

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0029848
(43) 공개일자 2024년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 63/60 (2006.01) C08G 63/06 (2006.01)

C08L 67/03 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 63/605 (2013.01)

C08G 63/065 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0108135

(22) 출원일자 2022년08월29일

심사청구일자 2022년08월29일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

정영규

대전광역시 유성구 온천로 45 유성푸르지오시티,
알파동 2329호

최은지

대전광역시 서구 문예로 16 한가람아파트 12동
305호

(74) 대리인

특허법인 플러스

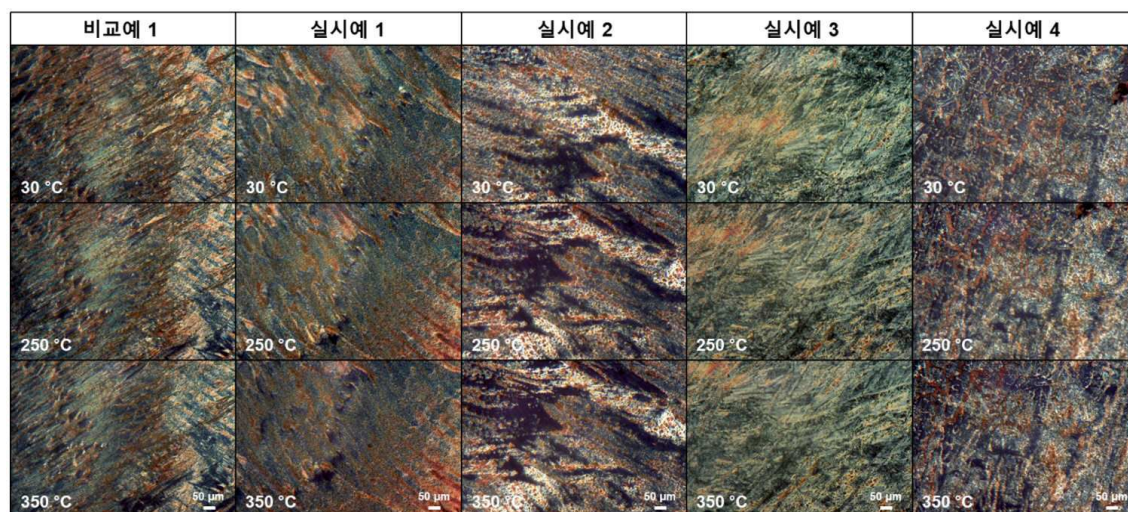
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 열방성 액정 폴리에스터 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 개시는 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물, 이로부터 형성된 열방성 액정 폴리에스터를 포함하는 수지 조성물, 및 상기 열방성 액정 폴리에스터의 제조방법에 관한 것이다. 일 구현예에 따른 열방성 액정 폴리에스터는 액정성을 유지하는 동시에 가공성이 매우 뛰어나며 열적, 기계적 물성이 우수하다. 또한 일 구현예에 따른 열방성 액정 폴리에스터는 종래 열방성 액정 폴리에스터에 비해 피브릴화 현상이 효과적으로 억제되므로 표면의 거칠기 특성이 양호하며 가공 이후의 물성이 매우 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 67/03 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168825
과제번호	20010999
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발-전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명	인장탄성율 800 g.den. 이상의 고탄성 방향족 폴리에스터 섬유소재 및 이를 이용한
토목건축용 복합재 개발	
기 여 율	50/100
과제수행기관명	(주)삼환티에프
연구기간	2020.04.01 ~ 2024.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415166671
과제번호	20007862
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업소재핵심기술개발-화학공정소재
연구과제명	장기내열성(150에서 1000시간 인장강도 유지율 90%이상)과 치수안정성(10mm이하)이
우수한 자동차 전장부품용	열방성 액정고분자 기반 복합소재 개발
기 여 율	30/100
과제수행기관명	세양폴리머주식회사
연구기간	2019.10.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415169906
과제번호	20009446
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	우수기업연구소육성사업(ATC+)(R&D)
연구과제명	3D프린팅용 슈퍼엔지니어링 플라스틱 소재 개발
기 여 율	20/100
과제수행기관명	세양폴리머주식회사
연구기간	2020.05.01 ~ 2023.12.31

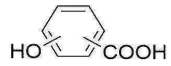
명세서

청구범위

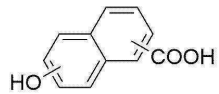
청구항 1

하기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물:

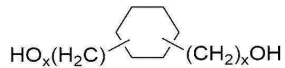
[화학식 1]



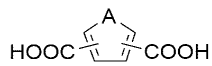
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3에서, x는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고,

상기 화학식 4에서, A는 N, O 및 S 중에서 선택되는 헤테로원자이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 x는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수인, 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 4-하이드록시벤조산을 포함하는, 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 6-하이드록시-2-나프토산을 포함하는, 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 1,4-사이클로헥세인다이메탄올을 포함하는, 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 2,5-싸이오펜다이카복실산을 포함하는, 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물의 총 몰수를 기준으로 할 때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 60 몰% 내지 90 몰%로 포함되는, 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물의 총 몰수를 기준으로 할 때, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 5 몰% 내지 30 몰%로 포함되는, 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물.

청구항 9

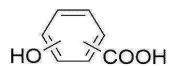
제1항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물의 총 몰수를 기준으로 할 때, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 각각 0.5 몰% 내지 20 몰%로 포함되는, 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물.

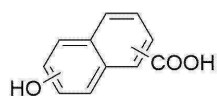
청구항 10

하기 화학식 1로부터 유래된 단위, 하기 화학식 2로부터 유래된 단위, 하기 화학식 3으로부터 유래된 단위, 및 하기 화학식 4로부터 유래된 단위를 포함하는 열방성 액정 폴리에스터를 포함하는 수지 조성물:

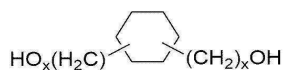
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3에서, x는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고,

상기 화학식 4에서, A는 N, O 및 S 중에서 선택되는 헤테로원자이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 열방성 액정 폴리에스터는 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 이용하여 측정 한 유리전이온도가 81 °C 이상인, 수지 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서,

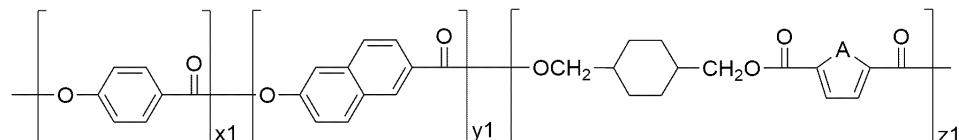
상기 열방성 액정 폴리에스터는 열 중량 분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA)에 의해 측정되는 열 분해 개시 온도가 300 °C 내지 600 °C인, 수지 조성물.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 열방성 액정 폴리에스터는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는, 수지 조성물:

[화학식 5]



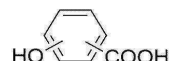
상기 화학식 5에서,

$x_1 + y_1 + z_1 = 1$ 일 때, x_1 은 0.6 내지 0.9이고, y_1 은 0.05 내지 0.3이고, 및 z_1 은 0.005 내지 0.2이다.

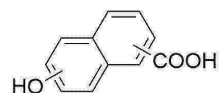
청구항 14

하기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 열방성 액정 폴리에스터의 제조 방법:

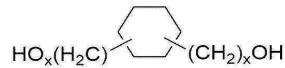
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3에서, x는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고,

상기 화학식 4에서, A는 N, O 및 S 중에서 선택되는 헤테로원자이다.

청구항 15

제10항 내지 제13항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 수지 조성물로부터 형성되는 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 열방성 액정 폴리에스터 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 열방성 액정 폴리에스터(Thermotropic liquid crystalline polymer, 이하 TLCP라고도 함)는 용융 상태에서 액정과 결정 성질을 동시에 나타내는 고분자로 높은 열 안정성과 기계적 특성, 내화학성과 같은 뛰어난 성능으로 엔지니어링 플라스틱으로써 다양한 분야에서 사용되고 있다. TLCP를 이루기 위해서는 분자쇄가 강직한 구조로 이루어져 있어야 하며 이러한 액정 고분자를 구성할 수 있는 반복단위를 메조겐이라 한다. 대표적인 메조겐 단위인 4-하이드록시벤조산으로만 이루어진 고분자의 경우 강직한 분자 구조로 인해 훌륭한 액정성을 가지지만, 융점이 매우 높아 가공성이 좋지 않다. 융점을 낮추기 위해 강직한 방향족 고리를 가지지만 꼬인 형태의 크랭크 구조인 6-하이드록시-2-나프토산을 도입하여 융점을 조절할 수 있는 연구가 밝혀졌다. 이 외에도 유연한 사슬 또는 치환기를 가지는 단량체, 지방족 단위 등을 도입함으로써 기존 TLCP의 높은 융점을 개선시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 사이클로헥세인디메탄올(Cyclohexanedimethanol, 이하 CHDM라고도 함)은 대표적인 폴리에스터 중 하나인 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)의 지방족 사슬을 치환족 단위로 대체하기 위해 쓰이는 단량체이다. 치환족 단위는 지방족에 비해 상대적으로 강직하기 때문에 더 나은 열 안정성과 높은 유리전이온도, 뛰어난 기계적 특성을 나타낼 수 있다. PET는 투명도가 높고 가벼우며 독성이 없기 때문에 생활용품, 장난감, 포장재, 음료병 등 주변에서 가장 널리 쓰이고 있는 고분자 중 하나이다. 하지만 에틸렌글리콜의 지방족 사슬로 인해 유리전이 온도가 낮아 뜨거운 물체가 닿았을 때 변형이 일어나는 단점이 있다. 이 지방족 사슬을 CHDM으로 대체함으로써 PET의 단점을 개선시킬 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 구현예는 유리전이온도가 높아 열적 특성이 우수하고 및/또는 기계적 물성이 우수한 열방성 액정 폴리에스터를 형성하기 위한 조성물을 제공하고자 한다.

[0007] 일 구현예는 상기 조성물을 이용하여 형성한 열방성 액정 폴리에스터를 포함하는 수지 조성물을 제공하고자 한다.

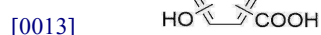
[0008] 일 구현예는 상기 열방성 액정 폴리에스터의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0009] 일 구현예는 상기 열방성 액정 폴리에스터를 포함하는 수지 조성물로부터 제조되는 성형품을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 일 구현예는 하기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물을 제공한다.

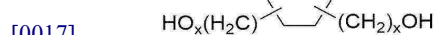
[0012] [화학식 1]



[0014] [화학식 2]



[0016] [화학식 3]



[0018] [화학식 4]



[0020] 상기 화학식 3에서, x는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고,

[0021] 상기 화학식 4에서, A는 N, O 및 S 중에서 선택되는 헤테로원자이다.

[0022] 다른 일 구현예는 하기 화학식 1로부터 유래된 단위, 하기 화학식 2로부터 유래된 단위, 하기 화학식 3으로부터 유래된 단위, 및 하기 화학식 4로부터 유래된 단위를 포함하는 열방성 액정 폴리에스터를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.

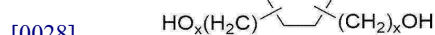
[0023] [화학식 1]



[0025] [화학식 2]



[0027] [화학식 3]



[0029] [화학식 4]



[0031] 상기 화학식 3에서, x는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고,

[0032] 상기 화학식 4에서, A는 N, O 및 S 중에서 선택되는 헤테로원자이다.

[0033] 다른 일 구현예는 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 열방성 액정 폴리에스터의 제조방법을 제공한다.

[0034] 다른 일 구현예는 상기 수지 조성물로부터 형성되는 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[0036] 본 개시는 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물, 이로부터 형성된 열방성 액정 폴리에스터를 포함하는 수지 조성물, 및 상기 열방성 액정 폴리에스터의 제조방법에 관한 것이다. 일 구현예에 따른 열방성 액정 폴리에스터는 액정성을 유지하는 동시에 가공성이 매우 뛰어나며 열적, 기계적 물성이 우수하다. 또한 일 구현예에 따른 열방성 액정 폴리에스터는 종래 열방성 액정 폴리에스터에 비해 피브릴화 현상이 효과적으로 억제되므로 표면의 거칠기 특성이 양호하며 가공 이후의 물성이 매우 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 실시예 및 비교예에서 제조한 TLCP의 결정 및 액정 형태 분석을 위해 편광 광학 현미경을 이용하여 다양한 온도(30 ℃, 250 ℃ 및 350 ℃)에서 관찰한 결과를 나타내는 도면이다.

도 2는 실시예 및 비교예에서 제조한 TLCP의 액체 질소에서의 극저온 파단면을 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰한 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

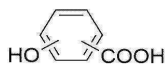
[0039] 본 명세서에 기재된 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으므로, 일 구현예에 따른 기술이 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0040] 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 일 예로써 조성의 함량이 10% 내지 80% 또는 20% 내지 50%으로 한정된 경우 10% 내지 50% 또는 50% 내지 80%의 수치범위도 본 명세서에 기재된 것으로 해석되어야 한다. 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0041] 이하 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, “약”은 명시된 값의 30%, 25%, 20%, 15%, 10% 또는 5% 이내의 값으로 고려될 수 있다.

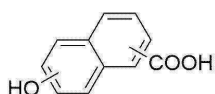
[0043] 일 구현예는 하기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물을 제공한다.

[0044] [화학식 1]



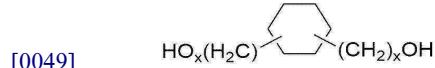
[0045]

[0046] [화학식 2]



[0047]

[0048] [화학식 3]



[0050] [화학식 4]



[0052] 상기 화학식 3에서, x는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고,

[0053] 상기 화학식 4에서, A는 N, O 및 S 중에서 선택되는 헤테로원자이다.

[0054] 일 실시예에 따른 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물은 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 열방성 액정 폴리에스터의 단량체로서 포함하며, 이로써 종래의 값비싼 단량체를 효과적으로 대체하여 기존의 피브릴화가 빠르게 일어나 가공성에 결함이 있는 열방성 액정 폴리에스터의 단점을 극복하고 높은 유리전이온도를 가지는 열적 특성이 우수한 열방성 액정 폴리에스터를 제조할 수 있도록 한다.

[0055] 상기 피브릴화는 액정 중합체 특유의 선형적이고 강한 분자 구조에 기인하여 발생하는 현상으로, 일 실시예에 따른 열방성 액정 폴리에스터는 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 단량체로 하여 유도된 단위를 포함함으로써 분자 구조가 적절하게 굴곡된 상태가 될 수 있고, 이에 의해 분자끼리의 마찰이 억제되어 피브릴화가 고도로 억제될 수 있다.

[0056] 일 실시예에서, 상기 x는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수, 1 내지 4의 정수, 1 내지 3의 정수, 2 또는 1일 수 있다.

[0057] 일 실시예에서 다른 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물은 각각 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물들을 폴리에스터 중합을 위한 단량체로 포함하는 것이라면 특별히 더 한정되는 것은 아니나, 예를 들면 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 4-하이드록시벤조산(4-Hydroxybenzoic acid, HBA)를 포함할 수 있고, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 6-하이드록시-2-나프토산(6-Hydroxy-2-naphthoic acid, HNA)을 포함할 수 있고, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 1,4-사이클로헥세인다이메탄올(1,4-Cyclohexanedimethanol, CHDM)을 포함할 수 있고, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 2,5-싸이오펜다이카복실산(2,5-Thiophenedicarboxylic acid, TDCA)을 포함할 수 있다. 다만, 이들은 구체적인 일 예시일 뿐이며, 각 화합물의 치환기(하이드록시기 및/또는 카복실기)의 치환 위치는 특별히 한정되지 않는다.

[0058] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물에 포함되는 싸이오펜다이카복실산(Thiophenedicarboxylic acid)의 두 카복실산이 이루는 각도는 148° 이므로, 아이소프탈릭산(120°)과 테레프탈릭산(180°) 사이의 성질을 나타낼 수 있어 메조겐으로 유용하게 사용될 수 있다.

[0059] 일 실시예에서, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 (예로서, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올)은 벌키(bulky)하여 입체장애가 크고, 강한 육각형 고리 구조를 가짐으로써 폴리에스터의 골격에 도입됨에 따라 강성을 증가시킬 수 있으며 음료병이나 포장재를 제조하는 공정 등에서 고온 안정성이 우수한 효과가 있을 수 있다.

[0060] 일 실시예에서, 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물의 총 몰수를 기준으로 할 때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 60 몰% 내지 90 몰%, 60 몰% 내지 85 몰%, 60 몰% 내지 80 몰%, 65 몰% 내지 85 몰%, 또는 70 몰% 내지 80 몰%로 포함될 수 있으나, 반드시 상기 범위에 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0061] 일 실시예에서, 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물의 총 몰수를 기준으로 할 때, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 5 몰% 내지 30 몰%, 10 몰% 내지 30 몰%, 12 몰% 내지 28 몰%, 또는 15 몰% 내지 25 몰%로 포함될 수 있으나, 반드시 상기 범위에 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0062] 일 실시예에서, 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물의 총 몰수를 기준으로 할 때, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 0.5 몰% 내지 20 몰%, 0.5 몰% 내지 15 몰%, 1 몰% 내지 15 몰%, 또는 2.5 몰% 내지 10 몰%로 포함될 수 있으나, 반드시 상기 범위에 한정하고자 하는 것은 아니다.

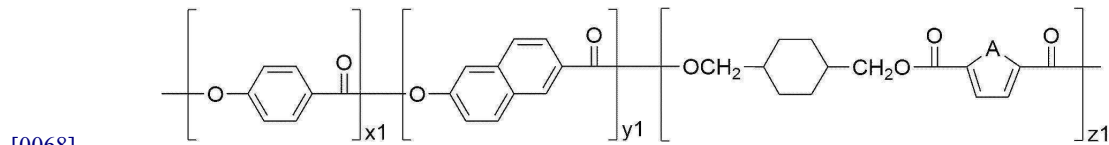
[0063] 일 실시예에서, 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물의 총 몰수를 기준으로 할 때, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 0.5 몰% 내지 20 몰%, 0.5 몰% 내지 15 몰%, 1 몰% 내지 15 몰%, 또는 2.5 몰% 내지 10 몰%로 포함될 수 있으나, 반드시 상기 범위에 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0064] 일 실시예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 화학식 2로 표시되는 화합물의 몰비는 2:1 내지 10:1, 2:1 내지 8:1, 2:1 내지 6:1, 또는 3:1 내지 6:1일 수 있다. 다만, 반드시 상기 범위에 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0065] 일 실시예에서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰비 및/또는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 4로 표시되는 화합물의 몰비는 15:1 내지 1:1, 13:1 내지 1:1, 13:1 내지 1.2:1, 10:1 내지 1:1, 10:1 내지 1.2:1, 또는 1:1.5 내지 1:9일 수 있다. 다만, 반드시 상기 범위에 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0066] 일 실시예에서 다른 상기 열방성 액정 폴리에스터는 예를 들면 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0067] [화학식 5]



[0069] 상기 화학식 5에서, $x_1 + y_1 + z_1 = 1$ 일 때, x_1 은 0.6 내지 0.9, 0.65 내지 0.85, 0.7 내지 0.8 또는 0.72 내지 0.78일 수 있고; y_1 은 0.05 내지 0.3, 0.08 내지 0.3, 0.1 내지 0.3 또는 0.1 내지 0.25일 수 있고; z_1 은 0.005 내지 0.2, 0.005 내지 0.15, 0.01 내지 0.2, 0.01 내지 0.15 또는 0.01 내지 0.1일 수 있다.

[0070] 일 실시예에서 상기 화학식 5로 표시되는 고분자는 랜덤 고분자일 수 있으며, 따라서 상기 반복단위를 무작위로 배열될 수 있다.

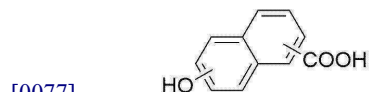
[0071] 일 실시예에 따른 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물을 이용하여 형성된 열방성 액정 폴리에스터는 높은 유리전이 온도를 가지므로 용점 이하의 온도에서 열적 특징이 매우 우수할 수 있다. 또한 종래 열방성 액정 폴리에스터에 비해 최대 중량 손실 온도의 저하가 크지 않아 성형시의 성형품 변형 내지 기계적 물성 저하 등의 문제가 발생하지 않을 수 있다. 또한, 일 실시예에 따른 열방성 액정 폴리에스터는 폭 넓은 온도 범위에서 저장 탄성률의 현저한 저하가 억제되므로 형태 안정성이 매우 우수할 수 있다. 따라서 일 실시예에 따른 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물을 이용하여 합리적인 가격으로도 액정성이 유지되고 피브릴화 속도가 감소하여 가공성이 우수한 열방성 액정 폴리에스터를 제조할 수 있다.

[0073] 다른 일 구현예는 하기 화학식 1로부터 유래된 단위, 하기 화학식 2로부터 유래된 단위, 하기 화학식 3으로부터 유래된 단위, 및 하기 화학식 4로부터 유래된 단위를 포함하는 열방성 액정 폴리에스터를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.

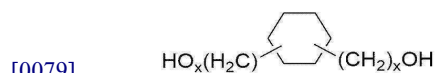
[0074] [화학식 1]



[0076] [화학식 2]



[0078] [화학식 3]



[0080] [화학식 4]



[0082] 상기 화학식 3에서, x는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고,

[0083] 상기 화학식 4에서, A는 N, O 및 S 중에서 선택되는 헤테로원자이다.

[0084] 일 실시예에서, 상기 열방성 액정 폴리에스터를 포함하는 수지 조성물은, 일 실시예에 따른 상기 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물을 이용하여 형성된 열방성 액정 폴리에스터를 포함하는 수지 조성물로서, 상기 열방성 액정 폴리에스터는 상기 화학식 1 내지 화학식 4로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0085] 일 실시예에서, 상기 x는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수, 1 내지 4의 정수, 1 내지 3의 정수, 2 또는 1일 수 있다.

[0086] 일 실시예에서 다른 열방성 액정 폴리에스터 형성용 조성물은 각각 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물들을 폴리에스터 중합을 위한 단량체로 포함하는 것이라면 특별히 더 한정되는 것은 아니나, 예를 들면 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 4-하이드록시벤조산(4-Hydroxybenzoic acid, HBA)를 포함할 수 있고, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 6-하이드록시-2-나프토산(6-Hydroxy-2-naphthoic acid, HNA)을 포함할 수 있고, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 1,4-사이클로헥세인다이메탄올(1,4-Cyclohexanedimethanol, CHDM)을 포함할 수 있고, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 2,5-싸이오펜다이카복실산(2,5-Thiophenedicarboxylic acid, TDCA)을 포함할 수 있다. 다만, 이들은 구체적인 일 예시일 뿐이며, 각 화합물의 치환기(하이드록시기 및/또는 카복실기)의 치환 위치는 특별히 한정되지 않는다.

[0087] 일 실시예에서, 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위의 총 몰수를 기준으로 할 때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위는 60 몰% 내지 90 몰%, 60 몰% 내지 85 몰%, 60 몰% 내지 80 몰%, 65 몰% 내지 85 몰%, 또는 70 몰% 내지 80 몰%로 포함될 수 있으나, 반드시 상기 범위에 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0088] 일 실시예에서, 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위의 총 몰수를 기준으로 할 때, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위는 5 몰% 내지 30 몰%, 10 몰% 내지 30 몰%, 12 몰% 내지 28 몰%, 또는 15 몰% 내지 25 몰%로 포함될 수 있으나, 반드시 상기 범위에 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0089] 일 실시예에서, 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위의 총 몰수를 기준으로 할 때, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위는 0.5 몰% 내지 20 몰%, 0.5 몰% 내지 15 몰%, 1 몰% 내지 15 몰%, 또는 2.5 몰% 내지 10 몰%로 포함될 수 있으나, 반드시 상기 범위에 한정하고자 하는 것은 아니다.

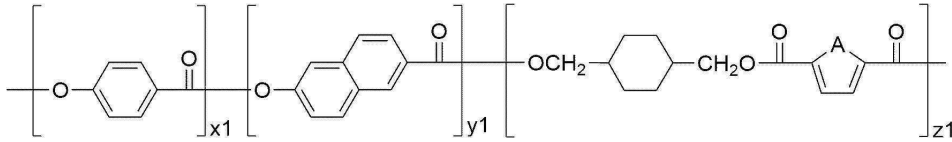
[0090] 일 실시예에서, 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위의 총 몰수를 기준으로 할 때, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위는 0.5 몰% 내지 20 몰%, 0.5 몰% 내지 15 몰%, 1 몰% 내지 15 몰%, 또는 2.5 몰% 내지 10 몰%로 포함될 수 있으나, 반드시 상기 범위에 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0091] 일 실시예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위와 화학식 2로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위의 몰비는 2:1 내지 10:1, 2:1 내지 8:1, 2:1 내지 6:1, 또는 3:1 내지 6:1일 수 있다. 다만, 반드시 상기 범위에 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0092] 일 실시예에서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위와 화학식 3으로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위의 몰비 및/또는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위와 화학식 4로 표시되는 화합물로부터 유래된 단위의 몰비는 15:1 내지 1:1, 13:1 내지 1:1, 13:1 내지 1.2:1, 10:1 내지 1:1, 10:1 내지 1.2:1, 또는 1:1.5 내지 1:9일 수 있다. 다만, 반드시 상기 범위에 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0093] 일 실시예에 따른 상기 열방성 액정 폴리에스터는 예를 들면 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0094] [화학식 5]



[0095]

[0096] 상기 화학식 5에서, $x_1+y_1+z_1=1$ 일 때, x_1 은 0.6 내지 0.9, 0.65 내지 0.85, 0.7 내지 0.8 또는 0.72 내지 0.78 일 수 있고; y_1 은 0.05 내지 0.3, 0.08 내지 0.3, 0.1 내지 0.3 또는 0.1 내지 0.25일 수 있고; z_1 은 0.005 내지 0.2, 0.005 내지 0.15, 0.01 내지 0.2, 0.01 내지 0.15 또는 0.01 내지 0.1일 수 있다.

[0097] 일 실시예에서 상기 화학식 5로 표시되는 고분자는 랜덤 고분자일 수 있으며, 따라서 상기 반복단위는 무작위로 배열될 수 있다.

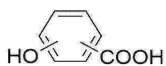
[0098] 일 실시예에 따른 열방성 액정 폴리에스터는 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 이용하여 측정된 유리전이온도가 81 °C 이상, 90 °C 이하, 81 °C 내지 90 °C, 81 °C 내지 88 °C, 81 °C 내지 87 °C, 또는 81.2 °C 내지 86.5 °C일 수 있다. 일 실시예에 따른 열방성 액정 폴리에스터는 유리전이온도가 높아 융점 이하에서의 열적 특성이 우수할 수 있다

[0099] 일 실시예에 따른 열방성 액정 폴리에스터는 시차 주사 열량계를 이용하여 측정된 용융온도가 250 °C 내지 350 °C, 280 °C 내지 330 °C, 290 °C 내지 320 °C, 또는 290 °C 내지 310 °C일 수 있다.

[0100] 일 실시예에 따른 열방성 액정 폴리에스터는 열 중량 분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA)에 의해 측정되는 열 분해 개시 온도가 300 °C 내지 600 °C, 300 °C 내지 550 °C, 300 °C 내지 500 °C, 300 °C 내지 450 °C, 300 °C 내지 400 °C, 또는 350 °C 내지 400 °C일 수 있다. 일 실시예에 따른 열방성 액정 폴리에스터는 상기 화학식 3 및 화학식 4로 표시되는 단위체가 -ABABAB- 형태로 중합되어 반복단위를 형성함으로써, 350 °C 내지 500 °C 또는 350 °C 내지 450 °C에서 열 분해 개시 온도가 관찰될 수 있고, 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위에 의해 500 °C 내지 600 °C, 500 °C 내지 550 °C, 또는 500 °C 내지 530 °C에서 열 분해 개시 온도가 관찰될 수 있다.

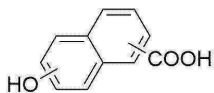
[0102] 다른 일 구현예는 하기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 열방성 액정 폴리에스터의 제조방법을 제공한다.

[0103] [화학식 1]



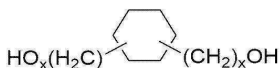
[0104]

[0105] [화학식 2]



[0106]

[0107] [화학식 3]



[0108]

[0109] [화학식 4]



[0110]

[0111] 상기 화학식 3에서, x는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고,

[0112] 상기 화학식 4에서, A는 N, O 및 S 중에서 선택되는 헤테로원자이다.

[0113] 이때, 상기 화학식 1 내지 화학식 4 및 열방성 액정 폴리에스터에 관해서는 전술한 열방성 액정 폴리에스터 형

성용 조성물 및/또는 열방성 액정 폴리에스터는 포함하는 수지 조성물에 관한 내용을 동일하게 적용하는 데에 제한이 없다.

[0114] 일 실시예에 따른 열방성 액정 폴리에스터의 제조방법은 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 단량체로서 첨가하여 반응시키는 것에 특징이 있으며, 이를 통해 제조된 열방성 액정 폴리에스터는 다양한 온도 범위에서 저장탄성률이 높아 기계적 특성이 우수할 수 있고, 용점 이하의 온도에서 유리전이온도가 높아 열적 특성이 우수하므로 가공성이 우수할 수 있으며, 용점 이상의 온도에서 점도가 현저히 낮으므로 더욱 용이한 가공이 가능할 수 있다. 또한, 상기 제조방법을 통해 제조된 열방성 액정 폴리에스터는 액정성 및 결정성이 유지될 뿐만 아니라 피브릴이 덜 발달되어 표면의 거칠기 특성이 매우 양호하고, 표면의 평활도, 내마모성, 흡습성 및 소취성 등이 현저히 향상될 수 있다.

[0116] 다른 일 구현예는 일 실시예에 따른 열방성 액정 폴리에스터를 포함하는 수지 조성물로부터 형성된 성형품을 제공한다.

[0117] 일 실시예에 따른 상기 성형품은 표면의 거칠기 특성이 매우 양호하고, 표면의 평활도, 내마모성, 흡습성, 및 소취성 등이 현저히 향상된 열방성 액정 폴리에스터를 통해 형성됨으로써, 세척이나 다른 부재와의 결합 등이 요구되는 성형품으로 유용하게 활용될 수 있다.

[0118] 일 실시예에서, 상기 성형품의 성형법으로는 예를 들어 용융 성형법이 바람직하고, 그 일 예로는 사출 성형법, T 다이법, 또는 인플레이션법 등의 압출 성형법, 압축 성형법, 블로우 성형법, 진공 성형법 및 프레스 성형 등을 들 수 있다. 다만, 반드시 이에 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0119] 일 실시예에 따른 성형품의 일 예로는 전기 부품, 전자 부품, 및 광학 부품 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, IMM, DDR, CPU 소켓, S/O, DIMM, 보드 투 보드 커넥터, FPC 커넥터, 및 카드 커넥터 등의 커넥터, 소켓, 릴레이 케이스, 릴레이 베이스, 릴레이 스프링, 및 릴레이 아마추어 등의 릴레이 부품, 광 픽업 보빈, 및 트랜스 보빈 등의 코일 보빈, 발전자, 프린트 배선판, 회로 기판, 반도체 패키지, 컴퓨터 관련 부품, 카메라 경통, 광학 센서 케이싱, 컴팩트 카메라 모듈 케이싱 (패키지, 경통), 프로젝터 광학 엔진 구성 부재, IC 트레이, 및 웨이퍼 캐리어 등의 반도체 제조 프로세스 관련 부품; VTR, 텔레비전, 아이론, 에어컨, 스테레오, 청소기, 냉장고, 밥솥, 및 조명 기구 등의 가정 전기 제품 부품; 램프 리플렉터, LED 리플렉터, 및 램프 홀더 등의 조명 기구 부품; 컴팩트 디스크, 레이저 디스크 (등록상표), 및 스피커 등의 음향 제품 부품; 광 케이블용 패들, 전화기 부품, 팩시밀리 부품, 및 모뎀 등의 통신 기기 부품 등을 들 수 있지만 이는 비한정적인 일 예일뿐 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0121] 이하, 실시예 및 실험예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 다만, 후술하는 실시예 및 실험예는 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 명세서에 기재된 기술이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0123] 실험 방법

[0124] 1. 유리전이온도와 용융온도

[0125] 유리전이온도와 용융온도는 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC 6000, PerkinElmer)를 이용하여 350 °C에서 용융시킨 시료를 10 °C/분의 감온 속도로 냉각시킨 시료들을 10 °C/분의 승온 속도로 가열할 때 관찰되는 전이온도로부터 측정하였다.

[0127] 2. 열분해 온도

[0128] 열분해 온도는 열중량 분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA 4000, PerkinElmer)를 통해 측정하였다. 최대 중량 손실이 나타나는 DTG의 피크점을 통해 열분해 온도를 확인하였다. 열중량 분석은 질소 분위기 하에서 수행하였으며, 30 °C에서 800 °C까지 10 °C/분의 승온 속도로 가열하며 무게 감량을 측정하였다.

[0130] 3. 모폴로지 분석

[0131] 결정 형태 분석은 편광 광학 현미경(Polarized Optical Microscope, POM, S38, Microscopes INC.) 장비를 이용하여 하였다. 상온에서부터 350 ℃까지 가열하면서 30 ℃, 250 ℃, 350 ℃에서 액정의 전이와 결정 형태를 측정하였다. 또한 액체질소에서의 극저온 파단면은 주사 전자 현미경(SEM: Scanning Electron Microscope, CLARA, TESCAN)으로 관찰되었다. 파단면을 백금으로 코팅한 후 인가 전압 5 keV, 배율 5000배의 조건으로 측정하였다.

[0133] <실시예 1 내지 실시예 4>

[0134] 4-하이드록시벤조산(4-Hydroxybenzoic acid), 6-하이드록시-2-나프토산(6-Hydroxy-2-naphthoic acid), 1,4-사이클로헥세인다이메탄올(1,4-Cyclohexanedimethanol) 및 2,5-싸이오펜다이카복실산(2,5-Thiophenedicarboxylic acid)을 하기 표 1과 같은 몰비로 하여 무수아세트산과 함께 반응기에 한번에 넣고 160 ℃에서 2시간 동안 교반시켜 알코올기의 아세틸화 반응이 일어나도록 하였다. 이후 180 ℃로 온도를 승온시켜 추가로 2시간 교반시키고, 200 ℃, 220 ℃, 260 ℃, 340 ℃에서 각각 1시간 교반시켰다. 이후 진공을 가하여 열방성 액정 폴리에스터(TLCP)를 합성하였다. 얻어진 합성물을 실험에 사용하기 위하여 사출 공정을 통해 샘플을 제조하였다.

[0136] <비교예 1>

[0137] 4-하이드록시벤조산(4-Hydroxybenzoic acid) 및 6-하이드록시-2-나프토산(6-Hydroxy-2-naphthoic acid)을 하기 표 1과 같은 몰비로 하여 상기 실시예 1 내지 실시예 4와 동일한 방법을 통해 열방성 액정 폴리에스터(TLCP)를 합성하였다.

표 1

	4-하이드록시벤조산	6-하이드록시-2-나프토산	1,4-사이클로헥세인다이메탄올	2,5-싸이오펜다이카복실산
실시예 1	75	22.5	2.5	2.5
실시예 2	75	20	5	5
실시예 3	75	17.5	7.5	7.5
실시예 4	75	15	10	10
비교예 1	75	25	0	0

[0141] <실험예 1> 유리전이온도, 용융온도 및 최대 중량 손실 온도 분석

[0142] 상기 <실험 방법> 1 및 2에 따라 비교예 및 실시예에서 제조한 TLCP의 유리전이온도, 용융온도 및 최대 중량 손실 온도를 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 하기 표 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 4의 TLCP의 유리전이온도는 모두 약 81 ℃ 이상이고, 특히 실시예 1 내지 실시예 3의 TLCP의 유리전이온도는 약 84 ℃ 이상으로 비교예 1의 TLCP에 비해 높았다. 따라서 실시예에 따른 TLCP가 용점 이하에서의 열적 특성이 매우 우수함을 알 수 있다.

[0143] 또한 실시예 1 내지 실시예 4의 TLCP는 비교예 1에 비해 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 및 2,5-싸이오펜다이카복실산의 중합단위를 더 포함함에 따라 약 350 ℃ 내지 450 ℃ 부근에서 상기 중합단위가 먼저 분해되어 피크가 관찰되었다.

표 2

	유리전이온도 (℃)	용융온도 (℃)	최대 중량 손실 온도 (℃)		
실시예 1	84.4	298.2	-	404.1	512.9
실시예 2	85.5	305.7	374.6	422.7	509.4

실시예 3	86.5	297.7	385.4	420.5	506.1
실시예 4	81.2	309.5	385.8	420.0	506.9
비교예 1	80.9	289.5	-	-	518.9

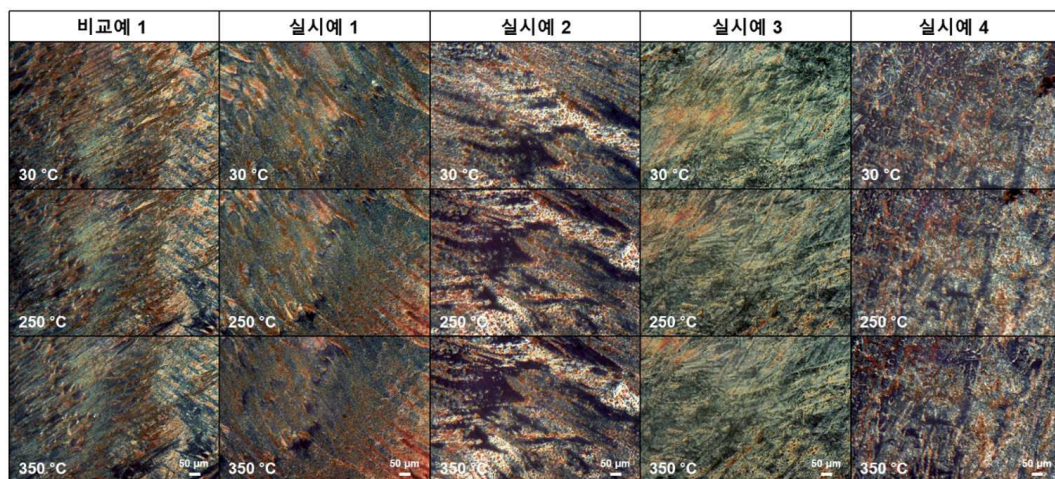
[0147] <실험예 2> 모폴로지 분석

[0148] 상기 <실험 방법> 3에 따라 비교예 및 실시예에서 제조한 TLCP의 온도에 따른 결정형 및 극저온에서의 파단을 분석하여 그 결과를 각각 도 1 및 도 2에 나타내었다. 도 1에서 보는 바와 같이, 비교예 1의 TLCP뿐만 아니라 실시예 1 내지 실시예 4의 TLCP는 모두 용점 이상에서도 등방성으로의 전이가 보이지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 2에서 보는 바와 같이, 비교예 1의 TLCP는 매우 조밀한 피브릴과 연성의 파단면을 보였으며, 이와 비교할 때 실시예 1 내지 실시예 4의 TLCP는 상대적으로 피브릴이 덜 발달되고 취성의 파단면이 형성되었다.

[0150] 이상, 일 구현예를 실시예 및 실험예를 통해 상세히 설명하였으나, 일 구현예의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것이 아니며, 첨부된 특허 청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2

