

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0074094 (43) 공개일자 2014년06월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08G 69/44 (2006.01) C08L 77/12 (2006.01)	(71) 출원인 삼성정밀화학 주식회사 울산광역시 남구 여천로217번길 19 (여천동)	
(21) 출원번호 10-2012-0142310	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2012년12월07일	하마다 겐지	
심사청구일자 없음	대전 서구 둔산중로 138, 811호 (둔산동, 주은오피스텔)	
	장선화	
	대전 서구 청사로 254, 105동 802호 (둔산동, 등지아파트)	
	(뒷면에 계속)	
	(74) 대리인	
	리엔목특허법인	

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법 및 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드

(57) 요약

방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법 및 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드가 개시된다. 개시된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법은 킹크 구조(kink structure)의 제1 단량체와 직선 구조(straight structure)의 제2 단량체를 포함하는 단량체 원료를 중합하는 단계를 포함하고, 상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체는 이성질체 관계가 아닌 것으로서, 방향족 디카르복실산, 방향족 디올, 방향족 히드록시아민 또는 방향족 디아민이며, 상기 제1 단량체의 함량은 상기 제2 단량체 100몰부에 대하여 0.5~6.5몰부이며, 상기 단량체 원료는 킹크 구조의 방향족 히드록시 카르복실산과 함께 방향족 아미노 카르복실산 및 아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산 중 적어도 1종의 화합물을 포함하고, 직선 구조의 방향족 히드록시 카르복실산을 포함하지 않는다.

(72) 발명자

박세희

경북 구미시 지주중류4길 3-106, (오테동)

곽용훈

서울 광진구 자양로6길 50, 102호 (자양동)

특허청구의 범위

청구항 1

킹크 구조(kink structure)의 제1 단량체와 직선 구조(straight structure)의 제2 단량체를 포함하는 단량체 원료를 중합하는 단계를 포함하고,

상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체는 이성질체 관계가 아닌 것으로서, 방향족 디카르복실산, 방향족 디올, 방향족 히드록실아민 또는 방향족 디아민이며,

상기 제1 단량체의 함량은 상기 제2 단량체 100몰부에 대하여 0.5~6.5몰부이며,

상기 단량체 원료는 킹크 구조의 방향족 히드록시 카르복실산과 함께 방향족 아미노 카르복실산 및 아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산 중 적어도 1종의 화합물을 포함하고, 직선 구조의 방향족 히드록시 카르복실산을 포함하지 않는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 단량체는 상기 제2 단량체보다 큰 분자량을 갖는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 킹크 구조의 방향족 히드록시 카르복실산은 1-히드록시-2-나프토산 및 6-히드록시-2-나프토산 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 방향족 아미노 카르복실산은 4-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 2-아미노벤조산, 6-아미노-2-나프토산, 7-아미노-2-나프토산 및 4-아미노-1-나프토산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하고, 상기 아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산은 3-아세트아미노벤조산, 2-아세트아미노벤조산, 4-아세트아미노벤조산, 6-아세트아미노-2-나프토산, 7-아세트아미노-2-나프토산 및 4-아세트아미노-1-나프토산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단량체 원료는 방향족 디카르복실산, 방향족 디올, 방향족 히드록실아민 및 방향족 디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 2종의 화합물을 포함하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 방향족 아미노 카르복실산 및 상기 아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산의 총 함량은 상기 단량체 원료의 총 함량 100몰부에 대하여 0.1~2.0몰부인 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 제1 단량체의 함량은 상기 단량체 원료의 총 함량 100몰부에 대하여 0.25~3.0몰부인 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 단량체 원료는 제3 단량체를 더 포함하고, 상기 제3 단량체는 글리콜산, 락트산, 2-히드록시부타노산, 2-히드록시펜타노산 및 2-히드록시헥사노산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 지방족 히드록시 카르복실산; 1,3-프로판디카르복실산, 1,4-부탄디카르복실산 및 1,5-펜탄디카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 지방족 디카르복실산; 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,8-옥탄디올, 에틸렌글리콜, 에토헥사디올(ethohexadiol), p-메탄-3,8-디올 및 2-메틸-2,4-펜탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 지방족 디올; 및 4-아미노부타노산, 5-아미노펜타노산 및 6-아미노헥사노산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 지방족 아미노 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1 단량체는 1,4-나프탈렌 디카르복실산, 2,3-나프탈렌 디카르복실산, 1,5-나프탈렌 디카르복실산, 1,7-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 2,7-나프탈렌 디카르복실산, 비페닐-2,2'-디카르복실산, 비페닐-4,4'-디카르복실산 및 이소프탈산 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디카르복실산; 레조르시놀, 2,2'-바이페놀, 1,2-디히드록시 나프탈렌, 1,3-디히드록시 나프탈렌, 1,4-디히드록시 나프탈렌, 1,5-디히드록시 나프탈렌, 1,6-디히드록시 나프탈렌, 1,7-디히드록시 나프탈렌, 2,3-디히드록시 나프탈렌, 2,6-디히드록시 나프탈렌, 2,7-디히드록시 나프탈렌 및 비스페놀 A로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디올; 3-아세트아미노페놀, 2-아세트아미노페놀, 5-아세트아미노-1-히드록시 나프탈렌, 5-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 8-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 1-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 4-아세트아미노-1-히드록시 나프탈렌, 4-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 6-아세트아미노-1-히드록시 나프탈렌, 6-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 3-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 7-아세트아미노-1-히드록시 나프탈렌, 7-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌 및 3-아세트아미노-4'-비페놀로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 히드록실아민; 또는 1,2-페닐렌 디아민, 1,3-페닐렌 디아민, 2,2'-비페닐디아민, 3,4'-비페닐디아민, 1,4-페닐렌 디아민, 나프탈렌-1,2-디아민, 나프탈렌-1,4-디아민, 나프탈렌-2,7-디아민, 나프탈렌-1,5-디아민, 나프탈렌-1,8-디아민, 나프탈렌-2,3-디아민 및 나프탈렌-2,6-디아민 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디아민인 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 단량체는 테레프탈산 및 비페닐-4,4'-디카르복실산 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디카르복실산; 4,4'-바이페놀 및 하이드로퀴논 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디올; 4-아미노페놀 및 4-아세트아미노-4'-비페놀 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 히드록실아민; 또는 1,4-페닐렌 디아민 및 비페닐-4,4'-디아민 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디아민인 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단량체 원료는 수산기 및 아미노기 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 단량체 원료를 산무수물과 접촉시켜 상기 단량체 원료 중의 수산기와 아미노기의 적어도 일부를 아세틸화함으로써 아세틸화된 단량체를 얻는 단계;

상기 아세틸화된 단량체를 포함하는 단량체 원료를 축합 반응시켜 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머를 합성하는 단계; 및

상기 합성된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머를 고상 중축합 반응시켜 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 합성하는 단계를 포함하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 산무수물은 아세트산 무수물, 무수 프로피온산, 무수 이소부티르산, 무수 길초산, 무수 피발산, 무수 부티르산, 디페닐 카보네이트 및 벤질 아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하고, 상기 산무수물의 총 함량은 상기 단량체 원료에 포함된 아미노기와 수산기의 합 1몰부에 대하여 0.5~2.0몰부인 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 포함하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드.

명세서

기술분야

[0001] 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법 및 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드가 개시된다. 보다 상세하게는, 킹크 구조의 제1 단량체와 직선 구조의 제2 단량체를 포함하는 단량체 원료를 중합하는 단계를 포함하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 포함하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드가 개시된다.

배경기술

[0002] 종래의 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지는 내열도가 높아지면 유동성이 낮아져서, 박막 성형품의 제조에 사용되기 어려우며, 고온에서 휨 특성이 나빠지는 문제점이 있다.

[0003] 초박막 성형품에 적용 가능한 수지는 나프탈렌계 모노머에서 유래된 반복단위를 주 골격으로 포함하며, 액상 중합 반응시 300℃ 이상의 온도에서 점도의 급격한 상승으로 인해 반응기 내부에서 반응기 내용물(특히, 반응 생성물)의 고화 현상이 발생한다. 따라서, 중합 반응 및 반응기로부터 기상의 부생성물의 배출이 원활하지 않아 최종 제품(즉, 성형품)에서 블리스터(blisters)가 발생하게 된다. 또한, 상기 수지를 포함하는 수지 컴파운드 압출물의 빠른 고화속도로 인하여 수지 컴파운드의 압출 가공성이 저하된다. 따라서, 펠렛 외관이 불량해지며, 수지 컴파운드 및 성형품의 기계적 물성도 저하된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 구현예는 킹크 구조의 제1 단량체와 직선 구조의 제2 단량체를 포함하는 단량체 원료를 중합하는 단계를 포함하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법을 제공한다.

[0005] 본 발명의 다른 구현예는 상기 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법에 의해 제조된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 포함하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면은,

[0007] 킹크 구조(kink structure)의 제1 단량체와 직선 구조(straight structure)의 제2 단량체를 포함하는 단량체 원료를 중합하는 단계를 포함하고,

[0008] 상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체는 이성질체 관계가 아닌 것으로서, 방향족 디카르복실산, 방향족 디올, 방향족 히드록실아민 또는 방향족 디아민이며,

[0009] 상기 제1 단량체의 함량은 상기 제2 단량체 100몰부에 대하여 0.5~6.5몰부이며,

[0010] 상기 단량체 원료는 킹크 구조의 방향족 히드록시 카르복실산과 함께 방향족 아미노 카르복실산 및 아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산 중 적어도 1종의 화합물을 포함하고, 직선 구조의 방향족 히드록시 카르복실산을 포함하지 않는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법을 제공한다.

- [0011] 상기 제1 단량체는 상기 제2 단량체보다 큰 분자량을 갖는 것일 수 있다.
- [0012] 상기 킵 구조의 방향족 히드록시 카르복실산은 1-히드록시-2-나프토산 및 6-히드록시-2-나프토산 중 적어도 1종의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 방향족 아미노 카르복실산은 4-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 2-아미노벤조산, 6-아미노-2-나프토산, 7-아미노-2-나프토산 및 4-아미노-1-나프토산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함할 수 있고, 상기 아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산은 3-아세트아미노벤조산, 2-아세트아미노벤조산, 4-아세트아미노벤조산, 6-아세트아미노-2-나프토산, 7-아세트아미노-2-나프토산 및 4-아세트아미노-1-나프토산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 단량체 원료는 방향족 디카르복실산, 방향족 디올, 방향족 히드록시아민 및 방향족 디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 2종의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 방향족 아미노 카르복실산 및 상기 아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산의 총 함량은 상기 단량체 원료의 총 함량 100몰부에 대하여 0.1~2.0몰부일 수 있다.
- [0016] 상기 제1 단량체의 함량은 상기 단량체 원료의 총 함량 100몰부에 대하여 0.25~3.0몰부일 수 있다.
- [0017] 상기 단량체 원료는 제3 단량체를 더 포함하고, 상기 제3 단량체는 글리콜산, 락트산, 2-히드록시부타노산, 2-히드록시펜타노산 및 2-히드록시헥사노산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 지방족 히드록시 카르복실산; 1,3-프로판디카르복실산, 1,4-부탄디카르복실산 및 1,5-펜탄디카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 지방족 디카르복실산; 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,8-옥탄디올, 에틸렌글리콜, 에토헥사디올(etohehexadiol), p-메탄-3,8-디올 및 2-메틸-2,4-펜탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 지방족 디올; 및 4-아미노부타노산, 5-아미노펜타노산 및 6-아미노헥사노산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 지방족 아미노 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 제1 단량체는 1,4-나프탈렌 디카르복실산, 2,3-나프탈렌 디카르복실산, 1,5-나프탈렌 디카르복실산, 1,7-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 2,7-나프탈렌 디카르복실산, 비페닐-2,2'-디카르복실산, 비페닐-4,4'-디카르복실산 및 이소프탈산 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디카르복실산; 레조르시놀, 2,2'-바이페놀, 1,2-디히드록시 나프탈렌, 1,3-디히드록시 나프탈렌, 1,4-디히드록시 나프탈렌, 1,5-디히드록시 나프탈렌, 1,6-디히드록시 나프탈렌, 1,7-디히드록시 나프탈렌, 2,3-디히드록시 나프탈렌, 2,6-디히드록시 나프탈렌, 2,7-디히드록시 나프탈렌 및 비스페놀 A로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디올; 3-아세트아미노페놀, 2-아세트아미노페놀, 5-아세트아미노-1-히드록시 나프탈렌, 5-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 8-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 1-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 4-아세트아미노-1-히드록시 나프탈렌, 4-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 6-아세트아미노-1-히드록시 나프탈렌, 6-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 3-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 7-아세트아미노-1-히드록시 나프탈렌, 7-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌 및 3-아세트아미노-4'-비페놀로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 히드록시아민; 또는 1,2-페닐렌 디아민, 1,3-페닐렌 디아민, 2,2'-비페닐디아민, 3,4'-비페닐디아민, 1,4-페닐렌 디아민, 나프탈렌-1,2-디아민, 나프탈렌-1,4-디아민, 나프탈렌-2,7-디아민, 나프탈렌-1,5-디아민, 나프탈렌-1,8-디아민, 나프탈렌-2,3-디아민 및 나프탈렌-2,6-디아민 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디아민일 수 있다.
- [0019] 상기 제2 단량체는 테레프탈산 및 비페닐-4,4'-디카르복실산 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디카르복실산; 4,4'-바이페놀 및 하이드로퀴논 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디올; 4-아미노페놀 및 4-아세트아미노-4'-비페놀 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 히드록시아민; 또는 1,4-페닐렌 디아민 및 비페닐-4,4'-디아민 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디아민일 수 있다.
- [0020] 상기 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법은, 수산기 및 아미노기 중 적어도 하나를 포함하는 상기 단량체 원료를 산무수물과 접촉시켜 상기 단량체 원료 중의 수산기와 아미노기의 적어도 일부를 아세틸화함으로써 아세틸화된 단량체를 얻는 단계, 상기 아세틸화된 단량체를 포함하는 단량체 원료를 축합 반응시켜 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머를 합성하는 단계, 및 상기 합성된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머를 고상 중축합 반응시켜 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 합성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0021] 상기 산무수물은 아세트산 무수물, 무수 프로피온산, 무수 이소부티르산, 무수 길초산, 무수 피발산, 무수 부티르산, 디페닐 카보네이트 및 벤질 아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하고, 상기 산무수물의 총 함량은 상기 단량체 원료에 포함된 아미노기와 수산기의 합 1몰부에 대하여 0.5~2.0몰부일 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 측면은,

[0023] 상기 제조방법에 따라 제조된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 포함하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 일 구현예에 따른 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법에 의하면, 고온의 축합 반응시 반응 생성물의 고화속도가 지연되어 중합 반응이 원활하게 진행되며, 반응기로부터 기상의 부생성물이 원활하게 배출될 수 있다. 이에 따라, 상기 부생성물이 수지 및 성형품에 포함될 경우 발생하는 수지 및 성형품의 물성 저하가 방지될 수 있다. 이로 인해, 전체적으로 균일한 물성을 갖는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지, 유동성과 기계적 강도(특히, 휨 특성)와 내열도가 향상된 수지 컴파운드, 및 기계적 강도와 내열도가 향상되고 280℃ 이상의 고온 리플로우 공정에서도 열변형이 적은 성형품을 얻을 수 있다. 특히, 최종 생성물인 수지에 잔류하는 부생성물의 양이 적어 고온의 열처리를 진행해도 휨에 의한 변형 및 블리스터가 발생하지 않는 성형품을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하에서는 본 발명의 일 구현예에 따른 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 사용하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명의 일 구현예에 따른 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법은 킹 구조(kink structure)의 제1 단량체와 직선 구조(straight structure)의 제2 단량체를 포함하는 단량체 원료를 중합하는 단계를 포함한다. 본 명세서에서, "직선 구조"란 두 개의 관능기(예를 들어, 수산기, 카르복실기 및 아미노기에서 선택된 관능기)가 이들간의 정전기력 및 입체장애가 최소화되도록 배열된 구조를 의미하고, "킹 구조"란 상기 두 개의 관능기가 배열된 구조로서 "직선 구조"가 아닌 구조를 의미한다.

[0027] 상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체는 이성질체 관계가 아니다.

[0028] 상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체는 방향족 디카르복실산, 방향족 디올, 방향족 히드록실아민 또는 방향족 디아민이다.

[0029] 상기 제1 단량체는 수지의 합성 공정 및 수지 컴파운드의 제조 공정(특히, 압출 공정)에서 반응 생성물의 고화속도(solidification rate, 점도 증가속도)를 낮추어 주는 역할을 수행한다. 상기 각 공정에서 반응 생성물의 고화속도가 낮아지면 하기와 같은 잇점이 있다:

[0030] (1) 초산과 같은 기상의 부생성물이 반응기로부터 원활하게 배출될 수 있어 반응 생성물(즉, 프리폴리머, 수지 및 수지 컴파운드)에 잔류하는 부생성물의 양이 감소한다. 이에 따라, 축합 반응이 원활하게 진행되며, 수지 및 수지 컴파운드의 유동성이 높아지고 성형품에 블리스터가 발생하지 않는다.

[0031] (2) 프리폴리머 합성 후 합성된 프리폴리머를 반응기로부터 용이하게 배출할 수 있다.

[0032] (3) 고상 중축합을 위한 프리폴리머의 분쇄 작업이 용이하게 진행될 수 있다.

[0033] (4) 압출 공정에서 형성된 수지 컴파운드의 압출물이 끊어지는 현상이 감소하여 후속 펠렛화 공정이 용이하게 진행될 수 있다.

[0034] (5) 유동성이 우수하여 초박막 성형품의 제조에 사용 가능한 수지를 제공할 수 있다.

[0035] 상기 제1 단량체는 상기 제2 단량체보다 큰 분자량을 갖는 것일 수 있다.

[0036] 상기 제1 단량체는 1,4-나프탈렌 디카르복실산, 2,3-나프탈렌 디카르복실산, 1,5-나프탈렌 디카르복실산, 1,7-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 2,7-나프탈렌 디카르복실산, 비페닐-2,2'-디카르복실산, 비페닐-4,4'-디카르복실산 및 이소프탈산 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방

방향족 디카르복실산; 레조르시놀, 2,2'-바이페놀, 1,2-디히드록시 나프탈렌, 1,3-디히드록시 나프탈렌, 1,4-디히드록시 나프탈렌, 1,5-디히드록시 나프탈렌, 1,6-디히드록시 나프탈렌, 1,7-디히드록시 나프탈렌, 2,3-디히드록시 나프탈렌, 2,6-디히드록시 나프탈렌, 2,7-디히드록시 나프탈렌 및 비스페놀 A로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디올; 3-아세트아미노페놀, 2-아세트아미노페놀, 5-아세트아미노-1-히드록시 나프탈렌, 5-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 8-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 1-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 4-아세트아미노-1-히드록시 나프탈렌, 4-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 6-아세트아미노-1-히드록시 나프탈렌, 6-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 3-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌, 7-아세트아미노-1-히드록시 나프탈렌, 7-아세트아미노-2-히드록시 나프탈렌 및 3-아세트아미노-4'-비페놀로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 히드록실아민; 또는 1,2-페닐렌 디아민, 1,3-페닐렌 디아민, 2,2'-비페닐디아민, 3,4'-비페닐디아민, 1,4-페닐렌 디아민, 나프탈렌-1,2-디아민, 나프탈렌-1,4-디아민, 나프탈렌-2,7-디아민, 나프탈렌-1,5-디아민, 나프탈렌-1,8-디아민, 나프탈렌-2,3-디아민 및 나프탈렌-2,6-디아민 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디아민일 수 있다.

[0037] 상기 제2 단량체는 합성된 수지 및 수지 컴파운드의 기계적 물성 및 내열성을 증가시키는 역할을 수행한다. 이러한 제2 단량체는 테레프탈산 및 비페닐-4,4'-디카르복실산 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디카르복실산; 4,4'-바이페놀 및 하이드로퀴논 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디올; 4-아미노페놀 및 4-아세트아미노-4'-비페놀 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 히드록실아민; 또는 1,4-페닐렌 디아민 비페닐-4,4'-디아민 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 방향족 디아민일 수 있다.

[0038] 상기 제1 단량체의 함량은 상기 제2 단량체 100몰부에 대하여 0.5~6.5몰부이다. 상기 제1 단량체의 함량이 상기 제2 단량체 100몰부에 대하여 0.5몰부 미만이면 수지의 합성 공정 및 수지 컴파운드의 제조 공정에서 반응 생성물의 고화속도가 빨라져 중합성 및 가공성이 저하되며, 6.5몰부를 초과하면 합성된 수지, 수지 컴파운드 및/또는 성형품의 내열성 및 기계적 물성이 저하된다.

[0039] 상기 제1 단량체의 함량은 상기 단량체 원료의 총 함량 100몰부에 대하여 0.25~3.0몰부일 수 있다. 상기 제1 단량체의 함량이 상기 범위에 내이면, 수지의 합성 공정 및 수지 컴파운드의 제조 공정에서 반응 생성물의 고화속도가 느려져 공정 장애가 발생하지 않고 중합성 및 가공성이 우수해지며, 합성된 수지, 수지 컴파운드 및/또는 성형품의 유동성, 내열성 및 기계적 물성이 향상될 수 있다.

[0040] 상기 단량체 원료는 킵 구조의 방향족 히드록시 카르복실산과 함께 방향족 아미노 카르복실산 및 아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산 중 적어도 1종의 화합물을 포함하고, 직선 구조의 방향족 히드록시 카르복실산을 포함하지 않는다. 본 명세서에서, “아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산”이란 말단기로서 아세트아미노기 및 카르복실산기를 포함하는 방향족 화합물을 의미한다.

[0041] 상기 킵 구조의 방향족 히드록시 카르복실산은 합성되는 수지의 주 골격을 형성할 수 있다.

[0042] 상기 킵 구조의 방향족 히드록시 카르복실산은 1-히드록시-2-나프토산 및 6-히드록시-2-나프토산 중 적어도 1종의 화합물을 포함할 수 있다.

[0043] 상기 킵 구조의 방향족 히드록시 카르복실산의 함량은 상기 단량체 원료의 총 함량 100몰부에 대하여 40~75몰부일 수 있다. 상기 방향족 히드록시 카르복실산의 함량이 상기 범위에 내이면, 고상중합시 공정 트러블이 발생하지 않고 연속반응을 용이하게 진행할 수 있을 뿐만 아니라, 수지의 물성이 균일하고 이로 인해 수지 컴파운드의 내열온도가 높게 유지될 수 있으며, 수지의 흐름성이 우수하며, 수지 컴파운드 제조 공정성이 우수하며, 인장강도가 우수한 수지 컴파운드를 얻을 수 있다.

[0044] 상기 방향족 아미노 카르복실산 및 상기 아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산은 상기 킵 구조의 방향족 히드록시 카르복실산과 함께 합성되는 수지의 주 골격을 형성할 수 있다.

[0045] 상기 방향족 아미노 카르복실산은 4-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 2-아미노벤조산, 6-아미노-2-나프토산, 7-아미노-2-나프토산 및 4-아미노-1-나프토산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함할 수 있고, 상기 아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산은 3-아세트아미노벤조산, 2-아세트아미노벤조산, 4-아세트아미노벤조산, 6-아세트아미노-2-나프토산, 7-아세트아미노-2-나프토산 및 4-아세트아미노-1-나프토산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함할 수 있다.

[0046] 상기 방향족 아미노 카르복실산 및 상기 아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산의 총 함량은 상기 단량체 원료의 총 함량 100몰부에 대하여 0.1~2.0몰부일 수 있다. 상기 방향족 아미노 카르복실산 및 상기 아세틸화된 방향족 아미노 카르복실산의 총 함량이 상기 범위에 내이면, 수지의 합성 공정 및 수지 컴파운드의 제조 공정에서 반응

생성물의 고화속도가 느려져 공정 장애가 발생하지 않고 중합성 및 가공성이 우수해지며, 합성된 수지, 수지 컴파운드 및/또는 성형품의 유동성, 내열성 및 기계적 물성이 향상될 수 있다.

- [0047] 상기 단량체 원료는 방향족 디카르복실산, 방향족 디올, 방향족 히드록실아민 및 방향족 디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 2종의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 단량체 원료에 포함된 방향족 디카르복실산, 방향족 디올, 방향족 히드록실아민 및/또는 방향족 디아민은 상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체의 예로서 설명된 것과 동일하거나 상이한 것일 수 있다.
- [0049] 상기 단량체 원료가 방향족 디카르복실산을 포함하는 경우, 상기 방향족 디카르복실산의 함량은 상기 단량체 원료의 총 함량 100몰부에 대하여 8~30몰부일 수 있다. 상기 방향족 디카르복실산의 함량이 상기 범위의 내이면, 프리폴리머의 물성이 우수해져서 고상중합 반응을 원활하게 진행할 수 있으며, 프리폴리머 합성 공정에서 프리폴리머의 배출이 원활해져서 연속반응의 진행이 용이하고 생산성이 향상될 수 있다.
- [0050] 상기 단량체 원료가 방향족 디올을 포함하는 경우, 상기 방향족 디올의 함량은 상기 단량체 원료의 총 함량 100몰부에 대하여 8~30몰부일 수 있다. 상기 방향족 디올의 함량이 상기 범위의 내이면, 프리폴리머의 물성이 우수해져서 수지 컴파운드의 기계적 물성도 우수해지며, 수지 합성 공정에서 중합반응에 참여하지 못하고 승화되는 모노머 및 아세틸화된 모노머의 양이 감소하여 공정 트러블의 발생이 방지되며, 제조단위별 프리폴리머 및 수지의 물성이 균일하게 유지될 수 있다.
- [0051] 상기 단량체 원료가 방향족 히드록실아민을 포함하는 경우, 상기 방향족 히드록실아민의 함량은 상기 단량체 원료의 총 함량 100몰부에 대하여 0초과 내지 1.0몰부 이하일 수 있다. 상기 방향족 히드록실아민의 함량이 상기 범위의 내이면, 내열성이 우수한 수지, 수지 컴파운드 및 성형품을 얻을 수 있다.
- [0052] 상기 단량체 원료가 방향족 디아민을 포함하는 경우, 상기 방향족 디아민의 함량은 상기 단량체 원료의 총 함량 100몰부에 대하여 0초과 내지 1.0몰부 이하일 수 있다. 상기 방향족 디아민의 함량이 상기 범위의 내이면, 내열성이 우수한 수지, 수지 컴파운드 및 성형품을 얻을 수 있으며, 고온의 열처리에서도 블리스터가 발생하지 않는 성형품을 얻을 수 있다.
- [0053] 상기 단량체 원료는 제3 단량체를 더 포함할 수 있다. 이러한 제3 단량체는 글리콜산, 락트산, 2-히드록시부타노산, 2-히드록시펜타노산 및 2-히드록시헥사노산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 지방족 히드록시 카르복실산; 1,3-프로판디카르복실산, 1,4-부탄디카르복실산 및 1,5-펜탄디카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 지방족 디카르복실산; 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,8-옥탄디올, 에틸헥실글리콜, 에토헥사디올(ethohexadiol), p-메탄-3,8-디올 및 2-메틸-2,4-펜탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 지방족 디올; 및 4-아미노부타노산, 5-아미노펜타노산 및 6-아미노헥사노산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 지방족 아미노 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 제3 단량체의 함량은 상기 단량체 원료의 총 함량 100몰부에 대하여 0초과 내지 1몰부 이하일 수 있다. 상기 제3 단량체의 함량이 상기 범위의 내이면, 수지 합성 공정에서 합성된 수지의 고화시간이 짧아져서 분쇄공정에서 트러블이 발생하지 않으며, 내열도가 우수한 성형품을 얻을 수 있다.
- [0055] 상기 단량체 원료는 수산기 및 아미노기 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0056] 상기 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법은, 상기 단량체 원료를 산무수물과 접촉시켜 상기 단량체 원료 중의 수산기와 아미노기의 적어도 일부를 아세틸화함으로써 아세틸화된 단량체를 얻는 단계(아세틸화 단계), 상기 아세틸화된 단량체를 포함하는 단량체 원료를 축합 반응시켜 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머를 합성하는 단계(축합 단계), 및 상기 합성된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머를 고상 중축합 반응시켜 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 합성하는 단계(고상 중축합 단계)를 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 아세틸화 단계에서는 상기 단량체 원료에 포함된 수산기(-OH) 및 아미노기(-NH₂) 중 적어도 하나에 아세틸기(-COCH₃)가 도입되어 아세틸옥시기(-OCOCH₃) 및 아세틸아미노기(-NHCOCH₃) 중 적어도 하나를 형성하고 부생성물로서 초산 가스가 생성된다. 여기서, 부생성물인 초산 가스는 생성물로부터 용이하게 제거될 수 있다.
- [0058] 상기 산무수물은 아세트산 무수물, 무수 프로피온산, 무수 이소부티르산, 무수 길초산, 무수 피발산, 무수 부티르산, 디페닐 카보네이트 및 벤질 아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함할 수

있다.

- [0059] 상기 산무수물의 총 사용량(즉, 상기 아세틸화 단계에서 사용된 상기 산무수물의 총 함량)은 상기 단량체 원료에 포함된 아미노기와 수산기의 합 1몰부에 대하여 0.5~2.0몰부일 수 있다. 상기 산무수물의 총 사용량이 상기 범위이내이면, 상기 단량체 원료에 포함된 아미노기와 수산기의 아세틸화가 충분히 이루어지므로 합성된 수지에 갈변 현상이 발생하지 않으며, 사용된 산무수물 중 미반응되는 양이 적어 이의 제거가 용이해진다.
- [0060] 상기 아세틸화 단계는 140~220℃에서 60~150분 동안 진행될 수 있다. 상기 아세틸화 반응 온도 및 시간이 각각 상기 범위이내이면, 상기 단량체 원료에 포함된 수산기 및 아미노기의 전부 또는 거의 대부분이 아세틸기로 전환되어 후속 축합 반응이 저온에서 진행될 수 있고, 이에 따라 합성된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머가 열화되지 않아 상기 프리폴리머의 갈변 현상이 발생하지 않는다.
- [0061] 상기 아세틸화된 단량체를 포함하는 단량체 원료를 축합 반응시켜 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머를 합성하는 단계는 용액 축합법 또는 고상 축합법(bulk condensation polymerization)에 의해 진행될 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머의 합성단계에는 반응 촉진을 위한 촉매로서 초산금속이 추가로 사용될 수 있다. 상기 초산금속 촉매는 초산마그네슘, 초산칼륨, 초산칼슘, 초산아연, 초산망간, 초산납, 초산안티몬 및 초산코발트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다. 상기 초산금속 촉매의 사용량은, 예를 들어, 상기 단량체 원료의 총 함량 100중량부를 기준으로 0.10 중량부 이하일 수 있다.
- [0063] 상기 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머의 합성단계는 310~340℃의 온도 범위에서 5~8시간 동안 진행될 수 있다. 상기 온도 및 시간이 각각 상기 범위이내이면, 축합 반응후 배출 공정장애가 발생하지 않으며, 고상 중축합반응에 적합한 물성의 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머를 얻을 수 있다.
- [0064] 한편, 상기 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법은 상기 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머를 고상 중축합함으로써 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 합성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 고상 중축합 반응을 위해서는 상기 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머에 적당한 열이 제공되어야 하며, 이러한 열 제공방법으로는 가열판을 이용하는 방법, 열풍을 이용하는 방법, 고온의 유체를 이용하는 방법 등이 있다. 고상 중축합 반응시 발생하는 부생성물을 제거하기 위하여 불활성 기체를 이용한 퍼지나 진공에 의한 제거를 실시할 수 있다.
- [0065] 상기 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법에 의해 제조된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지는 분자내 및 분자간 수소결합이 형성되어 280℃ 이상의 고온에서도 휨 발생이 적은 잇점을 갖는다.
- [0066] 본 발명의 다른 구현예는 상기 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법에 의해 제조된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 포함하는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드를 제공한다.
- [0067] 상기 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드는, 전술한 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 제조방법에 따라 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 합성한 후, 상기 합성된 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지와 첨가제를 용융혼련함으로써 제조될 수 있다. 이러한 용융혼련을 위하여 회분식 혼련기, 2축 압출기 또는 믹싱 롤 등이 사용될 수 있다. 또한, 원활한 용융혼련을 위하여 용융혼련시 활제를 사용할 수 있다.
- [0068] 상기 첨가제는 무기 첨가제 및 유기 첨가제 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0069] 상기 무기 첨가제는 유리섬유, 활석, 탄산칼슘, 운모 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 유기 첨가제는 탄소섬유를 포함할 수 있다.
- [0070] 상기 단량체 원료는 모두 방향족 화합물일 수 있는데, 이 경우에는 전술한 각 단계에서 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머, 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지, 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드 및 그 성형품이 각각 제조된다.
- [0071] 이하, 실시예들을 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.
- [0072] 실시예

[0073] 실시예 1~3 및 비교예 1~4: 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 및 상기 수지의 컴파운드 제조

[0074] (아세틸화 반응)

[0075] 교반장치, 질소가스 도입구, 온도계 및 환류 냉각기가 장착된 10리터 반응기에 6-히드록시-2-나프토산(HNA), 파라 히드록시 벤조산(HBA), 4,4'-바이페놀(BP), 테레프탈산(TPA), 2,6-나프탈렌 디카르복실산(NDA), 4-아미노 벤조산(ABA) 및 4-아세트아미노벤조산(Ac-ABA)을 하기 표 1에 열거된 비율로 넣고 질소가스를 주입하여 상기 반응기의 내부 공간을 불활성 상태로 만든 다음, 상기 반응기에 아세트산 무수물(Ac₂O)과 함께 아세틸화 반응 및 후속 축합 반응을 원활하게 진행시키기 위하여 초산칼슘 및 초산마그네슘을 하기 표 1에 열거된 양만큼 더 첨가하였다. 이후, 상기 반응기 온도를 30분에 걸쳐 150℃까지 승온시키고, 상기 온도를 유지하면서 2시간 동안 환류시켰다.

[0076] (프리폴리머 및 수지의 합성 반응, 수지 컴파운드의 제조)

[0077] 이어서, 부생성물인 초산을 제거하면서 5시간에 걸쳐 330℃까지 승온시켜 단량체의 축합 반응을 진행시킴으로써 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머를 제조하였다. 다음에, 상기 프리폴리머를 반응기로부터 회수하여 상온(25℃)으로 냉각하고 1.5mm의 메쉬 크기를 갖는 스크린이 내장된 Feather Mill(호소가와社, FM-1S)을 사용하여 균일한 입자크기로 분쇄하였다. 이어서, 균일한 입자크기를 갖는 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 프리폴리머 3,000g을 10리터 용량의 로터리킬른 반응기에 투입하고, 질소를 1Nm³/hr의 유속으로 계속 흘러주면서 무게 감량 시작 온도인 200℃까지 1시간에 걸쳐 승온시킨 후, 다시 8시간에 걸쳐 310℃까지 승온시켜 1시간 동안 유지함으로써 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 제조하였다. 이어서, 상기 반응기를 상온(25℃)으로 1시간에 걸쳐 냉각시킨 후 상기 반응기로부터 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지를 회수하였다.

[0078] 그 다음에, 상기 제조된 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지, 유리섬유(직경 10μm, 평균 길이 150μm인 분쇄 유리섬유) 및 운모(직경 2~25μm)를 중량 기준으로 65:10:25의 비율로 혼합하여 이축 압출기(Collin사 제품, L/D: 40, 직경: 20mm)를 사용하여 용융혼련함으로써 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지의 컴파운드를 제조하였다. 상기 수지 컴파운드 제조시 상기 이축 압출기에 진공을 가해 부생성물을 제거하였다.

표 1

[0079]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
사용량 (몰부 ^{*1})	HNA	48	48	48	48	48	48	48
	HBA	0	0	0	0	0	2	0
	BP	25	25	25	25	25	25	25
	TPA	24	24.75	22.0	25	25	25	21.0
	NDA	1	0.25	3.0	0	0	0	4.0
	ABA	2	0	0	2	0	0	0
	Ac-ABA	0	2	2	0	2	0	2
사용량 (몰부 ^{*2})	Ac ₂ O	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
사용량 (중량부 ^{*3})	초산칼슘	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	초산마그네슘	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

[0080] *1: [HNA의 몰부+HBA의 몰부+BP의 몰부+TPA의 몰부+NDA의 몰부+ABA의 몰부+Ac-ABA의 몰부]=100몰부

[0081] *2: [HNA의 몰+HBA의 몰+2*(BP의 몰)+ABA의 몰]의 1몰부에 대한 Ac₂O의 몰부

[0082] *3: [HNA+HBA+BP+TPA+NDA+ABA+Ac-ABA]의 100중량부에 대한 초산칼슘 또는 초산마그네슘의 중량부

[0083] 평가예

[0084] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~4에서 제조된 각 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드의 용융온도와 결정화 온도; 및 사출 성형품의 인장강도, 인장신율, 굴곡강도, 굴곡신율, 굴곡탄성율과 내열온도를 하기와 같은 방법으로 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0085] (1) 결정화 온도 및 용융온도의 측정방법

[0086] 시차 주사 열량계(TA Instruments社, Q20)를 사용하여 용융온도를 측정하였다. 수지 또는 수지 컴파운드 시료를 40℃에서부터 360℃까지 20℃/min의 승온조건으로 가열하였을 때, 관측된 흡열피크가 나타내는 온도를 1차 용융온도(T_{m1})라고 하고, T_{m1}보다 20℃ 높은 온도에서 5분간 유지한 후 10℃/min의 강온조건으로 40℃까지 냉각하였을 때 관측된 발열 피크가 나타나는 온도를 결정화 온도로 기록하였다. 이후, 다시 20℃/min의 승온조건으로 가열하였을 때, 관측된 흡열피크가 나타내는 온도를 용융온도로 기록하였다. 여기서, 용융온도가 낮을수록 저온 성형이 용이해짐을 의미한다.

[0087] (2) 인장강도, 인장신율, 굴곡강도, 굴곡신율, 굴곡탄성율 및 내열온도의 측정방법

[0088] 사출기(FANUC Co. Ltd, S-2000i 50B)를 사용하여 상기 제조된 각 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드의 시편을 제작하였고, 상기 각 시편을 상온으로 냉각한 후 5시간 동안 방치한 다음, 상기 각 시편의 인장강도(ASTM D638), 인장신율(ASTM D638), 굴곡강도(ASTM D790), 굴곡신율(ASTM D790), 굴곡탄성율(ASTM D790) 및 내열온도(ASTM D648)를 측정하였다.

표 2

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
수지 컴파운드의 물성	용융온도 (℃)	346	347	346	349	349	353	345
	결정화 온도(℃)	322	325	320	327	330	327	314
사출 성형품의 물성	인장강도 (MPa)	114	117	123	67	70	112	110
	인장신율 (%)	1.44	1.53	1.60	0.73	0.67	1.49	1.54
	굴곡강도 (MPa)	170	168	182	142	152	163	169
	굴곡신율 (%)	2.60	2.54	2.62	1.72	1.76	2.5	2.58
	굴곡탄성율 (GPa)	11.3	11.0	12.7	10.8	10.9	10.2	10.7
	내열온도 (℃)	310	303	313	294	297	301	291

[0090] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1~3에서 제조된 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드는 비교예 1~3에서 제조된 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드에 비해 용융온도 및 결정화 온도가 낮은 것으로 나타났다. 이로부터, 실시예 1~3에서 제조된 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드(구체적으로는, 수지)는 비교예 1~3에서 제조된 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드에 비해 저온 성형이 가능하고, 압출 공정성이 우수하며, 유동성(즉, 흐름성)이 우수하여 고화속도가 낮은 것이라는 사실을 쉽게 예측할 수 있다. 그러나, 비교예 4에서 제조된 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드는 결정화 온도가 320℃ 이하 (즉, 314℃)이고, 내열온도가 매우 낮은 것으로 나타났다. 한편, 실시예 1~3에서 제조된 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드의 사출 성형품은 비교예 1~3에서 제조된 전방향족 액정 폴리에스테르 아미드 수지 컴파운드의 사출 성형품에 비해 기계적 물성이 동등 수준이거나 우수하고, 내열온도가 우수한 것으로 나타났다.

[0091] 본 발명은 구현예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 구현예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.