



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월21일
(11) 등록번호 10-0786659
(24) 등록일자 2007년12월11일

(51) Int. Cl.

C08G 73/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7003704
(22) 출원일자 2003년03월13일
심사청구일자 2006년03월13일
번역문제출일자 2003년03월13일
(65) 공개번호 10-2003-0045804
(43) 공개일자 2003년06월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/008301
국제출원일자 2001년03월15일
(87) 국제공개번호 WO 2002/22706
국제공개일자 2002년03월21일
(30) 우선권주장
60/232,504 2000년09월13일 미국(US)
09/757,398 2001년01월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

WO9924529 A1

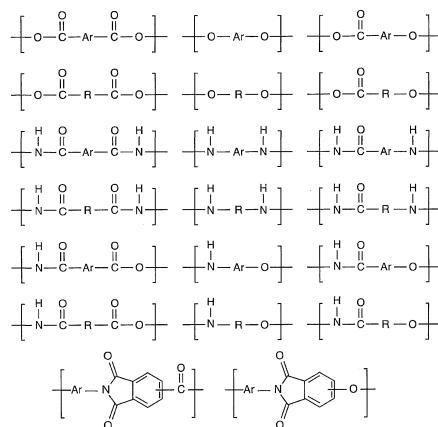
전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 신귀임

(54) 에스테르, 에스테르-이미드 및 에스테르-아미드 올리고머유래 액정 열경화성 수지

(57) 요 약

본 발명은 AA, BB 및 AB 타입 단량체 물질로부터 주 사슬 굴열성 액정 에스테르, 에스테르-이미드 및 에스테르-아미드를 제조하고 이들을 폐닐아세틸렌, 폐닐말레이이미드 또는 나드이미드 반응성 말단-캡기로 말단-캡핑하는 것이다. 결과적으로 생성되는 반응성 말단-캡핑 액정 올리고머는 개선되고 바람직한 다양한 물리적 특성을 나타낸다. 상기 말단-캡핑 액정 올리고머는 굴열성이며, 바람직하게는 약 1000-15,000 g/몰의 분자량을 갖는다. 상기 말단-캡핑 액정 올리고머는 광범위한 액정 용해 범위를 가지며, 높은 용해 안정성 및 접근 온도에서 매우 낮은 용해 점성도를 나타낸다. 상기 말단-캡핑 액정 올리고머는 용해상에서 한 시간 동안까지 안정하다. 이러한 특성은 상기 말단-캡핑 액정 올리고머에 필름 사출, 파이버 방적, 반응성 주입 몰딩 (RIM), 수지 전이 몰딩 (RTM), 수지 필름 주입 (RFI), 분말 몰딩, 펠트루전, 주입 몰딩, 송풍 몰딩, 플라즈마 분무 및 열-성형을 포함한 다양한 용해 공정 형태 성형 및 혼합 기술에 의한 고도의 공정 가능성을 부여한다. 일단 공정 및 성형되면, 상기 말단-캡핑 액정 올리고머는 가열되어 추가로 중합되고 액정 열가소성 수지 (LCT)를 형성한다. 완전 경화된 생성물은 이들의 유리 전이 온도 이상의 고무 성향을 갖는다. 결과적으로 생성되는 열경화성 수지는 이들의 비-말단-캡핑 고 분자량 아날로그에 비하여 많은 우수한 특성을 나타낸다.

대표도 - 도1

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 안티구와바부다, 북한, 벨리제, 모잠비크, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 그라나다

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

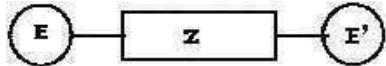
EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키

OA OAPI특허 : 부르카나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

특허청구의 범위

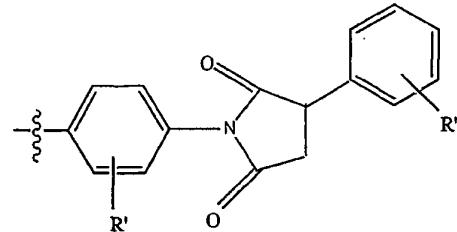
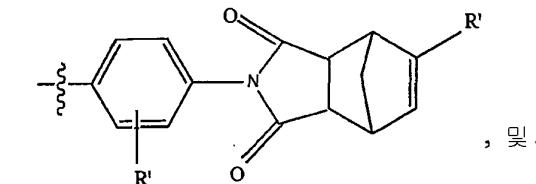
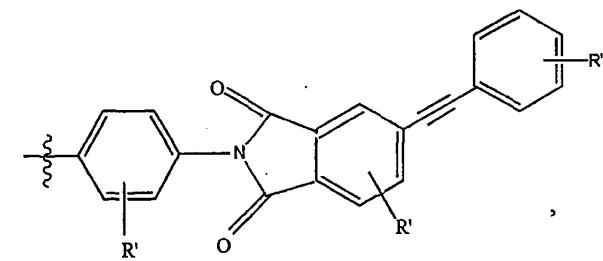
청구항 1

하기 일반 구조를 포함하는 자가-반응성 말단-캡을 갖는 올리고머 혼합물:



상기 Z는 에스테르, 에스테르-이미드 및 에스테르-아미드로 구성된 군으로부터 선택되는 올리고머 혼합물의 액정 골격체이며, 이러한 액정 골격체는 비치환된 벤젠고리 시스템을 포함하는 하나 또는 그이상의 구조 반복 단위로 이루어지고,

상기 E 및 E'는



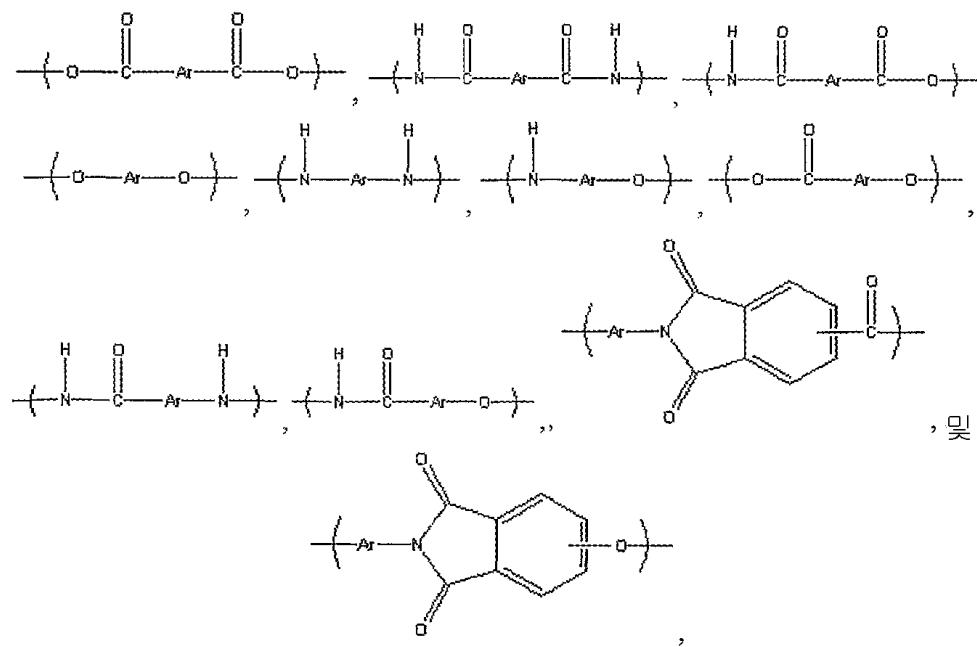
로 구성된 군으로부터 선택되며,

그리고 상기 R'는 수소, 6개 이하의 탄소 원자를 함유하는 알킬기, 10개 이하의 탄소 원자를 함유하는 아릴기, 6개 이하의 탄소를 함유하는 저급 알콕시기, 10개 이하의 탄소 원자를 함유하는 저급 아릴옥시기, 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 Z가 다음 식을 포함함을 특징으로 하는 자가 반응성 말단-캡을 갖는 올리고머 혼합물:

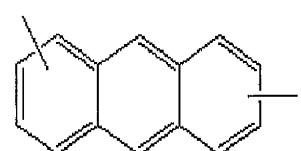
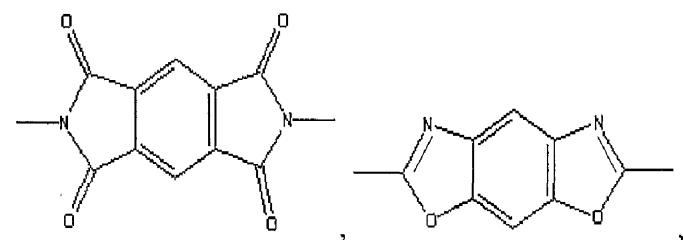
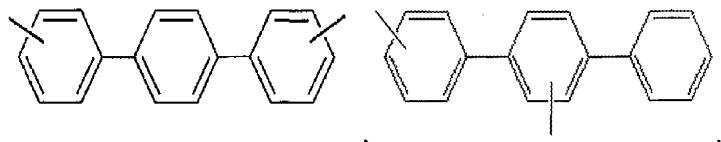
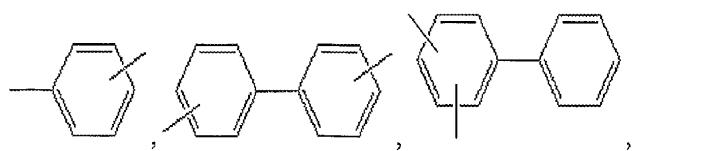
상기 Z는



로 구성된 군으

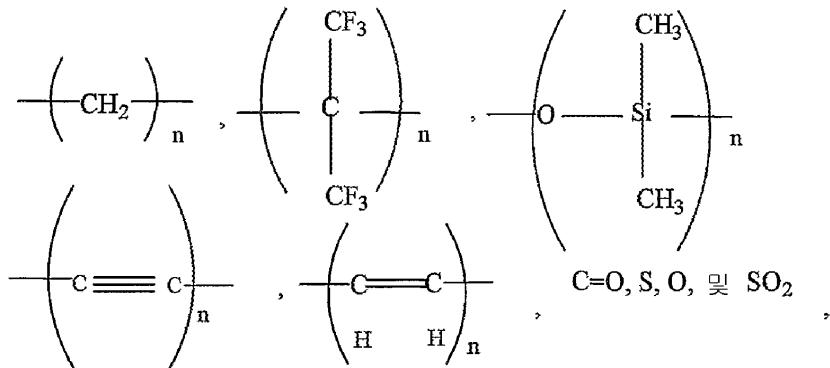
로부터 선택되는 하나 이상의 구조적 중복 유닛을 갖는 상기 올리고머 혼합물의 액정 골격체이며,

상기 Ar은



로 구성된 군으로부터 선택되며,

상기 X는



로 구성된 군으로부터 선택되며,

상기 n은 500 이하의 정수이다.

청구항 3

제 1 항 또는 2항에 있어서, 상기 E 및 E'는 동일한 것을 특징으로 하는 자가-반응성 말단-캡을 갖는 올리고머 혼합물.

청구항 4

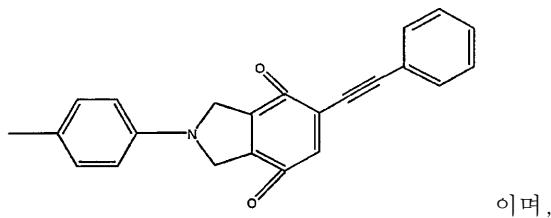
제 1 항 또는 2항에 있어서, 상기 올리고머의 분자량은 1000 내지 15,000 g/몰인 것을 특징으로 하는 올리고머 혼합물.

청구항 5

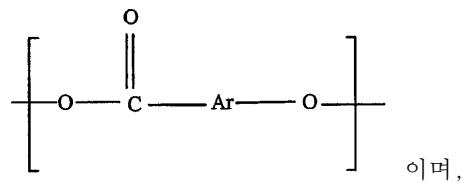
제 1 항 또는 2항에 있어서, 상기 올리고머 혼합물의 용해 점성도는 200°C 내지 350°C에서 1 내지 250 poise인 것을 특징으로 하는 올리고머 혼합물.

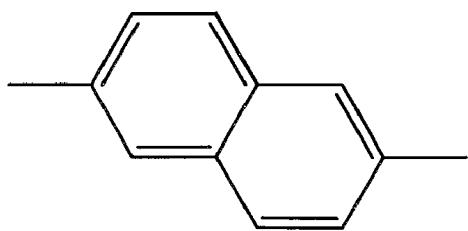
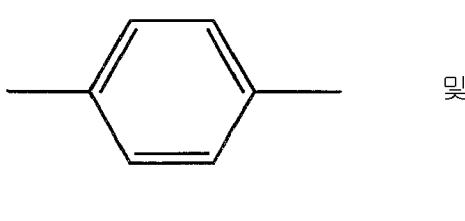
청구항 6

제 1 항 또는 2항에 있어서, 상기 E 및 E'는



상기 Z는

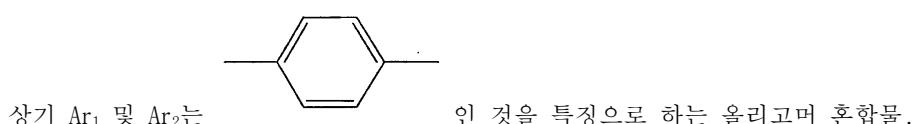
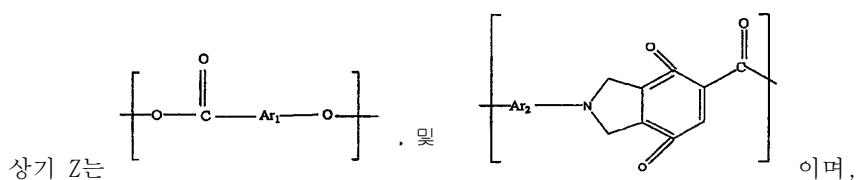
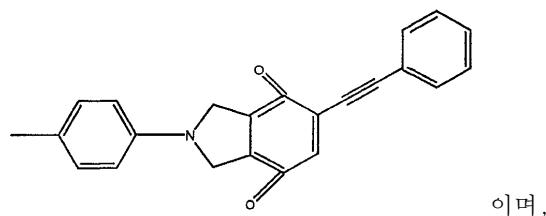




상기 Ar은
을 특징으로 하는 올리고머 혼합물.

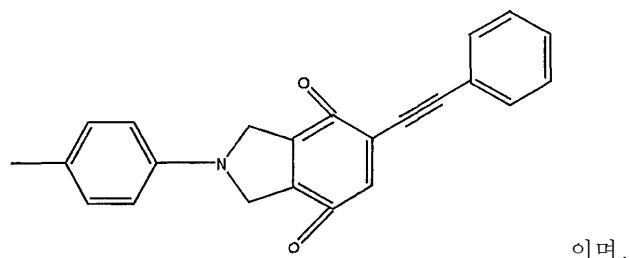
청구항 7

제 1 또는 2항에 있어서, 상기 E 및 E'는

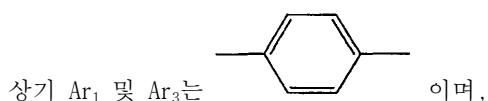
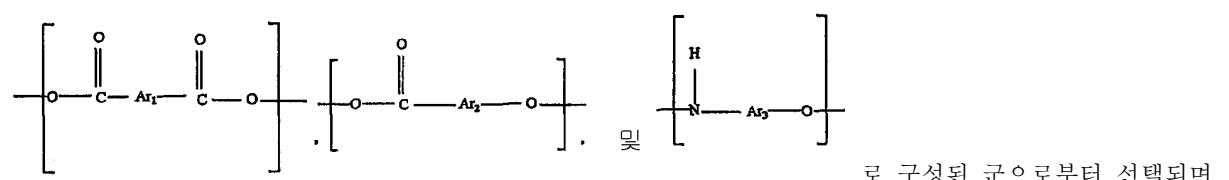


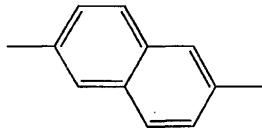
청구항 8

제 1 또는 2항에 있어서, 상기 E 및 E'는



상기 Z는



상기 Ar₂는

인 것을 특징으로 하는 올리고머 혼합물.

청구항 9

하기 단계를 포함하는, 자가-반응성 말단-캡을 갖는 올리고머 혼합물의 제조방법:

(1) 방향족, 헤테로사이클릭 또는 지방족 디카르복시산; 방향족, 헤테로사이클릭 또는 지방족 디아민; 히드록시벤조산 및 아미노벤조산으로 구성된 군으로부터 선택되는 1개 이상의 성분을 반응시켜 비치환된 벤젠고리 시스템을 포함하는 하나 또는 그 이상의 구조 반복단위로 이루어진 올리고머 골격체를 형성시키는 단계;

(2) 적어도 1개의 말단캡퍼(endcapper)를 제공하는 단계; 및

(3) 상기 1개 이상의 말단캡퍼를 이용해 상기 올리고머 골격체를 반응시킴으로써 자가-반응성 말단-캡을 가진 올리고머 혼합물을 형성시키는 단계.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 반응 단계(3)은 용해-상태 축합 반응임을 특징으로 하는 제조방법

청구항 11

제 9 항에 있어서, 올리고머 골격체는 용해 상태에서 페닐 아세틸렌, 페닐 말레이미드, 또는 나디미드(nadimide) 말단 단작용성 반응물과 함께 말단-캡핑됨을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제 10 또는 11 항에 있어서, 말단 캡은 용해 축합을 위해 사용된 온도 범위 이상이나, 올리고머 골격체의 교차 결합을 유발하는 온도 이하의 온도에서 서로 중합하도록 선택됨을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서, 상기 반응단계들이 140°C 내지 350°C에서 수행됨을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제 9 항 내지 11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제공단계 (2)는 반응 용기에서 1개 이상의 말단캡퍼를 합성시키는 단계에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

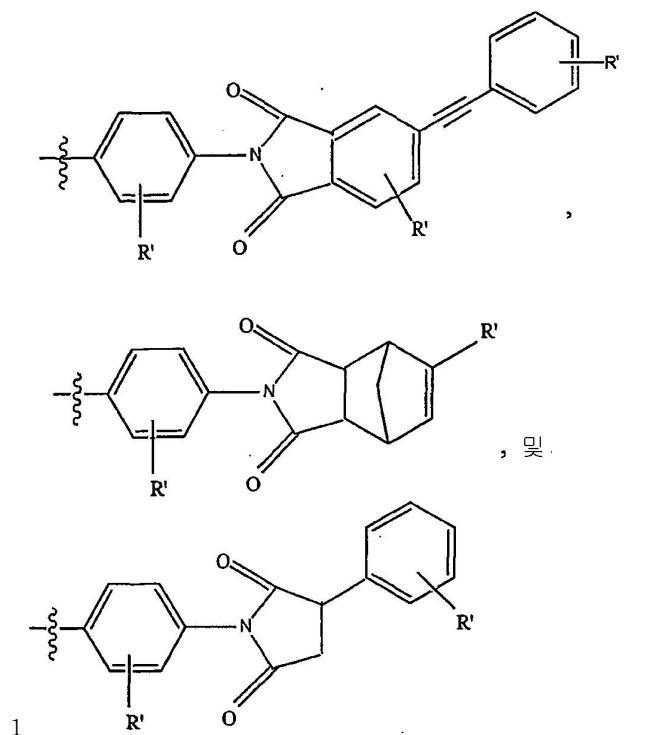
제 9 항 내지 11항 중의 어느 한에 있어서, 상기 1개 이상의 말단 캡퍼는 아미노페놀 또는 아미노카르복시산과 무수물을 반응시켜 합성되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16

제 9 항 내지 11항 중의 어느 한에 있어서, 상기 반응 단계 (3) 이후에, 교차결합된 액정 올리고머 열경화성 수지 또는 부분적으로 교차결합된 올리고머를 형성할 정도의 열을 적용시키는 단계를 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17

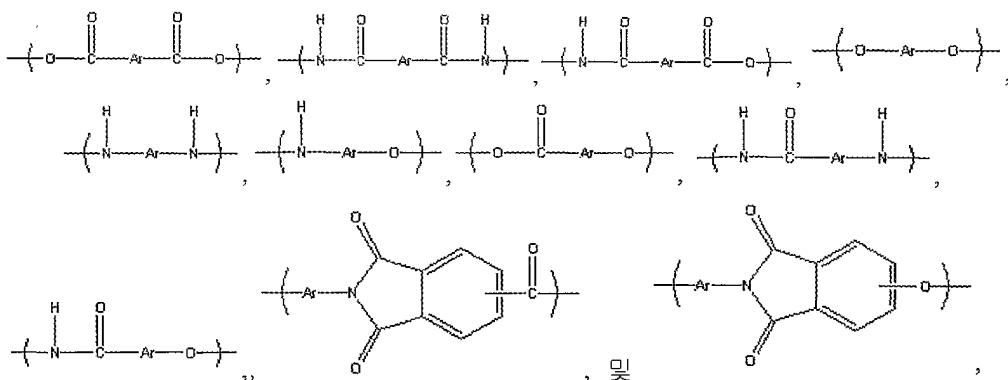
제 9 항 내지 11항 중의 어느 한에 있어서, 상기 1개 이상의 말단캡퍼는 하기로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법:



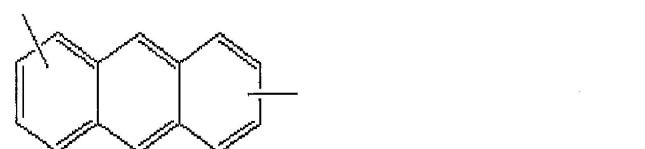
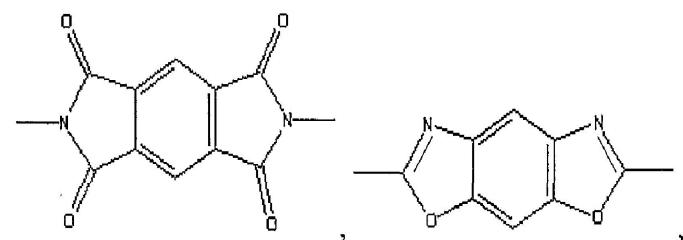
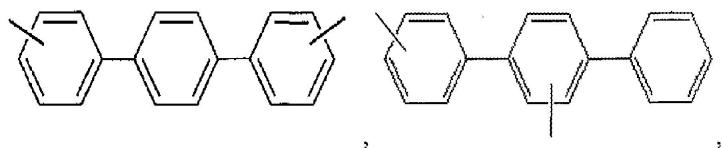
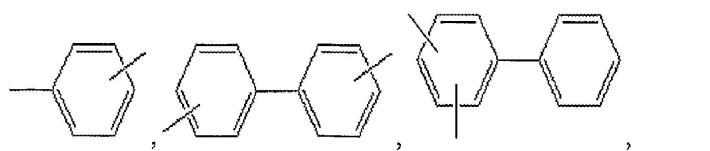
상기 R'는 수소, 6개 이하의 탄소 원자를 함유하는 알킬기, 10개 이하의 탄소 원자를 함유하는 아릴기, 6개 이하의 탄소를 함유하는 저급 알콕시기, 10개 이하의 탄소 원자를 함유하는 저급 아릴옥시기, 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 18

제 9 내지 11 항 중의 어느 한에 있어서, 상기 올리고머 골격체는 하기로 구성된 군으로부터 선택되는 1개 이상의 구조적 반복 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법:

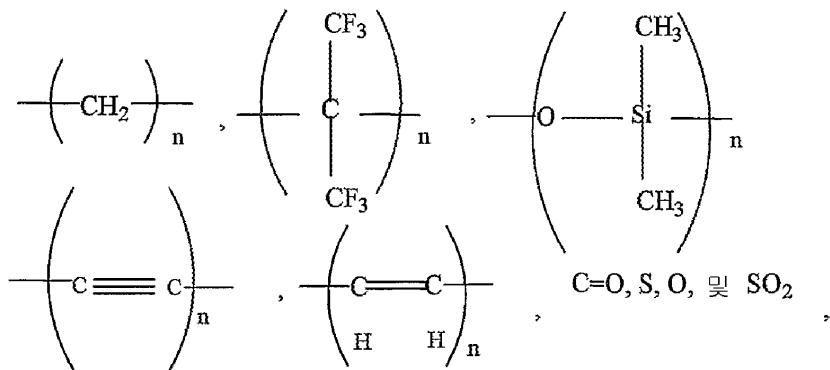


상기식에서, Ar은



로 구성되는 그룹으로 부터 선택되고,

식 중 X는 다음 그룹으로 부터 선택된다:



여기서, n은 500 이하의 수이다.

청구항 19

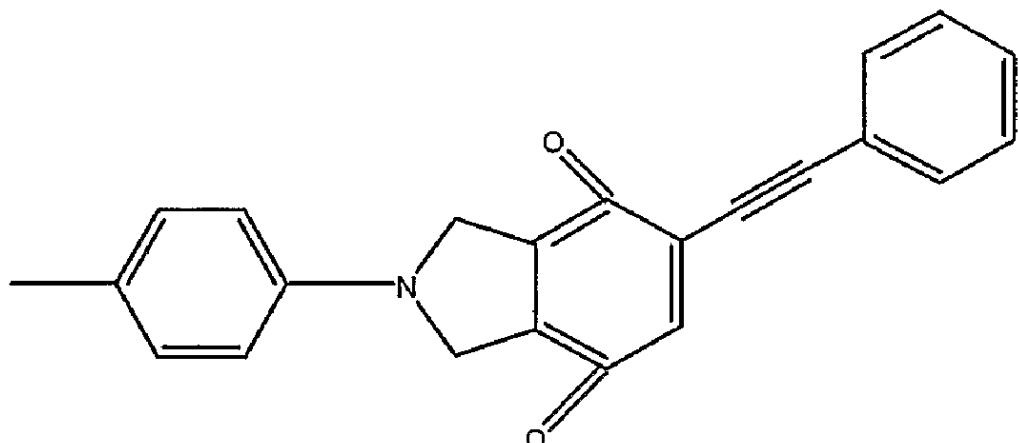
제 9 내지 11 항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 올리고머 혼합물 내의 올리고머의 분자량은 1,000 내지 15,000 g/몰인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 20

제 9 내지 11 항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 올리고머 혼합물의 융해 점성도는 200°C 내지 350°C에서 1 내지 250 poise인 것을 특징으로 하는 제조방법.

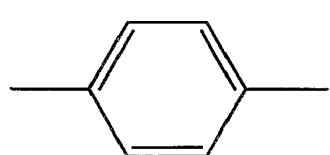
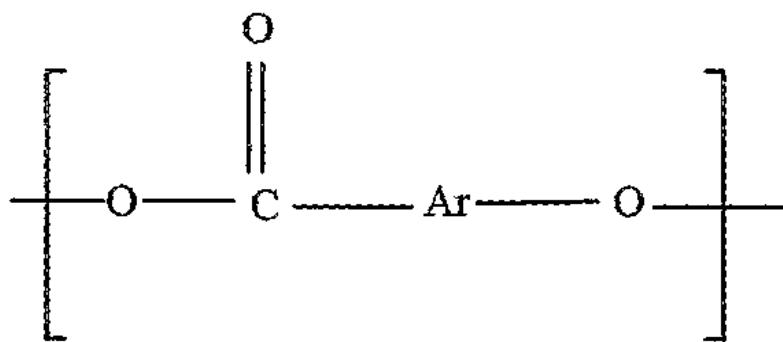
청구항 21

제 9 내지 11 항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 1개 이상의 말단 캡퍼는

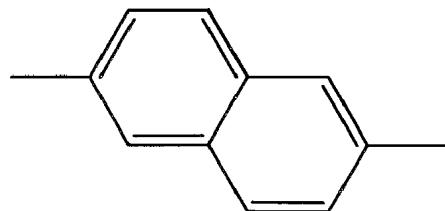


이고,

상기 올리고머 골격체는 하기 중복 유닛을 포함하며:



및

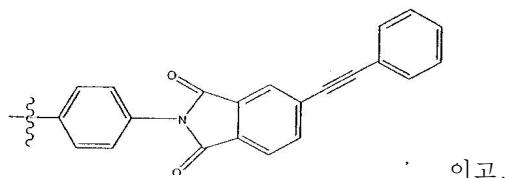


상기 Ar은

인 것을 특징으로 하는 제조방법.

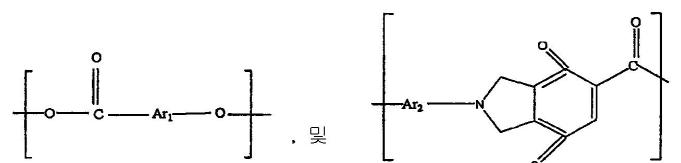
청구항 22

제 9항 내지 11 항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 1개 이상의 말단캡퍼는



이고,

상기 올리고머 골격체는 하기로 구성된 군으로부터 선택되는 중복 유닛을 포함하며:



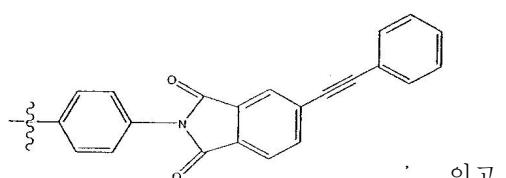
상기 Ar₁ 및 Ar₂는



인 것을 특징으로 하는 제조방법.

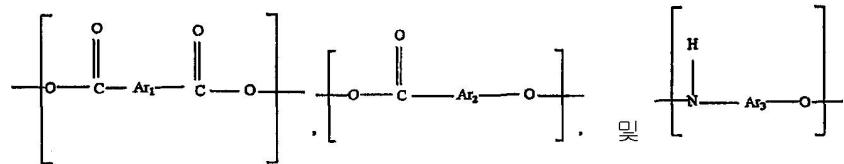
청구항 23

제 9 항 내지 11 항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 1개 이상의 말단캡퍼는



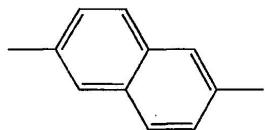
이고,

상기 올리고머 골격체는 하기로 구성된 군으로부터 선택되는 중복 유닛을 포함하며:



상기 Ar_1 및 Ar_3 는

이며,



상기 Ar_2 는

인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

명세서

기술분야

<1>

본 발명은 미합중국 정부의 공무원에 의하여 이루어졌으며, 본 발명에 대한 어떠한 로열티의 지불 없이 정부의 목적을 위해서 미합중국 정부에 의하여 또는 미합중국 정부를 위하여 제조 및 사용될 수 있다.

<2>

본 발명은 일반적으로 액정 중합체 및 액정 열경화성 수지에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은 액정 에스테르, 에스테르-이미드 및 에스테르-아미드 올리고머에 관한 것이며, 상기 물질들을 폐닐아세틸렌, 폐닐말이미드 또는 나드이미드 종결 단작용기성 반응물로 말단-캡핑할 때 개선된 물리적 특성을 갖는 상기 물질들에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 액정 중합체의 작용력 및 용해 작용 형태 성형 및 혼합 기술, 예컨대 필름 사출, 파이버 방적, 반응성 주입 몰딩 (reactive injection molding, RIM), 수지 교환 몰딩 (resin transfer molding, RTM), 수지 필름 주입 (resin film injection, RFI), 분말 몰딩, 펄트루전 (pultrusion), 주입 몰딩, 송풍 몰딩 및 열-성형에서의 상기 물질들의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

<3>

고분자량 선형 에스테르-계 굴열성 액정 중합체 (thermotropic liquid crystalline polymer, TLCP)가 당업계에 공지되어 있다. 비-말단-캡핑 TLCP 공폴리에스테르 (copolyester)는 Kuhfuss 및 Jackson의 미합중국 특허 제 3,778,410호 및 제 3,804,805호에 교시되어 있다. 비반응성 페닐에스테르 및 에틸에스테르 말단-캡기를 갖는 TLCP 공폴리에스테르는 승온에서 산화 골격체 교차결합을 통하여 단지 열경화성만을 떨 수 있음이 Calundann의 미합중국 특허 제 4,067,852호 및 제 4,161,470호, 그리고 Calundann et al의 미합중국 특허 제 4,083,829호에 개시되어 있다. McCarthy et al의 미합중국 특허 제 5,319,064호 및 Plotzker et al의 미합중국 특허 제 5,688,895호는 고분자량 액정 폴리(에스테르-아미드)를 교시하고 있으며, Alanko et al의 미합중국 특허 제 5,843,541호는 고분자량 폴리(에스테르-아미드)를 교시하고 있다. 그러나, McCarthy et al, Plotzker et al, Alanko et al 및 Hisgen et al의 특허들은 약 1 내지 약 250 poise의 용해 점성도를 갖는 중합체를 교시하고 있지 않으며, 상기 특허에 청구된 고분자량 액정 중합체는 반응성 말단-캡 또는 T_g 를 초과하는 고무의 특성 중 그 어느 것도 갖지 않는다. Kricheldorf et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 254, 87(1994)은 다른 지방족 및 방향족 액정 폴리(에스테르-아미드)를 교시하고 있으며, Calundann et al은 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 157, 615(1988) 및 미합중국 특허 제 4,351,918호에서 다른 굴열성 폴리(에스테르-아미드)를 교시하고 있다. 상기 물질은 모두 높은 용해 점성도 때문에 용해 과정이 매우 어렵다.

<4>

직쇄형 고분자량 TLCP의 용해 공정능의 개선은 Froix의 미합중국 특허 제 4,267,289호 및 Yoon의 미합중국 특허 제 4,581,399호에 교시된 고분자량 액정 중합체의 용해 공정 단계 동안에 소량의 저분자량 유기 화합물을 첨가함으로써 달성되었다. Charbonneau et al의 미합중국 특허 제 4,746,694호는 중합체 골격체의 직쇄 공정을 중단함으로써 상대적으로 낮은 용해 점성도 (345°C 및 전단 속도 100 radials/sec에서 200-1000 poise)를 갖는 액정 중합체를 교시한다. 그러나, 이러한 공정은 바람직하지 않은 점성도를 초래하였다.

<5>

열경화성 수지는 굴열성 액정 중합체로부터 제조되어 왔다. Uryu 및 Kato의 미합중국 특허 제 4,710,547호는 비등방성 용해의 고정을 위하여 삼작용기성 교차결합 유닛을 TLCP에 투입하여 제조된 굴열성 액정 열경화성 수지 (thermotropic liquid crystal thermoset, TLCT)를 교시한다. Haider et al의 미합중국 특허 제 5,216,073호는 에폭시-작용기화 고무와 액정 중합체를 혼합함으로써 주형 가능한 조성물을 교시한다. Calundann et al의 미합중국 특허 제 4,654,412호는 스틸벤 및 톨란형 이작용기 단량체를 주체 전체 방향족 액정 폴리에스테르의 골격체에 투입하는 방법을 교시하고 있으나, 상기 중합체를 사용하여 제조된 경화형 물품은 바람직하지 않은 이차 공정 단계가 요구되는 말래 무수 침액 공정을 이용한 골격체 교차결합에 의하여 제조되었다.

<6>

이외의 특허, 예컨대, Benicewicz et al의 미합중국 특허 제 5,114,612호, 제 5,198,551호, 제 5,315,011호, 제 5,475,133호 및 제 5,575,949호 및 문헌 A. E. Hoyt and B. C. Benicewicz, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 28, 3417(1990); E. P. Douglas, D. A. Langois, B. C. Benicewicz, *Chem. Mat.*, 6, 1925(1994); W. Mormann, C. Kuckertz, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 845(1998), 및 A. J. Gavrin, C. L. Curts, E. P. Douglas, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 37, 4184(1999)는 자가-반응성 말단-캡기, 예컨대, 프로파르길, 에티닐페닐, 말레이아미드, 나드아미드 및 메틸 나드아미드기를 갖는 TLCT 계의 용액 제조된 확정 저분자량 순수 에스테르 및 아미드를 교시한다. 그러나, 상기 Benicewicz et al의 문헌은 올리고머 물질 및 이들의 T_g 를 초과하는 고무인 물질을 어느 것도 교시하지 않는다. 상기 Benicewicz et al의 데이터는 상기 화합물이 대량 뮤음 생성 과정 동안에 큰 발열성을 가지며 상기 물질은 매우 짧은 용해 공정 원도우를 가질 것임을 지적한다.

<7>

Lubowitz et al의 미합중국 특허 제 4,661,604호, 제 4,684,714호, 제 4,739,030호, 제 4,851,501호 및 제 5,550,204호는 자가-반응성 말단-캡 단량체가 올리고머 중합체 수지, 예컨대, 폴리에스테르를 제조할 수 있음을 교시한다. 그러나, Lubowitz et al은 상기 특허에서 청구된 말단-캡을 액정 올리고머로 사용하여 교시하지 않았다. 그리고, Lubowitz et al은 상기 용해 응축 중합반응 상태를 견딜 수 없는 말단-캡기를 사용하는 것을 교시하고 있다. 결국, Lubowitz et al은 전단 속도 100 radials/sec에서 약 1 내지 약 250 poise의 용해 점성도를 갖는 물질을 교시하고 있지 않다.

<8>

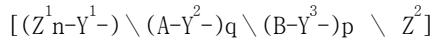
Bilow et al의 미합중국 특허 제 3,864,309호는 말단 아세틸렌 또는 시아노기로 말단-캡핑 폴리아미드 올리고머를 교시한다. Bilow et al의 특허에서 사용된 용어 "올리고머"는 본 발명의 용어 "올리고머"와는 동일하지 않다. Bilow et al은 저중량 순수(pure) 말단-캡핑 폴리아미드를 저분자량 폴리아미드 올리고머와 대립되는 의

미로 사용하였다; 상기 Bilow et al의 특허는 전체 샘플이 단지 동일 길이 및 문자량의 문자를 함유하는 단일 유닛의 말단-캡핑 골격체 구조를 교시하고 있다. Bilow et al은 용해 응축 중합반응 상태를 견딜 수 없는 말단-캡기의 사용을 교시한다. 결국, Bilow et al은 액정을 교시하고 있지 않으며, 용해 점성도 또한 전단 속도 100 radials/sec에서 약 1 내지 250 poise의 범위가 아니다.

<9> Reinhardt et al의 미합중국 특허 제 4,513,131호는 페닐아세틸렌 말단-캡핑 저분자량 순수 폴리(아릴-에테르)를 상기 폴리에스테르, 폴리(에스테르-아미드) 및 폴리(에스테르-이미드) 올리고머와 대립적으로 교시한다. Reinhardt et al이 교시하는 물질은 액정이 아니다. Reinhardt et al은 상기 올리고머 혼합물과 대립적으로 순수한 저중량 중합체 샘플을 교시한다.

<10> 이와 유사하게, Sheppard et al의 미합중국 특허 제 4,851,495호, Kwiatkowski et al의 미합중국 특허 제 3,839,287호, Kovar et al의 미합중국 특허 제 3,975,444호, Baudouin et al의 미합중국 특허 제 4,225,497호 및 Kumar et al의 미합중국 특허 제 4,550,177호는 액정이 아닌 물질을 교시하고 있다. 또한, 상기 특허들은 전단 속도 100 radials/sec에서 약 1 내지 약 250 poise의 용해 점성도를 갖는 물질을 교시하고 있지 않으며, 또한 상기 특허들은 용해 응축 중합반응 상태를 견딜 수 있는 말단-캡기의 사용을 교시하고 있지 않다.

독일특허출원 번호. DE 197 49 123.5(바스트 아게)에는 다음식(I)의 콜레스테릭 올리고머를 제시하였다 :



상기식에서, n은 제제중에 0 내지 1의 값을 나타내고, q는 제제중에 0.1 내지 2의 값을 나타내고, p는 제제중에 1내지 20을 나타내고, A는 카이랄 그룹이고, B는 메소겐(mesogene)그룹이고, Y^1, Y^2, Y^3 는 서로 독립적으로 식 $CO-O-$, $-O-CO-$ 또는 $-O-CO-O-$ 의 그룹을 나타내고, 여기서 $q(A^- Y^2)$ 및 $p(B^- Y^3)$ 단위는 어떤 서열로 존재한다. 추가로 $Z1$ 및 $Z2$ 는 서로 독립적으로 식 $W-Q-$ 를 나타내고, 여기서 Q는 화학결합 또는 하나 또는 그이상의 다치환된 알킬렌 스페이서 또는 아릴렌 스페이서를 나타내고, 그리고 W는 교차결합된 헤테로고리 그룹을 나타낸다.

발명에서 청구된 반응성 말단-캡핑 올리고머 액정 중합체, 폴리(에스테르-아미드) 및 폴리(에스테르-이미드)의 발명은 종래 기술에 비하여 신규하며 비자명성이 있다. 본 발명은 용액 화학에 대립되는 용해 응축 기술을 통하여 제조되었으며, 확정 순수 문자 중에 대립되는 올리고머 혼합물을 생산하였다. 본 발명은 이들이 다양한 고중량 및/또는 길이 TLCP의 혼합물을 함유하고 있다는 점에서 순물질이라기 보다는 올리고머이며, 순수 아날로그에 관한 것이고, 또한 일반적으로 약 1000 내지 약 15,000 g/몰의 문자량 분포를 갖는다. 본 발명에서 각 올리고머의 연결은 기본적으로 골격체 대 골격체 또는 골격체 대 말단-캡기 교차결합 보다는 단지 말단-캡기 사이에서의 반응을 통하여 일어난다. 결국, 본 발명은 전단 속도 100 radials/sec에서 약 1 내지 약 250의 용해 점성도, T_g 를 초과하는 고무의 성향을 포함한 의외의 그리고 개선된 물리적 및 용해 공정 특성을 갖고, 끓음 생성 과정 동안 발열 성향을 나타내지 않으며, 약 300°C에서 한 시간 이하의 용해 공정 윈도우를 갖는다.

<11>

삭제

발명의 상세한 설명

<12> 상술한 바에 근거하여, 본 발명의 목적은 고 수행 말단-캡핑 액정 에스테르, 에스테르-이미드 및 에스테르-아미드 올리고머를 제조하는 것이다. 상기 말단-캡핑 액정 올리고머는 상기 액정 상태 및 특성을 유지하면서 광범위한 온도 범위에 걸친 용해 응축 기술을 통하여 제조되었다. 상기 말단-캡핑 액정 올리고머는 용해 공정을 고려한다면 다른 고분자량 아날로그에 비하여 확장된 기간에 걸쳐 용해 유동 점성도를 현저하게 감소시켰다. 상기 말단-캡기는 상기 액정 올리고머의 용해 응축 제조에 사용될 수 있는 온도 범위에서 안정한 것으로 선택되었다. 상기 말단-캡기는 상기 올리고머의 용해 응축 제조에 사용될 수 있는 범위 이상의 온도 및 상기 액정 올리고머의 사슬-확장을 유도할 수 있는 온도 이상의 온도에서 서로 중합반응 하도록 제조되었다. 상기 용해 공정처리된 말단-캡핑 액정 올리고머는 말단-캡 중합반응을 야기하지만 상기 액정 골격체의 교차-결합을 유도하지는 않기에 충분한 고온에 노출함으로써, 액정 열경화성 수지로 전환되었다. 말단-캡 중합반응의 정도는 노출 길이 및 온도를 다양화함으로써 조절되었다.

<13>

본 발명의 다른 목적은 상대적으로 저렴하고 환경 친화적인 단일 용기 합성에 있어서 상업적으로 구입가능한 단량체를 사용하여 제조될 수 있는 고 수행 말단-캡핑 액정 에스테르, 에스테르-이미드 및 에스테르-아미드 올리

고마를 제조하는 것이다.

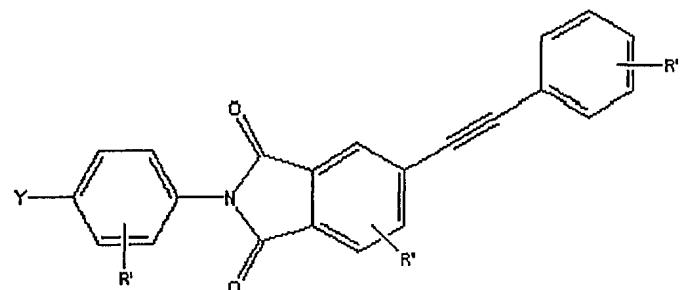
<14>

본 발명의 또 다른 목적은 용해 공정 형태 성형 및 혼합 기술, 예컨대 필름 사출, 파이버 방직, 반응성 주입 몰딩 (RIM), 수지 전이 몰딩 (RTM), 수지 필름 주입 (RFI), 분말 몰딩, 펠트루전, 주입 몰딩, 송풍 몰딩, 플라스마 분무 및 열 성형에 적용될 수 있는 고 수행 말단-캡핑 액정 에스테르, 에스테르-이미드 및 에스테르-아미드 올리고머를 제조하는 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명의 목적은 수지 전이 몰딩 (RTM)에 적합한 고 수행 말단-캡핑 액정 에스테르, 에스테르-이미드 및 에스테르-아미드 올리고머를 제조하는 것이다. 바람직한 올리고머는 저 용해 점성도, 저 절연 상수, 저 수분 흡수성, 고 용매 저항성 및 고 흡착성 및 장벽 특성을 갖는다. 가장 상세하게는, 상기 올리고머는 상술한 특성들을 가지며 합성 매트리스, 접착제, 고 장벽 코팅, 저 절연 필름, 막, 파이버 및 몰딩으로 사용될 수 있다.

<15>

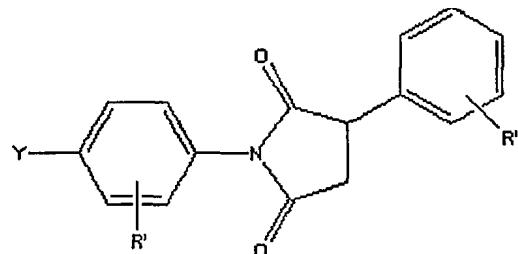
상기 말단-캡핑 액정 에스테르, 에스테르-이미드 또는 에스테르-아미드 올리고머의 "골격체"는 다양한 양 및 하나 이상의 방향족, 헤테로사이클릭 또는 지방족 디카르복시산, 방향족, 헤테로사이클릭 또는 지방족 디올, 방향족, 헤테로사이클릭 또는 지방족 디아민, 히드록시벤조산 및 아미노벤조산의 조합 사이의 반응으로부터 제조되었다. 상기 말단-캡핑 에스테르, 에스테르-이미드 및 에스테르-아미드 올리고머의 바람직한 구현예는 도 1에 개시되어 있으며, 여기서 R은 도 2에 표시된 구조적 유닛이고, Ar은 도 3에 표시된 구조적 유닛이며, X는 도 4에 표시된 구조적 유닛이다. 상기 "골격체" 액정 올리고머는 동시에 올리고머 사슬 길이를 조절하는 단-작용기성 반응물의 화학양론적 양으로 종결된 말단-캡이다. 상기 말단 캡핑 에스테르, 에스테르-이미드 및 에스테르-아미드 올리고머의 말단-캡 유닛은 공지된 방법으로 제조될 수 있으며 하기 화학식 1의 페닐아세틸렌 유도체 및/또는 하기 화학식 2의 페닐말레이이미드 및/또는 하기 화학식 3의 나드이미드를 포함한다.

화학식 1



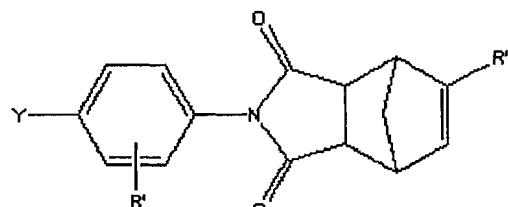
<16>

화학식 2



<17>

화학식 3



<18>

여기서, 상기 Y는 카르복시기, 히드록시기, 아미노기 또는 이들의 모든 반응성 아날로그 (예: 아세톡시기, 프로피온옥시기, 부톡시기 등) 또는 에스테르화 카르복시기 (예: 메틸벤조에이트, 에텔벤조에이트, 페닐벤조에이트 등)가 될 수 있다. 상기 R' 치환기는 이들이 액정 올리고머의 용해 응축 합성 또는 경화 단계의 고온을 방해하지 않는다면 모든 주어진 말단-캡 유닛에 대하여 동일하거나 다를 수 있다. 가능한 R' 치환기는 수소, 저급

알킬기 (바람직하게는 4개 이하의 탄소 원자를 함유), 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기, 아릴기 (바람직하게는 6개 내지 10개의 탄소 원자를 함유), 예컨대 폐닐기 또는 나프틸기, 저급 알콕시기, 예컨대 메톡시기, 에톡시기 및 프로폭시기, 저급 아릴옥시기, 예컨대 폐녹시기 또는 벤즐옥시기, 또는 할로겐기 (즉, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드기)를 포함한다. 다른 폐닐아세틸렌 말단-캡 유도체는 4-페닐에티닐페놀 및 4-페닐에티닐벤조산을 포함한다.

- <20> 본 발명의 말단-캡핑 액정 에스테르, 에스테르-아미드 및 에스테르-아미드 올리고머는 통상의 첨가제, 예컨대 안정화제, 산화 저해제, 열 및 자외선 분해 방지제, 윤활제, 몰드 방출제, 착색제, 예컨대 염료 및 색소, 섬유 성 또는 분말 필터 및 강화제, 결정핵 생성제 및/또는 합성제를 통상의 양으로 첨가함에 의하여 변형될 수 있다.
- <21> 본 발명 전반에 걸쳐 용어 "올리고머(들)" 및 "올리고머 혼합물(들)"은 다양한 골격체체 길이를 갖는 액정 중합체로써, 최장 500 중복 유닛을 포함하고 중량 범위 약 1000 내지 15000 g/몰의 범위에 포함되는 대략적인 분자량의 중합체로 분리된 것을 의미한다.
- <22> 용어 "순수"는 액정 화합물로써, 포함된 모든 분자들은 동일한 길이와 분자량을 갖는 것을 의미한다. 용어 "고 중량" 및 "고분자량"은 중합체 및 중합체의 혼합물로써, 추가적인 중합체 길이 및 중량이 상기 중합체 및 혼합물의 가공성을 포함한 물리적 성질에 영향을 주지 않는 것을 의미한다.
- <23> 선형 액정 중합체 (LCP)는 용해 상태에서 다른 중합체 화학종에 비해 높은 분자적 정렬을 나타낸다. 이러한 화학종의 용해 상태에서 높은 분자적 정렬을 유지하는 능력은 이 계열에 포함된 중합체의 고체상태에서 물리적 성질에 영향을 미친다. 구체적으로, 액정 중합체는 고체 상태에서 분자적 정렬을 나타내고, 고분자량에서도 낮은 용해 점성도를 나타낸다. 상기 고체 상태에서도 향상된 분자적 정렬은 액상 결정 중합체를 형태 몰딩에 적합한 조성물로서의 사용에 바람직하게 한다. 비록 LCP가 감소된 용해 점성도를 나타내지만, 상기 용해 점성도는 향상된 용해 성형 과정 및 필름 사출, 파이버 방적, 반응성 주입 몰딩 (RIM), 수지 전이 몰딩 (RTM), 수지 필름 주입 (RFI), 분말 몰딩, 펄트루전, 주입 몰딩, 송풍 몰딩, 플라스마 분사 및 열-성형과 같은 혼합 기술에 적합하기에는 아직 충분하게 낮지는 않다.
- <24> 선형 열가소성 액정은 전형적으로 매우 높은 용점 및 분자량을 갖기 때문에 용해 공정에서의 제한이 있다. 그러나, 일단 성형되면 상기 중합체는 전형적으로 매우 높은 용점 및 분자량을 갖기 때문에 용해 공정에서의 제한이 있다. 본 발명은 일반적인 용해 농축 기술에서 상대적으로 적절한 중량 및 길이의 액상 결정 올리고머의 준비단계를 포함한다. 상기 액상 결정 올리고머는 용해 상태에서 폐닐아세틸렌, 폐닐말레이미드 또는 나드아미드 말단 단일 반응물로 말단-캡핑된다. 상기 말단-캡은 상기 액상 결정 올리고머를 준비하기 위해 요구되는 용해 상태 농축 조건에서 안정하다. 상기 말단-캡은 상기 올리고머의 용해 농축 준비에 사용된 범위보다 높은 온도이면서, 상기 액상 결정 골격체의 교차결합을 촉진할 수 있는 낮은 온도에서 중합을 실행하기 위해서 채택되었다.
- <25> 상기 결과물인 말단-캡핑 LCT는 말단-캡핑을 하지 않은 고분자량 유사체에 비해 월등하고 향상된 다수의 성질을 나타내고, 이러한 특성은 종래 기술로부터 교시되지 않은 진보성 있는 것이다. 이러한 특성들은 비-말단-캡핑 고분자량 유사체에 비하여 상기 중량의 중합체 화학종의 일반적으로 감소된 용해 점성도 및 종래의 말단-캡핑 저분자량 비-올리고머 화학종 (말단-캡핑 단일 순수 분자)에 비하여 유사한 및/또는 현저히 감소된 용해 점성도, 종래의 액상 결정 생산물에 비하여 연장된 기간동안 향상된 용해 점성도의 안정성, 및 유리 전이온도 이상에서 감소된 위약성 (즉, 고무의 성향)등은 제시할 수 있다.
- <26> 상기 말단-캡핑 액상 결정 올리고머는 상응하는 비-말단-캡핑 고분자량 유사체에 비하여 감소된 용해 점성도를 나타낸다. 중합체로서, 상기 말단-캡핑 액정 올리고머는 우수하게 성형된 말단-캡핑 저분자량 순수 액정 에스테르에 비해 월등한 물리적 성질을 나타낸다. 따라서, 상기 계열의 말단-캡핑 액정 올리고머는 우수하게 성형된 말단-캡핑 저분자량 순수 액정 에스테르에 비해 중합체로서의 장점을 유지하면서도 고분자량 유사체에 비하여 향상된 용해 공정성을 나타낸다. 많은 경우, 상기 감소된 용해 점성도를 비-말단-캡핑 고분자량 유사체에 비하여 연장된 기간동안 유지할 수 있으며, 말단-캡핑 저분자량 순수 액상 에스테르에 비하여 유사한 및/또는 월등하게 유지할 수 있다. 감소된 용해 점성도는 본 발명의 신규한 계열의 액정 중합체를 용해 공정에 한층 더 적합하게 한다. 우선, 고분자량 액정 올리고머를 용해 성형 공정 및 용합 기술에 효과적으로 적용할 수 있다.
- <27> 일단 용해 공정되어 성형되면, 상기 말단-캡핑 액정 올리고머는 증가된 온도 (용해 상태 농축에 사용된 온도보

다 높은 온도)에서 경화되어 액정 열경화성 수지를 형성한다. 상기 두 번째 단계는 상기 말단-캡핑이 상화 반응시키고 추가적으로 액정 중합체의 분자량을 증가시킨다. 일반적으로, 중합체 주형의 열경화는 중합체의 골격체의 교차결합을 촉진하기에 충분히 높은 온도에서 수행된다. 그러나, 상기 골격체의 교차결합은 종종 경화된 생성물을 깨지기 쉽게 한다. 본 발명에서, 상기 말단-캡들 사이의 반응은 말단-캡 중합의 정도를 노출된 다양한 길이 및 온도에서 조절할 수 있으므로, 상기 액정 올리고머 골격체 내에서 교차결합을 현저하게 촉진할 수 있도록 낮은 온도에서 수행할 수 있다. 예상치 않게, 골격체의 현저한 교차결합의 결여는 유리 전이 온도 이상에서 깨지기 쉽게 만들기보다는 액정 중합체에 고무와 같은 성향을 부여한다.

<28>

제조 방법

<29>

상기 말단-캡핑 액정 에스테르, 에스테르-아미드 또는 에스테르-아미드 올리고머의 "골격체"는 다양한 양 및 하나 이상의 방향족, 헤테로사이클릭 또는 지방족 디카르복시산, 방향족, 헤테로사이클릭 또는 지방족 디올, 방향족, 헤테로사이클릭 또는 지방족 디아민, 히드록시벤조산 및 아미노벤조산의 조합 사이의 반응으로부터 제조되었다. 상기 말단-캡핑 에스테르, 에스테르-아미드 및 에스테르-아미드 올리고머의 바람직한 구현예는 도 1에 개시되어 있으며, 여기서 R은 도 2에 표시된 구조적 유닛이고, Ar은 도 3에 표시된 구조적 유닛이며, X는 도 4에 표시된 구조적 유닛이다. 상기 말단-캡핑 에스테르, 에스테르-아미드 및 에스테르-아미드 올리고머의 일반적인 제조 방법은 도 5, 6 및 7에 나타나 있으며, 여기서 상기 R₁, R₂ 및 R₃는 동일하거나 다른 것으로서 도 2에 인용된 구조적 유닛이며, 상기 Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃는 동일하거나 다른 것으로서 도 3에 인용된 구조적 유닛이고, 상기 X는 도 4에 인용된 구조적 유닛이다. E-Y는 말단-캡 유닛 1, 2 및 3을 나타내며, 이들은 당업계에 공지된 방법으로 제조될 수 있으며, 상기 Y는 카르복시기, 히드록시기, 아미노기 또는 이들의 모든 반응성 아날로그 (예: 아세톡시기, 프로파온옥시기, 부톡시기 등)에스테르화 카르복시기 (예: 메틸벤조에이트, 에텔벤조에이트, 페닐벤조에이트 등)이며, 상기 R' 치환기는 이들이 액정 올리고머의 용해 응축 합성 또는 경화 단계의 고온을 방해하지 않는다면 모든 주어진 말단-캡 유닛에 대하여 동일하거나 다를 수 있다. 가능한 R' 치환기는 수소, 저급 알킬기 (바람직하게는 4개 이하의 탄소 원자를 함유), 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기, 아릴기 (바람직하게는 6개 내지 10개의 탄소 원자를 함유), 예컨대 페닐기 또는 나프틸기, 저급 알콕시기, 예컨대 메톡시기, 에톡시기 및 프로포시기, 저급 아릴옥시기, 예컨대 페녹시기 또는 벤플로옥시기, 또는 할로젠기 (즉, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드기)를 포함한다. 다른 페닐아세틸렌 말단-캡 유도체는 4-페닐에티닐페놀 및 4-페닐에티닐벤조산을 포함한다. 각 반응물의 화학양론적 양은 다양한 크기, 중량, 특성 및 화학적 함량의 올리고머를 제조하기 위하여 다양화될 수 있다. 도 5, 6 및 7에 표시된 반응은 일반적으로 약 140°C 내지 약 350°C 사이에서 수행된다. 상기 말단-캡핑 에스테르, 에스테르-아미드 및 에스테르-아미드 올리고머의 용해 점성도는 이들의 비-말단-캡핑 아날로그보다 더 낮다.

<30>

본 발명의 말단-캡핑 액정 에스테르, 에스테르-아미드 및 에스테르-아미드 올리고머는 통상의 첨가제, 예컨대 안정화제, 산화 저해제, 열 및 자외선 분해 방지제, 윤활제, 몰드 방출제, 착색제, 예컨대 염료 및 색소, 섬유성 또는 분말 필터 및 강화제, 결정핵 생성제 및/또는 합성제를 통상의 양으로 첨가함에 의하여 변형될 수 있다.

실시 예

<42>

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위는 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다.

<43>

반응성 말단-캡핑의 준비

<44>

이하 실시예를 통해 말단-캡핑 에스테르, 에스테르-아미드 및 에스테르-아미드 올리고머의 준비 과정에서 사용된 반응성 말단 작용기의 합성을 위한 일련의 반응 공정을 기술한다.

<45>

실시예 A (페닐아세틸렌 말단 카르복시산; PE-COOH)

<46>

기계적 교반기, 농축기 및 질소 가스 주입구를 장착한 250 mL 2목 (two-neck) 달린 둥근 바닥 플라스크에 4-아미노벤조산 (8.0 g, 58 mmol), 4-페닐에티닐프탈-무수물 (14.5 g, 58 mmol) 및 150 mL의 빙초산을 첨가하였다.

상기 혼합물을 12시간 동안 환류하도록 가열한 후 25°C에서 한 시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 25°C로 냉각하고 침전 생성물을 여과에 의해 수득하였으며, 가열된 에탄올로 2회 세척하고, 100°C에서 8시간 동안 진공하에서 건조하였다.

<47>

실시예 B (페닐아세틸렌 말단 아세톡시 폐놀; PE-OAc)

<48>

기계적 교반기, 농축기 및 질소 가스 주입구를 장착한 250 ml 2목 (two-neck) 달린 등근 바닥 플라스크에 4-아미노페놀 (6.3 g, 58 mmol), 4-페닐에티닐프탈-무수물 (14.5 g, 58 mmol) 및 200 ml의 빙초산을 첨가하였다. 상기 혼합물을 12 시간동안 환류하도록 가열한 후 25°C에서 한 시간 동안 교반하였다. 상기 반응혼합물을 25°C로 냉각하고 침전 생성물을 여과에 의해 수득하였으며, 가열된 에탄올로 2회 세척하고, 50°C에서 8시간 동안 진공하에서 건조하였다.

<49>

상기 건조된 말단-캡핑 생성물을 150 ml의 아세트산 무수물에서 5시간 동안 환류시켰다. 냉각에 의해 침전된 황색 결정을 여과에 의해 수득하고, 에탄올로 세척하였으며, 80°C에서 8시간 동안 진공하에서 건조하였다.

<50>

다른 말단 작용기들은 유사한 공정을 통해 제조하였다. 모든 화합물의 수율 및 열분석 결과 (시차주사 열량측정; differential scanning calorimetry)를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

<51>

반응성 말단 캡핑의 수율 및 열분석						
분자 구조	명칭	수율 (%)	T _m (°C)	ΔH _{fus} (KJ·mol ⁻¹)	발열 범위 (°C)	ΔH _{exo} (KJ·mol ⁻¹)
	PE-COOH	92	347.8	36.21	363-421	-67
	PE-OAc	93	236.6	38.71	340-426	-115
	PM-COOH	92	261.2	30.2	311-407	-23
	PM-OAc	94	155.6	29.3	302-421	-54
	NOR-COOH	77	233.1	30.61	290-360	-21
	NOR-OAc	90	191.4	27.2	310-388	-32

<52>

말단-캡핑 액상 결정 울리고머의 준비

<53>

실시예 1

<54>

3목 달린 100 ml 등근 바닥 플라스크에 4-아세톡시벤조산 (45.1 g, 0.25 mol), 6-아세톡시-2-나프토산 (38.4 g, 0.17 mol), PE-COOH (2.43 g, 6.6 mmol), PE-OAc (2.52 g, 6.6 mmol) 및 4 mg의 칼륨 아세트산염을 첨가하였다. 상기 플라스크에 밀폐된 유리 패달 교반기, 질소 주입 드브 및 절연성 증류 헤드를 장착하였다. 상기 플라스크를 질소 가스로 충진하고, 상기 반응물을 혼합물을 질소 가스의 완만한 교류하에서 반응 온도가 150°C에서 300°C로 증가할 때까지 목재 금속 중탕기에서 3시간 동안 가열하였다. 이후, 온도를 30분 동안 310°C로 가열하였으며, 25분 동안 천천히 진공을 가하였다. 불투명한 용해물을 상온으로 냉각하고 생성물 (6HBA/4HNA-9PE)을 플라스크에서 떼어내어 미세 분말로 갈았다.

<55>

실시예 2

<56>

3목 달린 100 ml 등근 바닥 플라스크에 4-히드록시벤조산 (20.72 g, 0.15 mol), 6-히드록시-2-나프토산 (18.82 g, 0.1 mol), NOR-COOH (1.13 g, 4 mmol), NOR-OAc (1.19 g, 4 mmol), 아세트산 무수물 (28.1 g, 0.275 mol) 및 5 mg의 칼륨 아세트산염을 첨가하였다. 상기 플라스크에 밀폐된 유리 패달 교반기, 질소 주입 드브 및 절연성 증류 헤드를 장착하였다. 상기 플라스크를 질소 가스로 충진하고, 상기 반응물을 혼합물을 질소 가스의 완만한 교류하에서 목재 금속 중탕기에서 140°C로 가열하고 1시간 동안 유지하였다. 반응 온도를 250°C까지 100분 동안 증가시키고, 이 온도에서 50분 동안 유지하였다. 반응 온도를 250°C에서 275°C까지 30분 동안 가

열하였으며, 20분 동안 진공을 가하였다. 불투명한 용해물을 상온으로 냉각하고 생성물 (6HBA/4HNA-9NOR)을 플라스크에서 떼어내어 미세 분말로 같았다.

<57>

실시예 3

<58>

3목 달린 100 ml 등근 바닥 플라스크에 4-히드록시벤조산 (20.72 g, 0.15 mol), 6-히드록시-2-나프토산 (18.82 g, 0.1 mol), PM-COOH (1.17 g, 4 mmol), PM-OAc (1.23 g, 4 mmol), 아세트산 무수물 (28.1 g, 0.275 mol) 및 5 mg의 칼륨 아세트산염을 첨가하였다. 상기 플라스크에 밀폐된 유리 패달 교반기, 질소 주입 듀브 및 절연성 증류 헤드를 장착하였다. 상기 플라스크를 질소 가스로 충진하고, 상기 반응물을 혼합물을 질소 가스의 완만한 교류하에서 목재 금속 중탕기에서 140°C로 가열하고 1시간 동안 유지하였다. 반응 온도를 250°C까지 110분 동안 증가시키고, 이 온도에서 50분 동안 유지하였다. 반응 온도를 250°C에서 300°C까지 30분 동안 가열하였으며, 20분 동안 천천히 진공을 가하였다. 불투명한 용해물을 상온으로 냉각하고 생성물 (6HBA/4HNA-9PM)을 플라스크에서 떼어내어 미세 분말로 같았다.

<59>

실시예 4

<60>

3목 달린 100 ml 등근 바닥 플라스크에 4-아세톡시벤조산 (19.8 g, 0.11 mol), 6-아세톡시-2-나프토산 (2.3 g, 0.01 mol), 2,6-디아세톡시나프탈렌 (9.77 g, 0.04 mol), 트레프탈산 (6.65 g, 0.04 mol), PE-COOH (1.17 g, 3.2 mmol), PE-OAc (2.21 g, 3.2 mmol) 및 4 mg의 칼륨 아세트산염을 첨가하였다. 상기 플라스크에 밀폐된 유리 패달 교반기, 질소 주입 듀브 및 절연성 증류 헤드를 장착하였다. 상기 플라스크를 질소 가스로 충진하고, 상기 반응물을 혼합물을 질소 가스의 완만한 교류하에서 목재 금속 중탕기에서 150°C에서 300°C로 증가할 때까지 3시간 동안 가열하였다. 3시간 이후에, 25분 동안 천천히 진공을 가하였다. 불투명한 용해물을 상온으로 냉각하고 생성물 (55HBA/20TA/5HNA/20ND-9PE)을 플라스크에서 떼어내어 미세 분말로 같았다.

<61>

실시예 5

<62>

3목 달린 100 ml 등근 바닥 플라스크에 트레프탈산 (8.31 g, 0.05 mol), 에티렌 비스(4-히드록시벤조산염) (13.33 g, 0.044 mol), 4-아세톡시페닐에티닐 (2.77 g, 0.012 mol), 및 4 mg의 칼륨 아세트산염을 첨가하였다. 상기 플라스크에 밀폐된 유리 패달 교반기, 질소 주입 듀브 및 절연성 증류 헤드를 장착하였다. 상기 플라스크를 질소 가스로 충진하고, 상기 반응물을 혼합물을 질소 가스의 완만한 교류하에서 목재 금속 중탕기에서 150°C에서 260°C로 증가할 때까지 3시간 동안 가열하였다. 3시간 이후에, 30분 동안 280°C로 가열하고, 15분 동안 천천히 진공을 가하였다. 불투명한 용해물을 상온으로 냉각하고 생성물 (50TA/25HBA/25EG-5APE)을 플라스크에서 떼어내어 미세 분말로 같았다.

<63>

실시예 6

<64>

3목 달린 100 ml 등근 바닥 플라스크에 6-아세톡시-2-나프토산 (11.51 g, 0.05 mol), 트레프탈산 (2.77 g, 0.017 mol), 4-아세톡시아세트아닐리드 (3.22 g, 0.017 mol), PE-COOH (0.49 g, 1.3 mmol), PE-OAc (0.5 g, 1.3 mmol) 및 3 mg의 칼륨 아세트산염을 첨가하였다. 상기 플라스크에 밀폐된 유리 패달 교반기, 질소 주입 듀브 및 절연성 증류 헤드를 장착하였다. 상기 플라스크를 질소 가스로 충진하고, 상기 반응물을 혼합물을 질소 가스의 완만한 교류하에서 목재 금속 중탕기에서 150°C에서 300°C로 증가할 때까지 3시간 동안 가열하였다. 3시간 이후에, 25분 동안 천천히 진공을 가하였다. 불투명한 용해물을 상온으로 냉각하고 생성물 (6HNA/2TA/2AP-9PE)을 플라스크에서 떼어내어 미세 분말로 같았다.

<65>

실시예 7

<66>

3목 달린 100 ml 등근 바닥 플라스크에 테레프탈산 (7.62 g, 0.046 mol), 에틸렌 비스(4-아세톡시아닐리드) (18.82 g, 0.048 mol), PE-COOH (2.32 g, 6.3 mmol) 및 4 mg의 칼륨 아세트산염을 첨가하였다. 상기 플라스크에 밀폐된 유리 패달 교반기, 질소 주입 듀브 및 절연성 증류 헤드를 장착하였다. 상기 플라스크를 질소 가스로 충진하고, 상기 반응물을 혼합물을 질소 가스의 완만한 교류하에서 목재 금속 중탕기에서 150°C에서 300°C로 증가할 때까지 3시간 동안 가열하였다. 이후, 30분 동안 310°C로 가열하고, 15분 동안 천천히 진공을 가하였다. 불투명한 용해물을 상온으로 냉각하였다. 상기 생성물 (50TA/25AB/25EG-9PE)을 플라스크에서 떼어내어 미세 분말로 같았다.

<67>

실시예 8

<68>

3목 달린 100 ml 등근 바닥 플라스크에 4-아세톡시벤조산 (10.81 g, 0.06 mol), N-(3'-아세톡시페닐)트리멜리트 이미드 (11.33 g, 0.4 mol), PE-COOH (0.58 g, 1.6 mmol), PE-OAc (0.61 g, 1.6 mmol) 및 2 mg의 칼륨 아세트

산염을 첨가하였다. 상기 플라스크에 밀폐된 유리 패달 교반기, 질소 주입 드브 및 절연성 증류 헤드를 장착하였다. 상기 플라스크를 질소 가스로 충진하고, 상기 반응물을 혼합물을 질소 가스의 완만한 교류하에서 목재 금속 중탕기에서 150°C에서 300°C로 증가할 때까지 3시간 동안 가열하였다. 이후, 310°C로 가열하고, 20분 동안 천천히 진공을 가하였다. 불투명한 용해물을 상온으로 냉각하고 상기 생성물 (6HBA/4IM/-9PE)을 플라스크에서 떼어내어 미세 분말로 갈았다.

<69>

말단-캡핑 액상 결정 올리고머의 특성

<70>

상기 말단-캡핑 액상 결정 올리고머의 특성을 용융 지수 측정 (melt rheology), 열중량 분석 (thermogravimetric analysis; TGA) 및 시차 주사 열량측정 (DSC)를 이용하여 측정하였다. 모든 결과는 하기 표 2 및 표 3에 나타내었다.

표 2

<71>

광학 현미경 분석 및 용융지수 측정 결과				
실시 예	명칭	250°C에서의 상 성향	370°C에서 1시간 후 상 형태	(100 rad.s-1에서의 η (P)/ 1시간에 대한 T (°C))
1	6HBA/4HNA	N	N	(1E5-9E5)/250
	6HBA/4HNA-1PE	N	N	(200-900)/250
	6HBA/4HNA-5PE	N	N	(30-9)/250
	6HBA/4HNA-9PE	N	N	(30-3)/250
	6HBA/4HNA-13PE	N	N	(4E4-1E5)/250
2	6HBA/4HNA-9NOR	N	N	(5E3-1E4)/250
3	6HBA/4HNA-9PM	N	N	-
4	55HBA/20TA/5HNA/20ND-9PE	N	N	(150)/250 (2)/280
5	50TA/25HBA/25EG-5APE	N	I	(2)/250
6	6HNA/2TA/2AP-9PE	N	N	(30)/250 (9)/280
7	50TA/25AB/25EG-9PE	N	N	-
8	6HBA/4IM-9PE	N	N	-

N=네마틱 I=등방성

표 3

<72>

LC 올리고머의 열성 분석							
실시 예	명칭	N_2 에서 5 중량 % 손실 (°C)	공기 중에서 5 중량 % 손실 (°C)	Tg(°C) 열 1	Tm(°C) 열 1	Tg(°C) 열 2	Tm(°C) 열 2
1	6HBA/4HNA	414	401	91	-	91	-
	6HBA/4HNA-1PE	431	411	100	205	-	-
	6HBA/4HNA-5PE	458	454	85	-	-	-
	6HBA/4HNA-9PE	454	449	80	-	84	-
	6HBA/4HNA-13PE	409	393	-	245	-	-
2	6HBA/4HNA-9NOR	433	401	-	-	-	-
3	6HBA/4HNA-9PM	394	361	-	-	-	-
4	55HBA/20TA/5HNA/20ND-9PE	438	400	-	-	231	-
5	50TA/25HBA/25EG-5APE	368	333	56	185	65	-
6	6HNA/2TA/2AP-9PE	427	400	-	-	139	-
7	50TA/25AB/25EG-9PE						-

7	6HBA/4IM-9PE	385	408	138	317	210	294
TGA에 대한 가열 속도는 $2.5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ 이며 $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ 의 가열 속도는 DSC 실험을 위하여 사용되었다. 상기 TGA 샘플은 측정 전 350°C 에서 1시간 동안 경화되었다. 상기 DSC 샘플은 두번째 가열 전 350°C 에서 1시간 동안 가열되었다.							

<73> **말단-캡핑 액상 결정 올리고머의 용해 과정 실시예**

<74> 7HBA/3HNA-9PE를 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 370°C 까지 가열하고 이 온도에서 1시간 동안 유지하여 상기 반응성 말단 작용기를 반응시켜 박막을 준비하였다. 노르보르넨 및 페닐말레이미드 말단 작용기를 250°C 내지 400°C 사이의 온도에서 반응시켰다. 페닐아세틸렌 말단 작용기는 용해 상태에서 더욱 안정하고, 310°C 이하에서 어떤 주요한 말단 작용기의 화학적 특성, 즉, 용해 점성도의 어떤 증가도 나타나지 않았다. 지방족 스페이서를 포함한 에스테르 올리고머에서는 예외적으로, 모든 올리고머가 막을 형성하여 압출 하에서 액체의 흐름이 없었고, 경화 후에 네마틱 (nematic) 성질을 나타냈다. 높은 농도의 반응 작용기를 포함한 필름이 더욱 잘 깨지기 쉬운 성질을 갖는 반면에, 낮은 농도의 반응 작용기를 포함한 필름은 T_g 이상에서 한층 탄력적이다. 등방성화 온도는 전체 방향성 올리고머 시리즈에서 나타나지 않았다. 기계적 시험 결과는 하기 표 4 및 표 5에 나타내었다.

표 4

<75>

상온에서 필름의 신장성 시험 결과			
7HBA/3HNA-9PE	브레이크에서의 스트레인 (%)	계수 (GPa)	수율 스트레스 (MPa)
평균	2.635	2.700	55.187
표준편차	0.088	0.144	2.760

표 5

<76>

상온에서 필름의 3-부분 접합 시험(3-point bending test; ASTM D790) 결과			
7HBA/3HNA-9PE	파크에서의 스트레인 (%)	계수 (GPa)	수율 스트레스 (MPa)
평균	3.215	3.925	91.5
표준편차	0.757	0.409	10.0

<77> **실시예 9 (적층막 조성물)**

<78>

한 장의 카톤 (kapton)막을 금속판 위에 놓고 25 mg의 (6HBA/4HNA-5PE)를 상기 카톤막 표면에 균등하게 도말하였다. 4장의 평직 IM-7 그래파이트 천을 상기 분말위에 놓고, 2장의 0.0025" Teflon bleeder/breather 천을 적층하였다. 도 8은 상기 말단-캡핑 액상 결정 올리고머의 적층 레이업 조성물의 형상을 나타낸다. 전체 레이업을 금속 댐 (dam)에 포함시키고 고온 폴리아미드를 위한 표준 진공 배깅(bagging) 과정을 이용하여 진공 배깅하였다. 상기 (6HBA/4HNA-5PE)/IM-7 천을 5" Hg의 진공을 가하여 482°F 로 가열하고 한시간 동안 이 온도를 유지하였다. 한 시간 동안 유지기간에, 상기 수지의 점성도는 감소하였고, 평적 천에서 5" Hg의 진공하에 증가하였다. 482°F 에서 60분 후에, 진공을 20" Hg로 증가시켰고, 온도를 최종 경화 온도인 700°F 로 급속히 가열하였다. 온도가 600°F 에 도달하였을 때, 완전한 진공 (30°Hg)으로 증가된 강화 압력을 가하고, 수지를 IM-7 섬유로 융합시켰다. 최종 유지 온도 (700°F)에 도달하였을 때, 30분 동안 온도를 유지하여 상기 반응성 말단 작용기 (PE)를 반응시키고, 적층을 완전 진공하에서 상온으로 냉각시켰다. 상온에서, 주형을 진공 백으로부터 제거하고, 상기 적층을 금속 댐으로부터 분리하였다. 도 9는 6HBA/4HNA-5PE를 적층 그래파이트 천 ((6HBA/4HNA-5PE)/IM-7)으로 용해 제조하기 위한 경화 사이클의 개략도를 나타낸다. 유관 및 초음파 시험에서, 상기 적층은 우수한 성질인 것으로 판명되었다. 이러한 결과는 열친화성 LC 전구체의 낮은 영점 전단 용해-점성도는 탄소 섬유 강화체의 우수한 함침율을 발생시킨다는 사실을 나타낸다.

<79>

실시예 10 (수지 플라크)

<80>

(6HBA/4HNA-9PE)를 도 10에 나타난 제조 방법을 통해 순수한 수지 플라크로 방적하였다. 상기 순수한 수지 플

라크는 K1C (벽개파괴강도;opening mode fracture toughness), 굽힘 강도 및 계수, 및 압력 강도 및 계수와 같은 기계적 성질을 시험하기 위해 방적하였다. 상기 순수 수지 플라크를 방적하기 위해 사용한 주형의 개략적인 도면은 도 11에 나타나 있다. 상기 주형은 3.5" X 3.5"이고 최대 높이 0.5"로 제한하였다. 상기 높이는 강철 스페이서를 주형에 올려서 플라크의 최종 규격이 적어도 3" X 3" X 0.5"가 되도록 하였다. 1.5" X 0.25" X 0.5"의 규격을 가진 두 개의 스페이서를 주형에 올려 놓았다. 한 장의 캡톤 막을 상기 주형의 바닥에 놓고 상기 막위에 100 g의 (6HBA/4HNA-9PE)를 부었다. 상기 재료를 유압 압축기로 압축시키고 다른 캡톤 막 및 강철 플린저를 주형에 첨가하였다. 전체 주형을 진공 유압 압축기에 주입하였다. (6HBA/4HNA-9PE)를 압력 또는 진공을 하지 않은 상태에서 572°F로 가열하였고, 30분 동안 온도를 유지하였다. 이 온도 유지동안, 상기 (6HBA/4HNA-9PE)는 반응이 개시되고, 이 반응 개시는 접성의 증가 및 초산의 생성으로 확인하였다. 572°F에서 30분 후에, 온도를 608°F로 가열하고 30" Hg로 진공을 가하였다. 상기 중합체를 608°F에서 30분 동안 유지하고, 온도를 최종 유지 온도인 675°F로 증가시켰다. 온도가 675°F에 근접할 때, 압력 (100 psi)을 가하였다. 상기 플라크를 주형에서 분리하였으며, 유관 검사를 통해 직경 0.86 g/cm³의 순수 우수하게 강화된 수지 플라크를 확인하였다.

<81>

실시예 11 (거품 구조)

<82>

거품 구조는 완전하게 중합되지 않은 (6HBA/4HNA-9PE)를 이용하여 방적하였다. 제조 공정은 상기 실시예 10에 기재된 바와 동일하다. 고온 진공 단계에서, 방출된 초산은 기포제로 작용하고, 우수하게 규격화된 다공성 직경 (0.43 g/cm³) 및 우수한 기계적 성질을 나타내는 플라크를 수득하였다.

<83>

실시예 12 (접착성 수지)

<84>

접착성 결합을 시험하기 위해서, 접착성 면포를 280°C에서 융해된 (6HBA/4HNA-9PE)를 포화시켰다. 생산된 천은 28%의 수지를 포함하고, 두 개의 주석 쿠폰사이에 놓아 2.54 X 1.27 cm (1 X 0.5 인치)의 표면에 겹치기 접합(lap joints) 하였다. 상기 주석 쿠폰은 샌드 블래스트 가공하였고, Pasa-Gel 107 처리하였으며, 세척하고 사용 전에 건조하였다. 상기 겹치기 접합을 15 psi, 350°C에서 한시간 동안 가열 압축하여 접착시켰다. 최종 접착 겹치기 접합을 ASTM D 1002에 따라 상온에서 시험하였다. 상기 결과는 하기 표 6에 요약되었다.

표 6

<85>

상온에서 주석(Ti, 6Al-4V)위에서 (6HBA/4HNA-9PE)의 전단력					
샘플 세트	결합 압력 MPA (psi)	결합라인 μm (mils)	오버랩 지역 (inch ²)	오버랩 길이 (inch)	전단력 (psi)
1	0.1 (15)	28 (1.1)	0.5	0.5	1998
2	0.1 (15)	20 (0.8)	0.5	0.5	1863

도면의 간단한 설명

<31>

도 1은 말단-캡핑 액정 에스테르, 에스테르-아미드 및 에스테르-아미드 올리고머의 구조적 중복 유닛을 나타내나, 이에 제한되지는 않는다.

<32>

도 2는 상기 도 1의 말단-캡핑 액정 에스테르, 에스테르-아미드 및 에스테르-아미드 올리고머의 구조적 중복 유닛의 R 유닛을 나타내나, 이에 제한되지는 않는다.

<33>

도 3은 상기 도 1의 말단-캡핑 액정 에스테르, 에스테르-아미드 및 에스테르-아미드 올리고머의 구조적 중복 유닛의 Ar 유닛을 나타내나, 이에 제한되지는 않는다.

<34>

도 4는 상기 도 3의 X 유닛을 나타내나, 이에 제한되지는 않는다.

<35>

도 5는 샘플 반응이다.

<36>

도 6은 샘플 반응이다.

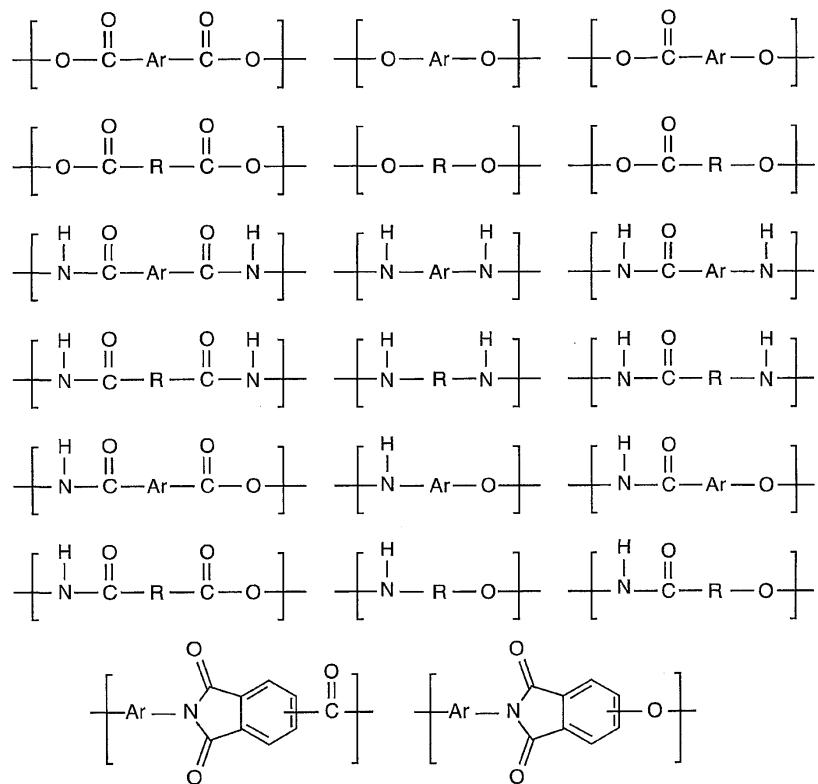
<37>

도 7은 샘플 반응이다.

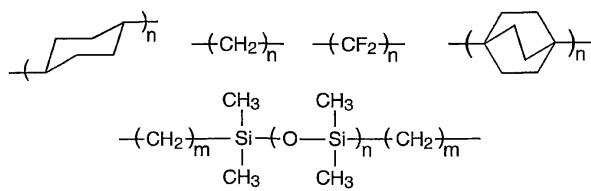
- <38> 도 8은 말단-캡핑 액정 올리고머의 합성 적층 레이업 컨피규레이션이다.
- <39> 도 9는 6HBA/4HNA-5PE의 적층 흑연 클로스 ((6HBA/4HNA-5PE)/IM-7) 내로의 용해 공정을 위한 경화 사이클의 개략도이다.
- <40> 도 10은 6HBA/4HNA-9PE의 순 수지 플라크 ((6HBA/4HNA-9PE)) 내로의 용해 공정을 위한 경화 사이클의 개략도이다.
- <41> 도 11은 (6HBA/4HNA-9PE) 플라크의 조립을 위한 몰드 컨피규레이션이다.

도면

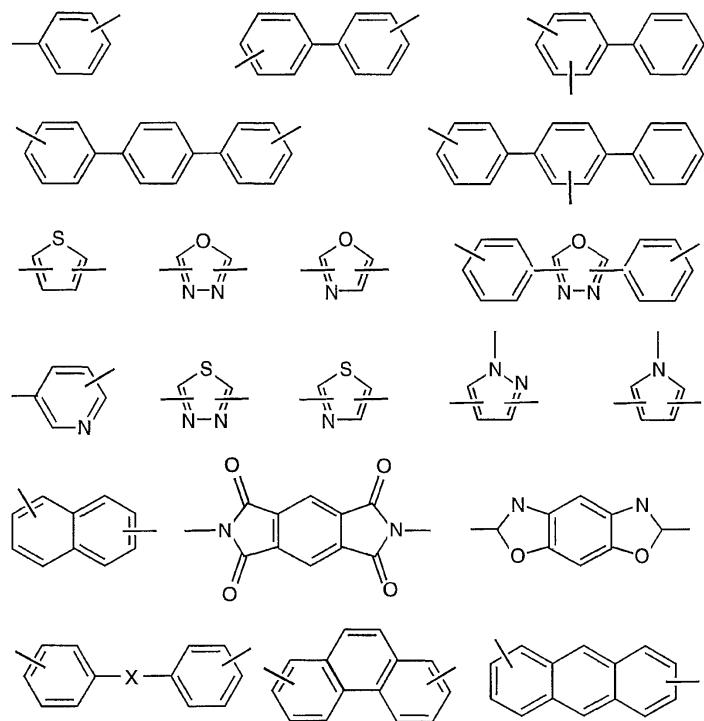
도면1



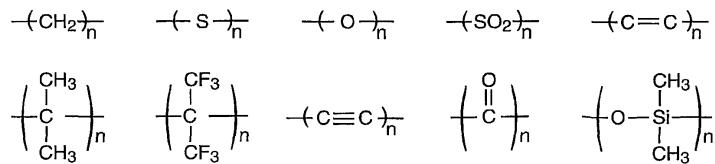
도면2



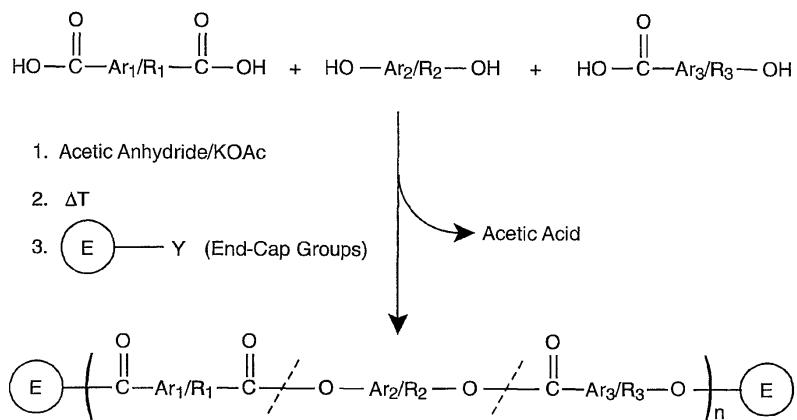
도면3



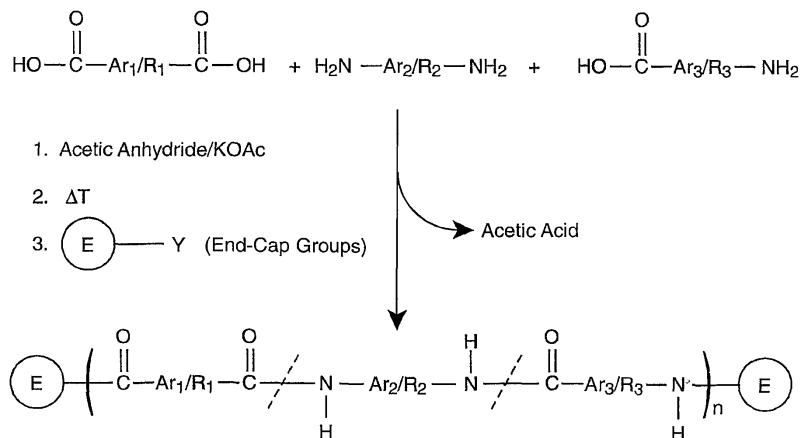
도면4



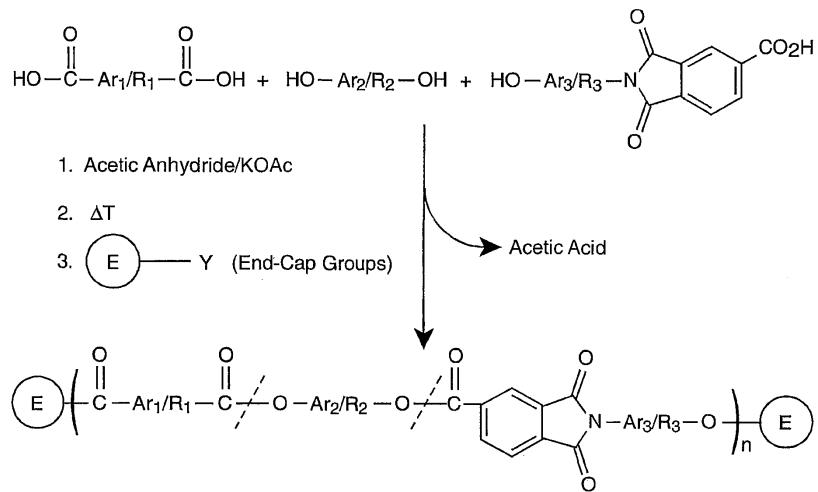
도면5



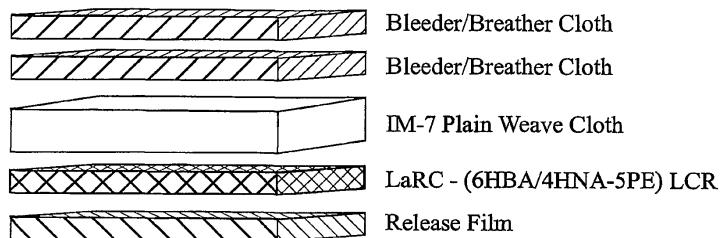
도면6



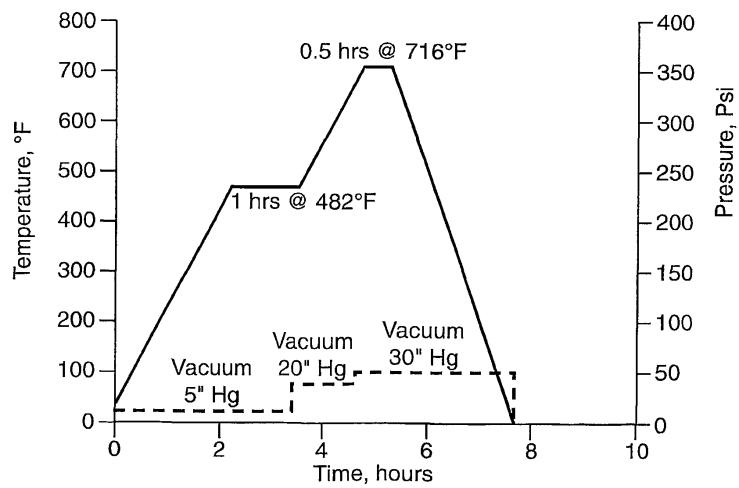
도면7



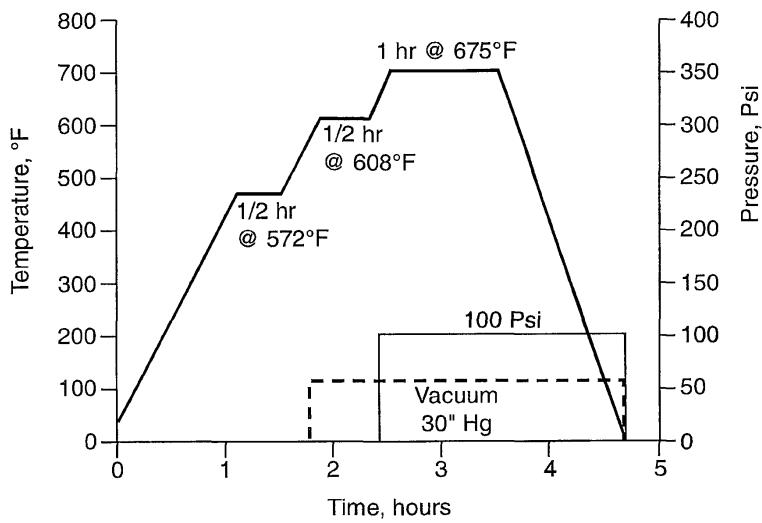
도면8



도면9



도면10



도면11

