



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0139362
(43) 공개일자 2024년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/44 (2006.01) C08G 63/06 (2006.01)
C09K 19/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 69/44 (2013.01)
C08G 63/065 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0033278
(22) 출원일자 2023년03월14일
심사청구일자 2023년03월14일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
정영규
대전광역시 유성구 온천로 45, 알파동 2329호
송영기
대전광역시 동구 동구청로 35 (대성동, 은어송마
을2단지 코오롱하늘채), 207동 1801호
(74) 대리인
특허법인 플러스

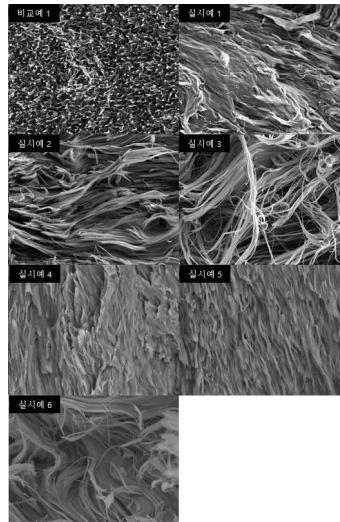
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 열방성 액정 폴리에스터-아미드의 합성 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 대표적인 메조겐 단위인 4-하이드록시벤조산과 6-하이드록시-2-나프토산으로부터 유도되는 반복 단위를 가지면서 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)과 테레프탈산(또는 이소프탈산 또는 프탈산)으로부터 유래되는 반복되는 반복 단위를 갖는 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체로서 내열성 및 저장탄성률이 우수하면서 동시에 유전상수 또한 낮은 열방성 액정 폴리에스터-아미드를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 19/3809 (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	70/100
과제수행기관명	(주)삼환티에프
연구기간	2020.04.01 ~ 2024.12.31

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	30/100
과제수행기관명	세양폴리머주식회사
연구기간	2020.05.01 ~ 2023.12.31

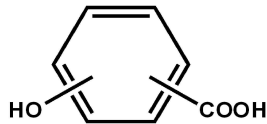
명세서

청구범위

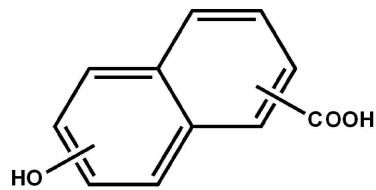
청구항 1

하기 화학식 1로부터 유래된 반복단위 몰%는 60 내지 85몰%, 하기 화학식 2로부터 유래된 반복단위 몰%는 10 내지 30몰%, 하기 화학식 3 및 화학식 4으로부터 유래된 반복단위 몰%는 총합 1 내지 10 몰%를 포함하여 제조된 것인, 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체.

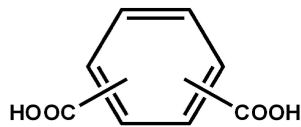
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



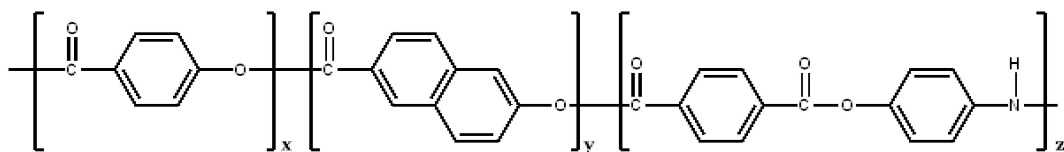
R_1 은 $(NHCO)CH_3$ 또는 NH_2 이다.

청구항 2

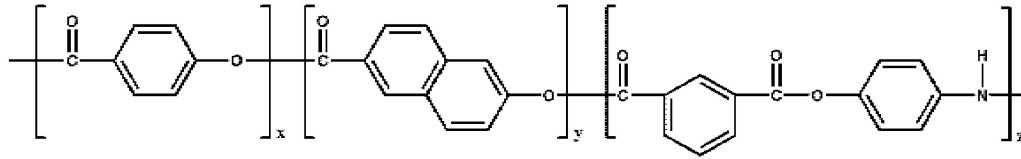
제1항에 있어서,

상기 방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체는 하기 화학식 5 또는 6인 화합물인 것인, 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체.

[화학식 5]



[화학식 6]



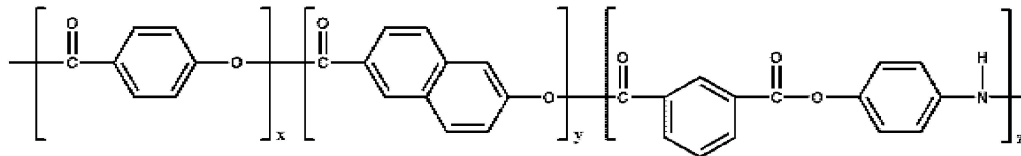
상기 화학식 5 또는 6의 x , y 및 z 의 값은 몰%를 나타내며, x , y 및 z 의 총 합이 100일 때, x 는 60 내지 85, y 는 10 내지 30 및 z 는 1 내지 10이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체는 하기 화학식 6인 화합물인 것인, 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체.

[화학식 6]



상기 화학식 5 또는 6의 x , y 및 z 의 값은 몰%를 나타내며, x , y 및 z 의 총 합이 1일 때, x 는 0.6 내지 0.85, y 는 0.1 내지 0.3 및 z 는 0.01 내지 0.1 이다.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 화학식 5 또는 6의 x , y 및 z 의 값은 몰%를 나타내며, x , y 및 z 의 총 합이 100일 때, x 는 70 내지 80, y 는 17 내지 27 및 z 는 2 내지 8인 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체의 결정화 온도가 200 °C 이상인 것인, 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체의 유리전이 온도가 80 °C 이상인 것인, 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체의 용점이 230 ℃ 이상인 것인, 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체의 열분해 개시온도가 350 내지 600 ℃ 인 것인, 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체.

청구항 9

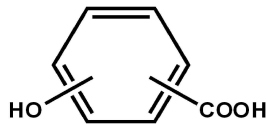
제1항에 있어서,

상기 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체는 유전상수 값이 1 kHz 이상에서 4.0 이하인 것인, 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체.

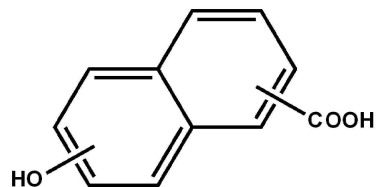
청구항 10

하기 화학식 1 내지 4 및 무수초산을 포함하는 조성물을 반응기에 투입하는 단계; 상기 조성물을 불활성 기체 분위기 하에서 100 ℃ 내지 400 ℃에서 교반시켜 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 것인 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체 제조방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



R₁은 (NHCO)CH₃ 또는 NH₂ 이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 우수한 내열성, 우수한 탄성률 및 낮은 유전상수를 갖는 열방성 액정 폴리에스터-아미드의 합성에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열방성 액정 폴리머(thermotropic liquid crystalline polymer, 이하 TLCP라 함)는 용융상태에서 액정성을 보이는 고분자로, 높은 열안정성과 내화학성, 우수한 기계적 물성으로 인해 엔지니어링 플라스틱으로써 다양한 분야에서 사용되고 있다. TLCP가 액정성 성질을 띄기 위해서는 강직한 구조를 지녀야 하며, 동시에 용점이 어느 정도 낮아야 하므로 TLCP를 합성하기 위해서는 사용할 단량체를 고려할 필요가 있다. 예를 들어, 현재 산업적으로 널리 사용되는 Vectra는 TLCP의 한 종류로써, 4-하이드록시벤조산과 6-하이드록시-2-나프토산으로 제조된다.

[0003] 6-하이드록시-2-나프토산은 크랭크축으로 작용하여 용점을 낮출 수 있는 효과가 있음을 연구를 통해 밝혀졌다. 이외에도 치환기나 굽힘구조를 가지고 있는 단량체 등을 도입함으로써 TLCP의 물성과 용점을 조절하는 연구가 진행되고 있다. 아미드 결합은 수소결합을 하는 대표적인 결합 중 하나로 수소결합의 세기가 강하기 때문에 고분자 주쇄에 도입되면 높은 내열성과 기계적 강도를 지니게 되는 장점이 있다. 이러한 특성을 활용한 방향족 폴리아미드가 아라미드(Aramid)로 산업 및 보호용 소재로 많이 활용되고 있다. 그러나 고분자 사슬사이의 강한 수소결합으로 인해 용점이 크게 증가하여 가공이 쉽지 않은 단점이 있으므로, 본 발명의 발명자들은 TLCP에 아미드 기를 도입함과 동시에 용점이 낮은 폴리에스터-아미드를 합성하고자 하였고, TLCP의 액정성을 유지하면서 기계적 물성을 증가시키기 위해 TLCP 사슬에 방향족 아미드기를 도입하기 위해 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)과 테레프탈산(이소프탈산 또는 프탈산)을 사용하였다. 아세틸아미노페놀은 방향족 아미드 화합물 중 하나로, 해열진통제로 널리 쓰이는 잘 알려진 화합물 중 하나이다. 단량체 가격이 비싼 6-하이드록시-2-나프토산의 비율을 줄이고 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)와 테레프탈산(또는 이소프탈산 또는 프탈산)의 비율을 높여 단가를 낮춤과 동시에 아미드기를 도입하여 기계적 물성이 개선되고 적절한 용점으로 가공할 수 있는 폴리에스터-아미드의 중합법을 확인하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

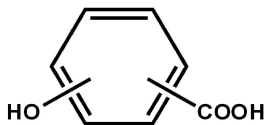
[0004] 본 발명은 아미드 기의 도입으로 인해 생기는 높은 용점을 개선하여 가공성을 향상시키고 동시에 TLCP의 기계적 물성을 강화시키며, 가격이 비싼 단량체인 6-하이드록시-2-나프토산의 비율을 줄여 합리적인 단가를 가진 폴리에스터-아미드를 합성하기 위한 것으로, 새로운 단량체를 도입하여 해당 목표를 충족하는 새로운 TLCP의 합성방법을 제공하고자 한다.

[0005] 또한 본 발명의 목적은 넓은 범위의 용점을 가지며 높은 유리전이온도를 가지는 TLCP를 제공하고자 한다.

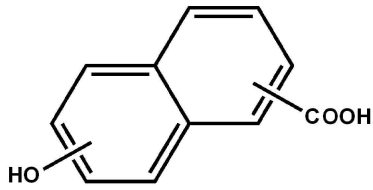
과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 하기 화학식 1로부터 유래된 반복단위 몰%는 60 내지 85몰%, 하기 화학식 2로부터 유래된 반복단위 몰%는 10 내지 30몰%, 하기 화학식 3 및 화학식 4으로부터 유래된 반복단위 몰%는 총합 1 내지 10 몰%를 포함하여 제조된 것인, 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체를 제공한다.

[0007] [화학식 1]

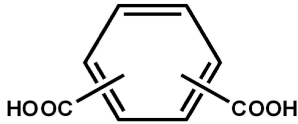


[0009] [화학식 2]



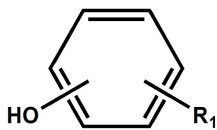
[0010]

[0011] [화학식 3]



[0012]

[0013] [화학식 4]

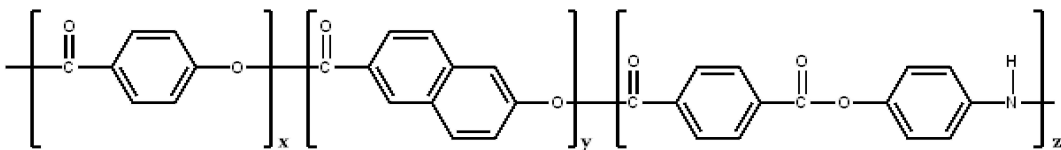


[0014]

[0015] R₁은 (NHCO)CH₃ 또는 NH₂ 이다.

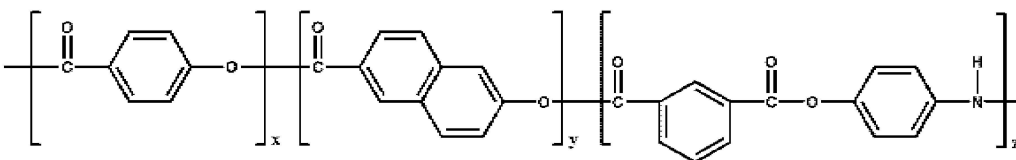
[0016] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체는 하기 화학식 5 또는 6인 화합물인 것일 수 있다.

[0017] [화학식 5]



[0018]

[0019] [화학식 6]

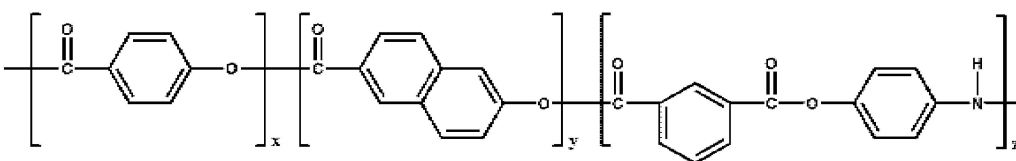


[0020]

[0021] 상기 화학식 5 또는 6의 x, y 및 z의 값은 몰%를 나타내며, x, y 및 z의 총 합이 100일 때, x는 60 내지 85, y는 10 내지 30 및 z는 1 내지 10일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체는 하기 화학식 6인 화합물인 것일 수 있다.

[0023] [화학식 6]



[0024]

[0025] 상기 화학식 5 또는 6의 x, y 및 z의 값은 몰%를 나타내며, x, y 및 z의 총 합이 100일 때, x는 60 내지 85, y는 10 내지 30 및 z는 1 내지 10일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 화학식 5 또는 6의 x, y 및 z의 값은 몰%를 나타내며, x, y 및 z의 총 합이

100일 때, x는 70 내지 80, y는 17 내지 27 및 z는 2 내지 8일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체의 결정화 온도가 200 °C 이상인 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체의 유리전이 온도가 80 °C 이상인 것일 수 있다.

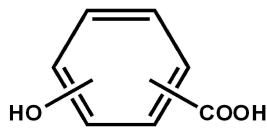
[0029] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체의 용점이 230 °C 이상인 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체의 열분해 개시온도가 350 내지 600 °C 인 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체는 유전상수 값이 1 kHz 이상에서 4.0 이하인 것일 수 있다.

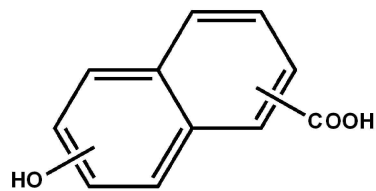
[0032] 본 발명의 일 양태에 따라, 하기 화학식 1 내지 4 및 무수초산을 포함하는 조성물을 반응기에 투입하는 단계; 상기 조성물을 불활성 기체 분위기 하에서 100 °C 내지 400 °C에서 교반시켜 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 것인 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체 제조방법을 제공할 수 있다.

[0033] [화학식 1]



[0034]

[0035] [화학식 2]



[0036]

[0037] [화학식 3]



[0038]

[0039] [화학식 4]



[0040]

[0041] R₁은 (NHCO)CH₃ 또는 NH₂ 이다.

발명의 효과

[0042] 본 발명은 일련의 새로운 TLCP 및 이의 합성 방법을 제공하는 것으로, 아미드기를 도입할 경우 융점이 높아 가공이 힘들다는 단점을 극복함으로써 적절한 융점을 가져 가공성을 향상시킴과 동시에 아미드기로 인한 기계적 물성이 크게 향상시킨 효과가 있다. 특히, 기계적 물성 향상뿐만 아니라 낮은 유전상수를 나타내는 장점 또한 있다.

[0043] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 최대 중량 손실 온도가 종래의 TLCP 대비 크게 저하되지 않아 성형 시

변형 내지는 기계적 물성의 저하 등의 문제가 발생하지 않는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP의 극저온 파단면을 나타낸 것이다.

도 2는 편광현미경(Polarized Optical Microscope, POM)으로 관찰한 본 발명의 일 양태에 따른 용융된 TLCP의 액정 형태를 나타낸 것이다.

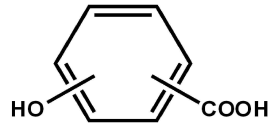
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하 본 발명에 따른 일련의 TLCP 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

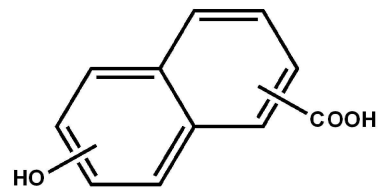
이때 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 몰%일 수 있다. 또한 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

본 발명은 일련의 TLCP를 용융 중합을 통해 제조함으로써, 기계적 물성이 크게 향상되고 낮은 유전상수와 유전손실계수를 가지는 TLCP의 제조방법을 제공한다. 이 때, 상기 언급한 바와 같이, 이하에서 TLCP는 열방성 액정 폴리에스테르를 의미하며, 다른 구체적인 언급이 없는 한 본 발명의 열방성 액정 폴리에스터-아미드 혹은 폴리에스터-아미드를 포함하는 개념일 수 있다. 본 발명을 구체적으로 설명하면 다음과 같다. 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 4-하이드록시벤조산에서 유래되는 반복단위, 6-하이드록시-2-나프토산에서 유래되는 반복단위, 테레프탈산(또는 이소프탈산 또는 프탈산)과 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)에서 유래되는 반복단위를 포함하는 것으로서, 상기 TLCP는 하기 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4로 유래되는 반복 단위 중에서 선택되는 어느 둘 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



R_1 은 $(NHCO)CH_3$ 또는 NH_2 이다.

[0057] 본 발명의 일 양태에 있어서, 상기 화학식 1, 화학식 2로부터 유래되는 반복 단위는 소정의 방향족 하이드록시 카르복실산에서 유래되는 반복 단위로서, 4-하이드록시벤조산에서 유래되는 반복 단위, 또는 6-하이드록시-2-나프토산에서 유래되는 반복 단위인 것이 보다 바람직하지만 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 또한, 상기 화학식 3과 화학식 4로부터 유래되는 반복 단위는 방향족 고리 사이에 아미드기 및 에스터기를 포함하는 반복 단위로서, 방향족 고리가 1,2-위치, 1,3-위치, 및 1,4-위치로 다양하게 연결되어 있을 수 있다.

[0059] 상기 화학식 4는 아세틸아미노페놀 또는 아미노페놀일 수 있으며, 구체적으로 상기 아세틸아미노페놀은 1,2-아세틸아미노페놀, 1,3-아세틸아미노페놀, 1,4-아세틸아미노페놀 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 상기 아미노페놀은 1,2-아미노페놀, 1,3-아미노페놀 및 1,4-아미노페놀 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 반드시 제한되는 것은 아니다.

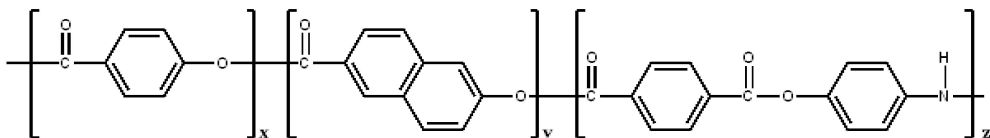
[0060] 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP가 상기 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4로부터 유래되는 반복 단위를 모두 포함하는 경우, 상기 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3과 화학식 4로부터 유래되는 반복 단위의 함량의 합계를 100 몰%로 했을 때, 상기 화학식 1로부터 유래되는 반복단위의 함량은 하한으로는 30 몰% 이상, 40몰% 이상, 50몰% 이상, 60몰% 이상, 70몰% 이상, 상한으로는 95몰% 이하, 90몰% 이하, 85몰% 이하, 80몰% 이하일 수 있으며 구체적으로는 60 내지 85 몰%, 구체적으로 65 내지 85몰%, 구체적으로 70 내지 85몰%, 구체적으로 70 내지 80 몰%일 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0061] 상기 화학식 2로부터 유래되는 반복단위의 함량은 하한으로 5 몰% 이상, 10몰% 이상, 15몰% 이상, 상한으로 40몰% 이하, 30몰% 이하, 27몰% 이하일 수 있으며, 구체적으로 10 내지 30 몰%, 구체적으로 15 내지 30몰%, 구체적으로 15 내지 27몰%, 구체적으로 15 내지 23몰%일 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0062] 상기 화학식 3 및 화학식 4으로부터 유래된 반복단위 몰%는 하한은 총합 1 몰% 이상, 2몰% 이상, 상한은 총합 10 몰% 이하, 7몰% 이하일 수 있으며, 구체적으로 총합 1 내지 10몰%, 구체적으로 2 내지 8몰%일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

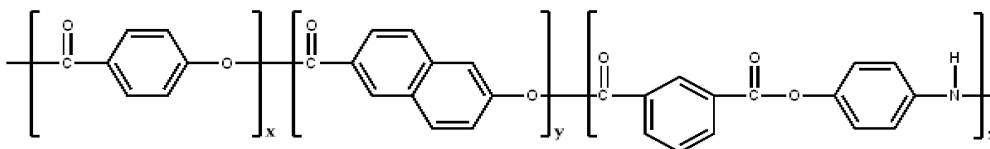
[0063] 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 4-하이드록시벤조산으로부터 유래되는 반복 단위, 6-하이드록시-2-나프토산으로부터 유래되는 반복 단위, 및 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)과 테레프탈산(또는 이소프탈산 또는 프탈산)으로부터 유래되는 반복 단위를 포함하는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 p-하이드록시벤조산으로부터 유래되는 반복 단위, 6-하이드록시-2-나프토산으로부터 유래되는 반복 단위, 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)과 테레프탈산(또는 이소프탈산 또는 프탈산)으로부터 유래되는 반복 단위로 이루어진 공중합체 일 수 있지만 반드시 이에 한정하는 것은 아니다. 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 앞서 언급한 바와 같이 상술한 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3과 화학식 4를 함유할 수 있고, 이때 TLCP는 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시할 수 있다.

[0064] [화학식 5]



[0065]

[0066] [화학식 6]



[0067]

[0068] 상기 화학식 5 또는 6의 x, y 및 z의 값은 몰%를 나타내며, x, y 및 z의 총 합이 100이라고 가정할 때, x는 60 내지 85, y는 10 내지 30 및 z는 1 내지 10 일 수 있다.

[0069] 보다 구체적으로, TLCP는 하기 화학식 6으로 표시할 수 있다.

[0070] [화학식 6]

[0071]

[0072] 상기 화학식 6의 x , y 및 z 의 값은 몰%를 나타내며, x , y 및 z 의 총 합이 100이라고 가정할 때, 60 내지 85, y 는 10 내지 30 및 z 는 1 내지 10 일 수 있다.

[0073] 또한, 구체적으로 상기 화학식 5 또는 6의 x , y 및 z 의 값은 몰%를 나타내며, x , y 및 z 의 총 합이 100일 때, x 는 70 내지 80, y 는 17 내지 27 및 z 는 2 내지 8인 일 수 있으나, 이에 반드시 제한되는 것은 아니다.

[0074] 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)은 테레프탈산(또는 이소프탈산, 또는 프탈산)과 반응하여 아미드기를 갖는 반복단위를 형성할 수 있는 방향족 화합물로 TLCP 합성시 도입함에 따라 열적 물성 및 기계적 물성을 증가시킬 수 있으며, 유전율을 감소시키는 특징이 있다.

[0075] 보다 구체적으로는, 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)과 테레프탈산(또는 이소프탈산, 또는 프탈산)에서 유래되는 아미드기를 갖는 반복단위는 수소결합을 통해 분자간 인력을 증가시켜 강한 골격을 형성하고 분자간 유동을 제한하여 유전율을 감소시킬 수 있다.

[0076] 따라서, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP가 상기 단량체들의 함량 비율에 따라 TLCP의 강직성을 크게 향상시킬 수 있고 낮은 유전율을 가짐과 동시에 적절한 용점을 지녀 가공이 용이한 폴리에스터-아미드를 합성할 수 있다.

[0077] 아울러, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 인장 저장 모듈러스가 종래의 TLCP 대비 크게 강화되고, 내열성 및 열안정성이 여전히 우수하며, 열분해 개시온도 역시 종래의 TLCP 대비 크게 저하되지 않아 성형 시의 성형품의 변형 내지는 기계적 물성의 저하 등의 문제가 발생하지 않는 효과가 있다.

[0078] 더욱 구체적으로 살펴보면, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 유리전이온도가 하한으로는 80 °C 이상, 90°C 이상, 95 °C 이상, 100 °C 이상, 105°C 이상, 110 °C 이상, 상한으로는 150°C 이하, 130°C 이하, 120 °C 이하 일 수 있으며, 구체적으로 80 내지 150 °C, 85 내지 150°C, 90 내지 130°C, 100 내지 120°C 일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 더욱 구체적으로 살펴보면, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 용점은 하한으로는 230 °C 이상, 270 °C 이상, 280 °C 이상, 290°C 이상, 300 °C 이상, 상한으로는 400 °C 이하, 350 °C 이하, 320 °C 이하 일 수 있으며, 구체적으로 250 내지 400 °C, 270 내지 350 °C, 270 내지 320 °C, 270 내지 280 °C 일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0080] 상기과 같이, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP의 유리전이온도는 종래의 TLCP 대비 전혀 저하되지 않고, 보다 높은 수치를 가지는 바, 그 내열성 및 열안정성 역시 매우 우수하여 보다 다양한 기술 분야의 성형품에 활용될 수 있는 장점이 있다.

[0081] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 결정화 온도가 200 °C 이상, 구체적으로 240 내지 600 °C, 구체적으로 240 내지 300 °C 일 수 있지만, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0082] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 열분해 온도가 350 내지 600 °C, 종계는 400 내지 500 °C 일 수 있지만, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0083] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 30 °C에서의 저장 탄성률이 상한으로는 5 GPa 이상, 6 GPa 이상 7 GPa 이상 8 GPa 이상, 9 GPa 이상 하한으로는 30 GPa 이하, 20 GPa 이하, 15 GPa 이하, 10 GPa 이하 일 수 있으며, 구체적으로 5 내지 10 GPa 일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0084] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 100 °C에서의 저장 탄성률이 하한으로 1 GPa 이상, 2 GPa 이상, 3 GPa 이상, 4 GPa 이상 5 GPa 이상, 6 GPa 이상, 상한으로는 20 GPa 이하, 15 GPa 이하, 10 GPa 이하, 8 GPa 이하 일 수 있으며, 구체적으로 3 내지 10 GPa, 4 내지 10 GPa, 5 내지 10 GPa, 6 내지 10 GPa 일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0085] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 200 °C에서의 저장 탄성률이 하한으로 0.5 GPa 이상, 0.7 GPa 이상, 0.9 GPa 이상, 1.0 GPa 이상, 1.5 GPa 이상, 상한으로는 10 GPa 이하, 5 GPa 이하 3 GPa 이하일 수 있으며, 구

체적으로 0.5 내지 5 GPa, 0.7 내지 3 GPa, 0.9 내지 3 GPa, 1.5 내지 3 GPa 일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0086] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 유전상수가 20 Hz 내지 2 MHz 에서 2 내지 6일 수 있으며, 구체적으로 1 kHz에서 4.0 미만일 수 있으며, 구체적으로 1 MHz 에서 3.7 이하일 수 있으며, 구체적으로 2 MHz에서 3.5 미만일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

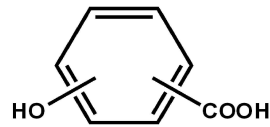
[0087] 상기 범위의 저장 탄성률을 가짐으로써, 본 발명의 일 양태에 따른 TLCP는 폭 넓은 온도 범위에서 저장 탄성률의 저하를 억제할 수 있고, 외부 응력에 대한 변형이 낮아, 높은 형태 안정성 구현할 수 있는 효과가 있다.

[0088] 결국, 본 발명에 따른 TLCP는 방향족 아미드 화합물을 도입함으로써 동시에 TLCP 대비 내열성이 크게 저하되지 않고 기계적 물성이 강화되며, 열분해 온도가 크게 바뀌지 않아 용융 가공성 역시 개선될 수 있다는 점에서, 그 활용 범위가 현저히 넓어질 수 있는 바, 상기 나열한 본 발명의 효과는 매우 유의미하다.

[0089] 본 발명의 또 다른 양태는, 상기 TLCP 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

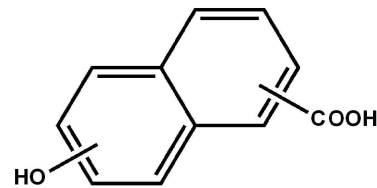
[0090] 구체적으로, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 4 및 무수초산을 포함하는 조성물을 반응기에 투입하는 단계; 상기 조성물을 불활성 기체 분위기 하에서 100 내지 400 °C에서 교반시켜 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하는 것인 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체 제조방법을 제공할 수 있다.

[0091] [화학식 1]



[0092]

[0093] [화학식 2]



[0094]

[0095] [화학식 3]



[0096]

[0097] [화학식 4]



[0098]

[0099] R₁은 (NHCO)CH₃ 또는 NH₂ 이다.

[0100] 상기 화학식 1 내지 4 및 이의 몰%함량은 앞서 자세히 기재하였으므로 여기서는 생략한다.

[0101] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 불활성 기체는 질소, 아르곤 등일 수 있으나, 통상적으로 사용되는 불활성 기체라면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0102] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 제조된 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체는 사출공정을 통해 제품화될 수 있다.

[0103] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 중합반응의 최종온도는 300 °C이상, 320 °C이상, 340 °C이상, 365°C 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0105] 이하 실시예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0107] [물성측정방법]
- [0108] (1) 저장 탄성률 및 유리전이온도
- [0109] 저장 탄성률은 DMA(Dynamic Mechanical Analyzer, DMA 8000, PerkinElmer) 장비를 사용하여 승온 속도 3 °C/분, 주파수 1 Hz, 진폭 10 μm, 인장 모드의 조건으로 측정하였다. 얻어진 결과로부터 30 °C, 100 °C 및 200 °C에서의 저장 탄성률과, tan δ의 최대값(유리 전이 온도 Tg)을 구하였다. 또한 DSC(Differential Scanning Calorimetry, DSC 6000, PerkinElmer) 측정을 통해 10 °C/분의 승온 속도로 샘플을 냉각 및 가열시켰으며 가열 시 유리전이온도를 확인하였다.
- [0111] (2) 열분해 온도
- [0112] 열분해 온도는 열중량 분석기(TGA: 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.
- [0114] (3) 복합전단점도
- [0115] 복합전단점도는 레오미터(MCR 102, Anton Paar)를 이용하여 플레이트-플레이트 구조(직경 25mm, 간격 1mm)에서 온도 350 °C 및 각속도 0.1-100 rad/s 범위에서 동적으로 전단을 부여하면서 측정하였다.
- [0117] (4) 모폴로지 분석
- [0118] 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. 또한 결정 형태 분석은 편광 광학 현미경(POM: Polarized Optical Microscope, S38, Microscopes INC.) 장비를 이용하였다. 350 °C로 가열한 금속판 위에 샘플을 올려놓은 슬라이드 글라스를 놓고 시료가 녹으면 얇게 퍼준 후 POM을 사용하여 결정 형태를 측정하였다.
- [0120] [비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1 내지 6]
- [0121] 4-하이드록시벤조산, 6-하이드록시-2-나프토산, 테레프탈산 또는 이소프탈산 및 아세틸아미노페놀을 표 1에서와 같은 함량으로 하여 무수조산과 함께 반응기에 넣고 질소분위기 하에서 160 °C에서 2시간동안 교반시켜 알코올기의 아세틸화 반응을 유도하였다. 얻어진 합성물을 사출 공정을 통하여 샘플을 제조하였다. 반응의 최종온도는 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1 내지 실시예 6이 각각 320 °C, 320 °C, 320 °C, 340 °C, 365 °C, 320 °C, 345 °C, 365 °C였다. 다만, 최종온도의 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 예시일 뿐, 본 발명이 상기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0123] [비교예 3]
- [0124] 실시예 1에서 6-하이드록시-2-나프토산을 20.0 몰%, 4,4'-biphenol을 2.5 몰%를 투입한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 반응의 최종온도는 325 °C이다.

표 1

[0126]

	x	y	z	
	4-하이드록시벤조산 (몰%)	6-하이드록시-2-나프토산 (몰%)	테레프탈산 (몰%)	아세트아미노페놀 (몰%)
비교예 1	75.0	25.0	0.0	
비교예 2	55.0	35.0	10.0	
실시예 1	75.0	22.5	2.5	
실시예 2	75.0	20.0	5.0	
실시예 3	75.0	17.5	7.5	
	4-하이드록시벤조산 (몰%)	6-하이드록시-2-나프토산 (몰%)	이소프탈산 (몰%)	아세트아미노페놀 (몰%)
실시예 4	75.0	22.5	2.5	
실시예 5	75.0	20.0	5.0	
실시예 6	75.0	17.5	7.5	

표 2

[0127]

	저장탄성률 (GPa)		
온도 (℃)	30	100	200
비교예 1	2.3	1.3	0.6
비교예 2	2.5	1.5	0.7
비교예 3	3.0	2.5	0.8
실시예 1	6.6	4.2	1.5
실시예 2	6.6	4.8	1.7
실시예 3	7.3	5.6	1.5
실시예 4	5.5	3.5	0.7
실시예 5	9.2	6.1	0.9
실시예 6	9.2	6.9	0.5

[0128]

상기 표 2에서 보는 바와 같이, 용융 중합하여 얻어지는 비교예 1 내지 비교예 3 및 실시예 1 내지 6은 동적 기계적 특성 평가 결과 종래 TLCP인 비교예 1과 대비하여 실시예 1 내지 6은, 30 ℃부터 200 ℃까지 온도가 상승함에 따라 저장 탄성률이 오히려 증가한 것을 확인하였다.

표 3

[0130]

측정법	DSC			TGA		DMA
측정값	유리전이온도 (℃)	결정화온도 (℃)	용융점 (℃)	2% 중량 손실 온도 (℃)	최대중량손실 온도 (℃)	유리전이온도 (℃)
비교예 1	88.2	245.3	280.4	444.8	516.9	111.8
비교예 2	110.2	264.2	279.1	457.8	517.2	121.2
비교예 3	102.2	256.2	277.4	460.1	516.3	127.6
실시예 1	85.2	248.0	282.0	471.9	511.0	120.1
실시예 2	97.2	251.9	290.5	468.0	514.6	123.6
실시예 3	98.2	252.8	310.3	447.4	505.6	141.8
실시예 4	98.7	249.6	276.2	427.7	509.1	128.2
실시예 5	105.3	249.2	279.5	444.4	500.5	139.9
실시예 6	113.7	232.2	278.7	448.5	495.7	144.2

[0131]

상기 표 3에서 보는 바와 같이, 비교예 1, 비교예 2, 비교예 3 및 실시예 1 내지 6의 열적 특성은 시차 주사 열량계 (DSC), 동적 기계적 분석 (DMA) 및 열 중량 분석 (TGA)를 통해 평가되었다. DSC와 DMA로 평가될 수 있는 유리전이온도는 종래의 TLCP인 비교예 1에 대비하여, 향상된 열적 특성을 나타냄을 확인하였다. 또한 종래의

TLCP인 비교예 1에 대비하여 기존의 열분해 온도는 현저한 저하가 관찰되지 않아 내열성이 우수하게 유지될 수 있음을 확인하였다.

표 4

	초기 복합 점도 (0.1 rad/s) (KPa · s)
비교예 1	11.0
비교예 2	447.1
비교예 3	350.1
실시예 1	348.1
실시예 2	743.5
실시예 3	2490.7
실시예 4	113820.0
실시예 5	750270.0
실시예 6	471800.0

상기 표 4에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 6의 0.1 rad/s에서의 복합 점도는 종래 TLCP 고분자인 비교예 1과 대비하여, 용점 이상에서의 점도가 확연히 증가하였다.

표 5

	측정값	유전상수							
	Hz	20	60	90	300	600	900	1000	2000000
비교예 1		4.3	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	3.6
비교예 2		4.7	4.6	4.6	4.6	4.5	4.6	4.5	4.0
비교예 3		5.2	5.2	5.2	5.3	5.1	5.2	4.8	4.5
실시예 1		4.3	4.1	4.0	4.0	4.1	4.0	4.0	3.5
실시예 2		5.1	4.9	4.4	4.1	4.0	3.9	3.7	3.5
실시예 3		5.6	3.8	3.5	3.5	3.4	3.4	3.4	3.0
실시예 4		6.8	4.5	4.0	3.6	3.5	3.5	3.5	3.0
실시예 5		4.0	3.9	3.9	3.8	3.7	3.7	3.7	3.3
실시예 6		4.8	3.5	3.5	3.4	3.4	3.4	3.4	3.0

상기 표 5에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 6의 유전상수는 종래 TLCP 고분자인 비교예 1과 대비하여 300 Hz 이상에서 낮은 유전상수를 보였다.

도 1에서 보는 바와 같이, 종래의 TLCP인 비교예 1은 매우 조밀한 피브릴이 형성된 것이 관찰되었다. 이와 비교하였을 때 실시예 1 내지 7은 비교예 1에 비하여 상대적으로 피브릴이 더욱 발달되며 취성의 파단면을 확인하였다.

도 2에서 보는 것과 같이, 실시예 1 내지 6에서 모두 열방성의 폴리에스터-아미드임을 확인하였다.

결론적으로, 본 발명에서 제공하는 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체는 대표적인 메조겐 단위인 4-하이드록시벤조산과 6-하이드록시-2-나프토산으로부터 유도되는 반복 단위를 가지면서 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)과 테레프탈산(또는 이소프탈산 또는 프탈산)으로부터 유래되는 반복 단위를 갖는 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체로서, 내열성, 저장 탄성률이 우수하면서 동시에 유전상수가 낮아 슈퍼엔지니어링 플라스틱, 산업용 섬유, 및 초고주파 인쇄회로기판 소재 등으로 사용하기 용이할 수 있다.

구체적으로, 상기 합성된 폴리에스터-아미드 공중합체의 형태학적 분석 결과(도 1) 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)과 테레프탈산(또는 이소프탈산 또는 프탈산)으로부터 유래되는 반복 단위를 도입하여도 여전히 액정성

의 피브릴 구조를 가지고 결정성의 고분자임을 확인할 수 있었다.

[0144] 또한 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)과 테레프탈산(또는 이소프탈산 또는 프탈산)으로부터 유래되는 반복 단위가 도입됨에 따라 열방성 액정 폴리에스터-아마이드의 높은 열안정성을 가지며 유리 전이 온도는 증가하는 것을 확인하였다.

[0145] 또한, 상기 열방성 액정 폴리에스터-아미드 공중합체는 350 °C에서의 복합 전단 점도를 평가한 결과, 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)과 테레프탈산(또는 이소프탈산 또는 프탈산)으로부터 유래되는 반복 단위 함량이 증가에 따라 열방성 액정 폴리에스터-아마이드의 점도가 증가하는 것을 발견하였다.

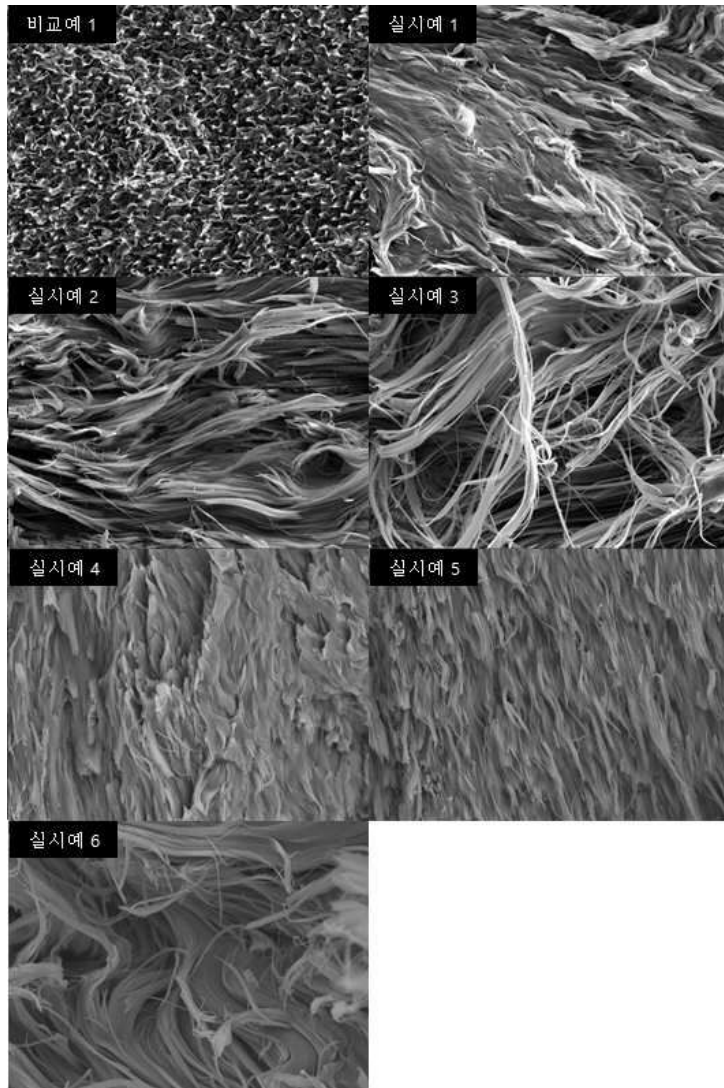
[0146] 또한, 온도에 따른 저장 탄성률은 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)과 테레프탈산(또는 이소프탈산 또는 프탈산)으로부터 유래되는 반복 단위의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 유전상수는 아세틸아미노페놀(또는 아미노페놀)과 테레프탈산(또는 이소프탈산 또는 프탈산)으로부터 유래되는 반복 단위의 함량이 증가할수록 실시예 1에 비하여 300 Hz 이상에서 감소하는 것을 확인하였다.

[0148] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

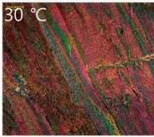
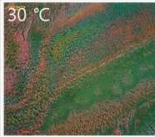
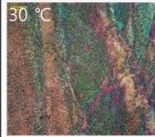
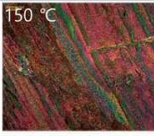
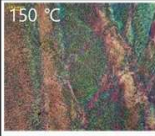
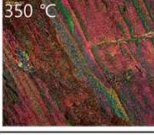
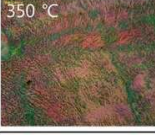
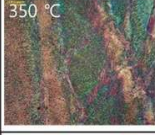
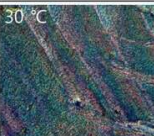
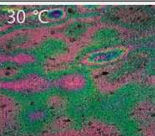
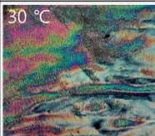
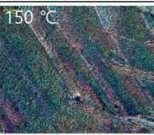
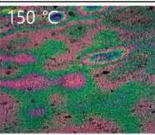
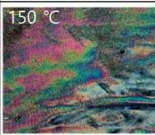
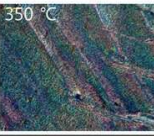
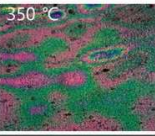
[0149] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허 청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
30 °C 	30 °C 	30 °C 	30 °C 
150 °C 	150 °C 	150 °C 	150 °C 
350 °C 	350 °C 	350 °C 	350 °C 
실시예 4	실시예 5	실시예 6	
30 °C 	30 °C 	30 °C 	
150 °C 	150 °C 	150 °C 	
350 °C 	350 °C 	350 °C 