글리세린, 1,3,5-트리히드록시펜탄, 1,2,4-트리히드록시부탄, 1,2,6-트리히드록시헥산을 들 수 있다. 글리세린은 염가이고, 친환경적이며, 또한 탈수 및 산화 반응 촉매를 사용한 중합 반응을 용이하게 일으킬 수 있는 점에서 특히 바람직하다.

다가알콜은 비교적 용이하게 중합시킬 수 있기 때문에, 다가알콜 단체뿐만 아니라, 그 중합체(예를 들면, 폴리글리세린)을 원료로서 사용해도 좋다. 단, 다가 알콜의 단량체와 탈수 산화 촉매를 사용하여 폴리에테르케톤 폴리머를 합성하는 경우에는 탈수 반응과 산화 반응을 동시에 일으킬 수 있고, 폴리에테르폴리올을 합성하는 공정이 간략화된다. 이 때문에, 취급이 용이한 한 단량체쪽이 중합체보다도 바람직하다.

폴리에테르케톤 폴리머에서, 일반적으로, 케톤기는 폴리머의 경도를 향상시키고, 에테르기는 폴리머의 유연성을 향상시킨다. 따라서, 각각의 수를 조정함으로써, 폴리머의 경도 등의 역학적 성질을 제어할 수 있다. 즉, 폴리머 중의 에테르 결합의 비율을 증가시키면 폴리머의 유연성은 향상하고, 반대로 케톤기의 비율을 증가시키면 폴리머의 경도는 증가한다.

본 발명의 방법에서는, 케톤기는 원료인 다가알콜로부터 생성된다. 이 때문에, 원료로서, 다가알콜에 디올 화합물(예를 들면, 에틸렌글리콜 등)을 혼합한 혼합물을 사용하여 이것을 중합시키면, 폴리머 분자 중의 에테르 결합의 비율을 증가시킬 수 있다. 이것은 디올 화합물로부터는 에테르 결합만이 일어나기 때문이다. 따라서, 다가알콜과 디올 화합물의 혼합 비율을 바꾸면, 폴리머의 유연성을 제어할 수 있다.

예를 들면, 다가알콜로서의 글리세린과 디올 화합물이 교대로 중합하면, 하기 반응식에서 나타내는 바와 같이, 폴리에테르 에테르케톤을 얻을 수 있다.



또한, 다가알콜로서 복수의 글리세린의 중합체와, 복수의 디올 화합물로부터는, 폴리에테르케톤과 폴리에테르의 블록 공중합체(후술하는 일반식(1)으로 표시되는 구조 단위와 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위의 블록 공중합체)를 형성할 수 있다.

본 발명의 주쇄에 복수의 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법에서는, 얻어지는 폴리머 중에 수산기가 남도록 중합 반응을 행하는 것도 적합하다. 이것에 의해, 후술하는 바와 같은 일반식(5)으로 표시되는 구조 단위를 갖고, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머, 즉, 수용성의 안정한 겔 형상 물질을 얻을 수 있게 된다.

예를 들면, 촉매가 질산인 경우, 질산의 비점인 120℃ 또는 그 이상의 온도로 반응계를 가열하여, 완전히 원료(예를 들면, 글리세린이나 디올)가 중합하기 전에 촉매인 질산을 소실시키면, 일부의 수산기가 케톤기의 합성에 사용되지 않고, 수산기가 부분적으로 남는 겔 상태의 고분자를 얻을 수 있다.

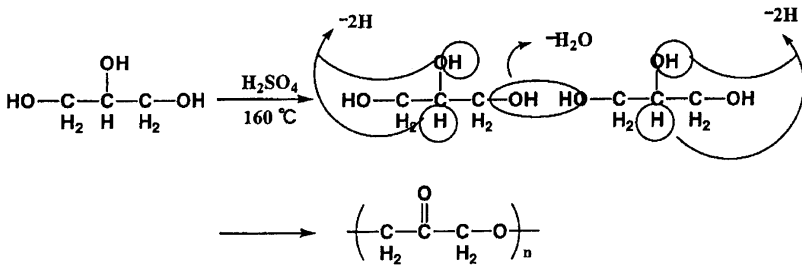
겔 형상 물질(고분자 겔)은 점성을 갖고, 도포시나 형성시에 유동하기 어려우므로, 필름이나 구조물을 제작하는데도 적합하다. 상기 고분자 겔에 황산을 첨가하여, 얻어진 혼합물을 도포하거나 형성하고, 이어서 이 혼합물층을 예를 들면 150°C 정도까지 가열함으로써 경화한 폴리머를 제조할 수 있다.

또한, 중합 반응을 일으키기 위해서는 상기 촉매를 사용하는 동시에, 반응계를 가열하는 것이 적합하다. 가열 방법으로는 특히 제한은 없지만, 전자파에 의한 가열이 효율 좋게 중합 반응을 일으킬 수 있는 점에서 적합하다.

본 발명의 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법을 구체예를 사용하여 설명한다.

예를 들면, 원료로서 글리세린을 사용하고, 탈수 촉매로서 황산을 사용한 경우, 하기 반응식에 나타내는 바와 같이, 1급 알콜간의 탈수 축합반응과 2급 알콜의 산화 반응이 일어난다. 탈수 축합반응에서는, 황산의 탈수 작용으로 글리세린 분자의 2개의 1급 알콜로부터 물분자가 탈리하여, 에테르 결합이 생성된다. 산화 반응에서는 2급 알콜의 =CHOH기로부터 수소 원자가 두개 탈리하여, 케톤기를 생성할 수 있다.

이때의 생성물은 지방족 폴리에테르케톤이다. 이 생성물 중에는 상술한 바와 같이 미반응의 수산기가 존재해 있어도 좋다. 또한, 이 수산기는 수산기와 반응할 수 있는 관능기를 가진 분자에 의해 화학적으로 변성되어도 좋다. 또한, 1급 알콜과 2급 알콜이 탈수 축합하여도 좋고, 또는, 2급 알콜끼리가 탈수 축합하여도 좋다.

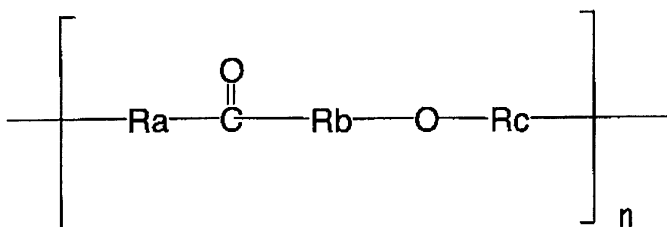


이와 같이, 엔지니어링 플라스틱으로 대표되는 소재에 이용 가능한, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머를, 취급이 용이한 원료로부터 합성할 수 있다.

이하, 본 발명의 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법에 의해, 특히 적합하게 얻어지는 폴리에테르케톤 폴리머에 대하여 설명한다.

이 지방족 폴리에테르케톤 폴리머는, 기본 골격으로서, 하기 일반식(1)으로 표시되는 구조 단위를 갖고 있고, 방향환을 함유하지 않는다. 지방족 폴리에테르케톤 폴리머에는, 예를 들면 폴리머를 경화시키는 역할의 케톤기와, 폴리머를 연화시키는 역할의 에테르 결합이 존재하고 있고, 각각의 수를 조정함으로써, 열적 안정성을 유지한 채로, 폴리머의 경도 등의 역학적 성질을 제어할 수 있다. 따라서, 이 지방족 폴리에테르케톤 폴리머는 엔지니어링 플라스틱으로 대표되는 소재로서 유용하다.

일반식(1)



일반식(1) 중, Ra 및 Rb는, 각각 독립적으로, 치환 또는 미치환의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, Rc는 말단에 에테르 결합을 가진 치환 또는 미치환의 2가의 지방족 탄화수소기, 또는 단결합을 나타낸다. n은 2~10000의 정수를 나타낸다. 또한, 이 폴리머에는 일반식(1)에서의 케톤기 C=O가 CHOH기로 치환되어 있는 부분이 존재해도 좋다(일반식(5)). 또한, 이 폴리머는 다른 폴리머와 블록 공중합체를 형성해도 좋다.

상기 2가의 지방족 탄화수소기로는 탄소수 1~20의 것을 들 수 있다. 이러한 지방족 탄화수소기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋지만, 직쇄상의 지방족 탄화수소기가 바람직하다. 직쇄상의 지방족 탄화수소기로는 탄소수 1~20의 알킬쇄를 들 수 있다. 또한, 말단에 에테르 결합을 가진 2가의 지방족 탄화수소기로는 이들의 지방족 탄화수소기의 말단에 에테르 결합(-O-)을 갖는 것을 들 수 있다.

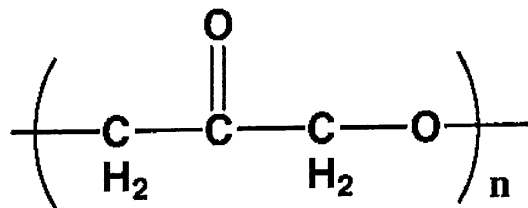
또한, 상기 2가의 지방족 탄화수소기가 가질 수 있는 치환기로는 -COOR, -COX, -MgX, -X, -OR, -NR¹R², -NCO, -NCS, -COOH, -OH, -O, -NH₂, -SH, -SO₃H, -R'CHOH, -CHO, -CN, -COSH, -SR, -SiR'₃ 등을 들 수 있다. 여기서, X는 할로젠을 나타내고, R, R¹, R² 및 R'는, 각각 독립적으로, 치환 또는 미치환의 탄화수소기를 나타낸다.

상기 Ra 및 Rb의 구체예로는 -CH₂-, -CHNH₂-, -C(NH₂)₂-, -CHCN-, -C(CN)₂-, -CHOH-, -C(OH)₂-, -CO-, -CHSH-, -C(SH)₂-, -CHCOOH-, -C(COOH)₂-, -CHX-, -CX₂- 를 들 수 있고, 이들의 반복 또는 이들의 조합을 사용할 수도 있다. 여기서, X는 할로젠을 나타낸다.

한편, Rc의 구체예로는, 단결합, 또는 -Rc'-O-로 표현되는, 말단에 에테르 결합을 갖는 치환 또는 미치환의 2가의 지방족 탄화수소기를 들 수 있다. Rc'로는 -CH₂-, -CHNH₂-, -C(NH₂)₂-, -CHCN-, -C(CN)₂-, -CHOH-, -C(OH)₂-, -CHSH-, -C(SH)₂-, -CHCOOH-, -C(COOH)₂-, -CHX-, -CX₂-를 들 수 있고, 이들 Rc'의 반복이나 이들의 조합도 사용할 수 있다. 또한, -Rc'-O-의 반복이어도 좋고, Rc'가 다른 복수의 -Rc'-O- 구조를 조합시켜도 좋다. 여기서, X는 할로젠을 나타낸다.

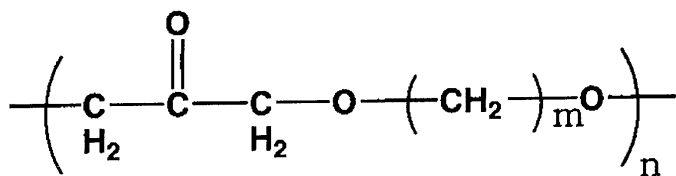
다가알콜로서 글리세린을 사용한 경우, 상기 일반식(1)으로 표시되는 구조 단위가 하기 구조식(2)으로 표시되는 구조 단위인 폴리에테르케톤 폴리머가 얻어진다. 하기 구조식(2) 중, n은 2~10000의 정수를 나타낸다.

구조식(2)

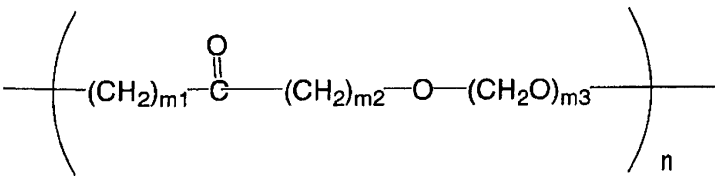
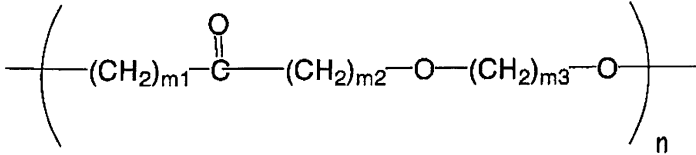
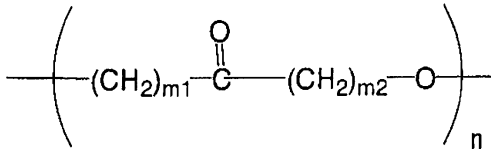


또한, 원료인 다가알콜로서 글리세린과 에틸렌글리콜을 사용한 경우, 구조식(3)으로 표시되는 구조 단위를 가진 폴리에테르케톤 폴리머가 얻어진다. 하기 구조식(3) 중, m은 1~20의 정수, n은 2~10000의 정수를 나타낸다.

구조식(3)



폴리에테르케톤 폴리머로는 일반식(1)으로 표시되는 구조단위가 하기 구조식으로 표시되는 것도 예시된다. 하기 구조식 중, m₁, m₂, m₃은 각각 독립적으로 1~20의 정수이며, n은 2~10000의 정수를 나타낸다.



지방족 폴리에테르케톤 폴리머에서는, 그 말단기를, -OH, -COOH, -COOR(R은 치환 또는 미치환의 탄화수소기를 나타냄), -COX(X는 할로겐 원자), -NH₂ 및 -NCO으로 이루어지는 군에서 선택할 수 있다.

지방족 폴리에테르케톤 폴리머의 중량 평균 분자량은 84 이상 100만 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 이상 50만 이하이고, 더욱 바람직하게는 1000 이상 10만 이하이다.

지방족 폴리에테르케톤 폴리머에서의 에테르 결합과 케톤기의 비율(에테르 결합/케톤기)은 0.01~100인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.04~25이다.

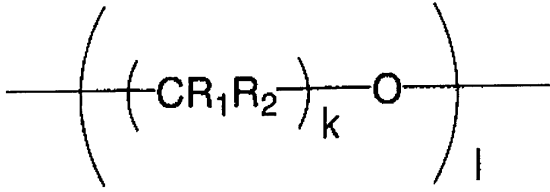
또한, 상술한 바와 같이, 케톤기는 중합체의 경도를 향상시키고, 에테르기는 폴리머의 유연성을 향상시킨다. 따라서, 폴리머에서 케톤기의 수와 에테르기의 수를 조정함으로써 조성물의 역학적 강도를 제어할 수 있다.

본 발명의 방법에 의해, 원료인 다가알콜로부터, 일반식(1)으로 표시되는 구조 단위를 쇠 중에 갖고, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머를 합성하는 것이 가능해진다. 또한, 일반식(1)으로 표시되는, 단일의 구조 단위가 반복되는 중합체를 합성해도 좋고, Ra, Rb, Rc의 적어도 하나가 다른 구조를 갖는, 일반식(1)으로 표시되는 복수의 구조 단위의 중합체를 합성해도 좋다.

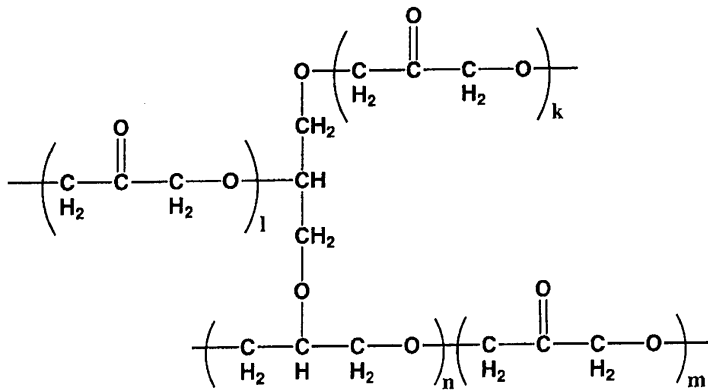
또한, 일반식(1)으로 표시되는 구조 단위와, 다른 구조 단위(단, 방향족 기를 함유하지 않는 구조 단위)의 공중합체를 합성해도 좋다.

이러한 중합체로서, 구체적으로는, 일반식(1)으로 표시되는 구조 단위와 하기 일반식(4)으로 표시되는 폴리에테르로 구성되는 중합체, 예를 들면, 이들을 요소로 하는 블록 공중합체(폴리에테르케톤 부위와, 폴리에테르 부위로 이루어지는 블록 공중합체)를 들 수 있다. 구체적으로는, 구조식(2)으로 표시되는 구조 단위로 구성되는 폴리에테르케톤과 폴리에테르로 이루어지는 블록 공중합체를 들 수 있다. 이러한 중합체에서, 일반식(1) 중의 n 및 (4) 중의 k, l은 각각 1~20의 정수, 1~5000의 정수, 1~5000의 정수이다. 또한, 일반식(4)에서 R₁, R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기이다. 또한, 일반식(1)으로 표시되는 구조 단위의 일부가 후술하는 일반식(5)으로 표시되는 구조로 나타내는 수산기가 남은 구조로 치환되어도 좋다.

일반식(4)



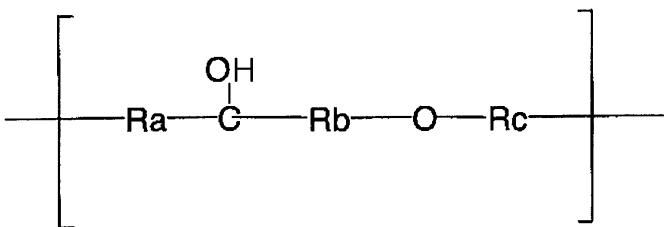
지방족 폴리테트라케톤 폴리머를, 이 폴리머가 가교 구조를 갖도록 합성해도 좋다. 케톤기와 에테르 결합을 조합시킨 가교 구조를 가짐으로써, 역학적으로도 열적으로도 보다 안정한 조성물을 얻을 수 있게 된다. 예를 들면, 그러한 폴리머로서, 일반식(1)으로 표시되는 구조 단위를, 글리세린이나, 지방족 디올로 가교한 가교체를 들 수 있다. 구체적으로는 하기 구조로 나타내는 바와 같이, 구조식(2)으로 표시되는 구조 단위를, 글리세린이나, 지방족 디올 화합물로 가교한 가교체를 들 수 있다.



수산기를 실질적으로 함유하지 않는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머는 화학적으로 매우 안정하다. 한편, 수산기를 갖는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머는 안정한 수용성의 겔 형상 폴리머(고분자 겔)이다. 이 겔 형상의 폴리머는 점성을 갖고, 도포 시나 형성 시에 유동하지 않으므로, 필름이나 구조물을 제조하기에 적합하다. 기체(基體) 상에 공급(도포나 형성 등)한 후의 가열에 의해 간편하게 원하는 형상으로 경화하는 동시에 가교 구조가 형성된 폴리머로 이루어지는 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 이 수산기가 수산기와 반응할 수 있는 관능기를 가진 분자로 화학적으로 변성되어도 좋다.

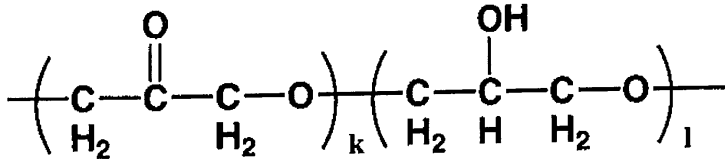
이 수산기는 원료인 다가알콜에서 유래하고 또한 일반식(1)으로 표시되는 구조 단위에서의 케톤기의 합성에 사용되지 않고 폴리머 중에 남은 수산기이다. 즉, 지방족 폴리테트라케톤 폴리머는 그 폴리머를 구성하는 쇠 중에, 하기 일반식(5)으로 표시되는 구조 단위를 가질 수 있다. 일반식(5)으로 표시되는 구조 단위는 폴리머의 합성 시에 케톤기의 합성에 사용되지 않은 수산기가 그대로 남은 부위와 일반식(1)으로 표시되는 구조 단위를 부분적으로 가지고 있다.

일반식(5)



일반식(5) 중, Ra 및 Rb는, 각각 독립적으로, 치환 또는 미치환의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, Rc는 말단에 에테르 결합을 갖는 치환 또는 미치환의 2가 지방족 탄화수소기, 또는 단결합을 나타낸다. 또한, 일반식(5)에서의 Ra, Rb, 및 Rc는 일반식(1)에서의 Ra, Rb, 및 Rc와 동일하다.

또한, 수산기는 일반식(1)으로 표시되는 구조 단위 및 블록 공중합체를 구성하는 다른 구조 단위의 어느 하나 또는 양쪽에 함유되어도 좋다. 구체적으로는, 예를 들면, 하기 구조에 나타나는 바와 같이, 구조식(2)으로 표시되는 구조 단위로 구성되는 폴리에테르케톤과 폴리에테르의 블록 공중합체(일반식(1)으로 표시되는 구조 단위와 일반식(4)으로 표시되는 구조 단위의 블록 공중합체)는 그 폴리에테르 부위에 수산기를 가질 수 있다.



이상, 설명한 폴리케톤 폴리머는 엔지니어링 플라스틱으로 대표되는 소재로 적합하게 이용할 수 있다.

주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법

본 발명의 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법은 상기 본 발명의 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법을 적용한 것이다.

본 발명의 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법은 원료로서의 다가알콜을 중합시키는 상기 공정을 가지고 있고, 얻어지는 조성물은 각종 엔지니어링 플라스틱을 비롯하여 다양한 용도로 이용할 수 있다. 또한, 그 형상은 특히 제한은 없고, 얻어지는 조성물은 임의의 형상의 성형체여도 좋고, 필름이라도 좋다. 특히, 얻어지는 폴리머 중에 수산기가 남도록 상기 중합 반응을 행한 경우, 얻어지는 겔 형상 물질을 기체 상에 공급(도포 또는 성형)한 후 가열하여 경화(가교)시키면 좋다. 이에 따라, 예를 들면 두께 1nm~1mm의 필름을 간이하게 성형할 수 있다. 또한, 이때 겔 형상 물질을 수용액화하면 용액의 점도 조절이 용이해진다.

또한, 본 발명의 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법에서는, 상술한 원료와 함께, 도전 분체를 사용할 수 있다. 도전 분체가 조성물(또는 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머)에 함유됨으로써, 이 조성물을 전극(전기 화학 측정용 전극도 포함함)이나, 전자(電磁) 실드(shield), 필름 등의 전기적 용도의 부재에 사용할 수 있다.

도전 분체로는, 예를 들면, 동, 금, 은 등의 금속 미립자를 적당히 사용할 수 있다. 이 도전 분체는 조성물 중에 균일하게 분산되어 있어도 좋고, 예를 들면 표면의 도전 분체 농도가 다른 부분의 그것보다 높아져 있어도 좋다.

또한, 도전 분체로서 카본나노튜브를 사용할 수 있다. 카본나노튜브는 높은 전기 전도성을 가질 뿐만 아니라 열 전도성도 갖는다. 또한, 카본나노튜브는 게이지 물질이기 때문에 강인성과 유연성을 함께 갖는다. 이 때문에, 카본나노튜브가 조성물 중에 함유됨으로써, 조성물의 전도성이나 유연성이 향상하여, 보다 다양한 용도에 조성물을 적용할 수 있다.

또, 합성시에 다가알콜과 도전 분체를 혼합한 혼합액을 사용하는 편이 바람직하지만, 다가알콜과 도전 분체를 별개로 기관상에 공급하고, 기관상에 촉매를 더 공급하여, 합성을 행해도 좋다.

다가알콜과 중합하는 관능기가 결합한 카본나노튜브를, 폴리머의 원료로 되는 다가알콜과 혼합한 혼합물로부터, 폴리머 나아가서는 조성물을 형성할 경우에는, 다가알콜끼리 사이 뿐만 아니라, 다가알콜과 카본나노튜브에 결합한 관능기의 사이, 및/또는, 폴리머 중에 잔존하는 치환기끼리의 사이에서도 중합이 일어날 수 있다.

따라서, 형성되는 폴리머는 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머와, 카본나노튜브와, 다가알콜의 중합체가 복합된 구조를 갖는다. 이와 같이 폴리머와 카본나노튜브가 복합되어 있으므로, 얻어지는 폴리머, 나아가서는 이 폴리머를 함유하는 조성물은 높은 유연성과 높은 내열성을 함께 갖는다.

폴리머의 원료로 되는 다가알콜과의 사이에서 중합을 일으키는, 카본나노튜브를 변성하는 관능기로는 -COOR, -COX, -NCO(R는 치환 또는 미치환의 탄화수소기를 나타내고, X는 할로젠 원자를 나타낸다)를 들 수 있다. 카본나노튜브가 이러한 관능기를 가짐에 의해, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머와 카본나노튜브가 복합된 폴리머, 나아가서는 조성물을 합성할 수 있게 된다. 관능기가 카본나노튜브를 비교적 변성하기 쉬운 -COOH인 경우, 복합화된 구조를 형성하는 것이 용이해진다.

또한, 카본나노튜브는 단층 카본나노튜브여도, 2층 이상의 다층 카본나노튜브여도 상관없다. 어느 카본나노튜브를 사용할지, 또는 양쪽을 혼합할지는, 적당히 선택하면 된다. 또한, 단층 카본나노튜브의 변종인 카본나노혼(한쪽 단부로부터 다른 쪽 단부까지 연속적으로 지름이 증가하는 호른형의 것), 카본나노코일(전체가 스파이럴 형상의 코일형의 것), 카본나노비즈(중심에 튜브를 갖고, 이것이 비결정성(amorphous) 카본 등으로 이루어지는 구 형상의 비즈를 관통하고 있는 것), 컵 스택(cup stack)형 나노튜브, 및 카본나노혼 배열 및 비결정성 카본으로 외주를 덮은 카본나노튜브 등, 엄밀하게는 튜브 형상을 하지 않은 것도, 카본나노튜브로서 사용할 수 있다.

또한, 카본나노튜브 중에 금속 등이 내포되어 있는 금속 내포 나노튜브, 풀러렌 또는 금속 내포 풀러렌이 카본나노튜브 중에 내포되는 피콧드 나노튜브 등, 어떠한 물질을 카본나노튜브 중에 내포한 카본나노튜브도, 카본나노튜브로서 사용할 수 있다.

이상과 같이, 본 발명에서는, 일반적인 카본나노튜브 뿐만 아니라, 그 변종이나, 각종 변성이 행해진 카본나노튜브 등, 어떠한 형태의 카본나노튜브도, 그 반응성의 관점에서 문제없이 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명에서의 「카본나노튜브」의 개념에는 이들 모두가 포함된다.

한편, 종래, 카본나노튜브를 한데 모아서 상호 접촉시킴으로써 카본나노튜브간의 상호작용의 효과를 겨냥한 구조체의 제조에서는, 이 구조체를 수지 등으로 밀봉하지 않으면 카본나노튜브의 짐적물이 비산해버려 안정한 구조체를 얻을 수 없었다. 또한, 수지로 밀봉하는 경우에는, 수지의 도포에 의해, 패터닝 전에 카본 나노튜브가 유동하거나, 카본나노튜브의 접촉 부위간에 수지가 유입하여 카본나노튜브 끼리의 접촉을 저해하여, 결국 카본나노튜브끼리의 접촉에 의한 효과가 얻어지지 않았다.

또한, 미리 수지 용액 중에 카본나노튜브를 분산시킨 분산액을 기체에 도포하는 경우에는 카본나노튜브의 농도를 상당히 높게 하지 않는 한, 카본나노튜브끼리가 국소적으로만 접촉하거나, 또는 그물코의 공극의 사이즈가 커지고, 카본나노튜브가 이산(離散)한 극간이 많은 도포층이 형성되어 버린다. 이러한 경우, 카본나노튜브를 도포층에 함유한 효과가 줄어들어 버린다.

본 발명에서는, 상기 폴리에테르케톤 폴리머의 합성 시에, 예를 들면 원료인 다가알콜(예를 들면, 글리세린) 중에, -COOH 기 등의 관능기를 부가한 카본나노튜브를 분산시켜, 얻어진 분산물에 촉매(예를 들면 황산)를 첨가한다. 이 상태에서 상기 방법으로 중합을 개시하면, 카본나노튜브를 고밀도로 함유한 구조체를 제조할 수 있다.

상기 관능기가 -COOR(R은 치환 또는 미치환의 탄화수소기)이고, 또한 상기 폴리머 원료로서 글리세린을 사용한 경우, 수산기 2개가 카본나노튜브와의 화학 결합에 기여하면 복수의 카본나노튜브와 폴리머 분자가 상호 결합하는 결합 부위는 -COOCH₂CHOHCH₂OCO- 또는 -COOCH₂CH(OCO-)CH₂OH로 되고, 수산기 3개가 카본나노튜브와의 화학결합에 기여하면 상기 결합 부위는 -COOCH₂CH(OCO-)CH₂OCO-로 된다. 가교 부위의 화학 구조는 상기 2개로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나여도 상관없다.

특히, 카본나노튜브를 함유하는 조성물의 필름을 제조할 경우, 기체의 표면에, 황산을 적당량 첨가한 글리세린에, 관능기를 가진 카본나노튜브를 분산시킨 혼합액을 실온에서 도포하는 도포 공정에서, 기체의 전면(全面) 또는 그 표면의 일부에, 혼합액에 의한 도포막을 형성한다. 또한, 이어지는 중합 공정에서, 이 도포에 의해 얻어지는 도포막을 열경화하여, 복수의 카본나노튜브가 상호 가교한 그물코 구조(가교 구조)를 가진 카본나노튜브 필름을 형성한다.

또한, 이 필름 형상의 카본나노튜브 함유 조성물층을 패터닝하여 목적에 따른 패턴을 형성한다. 여기서, 패터닝은, 이미 상기 중합 공정에 의해 카본나노튜브 함유 조성물층의 구조 자체가 안정화한 상태로 행해지기 때문에, 패터닝 공정에서 카본나노튜브가 비산하지 않고, 목적에 따른 패턴 형성이 가능해진다.

이 패터닝 공정으로는 이하 A 및 B의 2개의 태양을 들 수 있다.

A: 상기 기체 표면상의 목적에 따른 패턴 이외의 영역의 카본나노튜브 함유 조성물층을 드라이에칭하여, 그 영역의 카본나노튜브 구조체층을 제거함으로써, 상기 카본나노튜브 함유 조성물층을 패터닝하는 공정(태양)

상기 패터닝 공정은 패턴 영역의 카본나노튜브 함유 조성물층 위에 마스크층(바람직하게는, 포토레지스트 등의 수지층 또는 금속 마스크)을 마련하는 공정과, 상기 기체의 상기 카본나노튜브 함유 조성물층 및 마스크층이 적층된 면을 드라이에

칭(바람직하게는, 산소분자의 래디칼을 사용한다. 그 산소 분자의 래디칼은 산소 분자에 자외선을 조사함에 의해 발생시킬 수 있다)함에 의해, 상기 영역 이외의 영역의 노출해있는 카본나노튜브 함유 조성물층, 즉 마스크층으로 덮여 있지 않은 카본나노튜브 함유 조성물층을 제거하는 공정의 2개의 공정을 가지고 있어도 좋다. 마스크층 형성 공정에서 마련된 마스크층이 상기 포토레지스트 등의 수지층인 경우에는 제거 공정에 이어서 수지층을 박리하는 공정을 더 마련함으로써, 패터닝된 카본나노튜브 함유 조성물층, 즉 마스크층으로 덮여 있는 카본나노튜브를 함유 조성물층을 노출시킬 수 있다.

또는, 상기 기체 표면상의 목적에 따른 패턴 이외의 영역의 카본나노튜브 함유 조성물층에 가스 분자의 이온을 이온빔으로서 선택적으로 조사하여, 그 영역의 카본나노튜브 함유 조성물층을 제거함으로써, 상기 패터닝 공정을 행해도 좋다.

B: 카본나노튜브를 글리세린 등에 분산시킨 분산물에 황산 등의 탈수 촉매를 첨가한 분산액(이하, 카본나노튜브 분산액), 또는, 상기 겔 형상의 폴리머(조성물)에 카본나노튜브를 분산시킨 분산물에 황산 등의 탈수 촉매를 첨가한 겔(이하, 카본나노튜브 분산 겔)을 제조하고, 분산액 또는 분산 겔을 기체상에 목적에 따른 패턴 형상으로 인쇄하는 공정과, 인쇄된 카본나노튜브 분산액층, 또는 카본나노튜브 분산겔층을 열경화시키는 공정을 포함하는 태양.

또한, 패터닝은 A, B 어느 태양이어도 상관없다.

본 발명의 지방족 폴리케톤류 함유 조성물의 제조 방법에서는, 본 발명에 의해 얻어지는 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머를 다른 폴리머(예를 들면, 폴리에테르 등)과 블렌딩 해도 좋다. 또는, 다른 구성(일반식(1)에서의 Ra, Rb, Rc의 적어도 어느 하나가 다른 구성)을 갖는, 주쇄에 케톤기를 가진 복수의 지방족 폴리머를 블렌딩 해도 좋다.

이하, 본 발명에서 얻어지는 지방족 폴리케톤류 함유 조성물에 특히 적합하게 함유되는 지방족 폴리에테르케톤 폴리머의 각종 특성을 나타낸다.

분해 온도는 300℃~600℃인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 350℃~600℃이다. 분해 온도는 열 중량 분석에 의해 측정할 수 있다.

탄성율은 0.1GPa~1000GPa인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 1GPa~1000GPa이다. 탄성율은 시료에 부가 가중을 줌에 의해, 얻어지는 응력과, 그때의 변형(strain)으로부터 계산할 수 있다.

도전율은 10^{-15} S/cm~100S/cm인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 10^{-10} mS/cm~100S/cm이다. 도전율은 시료의 전류-전압 특성 및 시료의 단면적으로부터 구할 수 있다.

그 밖의 특성으로는 상온·상압 상태에서, 물, 알콜, 아세톤, 케톤, 할로젠 함유 용매 등의 용매에 대한 불용성을 들 수 있다.

실시에

이하, 본 발명을, 실시예를 들어 더 구체적으로 설명한다. 단, 이들 실시 예는 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

실시예 1

원료로서의 글리세린(간토가가꾸제) 1ml와 농축 황산(96질량% 수용액, 간토가가꾸제) 100 μ l을 혼합하여 잘 교반한다. 이 혼합액 1ml를 유리 기관상에 적하하여, 얻어진 층을 160℃에서 15분간 가열한다. 이렇게 하여 얻어진 생성물의 적외 흡수 스펙트럼(도 1 참조)에서는, 가열 전의 적외 흡수 스펙트럼(도 2 참조)에서는 보이지 않는 1737cm⁻¹에서의 카보닐기의 흡수, 및 1120cm⁻¹에서의 에테르기의 흡수가 관측되므로, 구조식(2)으로 표시되는 구조 단위로 구성되는 지방족 폴리에테르케톤(n:100, 중량평균 분자량:720, 에테르기와 케톤기의 비율:1/1)이 얻어짐이 확인된다. 원소 분석의 결과는, 생성물이 51wt%의 탄소, 8wt%의 수소, 41wt%의 산소로 구성되는 것을 나타낸다. 이들 값이 구조식(2)에 대한 계산값(50wt%의 탄소, 5wt%의 수소, 44wt%의 산소)와 잘 일치하는 것으로부터도, 구조식(2)으로 표시되는 구조 단위로 구성되는 지방족 폴리에테르케톤이 얻어짐이 확인된다.

이 지방족 폴리에테르케톤 플라스틱의 각종 특성을 이하에 나타낸다.

탄성율:1GPa

열분해온도:380℃

도전율: 10^{-10} S/cm

실시예 1-1

원료로서 카복실산 변성 카본나노튜브를 0.15g 더 사용하는 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 카본나노튜브가 분산된 지방족 폴리에테르케톤을 얻는다. 카복실산으로 변성된 카본나노튜브는 이하와 같이 합성된다. 다층 카본나노튜브 분말(순도:90%, 평균 지름:30nm, 평균 길이:3 μ m; 사이언스 레버리토리제) 30mg을 농축 질산(60질량% 수용액, 간토가가꾸제) 20ml에 첨가하여, 얻어진 혼합물을 120℃에서 20시간 환류하여, 카본나노튜브 카복실산을 합성한다. 얻어진 반응 용액의 온도를 실온으로 되돌린 뒤, 반응 용액을 5000rpm으로 15분간 원심분리하여, 상징액과 침전물로 나눈다. 침전물을 회수하고, 순수(純水) 10ml에 분산시킨다. 얻어진 분산액을 5000rpm으로 15분간 원심분리하여, 상징액과 침전물로 나눔으로써 침전물을 1회 세정한다. 이 세정 조작을 5회 더 반복하여, 최후로 침전물을 회수함으로써 카복실산 변성 카본나노튜브를 얻는다.

이 세정 조작을 5회 더 반복하고, 최후로 침전물을 회수함으로써 카복실산 변성 카본나노튜브를 얻는다.

이 카본나노튜브가 분산된 지방족 폴리에테르케톤 플라스틱의 각종 특성을 이하에 나타낸다

탄성율:5GPa

열분해 온도: 380℃

도전율: 10^{-2} S/cm

실시예 2

글리세린(간토가가꾸제) 1ml와 1,10-데칸디올(간토가가꾸제) 4ml와 농축 황산 (96질량% 수용액, 간토가가꾸제) 100 μ l를 혼합하여 잘 교반한다.

이 혼합액 1 ml를 유리 기관상에 적하하고, 얻어지는 층을 160℃에서 15분간 가열한다.

이렇게 하여 얻어진 생성물의 적외 흡수 스펙트럼(도 3 참조)에서는, 1737 cm^{-1} 에서의 카보닐기의 흡수, 및 1118 cm^{-1} 에서의 에테르기의 흡수가 관측되므로, 구조식(3)으로 나타내는 구조 단위로 구성되는 지방족 폴리에테르에테르케톤(m:80, n:10, 중량평균 분자량:18000, 에테르기와 케톤기의 비율:2/1)이 얻어짐이 확인된다.

이 지방족 폴리에테르에테르케톤 플라스틱의 각종 특성을 이하에 나타낸다.

탄성율:1GPa

열분해 온도:380℃

도전율: 10^{-10} S/cm

실시예 2-1

원료로서 카복실산 변성 카본나노튜브(실시예 1-1과 동일하게 하여 제조한 카본나노튜브)를 0.15g 더 사용한 것 외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 카본나노튜브가 분산된 지방족 폴리에테르에테르케톤을 얻는다.

이 카본나노튜브 분산 지방족 폴리에테르에테르케톤 플라스틱의 각종 특성을 이하에 나타낸다.

탄성율:5GPa

열분해 온도:380℃

도전율: 10^{-2} S/cm

실시예 3

글리세린(간토가가꾸제) 1ml와 농축 황산(96질량% 수용액, 간토가가꾸제) 100 μ l를 혼합하여 잘 교반한다. 이 혼합액을 150℃에서 5분간 가열한다(이것을 혼합액 A라 부른다). 또한, 에틸렌글리콜(간토가가꾸제) 1ml와 농축 황산(96질량% 수용액, 간토가가꾸제) 100 μ l를 혼합하여 잘 교반한다. 이 혼합액을 150℃에서 5분간 가열한다(이것을 혼합액 B라 부른다). 다음에, 혼합액 A 1ml와 혼합액 B 1ml를 혼합하여 잘 교반한 뒤, 얻어지는 혼합액을 유리 기판상에 적하하여, 얻어진 층을 190℃에서 15분간 가열한다. 이렇게 하여 얻어진 생성물의 적외 흡수 스펙트럼(도 4 참조)에서는, 1733 cm^{-1} 에서의 카보닐기의 흡수, 및 1120 cm^{-1} 에서의 에테르기의 흡수가 관측되므로, 구조식(2)으로 표시되는 구조 단위로 구성되는 지방족 폴리에테르케톤과 폴리에테르로 이루어지는 블록 공중합체(일반식(1)으로 표시되는 구조 단위와 일반식(4)으로 표시되는 구조 단위의 블록 공중합체(n1:60, l:40, k:2, R₁ 및 R₂:H, 중량평균분자량:6100, 에테르 기와 케톤기의 비율:100/40))가 얻어짐이 확인된다.

이 블록 공중합체 플라스틱의 각종 특성을 이하에 나타낸다.

탄성율:1GPa

열분해 온도:380℃

도전율: 10^{-10} S/cm

실시예 3-1

원료로서 카복실산 변성 카본나노튜브(실시예 1-1과 동일하게 제조된 카본나노튜브)를 0.15g 더 사용한 것 외에는, 실시예 3과 동일하게 하여, 카본나노튜브가 분산된 지방족 폴리에테르케톤과 폴리에테르로 이루어지는 블록 공중합체를 얻는다.

이 카본나노튜브 분산 블록 공중합체 플라스틱의 각종 특성을 이하에 나타낸다.

탄성율:5GPa

열분해 온도:380℃

도전율: 10^{-2} S/cm

실시예 3-2

혼합액 A 및 B에서의 촉매로서, 농축 황산 대신에 농축 질산(60질량% 수용액, 간토가가꾸제)를 사용한 것 외에는, 실시예 3-1과 동일하게 하여 지방족 폴리에테르케톤과, 수산기를 가진 폴리에테르로 이루어지는 블록 공중합체를 얻는다. 이 블록 공중합체는 겔 형상 물질이다. 단, 이 블록 공중합체에서의 지방족 폴리에테르케톤 부위는 케톤기가 수산기로 치환된 구조(일반식(5)으로 표시되는 구조)를 부분적으로 가지고 있다.

이 겔 형상 물질을 기판상에 도포한 후, 얻어진 층을 150℃로 가열하여 필름 형상의 플라스틱 구조체를 얻는다. 이에 따라, 용이하게, 상기 실시예 3-1의 플라스틱의 특성과 동일한 특성을 가진 필름 형상의 플라스틱 구조체를 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

촉매의 존재 하에, 원료로서의 다가알콜을 중합시키는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 촉매가 상기 다가알콜의 수산기의 산화 촉매인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 촉매가 상기 다가알콜의 수산기의 탈수 촉매인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 4.

제2항에 있어서,

상기 다가알콜이 폴리에테르폴리올인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 촉매가 수용액인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서,

상기 촉매가 휘발성인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서,

상기 촉매가 비휘발성이며, 그 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 분해 온도 이하에서 열 분해하는, 주쇄에 케톤기를 가지는 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서,

상기 촉매가 황산, 질산, 과산화수소수, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3Cl , 및 NaOCl 로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서,

상기 촉매가 황산인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서,

상기 다가알콜이 2급 알콜과 1급 알콜을 1분자내에 갖는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서,

상기 다가알콜이 글리세린인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서,

상기 원료로서, 상기 다가알콜과 디올 화합물의 혼합물을 사용하여, 상기 다가알콜 및 상기 디올 화합물을 중합시키는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 13.

제1항에 있어서,

중합 시에 상기 원료를 가열하는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서,

중합 시에 상기 원료를 전자파로 가열하는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서,

얻어지는 폴리머 중에 수산기가 남도록 상기 중합을 행하는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 제조 방법.

청구항 16.

촉매의 존재 하에 원료로서의 다가알콜을 중합시키는 공정을 갖는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서,

상기 촉매가 상기 다가알콜의 수산기의 산화 촉매인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 18.

제16항에 있어서,

상기 촉매가 상기 다가알콜의 수산기의 탈수 촉매인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 19.

제17항에 있어서,

상기 다가알콜이 폴리에테르 폴리올인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 20.

제16항에 있어서,

상기 촉매가 수용액인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 21.

제16항에 있어서,

상기 촉매가 휘발성인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 22.

제16항에 있어서,

상기 촉매가 비휘발성이며, 그 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머의 분해 온도 이하에서 열 분해하는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 23.

제16항에 있어서,

상기 촉매가 황산, 질산, 과산화수소수, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3Cl , 및 NaOCl 로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 24.

제16항에 있어서,

촉매가 황산인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 25.

제16항에 있어서,

상기 다가알콜이 2급 알콜과 1급 알콜을 1분자내에 갖는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 26.

제16항에 있어서,

상기 다가알콜이 글리세린인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 27.

제16항에 있어서,

상기 원료로서, 상기 다가알콜과 디올 화합물의 혼합물을 사용하여, 상기 다가알콜 및 상기 디올 화합물을 중합시키는, 주쇄에 케톤기를 가지는 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 28.

제16항에 있어서,

중합 시에 상기 원료를 가열하는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 29.

제16항에 있어서,

중합 시에 상기 원료를 전자파로 가열하는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 30.

제16항에 있어서,

얻어지는 폴리머 중에 수산기가 남도록 상기 원료를 중합하여 겔 형상 물질을 얻고, 그 겔 형상 물질을 기체상에 공급하고, 이어서 가열하여 경화시키는, 주쇄에 케톤기를 가지는 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 31.

제16항에 있어서,

상기 원료로서, 상기 다가알콜과 도전 분체를 사용하는, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 32.

제31항에 있어서,

상기 도전 분체가 금속 미립자인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 33.

제31항에 있어서,

상기 도전 분체가 카본나노튜브 및 관능기로 변성된 카본나노튜브의 적어도 하나인, 주쇄에 케톤기를 가지는 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

청구항 34.

제31항에 있어서,

상기 도전 분체가 상기 다가알콜과 중합하는 관능기로 변성된 카본나노튜브인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

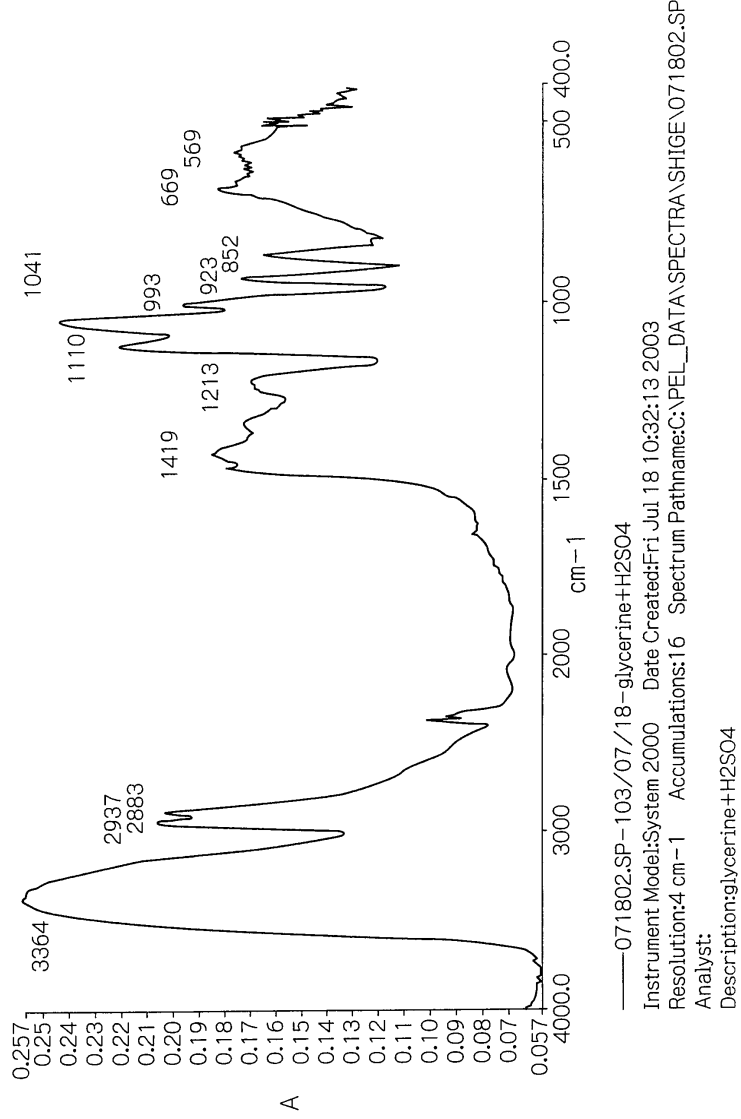
청구항 35.

제34항에 있어서,

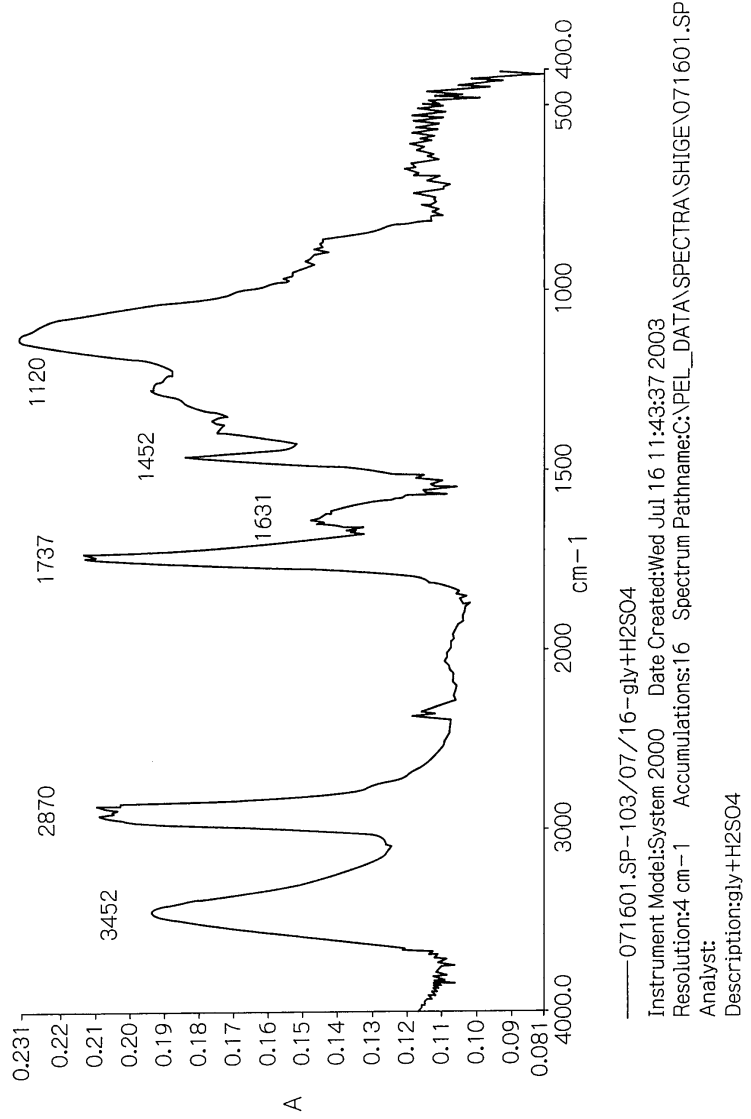
상기 관능기가 카복실산인, 주쇄에 케톤기를 가진 지방족 폴리머 함유 조성물의 제조 방법.

도면

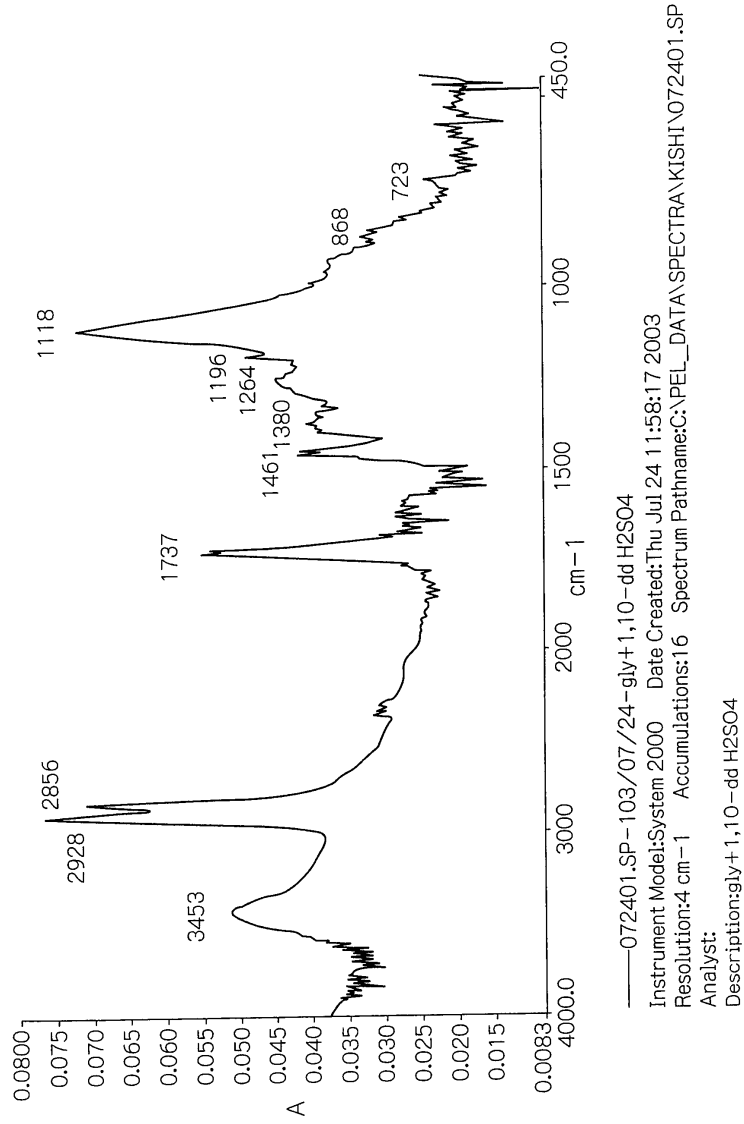
도면1



도면2



도면3



도면4

