

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ C09K 19/38 C09K 19/52		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2004년09월23일 10-0434803 2004년05월27일
(21) 출원번호	10-1998-0707353	(65) 공개번호	10-2000-0064642
(22) 출원일자	1998년09월17일	(43) 공개일자	2000년11월06일
번역문제출일자	1998년09월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/001445	(87) 국제공개번호	
(86) 국제출원일자	1997년02월05일	(87) 국제공개일자	
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 캐나다 일본 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		
(30) 우선권주장	08/620,780 1996년03월22일 미국(US)		
(73) 특허권자	씨엔에이 홀딩즈 인코포레이티드		
(72) 발명자	미국 뉴저지 07901 씨미트 모리스 애버뉴 86 리 체릴린 미국 뉴저지 07023 팬우드 쏜 플레이스 3 프로비노 빈센트 제이. 미국 뉴저지 07013 클리프톤 페놉스코트 스트리트 34 린스티드 에이치. 클레이 3세 미국 뉴저지 08809 클린턴 메씨그 로드 19 차윤근		
(74) 대리인	차윤근		

심사관 : 최성근

(54) 하이드로퀴논을함유하는열호변성액체결정성중합체의개선된제조방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 일반적으로 열호변성 액체 결정성 중합체, 좀더 상세하게는 하이드로퀴논 및 이소프탈산으로부터 유도된 단량체 유닛을 함유하는 열호변성 액체 결정성 중합체에 관한 것이다.

배경기술

<2> 열호변성 액체 결정성 중합체는 당해분야에서 익히-공지되어 있다. 이들은 열적 안정성, 화학적 저항성 및 용융 점도 프로필로 인하여 이들을 고강도 섬유, 성형 부품 및 기타의 성형 제품의 제조시에 유용하게 하는 우수한 성질은 지닌다.

<3> 하이드로퀴논은 이것을 폴리에스테르 유닛을 함유하는 중합체의 강한, 선형 방향족 쇠에서 단량체 유닛으로서 적합하게 하는 이의 형태로 인하여 액체 결정성 중합체에 사용하기 위한 이상적인 단량체이다. 하이드로퀴논은 또한 열호변성 액체 결정성 중합체의 제조에 사용되는 다수의 기타 단량체와 비교하여 상대적으로 저비용이다. 액체 결정성 중합체 합성시 하이드로퀴논의 사용은 하이드로퀴논 디아세테이트가 형성될 수 있는 조건하에서의 휘발성으로 인하여 문제가 생긴다. 하이드로퀴논 디아세테이트는 중합 반응으로부터 증발할 수 있고 심지어 소량의 단량체의 손실은 반응의 화학양적 관계를 이동시키고 중합체의 분자량을 상당히 감소시킬 수 있다. 이러한 문제가 다른 경우에서도 인식되었고; 이러한 문제에 대한 통상의 해결은 반응기로부터 증발하는 하이드로퀴논을 보충하기 위해서 과량의 하이드로퀴논을 사용하는 것이었다 (참조: 미국 특허 제4,370,466호 및 제4,487,916호).

<4> 이소프탈산이 또한 일부가 하이드로퀴논을 포함하는 다수의 열호변성 액체 결정성 중합체에서 단량체로서 사용되었다. 예에는 하이드로퀴논, 이소프탈산, 및 4-하이드록시벤조산의 익히 공지된 중합체; 6-하이드록시-2-나프토산, 4-하이드록시벤조산, 이소프탈산, 테레프탈산 및 하이드로퀴논의 중합체(미국 특허 제4,522,974호); 4-하이드록시벤조산, 2,6-나프탈렌디카복실산, N-아세틸-4-아미노페놀, 하이드로퀴논 및 이소프탈산의 중합체(미국 특허 제4,355,132호); 4-하이드록시벤조산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 하이드로퀴논 및 이소프탈산의 중합체(미국 특허 제4,083,829호); 2,6-나프탈렌디카복실산, 테레프탈산, 이소프탈산 및 하이드로퀴논의 중합체(미국 특허 제4,181,792호); 및 4-하이드록시벤조산, 이소프탈산, 테레프탈산 및 하이드로퀴논의 중합체(미국 특허 제3,637,595호)가 포함된다. 하이드로퀴논과의 공단량체로서 소량의 이소프탈산을 함유하는 중합체가 이소프탈산을 함유하지 않는 상응하는 중합체보다 고분자량으로 합성하기에 더욱 용이함을 이전까지는 인식하지 못한 것 같다.

<5> **발명의 요약**

<6>

하이드로퀴논으로부터 유도된 단량체 유닛을 함유하는 열호변성 액체 결정성 중합체는 이소프탈산을 또한 용융 중합시 단량체로서 포함할 경우 고분자량으로 훨씬 더 용이하게 제조될 수 있다. 따라서, 열호변성 액체 결정성 중합체를 아세트산 무수물의 존재하에 중합을 유도하기에 충분히 높은 온도에서 4-하이드록시벤조산, 하이드로퀴논, 임의의 기타 방향족 디올 및 하나 이상의 방향족 이산의 응축에 의해서 제조할 경우, 반응물의 화학양론 비를 사용할 경우 이소프탈산 약 0.5 몰% 내지 약 10 몰%가 공단량체로서 사용된다면, 중합체가 고분자량으로 제조될 수 있다. "화학양론 비"는 중합 반응에 공급되는 단량체의 하이드록실 그룹의 수와 카복실 그룹의 수가 본질적으로 동일하여 단량체의 완전한 반응이 고분자량 중합체를 수득함을 의미한다. 과량의 하이드로퀴논의 첨가는 하이드로퀴논 디아세테이트의 증발을 통한 하이드로퀴논의 손실을 보충하기 위해 필수적이지 않고, 고분자량이 과량의 하이드로퀴논 없이도 달성된다. 고분자량 중합체를 제조하기 위해 이소프탈산과 함께 개선된 중합방법에서 사용되는 방향족 이산에는 2,6-나프탈렌디카복실산, 테레프탈산, 4,4'-비페닐디카복실산 및 이들의 혼합물이 포함된다. 공단량체로서 사용되는 방향족 디올에는 2,6-디하이드록시나프탈렌, 4,4'-비페놀 및 이들의 혼합물이 포함된다.

<7>

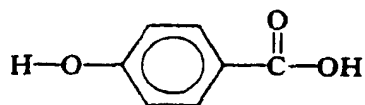
약 0.5 몰% 내지 약 10 몰% 수준에서 공단량체로서 이소프탈산을 포함하는 개선법이 아세트산 무수물의 존재하에 승온에서, 4-하이드록시벤조산, 하이드로퀴논, 상기에 기재된 바와 같은 임의의 기타 방향족 디올, 상기에 기재된 바와 같은 하나 이상의 방향족 이산, 및 4-아미노페놀, 1,4-페닐렌 디아민, 4-아미노벤조산, 이들 화합물의 N-알킬 유도체(알킬 그룹은 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸 또는 이들 알킬 그룹의 혼합물임), 및 상기 방향족 아민 단량체의 N-아실 유도체로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 방향족 아민인 단량체의 응축에 의한 고분자량 열호변성 액체 결정성 폴리(에스테르아미드)의 합성을 더욱 용이하게 한다.

<8>

개선법은 단량체를 아세트산 무수물의 존재하에 단량체가 동용적의 펜타플루오로페놀과 헥사플루오로이소프로판올의 혼합물에서 중량/용적을 기준으로 0.1% 용액으로서 25℃에서 측정하여 약 2 dl/g 이상, 바람직하게는 약 3 dl/g 이상의 고유점도를 지니는 중합체를 응축하도록 유발하는 조건하에서 단량체 I, II, III, IV, V, VI 및 임의의 VII를 결합시키고 단량체를 가열하고 교반함으로써 열호변성 액체 결정성 폴리(에스테르아미드)를 제조함에 특히 유용하다.

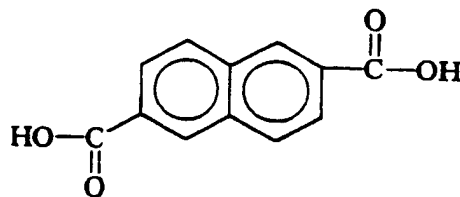
<9>

[화학식 I]



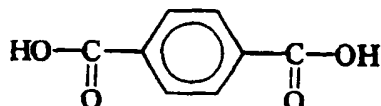
<11>

[화학식 II]



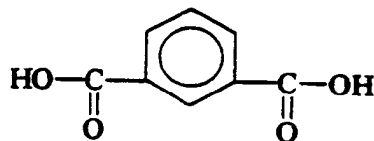
<13>

[화학식 III]



<15>

[화학식 IV]



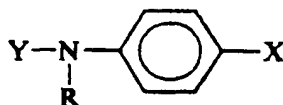
<17>

[화학식 V]



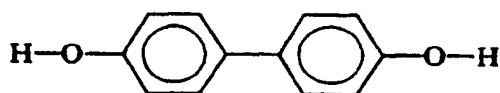
<19>

[화학식 VI]



<21>

[화학식 VII]



<23>

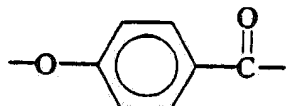
단량체 6에서, X는 NT'R', C(=O)OH, OH 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. Y와 Y'는 H, C(=O)CH₃ 및 이들의 혼합물 중에서 독립적으로 선택된다. R과 R'는 같거나 다르고 H, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬 그룹, 페닐 및 이들의 혼합물 중에서 독립적으로 선택된다. 물 기준으로 단량체 I 내지 VII의 농도는 단량체 I 약 20%, 내지 약 70%, 단량체 II 약 5% 내지 약 35%, 단량체 III 약 2% 내지 약 20%, 단량체 IV 약 0.5% 내지 약 10%, 단량체 V 약 5% 내지 약 35%, 단량체 VI 약 2% 내지 약 25%, 및 단량체 VII 0% 내지 약 15%이다. 단량체는 본질적으로 화학양론 비로 결합되어 고분자량 중합체가 생성된다.

<24>

단량체 I, II, III, IV, V, VI 및 VII의 응축으로부터 생성된 중합체는 또한 신규하고, 이들 단량체의 잔기(하기에 도시된 I', II', III', IV', V', VI' 및 VII')를 포함한다:

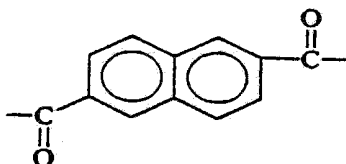
<25>

[화학식 I']



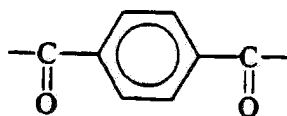
<27>

[화학식 II']



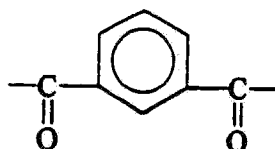
<29>

[화학식 III']



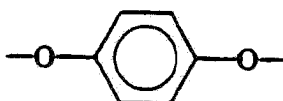
<31>

[화학식 IV']



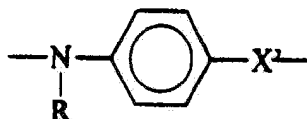
<33>

[화학식 V']



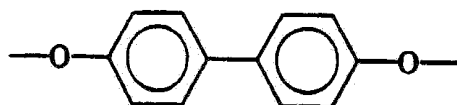
<35>

[화학식 VI']



<37>

[화학식 VII']



<39>

단량체 유닛 VI'의 X'는 NR', C=O, O 또는 이들의 혼합물이다. R과 R'는 같거나 다르고 H, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 1 내지 4 개의 탄소원자를 갖는 플루오로알킬 그룹, 페닐 및 이들의 혼합물 중에서 독립적으로 선택된다.

<40> 액체 결정성 폴리(에스테르아미드)는 필수적으로, 물 기준으로, 단량체 반복 단위 I' 약 20 내지 70%, 단량체 반복 단위 II' 약 5% 내지 약 35%, 단량체 반복 단위 III' 약 2% 내지 약 20%, 단량체 반복 단위 IV' 약 0.5% 내지 약 10%, 단량체 반복 단위 V' 약 5% 내지 약 35%, 단량체 반복 단위 VI' 약 2% 내지 약 25%, 및 단량체 반복 단위 VII' 0% 내지 약 15%이다.

발명의 상세한 설명

<41> 하이드로퀴논이 단량체이고 반응물(이소프탈산)이 화학양론 비로 존재하는 중합 반응이 이소프탈산이 또한 공단량체로서 중합 반응에 포함될 경우 더욱 용이하게 더욱 재생성으로 고분자량 액체 결정성 중합체를 생성한다. 이소프탈산이 존재하지 않을 경우, 방향족 이산 또는 방향족 디올의 양을 이소프탈산의 부재를 보충하기 위해서 조정한 후, 상응하는 중합체의 합성은 종종 저분자량 중합체를 생성하거나 중합체를 전혀 생성하지 않는다. 고분자량 중합체를 이소프탈산 없이도 수득할 수 있지만, 이소프탈산을 사용하는 방법과 비교하여 고분자량은 더 적은 재생성으로 또는 공업 규모에서 중합체의 비용을 상승시키는 방법에 의해서 수득된다.

<42> 예를 들면, 이용가능한 분자량의 중합체는 종종 바람직한 폴리(에스테르아미드)를 위해서 연장된 시간 동안 및/또는 고온 진공하에서 반응물의 화학양론 비를 사용하여 중합 반응을 가열(예를 들면, 360 °C에서 1시간 이상 동안)함으로써 달성된다. 이러한 방법은 종종 중합체를 생성하지만, 분자량은 뱃치에서 뱃치까지, 특히 높은 수준의 하이드로퀴논에서 상당히 다양하다. 고분자량 중합체를 수득하기 위해서 사용되는 다른 방법은 중합 반응에 과량의 하이드로퀴논을 사용하는 것이다 (예를 들면, 약 5 내지 10 % 이상의 화학양론 양) (참조: 미국 특허 제4,370,466호 및 제4,487,916호). 이것은 분자량 문제를 완화하지만, 과량의 하이드로퀴논이 회수되고 재순환되어야 하므로 공업 규모에서는 실용적이지 않다. 매우 과량의 아세트산 무수물의 사용(예를 들면, 약 20% 이상의 과량)이 또한 종종 분자량을 개선하지만, 공업적으로 실용적이지 않다.

<43> 이소프탈산의 존재가 적합한 분자량의 중합체를 또는 더욱 단시간에 반응물의 화학양론 비를 사용하여 수득하는 메커니즘은 공지되어 있지 않고, 본 발명의 범주는 특정 메커니즘에 의존하여 해석되어서는 안된다.

<44> 하이드로퀴논을 기준으로 액체 결정성 중합체의 합성시 이소프탈산의 사용은 비-아세틸화 단량체를 아세트산 무수물의 존재하에 혼합하고, 혼합하면서 중합을 유도하기에 충분히 높은 온도로 가열하는 용융 애시돌리시스 중합 반응에 가장 유리하다. 아세트산이 부산물로서 생성된다. 반응 종료에 의한 온도는 보통 약 280 내지 약 380 °C이고, 중합체는 용융 상태로 수득된다. 중합 반응은 전형적으로 용융 중합체를 진공하에서 승온에서 가열함으로써 완료되고, 잔여 아세트산의 제거 및 분자량의 증가를 유발한다. 보통 사용되는 아세트산 무수물의 양은 방향족 아민이 또한 단량체로서 사용될 경우 모든 하이드록실 그룹과 유리(예를 들면, 비-아세틸화) 아민 그룹을 아세틸화하기 위해서 요구되는 양이다. 아세트산 무수물의 매우 약간의 과량(전형적으로 약 2 내지 3 %)이 사용되지만, 더 큰 과량은 요구되지 않는다. 폴리(에스테르아미드) 합성시, 아세틸화 아민이 유리 페놀과 함께 단량체로서 사용될 수 있다. 특히, 4-아미노페놀은 불안정하고, 보통 N-아세틸-4-아미노페놀로서 중합 반응에 사용된다. 이소프탈산 존재하에, 중합 반응은 재생성으로 고분자량으로 진행된다. 약 0.5 몰% 내지 약 10 몰%의 범위에서, 바람직하게는 약 1 몰% 내지 약 5 몰%의 범위에서 사용되는 이소프탈산의 양은 모든 단량체의 몰%로서 표현된다.

<45> 이소프탈산은 또한 열호변성 액체 결정성 중합체를 유발하는 기타 종류의 중합 반응에 유리하게 사용될 수 있다. 예를 들면, 용융 중합의 단량체의 하이드록시 그룹을 용융 중합 반응이 하이드로퀴논 디아세테이트, 4-아세톡시벤조산 등과 같은 아세틸화 페놀의 방향족 산 및 이산과의 반응을 수반하는 경우에, 이전 단계에서 아세틸화할 수 있다. 또한, 반응은 아세트산 무수물 존재하의 비-아세틸화 단량체의 반응과 유사하다.

<46> 이소프탈산과 더불어 고분자량으로 유리하게 중합될 수 있는 단량체의 바람직한 배합은 4-하이드록시벤조산, 2,6-나프탈렌디카복실산 및 하이드로퀴논을 포함한다. 바람직하게는 테레프탈산, 4,4'-비페놀 또는 이들 둘다 또한 중합 과정에서 이러한 단량체와 더불어 포함된다. 4-하이드록시벤조산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 하이드로퀴논 및 이소프탈산 약 0.5% 내지 약 10%와의 4,4'-비페놀 및 테레프탈산의 중합이 특히 바람직한 양태이다.

<47> 이러한 과정이 폴리(에스테르아미드)를 제조하기 위해서 사용될 경우, 아미드-형성 방향족 단량체는 4-아미노페놀, 4-아미노벤조산, 1,4-페닐렌디아민, 이들 단량체의 N-메틸 유도체, 또는 N-메틸 단량체를 포함하는 이들 단량체의 N-아세틸 유도체 중 하나 이상일 수 있다. 바람직한 폴리(에스테르아미드)는 4-하이드록시벤조산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 하이드로퀴논 및 상기에 기재된 하나 이상의 아미드-형성 단량체의 이소프탈산과의 중합에 의해 제조된다. 바람직하게는, 중합반응은 또한 4,4'-비페놀, 테레프탈산 또는 이들 모두를 포함한다. 테레프탈산이 특히 바람직한 단량체이다. 그러므로, 4-하이드록시벤조산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 테레프탈산, 하이드로퀴논, 아민 함유 단량체(예를 들면, 보통 N-아세틸-4-아미노페놀로서 충전된 4-아미노페놀) 및 이소프탈산 약 0.5% 내지 약 10%의 중합이 이러한 개선된 방법을 사용하는 특히 바람직한 중합 반응이다.

<48> 이 방법은 발명의 요약에 기재된 바와 같이, 4-하이드록시벤조산 (단량체 I), 2,6-나프탈렌디카복실산(II), 테레프탈산(III), 이소프탈산(IV), 하이드로퀴논(V), 구조 VI의 방향족 아민 단량체, 및 임의의 4,4'-비페놀로부터 고분자량 폴리(에스테르아미드)의 제조에 특히 유용하다.

<49> 바람직한 양태에서, 단량체는 몰%를 기준으로 하기 수준으로 충전된다: 단량체 I, 약 20% 내지 약 65%; II, 약 10% 내지 약 30%; III, 약 2% 내지 약 15%; IV, 약 1% 내지 약 5%; V, 약 10% 내지 약 30%; VI, 약 3% 내지 약 20%; VII, 약 0 내지 약 10%. 매우 바람직한 양태에서, 단량체는 몰%를 기준으로 하기와 같이 충전되고: I, 약 40% 내지 약 65%; II, 약 10% 내지 약 20%; III, 약 2% 내지 약 15%; IV, 약 1% 내지 약 5%; V, 약 10% 내지 약 20%; VI, 약 3% 내지 약 15%; 단량체 VII은 존재하지 않는다. 가장 바람직한 양태에서, 단량체는 몰% 기준으로 하기와 같이 충전된다: I, 약 60%; II, 약 12.5%; III, 약

5%; IV, 약 2.5%; V, 약 15%; VI, 약 5%.

- <50> 이러한 양태에서, 단량체 VI는 바람직하게는 N-아세틸-4-아미노페놀로서 반응기로 충전되는 4-아미노페놀이다. 모든 양태에서, 4,4'-비페놀은 임의적인 것이고 생략할 수 있다. 단량체는 비-아세틸화 단량체가 아세트산 무수물의 존재하에 가열되는 용융 에시돌리시스 중합방법에 의해서 중합된다. 또한, 단량체는 제 1 단계에서 아세틸화될 수 있고, 이어서 아세틸화 단량체는 제 2 단계 용융 상태에서 용융 에시돌리시스 과정에 의해 중합될 수 있다. 아세트산 무수물의 존재하에 단량체의 반응이 바람직하다.
- <51> 다른 경우에, 단량체를 아세틸화 페놀 또는 아민 그룹이 부산물 아세트산의 형성과 더불어 아미드 또는 에스테르 결합을 형성하기 위해서 카복실산 그룹과 반응하기에 충분히 고온으로 교반하면서 가열한다. 가열 및 교반을 25°C에서, 동용적의 펜타플루오로페놀과 헥사플루오로이소프로판올의 혼합물 중의 중합체 0.1% 용액 (wt/vol)으로서 측정하여 약 2 dl/g 이상, 바람직하게는 약 3 dl/g 이상, 가장 바람직하게는 약 5 dl/g 이상의 고유 점도(I.V.)를 지닌 중합체를 형성하기에 충분히 긴 시간 동안 충분히 고온에서 계속한다. 전형적으로, 중합은 중합체가 약 280°C 내지 약 380°C 범위, 바람직하게는 약 320°C 내지 약 380°C 범위의 온도에서 용융 상태이기에 충분히 고온에서 완료된다. 중합체는 보통 진공하에서 용융 상태로 약 1시간 이하 동안 가열되고, 시간은 온도, 진공 및 교반 속도와 같은 변수에 좌우된다.
- <52> 4-하이드록시벤조산(I'), 2,6-나프탈렌디카복실산(II'), 테레프탈산(III'), 이소프탈산(IV'), 하이드로퀴논(V'), 아미노-형성 단량체(VI') (발명의 요약에 설명) 및 임의의 4,4'-비페놀(VII')의 잔기인 단량체 유닛을 포함하는 중합 반응 산물이 또한 신규하다. 중합체는 일반적으로 상기에 기재된 용융 에시돌리시스 중합방법에 의해서 제조된다. 이것은 또한 기타 중합 경로가 덜 바람직하더라도, 단량체의 반응 유도체를 수반하는 기타 중합 경로에 의해서 제조할 수 있다. 한 예는 카복실산 단량체의 산 클로라이드 유도체가 유리 페놀 및 아민과 반응되는 계면 중합이다. 다른 방법은 종류에 의해서 제거되는 부산물 페놀의 형성과 더불어 카복실산(예를 들면, 디페닐 테레프탈레이트)의 페닐 에스테르의 유리 아민 및 페놀과의 반응을 수반한다. 단량체 유닛의 양은 상기에 기재된 상응하는 단량체의 양과 동등하다.
- <53> 본 발명의 액체 결정성 중합체는 섬유, 필름과 같은 성형 제품(예를 들면, 압출 시이트 또는 필름) 및 성형 제품의 제조에 유용하다. 이들은 특히 고온 변성 온도가 요구되는 성형 제품의 제조시 유용하다. 동시 계류중인 미국 특허권 제08/545,547호와 제08/545,076호에서, 이소프탈산 단량체 유닛 없이 제조된 이러한 동일한 중합체(예를 들면, 단량체 유닛 I', II', III', V', VI' 및 임의의 VII'을 함유하는 중합체)는 자동 주사 열량계에 의해 측정되는 결정 용융 온도(Tm)와 비교하여 264 psi에서 ADTM Method D648에 의해 측정되는 예외적으로 고온 변성 온도(HDT)를 지니미 발견되었다. Tm와 HDT 간의 작은 차이는 중합체를 성형하기에 더 낮은 용융 온도가 요구되므로 분해 없이 높은 HDT로 인한 열 변형에 저항하는 성형 제품 제조를 가능하게 하기 때문에 바람직하다. 이것은 30% 유리-충진 조성물에 대한 Tm과 HDT 간의 차이를 유사한 조성물을 갖는 기타 가스-충진 액체 결정성 중합체에 대한 Tm과 HDT 간의 차이와 비교함으로써 알 수 있다. Tm - HDT는 일반적으로 단량체 유닛 I', II', III', V', VI' 및 임의의 VII'를 함유하고 이소프탈레이트 단량체 유닛을 함유하지 않는 중합체에 있어서 약 45°C 이하이다. 테레프탈레이트 단량체 유닛이 아니라 이소프탈레이트를 함유하는 유사한 중합체는 Tm과 HDT(일반적으로 약 70°C 이상) 사이에서 훨씬 더 크게 퍼진다.
- <54> 이소프탈레이트와 테레프탈레이트 단량체 유닛 모두를 함유하는 본 발명의 중합체는 일반적으로 제조하기 쉽지만, 특히 바람직한 양태에서 용융점과 비교하여 높은 HDT를 지닌다 (예를 들면, 범위는 실시예 1 내지 5의 중합체에 대해 40° 내지 69° 이고 바람직한 실시예 4와 5에 대해 40° 내지 42° 이다). 따라서, 단량체 조성물은 바람직한 HDT와 용융 온도에 따라서 선택될 수 있고, 이것이 또한 합성시에 이소프탈산을 포함하므로 제조하기에 용이할 것이다. 4,4'-비페놀은 용융 온도와 비교하여 상대적으로 높은 HDT를 보유하면서 원하는 경우 중합체의 용융 온도를 낮추기 위해서 사용될 수 있으므로 본 발명에 사용하기 위한 임의의 단량체이다.
- <55> 주입 성형을 위한 조성물 제조시, 본 발명의 중합체를 일반적으로 최적 성질을 달성하기 위해서 약 70% 이하의 수준으로 충전제 및 기타 첨가제와 블렌딩할 수 있다. 유용할 수 있는 충전제 및 첨가제에는 완벽하거나 철저한 목록이 아닌 하기의 목록 중에서 선택되는 하나 이상의 충전제 또는 보강제가 포함된다: 유리 섬유, 칼슘 실리케이트, 실리카, 점토, 활석, 운모, 폴리테트라플루오로에틸렌, 흑연, 알루미늄 나트륨 알루미늄 카보네이트, 바륨 페라이트, 셀라스토나이트, 탄소 섬유, 중합체 섬유, 알루미늄 실리케이트 섬유, 티타늄 섬유, 록 울 섬유, 강철 섬유, 텅스텐 섬유 및 셀라스토나이트 섬유. 보강 충전제 및 보강 섬유 외에 사용할 수 있는 다른 종류의 첨가제에는 산화 안정제, 가열 안정제, 광 안정제, 윤활제, 성형 박리제, 염료, 안료 및 가소제가 포함된다.
- <56> 본 발명은 하기의 비-제한의 실시예에 의해서 추가로 설명된다.
- 실시예**
- <57> 다수의 중합체를 본원에 기재된 발명에 따라서 제조한다. 이들 중합체가 실시예 1 내지 5로서 하기에 기재되어 있다. 실시예 1의 조성물 제조방법이 하기에 기재된다. 실시예 2 내지 5의 중합체는 단량체 양의 조정을 제외하고는 유사한 방법에 의해서 제조된다. 물리적 성질을 갖는 실시예 1 내지 5의 단량체 조성물이 표 1에 제시된다. 유리-충진된 성형 시험 시편의 성질이 표 2에 제시되고 섬유 성질이 표 3에 제시된다.
- <58> 일련의 비교 실시예가 또한 표에 포함되어 있다. 이들은 공단량체로서 이소프탈산을 사용하지 않고 제조된 유사한 중합체를 설명한다. 이들은 이소프탈산을 함유하는 중합체를 제조하기 위해서 사용되는 방법과 동일한 기본 방법에 의해서 제조된다. 실시예 C-1 내지 C-4는 중합체를 제조하기 위해서 요구되는 하이드로퀴논의 화학양론 양을 사용하여 제조된다. 실시예 C-5 내지 C-8은 중합 도중 반응기로부터의 휘발성 하이드로퀴논의 손실을 보충하기 위해서 과량의 하이드로퀴논을 사용하여 제조된다. 이들 방법에 의한 중합체 제조의 전형적인 절차가 하기에 제공된다.
- <59> 실시예 및 표에서, 중합체의 단량체 양은 별 언급이 없으면 몰%이다. 하기의 약어가 사용된다.

HBA, 4-하이드록시벤조산; NDA, 2,6-나프탈렌디카복실산; TA, 테레프탈산; IA, 이소프탈산; HQ, 하이드로퀴논; APAP, N-아세틸-4-아미노페놀; BP, 4,4-비페놀; IV, 25° 에서 동용적의 펜타플루오로페놀과 헥사플루오로이소프로판올의 혼합물에서 중량/용적 기준으로 0.1% 용액으로서 측정된 고유 점도.

<60> IA를 갖는 중합체를 위한 전형적인 절차

<61> 실시예 1의 조성물에 상응하는 HBA 40 몰%, NDA 20 몰%, TA 5 몰%, IA 5 몰%, HQ 25 몰% 및 APAP 5 몰%로부터 유도된 단량체 유닛으로 이루어진 중합체를 하기의 방법으로 합성한다.

<62> 모래조에 함침되고 질소 유입구, 열전대, 응축기 및 수령기에 부착된 비그레옥스(vigreux) 컬럼 및 C-성형 316 스테인레스 강 기계 교반기로 장비된 3 목 4-ℓ 유리 반응기에 하기의 단량체와 칼륨 아세테이트 0.2 g을 배치한다:

<63> (a) HBA 552 g

<64> (b) NDA 432 g

<65> (c) TA 83 g

<66> (d) IA 83 g

<67> (e) HQ 275 g

<68> (f) APAP 75.5 g. 반응기를 배출에 의해서 산소를 완전히 제거한 다음 질소(30 내지 40 cc/분)로 3회 충전하고 플러싱한다. 아세트산 무수물(1002.1 g, 2.5 몰% 과량, 99.3% 순도)을 반응기에 첨가한다. 플라스크를 온도를 단계적으로 정확히 조절하기 위해서 MicRicon[®] 조절기로 장비된 모래조에 함침한다. 혼합물을 하기의 단계와 비율에 따라 모래조에서 가열한다.

단계	가열전 온도 (°C)	가열후 온도 (°C)	시간(분)
1	25	25	1
2	25	125	50
3	125	140	40
4	140	150	20
5	150	200	45
6	200	210	5
7	210	220	6
8	220	275	50
9	275	310	70
10	310	350	50
11	350	350	15-30
12	완료시까지 350°C에서 유지		

<70> 플라스크의 내용물을 75 rpm에서 교반하면서 가열한다. 아세트산은 혼합물이 약 140°C에 도달했을 때 증류하기 시작한다. 총 1155 ml의 아세트산을 수집한다. 350°C에 도달한 후, 중합체를 350°C에서 약 15 내지 36 분 동안 유지한다(단계 11). 이어서 플라스크를 350°C에서 계속해서 교반하면서 1.0 mm Hg 이하의 압력으로 배출시킨다(단계 12 이상). 용융 점도가 잔존하는 아세트산이 제거되면서 증가한다. 교반기의 토크가 전압(15 내지 25 mV)으로서 측정된 바람직한 수준에 도달할 때까지 중합체를 교반한다. 이 실시예에서, 토크는 진공이 적용되는 시간 동안 25 mV까지 증가한다. 이어서 중합이 중단되고 중합체가 냉각된다.

<71> 생성된 중합체는 4.4 dl/g의 고유 점도(IV)를 지닌다. 350°C에서 측정된 용융 점도는 1000 s⁻¹에서 748 poise이다. 용융 흡열 피크 (T_m)는 차동 주사 열량계(DSC)에 의해서 295°C에서 측정된다.

<72> 화학양론 하이드로퀴논을 사용하여 제조되는 중합체의 전형적인 절차

<73> 비교 실시예 1의 조성물에 상응하는 HBA 40 몰%, NDA 20 몰%, TA 10 몰%, HQ 25 몰% 및 APAP 5 몰%로부터 유도된 단량체 유닛으로 이루어진 중합체를 단량체를 제외하고는 IA를 함유하는 중합체에 대해 전술된 동일한 방법에 의해서 합성한다. 단량체를 하기와 같이 이전 실시예에서 사용한 장치에서 합한다:

<74> (a) HBA 662.4 g

<75> (b) NDA 518.4 g

<76> (c) TA 199.2 g

<77> (d) HQ 330.0 g

<78> (e) APAP 90.6 g

<79> 칼륨 아세테이트 촉매(0.24 g)와 아세트산 무수물(1202.5 g; 2.5 몰% 과량, 99.2% 순도)을 충전한다. 혼합물을 이전 실시예에 기재된 프로그램을 사용하여 가열한다. 반응을 350℃에서 1 mm Hg의 진공 하에서 54분 동안 유지한다. 진공단계 동안 현저한 토크 증가는 없고 실험이 중단된다. 이렇게 하여 목적하는 중합체가 반응 중단시 유용한 분자량으로 제조되지 않았었다. 한 실험에서 동일한 단량체 조성물로 이러한 방법은 용융 물질을 360℃ 진공하에서 1 내지 2 시간 동안 가열할 경우 3.7 dl/g의 IV를 갖는 중합체를 생성한다. 더욱 낮은 분자량이 좀더 전형적으로 달성된다.

<80> 과량 하이드로퀴논을 사용하여 제조되는 중합체의 전형적인 절차

<81> 비교 실시예 C-5의 조성물에 상응하는 HBA 40 몰%, NDA 20 몰%, TA 10 몰%, HQ 25 몰% 및 APAP 5 몰%로부터 유도된 단량체 유닛으로 이루어진 중합체를 물질을 제외하고는 IA를 사용하여 제조된 중합체에 대해 기술된 절차에 따라서 합성한다. 단량체를 하기와 같이 이전 실시예에서 사용한 장치에서 합한다:

<82> (a) HBA 552.0 g

<83> (b) NDA 432.0 g

<84> (c) TA 166.0 g

<85> (d) HQ 302.5 g

<86> (e) APAP 75.7 g

<87> 하이드로퀴논의 양은 화학양론 양의 10% 이상이다. 칼륨 아세테이트 촉매(0.2 g)와 아세트산 무수물 1052.7 g(2.5 몰% 과량)을 충전한다. 혼합물을 이전 실시예에 기재된 프로그램을 사용하여 가열한다. 반응을 350℃에서 1 mm Hg의 진공 하에서 반응이 토크 전압(25 mV)의 증가에 의해 판단되어 완료될 때까지 유지한다. 폴리(에스테르아미드)는 7.0 dl/g의 IV를 갖고, DSC에 의한 Tm은 318℃이다.

<88> 비교 실시예 C-9 및 C10

<89> 비교를 위해서, 단량체로서 테레프탈레이트가 아니라 이소프탈레이트를 포함하는 두 중합체 샘플을 제조한다. 중합체를 중합의 최종 단계 및 진공하 가열을 360℃에서 약 1 내지 2 시간의 기간 동안 수행함을 제외하고는 실시예 1에서와 같은 용융 애시돌리시스 중합에 의해서 제조한다.

<90> 실시예 C-9에서, 중합체를 몰 기준으로 I 50%, II 15%, IV 10%, V 20% 및 N-아세틸-4-아미노페놀(VI) 5%로부터 제조한다. 중합체는 유리 섬유 30%로 충전했을 때 고유 점도 2.2 dl/g, Tm 269° 및 HDT 193°를 지닌다. 실시예 3의 중합체와 유사한 중합체에 있어서 62℃의 Tm-HDT 값과 비교하여, Tm-HDT 값은 76°이다. 중합체는 고유 점도 3.6 dl/g, Tm 304° 및 HDT 234°를 지닌다.

<91> 실시예 C-10에서, 중합체를 몰 기준으로 I 60%, II 15%, IV 5%, V 15% 및 N-아세틸-4-아미노페놀(VI) 5%로부터 제조한다. 중합체는 고유 점도 3.6 dl/g, Tm 304° 및 HDT 234°를 지닌다. 실시예 4 및 5의 중합체에 있어서 40℃ 및 42℃의 Tm-HDT 값과 비교하여, Tm-HDT 값은 70°이고, 이소프탈산 2.5 몰%에 대한 2,6-나프탈렌디카복실산 2.5 몰% 또는 테레프탈산 2.5 몰%의 치환을 제외하고는 동일한 단량체 조성물을 갖는다.

<92> 실시예 6

<93> 본원에 기재된 중합체는 더욱 큰 규모에서 고도의 재생성으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 중합체 4 배치를 하기의 절차에 의해서 50 갤런 반응기에서 제조한다. 50 갤런 하스텔로이 강철 반응기에서 질소 퍼어지 하에 (a) 4-하이드록시벤조산(HBA) 131.3 lb, (b) 2,6-나프탈렌디카복실산(NDA) 42.8 lb, (c) 테레프탈산(TA) 13.2 lb, (d) 이소프탈산(IA) 6.6 lb, (e) 하이드로퀴논(HQ) 26.1 lb, (f) N-아세틸-4-아미노페놀(APAP) 12.0 lb, (g) 칼륨 아세테이트 13.6 g, 및 (h) 아세트산 무수물(99.8% 순도) 156.2 lb를 배치한다. 몰 조성은 HBA, 60%; NDA, 12.5%; TA, 5%; IA 2.5%; HQ, 15%; APAP, 5%이다. 반응기를 MicRlon^R 조절기를 사용하여 단계적으로 가열한다. 각 단계의 온도가 경과된 시간 동안 그 단계의 최종 온도로 증가한다. 단계 12 및 13은 등온이다. 프로그램이 이어진다:

가열 단계 번호	온도 (°C)	경과 시간 (분)
1	25	1
2	125	50
3	140	40
4	150	20
5	200	45
6	210	5
7	220	6
8	275	50
9	310	70
10	330	25
11	350	25
12	350	20
13	350	

<95>

반응을 질소하에 대기압에서 단계 12를 통하여 수행한다. 아세트산은 반응기가 약 150°C일 때 증류하기 시작한다. 약 99%의 이론적 양(156 lb)을 단편(12)의 말단에 의해서 배출시킨다. 이 시점에서, 질소 퍼지를 제거하고 반응기를 3mmHg 이하로 감압한다. 토크 리딩이 초기 값 1200 in-lb 이상으로 도달할 경우 반응을 종결한다. 진공을 질소로 대체한 다음 용융 중합체를 5개의 홀 다이 및 펄릿화기를 통하여 반응기 외부로 압출함으로써 반응을 종결한다. 중합체의 4개 बै치는 하기의 특성을 지닌다:

수율 (lb)	T _m (°C)	MV@ 1000 초 ⁻¹ 및 340°C	IV (dl/g)
158	318	511	5.2
168	319	447	5.2
170	318	519	5.2
169	319	487	5.2

<97>

상술된 발명의 양태는 단지 설명적인 것이고 모든 변형은 당해분야 전문가들에게 일어날 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 본 발명은 본원에 기재된 양태에 제한되는 것으로 언급되어서는 안된다.

<98>

[표 1]

<99>

중합체 조성물 및 성질

실시예	조성물 ¹ (몰%)						델타 토크 (mV)	vac ⁴ 시간 (분)	T _m (°C)	IV (dl/g)	1000 초 ⁻¹ 에서 MV ⁵ (poise)
	HBA	NDA	TA	IA	HQ	APAP					
1	40	20	5	5	25	5	25	14	295	4.4	748
2	50	12.5	10	2.5	20	5	15	73	323	4.5	507
3	50	15	5	5	17.5	7.5	25	8	290	4.3	444
4	60	12.5	5	2.5	15	5	20	27	315		419
5	60	15	2.5	2.5	15	5	20	30	315	5.4	520
No IA-화학양론 HQ ²											
C-1	40	20	10	0	25	5	1	54	ND ⁸	ND ⁸	ND ⁸
C-2	50	15	10	0	20	5	4	50	ND ⁸	ND ⁸	ND ⁸
C-3	50	15	10	0	17.5	7.5	20	52	322	5.5	836 ⁶
C-4	60	15	5	0	15	5	20	54	321	5.1	388 ⁷
No IA-과량 HQ ²											
C-5	40	20	10	0	25	5	25	72	318	7.0	678
C-6	50	15	10	0	20	5	25	12	327	6.9	630
C-7	50	15	10	0	17.5	7.5	40	15	333	7.1	956 ⁶
C-8	60	15	5	0	15	5	25	29	325	6.0	856
<p>1. HBA는 4-하이드록시벤조산이고, NDA는 2,6-나프탈렌디카복실산이며, TA는 테레프탈산이며, IA는 이소프탈산이며, HQ는 하이드로퀴논이며, APAP는 N-아세틸-p-아미노페놀이다. 양은 중합체내 이들 단량체 각각의 잔사의 몰%이다.</p> <p>2. 실시예 C-1 내지 C-4에서, 화학양론 HQ를 충전한다. 실시예 C-1 및 C-2에서, 어떤 중합체도 진공하에서 수득된 시간 후에 달성되지 않는다. 실시예 C-3 및 C-4에서, 유용한 분자량을 지닌 중합체가 달성되지만, 진공하에서의 시간은 IA를 사용하는 실시예에서 보다 더욱 길다.</p> <p>3. 실시예 C-5, C-6 및 C-7에서, 10 중량% 과량 HQ를 중합 반응기에 충전한다. 실시예 C-8에서, 5 중량% 과량 HQ를 충전한다. 고분자량의 중합체가 실시예 C-5 내지 C-8에서 달성된다.</p> <p>4. 시간 중합 반응의 양을 진공하에 350°C에서 가열한다.</p> <p>5. 별 언급이 없으면 340°C에서 측정된 용융 점도.</p> <p>6. 345°C에서 측정된 용융 점도.</p> <p>7. 350°C에서 측정된 용융 점도.</p> <p>8. ND는 측정되지 않음을 의미한다.</p>											

[표 2]

<101>

<102>

30 중량% 유리를 함유하는 중합체의 성질

실시예	장력 kpsi	인장 연신 %	인장 모듈러스 Mpsi	가요성 강도 kpsi	가요성 모듈러스 Mpsi	노치트 아이조드 ft-lb/in	264 psi에 서 HDT (°C)
1	26.8	1.6	2.8	31.5	2.1	1.9	226
2	25.5	1.9	2.7	31.9	2.2	2.4	269
3	28.9	1.6	3.1	32.7	2.3	2.1	228
4	ND	ND	ND	33.8	2.3	4.4	275
5	ND	ND	ND	33.8	2.2	2.8	272
C-3	23.0	2.0	2.3	31.4	2.0	4.4	294
C-4	22.5	2.0	2.3	32.0	2.2	3.1	284
C-5	28.9	2.3	2.6	35.5	2.1	4.4	291
C-6	28.2	2.2	2.6	33.8	2.1	7.3	304
C-7	28.0	2.6	2.5	34.4	2.2	4.4	302
C-8	21.9	2.1	2.2	29.9	2.0	2.0	289

<104>

[표 3]

<105>

IA를 갖는 중합체의 섬유 성질

실시예	스피닝 온도 (°C)	가열 온도 프로필	가열 처리 섬유 성질		
			점착력 (g/d)	연신 (%)	모듈러스 (g/d)
1	309	1	8.3	2.8	340
2	339	2	19.0	4.0	470
3	319	1	14.8	3.3	450
4	329	2	23.0	4.9	390
5	329	2	25.0	5.4	390

가열 처리 프로필 1 = 230°C에서 2시간 및 270°C에서 16시간

가열 처리 프로필 2 = 300°C에서 8시간

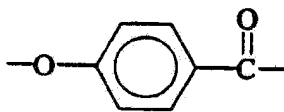
(57) 청구의 범위

청구항 1

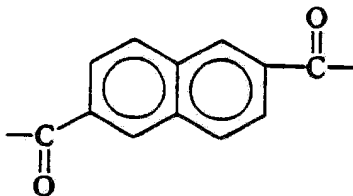
필수적으로 단량체 반복 단위 I', II', III', IV', V', VI' 및 임의의 VII'로 이루어지는 열호변

성 액체 결정성 폴리에스테르아미드로서, 필수적으로, 몰 기준으로, 단량체 반복 단위 I' 약 20 내지 70%, 단량체 반복 단위 II' 약 5% 내지 약 35%, 단량체 반복 단위 III' 약 2% 내지 약 20%, 단량체 반복 단위 IV' 약 0.5% 내지 약 10%, 단량체 반복 단위 V' 약 5% 내지 약 35%, 단량체 반복 단위 VI' 약 2% 내지 약 25%, 및 단량체 반복 단위 VII' 0% 내지 약 15%로 이루어지는 열호변성 액체 결정성 폴리(에스테르아미드):

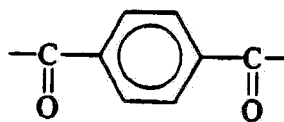
화학식 I'



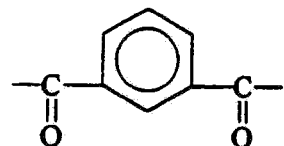
화학식 II'



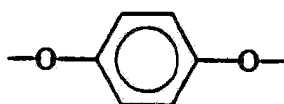
화학식 III'



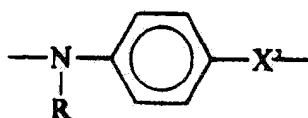
화학식 IV'



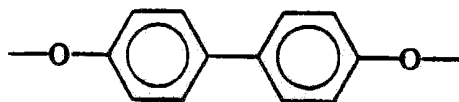
화학식 V'



화학식 VI'



화학식 VII'



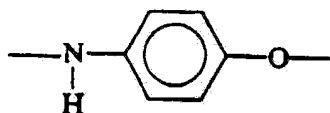
상기식에서,

X'는 NR', C=O, O 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R과 R'는 같거나 다르고, H, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬 그룹, 페닐 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 단량체 반복 단위 VI'가



인 열호변성 액체 결정성 폴리(에스테르아미드).

청구항 3

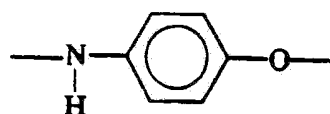
제 2 항에 있어서, 필수적으로 단량체 반복 단위 I', II', III', IV', V' 및 VI'으로 이루어진 열호변성 액체 결정성 폴리(에스테르아미드).

청구항 4

제 1 항에 있어서, 필수적으로, 몰 기준으로, 단량체 반복 단위 I' 약 20% 내지 65%, 단량체 반복 단위 II' 약 10% 내지 약 30%, 단량체 반복 단위 III' 약 2% 내지 약 15%, 단량체 반복 단위 IV' 약 1% 내지 약 5%, 단량체 반복 단위 V' 약 10% 내지 약 30%, 단량체 반복 단위 VI' 약 3% 내지 약 20%, 및 단량체 반복 단위 VII' 0% 내지 약 10%로 이루어지는 열호변성 액체 결정성 폴리(에스테르아미드).

청구항 5

제 4 항에 있어서, 단량체 반복 단위 VI'가



인 열호변성 액체 결정성 폴리(에스테르아미드).

청구항 6

제 5 항에 있어서, 필수적으로, 몰 기준으로, 단량체 반복 단위 I' 약 40 내지 65%, 단량체 반복 단위 II' 약 10% 내지 약 20%, 단량체 반복 단위 III' 약 2% 내지 약 15%, 단량체 반복 단위 IV' 약 1% 내지 약 5%, 단량체 반복 단위 V' 약 10% 내지 약 20%, 및 단량체 반복 단위 VI' 약 3% 내지 약 15%로 이루어지는 열호변성 액체 결정성 폴리(에스테르아미드).

청구항 7

제 5 항에 있어서, 필수적으로, 몰 기준으로, 단량체 반복 단위 I' 약 60%, 단량체 반복 단위 II' 약 12.5%, 단량체 반복 단위 III' 약 5%, 단량체 반복 단위 IV' 약 2.5%, 단량체 반복 단위 V' 약 15%, 및 단량체 반복 단위 VI' 약 5%로 이루어지는 열호변성 액체 결정성 중합체.

청구항 8

제 1 항의 열호변성 액체 결정성 폴리(에스테르아미드), 및 보강 충전제, 보강 섬유, 산화 안정제, 열 안정제, 광 안정제, 윤활제, 성형 박리제, 염료, 안료 및 가소제로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 첨가제 약 70 중량% 이하를 포함하는 주입 성형에 적합한 조성물.

청구항 9

제 1 항의 열호변성 액체 결정성 폴리(에스테르아미드), 및 유리 섬유, 칼슘 실리케이트, 실리카, 점토, 활석, 운모, 폴리테트라플루오로에틸렌, 흑연, 알루미나, 나트륨 알루미늄 카보네이트, 바륨 페라이트, 웰라스토나이트, 탄소 섬유, 중합체 섬유, 알루미늄 실리케이트 섬유, 티타늄 섬유, 록 울 섬유, 강철 섬유, 텅스텐 섬유 및 웰라스토나이트 섬유로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 첨가제 약 70 중량% 이하를 포함하는 주입 성형에 적합한 조성물.

청구항 10

제 1 항의 중합체를 포함하는 성형 제품.

청구항 11

제 1 항의 중합체를 포함하는 섬유.

청구항 12

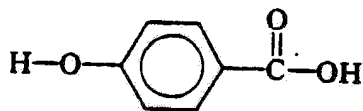
제 1 항의 중합체를 포함하는 압출 시이트 또는 필름.

청구항 13

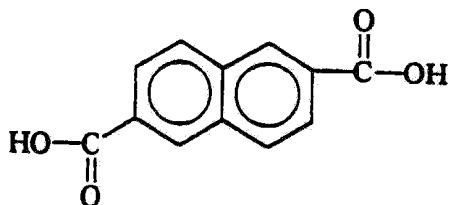
단량체 I, II, III, IV, V, VI 및 임의의 VII를 응축하여 동용적의 펜타플루오로페놀과 헥사플루오로이소프로판올의 혼합물에서 중량/용적을 기준으로 0.1% 용액으로서 25℃에서 측정하여 약 2 dl/g 이상의 고유 점도를 지니는 중합체를 수득하는 조건하에서 상기 단량체 또는 단량체의 반응성 유도체를 결합시키는 단계를 포함하고, 단량체의 농도가 몰 기준으로, 단량체 I 약 20% 내지 약 70%, 단량체 II 약 5% 내지 약 35%, 단량체 III 약 2% 내지 약 20%, 단량체 IV 약 0.5% 내지 약 10%, 단량체 V 약 5% 내지

약 35%, 단량체 VI 약 2% 내지 약 25%, 및 단량체 VII 0% 내지 약 15%인 열호변성 액체 결정성 폴리(에스테르아미드)의 제조방법:

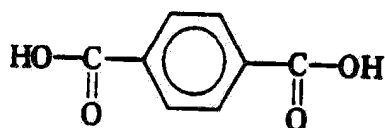
화학식 I



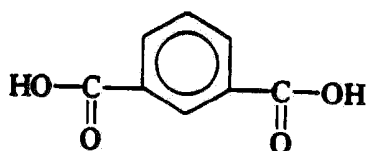
화학식 II



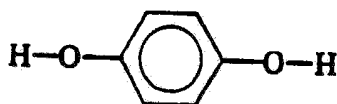
화학식 III



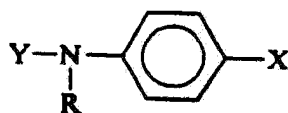
화학식 IV



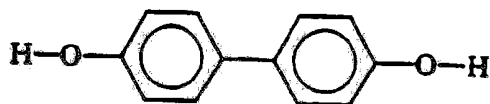
화학식 V



화학식 VI



화학식 VII



상기식에서,

X는 NT'R',C(=O)OH, OH 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고,

Y와 Y'는 H, C(=O)CH₃ 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택되며,

R과 R'는 같거나 다르고 H, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬 그룹, 페닐 및 이들의 혼합물 중에서 독립적으로 선택된다.

청구항 14

필수적으로 4-하이드록시벤조산, 하이드로퀴논, 2,6-나프탈렌디카복실산, 테레프탈산, 4,4'-비페닐디카복실산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 방향족 이산, 및 2,6-디하이드록시나프탈렌, 4,4'-비페놀 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 임의의 기타 방향족 디올로 이루어진 단량체를, 아세트산 무수물의 존재하에 상기 단량체를 동용적의 펜타플루오로페놀과 헥사플루오로이소프로판올의 혼합물에서 0.1% 용액(중량/용적)으로서 25℃에서 측정하여 약 3 dl/g 이상의 고유점도를 지니는 중합체로 에스테르화하기에 충분히 높은 온도에서 용융 응축하는 액체 결정성 중합체 합성

방법에 있어서, 이소프탈산을 공단량체로서 약 0.5 몰% 내지 약 10 몰%의 양으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

요약

4-하이드록시벤조산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 테레프탈산, 하이드로퀴논, 및 아세틸-4-아미노페놀로부터 단량체를 아세트산 무수물의 존재하에 가열함으로써 제조되는 액체 결정성 중합체는 이소프탈산이 또한 단량체로서 약 0.5 몰% 내지 약 10 몰%의 수준으로 포함될 경우 고분자량으로 더욱 용이하게 합성된다.