

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-509190

(P2004-509190A)

(43) 公表日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08L 101/12F I  
C08L 101/12テーマコード (参考)  
4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 63 頁)

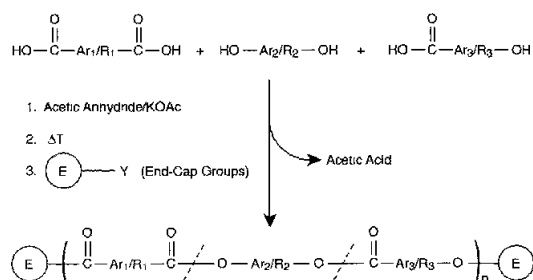
(21) 出願番号	特願2002-526952 (P2002-526952)	(71) 出願人	500268410 アメリカ合衆国
(86) (22) 出願日	平成13年3月15日 (2001.3.15)		アメリカ合衆国, ワシントン, ディーシー
(85) 翻訳文提出日	平成15年3月12日 (2003.3.12)		20546, イー ストリート エス,
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/008301		ダブリュー, 300
(87) 国際公開番号	W02002/022706	(74) 代理人	100062007
(87) 国際公開日	平成14年3月21日 (2002.3.21)		弁理士 川口 義雄
(31) 優先権主張番号	60/232, 504	(74) 代理人	100105131
(32) 優先日	平成12年9月13日 (2000.9.13)		弁理士 井上 満
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100113332
(31) 優先権主張番号	09/757, 398		弁理士 一入 章夫
(32) 優先日	平成13年1月5日 (2001.1.5)	(74) 代理人	100114188
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小野 誠
		(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル、エステルーイミド及びエステルーアミドオリゴマーからなる液晶熱硬化物

## (57) 【要約】

AA、BB及びAB型モノマー材料から主鎖サーモトロピック液晶エステル、エステル-イミド及びエステル-アミドを製造し、フェニルアセチレン、フェニルマレイミド又はナジミド反応性末端基でエンドキャップした。こうして反応性末端基でエンドキャップした液晶オリゴマーは種々の改善された好適物性を示す。エンドキャップした液晶オリゴマーはサーモトロピックであり、好ましくは約1000~15,000 g/molの範囲の分子量をもつ。エンドキャップした液晶オリゴマーは液晶融点範囲が広く、利用し易い温度で高い熔融安定性と非常に低い熔融粘度を示す。エンドキャップした液晶オリゴマーは溶融相で1時間まで安定である。エンドキャップした液晶オリゴマーはこれらの性質により、フィルム押出、紡糸、反応性射出成形(RIM)、樹脂トランスファー成形(RTM)、樹脂フィルム含浸(RFI)、粉末成形、引抜成形、射出成形、吹込成形、プラズマ溶射及び熱成形等の種々の溶融加工成形及びブレンディング技術により高度に加工可能である。エンドキャップした液晶オリゴマーを一旦加工及び成形してから加熱して

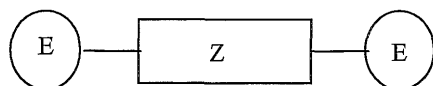


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般構造：

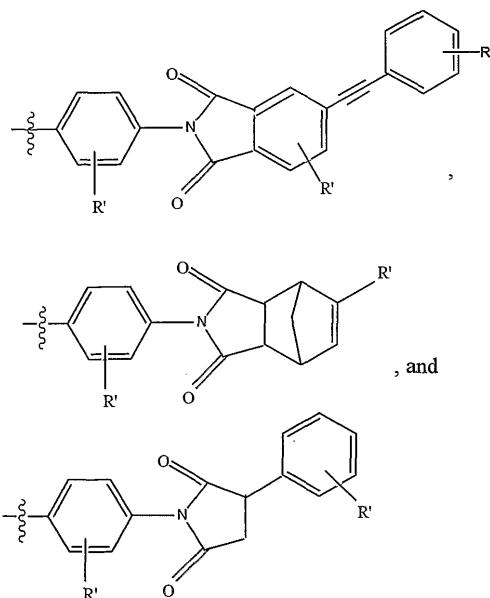
## 【化 1】



[ 式中、Z はエステル、エステル - イミド及びエステル - アミドから構成される群から選択されるオリゴマー混合物の液晶主鎖であり、E 及び E' は

10

## 【化 2】



20

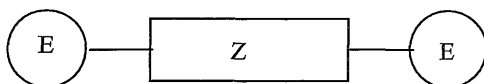
( 式中、R' は水素、炭素原子数 6 以下のアルキル基、炭素原子数 10 未満のアリール基、炭素原子数 6 以下の低級アルコキシ基、炭素原子数 10 以下の低級アリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素から構成される群から選択される ) から構成される群から選択される ] を含む自己反応性エンドキャップをもつオリゴマー混合物。

30

## 【請求項 2】

一般構造：

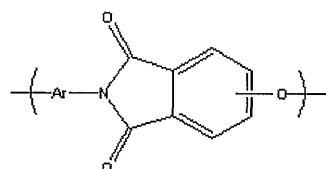
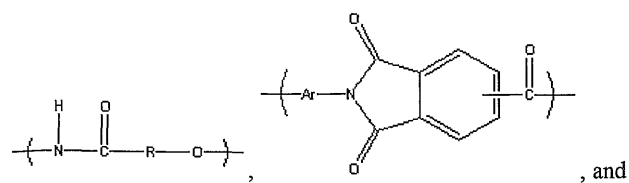
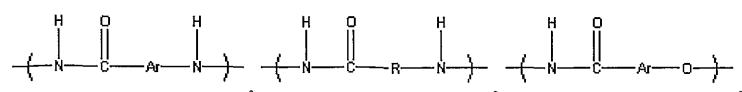
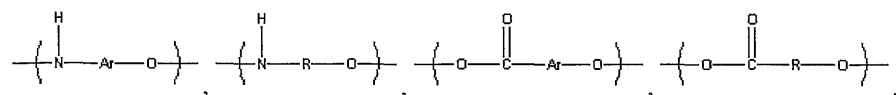
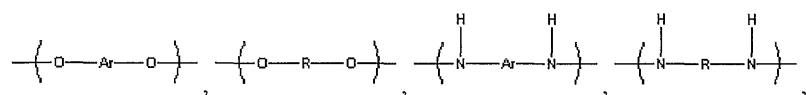
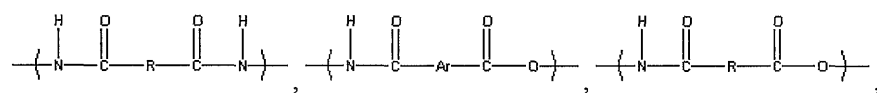
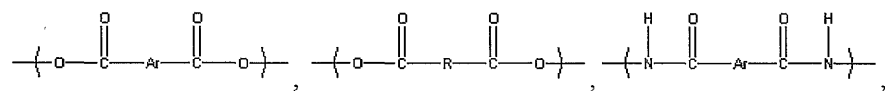
## 【化 3】



40

[ 式中、Z は

## 【化 4】



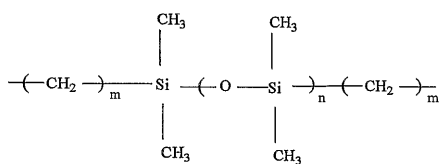
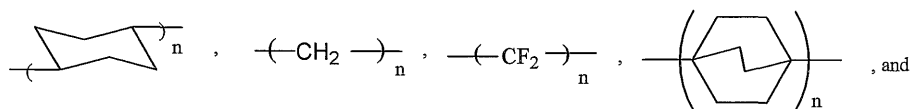
10

20

30

(式中、Rは

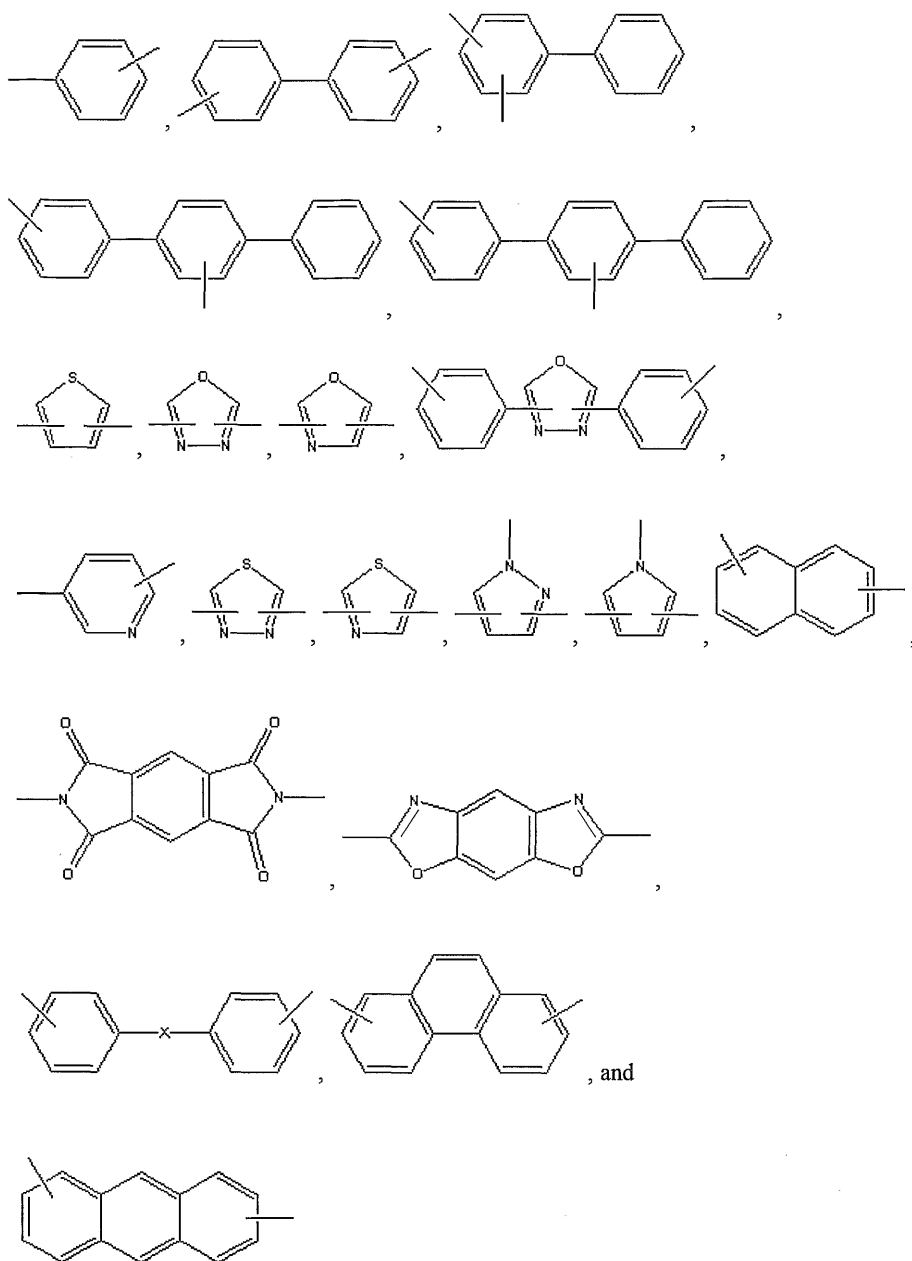
## 【化 5】



40

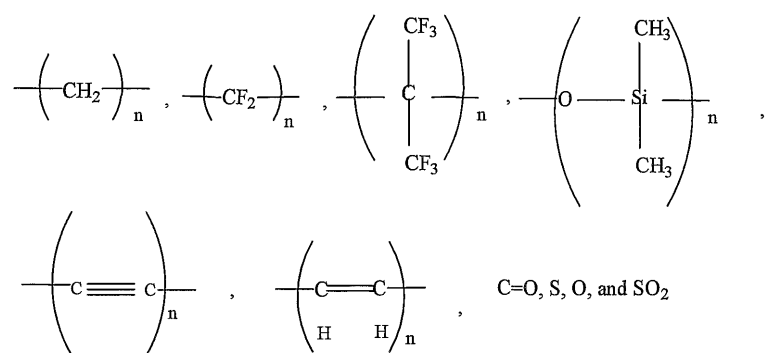
から構成される群から選択され、nは500未満の数であり、mは500未満の数であり、Arは

【化 6】



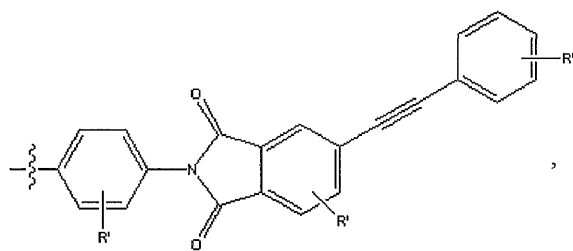
から構成される群から選択され、 $X$ は

【化 7】

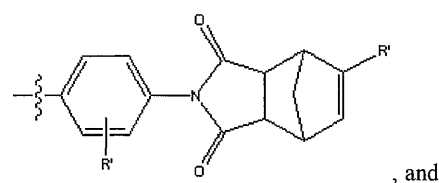


から構成される群から選択され、 $n$ は500未満の数である)から構成される群から選択される少なくとも1個の構造反復単位をもつオリゴマー混合物の液晶主鎖であり、 $E$ 及び $E'$ は

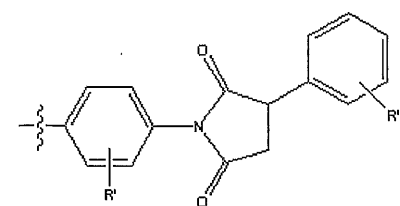
【化8】



10



, and



20

(式中、 $R'$ は水素、炭素原子数6以下のアルキル基、炭素原子数10未満のアリール基、炭素原子数6以下の低級アルコキシ基、炭素原子数10以下の低級アリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素から構成される群から選択することができる)から構成される群から選択される]を含む自己反応性エンドキャップをもつオリゴマー混合物。

【請求項3】

30

$E$ と $E'$ が同一である請求項1に記載の自己反応性エンドキャップをもつオリゴマー混合物。

【請求項4】

オリゴマーの分子量範囲が約1000～約15,000g/molである請求項1に記載の自己反応性エンドキャップをもつオリゴマー混合物。

【請求項5】

オリゴマー混合物の溶融粘度が約200～約350で約1～約250ポアズである請求項1に記載の自己反応性エンドキャップをもつオリゴマー混合物。

【請求項6】

請求項1に記載の自己反応性エンドキャップをもつオリゴマー混合物を含むポリマー製品であって、溶融加工、成形、紡糸、反応性射出成形(RIM)、樹脂トランスファー成形(RTM)、樹脂フィルム含浸(RFI)、粉末成形、射出成形、吹込成形、熱成形、プラズマ溶射及び引抜成形から構成される群から選択される方法により製造される前記製品。

40

【請求項7】

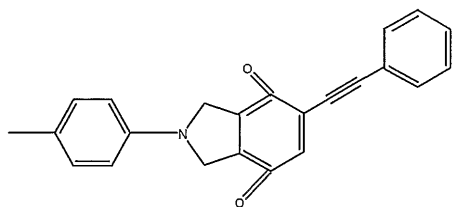
繊維、フィラメント、コーティング、フィルム、ライニング、チューブ、パイプ、シース、シート及びパネルから構成される群から選択される形態である請求項6に記載のポリマー製品。

【請求項8】

$E$ 及び $E'$ が

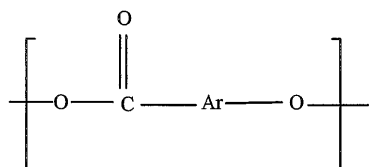
50

【化 9】



であり、Z が

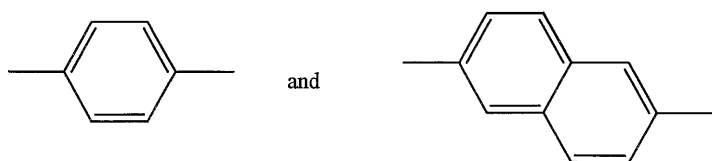
【化 10】



10

(式中、Ar は

【化 11】



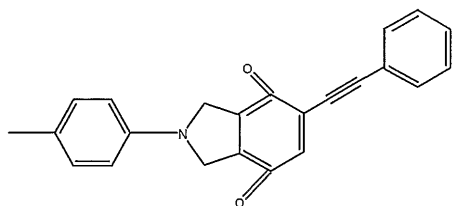
20

である)である請求項 2 に記載のオリゴマー混合物。

【請求項 9】

E 及び E' が

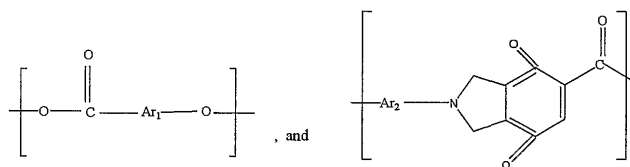
【化 12】



30

であり、Z が

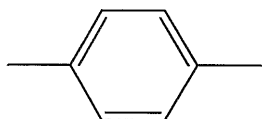
【化 13】



40

(式中、Ar<sub>1</sub> 及び Ar<sub>2</sub> は

【化 14】



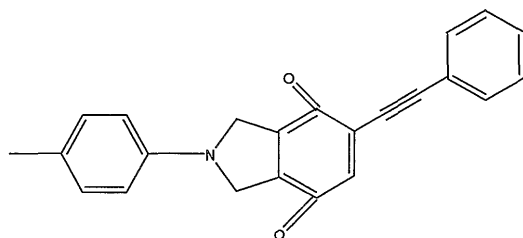
50

である)である請求項2に記載のオリゴマー混合物。

【請求項10】

E 及び E' が

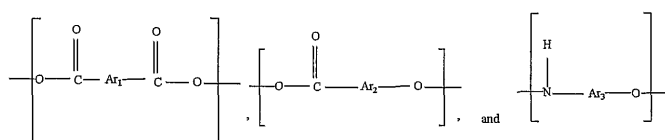
【化15】



10

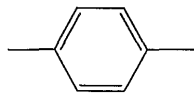
であり、Z が

【化16】



(式中、Ar<sub>1</sub> 及び Ar<sub>3</sub> は

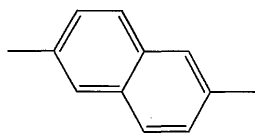
【化17】



20

であり、Ar<sub>2</sub> は

【化18】



30

である)から構成される群から選択される請求項2に記載のオリゴマー混合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は全般には液晶ポリマー及び液晶熱硬化物に関する。具体的には、本発明は、液晶エステル、エステル-イミド及びエステル-アミドオリゴマー、ならびに、フェニルアセチレン、フェニルマレイミド又はナジミドを末端基とする単官能性反応体でエンドキャップした場合の前記種の物性改善に関する。本発明は液晶ポリマーの加工性と、フィルム押出、紡糸、反応性射出成形(RIM)、樹脂トランスファー成形(RTM)、樹脂フィルム含浸(RFI)、粉末成形、引抜成形、射出成形、吹込成形及び熱成形等の熔融加工成形及びブレンディング技術におけるその使用にも関する。

40

【0002】

関連技術の説明

高分子量線状エステル系サーモトロピック液晶ポリマー(TLCP)は文献から公知である。米国特許第3,778,410号及び米国特許第3,804,805号にはKuhfussとJacksonによりエンドキャップをもたないTLCPコポリエステルが教示されている。Calundannにより米国特許第4,067,852号及び米国特許第

50

4, 161, 470号とCalundannらにより米国特許第4, 083, 829号には非反応性フェニルエステル及びエチルエステルエンドキャップ基をもつTLCポリエステルが教示されており、酸化的主鎖架橋により高温でのみ熱硬化可能である。McCarthyら(米国特許第5, 319, 064号)とPlotzkerら(米国特許第5, 688, 895号)は高分子量液晶ポリ(エステル-アミド)を教示しており、Alankoらは米国特許第5, 843, 541号に高分子量ポリ(エステル-アミド)を教示しており、Hisgenらは米国特許第4, 762, 906号に高分子量ポリ(エステル-エステル-イミド)を教示している。しかし、McCarthyら、Plotzkerら、Alankoら及びHisgenらの特許は約1~約250ポアズの範囲の熔融粘度をもつポリマーを教示しておらず、請求されている高分子量液晶ポリマーは反応性エンドキャップもTgを上回る温度でのゴム特性ももたない。KricheldorfらはMol. Cryst. Liq. Cryst., 254, 87(1994)において他の脂肪族及び芳香族液晶ポリ(エステル-イミド)を教示しており、CalundannらはMol. Cryst. Liq. Cryst., 157, 615(1988)及び米国特許第4, 351, 918号において他のサーモトロピックポリ(エステル-アミド)を教示している。上記材料はいずれも熔融粘度が高いため、熔融加工が非常に困難である。

10

#### 【0003】

米国特許第4, 267, 289号におけるFroixと米国特許第4, 581, 399号におけるYoonの教示によると、高分子量液晶ポリマーの熔融加工段階中に少量の低分子量有機化合物を加えることにより線状高分子量TLCの熔融加工性の改善が達成された。Charbonneauらはポリマー主鎖の線状連鎖を中断することにより熔融粘度が比較的低い(345 及び剪断速度100rad/secで200~1000ポアズ)液晶ポリマーを米国特許第4, 746, 694号に教示している。この方法は望ましくない揮発分を生じる。

20

#### 【0004】

サーモトロピック液晶ポリマーから熱硬化物が製造されている。UryuとKatoは異方性溶液を流動できなくするためにTLCに三官能性架橋単位を組み込むことによりサーモトロピック液晶熱硬化物(TLCT)を米国特許第4, 710, 547号に教示している。Haiderらは液晶ポリエステルをエポキシ官能化ゴムとブレンドすることにより成形性組成物を米国特許第5, 216, 073号に教示している。米国特許第4, 654, 412号においてCalundannらは主鎖完全芳香族液晶ポリエステルの主鎖にスチルベン及びトラン型二官能性モノマーを組み込むことを教示しており、主鎖架橋によりこれらのポリマーから硬化成形品を製造しているが、望ましくない二次加工段階を必要とする無水マレイン酸浸漬法を使用している。

30

#### 【0005】

Benicewiczらにより出願された数件の特許(米国特許第5, 114, 612号、米国特許第5, 198, 551号、米国特許第5, 315, 011号、米国特許第5, 475, 133号及び米国特許第5, 575, 949号)と論文(A. E. Hoytと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. Kuckert, Macromol. Chem. Phys., 199, 845(1998)及びA. J. Gavrin, C. L. Curtis, E. P. Douglas, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 37, 4184(1999))はプロパルギル、エチニルフェニル、マレイミド、ナジミド及びメチルナジミド等の自己反応性エンドキャップ基をもち、溶液法により製造された明確な低分子量純エステル及びアミド系TLCTを教示している。しかし、Benicewiczらの文献はオリゴマー材料を教示しておらず、そのTgを上回る温度でゴム状になる材料も教示していない。Benicewiczらのデータによると、その化合物は多量バッチ生産中の発熱活性が大きく、その材料は熔融加工許容時間が非常に短い。

40

50



## 【0006】

Lubowitzらは米国特許第4,661,604号、4,684,714号、米国特許第4,739,030号、米国特許第4,851,501号及び米国特許第5,550,204号にポリエステル等のオリゴマーポリマー樹脂を製造するための自己反応性エンドキャップモノマーを教示している。しかし、Lubowitzらは請求したエンドキャップを液晶オリゴマーに使用することを教示していない。更に、Lubowitzらが教示しているのは熔融縮合重合条件に耐えられないエンドキャップ基の使用である。更に、Lubowitzらは切断速度100rad/secで約1～約250ポアズの範囲の熔融粘度をもつ材料を教示していない。

## 【0007】

Billowらは米国特許第3,864,309号に末端アセチレン又はシアノ基でエンドキャップしたポリイミドオリゴマーを教示している。しかし、Billowらの「オリゴマー」なる用語の使用は本願の「オリゴマー」なる用語の使用と一致しない。Billowらは低分子量ポリイミドオリゴマーではなくエンドキャップした低分子量純ポリイミドを教示しており、Billowらの特許は完全サンプルが同一の長さで分子量の分子のみを含む1単位のみでエンドキャップした主鎖構造を教示している。Billowらは熔融縮合重合条件に耐えられないエンドキャップ基の使用を教示している。更に、Billowらは液晶でもないし、切断速度100rad/secで約1～約250ポアズの範囲の熔融粘度をもたない材料を教示している。

## 【0008】

Reinhardtらは米国特許第4,513,131号にフェニルアセチレンでエンドキャップした低分子量純ポリ(アリール-エーテル)を教示しているが、ポリエステル、ポリ(エステル-アミド)及びポリ(エステル-イミド)オリゴマーではない。Reinhardtらは液晶ではない材料を教示している。Reinhardtらはオリゴマー混合物ではなく純低分子量ポリマー例を教示している。

## 【0009】

同様に、Sheppardらは米国特許第4,851,495号、Kwiatkowskiらは米国特許第3,839,287号、Kovarらは米国特許第3,975,444号、Baudouinらは米国特許第4,225,497号及びKumarらは米国特許第4,550,177号に液晶ではない材料を教示している。これらの特許も切断速度100rad/secで約1～約250ポアズの範囲の熔融粘度をもつ材料も、熔融縮合重合条件に耐えられるエンドキャップ基の使用も教示していない。

## 【0010】

本発明の反応性エンドキャップをもつオリゴマー液晶ポリエステル、ポリ(エステル-アミド)及びポリ(エステル-イミド)は新規であり、従来技術から非自明である。本発明は溶液化学反応ではなく熔融縮合法を使用し、明確な純分子種ではなくオリゴマー混合物を製造した。本発明は純分子類似体に比較して分子量及び/又は長さの大きい種々のTLCの混合物を含むという点で純分子種ではなくオリゴマーであり、一般に約1000～約15,000g/molの分子量分布をもつ。本発明における個々のオリゴマーの結合は主鎖同士又は主鎖とエンドキャップ基の架橋ではなく主にエンドキャップ基間のみの反応により行われる。最後に、本発明は切断速度100rad/secで約1～約250ポアズの範囲の熔融粘度、Tgを上回る温度でのゴム特性、バッチ生産中に発熱性を示さない、約300で1時間までの熔融加工許容時間をもつ等の予想外の改善された物性と熔融加工特性をもつ。

## 【0011】

発明の要約

上記に鑑み、本発明の目的はエンドキャップした高性能液晶エステル、エステル-イミド及びエステル-アミドオリゴマーを製造することである。これらのエンドキャップした液晶オリゴマーは液晶状態及び液晶特性を維持しながら広い温度範囲で熔融縮合技術により製造された。エンドキャップした液晶オリゴマーはより高分子量の他の類似体に比較して

10

20

30

40

50

長時間にわたってメルトフロー粘度が非常に低いので、溶融加工が可能である。エンドキャップ基は液晶オリゴマーの溶融縮合製造に使用される温度範囲で安定となるように選択した。エンドキャップ基はオリゴマーの溶融縮合製造に使用される範囲よりも高く且つ液晶オリゴマーの連鎖延長を誘導する温度よりも高い温度で相互に重合するように選択した。液晶主鎖の架橋を誘導せずにエンドキャップ重合を生じるために十分な高温に暴露することにより、溶融加工後のエンドキャップ液晶オリゴマーを液晶熱硬化物に変換した。エンドキャップ重合度は暴露時間及び温度を変えることにより調節した。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の別の目的は比較的廉価で環境に無害な 1 容器合成で市販モノマーを使用して製造可能なエンドキャップした高性能液晶エステル、エステル - イミド及びエステル - アミドオリゴマーを製造することである。

10

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の別の目的はフィルム押出、紡糸、反応性射出成形 ( R I M )、樹脂トランスファー成形 ( R T M )、樹脂フィルム含浸 ( R F I )、粉末成形、引抜成形、射出成形、吹込成形、プラズマ溶射及び熱成形等の溶融加工成形及びブレンディング技術を適用可能なエンドキャップした高性能液晶エステル、エステル - イミド及びエステル - アミドオリゴマーを製造することである。より具体的には、前記目的は樹脂トランスファー成形 ( R T M ) に適したエンドキャップした高性能液晶エステル、エステル - イミド及びエステル - アミドオリゴマーを製造することである。好適オリゴマーは溶融粘度が低く、誘電率が低く、吸湿性が低く、耐溶剤性が高く、接着性と遮断性が高い。最も具体的には、オリゴマーは上記品質をもち、複合マトリックス、接着剤、高遮断コーティング、低誘電フィルム、膜、繊維及び成形品として使用することができる。

20

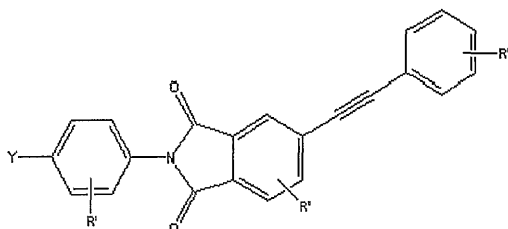
#### 【 0 0 1 4 】

エンドキャップした液晶エステル、エステル - イミド及びエステル - アミドオリゴマーの「主鎖」は芳香族、複素環又は脂肪族ジカルボン酸、芳香族、複素環又は脂肪族ジオール、芳香族、複素環又は脂肪族ジアミン、ヒドロキシ安息香酸及びアミノ安息香酸の 1 種以上を種々の量と組合せて反応させることにより製造した。エンドキャップしたエステル、エステル - イミド及びエステル - アミドオリゴマー主鎖の好適態様を図 1 に示し、図中、R は図 2 に示す構造単位であり、A r は図 3 に示す構造単位であり、X は図 4 に示す構造単位である。「主鎖」液晶オリゴマーの末端を化学量論的量の単官能性反応体で同時にエンドキャップしてオリゴマー鎖長を調節する。エンドキャップしたエステル、エステル - イミド及びエステル - アミドオリゴマーのエンドキャップ単位は当分野の方法により製造することができ、一般式 ( I )

30

#### 【 0 0 1 5 】

#### 【 化 1 9 】

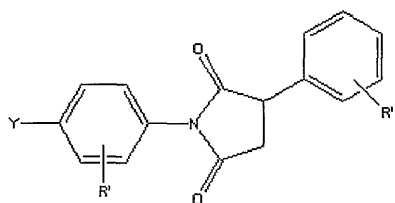


40

のフェニルアセチレン誘導体、及び / 又は一般式 ( I I )

#### 【 0 0 1 6 】

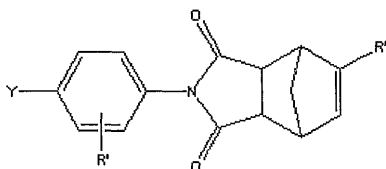
#### 【 化 2 0 】



のフェニルマレイミド、及び / 又は一般式 ( I I I )

【 0 0 1 7 】

【 化 2 1 】



10

のナジミドが挙げられ、上記式中、Yはカルボキシ、ヒドロキシ、アミノ基もしくはその任意反応性類似体（例えばアセトキシ、プロピオノキシ、ブトキシ等）又はエステル化カルボキシ基（例えばメチル安息香酸、エチル安息香酸、フェニル安息香酸等）とすることができる。R'置換基は液晶オリゴマーの溶融縮合合成又はより高温の硬化段階を妨げないという条件で任意所与エンドキャップ単位上で同一でも異なってもよい。可能なR'置換基としては水素、（好ましくは炭素原子数4以下の）低級アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル及びブチル基）、（好ましくは炭素原子数6～10の）アリール基（例えばフェニル又はナフチル基）、低級アルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ及びプロポキシ）、低級アリールオキシ基（例えばフェノキシ又はベンジルオキシ）、又はハロゲン基（即ちフルオロ、クロロ、ブロモ又はヨード基）が挙げられる。他のフェニルアセチレンエンドキャップ誘導体としては4-フェニルエチニルフェノールと4-フェニルエチニル安息香酸が挙げられる。

20

【 0 0 1 8 】

本発明のエンドキャップした液晶エステル、エステル-イミド及びエステル-アミドオリゴマーは安定剤、酸化防止剤、熱及び紫外線分解防止剤、滑剤、離型剤、着色剤（染料及び顔料）、繊維もしくは粉末充填剤及び補強剤、核剤、及び / 又は可塑剤等の慣用添加剤を慣用量で使用するにより改質することができる。

30

【 0 0 1 9 】

図面の簡単な説明

図1はエンドキャップした液晶エステル、エステル-イミド及びエステル-アミドオリゴマーの構造反復単位を示すが、これに限定するものではない。

【 0 0 2 0 】

図2は図1に示すエンドキャップした液晶エステル、エステル-イミド及びエステル-アミドオリゴマーの構造反復単位のR単位を示すが、これに限定するものではない。

40

【 0 0 2 1 】

図3は図1に示すエンドキャップした液晶エステル、エステル-イミド及びエステル-アミドオリゴマーの構造反復単位のAr単位を示すが、これに限定するものではない。

【 0 0 2 2 】

図4は図3に示したX単位を示すが、これに限定するものではない。

【 0 0 2 3 】

図5は反応例である。

【 0 0 2 4 】

図6は反応例である。

【 0 0 2 5 】

50

図 7 は反応例である。

【 0 0 2 6 】

図 8 はエンドキャップ液晶オリゴマーの複合ラミネートレイアップ構成である。

【 0 0 2 7 】

図 9 は 6 H B A / 4 H N A - 5 P E をラミネートグラファイトクロス ( ( 6 H B A / 4 H N A - 5 P E ) / I M - 7 ) に溶融加工するための硬化サイクルの概略図である。

【 0 0 2 8 】

図 1 0 は 6 H B A / 4 H N A - 9 P E をニート樹脂ブラック ( ( 6 H B A / 4 H N A - 9 P E ) ) に溶融加工するための硬化サイクルの概略図である。

【 0 0 2 9 】

図 1 1 は ( 6 H B A / 4 H N A - 9 P E ) ブラックを作製するためのモールド構成である。

【 0 0 3 0 】

発明の詳細な説明

本発明の範囲で「オリゴマー」及び「オリゴマー混合物」なる用語は離散分子量ポリマーとして分離していない最大 5 0 0 反復単位の分子量範囲約 1 0 0 0 ~ 約 1 5 , 0 0 0 g / m o l の各種主鎖長液晶ポリマーの混合物を意味する。

【 0 0 3 1 】

「純」なる用語は所与サンプルの全分子が同一の長さで分子量である液晶化合物を意味する。「高分子」及び「高分子量」なる用語はポリマーの長さで分子量がそれ以上増してもポリマー及び混合物の物性 ( 加工性を含む ) に影響のないポリマー及びポリマー混合物を意味する。

【 0 0 3 2 】

線状液晶ポリマー ( L C P ) は他のポリマー種よりも溶融状態の分子秩序度が高い。これらの種は溶融状態で分子秩序を維持できるため、この種のポリマーの固体状態物性に顕著な効果がある。具体的に言うと、液晶ポリマーは固体状態で分子秩序を示し、より高い分子量でより低い溶融粘度を示す。固体状態の分子秩序が改善されると、液晶ポリマーは成形複合材料で使用するのに望ましくなる。L C P の溶融粘度は低いが、フィルム押出、紡糸、反応性射出成形 ( R I M ) 、樹脂トランスファー成形 ( R T M ) 、樹脂フィルム含浸 ( R F I ) 、粉末成形、引抜成形、射出成形、吹込成形、プラズマ溶射及び熱成形等の改良溶融加工成形及びブレンド技術により高分子量の L C P に適用できるほど十分に低い溶融粘度はまだ得られていない。

【 0 0 3 3 】

線状サーモトロピック液晶は一般に融点と分子量が非常に高く、溶融加工性が限られている。一方、ポリマーも一旦形成すると一般に融点と分子量が非常に高く、溶融加工性が限られている。本発明は従来の溶融状態縮合法により比較的中程度の分子量と長さの液晶オリゴマーを製造するものである。フェニルアセチレン、フェニルマレイミド又はナジミドを末端基とする単官能性反応体で液晶オリゴマーを溶融状態でエンドキャップした。これらのエンドキャップは液晶オリゴマーの製造に必要な溶融状態縮合条件下で安定している。エンドキャップはオリゴマーの溶融縮合製造に使用される範囲よりも高く且つ液晶主鎖の架橋を誘導する範囲よりも低い温度で相互に重合するように選択した。

【 0 0 3 4 】

こうしてエンドキャップした L C T はエンドキャップしていないその高分子量類似体に比較して多数の優れた改良性質を示し、これらの性質は文献から自明でも予測もされない。これらの性質としては、これらの分子量のポリマー種はより高分子量のエンドキャップしていない類似体に比較して溶融粘度が著しく低く、より低分子量の従来のエンドキャップした非オリゴマー種 ( エンドキャップした単独純分子 ) と比較すると同等及び / 又は優れており、また、従来の液晶製品に比較して高温で長時間にわたって溶融粘度が安定しており、ガラス転移温度を上回る温度で脆性が低い ( 即ちゴム特性 ) 。

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

50

エンドキャップした液晶オリゴマーはエンドキャップしていない対応高分子量類似体よりも熔融粘度が低い。エンドキャップした液晶オリゴマーはポリマーであるため、エンドキャップした明確な低分子量純液晶エステルに比較して優れた物性を示す。従って、この類のエンドキャップした液晶オリゴマーはエンドキャップした明確な低分子量純液晶エステルに比較してポリマーの利点を維持しながら、より高分子量の類似体に比較して改善された熔融加工性を示す。多くの場合には、より高分子量のエンドキャップしていない類似体に比較して低い熔融粘度を長時間維持することができ、エンドキャップした低分子量純液晶エステルと比較すると同等及び／又は優れている。この新規類の液晶ポリマーは熔融粘度が低いため、熔融加工し易い。より高分子量の液晶オリゴマーを熔融加工成形及びブレンディング技術で初めて有効に使用できるようになった。

10

#### 【0036】

エンドキャップした液晶オリゴマーを一旦熔融加工及び成形してから高温（熔融状態縮合に使用した温度よりも高温）で硬化させ、液晶硬化物を得た。この第2段階ではエンドキャップを相互に反応させ、液晶ポリマーの分子量を更に増す。従来では、ポリマー主鎖の架橋を誘導するために十分高い温度でポリマーモールドの熱硬化を行っている。しかし、主鎖が架橋すると硬化製品が脆性になることが多い。本発明では、暴露時間及び温度を変えてエンドキャップ重合度を調節しながら、液晶オリゴマー主鎖内に有意架橋を誘導する温度よりも低温でエンドキャップ間の反応を実施することができる。有意主鎖架橋をなくすと、意外にもそのガラス転移温度を上回る温度で脆性にならずにゴム状となる液晶ポリマーが得られる。

20

#### 【0037】

##### 製造方法

エンドキャップした液晶エステル、エステル-イミド及びエステル-アミドオリゴマーの「主鎖」は芳香族、複素環又は脂肪族ジカルボン酸、芳香族、複素環又は脂肪族ジオール、芳香族、複素環又は脂肪族ジアミン、ヒドロキシ安息香酸及びアミノ安息香酸の1種以上を種々の量と組合せて反応させることにより製造した。エンドキャップしたエステル、エステル-イミド及びエステル-アミドオリゴマー主鎖の好適態様を図1に示し、図中、Rは図2に示す構造単位であり、Arは図3に示す構造単位であり、Xは図4に示す構造単位である。エンドキャップした液晶エステル、エステル-イミド及びエステル-アミドオリゴマーの好適一般製造方法を図5、6及び7に示し、図中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は同一でも異なっているとしてもよく、図2に示す構造単位であり、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>及びAr<sub>3</sub>は同一でも異なっているとしてもよく、図3に示す構造単位であり、Xは図4に示す構造単位である。E-Yは文献記載の方法により製造可能なエンドキャップ単位I、II及び／又はIIIを表し、Yはカルボキシ、ヒドロキシ、アミノ基もしくはその任意反応性類似体（例えばアセトキシ、プロピオノキシ、ブトキシ等）又はエステル化カルボキシ基（例えばメチル安息香酸、エチル安息香酸、フェニル安息香酸等）とすることができ、R'置換基は液晶オリゴマーの熔融縮合合成又はより高温の硬化段階を妨げないという条件で任意所与のエンドキャップ単位上で同一でも異なっているとしてもよい。可能なR'置換基としては水素、（好ましくは炭素原子数4以下の）低級アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル及びブチル基）、（好ましくは炭素原子数6～10の）アリール基（例えばフェニル又はナフチル基）、低級アルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ及びプロポキシ）、低級アリールオキシ基（例えばフェノキシ又はベンジルオキシ）、又はハロゲン基（即ちフルオロ、クロロ、ブロモ又はヨード基）が挙げられる。各反応体とエンドキャップ基の化学量論的量を調節して種々の寸法、分子量、特性及び化学物質含量のオリゴマーを製造することができる。図5、6及び7に示す反応は一般に約140～約350で実施される。エンドキャップしたエステル、エステル-イミド及びエステル-アミドオリゴマーの熔融粘度はエンドキャップしていないその類似体よりも低い。

30

40

#### 【0038】

本発明のエンドキャップした液晶エステル、エステル-イミド及びエステル-アミドオリゴマーは安定剤、酸化防止剤、熱及び紫外線分解防止剤、滑剤、離型剤、着色剤（染料及

50

び顔料)、繊維もしくは粉末充填剤及び補強剤、核剤、又は可塑剤等の慣用添加剤を慣用量で使用するにより改質することができる。

【0039】

以下、説明の目的で特定実施例を示す。これらの実施例は本発明の範囲を制限するものではない。

【0040】

実施例

反応性エンドキャップの製造

以下の実施例はエンドキャップしたエステル、エステル-イミド及びエステル-アミドオリゴマーの製造に使用した反応性末端基の合成のための反応シーケンスを説明する。

10

【0041】

実施例 A (フェニルアセチレンを末端基とするカルボン酸; PE-COOH) 機械的攪拌機、冷却器及び窒素ガス導入口を取付た 250 mL 容 2 頸丸底フラスコに 4 - アミノ安息香酸 (8.0 g, 58 mmol)、4 - フェニルエチニルフタル酸無水物 (14.5 g, 58 mmol) 及び氷酢酸 150 mL を加えた。この混合物を 25 で 1 時間攪拌した後、温度を 12 時間かけて還流温度まで上げた。反応混合物を 25 まで冷却し、沈澱物を濾取し、熱エタノールで 2 回洗浄し、100 で 8 時間減圧乾燥した。

【0042】

実施例 B (フェニルアセチレンを末端基とするアセトキシフェノール; PE-OAc) 機械的攪拌機、冷却器及び窒素ガス導入口を取付た 250 mL 容 2 頸丸底フラスコに 4 - アミノフェノール (6.3 g, 58 mmol)、4 - フェニルエチニルフタル酸無水物 (14.5 g, 58 mmol) 及び氷酢酸 200 mL を加えた。この混合物を 25 で 1 時間攪拌した後、温度を 12 時間かけて還流温度まで上げた。反応混合物を 25 まで冷却し、沈澱物を濾取し、エタノールで 2 回洗浄し、50 で 8 時間減圧乾燥した。

20

【0043】

乾燥したエンドキャップ生成物を無水酢酸 150 mL 中で 5 時間還流した。冷却後に黄色結晶が沈澱したので濾取し、エタノールで洗浄し、80 で 8 時間減圧乾燥した。

【0044】

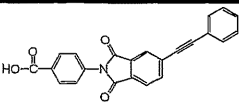
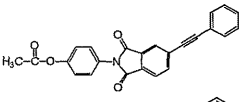
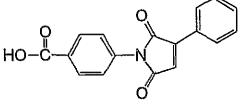
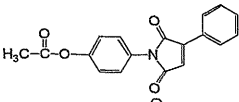
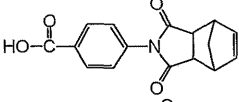
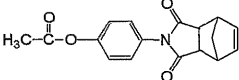
同様の手順を使用して他の末端基を製造した。全化合物の収率と熱分析結果 (示差走査熱量測定) を表 1 にまとめる。

30

【0045】

【表 1】

表 1. 反応性エンドキャップ基の収率と熱的性質

分子構造	名称	収率 (%)	融点 (°C)	$\Delta H_{ms}$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	発熱範囲 (°C)	$\Delta H_{exo}$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
	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

10

20

## 【 0 0 4 6 】

## エンドキャップした液晶オリゴマーの製造

## 実施例 I

100 mL 容 3 頸丸底フラスコに 4 - アセトキシ安息香酸 ( 45 . 1 g , 0 . 25 mol )、6 - アセトキシ - 2 - ナフトエ酸 ( 38 . 4 g , 0 . 17 mol )、PE - COOH ( 2 . 43 g , 6 . 6 mmol )、PE - OAc ( 2 . 52 g , 6 . 6 mmol ) 及び酢酸カリウム 4 mg を加えた。フラスコにシールガラス攪拌機、窒素導入管及び断熱蒸留ヘッドを取付た。フラスコを窒素ガスでパージし、反応混合物を低速窒素流下にウズメタル浴で 3 時間かけて加熱し、反応温度を 150 から 300 まで上げた。この時点で温度を 30 分間かけて 310 まで上げ、25 分間ゆっくりと減圧した。不透明溶液を室温まで冷却し、生成物 ( 6 HBA / 4 HNA - 9 PE ) をフラスコから取出し、微粉状に粉碎した。

30

## 【 0 0 4 7 】

## 実施例 II

100 mL 容 3 頸丸底フラスコに 4 - ヒドロキシ安息香酸 ( 20 . 72 g , 0 . 15 mol )、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 ( 18 . 82 g , 0 . 1 mol )、NOR - COOH ( 1 . 13 g , 4 mmol )、NOR - OAc ( 1 . 19 g , 4 mmol )、無水酢酸 ( 28 . 1 g , 0 . 275 mol ) 及び酢酸カリウム 5 mg を加えた。フラスコにシールガラス攪拌機、窒素導入管及び断熱蒸留ヘッドを取付た。フラスコを窒素ガスでパージし、反応混合物を低速窒素流下にウズメタル浴で 1 時間かけて 140 まで加熱し、この温度に 1 時間維持した。反応温度を 100 分間で 250 まで上げ、この温度に 50 分間維持した。反応温度を 30 分間で 250 から 275 まで上げ、20 分間ゆっくりと減圧した。不透明溶液を室温まで冷却し、生成物 ( 6 HBA / 4 HNA - 9 NOR ) をフラスコから取出し、微粉状に粉碎した。

40

## 【 0 0 4 8 】

## 実施例 III

100 mL 容 3 頸丸底フラスコに 4 - ヒドロキシ安息香酸 ( 20 . 72 g , 0 . 15 mol )、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 ( 18 . 82 g , 0 . 1 mol )、PM - COO

50

H ( 1 . 1 7 g , 4 m m o l ) 、 P M - O A c ( 1 . 2 3 g , 4 m m o l ) 、 無水酢酸 ( 2 8 . 1 g , 0 . 2 7 5 m o l ) 及び酢酸カリウム 5 m g を加えた。フラスコにシールガラス攪拌機、窒素導入管及び断熱蒸留ヘッドを取付た。フラスコを窒素ガスでパージし、反応混合物を低速窒素流下にウツズメタル浴で 1 時間かけて 1 4 0 まで加熱し、この温度に 1 時間維持した。反応温度を 1 1 0 分間で 2 5 0 まで上げ、この温度に 5 0 分間維持した。反応温度を 3 0 分間で 2 5 0 から 3 0 0 まで上げ、2 0 分間ゆっくりと減圧した。不透明溶解液を室温まで冷却し、生成物 ( 6 H B A / 4 H N A - 9 P M ) をフラスコから取出し、微粉状に粉碎した。

【 0 0 4 9 】

#### 実施例 I V

1 0 0 m L 容 3 頸丸底フラスコに 4 - アセトキシ安息香酸 ( 1 9 . 8 g , 0 . 1 1 m o l ) 、 6 - アセトキシ - 2 - ナフトエ酸 ( 2 . 3 g , 0 . 0 1 m o l ) 、 2 , 6 - ジアセトキシナフタレン ( 9 . 7 7 g , 0 . 0 4 m o l ) 、 テレフタル酸 ( 6 . 6 5 g , 0 . 0 4 m o l ) 、 P E - C O O H ( 1 . 1 7 g , 3 . 2 m m o l ) 、 P E - O A c ( 2 . 2 1 g , 3 . 2 m m o l ) 及び酢酸カリウム 4 m g を加えた。フラスコにシールガラス攪拌機、窒素導入管及び断熱蒸留ヘッドを取付た。フラスコを窒素ガスでパージし、反応混合物を低速窒素流下にウツズメタル浴で 3 時間かけて加熱し、反応温度を 1 5 0 から 3 0 0 まで上げた。3 時間後に 2 5 分間ゆっくりと減圧した。不透明溶解液を室温まで冷却し、生成物 ( 5 5 H B A / 2 0 T A / 5 H N A / 2 0 N D - 9 P E ) をフラスコから取出し、微粉状に粉碎した。

【 0 0 5 0 】

#### 実施例 V

1 0 0 m L 容 3 頸丸底フラスコにテレフタル酸 ( 8 . 3 1 g , 0 . 0 5 m o l ) 、 ビス ( 4 - ヒドロキシ安息香酸 ) エチレン ( 1 3 . 3 3 g , 0 . 0 4 4 m o l ) 、 4 - アセトキシフェニルエチニル ( 2 . 7 7 g , 0 . 0 1 2 m o l ) 及び酢酸カリウム 4 m g を加えた。フラスコにシールガラス攪拌機、窒素導入管及び断熱蒸留ヘッドを取付た。フラスコを窒素ガスでパージし、反応混合物を低速窒素流下にウツズメタル浴で 3 時間かけて加熱し、反応温度を 1 5 0 から 2 6 0 まで上げた。3 時間後に 3 0 分間かけて温度を 2 8 0 まで上げ、1 5 分間ゆっくりと減圧した。不透明溶解液を室温まで冷却し、生成物 ( 5 0 T A / 2 5 H B A / 2 5 E G - 5 A P E ) をフラスコから取出し、微粉状に粉碎した。

【 0 0 5 1 】

#### 実施例 V I

1 0 0 m L 容 3 頸丸底フラスコに 6 - アセトキシ - 2 - ナフトエ酸 ( 1 1 . 5 1 g , 0 . 0 5 m o l ) 、 テレフタル酸 ( 2 . 7 7 g , 0 . 0 1 7 m o l ) 、 4 - アセトキシアセトアニリド ( 3 . 2 2 g , 0 . 0 1 7 m o l ) 、 P E - C O O H ( 0 . 4 9 g , 1 . 3 m m o l ) 、 P E - O A c ( 0 . 5 g , 1 . 3 m m o l ) 及び酢酸カリウム 3 m g を加えた。フラスコにシールガラス攪拌機、窒素導入管及び断熱蒸留ヘッドを取付た。フラスコを窒素ガスでパージし、反応混合物を低速窒素流下にウツズメタル浴で 3 時間かけて加熱し、反応温度を 1 5 0 から 3 0 0 まで上げた。3 時間後に 2 5 分間ゆっくりと減圧した。不透明溶解液を室温まで冷却し、生成物 ( 6 H N A / 2 T A / 2 A P - 9 P E ) をフラスコから取出し、微粉状に粉碎した。

【 0 0 5 2 】

#### 実施例 V I I

1 0 0 m L 容 3 頸丸底フラスコにテレフタル酸 ( 7 . 6 2 g , 0 . 0 4 6 m o l ) 、 エチレンビス ( 4 - アセトキシアニリド ) ( 1 8 . 8 5 g , 0 . 0 4 9 m o l ) 、 P E - C O O H ( 2 . 3 2 g , 6 . 3 m m o l ) 及び酢酸カリウム 4 m g を加えた。フラスコにシールガラス攪拌機、窒素導入管及び断熱蒸留ヘッドを取付た。フラスコを窒素ガスでパージし、反応混合物を低速窒素流下にウツズメタル浴で 3 時間かけて加熱し、反応温度を 1 5 0 から 3 0 0 まで上げた。この時点で 3 0 分間かけて温度を 3 1 0 まで上げ、



15分間ゆっくりと減圧した。不透明熔融液は凝固し、室温まで冷却した。生成物(50TA/25AB/25EG-9PE)をフラスコから取出し、微粉状に粉碎した。

#### 【0053】

#### 実施例VII

100mL容3頸丸底フラスコに4-アセトキシ安息香酸(10.81g, 0.06mol)、N-(3'-アセトキシフェニル)トリメリトイミド(11.33g, 0.4mol)、PE-COOH(0.58g, 1.6mmol)、PE-OAc(0.61g, 1.6mmol)及び酢酸カリウム2mgを加えた。フラスコにシールガラス櫛形攪拌機、窒素導入管及び断熱蒸留ヘッドを取付た。フラスコを窒素ガスでパージし、反応混合物を低速窒素流下にウッズメタル浴で3時間かけて加熱し、反応温度を150から300まで上げた。この時点で温度を310まで上げ、20分間ゆっくりと減圧した。不透明熔融液を室温まで冷却し、生成物(6HBA/4IM-9PE)をフラスコから取出し、微粉状に粉碎した。

#### 【0054】

#### エンドキャップした液晶オリゴマーの特性決定

メルトレオロジー、熱重量分析(TGA)及び示差走査熱量測定(DSC)を使用してエンドキャップした液晶オリゴマーを特性決定した。全結果を表2及び3にまとめる。

#### 【0055】

#### 【表2】

表2. 光学顕微鏡分析及びメルトレオロジー結果

実施例	名称	250℃の 相タイプ	370℃に 1時間維持後 の相タイプ	1時間の(100 rad.s <sup>-1</sup> での $\eta(P)/T(^{\circ}C)$
	6HBA/4HNA	N	N	(1E5-9E5)/250
	6HBA/4HNA-1PE	N	N	(200-900)/250
	6HBA/4HNA-5PE	N	N	(30-9)/250
I	6HBA/4HNA-9PE	N	N	(30-3)/250
	6HBA/4HNA-13PE	N	N	(4E4-1E5)/250
II	6HBA/4HNA-9NOR	N	N	(5E3-1E4)/250
III	6HBA/4HNA-9PM	N	N	-
IV	55HBA/20TA/5HNA/20N	N	N	(150)/250 (2)/280
	D-9PE			
V	50TA/25HBA/25EG-5APE	N	I	(2)/250
VI	6HNA/2TA/2AP-9PE	N	N	(30)/250 (9)/280
VII	50TA/25AB/25EG-9PE	N	N	-
VIII	6HBA/4IM-9PE	N	N	-

N = ネマチック

I = 等方性

#### 【0056】

#### 【表3】

表 3. 液晶オリゴマーの熱的性質

実施例	名称	N <sub>2</sub> 中 5重量%減量 (°C)	空气中 5重量%減量 (°C)	1回目 加熱 T <sub>g</sub> (°C)	1回目 加熱 T <sub>m</sub> (°C)	2回目 加熱 T <sub>g</sub> (°C)	2回目 加熱 T <sub>m</sub> (°C)
I	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	-	-
II	6HBA/4HNA-9NOR	433	401	-	-	-	-
III	6HBA/4HNA-9PM	394	361	-	-	-	-
IV	55HBA/20TA/5HNA/20ND-9PE	438	400	-	-	231	-
V	50TA/25HBA/25E	368	333	56	185	65	-
VI	G-5APE 6HNA/2TA/2AP-9PE	427	400	-	-	139	-
VII	50TA/25AB/25EG-9PE						-
VII	6HBA/4IM-9PE	385	408	138	317	210	294

注：TGA実験の加熱速度は2.5°C/分とし、DSC実験には10°C/分の加熱速度を使用した。TGAサンプルは測定前に350°Cで1時間硬化させた。DSCサンプルは350°Cまで加熱し、2回目の加熱前に1時間保温した。

10

20

## 【0057】

エンドキャップした液晶オリゴマーの溶融加工例

7HBA/3HNA-9PEを10 /分で370 まで加熱し、この温度に1時間維持して反応性末端基を反応させることにより薄膜を作製した。ノルボルネン末端基とフェニルマレイミド末端基は250 ~ 400 の温度で反応する。フェニルアセチレン末端基は溶融液中でより安定しており、310 未満で有意末端基反応は認められず、即ち溶融粘度の増加は認められなかった。脂肪族スパーサーをもつエステルオリゴマーを除き、全オリゴマーは応力下に流動しない膜を形成し、硬化後の性質はネマチックであると思われた。反応性末端基濃度の低い膜はT<sub>g</sub>を上回る温度で弾性が大きく、反応性末端基濃度の高い膜はより脆性である。完全芳香族オリゴマー系では等方化温度は認められなかった。機械的試験データを表4及び5に示す。

30

## 【0058】

## 【表4】

表 4. 室温における膜引張試験結果

7HBA/3HNA-9PE	破断点歪 (%)	モジュラス (GPa)	降伏応力 (MPa)
平均	2.635	2.700	55.187
標準偏差	0.088	0.144	2.760

40

## 【0059】

## 【表5】

表 5. 室温における膜 3 点曲げ試験結果 (ASTM D790)

7HBA/3HNA-9PE	ピーク歪 (%)	モジュラス (GPa)	最大応力 (MPa)
平均	3.215	3.925	91.5
標準偏差	0.757	0.409	10.0

## 【0060】

実施例 I X (複合ラミネートフィルム)

金属板上にカプトンフィルム 1 層を敷き、(6HBA/4HNA-5PE) 25 g をカプトンフィルムの上に均一にまいた。平織 IM-7 グラファイトクロス 4 層を粉末上に重ね、更に 0.0025" テフロンブリーダー/ブリーザークロス 2 層を重ねた。図 8 はエンドキャップ液晶オリゴマーの複合ラミネートレイアップ構成を示す。レイアップ全体を金属囲い枠に収容し、高温ポリイミド用標準減圧バッグ法を使用して減圧バッグ成形した。(6HBA/4HNA-5PE)/IM-7 クロスを 5" Hg 減圧下に 482 °F まで加熱し、1 時間保温した。1 時間保温中に樹脂は粘度が低下し、5" Hg 減圧により平織クロスに混入した。60 分間 482 °F に保温後に減圧を 20" Hg まで増し、700 °F の最終硬化温度まで温度を逡増した。温度が 600 °F に達するにつれて完全減圧 (30" Hg) をかけ、団結圧を増すと共に IM-7 繊維への樹脂混入を確保した。最終維持温度 (700 °F) に達したら 30 分間保温し、反応性末端基 (PE) を反応させた後、完全減圧を維持しながらラミネートを周囲温度まで冷却した。周囲温度で減圧バッグからモールドを取出し、ラミネートを金属囲い枠から取出した。図 9 は 6HBA/4HNA-5PE をラミネートグラファイトクロス ((6HBA/4HNA-5PE)/IM-7) に溶融加工するための硬化サイクルの概略図である。目視及び超音波試験の結果、ラミネートは良好な品質であることが判明した。この結果から明らかなように、サーモトロピック液晶前駆物質は無剪断溶融粘度が低いため、炭素繊維強化材の浸潤性に優れている。

## 【0061】

実施例 X (樹脂ブラック)

図 10 に示す方法により (6HBA/4HNA-9PE) からニート樹脂ブラックを作製した。ニート樹脂ブラックは K1C (開口モード破壊靱性)、曲げ強さ、曲げ弾性率、圧縮強さ及び圧縮弾性率等の機械的性質を試験するために作製した。ニート樹脂ブラックを作製するために使用したモールドの概念図を図 11 に示す。モールドは 3.5" x 3.5" とし、最大高さ 0.5" に制限した。高さはブラックの最終寸法が少なくとも 3" x 3" x 0.5" となるように鋼スペーサーをモールドに挿入することにより制限した。1.5" x 0.25" x 0.5" の寸法の 2 個の鋼スペーサーをモールドに挿入した。カプトンフィルム 1 枚をモールドの底に敷き、フィルムの上に (6HBA/4HNA-9PE) 100 g を注いだ。この材料を液圧プレスで圧縮し、更にカプトンフィルム 1 枚と鋼プランジャーをモールドに挿入した。モールド全体を減圧液圧プレスに入れた。圧力又は減圧をかけずに (6HBA/4HNA-9PE) を 572 °F まで加熱し、30 分間保温した。この保温中に (6HBA/4HNA-9PE) は反応し始め、粘度増加と酢酸生成が認められた。30 分間 572 °F に保温後に温度を 608 °F まで上げ、30" Hg の減圧をかけた。ポリマーを 608 °F に 30 分間維持し、その最終維持温度である 675 °F まで上げた。温度が 675 °F に近づくにつれて圧力 (100 psi) を加えた。ブラックを 675 °F に 1 時間維持し、完全減圧及び圧力下に室温まで冷却した。ブラックをモールドから取出し、目視検査した処、密度 0.86 g/cm<sup>3</sup> の十分に団結したニート樹脂ブラックであることが判明した。

## 【0062】

実施例 XI (フォーム構造)

完全に重合していない (6HBA/4HNA-9PE) を使用することにより発泡構造を

作製した。作製方法は実施例 X に記載したと同様に行った。高温減圧段階中に放出された酢酸は発泡剤として作用し、明確な多孔質密度 ( $0.43 \text{ g/cm}^3$ ) をもち、良好な機械的性質を示すブラックが得られた。

#### 【0063】

実施例 X I I ( 接着性樹脂 )

接着性を試験するために、接着スクリムクロスを 280 にて溶融 ( 6 H B A / 4 H N A - 9 P E ) で飽和させた。得られたクロスは樹脂 28 重量 % を含有しており、2 枚のチタンクーポンに挟んで表面積  $2.54 \times 1.27 \text{ cm}$  (  $1 \times 0.5$  インチ ) の重ね継ぎ接合部を形成した。チタンクーポンは使用前にサンドブラストにかけ、P a s a - G e l 107 で処理し、洗浄し、乾燥した。重ね継ぎ接合部を加熱プレスで 350 、 15 p s i で 1 時間接着させた。こうして接着した重ね継ぎ接合部を A S T M D 1002 に従って室温で試験した。結果を表 6 にまとめる。

#### 【0064】

#### 【表 6】

表 6. 室温でチタン (Ti, 6Al-4V) に対する (6HBA/4HNA-9PE) の剪断強さ

試料セット	接着圧 MPa (psi)	接着層 $\mu\text{m}$ (mils)	重なり面積 ( $\text{inch}^2$ )	重なり長さ (inch)	剪断強さ (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

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

エンドキャップした液晶エステル、エステル - イミド及びエステル - アミドオリゴマーの構造反復単位の例示である。

#### 【図 2】

図 1 に示すエンドキャップした液晶エステル、エステル - イミド及びエステル - アミドオリゴマーの構造反復単位の R 単位の例示である。

#### 【図 3】

図 1 に示すエンドキャップした液晶エステル、エステル - イミド及びエステル - アミドオリゴマーの構造反復単位の A r 単位の例示である。

#### 【図 4】

図 3 に示した X 単位の例示である。

#### 【図 5】

反応例を示す。

#### 【図 6】

反応例を示す。

#### 【図 7】

反応例を示す。

#### 【図 8】

エンドキャップした液晶オリゴマーの複合ラミネートレイアップ構成を示す。

#### 【図 9】

6 H B A / 4 H N A - 5 P E をラミネートグラファイトクロス ( ( 6 H B A / 4 H N A - 5 P E ) / I M - 7 ) に溶融加工するための硬化サイクルの概略図である。

#### 【図 10】

6 H B A / 4 H N A - 9 P E をニート樹脂ブラック ( ( 6 H B A / 4 H N A - 9 P E ) ) に溶融加工するための硬化サイクルの概略図である。

40

50

## 【図 11】

( 6 H B A / 4 H N A - 9 P E ) プラックを作製するためのモールド構成を示す。

## 【図 1】

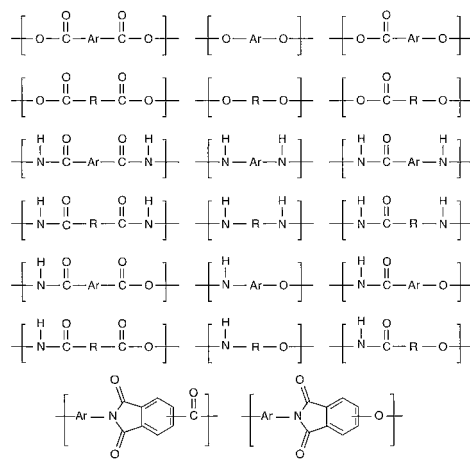


FIG. 1

## 【図 2】

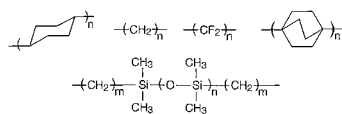


FIG. 2

## 【図 3】

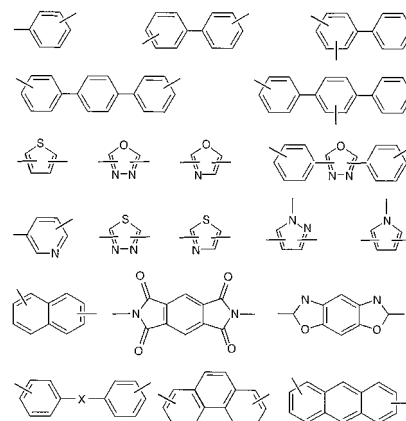


FIG. 3

## 【図 4】

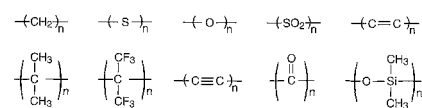


FIG. 4

【図 5】

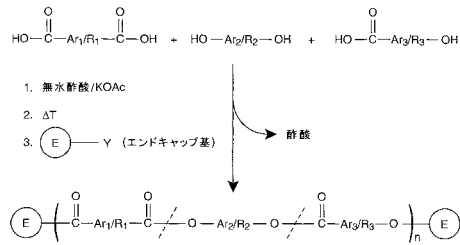


FIG. 5

【図 6】

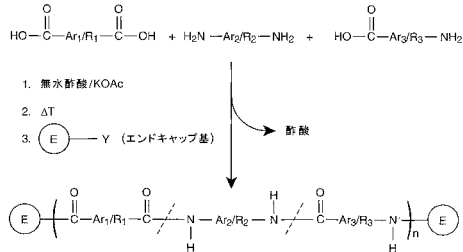


FIG. 6

【図 7】

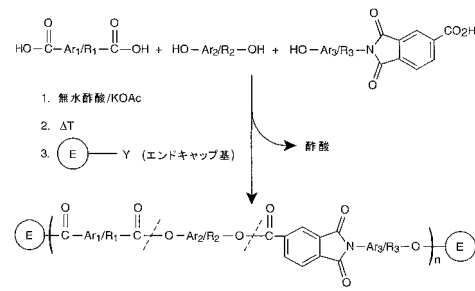


FIG. 7

【図 8】

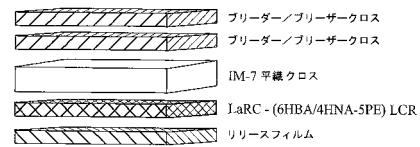


FIG. 8

【図 9】

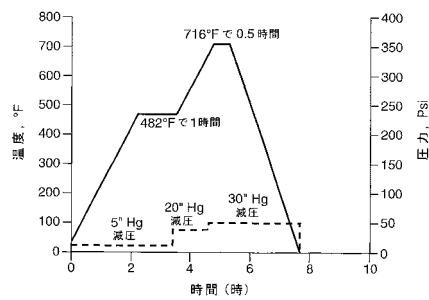


FIG. 9

【図 10】

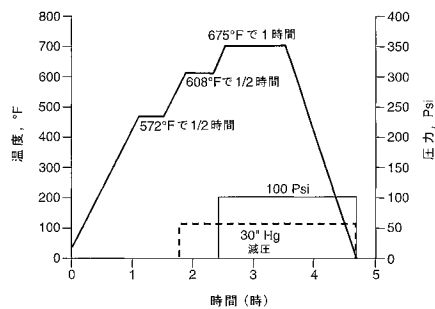


FIG. 10

【図 11】

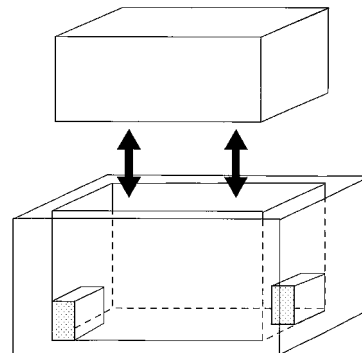


FIG. 11

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
21 March 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/22706 A1(51) International Patent Classification: C08G 63/685,  
63/60, 69/44, C09K 19/38, C08G 73/16(74) Agents: EDWARDS, Robin et al.; NASA Langley Re-  
search Center, Mail Stop 212, 3 Langley Boulevard, Hamp-  
ton, VA 23681-2199 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/08301

(22) International Filing Date: 15 March 2001 (15.03.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

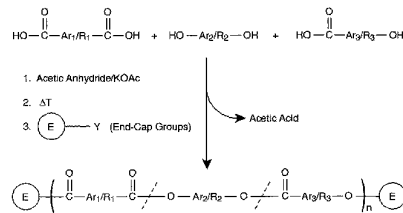
(30) Priority Data:  
60/232,504 13 September 2000 (13.09.2000) US  
09/757,398 5 January 2001 (05.01.2001) US(71) Applicant: THE GOVERNMENT OF THE UNITED  
STATES OF AMERICA as represented by THE  
ADMINISTRATOR OF THE NATIONAL AERO-  
NAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION (NASA)  
[US/US], 300 E Street SW, Washington, DC 20546 (US).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian  
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European  
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: LIQUID CRYSTALLINE THERMOSETS FROM ESTER, ESTER-IMIDE, AND ESTER-AMIDE OLIGOMERS



(57) Abstract: Main chain thermotropic liquid crystal esters, ester-imides, and ester-amides were prepared from AA, BB, and AB type monomeric materials and were end-capped with phenylacetylene, phenylmaleimide, or nadimide reactive end-groups. The resulting reactive end-capped liquid crystal oligomers exhibit a variety of improved and preferred physical properties. The end-capped liquid crystal oligomers are thermotropic and have, preferably, molecular weights in the range of approximately 1000-15,000 grams per mole. The end-capped liquid crystal oligomers have broad liquid crystalline melting ranges and exhibit high melt stability and very low melt viscosities at accessible temperatures. The end-capped liquid crystal oligomers are stable for up to an hour in the melt phase. These properties make the end-capped liquid crystal oligomers highly processable by a variety of melt process shape forming and blending techniques including film extrusion, fiber spinning, reactive injection molding (RIM), resin transfer molding (RTM), resin film injection (RFI), powder molding, pultrusion, injection molding, blow molding, plasma spraying and thermo-forming. Once processed and shaped, the end-capped liquid crystal oligomers were heated to further polymerize and form liquid crystalline thermosets (LCT). The fully cured products are rubbers above their glass transition temperatures. The resulting thermosets display many properties that are superior to their non-end-capped high molecular weight analogs.

WO 02/22706 A1

WO 02/22706

PCT/US01/08301

-1-

**LIQUID CRYSTALLINE THERMOSETS FROM ESTER, ESTER-IMIDE,  
AND ESTER-AMIDE OLIGOMERS**

**Origin of the Invention**

This invention was made by employees of the United States Government and may be manufactured and used by or for the Government for governmental purposes without the payment of any royalties thereon or therefor.

**FIELD OF THE INVENTION**

The present invention relates generally to liquid crystalline polymers and liquid crystal thermosets. Specifically, the invention relates to liquid crystalline ester, ester-imide, and ester-amide oligomers and the improved physical properties of such species when they are end-capped with phenylacetylene, phenylmaleimide, or nadimide terminated monofunctional reactants. The invention also relates to the ability to process liquid crystal polymers and their use in melt process shape forming and blending techniques such as film extrusion, fiber spinning, reactive injection molding (RIM), resin transfer molding (RTM), resin film injection (RFI), powder molding, pultrusion, injection molding, blow molding, and thermo-forming.

**DESCRIPTION OF THE RELATED ART**

High molecular weight linear ester-based thermotropic liquid crystalline polymers (TLCPs) are known in the literature. Non-end-capped TLCP copolyesters are taught by Kuhfuss and Jackson in U.S. Pat. No. 3,778,410 and U.S. Pat. No. 3,804,805. TLCP polyesters with non-reactive phenylester and ethylester end-cap groups, that can only be thermoset at elevated temperatures via oxidative backbone crosslinking, are taught by Calundann in U.S. Pat. No. 4,067,852 and U.S. Pat. No. 4,161,470 and Calundann et al in U.S. Pat. No. 4,083,829. McCarthy et al in U.S. Pat. No. 5,319,064 and Plotzker et al in U.S. Pat. No. 5,688,895 teach high molecular weight liquid crystalline poly(ester-amide)s, Alanko et al teach, in U.S. Pat. No. 5,843,541, high molecular weight poly(ester-imide)s, and Hisgen et al teach high molecular weight poly(ether-ester-imide)s in U.S. Pat. No. 4,762,906. The McCarthy et al, Plotzker et al, Alanko et al, and Hisgen et al patents do not teach polymers with melt viscosities in the range of approximately 1 to approximately 250 poise, and the claimed high molecular weight liquid crystalline polymers have neither reactive end-



WO 02/22706

PCT/US01/08301

-2-

caps nor rubber characteristics above  $T_g$ . Kricheldorf *et al.* in Mol. Cryst. Liq. Cryst., 254, 87 (1994) teach other aliphatic and aromatic liquid crystalline poly(ester-imide)s, while Calundann *et al.* teach other thermotropic poly(ester-amide)s in Mol. Cryst. Liq. Cryst., 157, 615 (1988) and U.S. Pat. No. 4,351,918. All of the above materials are very difficult to melt process due to their high melt viscosities.

Improved melt processability of linear high molecular weight TLCPs was achieved by the addition of small amounts of low molecular weight organic compounds during the melt processing steps of the high molecular weight liquid crystal polymers by the teachings of Froix in U.S. Pat. No. 4,267,289 and Yoon in U.S. Pat. No. 4,581,399. Charbonneau *et al.* in U.S. Pat. No. 4,746,694 teach liquid crystal polymers with relatively low melt viscosities (200-1000 poise at 345° C and a shear rate of 100 radials/sec) by disrupting the linear progression of the polymer backbone. This process results in undesirable volatiles.

Thermosets have been prepared from thermotropic liquid crystalline polymers. Uryu and Kato teach, in U.S. Pat. No. 4,710,547, thermotropic liquid crystal thermosets (TLCTs) via incorporation of trifunctional cross-link units into the TLCPs in order to immobilize the anisotropic melt. Haider *et al.* teach, in U.S. Pat. No. 5,216,073, a moldable composition by blending a liquid crystal polyester with an epoxy-functionalized rubber. In U.S. Pat. No. 4,654,412, Calundann *et al.* teach incorporation of stilbene and tolane type difunctional monomers into the backbone of main chain wholly aromatic liquid crystalline polyesters in which cured shaped articles made of these polymers were prepared by backbone crosslinking using a maleic anhydride dipping procedure requiring an undesirable second process step.

Several patents filed by Benicewicz *et al.*, U.S. Pat. No. 5,114,612, U.S. Pat. No. 5,198,551, U.S. Pat. No. 5,315,011, U.S. Pat. No. 5,475,133, and U.S. Pat. No. 5,575,949 and articles, 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), and A.J. Gavrin, C.L. Curtis, E.P. Douglas, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 37, 4184 (1999), teach solution prepared well-defined low molecular weight pure ester and amide based TLCTs having self-reactive end-cap groups such as propargyl,

WO 02/22706

PCT/US01/08301

-3-

ethynylphenyl, maleimide, nadimide, and methyl nadimide. The Benicewicz et al literature teaches neither oligomeric materials nor materials that are rubbers above their  $T_g$ . The Benicewicz et al data indicates that their compounds will have large exothermic activity during large batch productions and that their materials have very short melt process windows.

Lubowitz et al teach, in U.S. Pat. No. 4,661,604, 4,684,714, U.S. Pat. No. 4,739,030, U.S. Pat. No. 4,851,501, and U.S. Pat. No. 5,550,204 self-reactive end-cap monomers to prepare oligomeric polymer resins, including polyesters. Lubowitz et al, however, do not teach using the claimed end-caps with *liquid crystal* oligomers. Lubowitz et al, further, teach the use of end-cap groups that will not survive the melt condensation polymerization conditions. Finally, Lubowitz et al do not teach materials with melt viscosities in the range of approximately 1 to approximately 250 poise at a shear rate of 100 radials/second.

Bilow et al teach, in U.S. Pat. No. 3,864,309, polyimide oligomers end-capped with terminal acetylene or cyano groups. Bilow et al's use of the term "oligomer" is inconsistent with our present use of the term "oligomer." Bilow et al teach a low weight *pure* end-capped polyimide as opposed to low weight polyimide oligomers; the Bilow et al patent teaches end-capped backbone structures of only one unit wherein an entire sample contains only molecules of the same length and molecular weight. Bilow et al teach the use of end-cap groups that will not survive melt condensation polymerization conditions. Finally, Bilow et al teach materials that are neither liquid crystalline nor have melt viscosities in the range of approximately 1 to approximately 250 poise at a shear rate of 100 radials/second.

Reinhardt et al teach, in U.S. Pat. No. 4,513,131, phenylacetylene end-capped low molecular weight pure poly(aryl-ether)s as opposed to the polyester, poly(ester-amide), and poly(ester-imide) oligomers. Reinhardt et al teach materials that are not liquid crystals. Reinhardt et al teach pure low weight polymer samples as opposed to the oligomeric mixtures.

Similarly, Sheppard et al in U.S. Pat. No. 4,851,495, Kwiatkowski et al in U.S. Pat. No. 3,839,287, Kovar et al in U.S. Pat. No. 3,975,444, Baudouin et al in U.S. Pat. No. 4,225,497, and Kumar et al in U.S. Pat. No. 4,550,177 teach materials that are not

liquid crystalline. These patents also do neither teach materials with melt viscosities in the range of approximately 1 to approximately 250 poise at a shear rate of 100 radials/second nor do they teach the use of end-cap groups that will survive melt condensation polymerization conditions.

The claimed invention of reactive end-capped oligomeric liquid crystalline polyesters, poly(ester-amide)s, and poly(ester-imide) is novel and non-obvious over the prior art. The present invention was prepared via melt condensation techniques as opposed to solution chemistry and produced oligomeric mixtures as opposed to well defined pure molecular species. The present invention is oligomeric rather than pure in that they contain a mixture of varying higher weight and/or length TLCPs, relative to the pure analogs, and generally have molecular weight distributions of approximately of 1000 to approximately 15,000 grams per mole. Linking of individual oligomers in the present invention primarily occurs via reactions only between the end-cap groups rather than backbone to backbone or backbone to end-cap group crosslinking. Finally, the present invention has unexpected and improved physical and melt processing characteristics including melt viscosities in the range of approximately 1 to approximately 250 poise at a shear rate of 100 radials/second, rubber behavior above the  $T_g$ , exhibit no exothermic behavior during batch production, and have melt process windows of up to an hour at approximately 300°C.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

Based on what has been stated above, it is an objective of the present invention to prepare high performance end-capped liquid crystal ester, ester-imide, and ester-amide oligomers. These end-capped liquid crystal oligomers were prepared via melt condensation techniques over a wide temperature range while maintaining the liquid crystal state and properties. The end-capped liquid crystal oligomers have greatly reduced melt flow viscosities over extended periods of time, relative to other higher molecular weight analogs, allowing for melt processing. The end-cap groups were chosen to be stable in the temperature range used for the melt condensation preparation of the liquid crystal oligomers. The end-cap groups were chosen to polymerize with each other at temperatures above the range used for the melt condensation preparation of the oligomers and above that temperature which will

induce chain-extension of the liquid crystal oligomers. The melt processed end-capped liquid crystal oligomers were converted into to liquid crystal thermosets by exposure to temperatures sufficiently high to cause end-cap polymerization while not inducing cross-linking of the liquid crystal backbone. The degree of end-cap polymerization was controlled through varying length and temperature of exposure.

It is another objective of the present invention to prepare high performance end-capped liquid crystal ester, ester-imide, and ester-amide oligomers that can be prepared using commercially available monomers in a relatively inexpensive and environmentally benign one vessel synthesis.

It is another objective of the present invention to prepare high performance end-capped liquid crystal ester, ester-imide, and ester-amide oligomers that are amenable to melt process shape forming and blending techniques such as film extrusion, fiber spinning, reactive injection molding (RIM), resin transfer molding (RTM), resin film injection (RFI), powder molding, pultrusion, injection molding, blow molding, plasma spraying, and thermo forming. More specifically, the objective is to prepare high performance end-capped liquid crystal ester, ester-imide, and ester-amide oligomers that are suitable for Resin Transfer Molding (RTM). The preferred oligomers have low melt viscosities, low dielectric constants, low moisture absorption, high solvent resistivity, and high adhesion and barrier properties. Most specifically, the oligomers have the above qualities and are able to be used as composite matrices, adhesives, high barrier coatings, low dielectric films, membranes, fibers, and moldings.

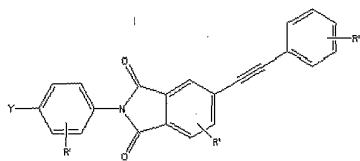
The "backbones" of the end-capped liquid crystalline ester, ester-imide, or ester-amide oligomers were prepared from the reaction between varying quantities and combinations of one or more aromatic, heterocyclic or aliphatic dicarboxylic acids, aromatic, heterocyclic or aliphatic diols aromatic, heterocyclic or aliphatic diamines, hydroxybenzoic acids and aminobenzoic acids. The preferred embodiments of the end-capped ester, ester-imide, and ester-amide oligomers backbones are depicted in FIG. 1, wherein R is the structural units depicted in FIG. 2 and Ar is the structural units depicted in FIG. 3 and X is the structural units depicted in FIG. 4. The "backbone" liquid crystal oligomers are simultaneously end-cap terminated with stoichiometric quantities of mono-functional reactants to control oligomer chain length. The end-cap

WO 02/22706

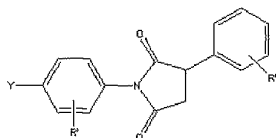
PCT/US01/08301

-6-

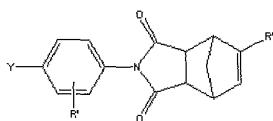
units for the end-capped ester, ester-imide, and ester-amide oligomers can be prepared by methods in the art and include phenylacetylene derivatives of general formula (I)



and/or phenylmaleimide of general formula (II),



and/or nadimide of general formula (III)



wherein Y can be a carboxy, hydroxy, amino group or any reactive analog thereof (e.g., acetoxy, propionoxy, butoxy, etc.), or an esterified carboxy group (e.g., methylbenzoate, ethylbenzoate, phenylbenzoate, etc.). The R' substituents can be identical or different on any given end-cap unit provided they do not interfere with the melt condensation synthesis of the liquid crystal oligomers or the higher temperature curing step. Possible R' substituents include hydrogen, lower alkyl groups (preferably containing four or less carbon atoms) such as methyl, ethyl, propyl, and butyl groups,

WO 02/22706

PCT/US01/08301

-7-

aryl groups (preferably containing six to ten carbon atoms) such as phenyl or naphthyl groups, lower alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, and propoxy, lower aryloxy groups such as phenoxy or benzoxo, or halogen groups (i.e. fluoro, chloro, bromo, or iodo groups). Other phenylacetylene end-cap derivatives include 4-phenylethynyl-phenol and 4-phenylethynylbenzoic acid.

The present invention end-capped liquid crystal ester, ester-imide, and ester-amide oligomers can be modified by means of conventional additives, used in conventional amounts, of stabilizers, oxidation inhibitors, agents against thermal and ultraviolet light decomposition, lubricants, mold release agents, colorants such as dyes and pigments, fibrous or pulverulent fillers and reinforcing agents, nucleating agents, and/or plasticizers.

#### BRIEF DESCRIPTIONS OF THE FIGURES

FIG. 1 indicates, but does not intend to limit, the structural repeat units of the end-capped liquid crystal ester, ester-imide, and ester-amide oligomers.

FIG. 2 indicates, but does not intend to limit, the R units of the structural repeat units of the end-capped liquid crystal ester, ester-imide, and ester-amide oligomers depicted in FIG. 1.

FIG. 3 indicates, but does not intend to limit, the Ar units of the structural repeat units of the end-capped liquid crystal ester, ester-imide, and ester-amide oligomers depicted in FIG. 1.

FIG. 4 indicates, but does not intend to limit, the X units depicted in FIG. 3.

FIG. 5 is a sample reaction.

FIG. 6 is a sample reaction.

FIG. 7 is a sample reaction.

FIG. 8 is a composite laminate lay-up configuration of the end-capped liquid crystal oligomers.

FIG. 9 is schematic of the cure cycle for the melt processing of 6HBA/4HNA-5PE into laminate graphite cloth ((6HBA/4HNA-5PE)/IM-7).

FIG. 10 is a schematic for the cure cycle for the melt processing of 6HBA/4HNA-9PE into a neat resin plaque ((6HBA/4HNA-9PE).

FIG. 11 is the mold configuration for the fabrication of a (6HBA/4HNA-9PE)

plaque.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Within the scope of the present invention, the term "oligomer(s)" and "oligomer mixture(s)" designate mixtures of varying backbone length liquid crystal polymers, of maximally 500 repeat units, within the weight range of approximately 1000 to approximately 15,000 grams per mole that are not isolated as discrete molecular weight polymers.

The term "pure" designates liquid crystal compounds in which all molecules of a given sample are of the same length and molecular weight. The terms "high weight" and "high molecular weight" designate polymers and mixtures of polymers in which additional increases in polymer length and weight have no effect on the physical properties, including processability, of the polymers and mixtures.

Linear liquid crystal polymers (LCPs) exhibit higher degrees of molecular order while in the molten state than other polymeric species. The ability of these species to maintain molecular order in the molten state has pronounced effects on the solid state physical properties of this class of polymers. Specifically, liquid crystalline polymers exhibit molecular order in the solid state and lower melt viscosities at higher molecular weights. The improved molecular order in the solid state makes liquid crystal polymers desirable for uses in shape molded composite materials. Despite LCPs exhibiting reduced melt viscosities, the melt viscosities have not until now been sufficiently low to make higher weight LCPs amenable to improved melt process shape forming and blending techniques such as film extrusion, fiber spinning, reactive injection molding (RIM), resin transfer molding (RTM), resin film injection (RFI), powder molding, pultrusion, injection molding, blow molding, plasma spraying, and thermo-forming.

Linear thermotropic liquid crystals typically have very high melting points and molecular weights that limit their ability to be melt processed. Once formed, however, the polymers typically have very high melting points and molecular weights that limit their ability to be melt processed. The present invention involves the preparation of liquid crystal oligomers of relatively moderate weight and length via traditional melt state condensation techniques. The liquid crystal oligomers were end-capped in the melt state with phenylacetylene, phenylmaleimide, or nadimide terminated

monofunctional reactants. These end-caps are stable in the melt state condensation conditions needed for preparing the liquid crystal oligomers. The end-caps were chosen so as to polymerize with each other at temperatures above the range used for the melt condensation preparation of the oligomers but below that which will induce cross-linking of the liquid crystal backbone.

The resulting end-capped LCTs display many superior and improved properties to their non-end-capped high molecular weight analogs that are non-obvious and unanticipated in the literature. Among these properties are: unusually lowered melt viscosities for these weight polymer species compared to non-end-capped higher molecular weight analogs and comparable and/or superior to previously end-capped lower weight non-oligomeric species (end-capped single pure molecules), stability of melt viscosities at elevated temperatures for extended periods of time relative to previous liquid crystalline products, and reduced brittleness (i.e. rubber behavior) above the glass transition temperature.

The end-capped liquid crystal oligomers exhibit lower melt viscosities than the corresponding non-end-capped high weight analogs. Being polymeric, the end-capped liquid crystal oligomers exhibit superior physical properties relative to well-defined end-capped low weight pure liquid crystal esters. This class of end-capped liquid crystal oligomers, therefore, exhibits improved melt processability relative to higher weight analogs while maintaining the benefits of being polymeric relative to well-defined end-capped low weight pure liquid crystal esters. In many instances, the lowered melt viscosity can be maintained for extended periods of time relative to the non-end-capped higher weight analogs and comparable and/or superior to the end-capped low weight pure liquid crystal esters. Lowered melt viscosities make this new class of liquid crystal polymers more amenable to melt processing. For the first time, higher weight liquid crystal oligomers can be used effectively in melt process shape forming and blending techniques.

Once melt processed and shaped, the end-capped liquid crystal oligomers were cured at elevated temperatures (temperatures above that used for the melt state condensation) resulting in liquid crystal thermosets. This second step causes the end-caps to react with one another and further increases the molecular weight of the liquid



crystal polymers. Traditionally, heat curing of polymer molds is carried out at temperatures sufficiently high to induce cross-linking of the polymer backbone. Cross-linking of the backbone, however, often makes the cured product brittle. In the present invention, the reactions between the end-caps can be carried out at temperatures below that which would induce significant cross-linking within the liquid crystal oligomer backbone while the degree of end-cap polymerization can be controlled through varying length and temperature of exposure. Unexpectedly, the lack of significant backbone cross-linking produces liquid crystalline polymers that behave as rubbers when elevated above their glass transition temperatures rather than becoming brittle.

#### **Method of Preparation**

The "backbones" of the end-capped liquid crystalline ester, ester-imide, or ester-amide oligomers were prepared from the reaction between varying quantities and combinations of one or more aromatic, heterocyclic or aliphatic dicarboxylic acids, aromatic, heterocyclic or aliphatic diols aromatic, heterocyclic or aliphatic diamines, hydroxybenzoic acids and aminobenzoic acids. The preferred embodiments of the end-capped ester, ester-imide, and ester-amide oligomers backbones are depicted in FIG. 1 wherein R is the structural units depicted in FIG. 2 and Ar is the structural units depicted in FIG. 3 and X is the structural units depicted in FIG. 4. The preferred general methods of preparation of the end-capped ester, ester-imide, and ester-amide oligomers are presented in FIGS. 5, 6, and 7 wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub> can be identical or different and are the structural units depicted in Figure 2 and Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, and Ar<sub>3</sub> can be identical or different and are the structural units depicted in Figure 3 and X is the structural units depicted in Figure 4. E-Y represents end-cap units I, II, and/or III that can be prepared by methods available in the literature, wherein Y can be a carboxy, hydroxy, amino group or any reactive analog thereof (e.g., acetoxy, propionoxy, butoxy, etc.), or an esterified carboxy group (e.g., methylbenzoate, ethylbenzoate, phenylbenzoate, etc.) and the R' substituents can be identical or different on any given end-cap unit provided they do not interfere with the melt condensation synthesis of the liquid crystal oligomers or the higher temperature curing step. Possible R' substituents include hydrogen, lower alkyl groups (preferably containing four or less carbon atoms) such as methyl, ethyl, propyl, and butyl groups, aryl groups (preferably containing six

to ten carbon atoms) such as phenyl or naphthyl groups, lower alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, and propoxy, lower aryloxy groups such as phenoxy or benzloxy, or halogen groups (i.e. fluoro, chloro, bromo, or iodo groups). The stoichiometric amounts of each reactant and end-cap group can be varied to prepare oligomers of varying size, weight, characteristic and chemical content. The reactions depicted in FIGS. 5, 6, and 7 are generally performed at between approximately 140°C to approximately 350°C. The melt viscosities of the end-capped ester, ester-imide, and ester-amide oligomers are lower than their non-end-capped analogs.

The present invention end-capped liquid crystal ester, ester-imide, and ester-amide oligomers can be modified by means of conventional additives, used in conventional amounts, of stabilizers, oxidation inhibitors, agents against thermal and ultraviolet light decomposition, lubricants, mold release agents, colorants such as dyes and pigments, fibrous or pulverulent fillers and reinforcing agents, nucleating agents, or plasticizers.

The following specific examples are provided for illustrative purposes. These examples do not serve to limit the scope of the invention.

### **EXAMPLES**

#### **PREPARATION OF REACTIVE END-CAPS**

The following examples illustrate the reaction sequence for the synthesis of the reactive end groups that were used for the preparation of end-capped ester, ester-imide, and ester-amide oligomers.

##### **EXAMPLE A (Phenylacetylene Terminated Carboxylic Acid; PE-COOH)**

Into a 250 mL two-neck round bottom flask equipped with a mechanical stirrer, condenser and a nitrogen gas inlet was placed 4-aminobenzoic acid (8.0 g, 58 mmol), 4-phenylethynylphthalic anhydride (14.5 g, 58 mmol) and 150 mL glacial acetic acid. This mixture was stirred at 25°C for 1 hour after which the temperature was raised to reflux for 12 hours. The reaction mixture was cooled to 25°C and the precipitated product was collected by filtration, washed twice with hot ethanol and dried under vacuum at 100°C for 8 hours.

-12-

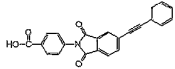
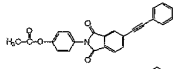
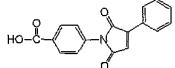
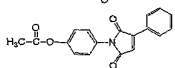
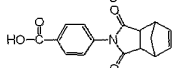
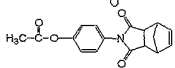
**EXAMPLE B (Phenylacetylene Terminated Acetoxy Phenol; PE-OAc)**

Into a 250 mL two-neck round bottom flask equipped with a mechanical stirrer, condenser and a nitrogen gas inlet was placed 4-aminophenol (6.3 g, 58 mmol), 4-phenylethynylphthalicanhydride (14.5 g, 58 mmol) and 200 mL glacial acetic acid. This mixture was stirred at 25°C for 1 hour after which the temperature was raised to reflux for 12 hours. The reaction mixture was cooled to 25°C and the precipitated product was collected by filtration, washed twice with ethanol and dried under vacuum at 50°C for 8 hours.

The dried end-cap products were refluxed in 150 mL acetic anhydride for 5 hours. Yellow crystals precipitated upon cooling and were collected by filtration, washed with ethanol and dried under vacuum at 80°C for 8 hours.

Other end groups were made using similar procedures. The yields and thermal analysis results (differential scanning calorimetry) of all compounds are summarized in Table I.

Table 1. Yields and thermal properties of the reactive end cappers.

Molecular Structure	Name	Yield (%)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (KJ.mol <sup>-1</sup> )	Exotherm range (°C)	ΔH <sub>ex</sub> (KJ.mol <sup>-1</sup> )
	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

## PREPARATION OF END-CAPPED LIQUID CRYSTAL OLIGOMERS

## EXAMPLE 1

A 100 mL 3-neck round bottom flask was charged with 4-acetoxybenzoic acid (45.1 g, 0.25 mol), 6-acetoxy-2-naphthoic acid (38.4 g, 0.17 mol), PE-COOH (2.43 g, 6.6 mmol), PE-OAc (2.52 g, 6.6 mmol) and 4 mg potassium acetate. The flask was equipped with a sealed glass paddle stirrer, a nitrogen inlet tube and an insulated distillation head. The flask was purged with nitrogen gas, and the reaction mixture was heated over a 3 hour period on a woods metal bath, under a slow stream of nitrogen, with the reaction temperature being increased from 150° C to 300° C. At this point the temperature was increased to 310° C over 30 minutes and a vacuum was slowly applied for 25 min. The opaque melt was cooled to room temperature and the product (6HBA/4HNA-9PE) was broken from the flask and ground into a fine powder.

**EXAMPLE II**

A 100 mL 3-neck round bottom flask was charged with 4-hydroxybenzoic acid (20.72 g, 0.15 mol), 6-hydroxy-2-naphtoic acid (18.82 g, 0.1 mol), NOR-COOH (1.13 g, 4 mmol), NOR-OAc (1.19 g, 4 mmol), acetic anhydride (28.1 g, 0.275 mol), and 5 mg potassium acetate. The flask was equipped with a sealed glass paddle stirrer, a nitrogen inlet tube and an insulated distillation head. The flask was purged with nitrogen gas, and the reaction mixture was heated over a 1 hour period on a woods metal bath, under a slow stream of nitrogen, to 140° C and held for 1 hour at this temperature. The reaction temperature was increased to 250° C in 100 min. and hold at this temperature for 50 min. The reaction temperature was increased from 250° C to 275° C in 30 min. and a vacuum was slowly applied for 20 min. The opaque melt was cooled to room temperature and the product (6HBA/4HNA-9NOR) was broken from the flask and ground into a fine powder.

**EXAMPLE III**

A 100 mL 3-neck round bottom flask was charged with 4-hydroxybenzoic acid (20.72 g, 0.15 mol), 6-hydroxy-2-naphtoic acid (18.82 g, 0.1 mol), PM-COOH (1.17 g, 4 mmol), PM-OAc (1.23 g, 4 mmol), acetic anhydride (28.1 g, 0.275 mol), and 5 mg potassium acetate. The flask was equipped with a sealed glass paddle stirrer, a nitrogen inlet tube and an insulated distillation head. The flask was purged with nitrogen gas, and the reaction mixture was heated over a 1 hour period on a woods metal bath, under a slow stream of nitrogen to 140° C and held for 1 hour at this temperature. The reaction temperature was increased to 250° C in 110 min. and hold at this temperature for 50 min. The reaction temperature was increased from 250° C to 300° C in 30 min. and a vacuum was slowly applied for 20 min. The opaque melt was cooled to room temperature and the product (6HBA/4HNA-9PM) was broken from the flask and ground into a fine powder.

**EXAMPLE IV**

A 100 mL 3-neck round bottom flask was charged with 4-acetoxybenzoic acid (19.8 g, 0.11 mol), 6-acetoxy-2-naphtoic acid (2.3 g, 0.01 mol), 2,6-diacetoxynaphthalene (9.77 g, 0.04 mol), terephthalic acid (6.65 g, 0.04 mol), PE-COOH (1.17 g, 3.2 mmol), PE-OAc (2.21 g, 3.2 mmol) and 4 mg potassium acetate.

The flask was equipped with a sealed glass paddle stirrer, a nitrogen inlet tube and an insulated distillation head. The flask was purged with nitrogen gas, and the reaction mixture was heated over a 3 hour period on a woods metal bath, under a slow stream of nitrogen, with the reaction temperature being increased from 150° C to 300° C. After three hours, vacuum was slowly applied for 25 min. The opaque melt was cooled to room temperature and the product (55HBA/20TA/5HNA/20ND-9PE) was broken from the flask and ground into a fine powder.

#### EXAMPLE V

A 100 mL 3-neck round bottom flask was charged with terephthalic acid (8.31 g, 0.05 mol), ethylene bis(4-hydroxybenzoate) (13.33 g, 0.044 mol), 4-acetoxypheylethynyl (2.77 g, 0.012 mol), and 4 mg potassium acetate. The flask was equipped with a sealed glass paddle stirrer, a nitrogen inlet tube and an insulated distillation head. The flask was purged with nitrogen gas, and the reaction mixture was heated over a 3 hour period on a woods metal bath, under a slow stream of nitrogen, with the reaction temperature being increased from 150° C to 260° C. After three hours the temperature was increased to 280° C over 30 minutes and a vacuum was slowly applied for 15 min. The opaque melt was cooled to room temperature and the product (50TA/25HBA/25EG-5APE) was broken from the flask and ground into a fine powder.

#### EXAMPLE VI

A 100 mL 3-neck round bottom flask was charged with 6-acetoxy-2-naphtoic acid (11.51 g, 0.05 mol), terephthalic acid (2.77 g, 0.017 mol), 4-acetoxyacetanilide (3.22 g, 0.017 mol), PE-COOH (0.49 g, 1.3 mmol), PE-OAc (0.5 g, 1.3 mmol) and 3 mg potassium acetate. The flask was equipped with a sealed glass paddle stirrer, a nitrogen inlet tube and an insulated distillation head. The flask was purged with nitrogen gas, and the reaction mixture was heated over a 3 hour period on a woods metal bath, under a slow stream of nitrogen, with the reaction temperature being increased from 150° C to 300° C. After three hours a vacuum was slowly applied for 25 min. The opaque melt was cooled to room temperature and the product (6HNA/2TA/2AP-9PE) was broken from the flask and ground into a fine powder.

#### EXAMPLE VII

A 100 mL 3-neck round bottom flask was charged with terephthalic acid (7.62

WO 02/22706

PCT/US01/08301

-16-

g, 0.046 mol), ethylene bis(4-acetoxyanilide) (18.85 g, 0.049 mol), PE-COOH (2.32 g, 6.3 mmol), and 4 mg potassium acetate. The flask was equipped with a sealed glass paddle stirrer, a nitrogen inlet tube and an insulated distillation head. The flask was purged with nitrogen gas, and the reaction mixture was heated over a 3 hour period on a woods metal bath, under a slow stream of nitrogen, with the reaction temperature being increased from 150° C to 300° C. At this point the temperature was increased to 310° C over 30 minutes and a vacuum was slowly applied for 15 min. The opaque melt solidified and was cooled to room temperature. The product (50TA/25AB/25EG-9PE) was broken from the flask and ground into a fine powder.

#### EXAMPLE VIII

A 100 mL 3-neck round bottom flask was charged with 4-acetoxybenzoic acid (10.81 g, 0.06 mol), N-(3'-acetoxyphenyl)trimellitimide (11.33 g, 0.4 mol), PE-COOH (0.58 g, 1.6 mmol), PE-OAc (0.61 g, 1.6 mmol) and 2 mg potassium acetate. The flask was equipped with a sealed glass paddle stirrer, a nitrogen inlet tube and an insulated distillation head. The flask was purged with nitrogen gas, and the reaction mixture was heated over an 3 hour period on a woods metal bath, under a slow stream of nitrogen, with the reaction temperature being increased from 150° C to 300° C. At this point the temperature was increased to 310° C and a vacuum was slowly applied for 20 min. The opaque melt was cooled to room temperature and the product (6HBA/4IM-9PE) was broken from the flask and ground into a fine powder.

#### CHARACTERIZATION OF END-CAPPED LIQUID CRYSTAL OLIGOMERS

The end-capped liquid crystal oligomers were characterized using melt rheology, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). All results are summarized in Tables 2 and 3.

WO 02/22706

PCT/US01/08301

-17-

Table 2. Optical microscopy and melt rheology results.

Example	Name	Phase	Phase type after	$(\eta(P) \text{ at } 100 \text{ rad.s}^{-1})/T \text{ (}^{\circ}\text{C)} \text{ for } 1\text{h.}$
		Behavior at 250°	1 h. hold at 370° C	
I	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
II	6HBA/4HNA-9NOR	N	N	(5E3-1E4)/250
III	6HBA/4HNA-9PM	N	N	
IV	55HBA/20TA/5HNA/20N	N	N	(150)/250 (2)/280
	D-9PE			
V	50TA/25HBA/25EG-5APE	N	I	(2)/250
VI	6HNA/2TA/2AP-9PE	N	N	(30)/250 (9)/280
VII	50TA/25AB/25EG-9PE	N	N	-
VIII	6HBA/4IM-9PE	N	N	-

N= nematic  
I= isotropic

Table 3. Thermal properties of the LC oligomers.

Example	Name	5% wt. loss	5% wt.	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)
		in N <sub>2</sub> (°C)	loss in air (°C)	Heat 1	Heat 1	Heat 2	Heat 2
I	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	-	-
II	6HBA/4HNA-9NOR	433	401	-	-	-	-
III	6HBA/4HNA-9PM	394	361	-	-	-	-
IV	55HBA/20TA/5HNA/20ND-9PE	438	400	-	-	231	-
V	50TA/25HBA/25EG-5APE	368	333	56	185	65	-
VI	6HNA/2TA/2AP-9PE	427	400	-	-	139	-
VII	50TA/25AB/25EG-9PE						-
VIII	6HBA/4IM-9PE	385	408	138	317	210	294

Note: The heating rate for TGA experiments was 2.5° C.min<sup>-1</sup> and a heating rate of 10° C.min<sup>-1</sup> was used for the DSC experiments. The TGA samples were cured at 350° C for 1 h. prior to the measurement. The DSC samples were heated to 350° C and hold for 1 h. prior to the second heat.



# MELT PROCESSING EXAMPLES OF END-CAPPED LIQUID CRYSTAL OLIGOMERS

Thin films were prepared by heating 7 HBA/3HNA 9PE, heated with 10° C/min, to 370° C and were held at this temperature for 1 hour to allow the reactive end groups to react. The norbornene and phenylmaleimide end groups react at temperatures between 250° C and 400° C. The phenylacetylene end groups are more stable in the melt and no significant end group chemistry could be observed below 310° C, *i.e.* no increase in melt viscosity could be observed. With exception of the ester oligomers with aliphatic spacers, all oligomers formed films that did not flow under stress and appeared nematic in nature after curing. Films that have a low concentration of reactive end groups behave more elastic above their  $T_g$ , while the films with high concentrations of reactive end groups are more brittle in nature. Isotropization temperatures could not be observed for the wholly aromatic oligomer series. Mechanical test data are shown in Tables 4 and 5.

**Table 4. Film tensile test results at room temperature**

7HBA/3HNA-9PE	Strain at break (%)	Modulus (GPa)	Yield stress (MPa)
mean	2.635	2.700	55.187
Std. dev.	0.088	0.144	2.760

**Table 5. Film 3-point bending test results (ASTM D790) at room temperature**

7HBA/3HNA-9PE	Strain at peak (%)	Modulus (GPa)	Max stress (MPa)
mean	3.215	3.925	91.5
Std. dev.	0.757	0.409	10.0

## EXAMPLE IX (Composite Laminate Film)

One ply of kapton film was placed on a metal plate and 25 grams of (6HBA/4HNA-5PE) was spread evenly on top of the kapton film. Four plies of plain weave IM-7 graphite cloth was placed above the powder, followed by two plies of 0.0025" Teflon bleeder/breather cloth. FIG. 8 is a composite laminate lay-up configuration of the end-capped liquid crystal oligomers. The entire lay-up was

contained in a metal dam and was vacuum bagged utilizing a standard vacuum bagging process for high temperature polyimides. The (6HBA/4HNA-5PE)/IM-7 cloth was heated to 482° F with 5" Hg of vacuum and held for one hour. During the hour hold, the viscosity of the resin decreased and was forced up through the plain weave cloth via the 5" Hg of vacuum. After 60 minutes at 482° F, the vacuum was increased to 20" Hg and the temperature was ramped to the final cure temperature of 700° F. As the temperature reached 600° F, full vacuum was applied (30" Hg) to allow increased consolidation pressure and to ensure resin infusion into the IM-7 fibers. When the final hold temperature was reached (700° F) the part was held for 30 minutes to allow the reactive end groups (PE) to react and then the laminate was cooled to ambient temperature while maintaining full vacuum. At ambient temperature, the mold was removed from the vacuum bag and the laminate was removed from the metal dam. FIG. 9 is schematic of the cure cycle for the melt processing of 6HBA/4HNA-5PE into laminate graphite cloth ((6HBA/4HNA-5PE)/IM-7). Upon visual and ultrasonic examination, the laminate was determined to be of good quality. This result indicates that the low zero shear melt-viscosity of the thermotropic LC precursors leads to excellent wet-out of the carbon fiber reinforcement.

#### EXAMPLE X (RESIN PLAQUE)

(6HBA/4HNA-9PE) was fabricated into a neat resin plaque by the process shown in FIG. 10. The neat resin plaques were fabricated in order to test mechanical properties such as; K1C (opening mode fracture toughness), flexure strength and modulus, and compressive strength and modulus. A conceptual drawing of the mold that was used to fabricate the neat resin plaques is depicted in FIG. 11. The mold was 3.5" x 3.5" and was restricted to a maximum height of 0.5". The height was restricted by placing steel spacers in the mold to ensure the final dimensions of the plaque were at least 3" x 3" x 0.5". Two steel spacers with dimension, 1.5" x 0.25" x 0.5", were placed in the mold. A piece of Kapton film was placed into the base of the mold and onto the film was poured 100 grams of (6HBA/4HNA-9PE). This material was compacted in a hydraulic press and another piece of Kapton film and the steel plunger were inserted into the mold. The entire mold was placed in a vacuum hydraulic press. The (6HBA/4HNA-9PE) was heated to 572° F with no pressure or vacuum and held

WO 02/22706

PCT/US01/08301

-20-

for 30 min. During this hold, the (6HBA/4HNA-9PE) began to react which was evident by a increase in viscosity and the production of acetic acid. After 30 min. at 572° F, the temperature was increased to 608 °F and 30" Hg of vacuum was applied. The polymer was held at 608°F for 30 min. and the temperature was increased to its final holding temperature of 675° F. As the temperature approached 675° F, pressure (100 psi) was applied. The plaque was held at 675° F for 1 hour and was cooled to room temperature under full vacuum and pressure. The plaque was removed from the mold and visual inspection indicated a well consolidated neat resin plaque with a density of 0.86 g/cm<sup>3</sup>.

#### EXAMPLE XI (FOAM STRUCTURE)

A foamed structure was fabricated by using (6HBA/4HNA-9PE) that was not fully polymerized. The process was the same as described in Example X. During the high temperature vacuum step the released acetic acid acts as a blowing agent and a plaque was obtained that has a well defined porous density (0.43 g/cm<sup>3</sup>) and shows good mechanical properties.

#### EXAMPLE XII (ADHESIVE RESIN)

To test adhesive bonding, an adhesive scrim cloth was saturated with molten (6HBA/4HNA-9PE) at 280° C. The resulting cloth contained 28 wt% resin and was placed between two titanium coupons to form a lap joint with a surface area of 2.54 x 1.27 cm (1 x 0.5 inch). The titanium coupons were sand blasted, treated with Pasa-Gel 107, washed, and dried prior to use. The lap joints were bonded in a heated press for 1 h. at 350° C and 15 psi. The resulting bonded lap joints were tested at room temperature according to ASTM D 1002. The results are summarized in Table 6.

WO 02/22706

PCT/US01/08301

-21-

Table 6. Shear strength of (6HBA/4HNA-9PE) on titanium (Ti, 6Al-4V) at room temperature

Sample Set	Bond Press MPa (psi)	Bondline $\mu\text{m}$ (mils)	Area of overlap (inch <sup>2</sup> )	Length of overlap (inch)	Shear Str. (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

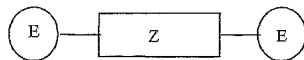
WO 02/22706

PCT/US01/08301

-22-

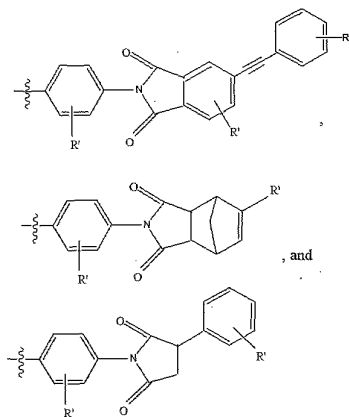
We claim:

1. An oligomer mixture with self-reactive en-caps comprising the general structure:



wherein Z is a liquid crystal backbone of the oligomer mixture selected from the group consisting of an ester, an ester-imide and an ester-amide,

wherein E and E' are selected from the group consisting of



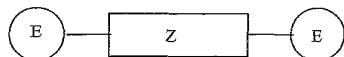
WO 02/22706

PCT/US01/08301

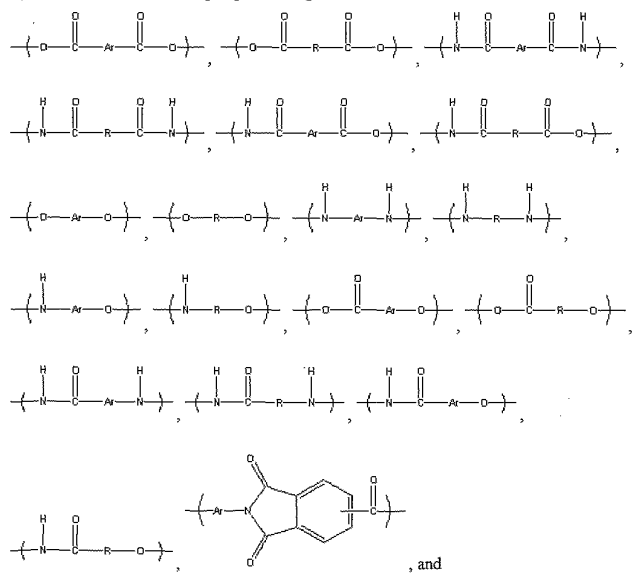
-23-

wherein R' is selected from the group consisting of hydrogen, alkyl groups containing six or less carbon atoms, aryl groups containing less than ten carbon atoms, lower alkoxy groups containing six or less carbons, lower aryloxy groups containing ten or less carbon atoms, fluorine, chlorine, bromine, and iodine.

2. An oligomer mixture with self-reactive end-caps comprising the general structure



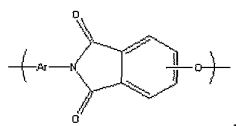
Z is a liquid crystal backbone of the oligomer mixture having at least one structural repeat unit selected from the group consisting of



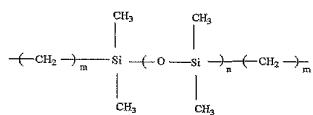
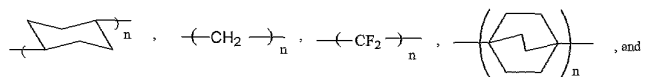
WO 02/22706

PCT/US01/08301

-24-



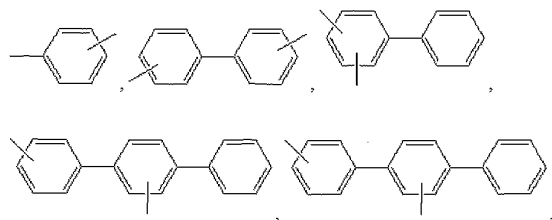
wherein R is selected from the group consisting of



wherein n is a number less than 500,

wherein m is a number less than 500,

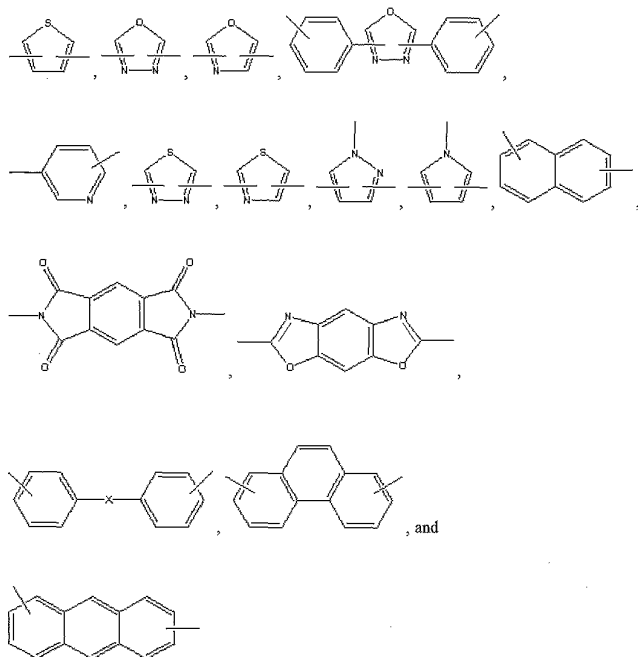
wherein Ar is selected from the group consisting of



WO 02/22706

PCT/US01/08301

-25-



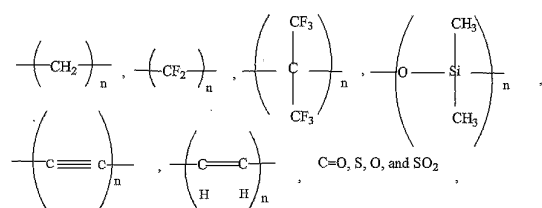
wherein X is selected from the group consisting of



WO 02/22706

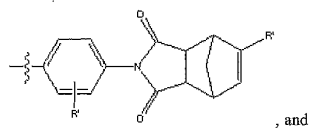
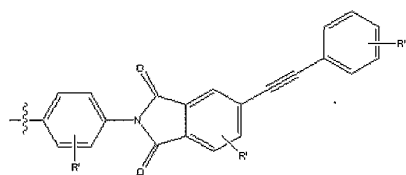
PCT/US01/08301

-26-



wherein n is a number less than 500,

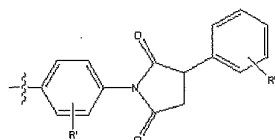
wherein E and E' are selected from the group consisting of



WO 02/22706

PCT/US01/08301

-27-



wherein R' can be selected from the group consisting of hydrogen, alkyl groups containing six or less carbon atoms, aryl groups containing less than ten carbon atoms, lower alkoxy groups containing six or less carbons, lower aryloxy groups containing ten or less carbon atoms, fluorine, chlorine, bromine, and iodine.

3. An oligomer mixture with self-reactive end-caps as claimed in claim 1, wherein E and E' are identical.

4. An oligomer mixture with self-reactive end-caps as claimed in claim 1, wherein the molecular weight range of the oligomers is between approximately 1000 and approximately 15,000 grams per mole.

5. An oligomer mixture with self-reactive end-caps as claimed in claim 1, wherein the melt viscosities of the oligomer mixture is between approximately 1 and approximately 250 poise at approximately 200° C to approximately 350° C.

6. A polymer product comprising an oligomer mixture with self-reactive end-caps according to claim 1 wherein said product is prepared by a process selected from the group consisting of melt processing, molding, fiber spinning, reactive injection molding (RIM), resin transfer molding (RTM), resin film injecting (RFI), powder molding, injection molding, blow molding, thermo-forming, plasma spraying, and pultrusion molding.

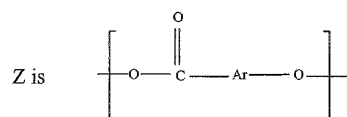
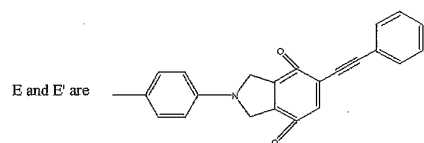
7. The polymer product of claim 1 wherein said product is a form selected from the group consisting of a fibre, filament, coating, film, lining, tube, pipe, sheath, sheet, and panel.

WO 02/22706

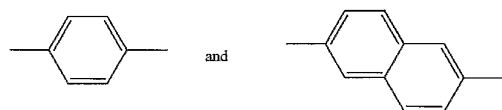
PCT/US01/08301

-28-

8. An oligomer mixture as in claim 2 wherein



wherein Ar is

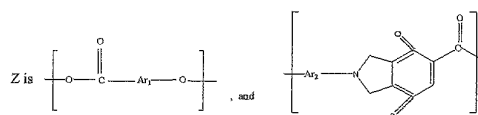
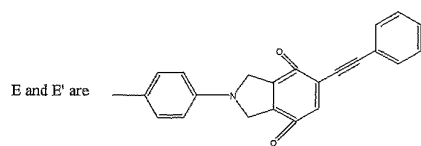


WO 02/22706

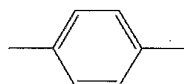
PCT/US01/08301

-29-

9. An oligomer mixture as in claim 2 wherein



wherein Ar<sub>1</sub> and Ar<sub>2</sub> are

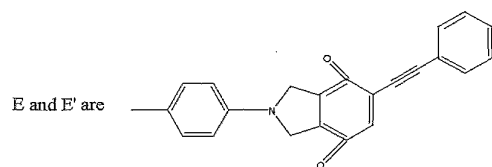


WO 02/22706

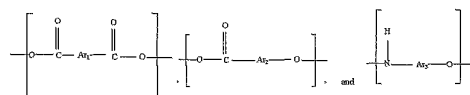
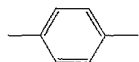
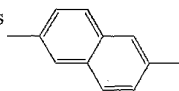
PCT/US01/08301

-30-

10. An oligomer mixture as in claim 2 wherein



and Z is selected from the group consisting of

where Ar<sub>1</sub> and Ar<sub>3</sub> areand Ar<sub>2</sub> is

WO 02/22706

PCT/US01/08301

1/7

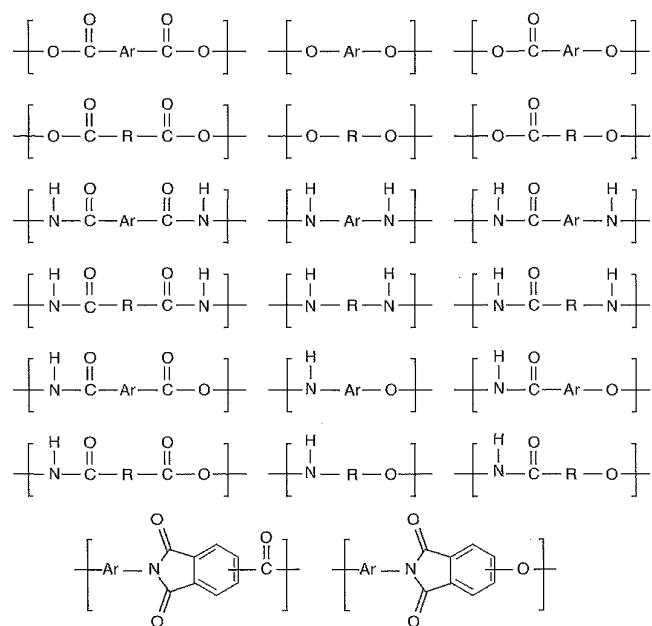


FIG. 1

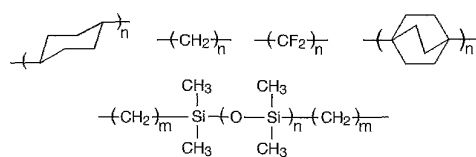


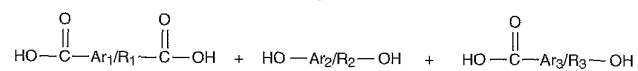
FIG. 2

[illegible]
$$\begin{array}{ccccccccc} \text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---} & \text{---}(\text{S})_n\text{---} & \text{---}(\text{O})_n\text{---} & \text{---}(\text{SO}_2)_n\text{---} & \text{---}(\text{C}=\text{C})_n\text{---} \\ \left(\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_n & \left(\text{C} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}\right)_n & \text{---}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{---} & \left(\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \end{array}\right)_n & \left(\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\text{---Si---}\right)_n \end{array}$$

FIG. 4

WO 02/22706

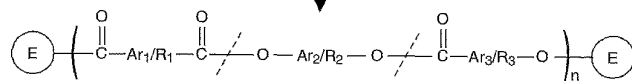
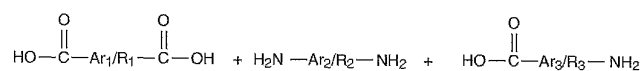
PCT/US01/08301

**3/7**

1. Acetic Anhydride/KOAc

2.  $\Delta T$ 3.  $\text{(E)}-\text{Y}$  (End-Cap Groups)

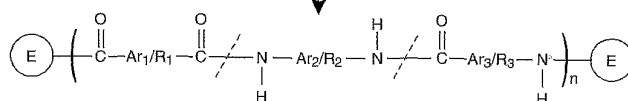
Acetic Acid

**FIG. 5**

1. Acetic Anhydride/KOAc

2.  $\Delta T$ 3.  $\text{(E)}-\text{Y}$  (End-Cap Groups)

Acetic Acid

**FIG. 6**



WO 02/22706

PCT/US01/08301

4/7

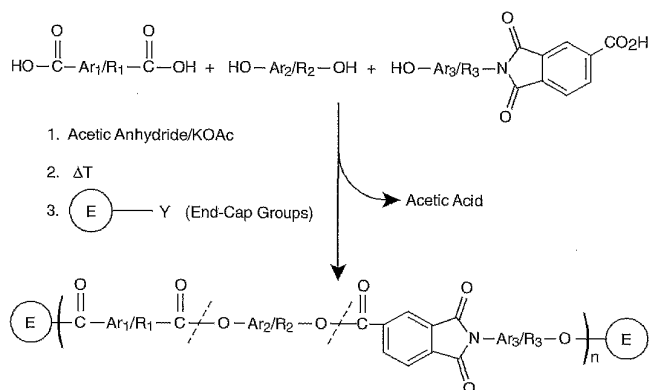


FIG. 7

5/7

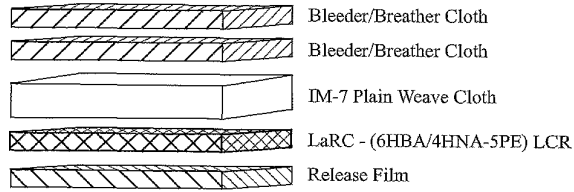


FIG. 8

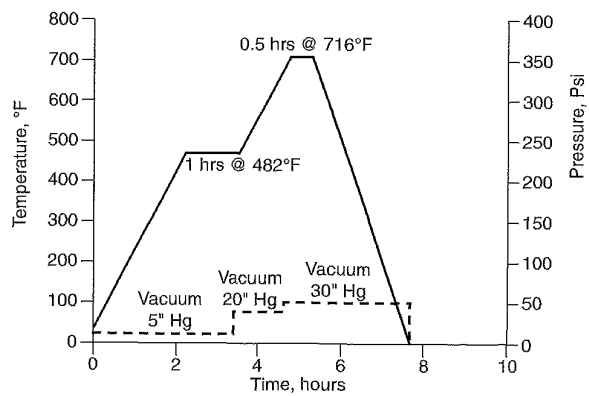


FIG. 9

WO 02/22706

PCT/US01/08301

6/7

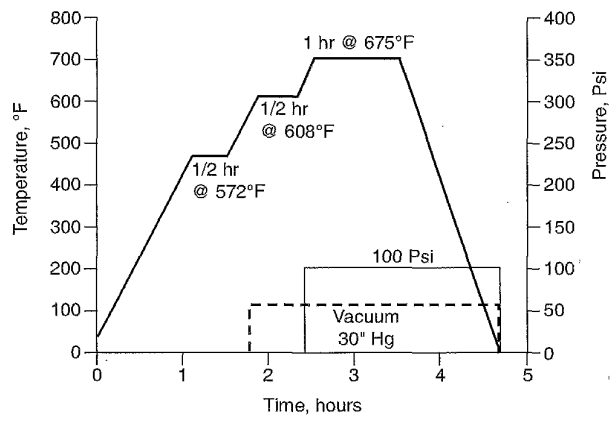


FIG. 10

WO 02/22706

PCT/US01/08301

7/7

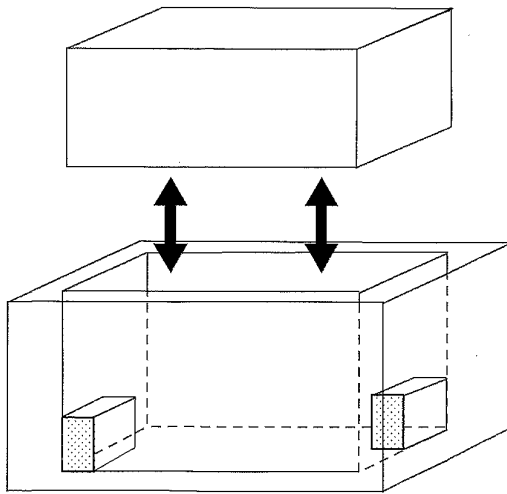


FIG. 11

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l. Application No. PCT/US 01/08301
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08G63/685 C08G63/60 C08G69/44 C09K19/38 C08G73/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC.		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 49 123 A (BASF AG) 12 May 1999 (1999-05-12) claims 1-4	1-7
A	HOYT, ANDREA E. ET AL.: "Lyotropic liquid crystalline oligomers for molecular composites" POLYMER PREPRINTS, vol. 34, no. 1, 1993, pages 477-478, XP001039887 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US ISSN: 0032-3934	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 8 November 2001		Date of mailing of the international search report 15/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fac. (+31-70) 340-3015		Authorized officer Decocker, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family membersInternational Application No.  
PCT/US 01/08301

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19749123 A	12-05-1999	DE 19749123 A1	12-05-1999
		WO 9924529 A1	20-05-1999
		EP 1029021 A1	23-08-2000

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,S G,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

テフロン

(72)発明者 デインゲマンズ, セオドルス

アメリカ合衆国、バージニア・２３６６６、ハンプトン、チエサピーク・アベニュー・３１３

(72)発明者 ウエイザー, エリク

アメリカ合衆国、バージニア・２３６０２、ニューポート・ニューズ、ドライバーズ・ランド・９  
７７

(72)発明者 セント・クレア, テリー

アメリカ合衆国、バージニア・２３６６２、ポクオソン、ロバーツ・ランディング・１７

Fターム(参考) 4J002 CF001 CF271 CL081 CM041

## 【要約の続き】

更に重合させ、液晶熱硬化物(LCT)を形成した。完全に硬化した製品はそのガラス転移温度を上回る温度でゴム状になる。こうして得られた熱硬化物はエンドキャップしていないその高分子量類似物に比較して多くの優れた性質を示す。

## 【選択図】図5