(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C08G 73/10

(45) 공고일자 1994년02월07일
(11) 공고번호 특1994-0000962

(21) 출원번호	특1985-0003240	(65) 공개번호	특1986-0000325
(22) 출원일자	1985년05월13일	(43) 공개일자	1986년01월28일

(30) 우선권주장 616329 1984년06월01일 미국(US)

(71) 출원인 엠 앤드 티 케미칼즈 인코포레이티드 윌리암 에춰. 브류스터
미합중국 뉴저어지 07095 우드브릿지 원 우드브릿지 센타

(72) 발명자 에이브 버거
미합중국 뉴저어지 07901 슈미트 멜번 드라이브 11
로히트쿠마 에춰. 보라
미합중국 뉴저어지 07065 라웨이 6 어베뉴 에스터브룩 1416

(74) 대리인 이훈

심사관 : 정낙승 (책자공보 제3532호)

(54) 개량된 폴리(아미드-아미드산), 폴리아미드산, 폴리(에스테르아미드산), 폴리(아미드-이미드), 폴리이미드, 폴리(에스테르이미드)

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

개량된 폴리(아미드-아미드산), 폴리아미드산, 폴리(에스테르아미드산), 폴리(아미드-이미드), 폴리이미드, 폴리(에스테르이미드)

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리(아미드-이미드), 폴리(아미드-아미드산), 폴리 아미드산, 폴리(에스테르이미드)와 폴리(에스테르아미드산), 폴리이미드 조성물, 특히 열가소성을 갖는, 열에 안정한 방향족 폴리이미드 조성물 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

폴리이미드 또는 폴리이미드-함유 조성물의 성질을 개량하기 위하여 이들의 분자구조에 여러 가지 방향족 화합물을 결합시켜서 개량된 가공성 및 열 안정성을 갖도록 많은 시도를 해왔다. 그러나 이들 중합체는 통상 열융해 공정에 의한 제조 또는 가공에서 열 안정성이 부족하고 양호한 접착성 또는 내용제성과 같은 기타 유용한 특성이 결핍되기 때문에 만족스럽지 못했던 것이다.

고온에서 안정성을 갖는 폴리이미드의 제조는 공지되어 있으며, 열 안정성 폴리이미드는 이 무수물로서 여러 가지 방향족 테트라카르복실산 또는 이의 유도체를 방향족 디일급아민과 반응시켜서 쌍극성 비양성자성 유기 용매에 용해할 수 있는 폴리이미드산을 형성시켜서, 제조한다. 폴리아미드-산을 열처리 또는 화학 방법에 의해서 환화시켜셔 폴리이미드를 성성시킨다. 그러나, 이러한 폴리이미드는 통상 취급이 어렵고, 대부분의 용매에서 불용융 및 불용해성 이기 때문에, 불가능한 것은 아니지만 성형하기가 어렵다. 그러나, 폴리아미드-산 프리폴리머 용액을 제조한 다음 폴리이미드로 열처리 경화시킬 때 필요한 온도 피복될 기질에 대하여 너무 높고 다소 물의 양은 용제의 증발과 더불어 조절할 수 없이 방출된다. 이는 이러한 재료들의 용도에 대한 다른 제한을 상승시킨다.

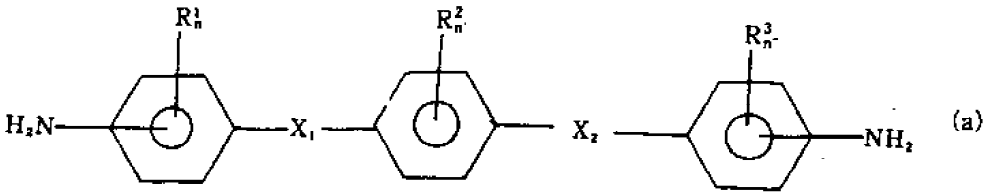
최근, 각종 방향족 화합물과 복소환식 화합물을 연구하여 쉽게 처리하고 제조할 수 있는 열 안정성 폴리이미드를 얻도록 시도해 왔다. 예를들면, 루보위츠의 미국특허 제3,699,075호와 제3,812,159호, 헤드 등의 미국특허 제 3,847,867호, 헤드의 미국특허 재 3,879,428호에, 방향족 디에테르 폴리카르복실산과 이의 무수물을 방향족 디이민과 반응시켜, 유기 용제에 용해할 수 있고 용융하는 고분자량의 열 안정성 폴리이미드를 제조하는 것이 소개되어 있다. 이러한 폴리이미드는 피복제, 접착제, 필름등을 제조하는데, 접합하고, 통상의 성형기에 의하여 유용한 부품을 제조하는데 적합한 것으로 예상된다. 그러한 방법으로 제조한 공지의 폴리이미드는 낮은 Tg, 각종 기질에 대하여 부적합한 접착성, 붕량한 내용제성과 같은 결정점을 나타낸다.

또한, 예를들면, 미국 특허 제 4 017 459호, 제 4064 289호 ; 제 4239 880호 ; 제 4 405 770호에 방향족 디에테르 디아민을 테트라카르복실산과 이의 유도체와 반응시켜서 용해가능한 폴리(아미드-이미드) 또는 용융할 수 있는 폴리이미드를 제조하는 것이 소개되어 있다. 더욱이, 미국 특허 제 3 563 951호에, 용융 및 용해 가능한 열 안정성 폴리이미드는, 고분자량의 디아민 캐프트 방향족 폴리에테르 올리고머를 비-디에테르 함유 방향족 테트라카르복실산 또는 이의 무수 유도체를 반응시켜서

제조하는 것이 소개되어 있다.

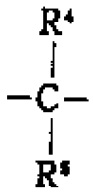
이러한 방향족 디아민에서 용해 및 용융이 가능한 폴리이미드와 폴리(아미드-이미드) 중합체를 제조하는 것은 불확실한 것으로, 이는 다른 연구자에 의하여 발표되었으며, 예를들면, 중합체과학지, 12권, p 575-587(1974)에 소개된 조오지 엘, 브로드 등에 의한 논문에, 설폰일 결합을 갖는 방향족 디에테르 디아민으로 제조된 중합체가 프로판 결합을 갖는 중합체보다 더 용융성이 크다는 것이 보고되었고, 마코몰레쿠라 과학지, 1권, p667-670(1980)에 소개된 논문에, 2,2-비스(4-(p-아미노펜옥시)-페닐] 프로판과 피로멜리트 이무수물과, 4,4'-카르본일디(프탈 이무수물)의 반응으로 불용성 폴리이미드가 제조되는 것이 보고되어 있다.

본 발명에서는, 방향족 또는 지방족 이무수물 또는 산무수물과 다음일반식(a)를 갖는 방향족 디이민을 최소한 약 10몰 퍼센트를 함유하는 폴리이미드, 폴리(아미드-이미드) 또는 폴리(아미드-아미드산), 폴리(에스테이미드) 또는 폴리(에스테르아미드산) 조성물을 제공한다.



(a)

상기식에서 R^1, R^2 와 R^3는 각각 수소, 할로겐이나 비치환 또는 치환 하이드로카르빌이고 ; X_1과 X_2는 약 1-30개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환 분지쇄 선장 또는 환상 알킬렌 또는 알켄일렌, -S- 또는 -O-이고, 이때 X_1과 X_2는 둘다 동시에 -S- 또는 -O-를 나타내지는 않는다. X_1과 X_2는 각각 다음 일반식의 2가기가 바람직하다.



상기식에서 R^4과 R^5는 각각 수소, 약 12개가지의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 알킬, 약 2-12개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환 알켄일, 4-12개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬, 약 5-24개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환 탄소환식 방향족기와 또는 복소환식 방향족기와 이들의 혼합기를 나타내며 이때 X_1과 X_2는 동시에 둘다 수소인 R^4 과 R^5가 될 수 없다.

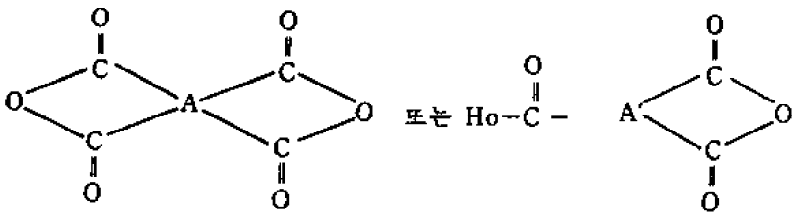
n, n'와 n'는 각각 1-4의 정수이고, ; R^4와 R^5는 각각 비치환 또는 치환될 수 있고, 치환될 때, 이러한 치환기는 Br, Cl, I, F, 1-8개의 탄소원자를 갖는 알콕시, 1-8개의 탄소원자를 갖는 알킬이다.

바람직하기로는 R^4와 R^5는 각각 1-8개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환 알킬, 2-8개의 탄소원자를 갖는 치환 알켄일, 4-8개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 또는 이들의 혼합기일때이다.

일반식(a)의 적합한 디아미노 화합물의 에를들면 다음과 같다.

α, α'(4,4'-디아미노-디페닐)-p-디이소프로필 벤젠 ; 3-(m-아미노페닐티오)-(p-아미노페닐) 쿠멘 : 4-(p-아미노펜옥시)-p-아미노페닐) 쿠멘 ; α, α'-(4,4'-디-N-메틸아미노-디페닐)-p-디이소프로필 벤젠 ; α, α'-(4,4'디오미노-디페닐)-p-디세크부틸 벤젠 ; α, α'-(4,4'-디아미노-디페닐)-m-디이소프필 벤젠 ; α, α'-비스(2-아미노-5-메틸페닐)-p-디아소프로필 벤젠 ; α, α'-(4,4'-디아미노-디페닐)-p-디오소프로필 벤젠 ;

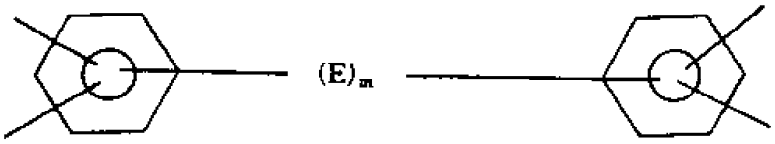
전술한 일반식(a)의 방향족 디아민과 반응하는데 유용한 이 무수물과 산무수물은 일반식으로 표시된다.



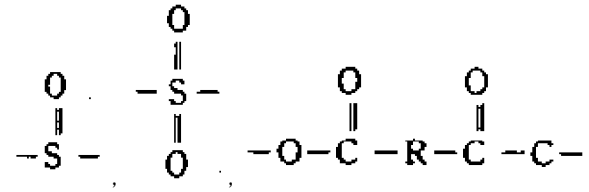
상기식에서 A와 A'는 치환 또는 비치환 방향족 또는 지방족 이무수물(A에서) 또는 산무수물(A'

에서)로부터 유도된 4가 및 2가기이다.

다라서, A는 다음 일반식의 치환 또는 비치환 4가기일 수 있다.



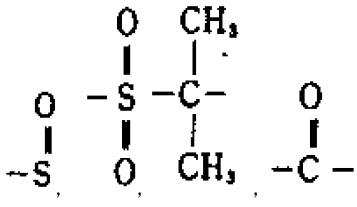
상기식에서 m는 0 또는 1이고 E는 -O-, -S-, -S-S-

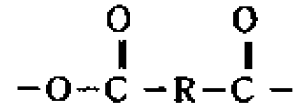


이고, 여기서 R은 1-30개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환 선상 또는 분지상, 알킬렌 또는 알릴렌이나, 약 1-30개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환 선상, 분지상 또는 환상 알킬렌이나, 약 2-30개의 탄소원자를 갖는 알케닐렌을 나타낸다.

또한, 예를들면, A는 치환 또는 비치환 벤젠이나 나프탈렌 핵, 시클로펜탄, 시클로헥산, 부탄등과 같은 지방족기를 나타낸다.

A상의 치환기를 본 발명의 중합체 제조에서 이무수물의 사용을 방해하지 않는 하나 또는 그 이상기를 뜻한다.

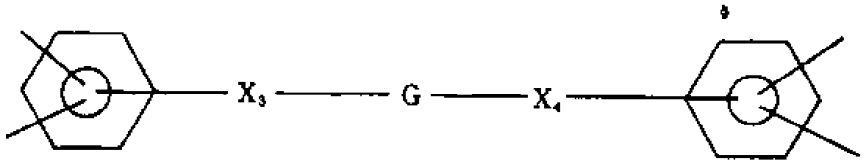
A에 포함되는 기의 예를 들면-O-, -S-,  ,-C-



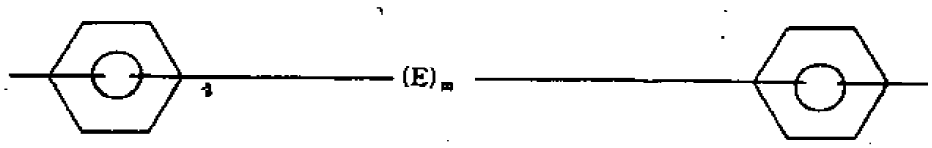
O-, 등이 있다.

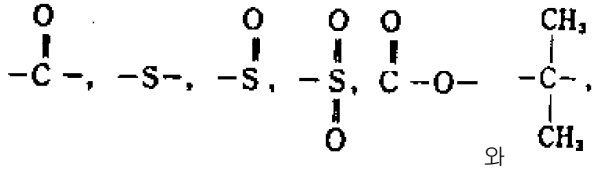
특별한 이무수물의 예를들면 다음과 같다 ;

3,3',4,4'-베조페논 테트라카복실 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논 테트라카르복실 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐 테트라카르복실 이무수물, 2,2',3,3'-디페닐 테트라카르복실 이무수물, 2,2'-비스-(3,4-디카로복시페닐) 프로판 이무수물, 2,2'-비스-(2,3-디카르복시페닐) 프로판 이무수물, 2,2-비스-(트리메리트 옥시페닐) 프로판 이무수물, 비스-(3,4-디카르복시페닐) 에테르 이무수물, 비스-(3,4-디카르복시페닐) 설폰 이무수물, 비스-(3,4-디카르복시페닐) 설파이드 이무수물, 1,1-비스-(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스-(3,4-디카르복시페닐) 에탄 이무수물, 비스-(2,3-디카르복시페닐) 메탄 이무수물, 비스-(3,4-디카르복시페닐) 메탄 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌 테트라카르복실 이무수물, 1,2,4,5-나프탈렌 테트라카르복실 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌 테트라카르복실 이무수물, 벤젠-1,2,4,5-테트라카르복실 이무수물, 벤젠-1,2,3,4-테트라카복실 이무수물, 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실 이무수물, 피라진-2,3,5,6-테트라카복실 이무수물, 티오펜-2,3,4,5-테트라카르복실 이무수물, 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실 이무수물, 데카하이드로 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실 이무수물, 4,8-디메틸-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로나프탈렌-1,2,5,6-테트라카르복실 이무수물, 2.6-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실 이무수물, 2,7-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실 이무수물, 2,3,6,7-테트라클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카복실 이무수물, 페난트렌-1,8,9,10-테트라카르복실 이무수물, 시클로펜탄-1,2,3,4-테트라카르복실 이무수물, 피롤리딘-2,3,4,5-테트라카르복실 이무수물, 피라진- 2,3,5,6-테트라카르복실 이무수물, 1,2,3,4-부탄 테트카르복실 이무수물, 3,4,3'4',-벤조페논 테트라카르복실 이무수물, 이조벤젠 테트라카르복실 이무수물, 2,3,4,5-테트라하이드로푸란 이무수물, p-페닐렌-비스-(트리메리테이트) 무수물, 1,2-에틸렌-비스(트리멜리테이트) 무수물, 2,2-프로판-비스-(p-페닐렌 트리멜리테이트) 무수물, 4,4'-[p-페닐렌-비스-(페닐이미노)카르본일 디프탈] 무수물, 4,4'-디페닐메탄-비스-(트리멜리트 아미드) 무수물과 이들의 혼합물, 또한 A는 다음 일반식의 4가 잔지를 나타낸다.

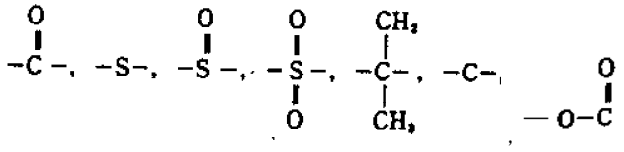


상기식에서 G는 페닐렌 또는 다음 식의 치환 또는 비치환기이고,





X_3와 X_4는 각각 -O-, 와 와 같은 1-30개의 탄소원자를 갖는 치환선상 또는 분자상 알켄렌, -C-, 또는 약 2-30개의 탄소원자를 갖는 알켄일렌을 나타낸다.

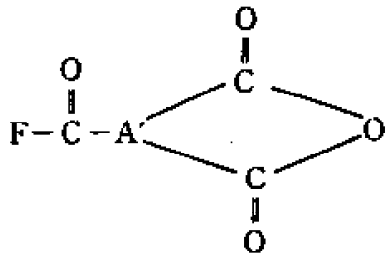


X_3와 X_4을 각각 나타내는 기의 예를 들면, , 가 있다. 또한 유용한 이무수물을 제공하기 위하여 에테르 결합을 -COO-로 대치할 수 있다.

비교적 유용한 방향족 이무수물의 몇몇 바람직한 종류를 예를 들면 다음과 같다.

벤조페논 테트라카르복실산 이무수물, 디페닐 테트라카르복실산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐) 설폰 이무수물, 2,2'-비스(트리멜리트 옥시페닐) 프로판 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐) 프로판이무수물, 2,2-비스[4,4'-디(3,4-디카르복시펜옥시)페닐]프로판 이무수물, p-비스(3,4-디카르복시펜옥시)페닐 이무수물, 4,4'-비스 3,4-디카르복시펜옥시) 비페닐 이무수물, 비스-[4,4'-디(3,4-디카르복시펜옥시) 페닐] 설폰 이무수물, 비스[4,4'-디(3,4디카르복시펜옥시) 페닐] 설파이드 이무수물, 폴리(아미드-이미드)와 폴리(아미드-아미드산)은 디아민과 산 무수물의 반응 생성물이다.

본 발명은 중합체는 본 명세서에 언급한 일반식(a)의 방향족 디아민인 아민 성분으로부터 제조한다. 이러한 중합체를 제조하는데 사용된 산 무수물 성분은 다음 일반식으로 표시할 수 있다 ;



상기식에서 A'는 전술한 바와같고 F는 관능기로서 -OH, 염소, 취소, 옥소, 불소, -O-(C_1-C_8) 알킬, -CN, -NCS, SH, 치환 또는 비치환 아미노기등을 나타낸다.

본 발명의 폴리(아미드-이미드) 또는 폴리(아미드-아미드산)의 제조에 사용하는데 적합한 산 무수물과 이의 유도체의 예를 들면 다음 호합물들과 같다 ;

트리멜리트 무수물 일산 염화무, 트리멜리트 무수물, 2,6,7-나프탈렌 트리카르복실 무수물, 3,3',4-디페닐 트리카르복실 무수무르 3,3',4-벤조페논 트리카복실 무수물 1,3,4-시클로펜탄 테트라카르복실 무수물, 2,2',3-디페닐 트리카르복실 무수물, 디페닐 설폰-3,3',4트라카르복실 무수물, 디페닐 이소프로 필리덴-3,3',4-트리카르복실 무수물, 3,4,10-프로필렌 트리카르복실 무수물, 3,4-디카르복시페닐-3-카르복실시페닐에테르 무수물, 에틸렌 트르카르복실 무수물, 등.

또한 폴리이미드와 연관된 전술한 디에테르 함유 무수물과 유사한 무수물을 사용할 수 있다.

전술한 방향족 또한 지방족 이무수물 또한 산 무수물과 일반식(a)의 방향족 디아민 또는 이의 혼합

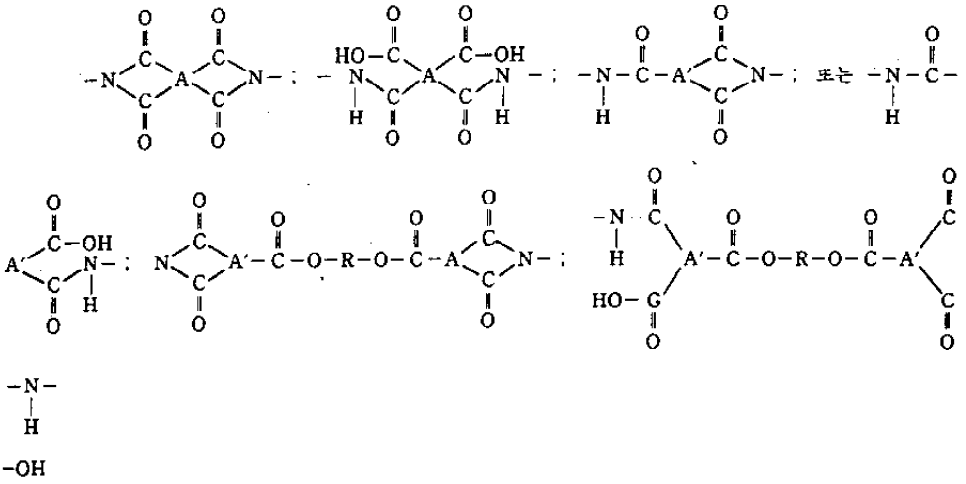
물과 다른 디아민과의 반응 생성물을 함유하는 폴리이미드, 폴리(아미드-이미드) 또는 폴리(에스테르이미드)와 같은 중합체는 전체적으로 놀랍고 예상외의 성질을 나타낸다. 본 발명의 폴리이미드 또는 폴리이미드 또는 폴리(아미드-이미드)는 열가소성 또는 가열 용융 가공성을 가지며 통상 염소화 수소, 쌍극성 비 양성자성, 용매, 알킬 캐프트 폴리에틸렌 글로콜(알킬 캐프트 글림)용매와 이들의 혼합물 및 용매와 각종 탄소수와의 혼합물에 용해한다. 또한 이들 중합체는 각종 유기 및 무기 기질에 대하여는 강력한 접착력을 나타내고 우수한 열안정성을 나타내며, 따라서, 접착제, 피복제, 필름, 섬유질등으로서 사용할 수 있다. 본 발명의 폴리아미드산, 폴리(아미드-아미드산)과 폴리(에스테르아미드산)은 가열 또는 호학적 화화 방법에 의하여 열가소정 및 용해성폴리이미드, 폴리(아미드-이미드) 또는 폴리(에스테르이미드)로 아주 쉽게 변환한다.

또한 본 발명은 원하는 중합체를 제조하는데 필요한 시간동안 전술한 일반식(a)을 갖는 방향족 디아민과 전술한 형의 이무수물 또는 산 무수물을 반응시켜서 하는, 용해성 및 용융 가공성 폴리이미드, 폴리(아미드-이미드) 또는 폴리(에스테르이미드)와, 용해성 및 가공성 폴리미니드, 폴리(아미드-이미드) 또는 폴리(에스테르이미드)로 쉽게 변환하는 폴리아미드 산, 폴리(아미드-아미드산)의 제조방법을 제공한다.

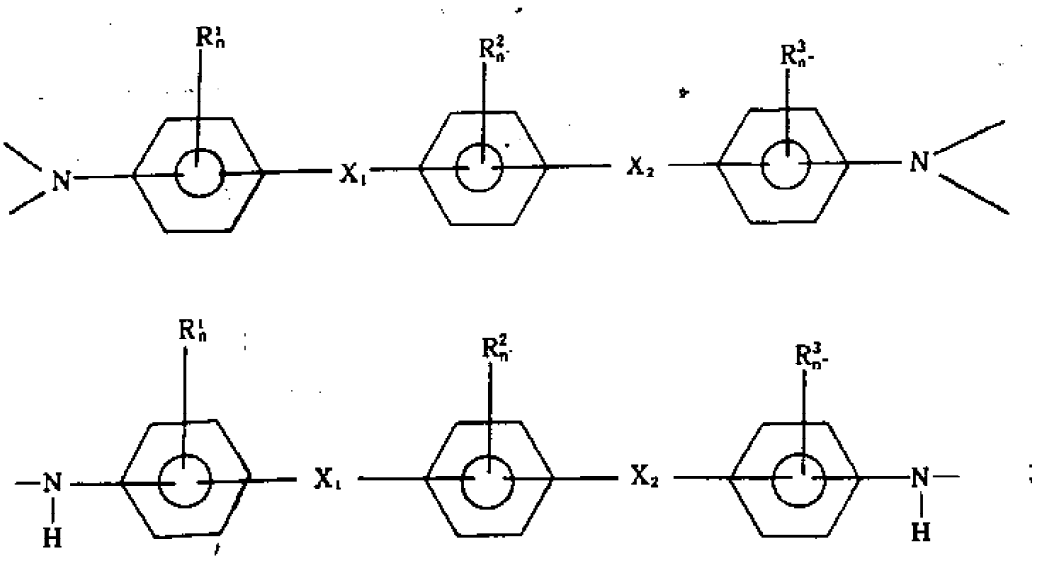
전술한 바와같은 특별한, 방향족 디아민 또는 이의 다른 다아민과의 혼합물을 본 발명에 의하여 이무수물 또는 산무수물과, 반응시킬 때, 예상외로 용융 가공성 및 용해성을 둘다 갖는 폴리이미드, 폴리아미드산, 폴리(아미드-이미드), 폴리(아미드-아미드산), 또는 폴리(에스테르이미드) 또는 폴리(에스테르아미드산)이 제조됨을 알 수 있다. 더우기 중합체는 통상 용융 중합법 및 용액 중합법을 사용하여 제조한다.

본 발명의 폴리이미드, 폴리아미드-산, 폴리(아미드-이미드), 폴리(아미드-아미드산), 폴리(에스테르-이미드)와 폴리(에스테르아미드)는 방향족 또는 지방족 이무수물 산물수물이나 이의 혼합물과 전술한 일반식(a)을 갖는 방향족 디아민과의 반응 생성물을 최소한 약 10몰 퍼센트를 함유하는 중합체이다.

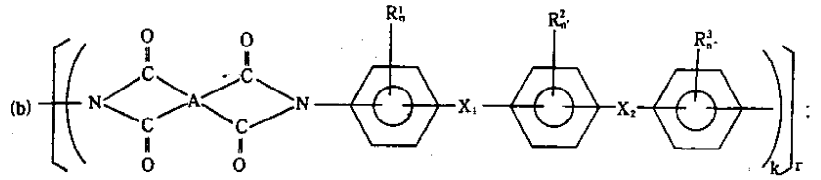
다음 일반식을 갖는 잔기 도는 이의 혼합기를 최소기를 최소환 약 10몰 퍼센트를 함유하는 중합체는,

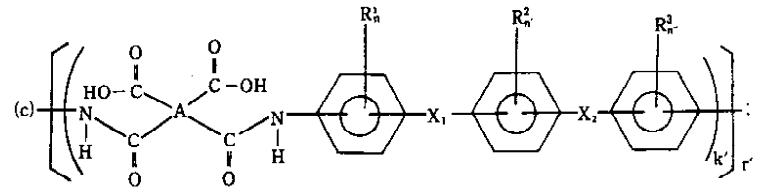


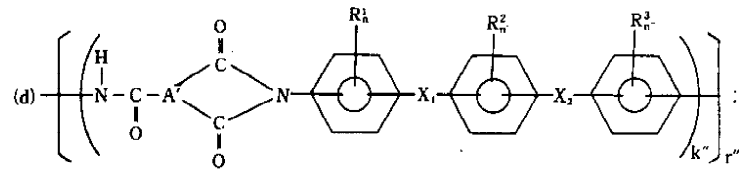
이 중합체가 다음 일반식의 잔기 및 이의 혼합기를 최소한 약 10몰 퍼센트를 함유하면 성질이 개량된다.

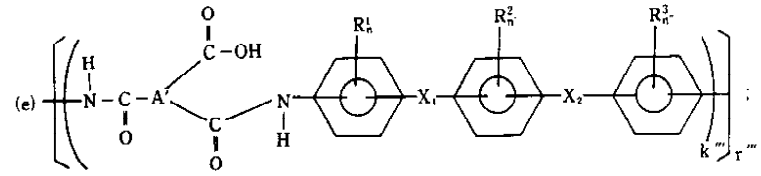


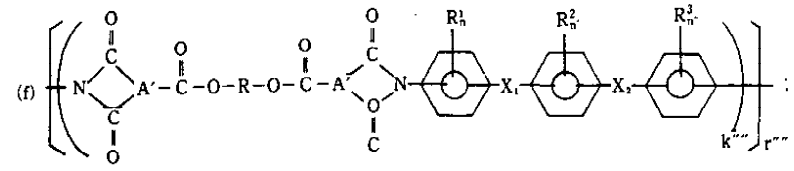
본 발명의 중합체는 다음 일반식으로 표시되는 반복단위로 구성된다.

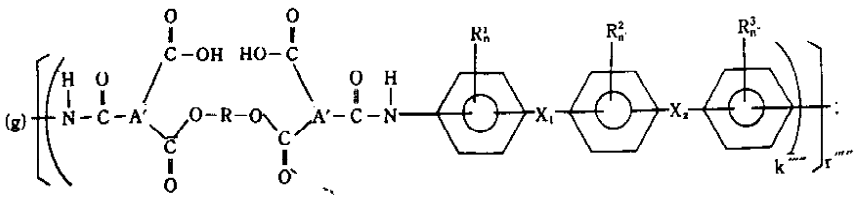






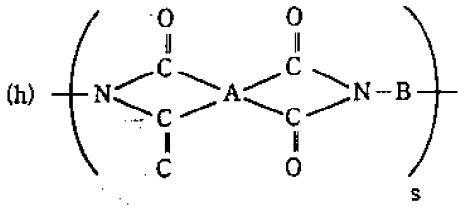


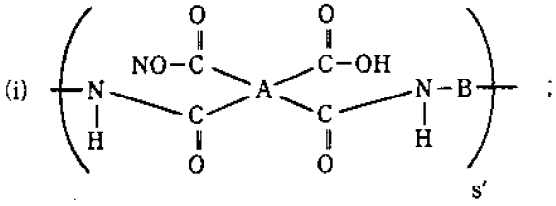


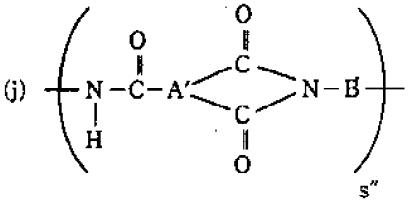


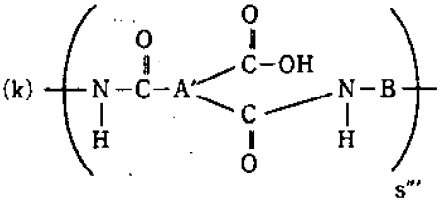
상기식에서 A, A', R, R^1, R^2, R^3, n, n', n', X_1과 X_2는 전술한 바와 같고 ; k, k', k', k'', k'',과 k''''는 1 또는 그 이상의 양의 정수이고 상기 중합체에서 다른 중합체 블록의 수를 나타내며 ; r, r', r', r'', r''와 r'''은 1 이상의 같거나 다른 정수이고 ; 바람직하기로는 이들이 약 10-10,000 또는 그 이상일때이고, ; r, r', r', r'', r'',와 r'''는 중합체 쇄에소 단위가 번복되는 화수를 나타낸다.

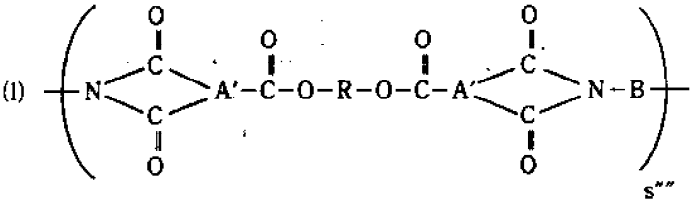
본 발명의 중합체를 다음 일반식의 반복 구조 단위가 상호 결합된 약 90몰 퍼센트까지 갖는 일반식(b), 일반식(c), 일반식(d), 일반식(e), 일반식(f), 일반식(g) 또는 이의 혼합물의 반복 구조 단위로 구성된 중합체도 포함한다.

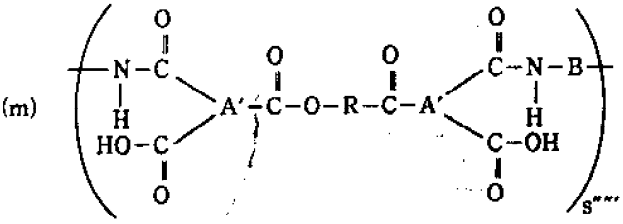
(h)  ;

(i)  ;

(j)  ;

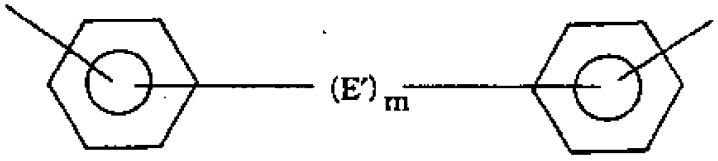
(k)  ;

(l) 

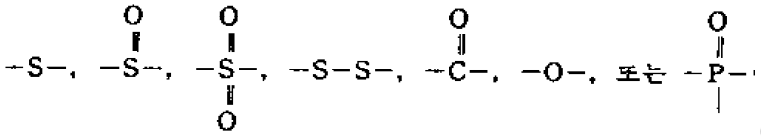
(m) 

상기식에서 A, A'와 R은 전술한 바와 같고; s, s', s'', s'''와 s''''은 1이상의 같거나 다른 정수이고 중합체 쇄에서 단위가 반복되는 회수를 나타내며 ; 바람직하기로는 이들이 10-10,000 또는 그 이상일때이고, ; B는 약 2-20개의 탄소원자를 갖는 알킬렌 또는 알커닐렌, 4-8개의 탄소원자를 갖는 시클로알킬렌, -N-, -S-와 -O-와 같은 이종원자를 갖는 약 4-20개의 탄소원자를 갖는 복소환식알킬렌, 약 4-500개의 탄소원자를 갖는 폴리옥시알킬렌, 바람직하기로는는 약 6-40개의 탄소원자를 탄소환식 방향 족기를 포함하여, 일반식 $H_2N-B-NH_2$(여기서 B는 지방족 또는 지환식기이다)를 갖는 디아민(이후 "다른 디아민"이라 칭한다)으로부터 유도된 2가지이다.

다른 디이민은, B가 치환 또는 비치환 페닐렌, 비페닐렌, 나프탈렌, 안도라세닐렌 등 또는 다음 일반식의 기인 천연적 방향족 화합물이 바람직하다.



상기식에서 m은 0 또는 1이고, E'는 1-30개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환, 분지상 또는 선

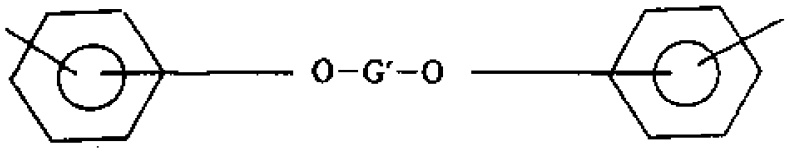


상 알킬렌, 이다.

아릴 핵중 어느것은 저급 알킬, 저급 알콕시 또는 다른 불간섭 치환기로 치환될 수 있고 알킬렌기는 할로겐에 의해여 치환될 수 있다.

다른 아민중에서 유용한 것을 열거하면 다음과, 같다 : m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 2,2-(4,4'-디아미노디페닐)프로판, 4,4'디아미노디페닐메탄(이후 "메틸렌디아닐린"이라 칭한다) 벤지딘, 4,4'-디아미노디페닐 설파이드, 4,4'-디아미노디페닐 설폰, 4,4'-디아미노디페닐 에테르, 1,5-디아미노나프탈렌, 3,3-디메틸벤지딘, 3,3'-디메틸렌벤지딘, 비스(p-β-메틸-α-아미노펜틸)벤젠, 1,3-디아미노-4-이소프로벤젠, 1,2-비스(3-아미노프로폭시)에탄m-키실리렌디아민, p-키실리렌아민, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 데카메틸렌디아민, 3-메틸헵타메틸렌디아민, 4,4'-디메틸렌헵타메틸렌디아민, 2,11-도데칸디아민, 2,2-디메틸렌프로필렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 3-메톡시헥사메틸렌디아민, 2,5-디메틸렌헥사메틸렌디아민, 2,5-디메틸헵타메틸렌디아민, 3-메틸헵타메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민, 1,4-시클로산디아민, 1,12-옥타데칸디아민, 비스(3-아미노프로필)설파이드, N-메틸-비스-(3-아미노프로필)아민 헥사메틸렌디아민, 헵사메틸렌디아민, 노사메틸렌디아민과 이들의 혼합물 ,

또한 B는 다음 일반식의 2가 잔기를 나타낸다.

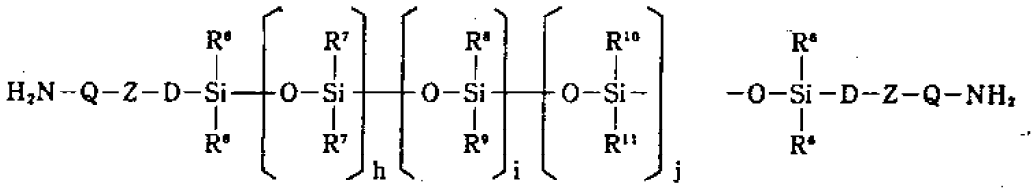


상기식에서 G'는 치환 또는 비치환 페닐렌 다음 일반식의 기를 나타낸다.

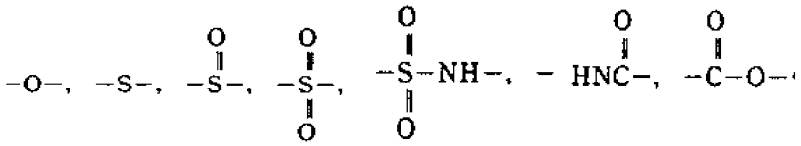
-(E')m-

적합한 다른 디아민으로는 다음과 같은 방향족 디에테르 디아민이 있다 : 4,4'-비스-(p-아미노펜옥시)디페닐 설파이드, 4,4'-비스(3'-아미노펜옥시)디페닐 설파이드, 4,4'(3'-아미노펜옥시. 4'-아미노펜옥시)-디페닐 설파이드, 4,4'-비스-(p-아미노펜옥시)디페닐 설폰, 4,4'-비스-(3'-아미노펜옥시)디페닐 설폰, 2,2-비스-[4'-(p-아미노펜옥시)페닐]프로판, 2,2-비스0[3'-(p-아미노펜옥시)페닐]프로판, 1,1-비스-[4'(p-아미노펜옥시)페닐)에틸벤젠.

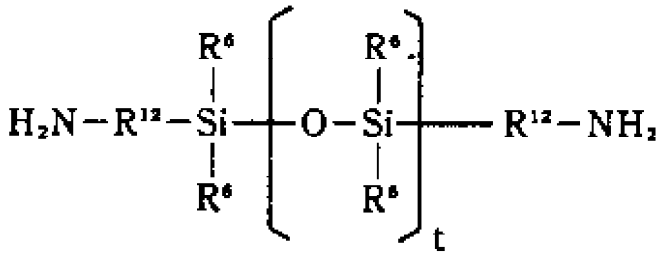
잔기 B는 이종원자가 하나 또는 그 이상의 -N-, -O-와 -S-인 6-20개의 탄소원자를 갖는 이종환식 방향족기로서, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 옥사디아진, 옥사티아진, 트리아진, 벤조푸란, 티오나프텐, 인돌, 퀴놀린, 벤즈옥사졸, 벤조티오펜, 카르바졸 등과 같은 것이 있다. 또한 B는 다음 일반식으로 표시되는 미국 특허 제4 385 527호에 예시된 비스(아미노)폴리실옥산의 잔기가 있다.



상기식에서Q는 치환 또는 비치환 방향족기이고 Z는



이고; D는 비치환 또는 치환 하이드로카르젠빌렌이고; R^6,R^7,R^8,R^9,R^{10} 과R^{11} 은 각각 치환 또는 비치환 하이드로카르빌이고; h i 와 j 는 각각 0-100의 값을 갖는다. 또한 B는 다음 일반식의 디(아미노알킬)폴리실옥산의 잔기를 나타낸다.



상기식에서 R^6는 전술한 바와 같고; R^{12}는 2가 탄화수소이고; t는 1 또는 그 이상이다. 본 발명의 실시에 의하여, 본 발명의 유용한 폴리이미드, 폴리아미드산, 폴리(아미드-이미드), 폴리(아미드-아미드산), 폴리(에스테르이미드)와 폴리(에스테르아미드산)을 조성함에 있어 화학자들이 이용할 수 있도록 많은 변화를 가할 수 있음을 알 수 있다.

일반식(a) 의 방향족 디아미은 아주 놀랍고 예상외의 성질을 나타내는 중합체를 제조하는데 사용할 수 있다. 여기에 제조된 폴리이미드, 폴리(아미드-이미드)와 폴리(에스테르이미드)와 같은 중합체는 염소화 탄화수소 용매, 쌍극성 비양성자성 용매, 알킬 캐프트 글림등과 같은 여러 가지 용매에 용융 및 용해할 수 있다. 이러한 중합체는 다른 공지의 폴리이미드와 폴리(아미드-이미드)에 나타나는 것 보다 우수하고 양호한 접착성 및 우수한 열 안전성을 나타낸다. 따라서, 전술한 디아민 잔기를 함유하는 폴리이미드, 폴리(아미드-이미드)와 폴리(에스테르이미드)는 통상의 용융 가공법을 사용하여 높은 열 안전성을 나타내는 성형물로 아주 쉽게 제조할 수 있고 강력한 접착력과 열 안전성이 중요시되는 피복물 및 접착물에사용할 수 있다.

본 발명의 용융 가공성 중합체는 성형, 추출, 캘린더 등과 같은 일반적인 기술에 의하여 쉽게 성형시킬 수 있다. 이들 중합체로부터 제조한 제품은 주변 환경에 의하여 일어나는 토화에 대한 내성은 물론 양호한 내열성을 나타낸다. 전술한 용매에 이들 중합체에 용해시킨 용액은 전기 및 전자 성분을 포함하는 여러 가지 기질을 피복하는데 사용할 수 있고; 또한 이러한 용액은 필름 또는 방사 섬유를 제조하는데 사용할 수 있다.

이들 중합체 조성물은 폴리이미드, 폴리(아미드-이미드)와 폴리(에스테르이미드)수지로부터 제조된 것을 함유하는 각종 기질에 대하여 우수한 접착성을 나타내며, 따라서 다른 금속 및 비금속 재료에 1차 또는 2차 접착제나 피복제로서 사용할 수 있다.

더욱이, 일반식(a)의 방향족 디아민과 광범위한 이무수물 또는 산 무수물로부터 유도된 플리이미드, 풀리(아미드-이미드) 또는 폴리(에스테르이미드)가 방향족 디아민의 일부분을 하나 또는 그 이상의 다른 디아민으로 대치할 때에도 용해성 및 열가소성 또는 용융 가공성을 나타내는 것을 놀라운 것이다. 염소화 탄화수소, 쌍극성 비양성자성 용매 등의 용매에서 용융 및 용해하는 본 발명의 폴리이미드, 폴리(아미드-이미드)와 폴리(에스테르이미드)는 일반식(a)을 갖는 것 이의의 디아민을 약 90몰 퍼센트까지 함유하는 디아민을 제조할 수 있다.

따라서, 본 발명 중합체의 성질은 선택한 반응물을 특별히 결합시킴에 의하여, 매우 광범위하게 변화시킬 수 있다. 반응물을 조절함과 더불어, 다른 중합체를 혼합시키므로서 본 발명 중합체의 성질을 변경시킬 수 있다. 다른 폴리이미드, 폴리(아미드-이미드)와 폴리(에스테르이미드)를 혼합하여 원하는 성질을 제공할 수 있다.

본 발명의 폴리이미드산과 폴리이미드 조성물을 제조하기 위하여 이무수물 성분과 방향족 디아민 성분의 반응을 적합한 용매와 축합 촉매의 존재하에 실시하는 것이 효과적이다. 용매는 반응물은 물론 생성물도 용해시킨다.

적합한 용매의 에를들면, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드, N-메틸-2피롤리돈, 헥사메틸포스포트리아미드, 디메틸 설폭사이드(DMSO), 테트라메틸우레아등과 같은 쌍극성 비양성자성 액체 ; 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로벤젠등과 같은 염소화 용매 ; 에틸렌 글리콜 디메틸 에티르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르등과 같은 글림 및 이들의 혼합물이 있다.

반응물을 조합할 때, 예를들어 무수물과 아민을 조합할 때 성분들의 반응성에 주의해야 한다. 본 발명의 중합체를 합성할 때, 전체 무수물 성분과 전체 아민을 등분자량으로 통상 사용한다. 측합반응시 성분중 하나가 약간 초과하면 해롭지 않으나, 상당히 초과하면 저분자량의 생성물 또는 불필요한 부산물이 생성된다.

본 발명의 폴리이미드, 폴리(에스테르이미드)와 폴리아미드산을 제조하는데 사용되는 디아민 성분의 전부 또는 일부가 일반식(a)의 방향족 디아민 화합물일 때, 중합체는 하나 또는 그 이상의 다른 디아민을 갖는이 방향족 디아민 성분의 잔기 약 10몰 퍼센트에서 다른 디아민 성분을 갖지 않는 이 방향족 디아민 성분 100몰 퍼센트까지 함유한다. 따라서, 약 10몰 퍼센트에서 100몰 퍼센트까지 방향족 디아민 성분 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다 ; 그러나 주로 약 15-85몰 퍼센트의 방향족 아민 성분과 약 15-85몰 퍼센트의 다른 디아민 성분을 함유하는 중합체로 사용된다.

폴리이미드가 100몰 퍼센트의 일반식(a) 방향족 디아민을 함유할 때, 다음 순서의 반응 단계가 효과적임을 알 수 있다 ;

(a) 선택된 이무수물과 방향족 디아민의 반응 혼합물을 혼합하고 적합한 용매에서 교반한다.

(b) 두 반응물의 반응은 환류 반응에서 물을 생성시킨다.

(c) 환류 반응에 의하여 생성된 물을 증류에 의하여 제거한다.

(d) 물의 제거가 끝난후, 생성된 반응생성물 용액을 냉각시키고 적당한 방법, 예를들면 반응성물이 침전하도록 생성용액과 과량의 메탄올을 혼합하고 여과하여 중합체를 회수한다.

(e) 침전된 중합체를 여과하여 분리시키고, 새로운 메탄올로 몇회 세척하고, 감압하에 약 60-80℃의 상승 온도에서 건조시켜서 메탄올과 부착용매를 휘발시킨다.

폴리이미드가 일반식(a)의 방향족 디아민과 더불어 디아민 성분을 함유할 때, 폴리이미드는 원하는 성질과 반응물의 상호 화합에 의한 반응성에 다라 란덤 분자 배열, 블록-블록 분자 배열, 란덤 블록-란덤 분자 구조, 블록-란덤 분자 구조로 제조한다. 따라서, 먼저 이무수물 성분을 적합한 용매에서 방향족 디아민 성분과 반응시킨다. 성분은 단일 방향족 디아민 또는 이무수물이나 이들의 혼합물이 바람직하다. 반응이 끝난후, 생성된 물을 제거하고, 셋째 성분 아니면 다른 디아민, 다른 이무수물 또는 이의 혼합물을 반응생성 혼합물에 첨가하고 혼합물을 충분한 시간동안 고온까지 가열하여 폴리이미드의 중합체 용액을 제조하고 중합체를 전술한 방법 또는 다른 적합한 공지의 방법으로 회수한다.

원하는 생성물이 폴리이미드산일 때, 디아민 성분 또는 이러한 성분의 조합물을 0℃까지 냉각시킨다. 이무수물 성분 또는 다른 성분들을, 온도를 약 0。-100℃, 바람직하기로는 약 20°-40℃로 유지하면서 장시간 점차적으로 가한다. 폴리아미드는 가열이나 촉매없이 이렇게 형성된 폴리아미드산 중합체를 환화시키므로서 폴리이미드로 쉽게 변환시킬 수 있다.

공지의 방법을 사용하여 환화시키므로서 단리된 폴리아미드산 또는 이의 용액을 폴리이미드로 효과적으로 변환시킬 수 있다. 예를들면, 폴리아미드산의 환화는 약 150°250℃의 온도에서 폴리아미드산을 가열하므로서 효과적으로 할 수 있다.

또한, 본 발명의 폴리이미드는 용매없이 가열 용융 중합에 의하여 제조할 수 있다. 재료들은 등분자량으로 간단하게 화합되는 혼합 및 가열된다. 이러한 방법중 하나는 약 300℃까지 가열된 추출기에서 재료를 화합하고 계속적으로 추출하면, 폴리이미드가 생성된다. 생성된 중합체의 분자량을 조절하기 위하여는 반응 혼합물에 연쇄 정지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 예를들면, 프탈 무수물 또는 아닐린을 약 1-5중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

폴리이미드의 경우에, 폴리(아미드-이미드)와 폴리(아미드-아미드산)을 제조하기 위한 일반식(a)의 방향족 디아민 성분과 산무수물 성분 반응은 적합한 용매에서 단계적으로 진행하는 것이 효과적이다.

아미드-아미드산의 조합물은 디아민 성분을 삼산 무수물 성분과 간단하게 조합 및 혼합하므로서 일어난다.

아미드-이디드는 약 150°-250℃의 온도로 가열하여 환화시키므로서 형성된다.

또한 본 발명의 폴리(아미드-이미드)는 용매없이 재료를 등분자량으로 간단하게 조합하고, 혼합하고 가열하여서 하는 가열 융해 중합에 의하여 제조할 수 있다.

본 발명의 폴리이미드, 폴리(에스테르이미드)와 폴리(아미드-이미드)는 여러 가지 용도를 갖는다. 이들은 용융 가공성을 가지며 고온에서의 변형 또는 분해에 대한 내성과 구조강도를 각종 물품을 성형시키는데 사용할 수 있다. 이들은 용해성, 고온에서의 특성과 전기적 성질이 우수하기 때문에, 이들은 특히 전기적 및 전자적 용도에 사용하는데 적합하다.

본 발명의 중합체는 도선 에나멜과 같은 전자용으로 적합하고 전기 장치용 순응성 보호성, 접합성 및 부동성 피복제, 프린트 배성선판과 반도체 장치에 사용하는데 적합하다. 중합체는 쉽게 사용할 수 있고 경화시킬 수 있다. 이들은 사용시 붕과되지 않고 이를 사용하는 장치의 전기적 특성을 보강해 준다. 중합제는 이를 사용한 표면에 매우 강하게 접착하고 장치 표면에서 이온의 이동을 막아준다. 반도체 장치에 사용했을 때, 이들은 건조 순환하는 동안 장치의 조작특성에 해를 주는 어떠한 물질을 방출하지는 않는다.

또한 중합체는 다층으로 사용할 수 있으므로 필요에 따라 피막 두께를 공급할 수 있고 그 자체는 물론 여러 가지 금속 및 비금속 기질에 잘 접착시킬 수 있다.

폴리이미드, 폴리(에스테르이미드)와 폴리(아미드-이미드)는 반투명이고, 이러한 물질은, 다른 원하는 특성을 보유하므로 광기전장치를 구성하는데 유용하다. 이들은 광 방출 다이오우드의 조작에 따라 장치 "on"과 "off"를 전환시키기 위하여 반도체 장치의 표면에 광출 다이오우드를 접착시키는데 접합하다. 본 발명의 공중합체 재료 태양 전지와 같은 광기전기의 노출된 표면에 보호막을 접착시키는데 사용하면 바람직하다.

폴리이미드, 폴리(에스테르이미드)또는 폴리(아미드-이미드)의 절연 내력은 이에 적합한 충전제를 혼합하므로서 더 보강된다. 바람직하기로는, 중합체와 거의 동일한 절연 상수를 갖는 전기적 절연 재료를 이에 혼합하는 것이다. 충전제는 기질에 사용 피복제에 균일하게 분산시킨다. 충전제로서 적합한 다른 물질은 절연 항수가 중합체보다 더 높으므로 전기 전도의 저항이 비교적 양호한 성질을 갖는 공지의 물질이 있다.

전기 절연 충전제는 정묘하게 분쇄된 미분된 미분말 형태의 산화 알루미늄, 산화 실리콘, 유리섬유, 질화 붕소,석영 운모, 활성 폴리테트라플루오르에틸렌등이 적합하다. 충전 또는 비충전된 폴리이미드, 폴리(에스테르이미드) 또는 폴리(아미드-이미드)를 사용하면, 주어진 장치의 전기성은 향상된다.

폴리이미드, 폴리(에스테르이미드) 또는 폴리(아미드-이미드)는 약 -100℃의 온도에서 액체 가스에 침지시켜 약 200℃ 이상의 온도의 액체 가스로 역류시키는 반복순환에 견디는 고유탄성을 갖는다.

더우기 물리이드는 이들의 전기적 특성에는 손실이 없이 약 350°-550℃의 짧은 온도에 견디는 것을 알 수 있다.

폴리이미드, 폴리(에스테르이미드) 또는 폴리(아미드-이미드)는 산화 규소, 질화 규소, 질화 알루미늄등의 전기적 절연층상에 사용할 수 있고 ; 또한 이는 이들 물질 자체를 절연층으로 사용할 수 있다.

실제적으로 불활성이고, 온도 내성을 갖고, 가열로 유동할 수 있고 우수한 절연성을 갖는 열가소성 폴리이미드는 예를들어 부동 피복제로서 사용할 수 있다. 폴리이미드를 장치에 사용한다. 다음, 폴리이미드에 구멍을 만들고, 철선을 장치에 부착시키고 ; 폴리이미드를 유동시켜 철선 주위의 틈을 메운다. 따라서 자체 표면을 고르게 안정화시킨 피막을 제공한다.

폴리이미드, 폴리(에스테르이미드) 또는 폴리(아미드-이미드)는 접착성과 절연성을 가지기 때문에, 이들을 사용하여 둘 또는 그 이상 층의 칩을 결합시켜 다층 반도체 장치를 제공한다.

본 발명의 열가소성 폴리이미드, 폴리(에스테르이미드)와 폴리(아미드-이미드)는 추출, 압출 및 분사성형, 필름 캐스팅 및 용액 섬유 방사 기술에 의하여 가공할 수 있다. 이들은 높은 연신율과 인성을 가지기 때문에, 특히 필름, 에나멜, 접착제, 피복제 및 섬유질과 같은 엷은 필름 제품에 유용하다. 더욱이, 폴리이미드는 200℃에서 높은 강도를 보유하고 부분으로 성형할 수 있고 예를들면, 흑연과 유리-섬유 박층을 제조하는 동안 짧은 기간에 250℃로 톺일 수 있다. 중합체는 전산과 같은 기질상에 튜브등으로 추출될 수 있고 다른 중합체와 함께 추출하여 층 사이에서 양호한 접착성을 나타내는 다층 튜브 또는 절연 철선을 제조하므로서 고온 및 전기적 성질을 개량시킨다. 반응 생성물이 가공 온도에서는 형성되지 않기 때문에, 박층,필름과 파막에 약간의 틈이나 결점이 나타난다.

본 발명의 열가소성 폴리이미드, 폴리(에스테르이미드)와 폴리(아미드-이미드)는 다음과 같은 일반적 성질을 갖는다. 이들은 양호한 유동 압력으로 충분한 시간동안 유리전이온도 이상에서 간단하게 성형된다 :

이들의 연신성은 낮은 담약성을 양호한 기계성을 나타낸다 ; 폴리이미드, 폴리(에스테르이미드)와 폴리(아미드-이미드)는 우수한 고온성을 나타내므로 후경화는 필요없다 ; 이들은 필요에 따라 사용할 수 있다 ; 이들은 통상의 캐스팅기를 사용하여 용액으로부터 필름을 캐스트 할 수 있고, 이 필름은 지지용 및 비지지용으로 사용된다 ; 필름은 그 자체는 물론 다른 폴리(에스테르이미드) 또는 폴리(아미드-이미드)에 열 접착시키므로서 잘 접착된다 ; 이들은 섬유로 용액-방사하여 방염성, 고온 내성을 갖는 직물을 제조할 수 있다. 이들은 각종 충전제와 고온에서 함께 고온에서 높은 강도를 갖고 방염성을 갖는 부품으로 성형할 수 있다 ; 비충전된 성형 부품은 열 팽창 계수가 낮은 반면에 유리, 흑연, 및 석면으로 충전된 부품은 열 팽창계수가 더 낮다 ; 이들은 마찰을 낮게 하므로 내구성을 갖는 부품을 제공하고 흑연 분말, 이황화몰리부덴 또는 텅그스텐 또는 ＰＴＦＥ로 충전된 성형 화합뮬은 피스톤 링, 밸브 시이트, 베어링, 쌀과 드로스트 왓샤와 같은 자체 윤활 피복면을 부품을 제공한다.

박층은 고압 프레스, 진공 배그 또는 상압 진공 오토크레이브 배그에서 만든다. 용액은 라미네이팅 와니스로 사용하여 유리, 흑연, 석영 또는 유사 직물이나 유리, 붕소, 흑연, ＡＲＡＭＩＤ 또는 유사 섬유 섬유를 함침시켜서 레이도움, 프렌트 배선판, 방사성 폐기물 용기, 터어빈 깃과 가열된 엔진 주변에 말착하여 사용하는 구조물 부품에 유용한 방염성, 고온강도 및 양호한 전기적 성질을 갖는 박층을 제조한다.

폴리이미드 필름은 액체 헬륨 온도에서 450℃까지에서 양호한 기계적 성질을 갖는다. 이는 높은 인장력을 가지고 강도와 인열 개시에 대한 높은 내성을 나타낸다.

실론에서 성질은 폴리에스테르의 호오스와 비슷하며 200℃에서 필름은 파손없이 1/4인치 맨드릴에서 굽어지며 250℃에서 이는 3500-4000psi의 인장 강도를 갖는다.

전술한 명세서에서는 여러 가지 분자 배열과 폴리이미드, 폴리(에스테르이미드)와 폴리아미드산의 용도를 서술했다. 본 발명을 실시예를 들어 설명하면 다음과 같고, 여기서 모든 부와 퍼센트는 다른 언급이 없는 한중량을 나타낸다.

[실시예1]

교반기, 응측기, 딘 스타크 트랩, 온도계, 열표시기, 가열용 맨틀이 장치된 250ｍｌ의 3지 플라스크에 3.44그람(0.01몰)의 1,4-비스(ｐ-아미노쿠밀)벤젠을 질소 가스하에 50ｇ의 N-메틸 피롤리돈(ＮＭＰ)과 함께 충전한다. 혼합물을 용액이 투명해질 때까지 교반한 다음, 5.10ｇ(0.01몰)의 4,4'-비스(3,4-디카르복시펜옥시)디페닐 설파이드 이무수물을 질소 가스하에 77.10ｇ의 N-메틸 피롤리돈과 함께 플라스크에 넣는다.

또한 플라스크에 0.01ｇ의 ｐ-톨루엔 설폰산(촉매)를 채운다. 반응 혼합물을 투명 용액을 얻을 때까지 교반하고 환류 온도에 도달할 때까지 가열을 한다. 반응 혼합물을 한시간동안 화류온도에서 유지한, 다음, 이시간에, 약 50ｇ의 ＮＭＰ를 축합반응으로 형성된 물과 증류제거한다. 반응물의 온도를 감소시킨 다음 약 4시간동안 195°-198℃로 조절한다. 끈후 가열을 중지하고 반응물을 50℃로 냉각시킨다.

중합체를 메탄올에 부어 침전시켜서 투명한 중합체 용액을 얻는다. 준합체를 새로운 메탄올로 세척한 후 48시가동안 상온에서 건조한다.

폴리이미드 중합체를 N-메틸 피롤리돈에 용해시키면 10%의 투명 고용체를 얻는다. 테플론 이형제로 처리된 유리판에서 필름을 캐스트하고 0-300℃의 온도를 갖는 오븐에서 건조시키면, 유연성의 맑은 암갈색의 필름을 얻는다. 폴리이미드 수지의 유리전이온도는 분별 스캔닝 비색법으로 측정하면 215℃이었다.

[실시예 2]

실시예 1의 장치와 방법을 사용하여, 3,44g(0.01몰)의 1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠을 3.2525g(0.01몰)의 3,3'4,4'벤조페논 테트라카르복실 이무수물과 반응시킨다. 반응 혼합물로부터 투명의 중합 생성물을 회수한다. NMP에 폴리이미드를 용해시킨 10중량%의 용액을 제조하고 이를 선처리된 유리판에서 캐스트 한 다음 0°-300℃ 온도의 오븐에서 건조시키면, 유연성의 맑은 암갈색 필름을 얻고, 이를 분별 스캔닝 비색법으로 측정하면 유리전이온도는 257℃이었다.

[실시예 3]

교반기, 응축기, 딘 스타크, 트랩, 온도계, 가열용 맨틀과 질소 블랭킷이 장치된 1000ml의 3지 플라스크에 질소 가스하여 17.2g(0.05몰)의 1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠과 300g의 N-메틸 피롤리돈을 충전하고, 혼합물을 투명 용액이 될 때까지 교반한 다음, 300g의 NMP에서의 32.525g(0.1몰)의 3,3',4,4',-벤조페논 테트라카르복실 이무수물과 150.925g의 NMP에서의 22.5g(0.05몰)의 4,4'-설폰일비스 (p-페닐렌옥시)디아닐린과 0.1g의 p-톨루엔 설폰산을 질산 가스하여 반응기에 채운다. 반응 혼합물을 교반하면서 화류 온도에 도달할 때까지 일정한 속도로 가열한다. 반응 혼합물을 1시간동안 화류 온도에서 유지하고 이때 축합반응에서 형성된 물과 110g의 NMP를 증류제거하고 반응 혼합물을 195-198℃의 온도에서 4시간동안 유지한 후 가열을 중지하고 온도를 100℃까지 내린다.

투명 중합 반응 혼합물을 여과한 다음 메탄올에 붓고 여기서 폴리이미드 중합체를 침전시킨다. 중합체를 메탄올로 세척한 다음 48시강동안 공기로 건조시킨다.

폴리이미드를 NMP에 용해시키면 10중량%의 투명 공용체를 얻으며 테플론 이형제로 처리된 유리판에서 필름을 캐스트한다. 수지 피복 유리를 90℃에서 45분간, 150℃에서 20분간, 200℃에서 20분간, 300℃에서 15분간 건조한 다음, 유연성의 맑은 암갈색 필름을 얻게 된다. 폴리이미드를 분별 스캔닝 비색법으로 유리전이온도를 측정하면 270℃이었다.

[실시예 4]

실시예 1의 장치와 방법을 사용하여, 1,72g(0.005몰)의 1,4-비스-(p-아미노쿠밀)벤젠을 5.1g(0.01몰)의 비스[4,4'-디(3,4-디카르복실펜옥시)페닐]설파이드 이무수물과 2.25g(0.005몰)의 4,4'-비스(p-아미노펜옥시)디페닐설폰과 반응시킨다. 얻은 투명의 중합체 용액을 메탄올에 부여 중합체를 침전시키고 중합체를 새로운 메탄올로 세척한 다음 상온에서 48시간동안 건조시킨다. 생성된 폴리이미드 중합체를 NMP에 용해시킨 10중량%의 용액을 제조하고 이를 선처리된 유리판에서 캐스트한 다음, 0-300℃의 온도에서 건조하면 유연성을 갖고 열가소성인 맑은 암갈색 필름을 얻으며 이를 분별 스캔닝 비색법(D.S.C)으로 유리전이 온도를 측정하면 213℃이었다.

[실시예 5-10]

실시에 1의 장치와 방법을 사용하며, 실시예 5-10은 표에 열거된 이무수물과 디아민으로 행한다.

얻은 각 열가소성 중합체의 유리전이온도를 다음표에 표시했다.

[표 1]

실시예	이무수물	디아민	디아민	D.S.C.에 의한 유리전이온도
5	비스-[4,4'-디(3,4-디카르복시펜옥시)-페닐]설폰 5.47g(0.01몰)	1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠 1.72g(0.005몰)	4,4'-설폰일-비스-(p-페닐렌옥시)-디아닐린 2.25g(0.005몰)	177℃
6	4,4'-비스(3,4-디-카르복시펜옥시)-비페닐 이무수물 4.78g(0.01몰)	1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠 1.72g(0.005몰)	4,4'-설폰일-비스-(p-페닐렌옥시)-디아닐린 2.25g(0.005몰)	247℃
7	2,2'-바스[4,4'(3,4-디카르복시펜옥시)-페닐]프로판 이무수물 5.2g(0.01몰)	1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠 1.72g(0.005몰)	4,4'-설폰일-비스-(p-페닐렌옥시)-디아닐린 2.25g(0.005몰)	225℃
8	비스-[4,4-디(3,4-디카르복시펜옥시)-페닐]설폰 5.47g(0.01몰)	1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠 3.44g(0.01몰)	-	212℃
9	4,4'-비스(3,4-디-카르복시펜옥시-비페닐 이무수물 4.78g(0.01몰)	1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠 3.44g(0.01몰)	-	237℃
10	2,2'-바스[4,4'(3,4-디카르복시펜옥시)-페닐]프로판 이무수물 5.2g(0.01몰)	1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠 3.44g(0.01몰)	-	212℃

[실시예 11]

교반기, 응축기, Y-관, 분발 첨가 펀낼, 온도계, 드라이 아이스-아세톤 냉각조와 질소 블랭킷이 장치된 1000의 4가지 플라스크에 17.2g(0.05몰)의 1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠과 시약 디메틸 아세트아미드(DMAC)를 질소 가스하에 충전한다.

교반후 냉각하여 온도를 약 -10℃로 내리고, 5,26g(0.025몰)의 트리멜리트 무수물 일산 염화물을 약 20분간 채우고 질소 가스하여 교반을 계속하고 온도를 -5℃ 이하로 유지한다. 5.26g(0.025몰)의 트리멜리트 무수물 일산 염화물을 약 40분가 충전하고 질소 가스하에 약 -5℃에서 교반을 계속한다. 다음 0°-5℃의 온도에서 5.5g(0.05몰)의 트리에틸아민을 질소 가스하에 약 20분간 적가하고 교반을 계속한다. 다음 35.5g의 시약 DMAC를 질소하에 충전하고 반응물을 3시간동안 약 15℃에서 교반한다. 18.9g의 피리단과 27.1g의 시약 산 무수물을 질소 가스하에 충전한 다음 반응물을 실온에서 12시간동안 교반한다. 반응물을 여과한 다음 피리딘 염화수소산염을 제거한 후 여과물을 물에 부으면 불리아미드-이미드 중합체가 첨전된다. 이 중합체를 충분한 양의 새로운 물로 세척하고 혼합기에서 미세분말로 분쇄한다. 다음 건조된 중합체를 60℃ 및 300mmHg 압력의 진공 오븐에서 2시간동안 경화시킨 후 유리병에 넣는다.

여기서 얻은 10g의 중합체를 30g의 NMP에 용해시킨면 투명 용액을 얻는다. 이 용액으로 처리된 유리판에서 필름을 캐스트하 다음 표준 경화 스케줄을 사용하여 강제 공기 오븐에서 경화시킨다. 맑은 황색 열가 소정 필름을 얻고 이를 열역확적 비색법으로 측정하면 유리전이온도는 183℃이었다.

[실시예 12]

13.7g(0.04몰)의 1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠을 8.422(0.04몰)의 트리멜리트 무수물 일산 염화물과 18.0(0.04몰)의 4,4'-설파닐-비스(p-페닐렌옥시)디아닐린과 함께 반응시킨 다음, 나머지 8.42g(0.04몰)의 트리멜리트 무수물 일산 염화물을 실시예 11에 서술된 것과 동일한 방법으로 첨가하는 것을 제외하고, 실시예 11을 반복한다. 8.89g(0.08몰)의 트리에틸아민을 30.22g의 피리단과 43.34g의 시약 초산 무산물과 반응시킨다.

실시예 11에 서술된 것과 동일한 방법으로 중합체를 만든 후, 회색 열가소성 중합체 필름을 얻는다. 이 중합체는 우수한 접착성을 나타낸다.

[실시예 13]

실시예 1의 장치와 방법을 사용하여, 10.32g(0.03몰)의 1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤제을 19.2g(0.03몰)의 2,2-비스(트리멜리트 옥시페닐)프로판 이무수물과 반응시키면, 반응혼합물로부터 투명의 중합체 생성물을 얻는다.

샐성된 폴리(에스테르이미드) 준합체를 NMP에 용해시킨 10중량%의 용액을 제조한 다음 이를 처리된 유리판에서 캐스트한 다음 0°-300℃의 온도의 오븐에서 건조시킨다. 유연성의 맑은 암갈색 필름을 얻는데 이를 D.S.C 로 측정하면 유리전이온도는 200℃이었다.

1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠의 양을, 반을 제거하여 6.75g(0.015몰)의 4,4'-설폰일비스(p-페닐렌옥시)-디아닐린으로 대치하는 것을 제외하고, 실시예 13을 반복하면, 반응 혼합물로부터 투명의 중합체 생성물을 얻는다.

생성된 공중합(에스테르이미드)중합체를 NMP에 용해시킨 10중량%의 용액을 제조한 다음 이를 처리된 유리판에서 캐스트하고 0°-300℃의 오븐에서 건조시키면, 유연성의 맑은 암갈색 필름을 얻으며 이의 유리전이온도는 205℃이었다.

[실시예 15]

높은 토오크 교반기 탭 물 냉각조, 온도기와 질소 블랭킷으로 장치된 500mI의 3지 플라스크에 34.4g(0.1몰)의 1,4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠을 질소가스하에 103.2g의 NMP와 충전하고, 투명 용액을 얻을 때까지 교반을 계속한 다음, 냉각시켜 전체 조작시의 온도가 20-35℃에서 유지되도록 한다. 냉각된 용액에 32.59g의 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실 이무수물을 97.8g의NMP와 함께 예정 부분에 충전하여 질소가스하에 주어진 시간에 25% 고체 농도를 유지하도록 하고, 일정한 속도로 교반을 계속한다. 첨가를 35분에 끝낸후 반응물을 16시간동안 실온에서 교반하여 반응을 완성시킨다. 다음, 생성된 폴리아미드산을 질소 가스하에 압착여과하고 0-5℃의 폴리프로필렌 병에 저장한다.

20g의 폴리아미드산을 10g의DMAC와 혼합하고 이 용액을 처리된 유리판에 분산시킨 후 다음과 같은 온도와 시간으로 강제 공기 오븐에서 경화시킨다:

45분간 75℃

30분간100℃

1시간동안150℃

1시간동안200℃

30분동안300℃

여기서 열가소성, 유연성의 황색 폴리이미드를 얻는데 이의 유리전이온도는 275℃이었다.

[실시예 16]

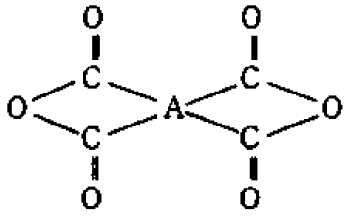
4-비스(p-아미노쿠밀)벤젠의 반을 22.5g의 4,4'-설페닐비스(p-페닐렌옥시)디아닐린으로 대치하는 것을 제외하고, 실시예 15의 방법을 반복한다. 동일한 방법으로 실시하면, 공중합이미드 중합체

필름이 생성되고 이는 D. M. C.에 의하여 유리전이온도를 273℃를 나타냈다.

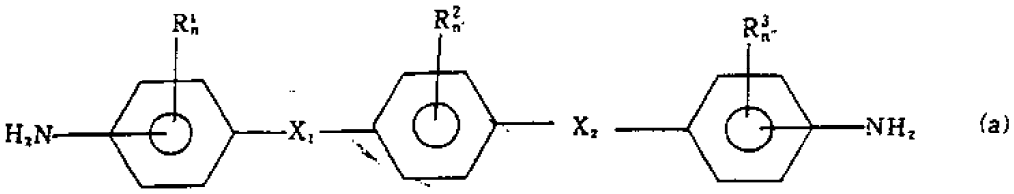
(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 다음식의 방향족 또는 지방족 테트라카르복실 이무수물과,



(b)다음시의 방향족 디아민을,



(상기 식에서 R^1, R^2와 R^3는 각각 수소, 할로겐 또는 하이드로카르빌고, n, n^1와 n^{11}는 각각 1-4정수이고, X_1과 X_2는 각각 1-30개의 탄원자를 갖는 분자형 또는 고리형 알킬렌이나, 선행, 분지형 또는 고리형 알켄일렌을 나타낸다.)

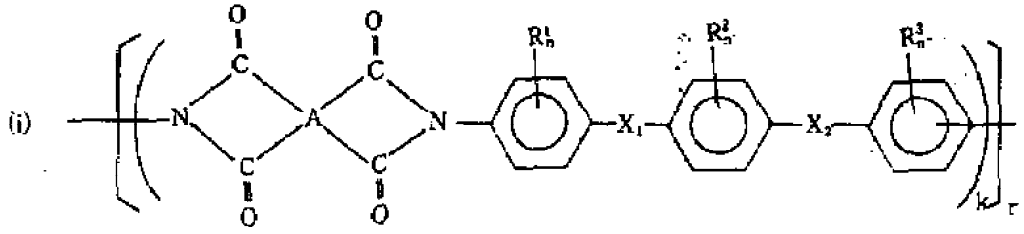
반응시킴을 특징으로 하는 상기

(a) 방향족 또는 지방족 테트라카르복실 이무수물과

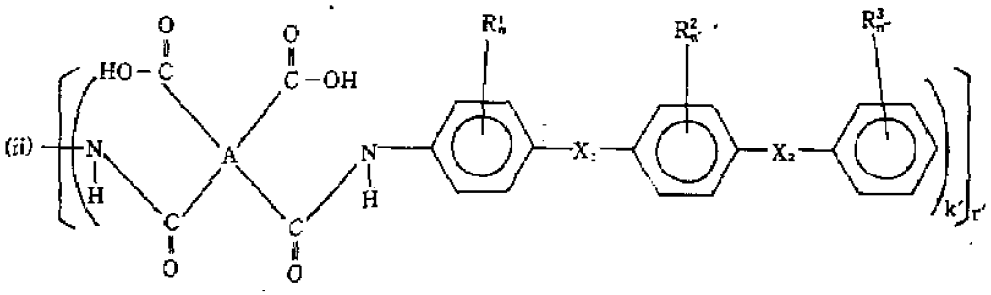
(b) 방향족 디아민의 반응생성물을 15-85몰 퍼센트를 함유하는 열가소성 폴리이미드, 폴리(아미드-이미드), 폴리(에스테르이미드) 또는 폴리아미드산의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 다음 일반식의 반복구조단위하는 함유하는 중합체를 형성시킴을 특징으로 하는 제조방법.



또는

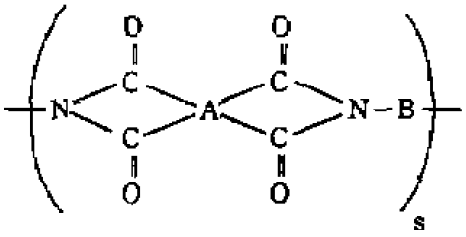


상기 식에서 K와 K'는 중합체에서 중합체 블록수를 나타내는 양의 정수이고, r과 r'는 중합체 사슬에서 반복수를 나타내는 1이상의 같거나 다른 정수를 나타낸다.

청구항 3

제1항에 있어서, 다음 일반식의 상호결합 구조단위를 90몰 퍼센트 함유하는 중합체를 형성시킴을 특

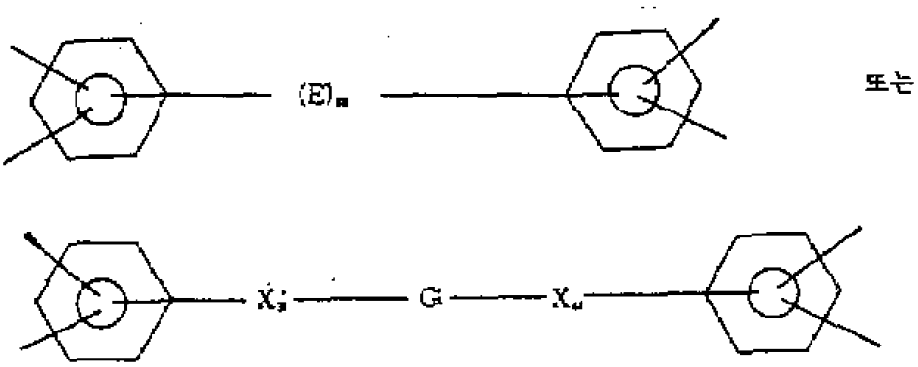
징으로 하는 제조방법.

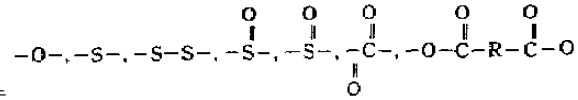


상기 식에서 B는 일반식 $H_2N-B-NH_2$(여기서 B는 2-20개의 탄원소자를 갖는 지방족 또는 시클로 지방족시, 6-20개의 탄소원자를 갖는 헤테로고리기, 4-500개의 탄소원자를 갖는 폴리옥시알킬렌기, 6-40개의 탄소원자를 갖는 방향족기이다)를 갖는 디아민에서 유도된 2가지이거나, 또는 비스(아미노기능)폴리실옥산 이나 이의 조합물에서 유도되고 ; S는 1이상의 정수이다.

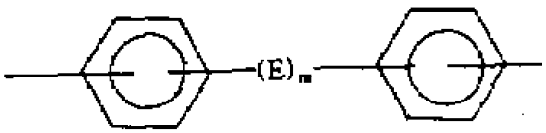
청구항 4

제1항에 있어서, A가 4가벤젠 또는 나프탈렌 핵이나 다음 일반식의 치환된 4가기임을 특징으로 하는 제조방법.





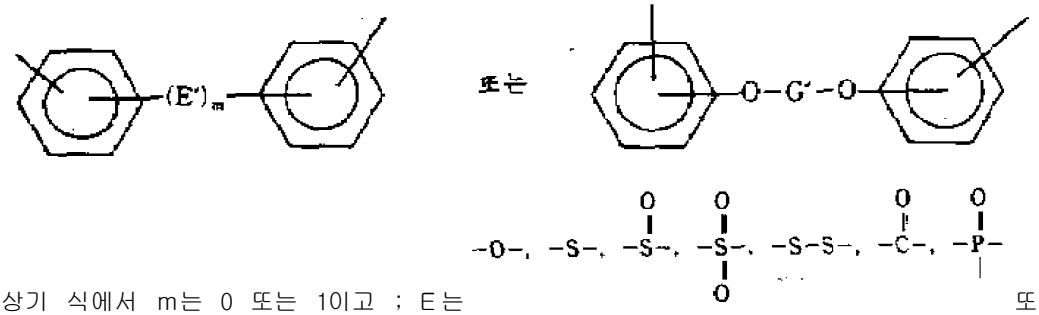
상기식에서 m는 0 도는 1이고 ; E는 (여기서 R은 1-30개의 탄원소자를 갖는 치환 또는 비치환 선형이나 분자형 알킬렌 또는 알릴렌이다), 또는 1-30개의 탄소원자를 갖는 치환이나 비치환 선형, 분지형 또는 고리형 알킬렌, 또는 2-30개의 탄소원자를 갖는 알킬일렌을 나타낸다 ; G는 페닐렌 또는 다음식의 치환 또는 비치환기이다 ;



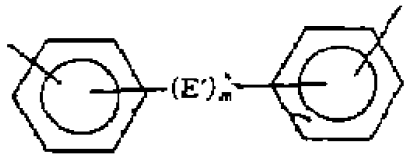
X_3와 X_4는 각각 -O-, -C-, -S-, -S-, -S-, -C-, -O- 또는 1-30개의 탄소원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬렌이나, 2-30개의 탄소원자를 갖는 알켄일렌이다.

청구항 5

제3항에 있어서, B가 치환 또는 비치환 페닐렌, 디페닐렌, 나프틸렌 또는 다음식의 기



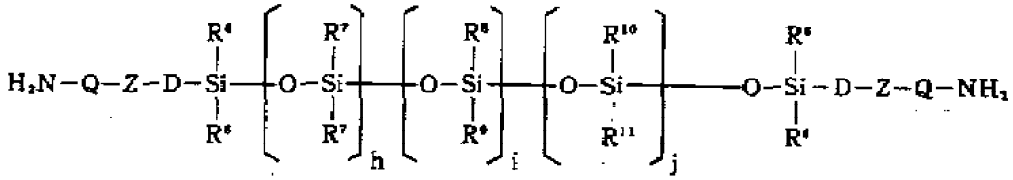
(상기 식에서 m는 0 또는 1이고 ; E는 또는 1-30개의 탄소원자를 갖는 치환이나 비치환 분지형 또는 선행 알킬렌이고 ; G'는 치환이나 비치환 페닐렌 또는 다음식의 기.



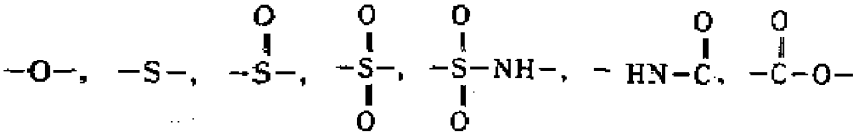
(여기서 E와 m은 상술한 바와 같다)임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, B가 다음 일반식의 비스(아미노)폴리실옥산의 잔기임을 특징으로 하는 제조방법.



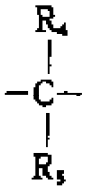
상기 식에서 Q는 치환 또는 비치환 방향족기이고, Z는



이고 ; D는 치환 도는 비치환 하이드로카르빌렌이고 ; R^6,R^7,R^8,R^9,R^{10}과 R^{11}은 각각 치환 또는 비치환 하이드로카르빌이고 ; h, i와 j는 각각 0-100의 값을 갖는다.

청구항 7

제1항에 있어서, X_1과 X_2가 각각 다음식의 2가기임을 특징으로 한는 제조방법.



상기 식에서 R^4와 R^5는 각각 수소, 1-12개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환 알킬, 2-12개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환 알켄일, 4-12개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬, 5-24개의 탄소원자를 갖는 치환이나 비치환 탄소고리 방향족 또는 헤테로고리 방향족기 나타내며, 그러나 R^4와 R^5는 둘다 수소를 나타내지 않을 때이다.

청구항 8

제7항에 있어서, R^4와 R^5는 각각 C_{1-8} 알킬, C_{2-8} 알켄일, 또는 C_{4-8} 시클로알킬임을특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 이 무수물(b)을 방향족 디아민(b)과 하나 또는 그 이상의 다른 디아민과 반응시키고, 방향족 디아민(b)이 사용된 디아민의 10몰%로 이루어짐을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 다음단계 ;

(i) 이 무수물(a)과 방향족 디아민(b)의 반응혼합물을 제조하고 용매에서 교반하고 ;

(ii) (a)와 (b) 사이의 환원반응에서 물을 생성시키고 ;

(iii) 증류에 의하여 물을 제거하고 ;

(iv) 물을 완전히 제거한후, 얻은 생성용액을 냉각시키고 원하는 중합체를 회수함을 특징으로 하는 제조방법.