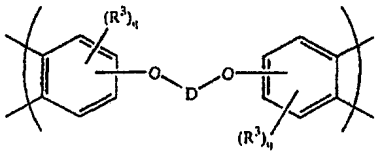
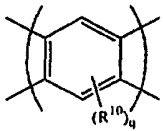


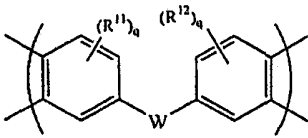
화학식 II



화학식 III



화학식 IV



상기 식들에서,

"D"는 2개의 방향족 기이고;

R³ 및 R¹⁰-R¹²는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 및 C₁-C₆ 알킬 기중에서 선택되고;

"q"는 1 내지 방향족 고리상에서 치환에 이용될 수 있는 위치의 갯수 이하의 값을 갖는 정수이고;

"W"는 연결기이며;

"B"는 약 6 내지 약 25개의 탄소원자를 가진 치환 및 비치환된 아릴렌 기를 포함한다.

이러한 폴리에테르이미드 조성물을 제조하는 방법도 또한 개시한다.

명세서

기술분야

본 발명은 벤즈이미다졸 다이아민계 폴리에테르이미드 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

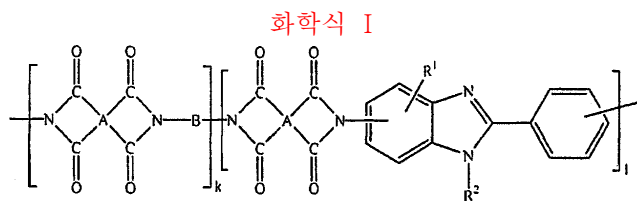
폴리이미드는 내화학적 및 내열성, 및 양호한 기계적 특성 및 전기적 특성이 요구되는 용도에 적합한 고성능 물질이다. 그러나, 완전한 방향족 폴리이미드는 일반적으로 그들의 높은 연화온도 및 용해도로 인하여 가공하기가 어렵다. 이들의 가공적성을 개선시키기 위한 다양한 시도가 있었지만, 때로는 폴리이미드의 열적 성질에 손상을 유발한다. 제너럴 일렉트릭 캄파니(General Electric Company)에서 제조한 ULTEM, 폴리에테르이미드는 양호한 가공적성 및 열적 특성을 갖는다. 상업적인 등급의 ULTEM은 약 210℃ 내지 약 225℃ 범위의 유리전이온도를 갖고, 약 450℃ 이하에서 안정하며, 사출성형 또는 압출에 의해 가공할 수 있다. 더욱이, ULTEM 폴리에테르이미드는 양호한 치수 안정성, 기계적 강도, 전기적 특성, 고유의 난연성 및 내화학적성을 갖는다.

2-(p-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸(또한 때로는 "ABIZ"라 약칭됨)은 3,4,3',4'-벤조페논 테트라카복실산 무수물과 반응시켜 폴리아미드를 제조하는데 사용되어 왔다. ABIZ 및 옥시디아아닐린과 바이페닐 테트라카복실산 이무수물(또한 때로는 "BPDA"라 지칭됨)과의 공중합체는 컬이 없는(curl-free) 구리 라미네이트용의 고접착성 폴리아미드를 수득하기 위하여 제조하여 왔다.

현재 사용하고 있는 것 이상으로 용도 범위를 확장하는데 사용될 수 있는 개선된 폴리에테르이미드 조성물을 개발하는 것이 바람직하다. 확장된 용도 분야는 폴리에테르이미드가, 바람직하게는 내화학적, 열적 특성 및 기계적 특성을 손상시키지 않고서 더 높은 유리전이온도를 가질 것을 필요로 한다. 이러한 물질은 식품 저장, 항공기 및 마이크로전자공학 분야에서 향상된 효용을 나타낼 것으로 예견된다.

발명의 요약

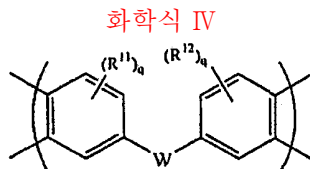
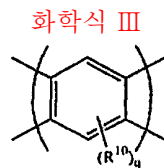
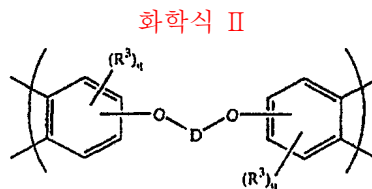
간략히 말하여, 본 발명의 하나의 실시태양은 하나 이상의 벤즈이미다졸 다이아민으로부터 유도된 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물이다:



상기 식에서,

R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소 및 C₁-C₆ 알킬 기중에서 선택된다.

상기 화학식에서, "A"는 하기 화학식 II, III 또는 IV의 구조 단위, 또는 이러한 구조 단위의 혼합물을 포함한다:



상기 식들에서,

"D"는 2개의 방향족 기이고;

R³ 및 R¹⁰-R¹²는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 및 C₁-C₆ 알킬 기중에서 선택되고;

"q"는 1 내지 방향족 고리상에서 치환에 이용될 수 있는 위치의 갯수 이하의 정수이고;

"W"는 연결기이며;

"B"는 약 6 내지 약 25개의 탄소원자를 가진 치환 및 비치환된 아릴렌 기를 포함한다.

본 발명의 또 다른 실시태양은 폴리에테르이미드 조성물을 제조하는 방법이다. 이러한 방법은 용매중에서 이무수물 (dianhydride) 조성물을 벤즈이미다졸 다이아민을 포함하는 제 1 다이아민 조성물 및 제 2 다이아민과 반응시켜 폴리(아민산)을 형성시킨 다음, 생성된 폴리(아민산)을 이미드화시켜 상술된 바와 같은 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물을 형성시키는 단계를 포함한다.

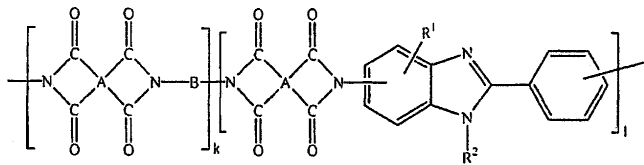
본 발명의 다양한 특징, 양태 및 잇점들은 하기의 설명 및 첨부된 특허청구의 범위를 참고로 보다 자명해질 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 실시태양들은 폴리에테르이미드가 높은 유리전이온도를 가져 폴리에테르이미드가 적용될 수 있는 분야가 확장 되는 폴리에테르이미드 조성물의 제조를 비롯한 많은 잇점들을 갖는다.

본 발명의 폴리에테르이미드를 포함하는 구조 단위는 하기 화학식 I을 갖는다:

화학식 I

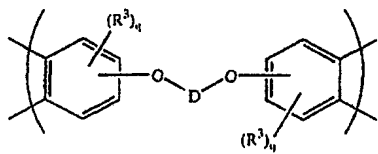


상기 식에서,

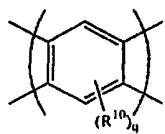
R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소 및 C₁-C₆ 알킬 기중에서 선택되며;

"A"는 하기 화학식 II, III 또는 IV의 구조 단위를 포함한다:

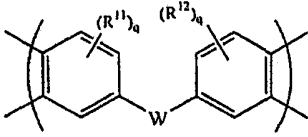
화학식 II



화학식 III



화학식 IV



상기 식들에서,

"D"는 2개의 방향족 기이고;

R³ 및 R¹⁰-R¹²는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 및 C₁-C₆ 알킬 기중에서 선택되고;

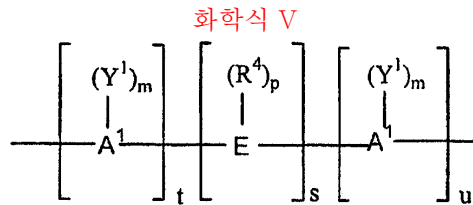
"q"는 1 내지 방향족 고리상에서 치환에 이용될 수 있는 위치의 갯수 이하의 정수이고;

"W"는 공유결합, C=O, SO₂, O, S 및 C(CF₃)₂로 이루어진 군중에서 선택된 연결기이며;

"B"는 약 6 내지 약 25개의 탄소원자를 가진 치환 및 비치환된 아릴렌 기를 포함한다.

폴리에테르이미드의 다양한 구조적 가능성은 "k", "l"로 주어진 값; "D", "B", "W", 및 기 R¹-R³의 성질에 좌우될 수 있다. 하나의 실시태양에서, "k" 및 "l"은 각각 독립적으로 1 내지 약 50의 값을 갖는 정수이다. 다른 실시태양에서, "k" 및 "l"은 각각 독립적으로 1 이상의 값을 갖는 정수이다. 폴리에테르이미드는 하나의 실시태양에서는 랜덤 공중합체이며, 또 다른 실시태양에서는 블록 공중합체이다. 특정 실시태양에서, 화학식 I은 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸로부터 유도된 구조 단위를 포함한다. 또한, 화학식 I의 폴리에테르이미드는 선택적으로 하나 이상의 모노-아민 또는 모노-무수물 연쇄정지제(chain stopper)로부터 유도된 말단 기(end group)을 포함할 수 있다.

화학식 II에서, "D"는 다이하이드록시 치환된 방향족 탄화수소로부터 유도된 2개의 방향족 기이며, 하기 화학식 V를 갖는다:



상기 식에서,

"A¹"은 페닐렌, 바이페닐렌, 나프틸렌 등을 비롯한 방향족 기를 나타내지만, 이들로 국한되는 것은 아니다.

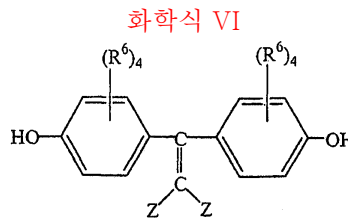
몇몇 실시태양에서, "E"는 메틸렌, 에틸렌, 에틸리덴, 프로필렌, 프로필리덴, 아이소프로필리덴, 부틸렌, 부틸리덴, 아이소부틸리덴, 아밀렌, 아밀리덴, 아이소아밀리덴 등을 비롯한 알킬렌 또는 알킬리덴 기일 수 있지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 다른 실시태양에서, "E"가 알킬렌 또는 알킬리덴 기인 경우, 이는 또한 방향족 결합; 3차 질소 결합; 에테르 결합; 카보닐 결합; 실리콘-함유 결합, 실란, 실록시; 또는 이들로 국한되는 것은 아니지만, 설파이드, 설파이드, 설피온 등을 비롯한 황-함유 결합; 또는 이들로 국한되는 것은 아니지만, 포스피닐, 포스포닐 등을 비롯한 인-함유 결합을 비롯한, 알킬렌 또는 알킬리덴과는 다른 잔기에 의해 연결된 2개 이상의 알킬렌 또는 알킬리덴 기로 이루어질 수 있다. 다른 실시태양에서, "E"는 지환족 기일 수 있으며, 이러한 지환족 기의 예로는 사이클로헥실리덴, 사이클로헥실리덴, 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실리덴, 메틸사이클로헥실리덴, 바이사이클로[2.2.1]헵트-2-일리덴, 1,7,7-트라이메틸바이사이클로[2.2.1]헵트-2-일리덴, 아이소프로필리덴, 네오펜틸리덴, 사이클로펜타데실리덴, 사이클로도데실리덴 및 아다만틸리덴; 이들로 국한되는 것은 아니지만, 설파이드, 설파이드 또는 설피온을 비롯한 황-함유 결합; 이들로 국한되는 것은 아니지만, 포스피닐 또는 포스포닐을 비롯한 인-함유 결합; 에테르 결합; 카보닐 기; 3차 질소 기; 또는 이들로 국한되는 것은 아니지만, 실란 또는 실록시를 비롯한 실리콘-함유 결합을 들 수 있다. R⁴는 수소 또는, 이들로 국한되는 것은 아니지만, 알케닐, 알릴, 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 또는 사이클로알킬을 비롯한 1가 탄화수소 기를 나타낸다. 다양한 실시태양에서, R⁴의 1

가 탄화수소 기는, 예를 들면 화학식 $C=CZ_2$ (여기서, Z는 각각 수소, 염소 또는 브롬이지만, 단 하나 이상의 Z는 염소 또는 브롬이다)의 다이할로알킬리덴 기 및 전술된 잔기들의 혼합물에서와 같이 할로겐-치환, 특히 플루오로- 또는 클로로-치환될 수 있다. 특정 실시태양에서, 다이할로알킬리덴 기는 다이클로로알킬리덴 기, 특히 겜(gem)-다이클로로알킬리덴 기이다. Y^1 은 수소; 이들로 국한되는 것은 아니지만, 할로겐(불소, 브롬, 염소, 요오드)을 비롯한 무기 원자; 이들로 국한되는 것은 아니지만, 니트로를 비롯한 하나 이상의 무기 원자를 함유하는 무기 기; 이들로 국한되는 것은 아니지만, 알케닐, 알릴, 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 또는 사이클로알킬을 비롯한 1가 탄화수소 기, 또는 이들로 국한되는 것은 아니지만, OR^5 (여기서, R^5 는, 이들로 국한되는 것은 아니지만, 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 또는 사이클로알킬을 비롯한 1가 탄화수소 기이다)를 비롯한 옥시 기를 비롯한 유기 기일 수 있으며, Y^1 은 단지 중합체를 제조하는데 사용된 반응물 및 반응조건에 불활성이고 악영향을 받지 않는 것이 필요하다. 몇몇 특정 실시태양에서, Y^1 은 할로 기 또는 C_1-C_6 알킬 기를 포함한다. 문자 "m"은 0 이상부터 A^1 상에서 치환에 이용될 수 있는 위치의 갯수까지의 정수를 나타내고; "p"은 0 이상부터 E상에서 치환에 이용될 수 있는 위치의 갯수까지의 정수를 나타내고; "t"는 1 이상의 정수를 나타내고; "s"는 0 또는 1의 정수를 나타내며; "u"는 0을 포함한 임의의 정수를 나타낸다.

"D"가 상기 화학식 V를 나타내는 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소에서, 하나 이상의 Y^1 치환체가 존재하는 경우, 그들은 같거나 다를 수 있다. 화학식 V에서 "s"가 0이고 "u"가 0이 아닌 경우, 방향족 고리는 전혀 알킬리덴 또는 다른 결합의 중개없이 공유결합에 의해 직접 연결된다. 방향족 핵 잔기 A^1 상에서의 하이드록실 및 Y^1 의 위치는 o-, m- 또는 p-위치로 다양할 수 있으며, 탄화수소 잔기의 2개 이상의 고리 탄소원자가 Y^1 및 하이드록실 기로 치환된 경우, 이러한 기들은 인접하거나, 비대칭 관계이거나, 또는 대칭관계일 수 있다.

몇몇의 특정 실시태양에서, 파라미터 "t", "s" 및 "u"는 각각 1의 값을 갖고; 2개의 A^1 라디칼은 모두 비치환된 페닐렌 라디칼이며; E는 아이소프로필리덴과 같은 알킬리덴 기이다. 몇몇의 특정 실시태양에서, 2개의 A^1 라디칼은 모두 p-페닐렌이지만, 이들이 모두 o- 또는 m-페닐렌이거나 또는 하나는 o-페닐렌이고 다른 하나는 p-페닐렌일 수도 있다.

다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소의 몇몇 실시태양에서, "E"는 비치환된 알킬리덴 기일 수 있다. 이러한 유형의 적합한 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소의 예로는 하기 화학식 VI의 것들이 포함된다:

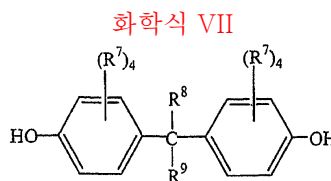


상기 식에서,

R^6 은 각각 독립적으로 수소, 염소, 브롬, 또는 C_{1-30} 1가 탄화수소 또는 하이드로카본옥시 기이고,

Z는 각각 수소, 염소 또는 브롬이지만, 단 Z중의 적어도 하나는 염소 또는 브롬이다.

또한, 다른 적합한 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소의 예로는 하기 화학식 VII의 것들이 포함된다:



상기 식에서,

R⁷은 각각 독립적으로 수소, 염소, 브롬, 또는 C₁₋₃₀ 1가 탄화수소 또는 하이드로카본옥시 기이며,

R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁₋₃₀ 탄화수소 기이다.

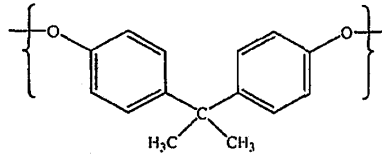
본 발명의 실시태양에서, 사용될 수 있는 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소의 예로는 미국 특허 제 2,991,273 호; 제 2,999,835 호; 제 3,028,365 호; 제 3,148,172 호; 제 3,271,367 호; 및 제 3,271,368 호에 명칭 또는 화학식(일반식 또는 구조식)이 개시된 것들이 있다. 본 발명의 몇몇 실시태양에서, 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소의 예로는 비스(4-하이드록시페닐)설파이드, 1,4-다이하이드록시벤젠, 4,4'-옥시다이페닐, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, 및 전술된 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소의 혼합물이 있다. 다른 실시태양에서, 사용될 수 있는 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소의 예로는 4,4'-(3,3,5-트라이메틸사이클로헥실리덴)다이페닐; 4,4'-비스(3,5-다이메틸)다이페놀; 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥산; 4,4-비스(4-하이드록시페닐)헥탄; 2,4'-다이하이드록시다이페닐메탄; 비스(2-하이드록시페닐)메탄; 비스(4-하이드록시페닐)메탄; 비스(4-하이드록시-5-나이트로페닐)메탄; 비스(4-하이드록시-2,6-다이메틸-3-메톡시페닐)메탄; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄; 1,2-비스(4-하이드록시-2-클로로페닐)에탄; 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3-에틸페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3-아이소프로필페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-다이메틸페닐)프로판; 3,5,3',5'-테트라클로로-4,4'-다이하이드록시페닐)프로판; 비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥실메탄; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐프로판; 2,4'-다이하이드록시페닐 설편; 다이하이드록시 나프탈렌; 2,6-다이하이드록시 나프탈렌; 하이드로퀴논; 레조시놀; C₁₋₃ 알킬-치환된 레조시놀; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-2-메틸부탄; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산; 비스-(4-하이드록시페닐); 비스-(4-하이드록시페닐)설파이드; 2-(3-메틸-4-하이드록시페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로판; 2-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로판; 2-(3-메틸-4-하이드록시페닐)-2-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)프로판; 비스-3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)메탄; 1,1-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)에탄; 2,2-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)프로판; 2,4-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)-2-메틸부탄; 3,3-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)펜탄; 1,1-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)사이클로펜탄; 1,1-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)사이클로헥산; 및 비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)설파이드를 들 수 있다. 특정 실시태양에서, 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소는 비스페놀 A를 포함한다.

"E"가 알킬렌 또는 알킬리덴 기인 경우의 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소의 몇몇 실시태양에서, 이는 하나의 하이드록시 치환체를 함유하는 하나 이상의 방향족 기에 부착된 하나 이상의 융합된 고리의 일부분일 수 있다. 이러한 유형의 적합한 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소의 예로는 3-(4-하이드록시페닐)-1,1,3-트라이메틸인단-5-올 및 1-(4-하이드록시페닐)-1,3,3-트라이메틸인단-5-올과 같은 인단 구조를 함유하는 것들이 있다. 또한, 융합된 고리의 일부분으로서 하나 이상의 알킬렌 또는 알킬리덴 기를 포함하는 유형의 다른 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소는 2,2,2',2'-테트라하이드로-1,1'-스파이로바이[1H-인덴]다이올이며, 이의 대표적인 예는 2,2,2',2'-테트라하이드로-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스파이로바이[1H-인덴]-6,6'-다이올(때로 "SB1"로 알려짐)이다. 전술한 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소중 임의의 것들을 포함하는 혼합물도 또한 사용될 수 있다.

구체적인 언급이 없는 한, 본 발명의 다양한 실시태양에서 사용된 "알킬"이란 용어는 1 내지 약 30개의 탄소원자를 함유하는 노르말 알킬, 분지된 알킬, 아르알킬, 사이클로알킬 및 바이사이클로알킬 기를 나타내는 것이다. 다양한 실시태양에서, 노르말 알킬 및 분지된 알킬 기의 대표적인 비제한적 실례로는 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, 펜틸, 네오펀틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실이 있다. 몇몇 실시태양에서, 사이클로알킬 기는 3 내지 약 12개의 고리 탄소원자를 함유하는 것들이다. 이러한 사이클로알킬 기의 몇몇 비제한적 실례로는 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실, 및 사이클로헵틸을 들 수 있다. 몇몇 실시태양에서, 아르알킬 기는 7 내지 약 14개의 탄소원자를 함유하는 것들로서, 이들의 예로는 벤질, 페닐부틸, 페닐프로필 및 페닐에틸이 있지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 본 발명의 다양한 실시태양에 사용되는 아릴 기는 6 내지 18개의 고리 탄소원자를 함유하는 것들을 포함한다. 이들 아릴 기의 몇가지 대표적인 비제한적 실례로는 페닐, 바이페닐 및 나프틸을 들 수 있다.

특정 실시태양에서, "D"는 비스페놀 A로부터 유도된 하기 화학식 VIII의 2가의 방향족 기를 나타낸다:

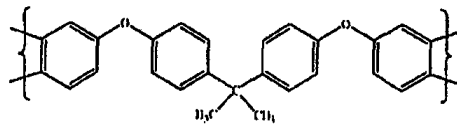
화학식 VIII



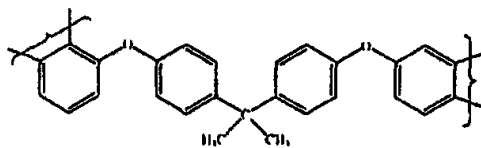
비스페놀 A는 그의 대량 입수가능성 및 낮은 단가로 인한 다목적의 방향족 다이하이드록시 화합물이다. 제너럴 일렉트릭 캄파니, 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company) 및 바이엘(Bayer)와 같은 많은 화학회사는 다양한 최종 용도, 예를 들면 중합체 산업용의 비스페놀 A를 제조하고 있다.

화학식 (II)의 구조 단위는 일반적으로는 적합한 다이하이드록시 방향족 화합물을 적합한 이탈기로 치환된 프탈산 무수물 유도체와 반응시킴으로써 취득된다. 프탈산 무수물 유도체의 예로는 4-클로로프탈산 무수물, 3-클로로프탈산 무수물 또는 이들의 혼합물; 4-나이트로프탈산 무수물, 3-나이트로프탈산 무수물 또는 이들의 혼합물; 4-브로모프탈산 무수물, 3-브로모프탈산 무수물 또는 이들의 혼합물; 등과 같은 할로프탈산 무수물이 포함된다. 하나의 실시태양에서, 본 발명의 폴리에테르이미드 조성물은 하기 화학식 IX 내지 XI 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 "A"를 포함한다.

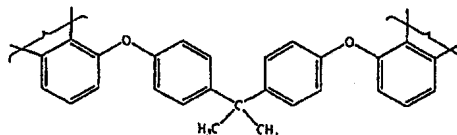
화학식 IX



화학식 X



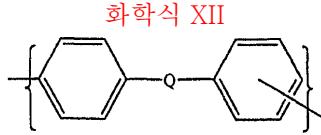
화학식 XI



상기 화학식 IX 내지 XI의 구조 단위는 각각 이무수물, 즉 2,2-비스[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 혼합된 이무수물, 즉 2-[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]-2-[4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐] 프로판 이무수물 및 2,2-비스[4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물로부터 유도된다. 전술된 이무수물의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 하나의 특정 실시태양에서는, 폴리에테르이미드 조성물의 합성시에 적어도 약 90 몰%의 2,2-비스[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물을 포함하는 이무수물 조성물이 사용된다. 또 다른 특정 실시태양에서는, 폴리에테르이미드 조성물의 합성시에 적어도 약 90 몰%의 2,2-비스[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물을 포함하는 이무수물 조성물이 사용되며, 때로 이후에는, 이러한 특정 폴리에테르이미드 조성물은 "BPADA"라 지칭된다. 이러한 이무수물은 비스페놀 A를, 예를 들면 4-클로로프탈산 무수물, 3-클로로프탈산 무수물 또는 그들의 혼합물과 같은 적합한 프탈산 무수물 유도체와 반응시킴으로써 취득할 수 있다. 상술된 바와 같은 화학식 III 및 IV의 구조 단위는 폴리에테르이미드 또는 폴리에테르이미드를 제조하는데 적합한 것으로 본 기술분야에 알려져 있는 것들로부터 선택된 이무수물로부터 유도되며, 이들의 비제한적 실례로는 3,4,3',4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 2,3,2',3'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 피로멜리트산 이무수물, 3,4,3',4'-다이페닐설포테트라카복실산 이무수물, 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 설파이드 이무수물, 1,4-비스(3,4-다이카복시페녹시)벤젠 이무수물, 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 에테르 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물, 및 전술한 이무수물의 혼합물이 있다. 다양한 실시태양에서, 폴리에테르이미드는 적어도 2개의 상술된 이무수물로부터 유도된 구조 단위를 포함한다. 적어도 2개의 이무수물이 선택된 경우, 이들 2가지의 상대적인 양은 넓은 범위에서 변할 수 있으며, 예를 들면 하나의 실시태양에서는 약 1:9 내지 약 9:1의 몰비이며, 다른 실시태양에서는 약 3:7 내지 약 7:3의 몰비이다.

구조 단위 "B"를 형성하는 다이아민은 광범위한 구조일 수 있다. 일반적으로, 치환되거나 비치환된 아릴렌 다이아민은 화학식 $B(NH_2)_2$ (여기서, "B"는 6 내지 약 22개의 탄소원자를 가진 방향족 탄화수소 및 그의 치환된 유도체중에서 선택된 2개의 유기 기를 포함한다)를 갖는다. 다양한 실시태양에서, 방향족 탄화수소 기는 단일환상, 다환상 또는 융합될 수 있다.

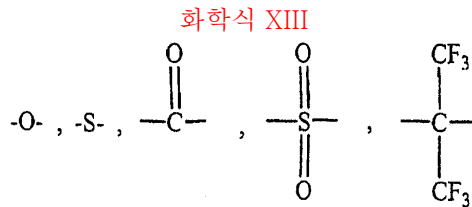
또 다른 실시태양에서, "B"는 하기 화학식 XII의 2개의 방향족 탄화수소 기를 포함한다:



상기 식에서,

방향족 고리에 대해 지정되지 않은 위치의 이성체는 Q에 대하여 메타 또는 파라 위치이며,

Q는 공유결합 또는 하기 화학식 XIII, 및 화학식 C_yH_{2y} (여기서, "y"는 1 내지 5의 정수이다)의 알킬렌 또는 알킬리텐 기로 이루어진 군중에서 선택된 요소이다.



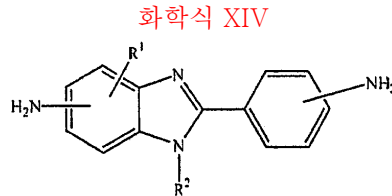
몇몇 특정 실시태양에서, y는 1 또는 2의 값을 갖는다. 대표적인 연결기로는 메틸렌, 에틸렌, 에틸리덴, 바이닐리덴, 할로젠-치환된 바이닐리덴 및 아이소프로필리덴이 있지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 다른 특정의 실시태양에서, 화학식 XII에서 방향족 고리에 대해 지정되지 않은 위치의 이성체는 Q에 대해 파라 위치이다.

다양한 실시태양에서, 다이아민-유도된 방향족 탄화수소 기중 2개의 아미노 기는 적어도 2개 및 때로는 적어도 3개의 고리 탄소 원자에 의해 분리된다. 아미노 기 또는 아미노 기들이 다환상 방향족 잔기의 서로 다른 방향족 고리중에 위치하는 경우, 이들은 적어도 2개 및 때로는 적어도 3개의 고리 탄소 원자에 의해 임의의 2개의 방향족 고리사이에서 결합 잔기 또는 직접 결합으로부터 종종 분리된다. 방향족 탄화수소 기의 대표적인 비제한적 예로는 페닐, 바이페닐, 나프틸, 비스(페닐)메탄, 2,2-비스(페닐)프로판 및 이들의 치환된 유도체가 있다. 특정 실시태양에서, 치환체는 하나 이상의 할로젠 기(예를 들면, 플루오로, 클로로, 브로모 또는 이들의 혼합물); 또는 1 내지 22개의 탄소원자를 갖는 하나 이상의 직쇄, 분지쇄 또는 사이클로알킬 기(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, t-부틸 또는 이들의 혼합물)를 포함한다. 특정 실시태양에서, 방향족 탄화수소 기에 대한 치환체가 존재하는 경우에, 이는 클로로, 메틸, 에틸 또는 이들의 혼합물중의 적어도 하나이다. 다른 특정 실시태양에서, 상기 방향족 탄화수소 기는 치환되지 않는다.

몇가지 특정 실시태양에서, "B"가 유도될 수 있는 다이아민의 예로는 메타-페닐렌 다이아민, 파라-페닐렌 다이아민, 2,6-다이에틸-4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,6-다이에틸-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 2,4-다이아미노톨루엔, 2,6-다이아미노톨루엔, 2,6-비스(메르캅토메틸)-4-메틸-1,3-페닐렌다이아민, 4,6-비스(메르캅토메틸)-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 비스(2-클로로-4-아미노-3,5-다이에틸페닐)메탄, 4,4'-옥시다이아닐린, 3,4'-옥시다이아닐린, 3,3'-옥시다이아닐린, 1,2-비스(4-아미노아닐리노)시클로부텐-3,4-다이온, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)설폰, 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)설폰, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 2,2'-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-비스(아미노페닐)헥사플루오로프로판, 3,3'-다이아미노벤조페논, 4,4'-다이아미노다이페닐메탄, 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르, 3,3'-다이아미노다이페닐메탄, 벤지딘, 3,3'-다이메틸벤지딘, 3,3'-다이메톡시벤지딘, 4,4'-다이아미노다이페닐설파이드 및 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판이 포함되지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 상기 다이아민의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 예를 들면, 2,6-다이에틸-4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민과 4,6-다이에틸-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민의 80:20 중량비 조합을 갖는 ETHACURE 100; 및 2,6-비스(메르캅토메틸)-4-메틸-1,3-페닐렌다이아민과

4,6-비스(메르캅토메틸)-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민의 80:20 중량비 조합을 갖는 ETHACURE 300과 같은 ETHACURE 다이아민도 또한 사용될 수 있다. 메타-페닐렌 다이아민, 파라-페닐렌 다이아민, 2,6-다이에틸-4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,6-다이에틸-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 2,4-다이아미노톨루엔 및 2,6-다이아미노톨루엔과 같은 다이아민이 특히 바람직한다, 그 이유는 이들을 상업적으로 용이하게 입수할 수 있기 때문이다. 하나의 실시태양에서, 본 발명의 폴리에테르이미드를 포함하는 "B" 기는 약 1:10 내지 약 10:1 범위의 몰비를 갖는 벤즈이미다졸 다이아민 및 화학식 B(NH₂)₂ 의 아릴렌 다이아민으로부터 유도된다.

다른 실시태양에서, 폴리에테르이미드 조성물은 하기 화학식 XIV의 하나 이상의 벤즈이미다졸 다이아민으로부터 유도된 화학식(I)의 구조 단위를 포함한다:



상기 식에서,

R¹ 및 R²는 상술된 바와 같다.

이러한 특정 실시태양에서, 화학식(I)에서, "A"는 화학식(IX),(X),(XI),(II),(IV)의 구조 단위 또는 상기 구조 단위의 혼합물을 포함하며; "B"는 약 6 내지 약 25개의 탄소원자를 갖는 치환 및 비치환된 아릴렌 기를 포함한다. 하나의 실시태양에서, "k" 및 "l"은 각각 독립적으로 1이상의 값을 갖는 정수이다. 다른 실시태양에서, "k" 및 "l"은 각각 독립적으로 1이상의 값을 갖는 정수이다. 폴리에테르이미드는 하나의 실시태양에서는 랜덤 공중합체이고, 다른 실시태양에서는 블록 공중합체이다. 특정 실시태양에서, "B"는 1,3-페닐렌 다이아민, 1,4-페닐렌 다이아민, 2,6-다이에틸-4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,6-다이에틸-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 메틸렌 비스(2-클로로-3,5-다이에틸-4-페닐렌) 다이아민, 2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,4'-옥시다이아닐린, 3,4'-옥시다이아닐린, 3,3'-옥시다이아닐린, 4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 3,3'-다이아미노다이페닐설폰 및 상기 다이아민의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 제 2 다이아민으로부터 유도된 아릴렌 기일 수 있다. 특정 실시태양에서, 본 발명의 폴리에테르이미드는 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸로부터 유도된, 화학식(I)로 표시되는 구조 단위를 포함한다. 제 2 다이아민과 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸의 몰비는 약 10:1 내지 약 1:10의 범위이다. 더욱이, 폴리에테르이미드는 전술한 바와 같은 적어도 2개의 이무수물로부터 유도된 구조 단위를 포함한다. 적어도 2개의 이무수물이 선택되는 경우, 임의의 2개의 이무수물의 몰비는 전술한 바와 같이 광범위하게 변할 수 있다. 더욱이, 화학식(I)의 폴리에테르이미드는 선택적으로는 하나 이상의 모노-아민 또는 모노-무수물 연쇄정지제(chain stopper)로부터 유도된 말단 기를 포함한다.

다른 특정 실시태양에서, 폴리에테르이미드 조성물은 필수적으로 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸로부터 유도된 화학식(I)의 구조 단위로 이루어지는데; 이때, "A"는 필수적으로 화학식(IX),(X),(XI),(II),(III) 또는 (IV)의 구조 단위 또는 상기 구조 단위의 혼합물로 이루어지고; "B"는 1,3-페닐렌 다이아민, 1,4-페닐렌 다이아민, 2,6-다이에틸-4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,6-다이에틸-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 메틸렌 비스(2-클로로-3,5-다이에틸-4-페닐렌) 다이아민, 2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,4'-옥시다이아닐린, 3,4'-옥시다이아닐린, 3,3'-옥시다이아닐린, 4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 3,3'-다이아미노다이페닐설폰 및 상기 다이아민의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 제 2 다이아민으로부터 유도된 아릴렌 기이다. 하나의 실시태양에서, "k" 및 "l"은 각각 독립적으로 1 내지 약 50의 값을 갖는 정수이다. 다른 실시태양에서, "k" 및 "l"은 각각 독립적으로 1이상의 값을 갖는 정수이다. 폴리에테르이미드는 하나의 실시태양에서는 랜덤 공중합체이고, 다른 실시태양에서는 블록 공중합체이다. 더욱이, 화학식(I)의 폴리에테르이미드는 선택적으로 하나 이상의 모노-아민 또는 모노-무수물 연쇄정지제로부터 유도된 말단 기를 포함한다.

본 발명의 폴리에테르이미드 조성물은 화학식(XIV)의 벤즈이미다졸 다이아민을 포함하는 제 1 다이아민 조성물 및 제 2 다이아민과 이무수물 조성물을 적합한 용매중에서 반응시켜 제조할 수 있다. 하나의 실시태양에서, 제 1 다이아민 조성물은 상업적으로 입수가 가능한 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸을 포함한다. 상기 반응은 제 1 및 제 2 다이아민의 광범위한 몰비를 사용하여 실시할 수 있다. 하나의 실시태양에서, 벤즈이미다졸 다이아민을 포함하는 제 1 다이아민에 대한 제 2 다이아민의 몰비는 약 1:10 내지 약 10:1의 범위이다. 상기 반응의 초기 생성물은 일반적으로 폴리(아민산)이다. 상기 반응은 선택적으로는 연쇄정지제의 존재하에서 실시하는데, 이때 연쇄정지제는 임의의 적절한 시간에서 일회에 모두

또는 희분으로 첨가할 수 있다. 하나의 실시태양에서, 연쇄정지제는 다이아민 및 이무수물과 함께 첨가한다. 다른 실시태양에서, 연쇄정지제는 폴리(아민산)의 형성 이후에 첨가한다. 반응 혼합물에 연쇄정지제를 첨가한 후에, 이어서 생성된 혼합물을 이미드화하는데, 이때 폴리(아민산)의 물이 손실되어 환화되어 폴리에테르이미드를 형성한다.

다양한 이무수물 조성물이 본 발명의 폴리에테르이미드를 제조하는데 사용될 수 있다. 화학식(II)를 만족하는 구조 단위를 유발하는 이무수물은 2,2-비스[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물; 2,2-비스[4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물; 혼합된 이무수물인 2-[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]-2[4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물; 및 상기 이무수물의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택될 수 있으며, 몇몇 실시태양에서, 이들은 폴리에테르이미드를 생성하기에 바람직한 원료이다. 사용될 수 있는 다른 이무수물은 3,4,3',4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 2,3,2',3'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,4,3',4'-다이페닐설포테트라카복실산 이무수물, 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 설페이드 이무수물, 1,4-비스(3,4-다이카복시페녹시)벤젠 이무수물, 비스[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]에테르 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물, 치환 및 비치환된 피로멜리트산 이무수물 및 상기 이무수물의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택될 수 있다. 다양한 실시태양에서, 폴리에테르이미드는 상술된 적어도 2개의 이무수물로부터 유도된 구조 단위를 포함한다. 적어도 2개의 이무수물이 선택되는 경우, 임의의 2개의 무수물에 대한 상대적인 양은 광범위하게 변할 수 있으며, 예를 들면 하나의 실시태양에서는 약 1:9 내지 약 9:1, 다른 실시태양에서는 약 3:7 내지 약 7:3의 몰비이다.

다양한 실시태양에서, 하나 이상의 연쇄정지제가 본 발명의 폴리에테르이미드의 합성에 사용될 수 있다. 일반적으로, 연쇄정지제는 하나 이상의 모노-무수물 또는 모노-아민을 포함한다. 모노-무수물은 지방족 또는 방향족 무수물이다. 같은 방식으로, 모노-아민은 지방족 또는 방향족 아민이다. 몇가지 실시태양에서, 연쇄정지제는 하나 이상의 치환되거나 비치환된 프탈산 무수물(이의 대표적인 예로는 할로겐화, 염소화, 브롬화 및 질소화된 프탈산 무수물이다); 또는 치환되거나 비치환된 아닐린(이의 대표적인 예는 알킬화 아닐린이다)을 포함한다. 특정 실시태양에서, 연쇄정지제는 하나 이상의 t-부틸아닐린 또는 프탈산 무수물을 포함하고, 이들은 입수가 용이한 물질이다. 연쇄정지제는 반응에 사용된 이무수물 및 다이아민의 총 몰수를 기준으로 하나의 실시태양에서는 약 1몰% 내지 약 10몰%의 양으로, 및 다른 실시태양에서는 약 2몰% 내지 약 10몰%의 양으로 사용될 수 있다.

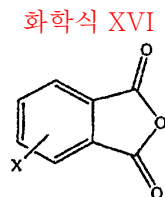
화학식(II)의 구조 단위를 포함하는 본 발명의 폴리에테르이미드의 또다른 제조방법은 하기 화학식 XV의 비스(이미드)와 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소의 알칼리 금속염을 반응시키는 것을 포함한다:



상기 식에서,

X는 니트로, 클로로 및 브로모와 같은 이탈 기중에서 선택된다.

폴리에테르이미드를 제조하는 이러한 방법은 때로는 중합 촉매로서 상전이 촉매의 존재하에서 실시한다. 화학식(XV)의 비스(이미드)는 화학식(XVI)의 프탈산 무수물과 화학식 B(NH₂)₂ 의 다이아민을 일반적으로는 용매중에서 반응시켜 제조할 수 있다:



상기 식에서,

X는 상기 정의된 바와 같다.

이러한 반응은 일반적으로 약 1몰의 다이아민과 약 2몰의 무수물(XVI)을 사용하여 실시한다. 사용된 상전이 촉매는 바람직하게는 약 180°C 내지 약 250°C 범위의 온도에서 실질적으로 안정한 것이다. 다양한 형태의 중합 촉매가 이 목적에 사용될 수 있다. 하나의 실시태양에서, 중합 촉매는 헥사알킬 구아니디늄 염, IA족 금속 카복실산 염 또는 IIB족 금속 카복실산 염을 포함한다. 미국 특허 제 6,235,934 호 및 제 5,872,294 호에 개시된 바와 같은 헥사알킬 구아니디늄 염이 바람직한 중합 촉매인데, 이는 그들이 일반적으로 폴리에테르이미드를 형성하는데 사용되는 높은 반응 온도에서 안정하기 때문이다. 이러한 방법에 사용될 수 있는 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소의 금속염으로는 나트륨 및 칼륨 염과 같은 알칼리 금속 염이 있다. 나트륨 염은 그의 이용성 및 비교적 저렴한 가격 때문에 자주 바람직하다. 하나의 실시태양에서, 비스페놀 A의 알칼리 금속 염이 이러한 방법을 사용하여 폴리에테르이미드를 제조하는데 바람직한 물질이다. 다이하이드록시-치환된 방향족 탄화수소 염의 수화물, 예를 들면 비스페놀 A 이나트륨염 헥사하이드레이트를 사용하여 수화물을 탈수하여 폴리에테르이미드를 형성시키는 것이 종종 유리하다.

사용될 수 있는 적합한 용매로는 오르토-다이클로로벤젠, 파라-다이클로로벤젠, 메타-다이클로로벤젠, 이성체성 다이클로로벤젠의 혼합물, 1,2,4-트라이클로로벤젠, 1,2,3-트라이클로로벤젠, 이성체성 트라이클로로벤젠의 혼합물, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로아이소프로판올, N-메틸피롤리딘, N-사이클로헥실피롤리딘, 비스(2-메톡시에틸)에테르, N,N-다이메틸포름아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, 클로로포름, 설펜, 메타-크레졸, 베라트롤, 에니솔 및 상기 용매의 혼합물이 있지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 따라서, 용매중에 생성된 폴리에테르이미드는, 예를 들면, 미국 특허 제 4,603,194 호에 개시된 방법 등과 같은 당해 분야에 공지된 기법을 이용하여 단리시킬 수 있다.

폴리에테르이미드를 제조하기 위한 또 다른 방법은 용융 중합이다. 예로서, 이무수물, 2,2-비스[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 혼합된 이무수물 2-[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]-2-[4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 2,2-비스[4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 피로멜리트산 이무수물 또는 3,3',4,4'-옥시다이프탈산 무수물 또는 이들의 혼합물을 동시에 상호 혼합하면서 승온에서 가열함으로써 화학식(XIV)의 벤즈이미다졸 다이아민 및 화학식 B(NH₂)₂ 의 제 2 다이아민과 반응시킨다. 일반적으로, 약 200°C 내지 약 400°C 사이의 용융 중합온도가 사용된다. 이러한 반응에 유용한 연쇄정지제는 당해분야에 공지되어 있다. 용융중합에 통상 사용되는 연쇄정지제의 임의의 첨가순서가 사용될 수 있다. 반응 조건 및 성분 비율은 분자량, 고유점도, 기계적 강도 및 내용매성과 같은 폴리에테르이미드의 목적하는 성질에 따라 광범위하게 변할 수 있다.

전술한 기법은 2,2'-아이소프로필리덴-비스(4-페닐렌옥시-4-프탈산) 이무수물을 포함하는 이무수물 조성물과 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸 및 메타-페닐렌다이아민을 포함하는 다이아민 조성물을 예를 들면 적합한 용매중에서 반응시켜 폴리에테르이미드 조성물을 제조하는 경우에 유용하게 적용된다.

이러한 반응에 사용될 수 있는 용매는 전술한 것들이 포함된다. 하나의 실시태양에서, 이들 반응은 메타-페닐렌다이아민을 약 10:1 내지 약 1:10 범위의 메타-페닐렌다이아민에 대한 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸의 물비를 사용하여 실시한다. 폴리에테르이미드를 단리시키기 위한 상기 언급된 임의의 기법이 또한 이러한 제조방법에 유용하게 적용될 수 있다.

2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸, 메타-페닐렌 다이아민 및 BPADA를 사용하여 제조된 폴리에테르이미드 조성물은 일반적으로 황색 물질이다. 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸로부터 유도된 구조 단위의 함량이 증가할수록 폴리에테르이미드의 황화는 일반적으로 감소한다. 중합체는 헥사플루오로아이소프로판올, N-메틸피롤리딘, N,N-다이메틸포름아마이드, 클로로포름 및 헥사플루오로아이소프로판올과 클로로포름의 혼합물과 같은 용매중에서 가용성일 수 있다. 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸로부터 유도된 구조 단위의 함량이 감소할수록 클로로포름 중에서의 중합체의 용해도는 전형적으로 증가한다. 중합체는 일반적으로 메탄올 및 톨루엔중에서 불용성이다.

본원에 개시된 폴리에테르이미드는 투명하고 거친 용융-가압 필름을 형성한다. 용매-주조 필름은 또한 본 기술분야의 전문가에게 알려진 공지된 기법을 이용하여 제조할 수 있다. 더욱이, 본 발명의 폴리에테르이미드는 높은 유리전이 온도, 일반적으로 약 230°C 이상 및 때로는 약 240°C를 갖는다. 소정의 방향족 다이아민 공단량체에서, 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸로부터 유도된 구조 단위의 함량이 증가할수록 폴리에테르이미드의 유리전이 온도는 일반적으로 증가한다. 50:50 물비의 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸과 메타-페닐렌 다이아민 및 BPADA를 사용하여 제조한 폴리에테르이미드 공중합체는 질소중 약 560°C 이하에서 안정하며, 약 800°C에서 약 50% 이상의 숯을 형성한다. 본원에 개시된 폴리에테르이미드는 또한 우수한 접착성 및 기계적 성질을 나타내는 잠재성을 갖는다. 벤즈이미다졸 다이아민, 방향족 다이아민 및 이무수물 빌딩 블록(building block)을 적절하게 선택함으로써, 다양한 범위의 유용한 성질을 갖는 다양한 폴리에테르이미드를 생성시킬 수 있다.

실시예

유리전이 온도("Tg"라 지칭함)는 질소하에서 20℃/분의 가열속도를 사용하여 얻은 제 2 시차주사열량계 가열 기록에서의 만곡점에 해당한다. 관호안의 Tg값은 동력학 분석기를 사용하여 얻었다. 분해 개시 온도("Tdec"라 지칭함)는 공기 또는 질소하에서 20℃/분의 가열속도를 사용하여 열중량분석에 의해 측정하였다. Tdec는 폴리에테르이미드가 분해를 시작하는 온도에 해당한다. t-부틸아닐린 말단-캡핑된 폴리에테르이미드의 중합도("DP"라 지칭함)는 비스페놀 A 메틸 양자 및 t-부틸아닐린 메틸 양자에 대한 적분곡선하에서의 면적을 측정함으로써 양자 NMR 분광법에 의해 계산하였다.

실시예 1

본 실시예는 용매로서 N-메틸피롤리디논(또한 때로는 "NMP"라 지칭함)을 사용하여 폴리에테르이미드 공중합체를 제조하는 대표적인 절차를 기술한다. 출발 단량체는 메타-메틸렌 다이아민(또한 "MDA"라 지칭함)과 ABIZ의 1:1 몰비 혼합물 및 BPADA를 포함하였다. 이러한 반응에 사용된 무수 NMP를 분자체상에서 저장하였다.

딘-스타크 응축기 및 오버헤드 기계 교반기가 구비된 250ml 들이 3구 환저 플라스크에 MDA(1.2g, 11.2mmole), ABIZ(2.5g, 11.85mmole), 파라-t-부틸아닐린(0.17g, 1.14mmole, MDA 및 ABIZ의 총 몰에 대해 5몰%) 및 N-메틸피롤리디논 50ml를 채웠다. 교반하면서 생성된 혼합물에 BPADA(11.94g, 22.94mmole)을 첨가했다. 추가로 NMP 10ml를 사용하여 반응 플라스크내의 모든 BPADA를 세척하였다. BPADA가 첨가되었을 때, 반응 혼합물중 대다수의 고형물이 용해되어 별꽃색 점성 용액을 형성하였다. 이를 실온에서 밤새 교반하였다. 이어서, 중합 혼합물을 약 70℃에서 약 20분동안 교반한 다음, 톨루엔 20ml로 처리하였다. 생성된 혼합물을 약 180℃에서 유지된 오일 욕조를 사용하여 환류 가열하여 약 3시간에 걸쳐 공비혼합물로서 물을 제거하였다. 약 1ml의 물이 증류되었을 때, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰고 과량의 메탄올에 부었다. 중합체를 70:30 용적비에서 클로로포름 및 헥사플루오로아이소프로판올에 일차로 용해시켜 추가로 침전시킨 다음, 이를 과량의 메탄올에 부어 목적하는 중합체 생성물을 수득하였다.

실시예 2 내지 6

이무수물 단량체로서 BPADA를 사용하고, 연쇄정지제의 성질 및 몰% 양, ABIZ 및 MDA의 상대몰비 및 용매를 변화시켜 전술한 절차를 반복하였다. 표 1에서, 약어 "tBA", "PA", "ODCB" 및 "NA"는 각각 t-부틸아닐린, 프탈산 무수물, 오르토-다이클로로벤젠 및 "이용가능하지 않음"을 지칭한다.

[표 1]

실시예 번호	ABIZ/MDA 상대몰비	연쇄정지 제(몰%)	용매	Tg(℃)	Tdec(℃)		DP
					질소	공기	
1	50/50	tBA(5)	NMP	249	562	551	12.4
2	50/50	tBA(4)	ODCB	258	564	610	22.2
3	75/25	tBA(3)	NMP	277	559	595	24.3
4	50/50	PA(5)	NMP	240	558	558	NA
5	40/60	tBA(3)	NMP	247	560	588	28.5
6	25/75	tBA(3)	NMP	239	561	588	26.6

실시예 7

이무수물 조성물이 필수적으로 1:1 몰비의 BPADA 및 2,3,2',3'-바이페닐테트라카복실산 이무수물로 이루어지고, 프탈산 무수물이 연쇄정지제로서 첨가되는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 바와 같이 폴리에테르이미드를 제조한다. 목적하는 공중합체는 항용매내에서 침전시켜 단리시킨다.

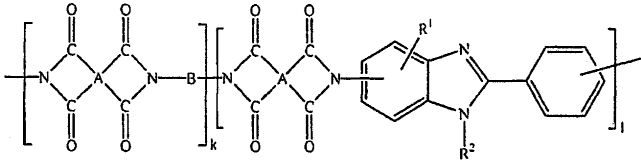
단지 본 발명의 특정 형태가 본원에서 예시되고 기술되어 있지만, 본 기술분야의 전문가들은 많은 변형 및 변화를 실시할 수 있을 것이다. 따라서, 첨부된 특허청구의 범위는 본 발명의 진정한 사상내에 속하는 이러한 모든 변형 및 변화를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 벤즈이미다졸 다이아민으로부터 유도된 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물:

화학식 I

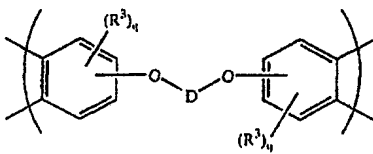


상기 식에서,

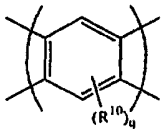
R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소 및 C₁-C₆ 알킬 기중에서 선택되고;

A는 하기 화학식 I, III 또는 IV의 구조 단위, 또는 이러한 구조 단위의 혼합물을 포함하고;

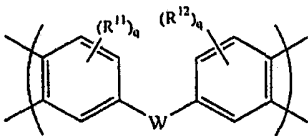
화학식 II



화학식 III



화학식 IV



D는 2가의 방향족 기이고;

R³ 및 R¹⁰ 내지 R¹²는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 및 C₁-C₆ 알킬 기중에서 선택되고;

q는 1 내지 방향족 고리상에서 치환에 이용될 수 있는 위치의 갯수 이하의 값을 갖는 정수이고;

W는 연결기이며;

B는 탄소원자수 약 6 내지 약 25의 치환된 또는 비치환된 아릴렌 기를 포함한다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

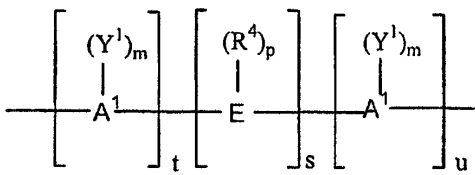
2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

D가 하기 화학식 V를 갖는 폴리에테르이미드 조성물:

화학식 V



상기 식에서,

A¹은 방향족 기이고;

E는 알킬렌, 알킬리덴, 지환족 기; 황-함유 결합, 인-함유 결합; 에테르 결합, 카보닐 기, 3차 질소 기, 또는 실리콘-함유 결합이고;

Y¹은 수소, 1가 탄화수소 기, 알케닐, 알릴, 할로젠, 브롬, 염소 및 니트로로 이루어진 군중에서 선택되고;

m은 0 이상부터 A¹상에서 치환에 이용될 수 있는 위치의 갯수까지의 임의의 정수를 나타내고;

R⁴는 수소 또는 1가 탄화수소 기이고;

p는 0 이상부터 E상에서 치환에 이용될 수 있는 위치의 갯수까지의 정수를 나타내고;

t는 1 이상의 정수를 나타내고;

s는 0 또는 1의 정수를 나타내며;

u는 0을 포함한 임의의 정수를 나타낸다.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

E가 사이클로펜틸리덴, 사이클로헥실리덴, 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실리덴, 메틸사이클로헥실리덴, 네오펜틸리덴, 사이클로도데실리덴, 아다만틸리덴, 아이소프로필리덴, 바이사이클로[2.2.1]헵트-2-일리덴, 1,7,7-트라이메틸바이사이클로[2.2.1]헵트-2-일리덴, C=CZ₂(여기서, Z는 수소, 염소 또는 브롬이지만, 단 하나 이상의 Z는 염소 또는 브롬이다); 및 상기 잔기들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 잔기인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

B가 치환된 및 비치환된 페닐렌 기로 이루어진 군중에서 선택되는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

B가 다이아민으로부터 유도된 구조 단위를 포함하며,

벤즈이미다졸 다이아민에 대한 다이아민의 몰비가 약 1:10 내지 약 10:1의 범위내에 있는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

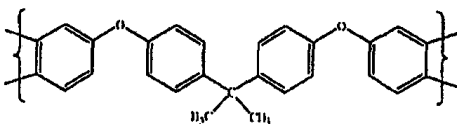
B가 메타-페닐렌 다이아민, 파라-페닐렌 다이아민, 2,6-다이에틸-4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,6-다이에틸-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 2,4-다이아미노톨루엔, 2,6-다이아미노톨루엔, 2,6-비스(메르캅토메틸)-4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,6-비스(메르캅토메틸)-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 비스(2-클로로-4-아미노-3,5-다이에틸페닐)메탄, 4,4'-옥시다이아닐린, 3,4'-옥시다이아닐린, 3,3'-옥시다이아닐린, 1,2-비스(4-아미노아닐리노)시클로부텐-3,4-다이온, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)설폰, 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)설폰, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 2,2'-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-비스(아미노페닐)헥사플루오로프로판, 3,3'-다이아미노벤조페논, 4,4'-다이아미노다이페닐메탄, 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르, 3,3'-다이아미노다이페닐메탄, 벤지딘, 3,3'-다이메틸벤지딘, 3,3'-다이메톡시벤지딘, 4,4'-다이아미노다이페닐설파이드, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판 및 전술된 다이아민의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 다이아민으로부터 유도되는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 8.

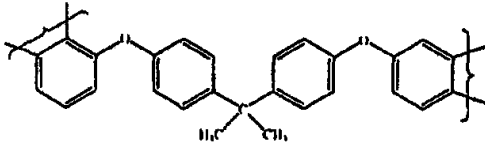
제 1 항에 있어서,

A가 하기 화학식 IX 내지 XI의 화합물 및 그들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택되는 폴리에테르이미드 조성물:

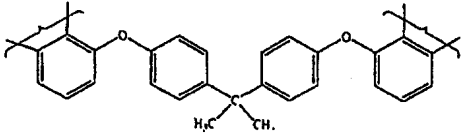
화학식 IX



화학식 X



화학식 XI



청구항 9.

제 1 항에 있어서,

A가 2,2-비스[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물; 2,2-비스[4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물; 혼합된 이무수물인 2-[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]-2-[4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물; 3,4,3',4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 2,3,2',3'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 피로멜리트산 이무수물, 3,4,3',4'-다이페닐설펜테트라카복실산 이무수물, 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 설펜테트라카복실산 이무수물, 1,4-비스(3,4-다이카복시페녹시)벤젠 이무수물, 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 에테르 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물 또는 전술된 이무수물의 혼합물로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

A가 2개 이상의 이무수물로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

2개의 이무수물의 몰비가 약 1:9 내지 약 9:1의 범위내인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 12.

제 1 항에 있어서,

k 및 l이 각각 독립적으로 1 내지 약 50의 값을 갖는 정수인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 13.

제 1 항에 있어서,

k 및 l이 각각 독립적으로 1 초과와 값을 갖는 정수인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 14.

제 1 항에 있어서,

폴리에테르이미드가 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 15.

제 1 항에 있어서,

폴리에테르이미드가 랜덤 공중합체인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 16.

제 1 항에 있어서,

모노-무수물 및 모노-아민으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 연쇄정지제로부터 유도된 구조 단위를 더 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 17.

제 1 항에 있어서,

약 230°C 초과와 유리전이온도를 갖는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 18.

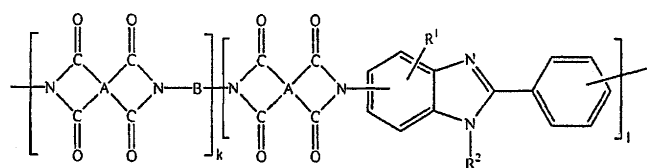
제 1 항에 있어서,

W가 공유결합, C=O, SO₂, O, S 및 C(CF₃)₂로 이루어진 군중에서 선택된 연결기인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 19.

하나 이상의 벤즈이미다졸 다이아민으로부터 유도된 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물:

화학식 I

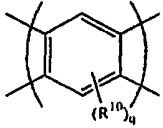


상기 식에서,

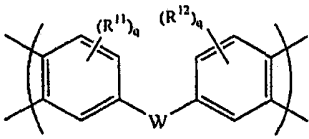
R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소 및 C_1-C_6 알킬 기중에서 선택되고;

A는 하기 화학식의 구조 단위 또는 이들 구조 단위의 혼합물을 포함하고;

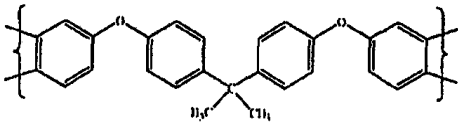
화학식 III



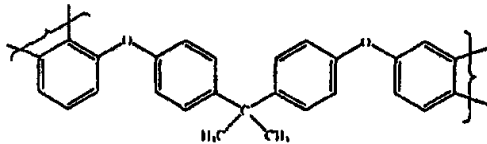
화학식 IV



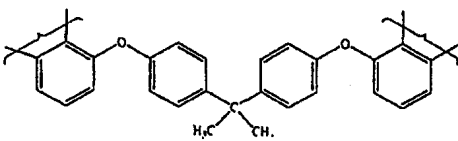
화학식 IX



화학식 X



화학식 XI



D는 2가의 방향족 기이고;

R^3 및 R^{10} 내지 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 및 C_1-C_6 알킬 기중에서 선택되고;

q는 1 내지 방향족 고리상에서 치환에 이용될 수 있는 위치의 갯수 이하의 정수이고;

W는 공유결합, $C=O$, SO_2 , O, S 및 $C(CF_3)_2$ 로 이루어진 군중에서 선택된 연결기이며;

B는 탄소원자수 약 6 내지 약 25의 치환된 또는 비치환된 아릴렌 기를 포함한다.

청구항 20.

제 19 항에 있어서,

2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 21.

제 19 항에 있어서,

A가 2,2-비스[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물; 2,2-비스[4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물; 혼합된 이무수물인 2-[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]-2-[4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물; 3,4,3',4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 2,3,2',3'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 파이로멜리트산 이무수물, 3,4,3',4'-다이페닐설포테트라카복실산 이무수물, 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 설파이드 이무수물, 1,4-비스(3,4-다이카복시페녹시)벤젠 이무수물, 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 에테르 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물 또는 전술된 이무수물의 혼합물로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 22.

제 19 항에 있어서,

A가 2개 이상의 이무수물로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 23.

제 22 항에 있어서,

2개의 이무수물의 몰비가 약 1:9 내지 약 9:1의 범위내인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 24.

제 19 항에 있어서,

B가 메타-페닐렌 다이아민, 파라-페닐렌 다이아민, 2,6-다이에틸-4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,6-다이에틸-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 2,4-다이아미노톨루엔, 2,6-다이아미노톨루엔, 비스(2-클로로-4-아미노-3,5-다이에틸페닐)메탄, 4,4'-옥시다이아닐린, 3,4'-옥시다이아닐린, 3,3'-옥시다이아닐린, 4,4'-다이아미노다이페닐설포, 3,3'-다이아미노다이페닐설포, 및 전술된 다이아민의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나의 다이아민으로부터 유도되는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 25.

제 24 항에 있어서,

벤즈이미다졸 다이아민에 대한 다이아민의 몰비가 약 1:10 내지 약 10:1의 범위내인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 26.

제 19 항에 있어서,

k 및 l이 각각 독립적으로 1 내지 약 50의 값을 갖는 정수인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 27.

제 19 항에 있어서,

k 및 l이 각각 독립적으로 1 초과와 값을 갖는 정수인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 28.

제 19 항에 있어서,

폴리에테르이미드가 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 29.

제 19 항에 있어서,

폴리에테르이미드가 랜덤 공중합체인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 30.

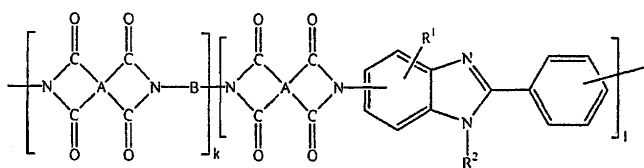
제 19 항에 있어서,

지방족 모노-무수물, 방향족 모노-무수물, 프탈산 무수물, 치환된 프탈산 무수물, 지방족 모노-아민, 방향족 모노-아민, 아닐린, 알킬화된 아닐린 및 t-부틸 아닐린으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 연쇄정지제로부터 유도된 구조 단위를 더 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 31.

2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸로부터 유도된 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물:

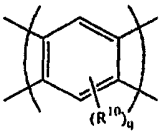
화학식 I



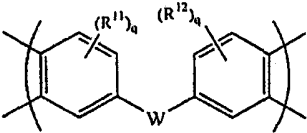
상기 식에서,

"A"는 하기 화학식의 구조 단위 또는 이들 구조 단위의 혼합물을 포함하고;

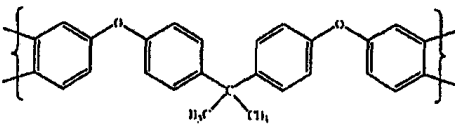
화학식 III



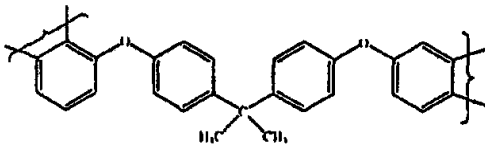
화학식 IV



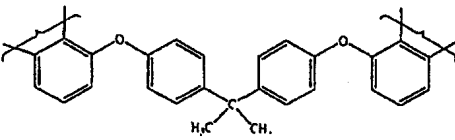
화학식 IX



화학식 X



화학식 XI



D는 2개의 방향족 기이고;

R³ 및 R¹⁰ 내지 R¹²는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 및 C₁-C₆ 알킬 기중에서 선택되고;

q는 1 내지 방향족 고리상에서 치환에 이용될 수 있는 위치의 갯수 이하의 정수이고;

W는 공유결합, C=O, SO₂, O, S 및 C(CF₃)₂로 이루어진 군중에서 선택된 연결기이며;

B는 1,3-페닐렌 다이아민, 1,4-페닐렌 다이아민, 2,6-다이에틸-4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,6-다이에틸-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 메틸렌 비스(2-클로로-3,5-다이에틸-4-페닐렌) 다이아민, 2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,4'-옥시다이아닐린, 3,4'-옥시다이아닐린, 3,3'-옥시다이아닐린, 4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 및 전술된 다이아민의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 제 2 다이아민으로부터 유도된 아릴렌 기이다.

청구항 32.

제 31 항에 있어서,

제 2 다이아민 및 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸의 몰비가 약 10:1 내지 약 1:10의 범위내인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 33.

제 31 항에 있어서,

k 및 l이 각각 독립적으로 1 내지 약 50의 값을 갖는 정수인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 34.

제 31 항에 있어서,

k 및 l이 각각 독립적으로 1 초과와 값을 갖는 정수인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 35.

제 31 항에 있어서,

폴리에테르이미드가 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 36.

제 31 항에 있어서,

폴리에테르이미드가 랜덤 공중합체인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 37.

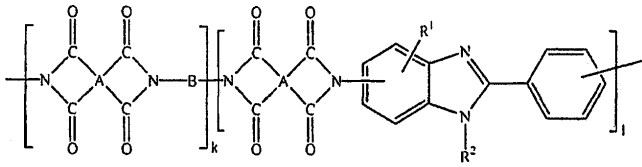
제 31 항에 있어서,

지방족 모노-무수물, 방향족 모노-무수물, 프탈산 무수물, 치환된 프탈산 무수물, 지방족 모노-아민, 방향족 모노-아민, 아닐린, 알킬화된 아닐린 및 t-부틸 아닐린으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 연쇄정지제로부터 유도된 구조 단위를 더 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 38.

2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸로부터 유도된 하기 화학식 I의 구조 단위로 필수적으로 이루어진 폴리에테르이미드 조성물:

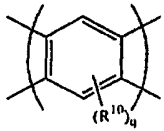
화학식 I



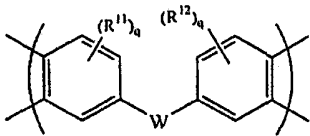
상기 식에서,

"A"는 하기 화학식의 구조 단위 또는 이들 구조 단위의 혼합물로 필수적으로 이루어지고;

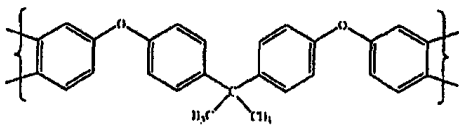
화학식 III



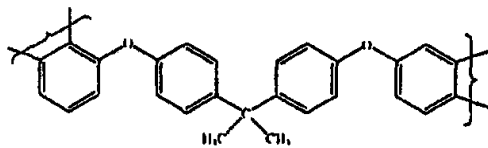
화학식 IV



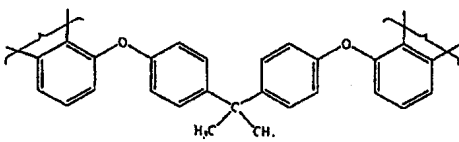
화학식 IX



화학식 X



화학식 XI



D는 2개의 방향족 기이고;

R³ 및 R¹⁰ 내지 R¹²는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 및 C₁-C₆ 알킬 기중에서 선택되고;

q는 1 내지 방향족 고리상에서 치환에 이용될 수 있는 위치의 갯수 이하의 정수이고;

W는 공유결합, C=O, SO₂, O, S 및 C(CF₃)₂로 이루어진 군중에서 선택된 연결기이며;

B는 1,3-페닐렌 다이아민, 1,4-페닐렌 다이아민, 2,6-다이에틸-4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,6-다이에틸-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 메틸렌 비스(2-클로로-3,5-다이에틸-4-페닐렌) 다이아민, 2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,4'-옥시다이아닐린, 3,4'-옥시다이아닐린, 3,3'-옥시다이아닐린, 4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 및 전술된 다이아민의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 제 2 다이아민 으로부터 유도된 아릴렌 기이다.

청구항 39.

제 38 항에 있어서,

제 2 다이아민 및 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸의 몰비가 약 10:1 내지 약 1:10의 범위내인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 40.

제 38 항에 있어서,

k 및 l이 각각 독립적으로 1 내지 약 50의 값을 갖는 정수인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 41.

제 38 항에 있어서,

k 및 l이 각각 독립적으로 1 초과와 값을 갖는 정수인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 42.

제 38 항에 있어서,

폴리에테르이미드가 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 43.

제 38 항에 있어서,

폴리에테르이미드가 랜덤 공중합체인 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 44.

제 38 항에 있어서,

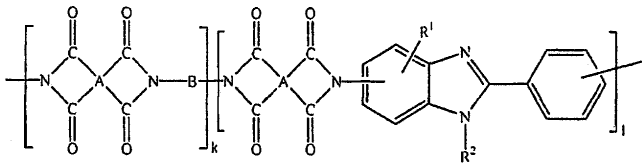
지방족 모노-무수물, 방향족 모노-무수물, 프탈산 무수물, 치환된 프탈산 무수물, 지방족 모노-아민, 방향족 모노-아민, 아닐린, 알킬화된 아닐린 및 t-부틸 아닐린으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 연쇄정지제로부터 유도된 구조 단 위를 더 포함하는 폴리에테르이미드 조성물.

청구항 45.

이무수물 조성물을 용매중에서 벤즈이미다졸 다이아민 및 제 2 다이아민을 포함하는 제 1 다이아민 조성물과 반응시켜 폴리(아민산)을 형성시키는 단계; 및

상기 폴리(아민산)을 이미드화시켜 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 조성물을 형성시키는 단계를 포함하는, 상기 폴리에테르이미드 조성물을 제조하는 방법:

화학식 I

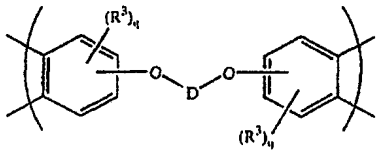


상기 식에서,

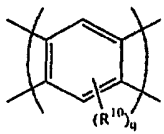
R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소 및 C₁-C₆ 알킬 기중에서 선택되고;

A는 하기 화학식 II, III 또는 IV의 구조 단위, 또는 이러한 구조 단위의 혼합물을 포함하고;

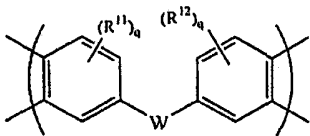
화학식 II



화학식 III



화학식 IV



D는 2가의 방향족 기이고;

R³ 및 R¹⁰ 내지 R¹²는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 및 C₁-C₆ 알킬 기중에서 선택되고;

q는 1 내지 방향족 고리상에서 치환에 이용될 수 있는 위치의 갯수 이하의 값을 갖는 정수이고;

W는 공유결합, C=O, SO₂, O, S 및 C(CF₃)₂로 이루어진 군중에서 선택된 연결기이며;

B는 탄소원자수 약 6 내지 약 25의 치환된 또는 비치환된 아릴렌 기를 포함한다.

청구항 46.

제 45 항에 있어서,

제 1 다이아민이 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸을 포함하는 방법.

청구항 47.

제 45 항에 있어서,

B가 치환된 및 비치환된 페닐렌 기로 이루어진 군중에서 선택되는 방법.

청구항 48.

제 45 항에 있어서,

벤즈이미다졸 다이아민에 대한 제 2 다이아민의 몰비가 약 1:10 내지 약 10:1의 범위내인 방법.

청구항 49.

제 45 항에 있어서,

제 2 다이아민이 메타-페닐렌 다이아민, 파라-페닐렌 다이아민, 2,6-다이에틸-4-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 4,6-다이에틸-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 2,4-다이아미노톨루엔, 2,6-다이아미노톨루엔, 2,6-비스(메르캅토메틸)-4-메틸-1,3-페닐렌다이아민, 4,6-비스(메르캅토메틸)-2-메틸-1,3-페닐렌 다이아민, 비스(2-클로로-4-아미노-3,5-다이에틸페닐)메탄, 4,4'-옥시다이아닐린, 3,4'-옥시다이아닐린, 3,3'-옥시다이아닐린, 1,2-비스(4-아미노아닐리노)시클로부텐-3,4-다이온, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)설폰, 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)설폰, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 2,2'-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-비스(아미노페닐)헥사플루오로프로판, 3,3'-다이아미노벤조페논, 4,4'-다이아미노다이페닐메탄, 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르, 3,3'-다이아미노다이페닐메탄, 벤지딘, 3,3'-다이메틸벤지딘, 3,3'-다이메톡시벤지딘, 4,4'-다이아미노다이페닐설파이드, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판 및 전술된 다이아민의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 다이아민을 포함하는 방법.

청구항 50.

제 45 항에 있어서,

A가 2,2-비스[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물; 2,2-비스[4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물; 혼합된 이무수물인 2-[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]-2-[4-(2,3-다이카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물; 3,4,3',4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 2,3,2',3'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 파이로멜리트산 이무수물, 3,4,3',4'-다이페닐설폰테트라카복실산 이무수물, 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다

이페닐 설페이드 이무수물, 1,4-비스(3,4-다이카복시페녹시)벤젠 이무수물, 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐 에테르 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물 또는 전술된 이무수물의 혼합물로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 방법.

청구항 51.

제 45 항에 있어서,

A가 2개 이상의 이무수물로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 방법.

청구항 52.

제 51 항에 있어서,

2개의 이무수물의 몰비가 약 1:9 내지 약 9:1의 범위내인 방법.

청구항 53.

제 45 항에 있어서,

용매가 o-다이클로로벤젠, p-다이클로로벤젠, m-다이클로로벤젠, 이성체성 다이클로로벤젠의 혼합물; 1,2,4-트라이클로로벤젠, 1,2,3-트라이클로로벤젠, 이성체성 트라이클로로벤젠의 혼합물, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로아이소프로판올, N-메틸피롤리디논, N-사이클로헥실피롤리디논, 비스(2-메톡시에틸)에테르, N,N-다이메틸포름아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, 클로로포름, 설포란, m-크레졸, 베라트롤, 에니솔, 및 전술된 용매의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 용매인 방법.

청구항 54.

제 45 항에 있어서,

하나 이상의 연쇄정지제를 첨가함을 더 포함하는 방법.

청구항 55.

제 54 항에 있어서,

연쇄정지제가 하나 이상의 모노-무수물 또는 모노-아민을 포함하는 방법.

청구항 56.

제 54 항에 있어서,

연쇄정지제가 지방족 모노-무수물, 방향족 모노-무수물, 프탈산 무수물, 치환된 프탈산 무수물, 지방족 모노-아민, 방향족 모노-아민, 아닐린, 알킬화된 아닐린 및 t-부틸 아닐린으로 이루어진 군중에서 선택되는 방법.

청구항 57.

제 54 항에 있어서,

연쇄정지제가 이무수물 조성물 및 다이아민 조성물의 총 몰수를 기준으로 약 1 몰% 내지 약 10 몰%의 양으로 사용되는 방법.

청구항 58.

제 54 항에 있어서,

연쇄정지제가 이무수물 조성물 및 다이아민 조성물의 총 몰수를 기준으로 약 2 몰% 내지 약 10 몰%의 양으로 사용되는 방법.

청구항 59.

제 45 항에 있어서,

폴리에테르이미드 조성물이 단리되는 방법.

청구항 60.

제 45 항에 있어서,

중합 촉매를 사용함을 더 포함하는 방법.

청구항 61.

제 60 항에 있어서,

촉매가 헥사알킬 구아니디늄 염, IA족 금속 카복실산 염, 또는 IIB족 금속 카복실산 염을 포함하는 방법.

청구항 62.

제 45 항에 있어서,

W가 공유결합, C=O, SO₂, O, S 및 C(CF₃)₂로 이루어진 군중에서 선택된 연결기인 방법.

청구항 63.

2,2'-아이소프로필리덴-비스(4-페닐렌옥시-4-프탈산) 이무수물을 포함하는 이무수물 조성물을 용매중에서 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸 및 m-페닐렌다이아민을 포함하는 다이아민 조성물과 반응시켜 폴리(아민산)을 형성시키는 단계;

지방족 모노-무수물, 방향족 모노-무수물, 프탈산 무수물, 치환된 프탈산 무수물, 지방족 모노-아민, 방향족 모노-아민, 아닐린, 알킬화된 아닐린 또는 t-부틸 아닐린을 포함하는 연쇄정지제를 첨가하는 단계; 및

상기 폴리(아민산)을 이미드화시켜 폴리에테르이미드 조성물을 형성시키는 단계를 포함하는, 상기 폴리에테르이미드 조성물을 제조하는 방법.

청구항 64.

제 63 항에 있어서,

m-페닐렌디아민에 대한 2-(4-아미노페닐)-5(6)-아미노벤즈이미다졸의 양의 몰비가 약 10:1 내지 약 1:10의 범위내인 방법.

청구항 65.

제 63 항에 있어서,

용매가 o-다이클로로벤젠, p-다이클로로벤젠, m-다이클로로벤젠, 이성체성 다이클로로벤젠의 혼합물; 1,2,4-트라이클로로벤젠, 1,2,3-트라이클로로벤젠, 이성체성 트라이클로로벤젠의 혼합물, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로아이소프로판올, N-메틸피롤리디논, N-사이클로헥실피롤리디논, 비스(2-메톡시에틸)에테르, N,N-다이메틸포름아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, 클로로포름, 설펜, m-크레졸, 베라트롤, 에니솔, 및 전술된 용매의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 용매인 방법.

청구항 66.

제 63 항에 있어서,

폴리에테르이미드 조성물이 단리되는 방법.

청구항 67.

제 1 항의 폴리에테르이미드 조성물을 포함하는 제품.

청구항 68.

제 63 항의 방법에 따라 제조된 폴리에테르이미드 조성물을 포함하는 제품.

청구항 69.

제 67 항에 있어서,

필름 또는 섬유인 제품.

청구항 70.

제 68 항에 있어서,

필름 또는 섬유인 제품.