

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C08G 73/02

C07D 307/90

(45) 공고일자 1989년07월28일

(11) 공고번호 89-002775

(21) 출원번호	특1982-0003279	(65) 공개번호	특1984-0000592
(22) 출원일자	1982년07월22일	(43) 공개일자	1984년02월25일
(30) 우선권주장	286,317 1981년07월24일 미국(US)		
(71) 출원인	휴우즈스 에어크라프트 캄파니	에이.하아가지안	
	미합중국 90045-0066 캘리포니아주 로스엔젤리스 피.오.박스 45066휴우즈 테라스 7200		

(72) 발명자 아브라함 엘.란디스

미합중국 캘리포니아주 노스리지시 캔디 아베뉴 10935 (우편번호 91326)

(74) 대리인 이세진, 장수길

심사관 : 김능균 (책자공보 제1617호)**(54) 이소이미드기를 함유하는 올리고머 및 그 제조방법****요약**

내용 없음.

명세서

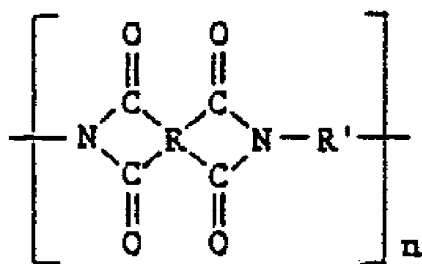
[발명의 명칭]

이소이미드기를 함유하는 올리고머 및 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 올리고머 특히 적어도 1개의 이소이미드기 및 부가 중합에 의해 올리고머를 경화시킬 수 있는 기능기들을 함유하는 비교적 저분자량의 올리고머류에 관한 것이다.

폴리이미드로 형성된 중합체들은 이 기술 분야에 공지되어 있다. 미합중국 특허 제3,179,634호에 기재되어 있는 바와 같이, 폴리이미드류는 하기 일반식으로 표시되는 반복 단위를 갖는 것을 특징으로 한다.



상기 일반식에서, R는 4가 방향족기이고, R'은 2가 아릴기이다.

이와같은 중합체들은 높은 인장 강도, 양호한 전기적 성질 및 열과 수분에 대해 양호한 안전성을 갖는 필름, 섬유 등을 성형하는데 유용한 것으로 알려져 있다.

상기 형태의 폴리이미드 중합체에 대한 주요 결점들중의 하나는 이 중합체의 제조 방법에서 발생한다. 일반적으로, 이들 중합체는 디아민을 이무수물과 반응시켜서 대응하는 폴리아미드산(polyamic acid)를 생성하고, 이어서 이 폴리아미드산을 가열함으로써 대응하는 폴리이미드로 전환시키는 축합 반응에 의해서 제조된다. 당 분야의 숙련된 자들이 알 수있는 바와같이, 이 축합 반응은 성형 작업을 하는 동안 유리되어 성형 제품에 공극 및 기타 결함들을 생기게 할 수 있는 수증기의 방출을 수반한다.

상기 특허에 기재된 형태의 폴리이미드 중합체에 대한 실질적인 개량은 미합중국 특허 제3,864,309호 동 제3,845,018호, 동 제3,897,349호 및 동 제3,928,450호에 기재된 바와 같이 성취되었으며, 이들 특허를 본 명세서에 참고로 기재한다. 상기 특허들의 명세서에 기재된 바와 같이, 이들 특허에 기재된 형태의 폴리이미드 올리고머의 결점들, 특히 폴리이미드 올리고머의 말단기가 부가 중합반응을 수행할 수 있는 아세틸렌기일 경우 성형하는 동안 유리된 수증기가 공극을 생기게 하는 경향을 완전히 제거하거나, 또는 실질적으로 방지할 수 있음이 발견되었다. 상기 특허들의 명세서에 기재된

바와 같이, 말단기가 아세틸렌기인 폴리이미드 올리고머는 촉매의 존재 여부에 관계없이 중합되어서 공극 함유량이 극히 작고 높은 열안정성 및 구조적으로 높은 강도를 나타내는 중합체를 형성할 수 있다.

상기 특허들에 기재된 올리고가 당 기술 분야에 큰 발전을 가져온 반면에, 이들 올리고머는 비교적 용점이 높고 통상의 랙커 용매 중에서 낮은 용해도를 갖는 경향이 있다. 그리하여, 고온 처리가 요구되는 경우에, 이와 같은 올리고머는 여러가지 응용, 특히 중합체를 사용하여 큰 표면적의 라미네이트를 형성하는 경우 너무 신속하게 경화되어 사용할 수 없다.

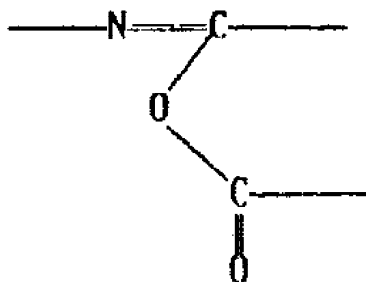
본 발명자는 아미드 관능기들의 적어도 일부를 대응하는 이소이미드 관능기로 치환시킴으로써 상기 결점들을 방지하거나 또는 실질적으로 최소화할 수 있음을 발견하였다. 이소이미드기의 존재로 인해 통상의 용매중에서 상기 올리고머의 용해도는 예측할 수 없을 정도로 개선되며, 그 결과 매우 놀라운게도, 이 올리고머의 용점이 상당히 저하되었다. 그리하여, 본 발명의 실시예에 의해 이소이미드기를 함유하는 올리고머는 매우 다양한 통상의 용매를 사용하여 더욱 조절된 속도로 경화되어 대응하는 이미드 올리고머에서 유도된 것들과 본질적으로 동일한 성질 및 특성들을 갖는 경화된 중합체를 생성할 수 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 통상적인 용매 중에서 양호한 용해도를 갖는 무공극 복합 구조를 제조하는데 사용할 수 있는 올리고머를 제공하는 것이다.

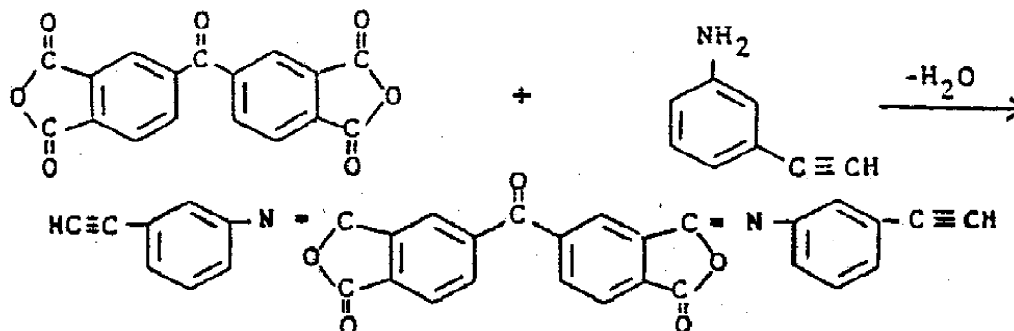
본 발명의 다른 목적은 부가 중합에 의해 비교적 낮은 용점을 가짐으로써 조절된 방식으로 경화될 수 있는 무공극 복합 구조를 제조할 수 있는 올리고머를 제공하는 것이다.

본 발명의 개념은 적어도 1개의 이소이미드기와 부가중합을 행할 수 있는 적어도 2개의 말단기를 함유하는 올리고머 단독 또는 이 올리고머와 코모노머와의 혼합에 있다. 상기한 바와 같이, 이소이미드기의 존재로 인해, 동일 반응물질로부터 제조된 이미드 관능기를 함유하는 올리고머와 비교했을 때, 올리고머의 용점이 강하되고 통상적인 용매에 대한 용해도가 증가하게 된다.

본 발명의 올리고머는 그의 가장 간단한 형태로서, 유리 카르복실산 폴리무수물과 부가 중합 반응을 행할 수 있는 관능기를 함유하는 모노-아민 화합물과의 반응에 의해서 제조된다. 따라서, 폴리무수물과 아민을 반응시켜 대응하는 폴리아미드산을 생성하고, 이어서 폴리아미드산을 탈수제와 작용시켜 폴리아미드산을 하기 구조를 갖는 적어도 1개의 이소이미드기를 함유하는 올리고머로 전환시킨다.



예를 들어 벤조페논테트라카르복실산 이무수물과 3-아미노페닐아세틸렌을 사용하면, 이 반응은 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.



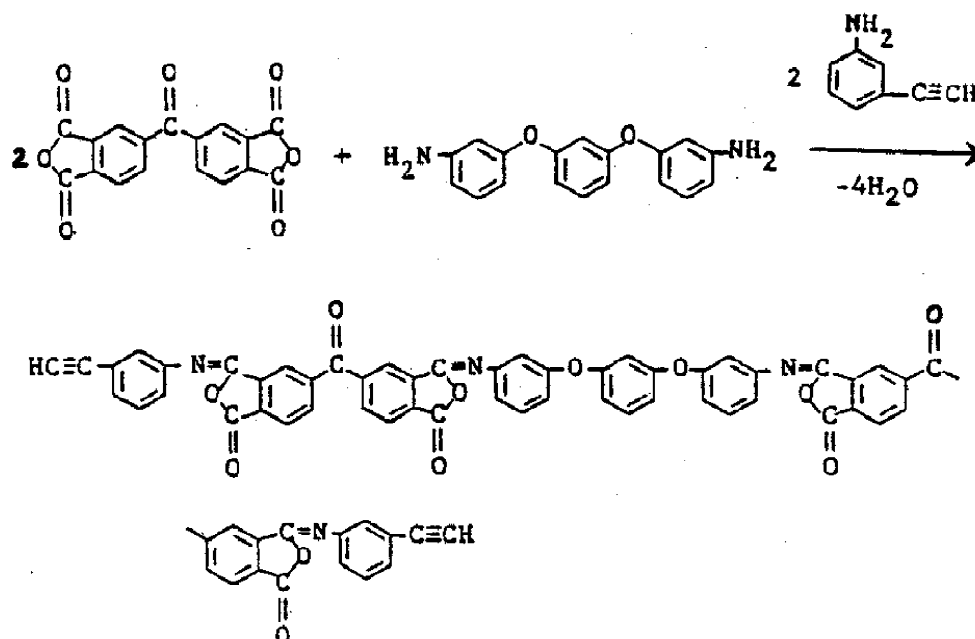
상기 반응식에서 알 수 있는 바와 같이, 생성된 올리고머는 이소이미드기나 이미드기가 형성될 수 있는 두 위치 모두에 이소이미드기를 함유한다. 그러나, 당 분야의 숙련된 자들은 이소이미드기가 형성될 수 있는 모든 위치에서 이소이미드기가 형성되어야 할 필요는 없으며, 올리고머 중에 존재하는 이소이미드기의 수는, 이소이미드기를 전혀 가지고 있지 않은 동일한 올리고머, 즉 대응하는 이미드 올리고머와 비교했을 때, 올리고머의 용점을 감소시키고 통상의 용매 중에서 용해도를 증가시키기 위해 충분하면 그것으로 충분하다는 것을 이해해야 한다.

따라서, 상기 형태의 올리고머는 촉매의 사용 여부에 관계없이 미합중국 특허 제3,845,018호 및 동 제3,879,349호에 기재된 방법에 따라 단일 중합시킬 수 있다. 통상적인 용매 중에서 보다 큰 용해도 및 강화된 용점은, 이미드기만을 함유하는 반응물로부터 제조된 대응하는 올리고머에 비해 올리고머를 조절된 방식으로 더욱 서서히 경화시킬 수 있는, 올리고머의 성형성에 있어서 중요한 잇점을 제공한다.

본 발명의 다른 실시 방법에 의하면, 폴리무수물과 반응시키기 위해 모노머와 반응시키기 전에 또는

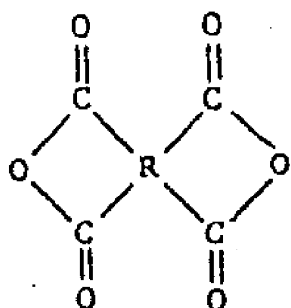
모노머와 동시에 반향족을 폴리아민을 사용할 수 있다. 본 발명의 실시 방법에서, 폴리아민은 2개 이상의 무수물기들을 서로 결합시키는 작용을 하며, 생성된 구조는 말단기로서 부가중합 반응을 행할 수 있는 관능기로 치환된 모노-아민을 함유한다.

다시 예를 들면, 벤조페논테트라카르복실산 이무수물 및 3-아미노페닐아세틸렌 1,3-디-(3-아미노페닐)벤젠을 사용할 경우, 상기 후자의 개념은 다음과 같은 반응식으로 설명될 수 있다.



구조식으로 나타낸 상기 생성물에 있어서, 이소이미드기나 이미드기가 형성될 수 있는 가능한 위치는 모두 임의로 이소이미드 형태로 나타냈다. 그러나, 실제로 있어서 이소이미드기는 이미드기와 함께 형성되며, 올리고머 구조전체에 걸쳐서 무질서하게 띄엄띄엄 배치된다. 상기 구조에 있는 이들 이소이미드기의 위치는 특히 중요하지 않으며, 중요한 것은 이소이미드기가 올리고머의 용점을 감소시키고, 통상의 용매 중에는 이들의 용해도를 증가시키기에 충분한 수로써 올리고머 중에 존재해야 한다는 점이다. 일반적으로, 이소이미드기나 이미드기가 존재할 수 있는 위치의 적어도 30%에 이소이미드기가 존재하면 충분하다.

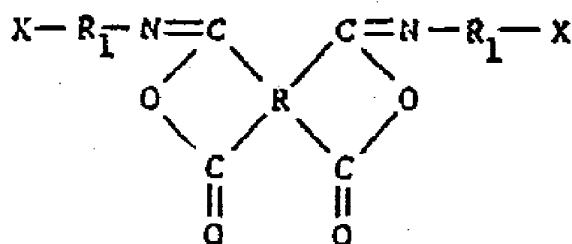
본 발명의 적합한 실시예에 의하면, 하기 일반식



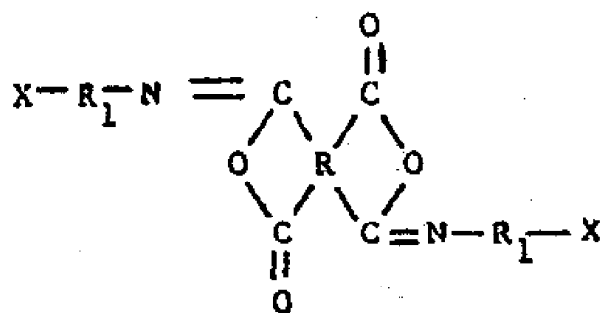
(식 중, R은 탄소 원자수 2 내지 27의 4가 유기임)의 카르복실산 이무수물을 일반식 H_2N-R_1-X (여기에서, R_1 은 탄소원자수 1내지 20의 2가 유기기이며, X는 그자체로서 또는 코모노머와 함께 부가 중합 반응을 수행할 수 있는 관능기임)의 관능성 모노-아민과 반응시켜서 대응하는 폴리아미드산을 형성한다. 이어서, 생성된 폴리아미드산을 바람직하기로는 탈수제를 사용하여 탈수시켜서 이소이미드기 및 (또는) 이소이미드-이미드기를 함유하는 대응하는 올리고머를 형성한다.

생성된 올리고머는 다음 2가지 위치 이성질체, 즉 시스 이성질체와 대응하는 트랜스 이성질체 중 어느 한가지 형태일 수 있다.

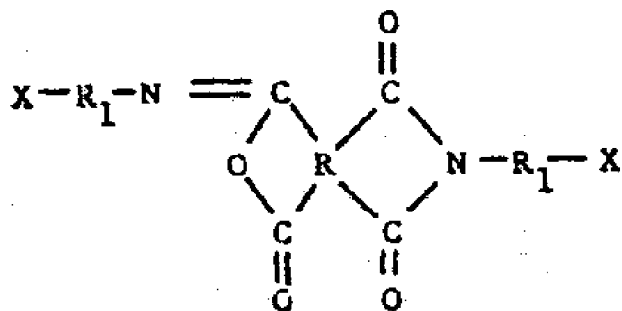
시스 이성질체



트랜스 이성질체

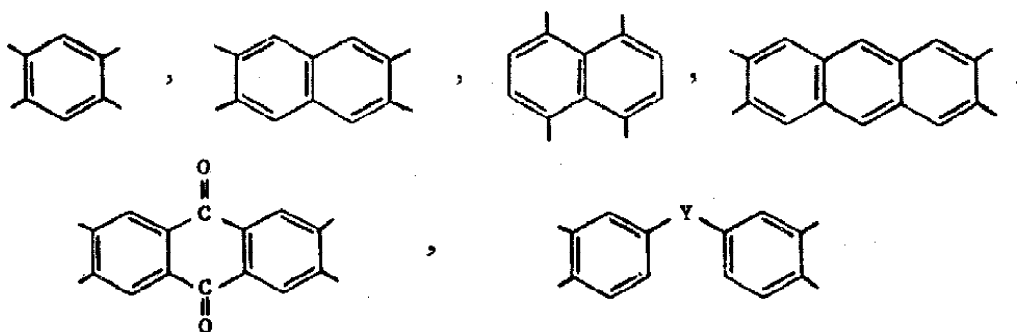


실제로, 이 올리고머는 흔히 다음 구조를 갖는 이소이미드기와 이미드기를 함유하는 소량의 올리고머와 함께 상기 2개의 이성질체들의 혼합물로 얻어진다.

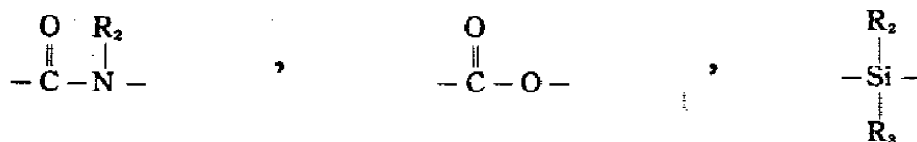


그외에, 반응 생성물은 또한 소량의 대응하는 다이이미드기 함유 올리고머를 함유할 수 있다.

카르복실산 이무수물은 R기가 탄소 원자수 6내지 18개의 아릴기인 화합물이 바람직하다. 이와 같은 것들의 대표적인 예는 다음과 같다.



상기 식에서, Y는 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$, $(\text{CH}_2)_x$ -(여기서 x는 1내지 5의 정수임), —O— , —S— , $\text{—SO}_2\text{—}$, $\text{—C(CF}_3)_2\text{—}$ (여기서, x는 앞에서 정의한 바와 같음) 및 다음과 같은 기이다.



(여기서, R₂와 R₃는 페닐기 및 이들의 치환된 유도체와 같은 아릴기 또한 탄소 원자수 1내지 5의 알킬기임)

이와같은 이무수물들은 당 분야의 숙련된 자들에게 알려져 있으며, 미합중국 특허 제3,261,811호 및 동 제3,345,342호에 기재되어 있다. 이와같은 무수물들의 대표적인 것들은 다음과 같다.

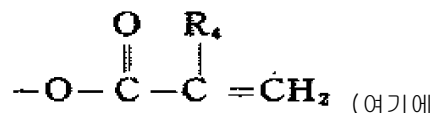
피로멜리트산 무수물, 3,4,3',4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-디페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 비스(2,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 2,6-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물, 페난트렌-1,8,9,10-테트라카르복실산 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로이소프로필리덴 이무수물,

2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 이무수물.

상기한 것들 외에 헤테로시클릭 고리, 예를들면 S-헤테로 사이클, O-헤테로사이클, N-헤테로사이클 및 이들이 혼합된 것을 포함하는 기타 이무수물도 또한 사용될 수 있다. 예를 들면, 피라진-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물 또는 티오펜-2,3,4,5-테트라카르복실산 이무수물도 또한 사용될 수 있다.

이무수물과 반응하는 모노아민으로서는 부가 중합 반응을 수행할 수 있는 관능기로 치환된 것을 사용하여야 한다. 이와 같은 관능기는 당 분야의 숙련된 자들에게 잘 알려져 있다. 일반적으로, 이 관능기는 탄소 탄소불포화기, 통상적으로 에틸렌성 불포화기 또는 아세틸렌성 불포화기를 함유하는 것이며, 이 관능기로서, 미합중국 특허 제3,864,309호에 기재된 바와 같이, 테레프타로니트릴 -N,N'-디옥시드와 반응함으로써 공중합될 수 있는 시아노기를 또한 사용할 수 있다.

모노-아민은 식 H_2N-R_1-X 로 표시되는 것이 바람직하다. 이 식에서, R_1 은 탄소 원자수 1내지 20의 2가



유기기이고, X는 관능기이다. X는 $C\equiv CH$, $CH=CH_2$, CN 또는

서 R_4 는 H 또는 CH_3 임)로 구성되는 군중에서 선택하는 것이 바람직하다.

적합한 아민의 대표적인 예로서는 알릴아민, 프로파르길아민, 3-아미노페닐 아세틸렌, 3-(3-아미노페녹시)페닐 아세틸렌, 3-아미노스티렌, 3-아미노-4-브로모스티렌, 3-아미노벤조니트릴, 4-아미노페닐 아크릴레이트, 3-아미노벤질 메타크릴레이트, 4-아미노벤질 메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

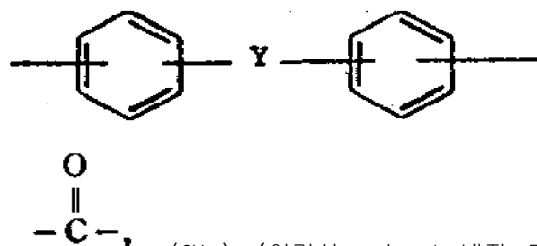
상기한 바와 같이, 이무수물과 모노아민 사이의 반응을 수행하는데에는 이소이미드류를 제조하기 위해 전형적으로 사용되는 통상적인 반응조건(예컨대, 미합중국 특허 제3,345,342호에 기재된 조건)이 이용될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 실시 방법에 의해 수행되는 반응은 이무수물 1몰당 모노아민을 적어도 1몰 사용한다. 보다 많은 양의 모나민을 사용할 수도 있지만, 모노아민은 이무수물 1몰당 약 1.2 내지 2.5몰 범위의 몰비로 이무수물과 반응시키는 것이 적합하다. 이 반응에는 기타 불활성 또는 반응성이 있는 용매가 사용될 수도 있지만, 지방족 에테르 용매와 같은 용매존재하에서 행하는 것이 바람직하다.

상기 반응을 수행하는 온도는 중요하지 않으나, 이 온도는 사용되는 이무수물과 사용되는 특정 아민의 성질에 어느 정도 의존한다. 가장 좋은 결과는 통상 반응 온도를 100°C 이하로 유지시켰을 때 얻어진다. 이보다 더 높은 온도에서는 아미드산이 대응하는 이미드로 고리화될 수 있다.

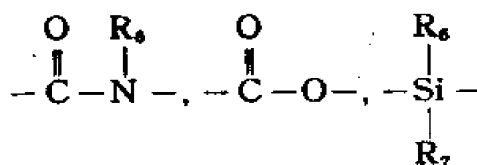
반응이 완결된 후, 생성물은 탈수제를 사용했을때 대응하는 이소이미드류로 전환될 수 있는 폴리아미드산 형태로 존재한다. 이와 같은 탈수제와 이들의 이소이미드류를 제조하는데 있어서의 용도는 당 분야의 숙련된 자들에게 잘 알려져 있으며, 또 미합중국 특허 제3,361,811호에 기재되어 있다. 본 발명을 실시하는데 바람직하게 사용되는 탈수제는 트리플루오로아세트산 무수물이다. 기타 탈수제로는 N,N-이치환 카르보닐 디이미드류, 예를들면, N,N-디메틸 아세트아미드와 케텐중에 용해시킨 N,N-디클로헥실 카르보디이미드를 들 수 있다. 일반적으로, 탈수 반응은 비교적 낮은 온도, 보통 60°C 이하에서 행하는 것이 바람직하다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 다른 실시 방법에서는 이무수물과 방향족 폴리아민을 반응시키며, 이 방향족 폴리아민은 모노아민과 반응시키기 전에 사용하는 것이 바람직하다. 폴리아민, 바람직하기로는, 디아민은 2몰 이상의 이무수물과 결합해서 모노아민과 반응할 수 있는 말단 무수물 기들을 유리시킨다. 일반적으로, 이무수물 1몰당 적어도 1몰의 폴리아민을 사용하여, 이무수물 1몰당 적어도 1몰의 모노아민을 사용한다.

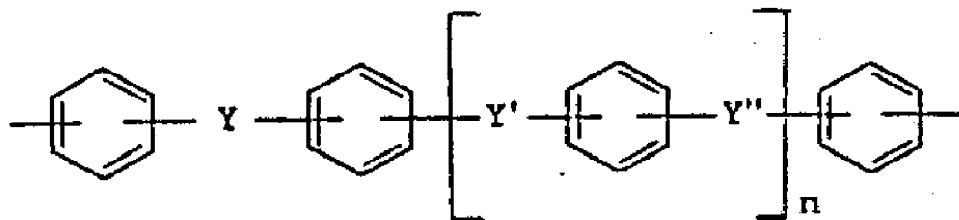
디아민은, 식 $H_2N-R_5-NH_2$ (여기서, R_5 는 2가 방향족기로서, 6내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직함)로 표시되는 화합물이 바람직하다. 아릴렌기, 아릴렌에테르기 및 아릴렌 티오에테르기가 바람직하다. 이와 같은 기들의 대표적인 예로서는 페닐렌기 또는 나프탈렌기와 하기 식의 기를 들 수 있다.



상기 식에서, Y는 $-(CH_2)_x-$ (여기서, x는 1 내지 5의 정수임), $-O-$, $-S-$, $-SO_2-(CF_2)_x-$,



$-C(CF_3)_2-$, (여기서, x는 앞서 정의한 바와 같음) 및 여기서, R_6 및 R_7 은 페닐기 및 이들의 치환된 유도체와 같은 아릴기 또는 탄소 원자수 1내지 5의 알킬기임)이다.



그와에, R_5 는 또한 하기 일반식의 기가 될 수 있다.

상기 식에서, Y, Y' 및 Y''는 서로 동일하거나 상이한 것으로서, 앞에서 정의한 Y와 동일한 기 중에서 선택된다.

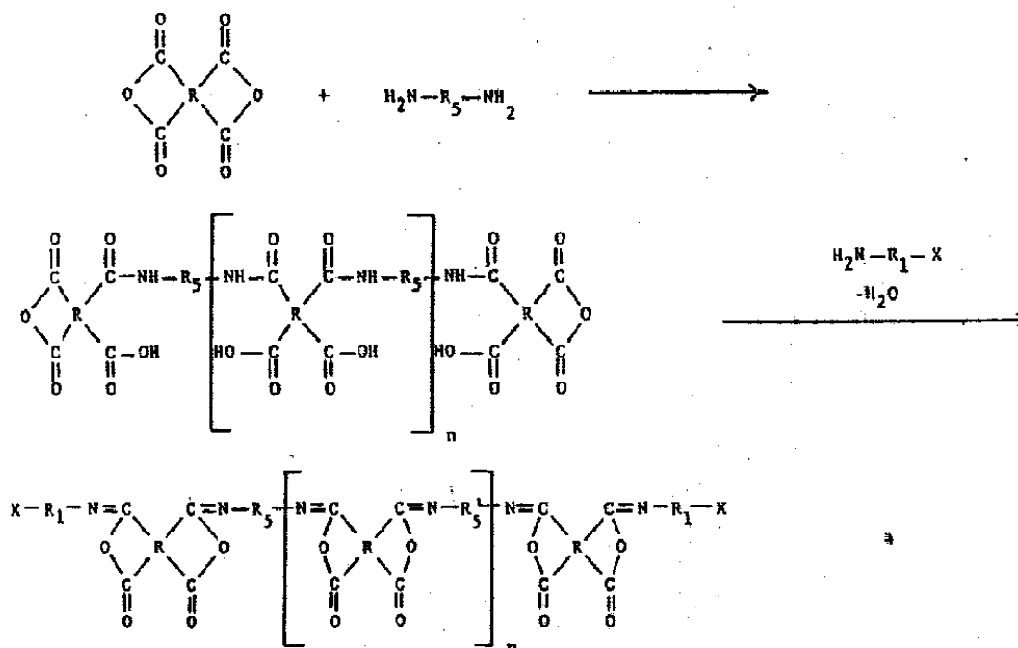
당 분야의 숙련된 자들이 알 수 있는 바와 같이, R_5 기의 일부가 되는 상기 아릴기는 또한 1개 이상의 할로겐 원자, 저급알킬기 및(또는)저급 알콕시기로 치환될 수 있다.

이와 같은 디아민류는 당 분야의 숙련된 자들에게 공지되어 있으며, 미합중국 특허 제3,261,811호 및 동 제3,345,342호에 구체적으로 기재되어 있다. 이 아민의 대표적인 예는 다음과 같다.

메타-페닐렌디아민, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 4,4'-디아미노디페닐 메탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐 솔폰, 3,3'-디아미노디페닐 솔폰, 2,6-디아미노피리딘, 비스-(4-아미노페닐)디에틸실란, 비스-(3-아미노페닐)에틸 포스핀 옥사이드, 1,3-디(3-아미노페녹시)벤젠, 2,2-디(3-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-디(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판.

본 발명을 이론적으로 한정시키지 않고, 디아민은 무수물과 반응하여 모노아민과 반응할 수 있는 유리 산무수물기를 갖는 대응하는 폴리아미드산을 형성하는 것으로 사료된다. 일반적으로, 카르복실산 이무수물은 가능한 한 순수한 것이 좋으며, 특히 대응하는 카르복실산이 없는 것이 좋다. 본 발명을 이론적으로 한정시키지 않고, 이무수물 중의 카르복실산 불순물들은 이소이미드기들을 대응하는 이미드기로의 전환을 촉매화하는 아민염의 생성을 초래하는 것으로 사료된다. 아무수물과 디아민 사이의 반응이 완결된 후, 유리 말단 산 무수물기들과 반응시키기 위한 모노아민을 도입하여 말단이 모노아민으로 블로킹된 올리고머를 형성하는 것이 일반적으로 바람직하다. 이어서, 이 반응 생성물을 탈수시켜서 폴리아미드산을 대응하는 이소이미드로 전환시킨다.

본 발명을 이론적으로 한정시키지 않고, 위의 전체적인 반응은 다음과 같이 도시적으로 설명할 수 있다.



상기 반응식에 나타난 바와 같이, 이무수물들은 먼저 디아민과 반응물의 비율에 의존하여 반응에 참여하는 디아민과 반응물의 비율에 의존하여 반응에 참여하는 디아민의 몰 수로 반응하여 대응하는 폴리아미드산을 형성한다. 이 반응식에서, n은 반응물의 비율에 따라 0 또는 1 내지 약 15 또는 그 이상의 정수이다. 이 변수는 일반적으로 올리고머의 중합도를 가리키는 것으로서, 통상 DP로 나타낸다. n이 0일 경우, 이 올리고머는 이무수물 각 2몰에 대해 1몰의 디아민을 함유하게 되며, 따라서 중합도는 1이 된다. n이 1일 경우, 이무수물 각 3몰에 대해 2몰의 디아민이 존재하므로, 중합도는 2가 된다.

당 분야의 숙련된 자들이 알 수 있는 비율을 조절함으로써 조절할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이 반응은 항상 혼합물을 형성하는 경향이 있다. 예를 들면, DP가 1(n=0)인 상기 형태의 올리고머를 제조함에 있어서, 1의 DP를 제공하는데 필요한 이상적인 반응물의 비율은 1몰의 디아민과 2몰의 이무수물 및 2몰의 모노아민과 반응을 필요로 한다. 이와 같은 비율을 사용할 경우, 생성된 반응물은 DP

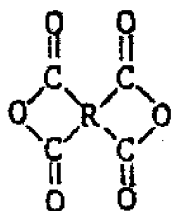
가 1인 생성물을 우세하게 함유하지만, 작은 비율로 DP가 2,3,4등인 올리고머 및 이무수물 1몰과 모노아민 2몰의(결국 디아민을 전혀 함유하지 않는)반응에 의해 생성된 올리고머를 소량 함유하게 된다.

일반적으로, DP가 1인 올리고머를 제조하는 것이 바람직한 경우, 반응물들은 디아민 0.5 내지 1.5몰, 이무수물 1.5 내지 2.5몰 및 모노아민 1.5 내지 2.5몰의 몰비로 사용한다. DP가 2인 올리고머가 요구되는 경우, 몰비는 디아민 1.5 내지 2.5몰, 이무수물 2.5 내지 3.5몰 및 모노아민 1.5 내지 2.5몰이다. 마찬가지로, DP가 3인 올리고머가 요구되는 경우, 몰비는 디아민 약 2.5 내지 3.5몰, 이무수물 3.5 내지 4.5몰 및 모노아민 1.5 내지 2.5몰이다.

당 분야의 숙련된 자들이알수 있는 바와 같이, 상기 구조는 이소이미드 또는 이미드가 형성될 수 있는 모든 위치를 이소이미드기로 나타낸 이상적 구조이다. 상기한 바와 같이, 이와 같은 이상적인 반응 생성물은, 불가능한 것은 아니지만, 얻기가 어려운데, 그 이유는 아미드가 이소이미드기와 함께 형성되는 경향이 있기 때문이다. 물론, 시스 및 트란스 이성질체 모두와 이들의 혼합물을 생성하는 경향도 또한 있다. 그러나, 본 발명을 실시함에 있어서 이소이미드기가 형성되는 위치는 중요하지 않으며, 중요한 것은 이소이미드기가 충분한 수로 존재해야만 생성되는 올리고머 용점이 감소되고, 디알킬 케톤, 테트라히드로푸란과 같은 통상의 래커 용매 중에서 이들의 용해도를 증가시킬 수 있다는 점이다. 이러한 결과를 얻는데 필요한 이소이미드기의 비율은 올리고머의 제조에 사용된 반응물의 성질에 따라 다소 변하지만, 적어도 30%의 이소이미드기가 생성되면 올리고머의 용점이 감소되고, 용해도가 증가한다는 것이 밝혀졌다.

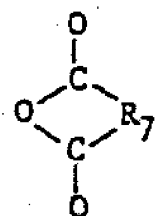
이 실시예에 의하면, 바람직한 올리고머는 이무수물 (예, 3,4,3',4'-벤조페놀테트라카르복실산 이무수물), 아민-말단 아릴 폴리에테르 및 아미노페닐아세틸렌 모노아민으로부터 제조된다.

본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 중합가능한 관능기를 함유하는 엔드-캐핑(end-capping)기가 또한 무수물기를 함유하는 반응물질로 사용할 수 있으며, 이와 같은 물질을 사용하는 것이 종종 바람직하다. 본 발명의 이 실시예에 의하면, 하기 일반식



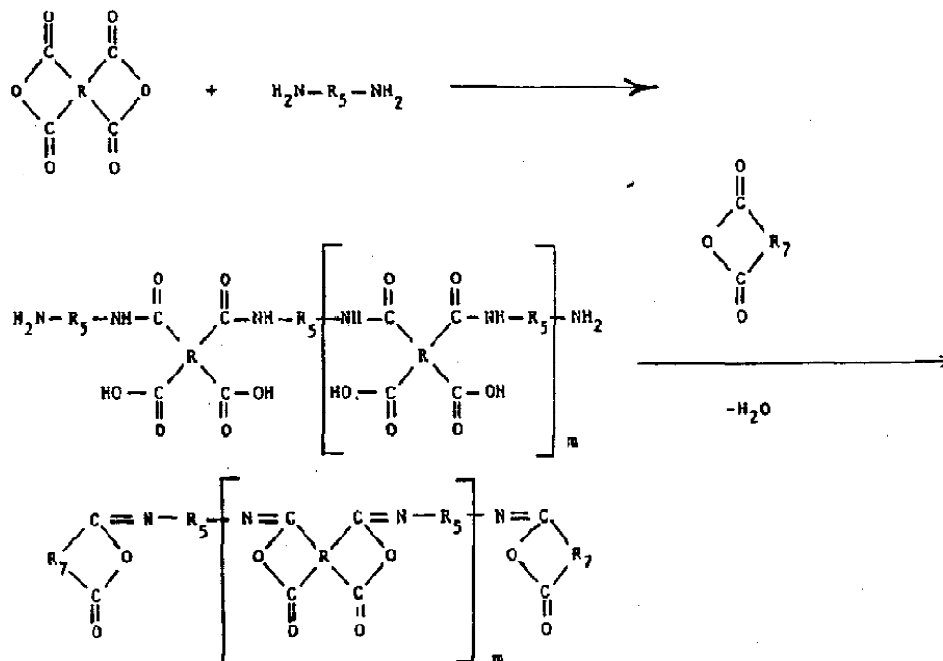
으로 표시되는 이무수물을 일반식 $H_2-N-R_5-NH_2$ (여기에서, R_5 는 탄소 원자수 2 내지 30의 2가

유기기임)의 디아민과 반응시켜 아민-말단 폴리아미드산을 형성하고, 이어서 이 폴리아미드산을 하기 일반식



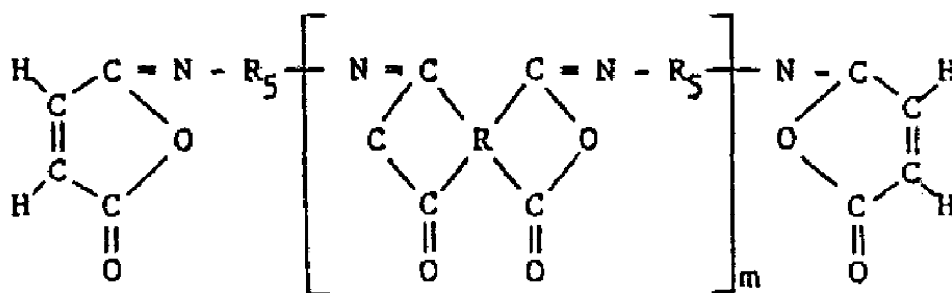
(여기에서, R_7 은 알케닐렌기를 함유하는 기 또한 상기한 바와 같이 부가 중합 반응을 수행할 수 있는 관능기로 치환된 3가 아릴기, 바람직하히로는 아릴기임)의 무수물과 반응시킨다.

이어서, 생성물을 탈수시켜서 아미드산의 적어도 일부를 이소이미드기로 전환시킨다. 이 개념은 본 발명을 특정 이론에 한정시킴이 없이, 다음과 같은 반응식으로 설명할 수 있다.

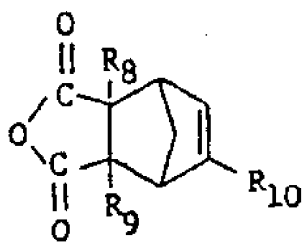


이 반응식에서, m은 중합도(m=1은 DP가 1임을 표시함)를 표시하며, 반응물의 비율에 따라 m은 1 내지 15 또는 그 이상이 될 수 있다. 상기 반응식과 마찬가지로, 이 반응식에 나타난 생성물도 이미드기 또는 이소이미드기가 형성될 수 있는 부위 모두가 이소이미드기 형태를 취한 이상적인 형태로 나타났다. 실제로, 이 기들 중의 일부는 이미드 형태로 존재한다. 관능성 무수물로서, 다음과 같은 다양한 일무수물이 사용될 수 있다.

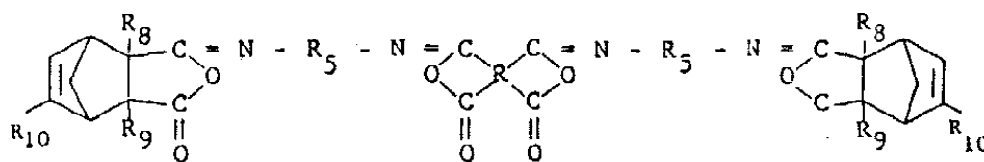
4-에틸닐-프탈산 무수물, 4-비닐-프탈산 무수물, 4-시아노-프탈산 무수물, 말레산 무수물, 비스클로[2,2,1]헵트-2-엔-5,6-디카르복실산 무수물, 말레산 무수물을 사용하면 다음과 같은 이상적인 구조



를 갖는 올리고머가 생성되며, 하기 일반식



(식중, R₈, R₉ 및 R₁₀은 각각 H 또는 저급 알킬기임)의 비스클로헵텐 무수물을 사용하면 하기와 같은 이상적인 구조를 얻는다.



본 발명의 올리고머는 미합중국 특허 제3,864,309호, 동 제 3,845,018호, 동 제 3,879,349호 및 동 제 3,928,450호에 기재된 것과 동일한 방법으로 사용되어 고강도 및 고온 특성을 갖고, 공극이 적은 경화 수지를 제조할 수 있다. 본 발명을 이론적으로 한정하지 않고, 본 발명의 올리고머 중에 존재하는 이소이미드기는 경화시키는 동안 고안으로 처리할 경우 대응하는 이미드로 전환되는 것으로 사료된다. 따라서, 본 발명의 올리고머로부터 제조된 경화된 수지의 성질 및 물리적 특성들은 선행 특

허에 기재된 것과 실제로 동일하다. 이하, 본 발명에 의한 올리고머의 제조 및 이 올리고머를 경화된 수지 형태로 사용하는 방법을 하기 기재한 실시예에 의해서 더욱 구체적으로 설명한다.

[실시예 1]

이 실시예는 모노아민과 이무수물로부터 비스-이소이미드를 제조하는 방법을 설명한 것이다. 60-65℃의 테트라히드로푸란 250ml 중의 벤조페논 테트라카르복실산 이무수물 15.0g(0.0466몰)을 3-아미노 페닐아세틸렌 10.9g(0.0932몰)과 1시간 동안 반응시켰다. 이 용액을 냉각시키고, 10°-18℃로 유지시킨 트리플루오로 아세트산 무수물 60g으로 처리하였다. 이 반응 혼합물을 20°-25℃에서 18시간 동안 유지시키고, 핵산 중에서 침전시켜 비스-이소이미드를 회수하고, 이어서 진공 중에서 건조시켰다. 적외선 분광광도법으로 측정한 결과, 비스-이소이미드는 주로 이소이미드(약 90%)이고, 나머지는 이미드이었다. 생성물 17g을 단리시켰으며, 그 융점은 115°-120℃이었다.

[실시예 2]

이 실시예에는 중합도가 1인 아세틸렌-말단 이소이미드 올리고머의 제조 방법을 설명한 것이다. 1리터용 둥근바닥 3구 플라스크에 가열 맨틀, 트루-보어(Tru-bore)교반기, 환류 냉각기, 온도계 및 첨가 깔때기를 장치했다. 건조관을 장치해서 환류 냉각기의 상부가 대기 수분과 접촉하는 것을 예방하였다.

이 플라스크에 벤조페논테트라카르복실산 이무수물 30g(0.0932몰) 및 건조테트라히드로푸란 300ml를 채웠다. 이 용액을 온화하게 가열 환류시키고, 여기에 건조 테트라히드로푸란 125ml중에 용해시킨 1,3-디(3-아미노페녹시)벤젠 13.9g(0.047몰)의 용액을 30-40분간에 걸쳐서 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 30분 동안 더 교반시킨후, 건조 테트라히드로푸란 30ml 중에 용해시킨 3-아미노페닐아세틸렌 10.9g(0.0932몰)의 용액을 첨가 하였다. 첨가후, 용액을 30분 동안 더 온화하게 가열환류시킨 다음, 실온으로 냉각시키고, 방울을 사용하여 온도를 실온으로 유지시키면서 트리플루오로아세트산 무수물 110g을 첨가하였다. 반응 혼합물을 약 18시간 동안 실온으로 유지시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 핵산 2300ml중에 부어서 올리고머를 석출시키고, 이 올리고머를 새로운 핵산으로 세척했다. 생성물을 수 시간 동안 85℃의 회전 필름 증발기중에서 건조시켰다. 밝은 황색의 올리고머가 얻어졌으며, 그 중량은 52g이었다. 생성물은 1805cm⁻¹에서 이소이미드기의 적외선 흡수 특성을 나타냈고, 1780cm⁻¹에서는 극소량의 이미드기의 적외선 흡수 특성을 나타냈다. 이 올리고머의 융점은 150°-155℃이었다.

[실시예 3]

이 실시예에는 중합도가 3인 올리고머의 제조 방법을 설명한 것이다. 70℃의 디옥산 700ml중에 용해시킨 벤조페논테트라카르복실산 이무수물 71.4g(0.2217몰)의 용액에 디옥산 400ml중에 용해시킨 1, 3-디(3-아미노페녹시)벤젠 48.5g(0.1661몰)의 용액을 1시간에 걸쳐서 첨가하였다. 이 용액을 30분 동안 교반시키고, 3-아미노페닐아세틸렌 13.0g(0.111몰)을 한번에 첨가하였다. 65°-70℃에서 2시간 동안 교반한 후, 15분에 걸쳐서 트리플루오로아세트산 무수물 275g을 첨가하였다. 이 혼합물을 1시간 더 가열하여 냉각시킨 후, 핵산 중에서 석출시켜 황색 올리고머 135g을 단리시켰다.

[실시예 4]

이 실시예에는 중합도가 10인 올리고머의 제조 방법을 설명한 것이다. 1리터용 둥근 바닥 3구 플라스크에 가열 맨틀, 트루-보어 교반기, 온도계, 환류 냉각기 및 첨가 깔때기를 장치했다. 환류 냉각기의 개구부를 드리에라이트(Drierite)를 채운 관으로 보호하였다. 플라스크에 벤조페논테트라카르복실산 이무수물 28.1g(0.0873몰)과 건조 테트라히드로푸란 300ml를 넣었다. 이 혼합물을 환류 직전까지 가열한 후, 건조 테트라히드로푸란 250ml중에 용해시킨 1, 3-디(3-아미노페녹시)벤젠 23.2g(0.0795몰)의 용액을 1시간에 걸쳐서 첨가하였다. 이어서, 건조 테트라히드로푸란 10ml중에 용해시킨 3-아미노페닐아세틸렌 1.86g(0.01585몰)의 용액을 첨가 하였다. 첨가한 후, 용액을 1시간 더 가열 환류시키고, 10℃로 냉각시킨 후, 교반시키면서 트리플루오로아세트산 무수물 120g을 첨가했다. 반응 혼합물을 18시간 동안 실온에서 유지시켰다. 이 불용성의 태피상(taffy)생성물을 건조 테트라히드로푸란 약 125ml로 처리해서 용해시켰다. 이것을 핵산 1리터 중에 부어서 올리고머를 석출시켰다. 반응 혼합물의 나머지 부분을 핵산 1리터에 부어서, 석출된 생성물을 여과하고, 핵산으로 세척한 후, 80℃의 회전 필름 증발기 중에서 진공 건조시켰다. 생성물 49g이 얻어졌다. 디메틸포름아미드 용액으로부터 필름을 성형하여 약 371.1℃(700° F)에서 1시간 동안 경화시켜, 실온에서 14,000psi의 인장 강도와 3%의 신도를 얻었다.

[실시예 5]

이 실시예는 DP가 1인 또 다른 올리고머의 제조방법을 설명한 것이다. 60°-65℃의 테트라히드로푸란 50ml중에 용해시킨 벤조페논테트라카르복실산 이무수물 48.3g(0.150몰)의 용액에 테트라히드로푸란 200ml 중에 용해시킨 4, 4'-옥시 디아닐린 15.0g(0.075몰)의 용액을 35분간에 걸쳐서 첨가하였다. 첨가한 후, 반응 혼합물을 30분간 더 가열 환류시키고, 테트라히드로푸란 100ml 중에 용해시킨 3-아미노 페닐아세틸렌 17.6g(0.1630몰)의 용액을 첨가하고, 혼합물을 30분간 가열 환류시킨 후, 약 5°-10℃로 냉각시켰다. 이어서, 트리플루오로아세트산 무수물 200g을 첨가하고, 혼합물을 약 16-18시간 동안 교반시켰다. 핵산 중에서 석출시킴으로써 황색 생성물 60g을 단리 시켰다. 적외선 분광광도법으로 분석한 결과, 생성물을 1805cm⁻¹에서 이소이미드기 특성 피이크를 나타냈고, 1780cm⁻¹에서 극소량의 이미드기 특성 피이크를 나타냈다. 생성물은 이세톤, 테트라히드로푸란 및 기타 다른 용매중에 가용성이었다. 생성물의 융점은 160°-165℃이었고, 생성물은 그의 융점 이상에서 쉽게 경화되었다. 이 생성물에 대한 Tg(유리 전이 온도)는 400℃ 이상있다.

[실시예 6]

이 실시예에는 DP가 1인 말레산 무수물로 캐핑시킨 올리고머의 제조 방법을 설명한 것이다. 60° -65°C 의 테트라히드로푸란 300ml 중에 용해시킨 1, 3-디(3-아미노페녹시)벤젠 40.0g(0.1342몰)의 용액에 테트라히드로푸란 525ml 중에 용해시킨 벤조페논테트라카르복실산 이무수물 21.06g(0.06711몰)의 가온 용액을 45분간에 걸쳐서 적가하였다. 첨가한 후, 용액을 45분간 더 가열하고, 테트라히드로푸란 100ml 중에 용해시킨 말레산 무수물 13.2g(0.1342몰)의 용액을 첨가하고, 이 용액을 45분간 더 가열하고, 10°C로 냉각시킨 다음, 트리플루오로아세트산 무수물 200g을 적가했다. 20° -25°C에서 18시간 동안 교반한 후, 생성물을 헥산 중에서 석출시켜 단리시키고, 이어서 진공 건조시켰다. 이 올리고머는 다수의 용매(아세톤, 테트라히드로푸란, 글리콜산 에테르류)중에서 약간의 용해도를 가지며, 융점은 155° -160°C이었다. 실시예 1-6에서 제조한 올리고머 각각을 이소이미드 형에 반대되는 것으로서 대응하는 이미드형의 올리고머와 비교했다. 각 경우에 있어서, 본 발명의 이소이미드 올리고머는 케톤, 알콜, 아마이드, 글리콜 에테르 및 지환족 에테르(이들 모두는 통상의 락커 용매임)에 용해될 수 있는 반면에, 대응하는 이미드 올리고머는 이러한 용매에 불용성이고, 단지 N-메틸피롤리디논과 N, N-디메틸포름아미드에만 용해되었다. 그외에, 여러가지 올리고머의 융점과 몇몇 경우의 겔화시간을 비교하였다. 이들의 비교 결과를 다음의 표1에 나타냈다.

[표 1]

형 태	합 성	용 점	겔화시간, 분(T°C)
이소이미드	실시예 1	115°-120°C	0
이미드 형태		취급하기 어려움	
이소이미드	실시예 2	145°-150°C	15-30(191°C)
이미드 형태		>200°C	3(250°C)
이소이미드	실시예 3	150°-155°C	15-30(191°C)
이미드 형태		>200°C	3-5(250°C)
이소이미드	실시예 4	160°-165°C	
이미드 형태		>200°C	
이소이미드	실시예 5	155-160°C	
이미드 형태		>230°C	
이소이미드	실시예 6	150°-160°C	
이미드 형태			

각 경우에 있어서, 본 발명의 개념을 구체화한 이소이미드 형태의 올리고머는 대응하는 이미드형 보다 현저하게 낮은 융점을 가졌다.

[실시예 7]

이 실시예에는 DP가 1인 시아노-말단 이소이미드의 제조 방법을 설명한 것이다. 실시예 2의 방법을 이용하여, 3, 3', 4, 4'-디페닐테트라 카르복실산 이무수물 1몰을 비스(4-아미노페닐)디메틸 실란 1/2 몰과 반응시키고, 이어서 반응 생성물을 3-아미노벤조니트릴 1몰과 반응시켰다. 이어서, 생성물을 탈수시키고, 적외선 분광광도법으로 이소이미드기 흡수 특성을 분석하였다. 생성된 이소이미드 올리고머는 미합중국 특허 제3,864,309호의 방법에 따라 테레프탈로니트릴-N, N'-디옥시드와 공중합시켜서 공중합체를 제조할 수 있다.

[실시예 8]

이 실시예에는 피로멜리트산 무수물과 3-아미노페닐 메타크릴레이트로부터 비스-이소이미드를 제조하는 방법을 설명한 것이다. 실시예 1의 방법을 이용하여, 피로멜리트산 무수물 1몰을 3-아미노페닐 메타크릴산 2몰과 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 냉각시키고, 이어서 탈수제로서 케텐을 사용하여 탈수시켰다. 적외선 분광광도법으로 분석한 결과, 이소이미드기의 존재가 증명되었다.

[실시예 9]

이 실시예에는 알릴아민과 2, 3, 6, 7-나프탈렌테트라 카르복실산 이무수물로부터 비스-이소이미드를 제조하는 방법을 설명한 것이다. 실시예 1의 방법을 이용하여, 상기 반응 물질들을 환류시켜 대응하는 폴리이미드산을 형성하고, 이어서 반응 생성물을 트리플루오로아세트산 무수물을 사용하여 탈수시켰다. 적외선 분광광도법으로 분석한 결과, 이소이미드기가 존재하는 것으로 나타났다.

[실시예 10]

이 실시예에는 중합도가 10인 아세틸렌-말단 이소이미드(실시예 4에서 제조됨)로부터 필름을 제조하는 방법을 설명한 것이다. 메틸에틸케톤, N, N-디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드 또는 N-메틸피롤리디논과 같은 용매 중의 고형분 함량 20중량%의 올리고머를 닥터 블레이드(doctor blade)를 사용해서 유리판 상에서 약 2.54×10^{-3} - 5.08×10^{-3} cm(1-2밀)두께의 습식 필름으로 성형하였다. 이 필름과 함께 유리판을 공기 순환 오븐 중에서 65.6°C(150° F)에서 1시간 동안 미리 소성한 다음, 약 204.4°C(400° F)에서 15분 동안, 260°C(500° F)에서 15분 동안, 약 315.6°C(600° F)에서 15분 동안 및 최종적으로 약 371.1°C(700° F)에서 1시간 동안 단계적으로 경화시켰다. 이러한 방법으로 제조된 필름은 14,000psi의 인장 강도 및 3%의 신도를 갖는 것으로 측정되었다. TMA를 사용하여 측정한 Tg

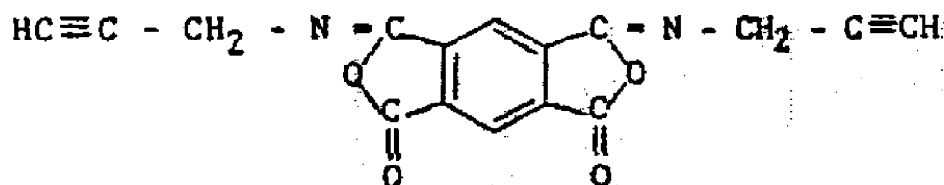
는 230℃이었다.

[실시예 11]

이 실시예는 표준 진공 백(standard-vacuum bag)기술을 사용하는 흑연 섬유 복합체의 제조 방법을 설명한 것이다. 중합도가 1인 아세틸렌-말단 이소이미드(실시예 2에서 제조)를 메틸에틸케톤 : n-메틸피롤리디논 혼합물(95 : 5, 용적%)중에 용해시켜 고형분 함량 25중량%의 용액을 얻었다. 이 액커를 약 12.5cm(5인치)×약 15cm(6인치)의 알루미늄 공구상에 동일 방향으로 감긴 HTS-2섬유 상에 브러쉬로 칠했다. 프레프레그(prepreg)를 메틸에틸케톤이 증발될 때까지 기건시켰다. 이 조작을 습식 수지 함량이 최대 약 40-45%로 될 때까지 계속하였다. 건조시킨 흑연 프레프레그를 다음의 배향, 즉 0°, 90°, 90°, 0°, 0°, 90°, 90°, 0°의 8겹(ply) 구조로 적층시켰다. 점착성이 더 요구되는 경우에는, 프리프레그를 N-메틸피롤리디논으로 분무 피복시켰다. 이 구조물을 외부 프레그 표면상에 에어 위브(air weave) 2겹 및 TX 1040을 1겹 씌 다음, 진공 오븐에 넣어 약 51.7℃(125°F)에서 4시간 동안 건조시켰다. 프레프레그를 오븐에서 꺼내, 상기한 바와 같이 리백(rebag)하고 오토클라브에 넣었다. 초기 압력은 약 2.04기압(30psi) 및 약 635mmHg의 진공이었으며, 온도는 30분 사이에 190.6℃(375°F)로 승온시켰다. 이어서, 압력을 10.2기압(150psi) 및 약 762mmHg로 승압시키고 2시간 동안 유지시켰다. 이 부재를 공기압 및 진공압하에 약 65.6℃(150°F)로 냉각시켰다. 이어서 오토클라브를 배기시키고, 부재를 꺼내어, 성형 부분을 표준 공기 순환식 오븐 중에서 포스트큐어(postcure)시켰다. 치밀한 비다공질(非多孔質)적층물을 얻었다.

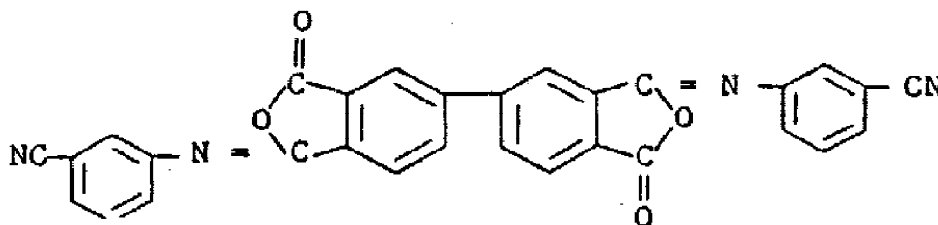
[실시예 12]

이 실시예는 피로멜리트산 무수물과 프로파르길 아민으로 부터 비스-이소이미드를 제조하는 방법을 설명한 것이다. 실시예 1의 방법을 이용하여, 테트라히드로푸란 중의 피로멜리트산 무수물 1몰을 프로파르길 아민 2몰과 반응시켰다. 반응 혼합물을 냉각시킨 다음, 온도를 약 20℃로 유지시키면서 탈수제로 처리했다. 이 생성물은 주로 하기 일반식을 갖는 비스-이소이미드와 그의 위치 이성질체인 것으로 확인되었다.



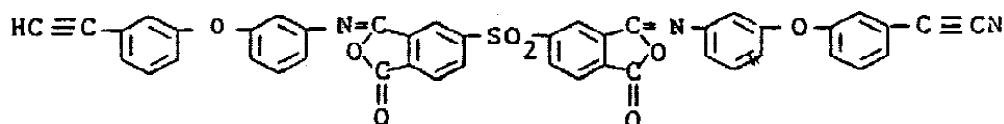
[실시예 13]

이 실시예는 3, 3', 4, 4'-디페닐테트라카르복실산 이무수물과 3-아미노벤조니트릴의 반응에 의한 비스-이소이미드의 제조 방법을 설명한 것이다. 실시예 1의 방법을 이용하여, 이무수물 1몰을 3-아미노벤조니트릴 2몰과 반응시켰다. 이 반응에 이어 탈수시킴으로써, 반응물로부터 비스-이소이미드 가 시스 이성질체 및 하기 일반식을 갖는 트랜스 이성질체들의 혼합물 형태로 분리되었다.



[실시예 14]

이 실시예는 비스(3, 4-디카르복실페닐)술폰 이무수물과 3-(3-아미노페녹시) 페닐 아세틸렌의 반응으로 부터 비스-이소이미드를 제조하는 방법을 설명하는 것이다. 실시예 1의 방법을 이용하여, 이무수물 1몰을 모노아민 2몰과 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 생성물을 트리플루오로 아세트산 무수물로 탈수시켜서 이소이미드의 시스 및 트랜스 이성질체의 혼합물을 얻었으며, 이 시스 이성질체는 다음과 같은 구조를 갖는다.

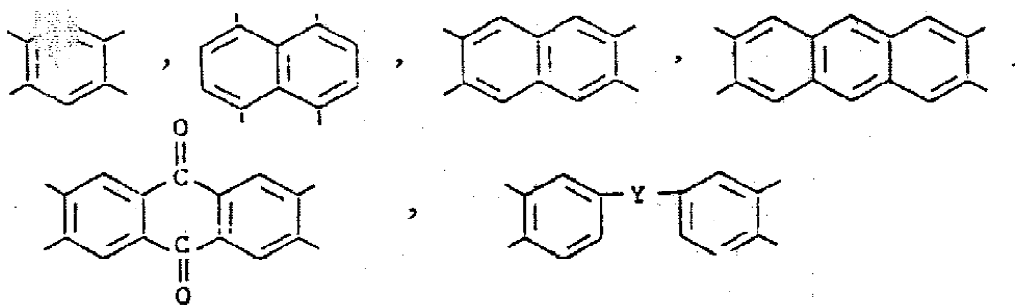


[실시예 15]

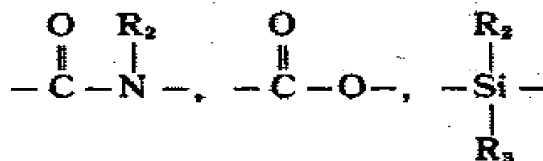
이 실시예는 DP가 1인 비스-이소이미드의 제조 방법을 설명한 것이다. 실시예 2의 방법을 이용하여, 2, 2-비스(3, 4-디카르복시페닐)프로판 이무수물 2몰을 1몰의 1, 3-디(3-아미노페녹시)벤젠 1몰과 반응시키고, 이어서 이 반응 생성물을 3-아미노벤조니트릴과 반응시켰다. 폴리아미드산이 형성된 후, 반응 생성물을 트리플루오로아세트산 무수물로 탈수시켜서 이소이미드를 함유하는 올리고머를 제조하였다.

[실시예 16]

제1항에 있어서, R가 하기 기들로 구성되는 군 중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.



상기 식에서, Y는 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $-(\text{CH}_2)_x-$, $-O-$, $-S-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $\text{C}(\text{CF}_2)_x-$ (여기서, x는 1 내지 5의



정수임), (여기서, R_2 및 R_3 는 각각 아릴 및 알킬기로 구성되는 군 중에서 선택됨)으로 구성되는 군 중에서 선택된다.

청구항 5

제1항에 있어서, 관능성 아민이 3-아미노 페닐아세틸렌임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 탈수제를 사용해서 탈수시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

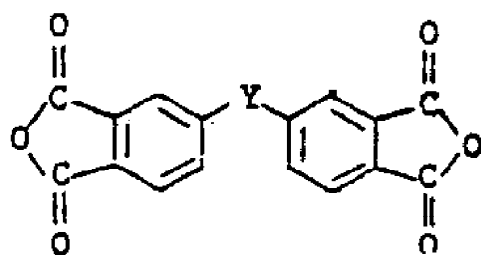
제6항에 있어서, 탈수제가 트리플루오로아세트산 무수물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

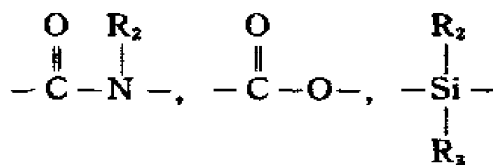
제 1항에 있어서, 이무수물이 벤조페논테트라카르복실산 이무수물임을 특징으로하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 이무수물이 하기 일반식으로 표시되는 이무수물임을 특징으로 하는 방법.



상기 식에서, Y는 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $-(\text{CH}_2)_x-$, $-O-$, $-S-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-(\text{CF}_2)_x-$ (여기서, x는 1 내지 5의

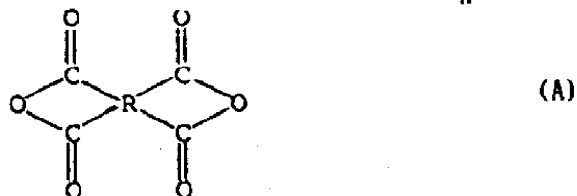
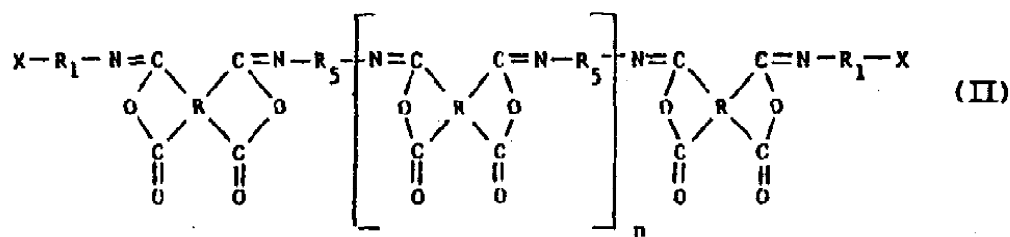


정수임) 및 식 (여기서, R_2 및 R_3 는 각각 아릴 및 아킬기로 구성되는 군 중에서 선택됨)으로 구성되는 군 중에서 선택된다.

청구항 10

(a) 하기 일반식 (A)로 표시되는 카르복실산 이무수물을 하기 일반식(C)로 표시되는 디아민과 반응시키는 공정, (b) 공정 (a)의 반응 생성물을 하기 일반식(B)의 관능성 아민과 반응시키는 공정, (c)

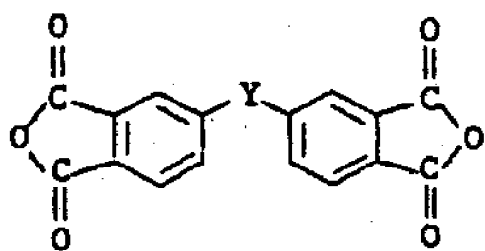
공정 (b)의 반응 생성물을 탈수시켜 이소이미드기를 함유하는 올리고머를 생성하는 공정으로 되는, 하기 일반식 (II)로 표시되는 중합가능한 올리고머의 제조 방법.



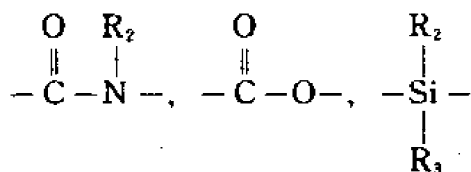
상기 각 식에 있어서, R은 탄소 원자수 2 내지 27의 4가 유기기이고, R₁은 탄소 원자수 1내지 20의 2가 유기기이며, R₅는 탄소 원자수 6 내지 30의 2가 유기기이고, X는 부가 중합 반응을 수행할 수 있는 관능기이며, n은 중합도로서, 0 또는 1 내지 15 또는 그 이상의 정수이다.

청구항 11

제10항에 있어서, 이무수물이 하기 일반식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 방법.



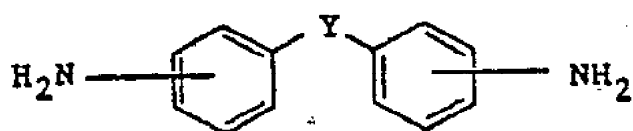
상기 식에서, Y는 $-\overset{O}{\parallel}C-$, $-(CH_2)_x-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-C(CF_3)_2-(CF_2)_x-$ (여기서, x는 1 내지 5의



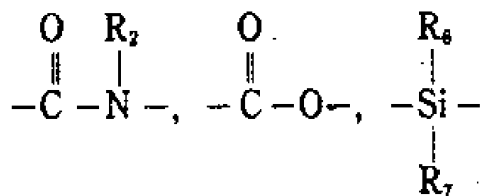
정수임) 및 식 (여기서, R₂ 및 R₃는 각각 아릴 및 알킬기로 구성되는 군 중에서 선택됨)으로 구성되는 군 중에서 선택된다.

청구항 12

제10항에 있어서, 디아민이 하기 일반식으로 표시되는 화합물임을 특징으로 하는 방법.



상기 식에서, Y는 $-\overset{O}{\parallel}C-$, $-(CH_2)_x-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-C(CF_3)_2-(CF_2)_x-$ (여기서, x는 1 내지 5의



정수임) 및 식 (여기서, R_6 , 및 R_7 은 각각 아릴 및 알킬기로 구성되는 군 중에서 선택됨)으로 구성되는 군 중에서 선택된다.

청구항 13

제10항에 있어서, 디아민이 1, 3-디(3-아미노페녹시)벤젠임을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 디아민이 4, 4'-옥시디아닐린임을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제10항에 있어서, X가 $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{R}_4}{\text{C}}=\text{CH}_2$ (여기서, R_4 는 H 또는 $-\text{CH}_3$ 임) 및 $-\text{CN}$ 으로 구성되는 군 중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 관능성 아민이 3-아미노페닐 아세틸렌임을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

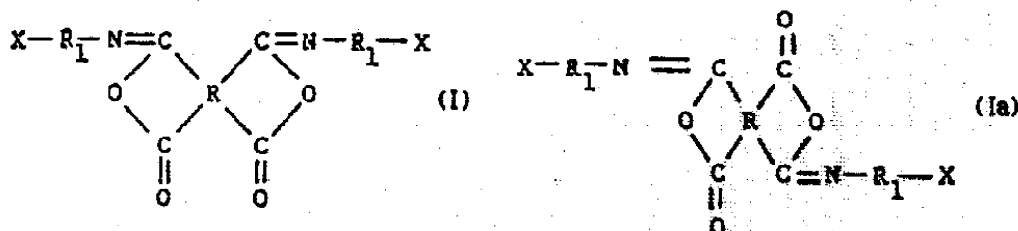
제10항에 있어서, 탈수제가 트리플루오로아세트산 무수물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제10항에 있어서, 이무수물이 벤조페논 테트라카르복실산 이무수물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

각각 하기 일반식 (I) 및 (Ia)로 표시되는 시스 및 트랜스 이성질체 올리고머.



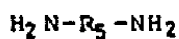
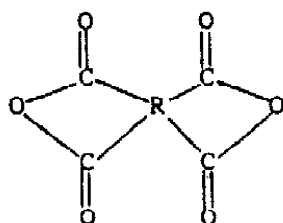
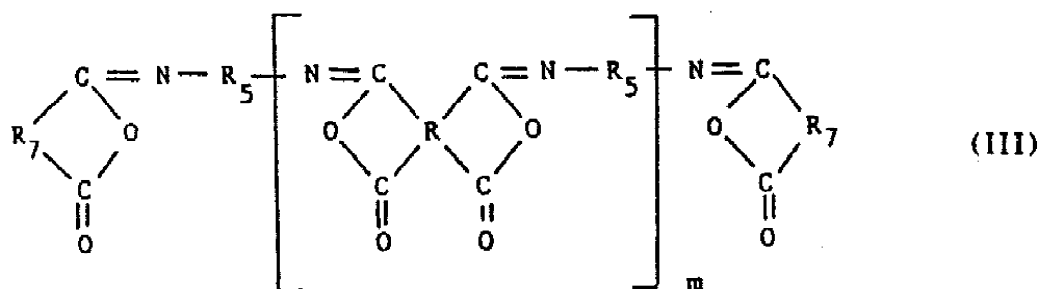
상기 각 식에서, R은 탄소 원자수 2내지 27의 4가 유기기이고, R_1 은 탄소 원자수 1 내지 20의 2가 유기기이며, X는 부가 중합 반응을 수행할 수 있는 관능기이다.

청구항 20

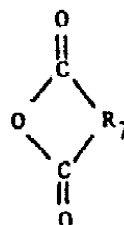
제19항에 있어서, X가 $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{R}_4}{\text{C}}=\text{CH}_2$ (여기서, R_4 는 H 또는 $-\text{CH}_3$ 임) 및 $-\text{CN}$ 으로 구성되는 군 중에서 선택됨을 특징으로 하는 올리고머.

청구항 21

(a) 하기 일반식(A)로 표시되는 카르복실산 이무수물을 하기 일반식(E)로 표시되는 디아민과 반응시키는 공정, (b) 공정 (a)의 반응 생성물을 하기 일반식(D)로 표시되는 일무수물과 반응시키는 공정, 및 (c) 공정(b)의 반응 생성물을 탈수시켜 이소이미드기를 함유하는 올리고머를 생성하는 공정으로 되는, 하기 일반식(III)로 표시되는 중합가능한 올리고머의 제조 방법



(E)



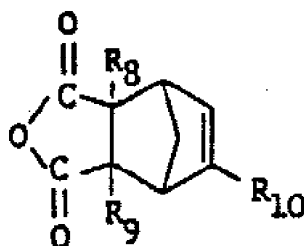
상기 각 식에 있어서, R은 탄소 원자수가 2 내지 27의 4가 유기기이고, R₅는 탄소 원자수 2 내지 30의 2가 유기기이며, R₇은 알케닐렌기를 함유하는 기 또는 부가 중합 반응을 수행할 수 있는 관능기로 치환된 3가 아릴기이고, m은 중합도로서, 1 내지 약 15 또는 그 이상의 정수이다.

청구항 22

제21항에 있어서, 일무수물이 말레산 무수물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

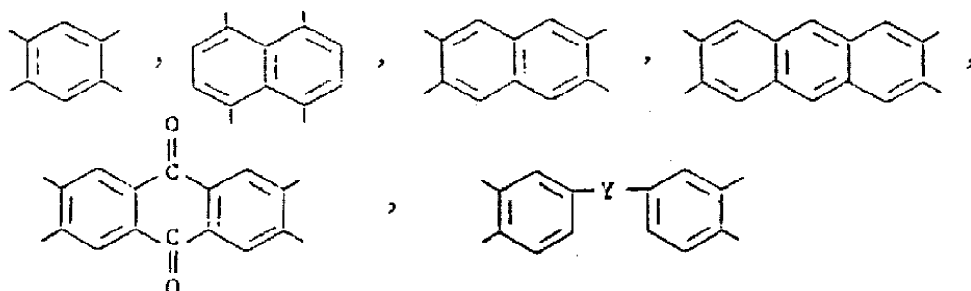
제21항에 있어서, 일무수물이 하기 일반식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 방법.



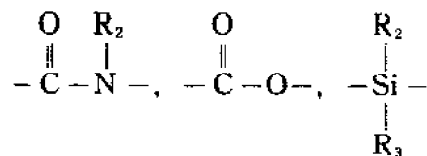
상기 식에서, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 동일하거나 상이한 것으로서, 각각 H 또는 저급 알킬기로 구성되는 군 중에서 선택된다.

청구항 24

제10항에 있어서, R₀₁ 하기 기들로 구성되는 군 중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.



상기 식에서, Y는 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-$, $-(\text{CH}_2)_x$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-C(\text{CF}_3)_2-$, $-(\text{CF}_2)_x-$ (여기서, x는 1 내지 5



의 정수임) 및 식 (여기서, R_2 및 R_3 는 각각 아릴 및 알킬기로 구성되는 군 중에서 선택됨)으로 구성되는 군 중에서 선택된다.

청구항 25

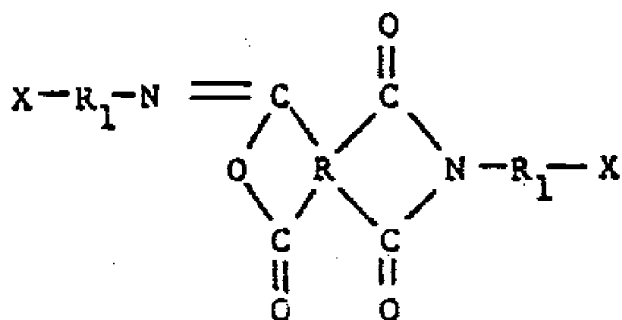
제10항에 있어서, 탈수제가 N, N'-디시틀로헥실카르보디이미드임을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제10항에 있어서, 디아민이 2, 2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판임을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

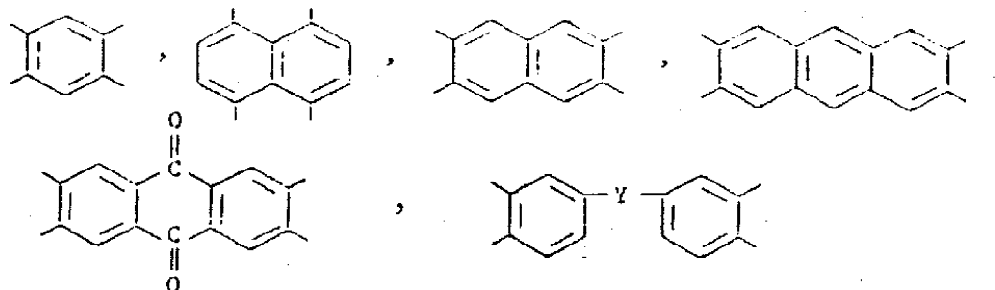
제19항에 있어서, 하기 일반식으로 표시되는 올리고머가 소량 혼합물임을 특징으로 하는 올리고머.



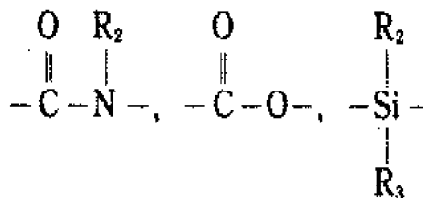
상기 식에서, R, R_1 및 X는 제19항에서 정의한 바와 같다.

청구항 28

제21항에 있어서, ROI 하기 기들로 구성되는 군 중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.



상기 식에서, Y는 $-\text{C}(=\text{O})-$, $-(\text{CH}_2)_x-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{CF}_2)_x-$ (여기서, x는 1 내지 5의



정수임) 및 식 (여기서, R_2 및 R_3 는 각각 아릴 및 알킬기로 구성되는 군 중에서 선택됨)으로 구성되는 군 중에서 선택된다.

청구항 29

제21항에 있어서, 탈수제가 N, N'-디시클로 헥실카르보디이미드임을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

제21항에 있어서, 이무수물이 벤조페논테트라카르복실산 이무수물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

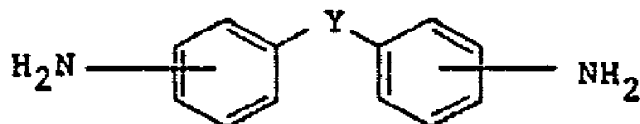
제21항에 있어서, 디아민이 1, 3-디(3-아미노페녹시)벤젠임을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

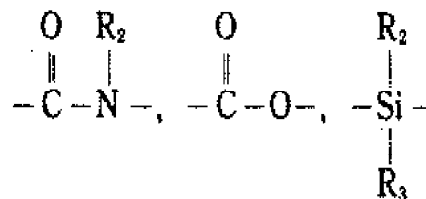
제21항에 있어서, 디아민이 4, 4'-옥시디아닐린임을 특징으로 하는 방법.

청구항 33

제21항에 있어서, 디아민이 하기 일반식으로 표시되는 화합물임을 특징으로 하는 방법.



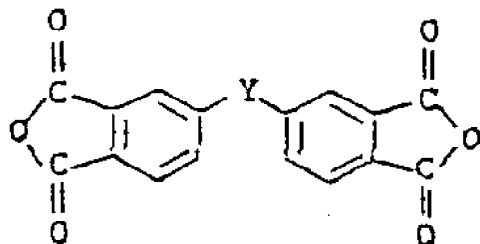
상기 식에서, Y는 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$, $\text{—CH}_2\text{—}$, —O— , —S— , $\text{—SO}_2\text{—}$, $\text{—C(CF}_3)_2\text{—}$, $\text{—(CF}_2\text{)}_x\text{—}$ (여기서, x는 1 내지



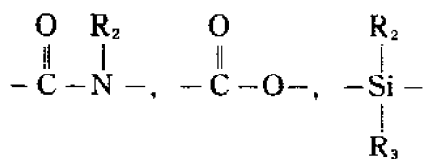
5의 정수임) 및 식 (여기서, R₂ 및 R₃는 각각 아릴 및 알킬기로 구성되는 군 중에서 선택됨)으로 구성되는 군 중에서 선택된다.

청구항 34

제21항에 있어서, 상기 이무수물이 하기 일반식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 방법.



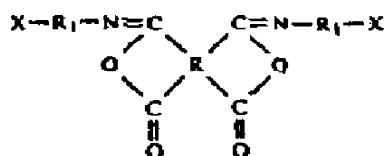
상기 식에서, Y는 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$, $\text{—(CH}_2\text{)}_x\text{—}$, —O— , —S— , $\text{—SO}_2\text{—}$, $\text{—C(CF}_3)_2\text{—}$, $\text{—(CF}_2\text{)}_x\text{—}$ (여기서, x는 1 내지



5의 정수임) 및 식 (여기서, R₂ 및 R₃는 각각 아릴 및 알킬기로 구성되는 군 중에서 선택됨)으로 구성되는 군 중에서 선택된다.

청구항 35

이소이미드기를 함유하고 부가중합가능한 하기 일반식(I)의 올리고머.



(I)

상기 식에서, R는 탄소 원자수 2내지 27의 4가 유기기이고, R₁은 탄소 원자수 1 내지 20의 2가 유기기이며, X는 부가 중합 반응을 수행할 수 있는 불포화 관능기이다.

청구항 36

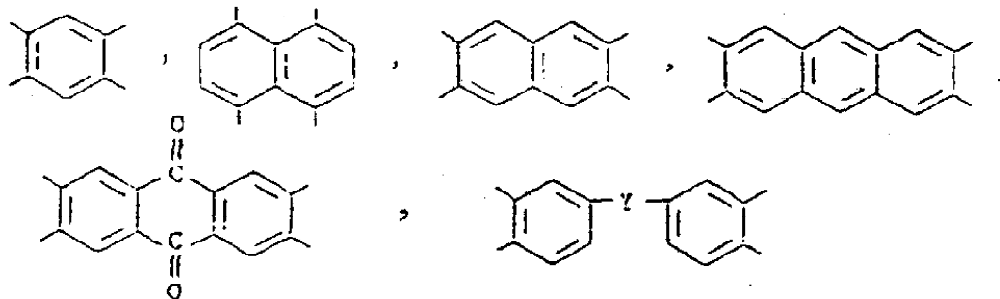
제35항에 있어서, X가 $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}_4}{\text{C}}}-\text{C}=\text{CH}_2$ (여기서, R_4 는 H 또는 $-\text{CH}_3$ 임) 및 $-\text{CN}$ 으로 구성되는 군 중에서 선택됨을 특징으로 하는 올리고머.

청구항 37

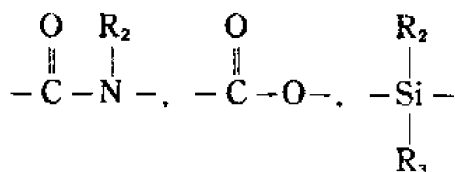
제35항에 있어서, R0이 탄소 원자수 6 내지 18의 아릴기 중에서 선택됨을 특징으로 하는 올리고머.

청구항 38

제35항에 있어서, R0이 하기 기들로 구성되는 군 중에서 선택됨을 특징으로 하는 올리고머.



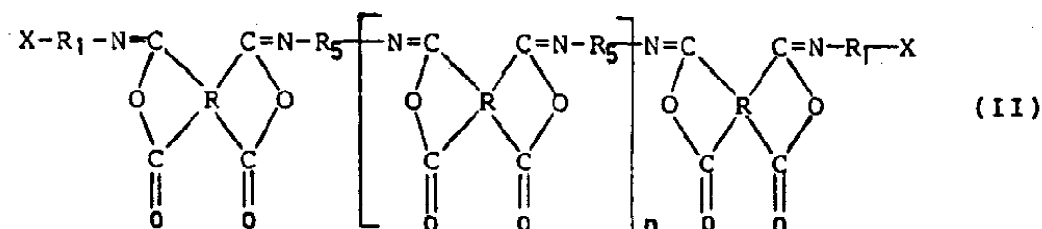
상기 식에서, Y는 $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$, $-(\text{CH}_2)_x-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-(\text{CF}_2)_x-$ (여기서, x는 1 내지 5의



정수임) 및 식 (여기서, R_2 및 R_3 는 각각 아릴 및 알킬기로 구성되는 군 중에서 선택됨)으로 구성되는 군 중에서 선택된다.

청구항 39

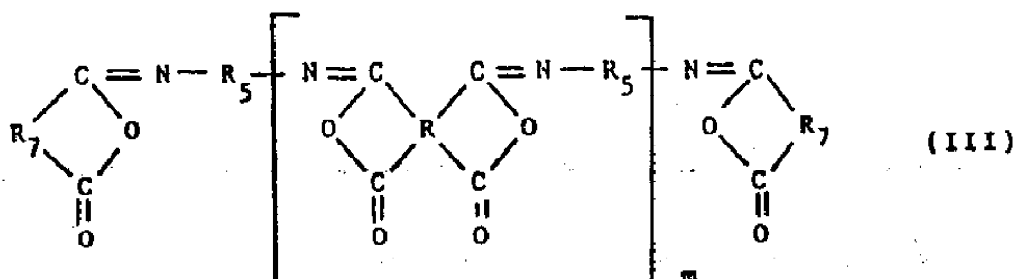
이소이미드기를 함유하고 부가중합가능한 하기 일반식(II)의 올리고머.



상기 식에서, R은 탄소 원자수 2 내지 27의 4가 유기기이고, R_1 은 탄소 원자수 1 내지 20의 2가 유기기이며, R_5 는 탄소 원자수 6 내지 30의 2가 유기기이고, X는 부가 중합 반응을 수행할 수 있는 불포화 관능기이며, n는 중합도로서, 0 또는 1 내지 15 또는 그 이상의 정수이다.

청구항 40

이소이미드기를 함유하고 부가중합가능한 하기 일반식(III)의 올리고머.



상기 식에서, R 은 탄소 원자수 2 내지 27의 4가 유기기이고, R_5 는 탄소 원자수 2 내지 30의 2가 유기기이며, R_7 은 알케닐렌기를 함유하는 기 또는 부가중합반응을 수행할 수 있는 관능기로 치환된 3가 아릴기이고, m 은 중합도로서, 1내지 약 15 또는 그 이상의 정수이다.