



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월06일
(11) 등록번호 10-2175716
(24) 등록일자 2020년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 69/28 (2013.01)
C08G 69/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0041695
(22) 출원일자 2018년04월10일
심사청구일자 2019년06월05일
(65) 공개번호 10-2019-0118409
(43) 공개일자 2019년10월18일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070058610 A*
KR1020080057895 A*
KR1020130078584 A
KR1020170132499 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
유비오
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
태영지
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 **방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 무색 투명하면서도 우수한 기계적 물성을 갖는 방향족 폴리아미드 수지를 제공하는 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

박영석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박순용

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

백관열

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최일환

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

금속의 염화물의 존재 하에, 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계는

상기 금속의 염화물과 함께 탄소수 2 내지 10의 유기산 무수물을 추가적으로 사용하는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속의 염화물은 리튬 염화물(LiCl), 칼슘 염화물(CaCl₂), 마그네슘 염화물(MgCl₂), 나트륨 염화물(NaCl) 및 칼륨 염화물(KCl)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소수 2 내지 10의 유기산 무수물은 아세트산 무수물을 포함하는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계는 -25℃ 내지 50℃의 온도 범위에서 수행되는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 방향족 디아민 모노머는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine), 4,4'-디아미노디페닐 술폰(4,4'-diaminodiphenyl sulfone), 4,4'-(9-플루오렌리덴)디아닐린(4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술폰(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone), 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘(2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine), 2,7-디아미노플루오렌(2,7-diaminofluorene), 4,4-디아미노옥타플루오로비페닐(4,4-diaminooctafluorobiphenyl), m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine), 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-oxydianiline), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene), 및 4,4'-디아미노벤즈아닐라이드(4,4'-diaminobenzanilide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 방향족 디카보닐 모노머는 벤젠-1,3-디카보닐 모노머 및 벤젠-1,4-디카보닐 모노머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 방향족 디카보닐 모노머는 벤젠-1,3-디카보닐 할로젠(benzene-1,3-dicarbonyl halogen) 및 벤젠-1,4-디카보닐 할로젠(benzene-1,4-dicarbonyl halogen)을 5:100 내지 25:100의 몰비로 포함하는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 9

제1항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 디카보닐 모노머는 액상(liquid phase)으로 방향족 디아민 모노머와 반응하거나, 또는

상기 방향족 디카보닐 모노머는 액상화 후 재결정된 상태에서 방향족 디아민 모노머와 반응하는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계 이전에,

상기 방향족 디카보닐 모노머를 70℃ 이상의 온도에서 용융하여 액상화하는 단계를 더 포함하는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계 이전에,

상기 방향족 디카보닐 모노머를 유기 용매에 용해하는 단계를 더 포함하는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 유기 용매는 1,4-디옥산, 테트라하이드로퓨란 (THF), 디클로로메탄(DCM), 디클로로에탄(DCE), 아세톤, 아세토니트릴 (MeCN), 디메틸포름아미드 (DMF) 및 디메틸 설폭사이드 (DMSO)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 금속의 염화물은 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머의 총 중량 대비 5wt% 내지 200wt%로 사용되는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 탄소수 2 내지 10의 유기산 무수물은 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머의 총 중량 대비 10wt% 내지 300wt%로 사용되는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 방향족 폴리아미드 수지는 10,000 내지 700,000g/mol의 중량 평균 분자량을 가지는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 방향족 폴리아미드 수지는 ASTM D3363에 의거하여 측정된 3H 등급 이상의 연필 경도(Pencil Hardness)와 ASTM E313에 의거하여 측정된 3.0 이하의 황색 지수(Y.I.)와 30 μm의 두께에서 ASTM D1003에 의거하여 측정된 1.0 % 미만의 헤이즈(haze)를 가지는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 방향족 폴리아미드 수지는 대부분 비결정성 구조를 갖는 고분자로서, 강직한 사슬 구조로 인해 뛰어난 내열성, 내화학성, 전기적 특성, 및 치수 안정성을 나타낸다. 이러한 폴리아미드 수지는 전기/전자 재료로 널리 사용되고 있다. 그러나, 폴리아미드 수지는 이미드 사슬 내에 존재하는 π 전자들의 CTC (charge transfer complex) 형성으로 인해 짙은 갈색을 띠는 한계가 있기 때문에 사용상 많은 제한이 따른다.

[0003] 상기 제한을 해소하고 무색 투명한 폴리아미드 수지를 얻기 위해, 트리플루오로메틸(-CF₃) 그룹과 같은 강한 전자 끌개 그룹을 도입하여 π 전자의 이동을 제한하는 방법; 주사슬에 설펜(-SO₂-) 그룹, 에테르(-O-) 그룹 등을 도입하여 굽은 구조를 만들어 상기 CTC의 형성을 줄이는 방법; 또는 지방족 고리 화합물을 도입하여 π 전자들의 공명 구조 형성을 저해하는 방법 등이 제안되었다.

[0004] 하지만, 상기 제안들에 따른 폴리아미드 수지는 굽은 구조 또는 지방족 고리 화합물에 의해 충분한 내열성을 나타내기 어렵고, 이를 사용하여 제조된 필름은 열악한 기계적 물성을 나타내는 한계가 여전히 존재한다.

[0005] 한편, 최근에는 폴리아미드의 내스크래치성을 향상시키기 위하여 폴리아미드 단위 구조를 도입한 폴리아미드 공중합체가 개발되고 있다.

[0006] 그런데, 폴리아미드 공중합체는 높은 결정성으로 인해 이를 코팅하여 필름을 형성하였을 때 헤이즈 값이 높아지고, 황색 지수가 높아지며, 특히, 이러한 현상은 필름의 두께가 두꺼울수록 심하게 발현되는 문제점이 있어, 이를 개선하기 위한 방안이 요구되고 있다.

- [0007] 상기 폴리아미드 단위 구조는 상기 공중합체에 큰 결정성을 부여함으로써, 각종 전자기기의 디스플레이 및 윈도우 커버의 소재로 유리를 대체할 수 있는 수준의 내스크래치성의 발현을 가능하게 한다.
- [0008] 그런데, 상기 폴리아미드 단위 구조를 형성하는 중합 반응은 반응성이 매우 커서 반응 속도가 빠르고, 반응 과정에서 생성되는 염(예를 들어 HCl 등)의 영향 등에 의해 생성물이 쉽게 겔화한다. 그리고, 상기 겔화로 인해 미반응 모노머들이 겔에 갇히기 쉽고, 이로 인해 공중합체의 물성 편차가 커지는 문제점이 나타난다.
- [0009] 또한, 상기 겔화된 생성물은 장시간 방치하여도 잘 해리되지 않고, 상기 생성물의 무게 희석해야만 해리될 수 있기 때문에, 상기 공중합체를 제조하기 위한 중합 스케일에도 큰 영향을 미친다.
- [0010] 따라서, 폴리 아미드 중합 시 쉽게 겔화하지 않으면서, 우수한 기계적, 광학적 물성을 구비하는 방향족 폴리 아미드 수지의 제조 방법에 대한 개발이 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은, 중합 반응 과정 및 반응 종류 시점에서 반응물 또는 결과물에 겔화 현상이 발생하는 것을 방지할 수 있으면서, 우수한 광학 특성 및 높은 기계적 물성을 구현하면서도 균질한 물리/화학적 특성을 갖는 방향족 폴리 아미드 수지를 제조할 수 있는 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명에 따르면, 금속의 염화물의 존재 하에, 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계를 포함하는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법이 제공된다.
- [0013] 이하 발명의 구체적인 구현 예들에 따른 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법에 대해 상세히 설명하기로 한다.
- [0014] 본 명세서에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- [0015] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [0016] 본 명세서에서 사용되는 "포함"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0017] 발명의 일 구현예에 따르면, 금속의 염화물의 존재 하에, 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계를 포함하는, 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0018] 본 발명자들은, 금속의 염화물의 존재 하에, 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머의 반응을 수행하는 경우, 중합 반응 과정 및 반응 종류 시점에서 반응물 또는 결과물에 겔화 현상이 발생하는 것을 방지할 수 있으면서, 무색 투명하고 우수한 광학 특성과 함께 높은 기계적 물성을 갖는 방향족 폴리아미드 수지를 제공할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.
- [0019] 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응 하는 과정에서 금속의 염화물이 존재하여, 반응 과정에서 생성되는 염을 제거하거나 상기 염이 발생하는 것을 최소화 할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속의 염화물은 중합 고형분 농도를 증가시킬 수 있고 중합균일도 및 최종 고분자량화 향상에 우수한 작용을 할 수 있다. 이에 따라, 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머 간의 반응이 보다 효율적이고 균질하게 일어날 수 있으며, 최종 제조되는 방향족 폴리아미드 수지 또한 우수한 광학 특성 및 높은 기계적 물성을 구현하면서도 균질한 물리/화학적 특성을 가질 수 있다.
- [0020] 상기 금속의 염화물은 알칼리 금속의 염화물 또는 알칼리토 금속의 염화물일 수 있으며, 보다 구체적으로 리튬 염화물(LiCl), 칼슘 염화물(CaCl₂), 마그네슘 염화물(MgCl₂), 나트륨 염화물(NaCl), 칼륨 염화물(KCl) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0021] 상기 금속의 염화물은 최종 제조되는 방향족 폴리아미드 수지의 물성이나 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계의 조건 등을 고려하여 적절히 사용량을 조절할 수 있으며, 구체적으로 상기 금

속의 염화물은 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머의 총 중량 대비 5wt% 내지 200wt%, 또는 5wt% 내지 150wt%, 또는 5wt% 내지 100wt%로 사용될 수 있다.

- [0022] 상기 금속의 염화물은 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머의 총 중량 대비 과소한 양으로 사용되는 경우 효과가 미미할 수 있으며, 상기 금속의 염화물을 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머의 총 중량 대비 과다한 양으로 사용되는 경우, 친수성으로 인해 중합도를 저해 하거나 중합 및 최종 재용해점도를 저하시키고 침전작업이 수월하지 못해 기술적으로 불리할 수 있다.
- [0023] 한편, 상술한 바와 같이, 금속의 염화물의 사용에 따라서 중합 반응 과정 또는 종료 시점에 나타나는 반응물 또는 결과물의 겔화 현상을 방지할 수 있는데, 상기 금속의 염화물은 탄소수 2 내지 10의 유기산 무수물과 함께 사용되어 보다 향상된 효과를 구현할 수 있다. 즉, 상기 구현예의 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법에서는, 상기 금속의 염화물과 함께 추가적으로 및 탄소수 2 내지 10의 유기산 무수물의 존재하에, 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0024] 구체적으로, 상기 금속의 염화물은 상기 반응물이나 반응물이 포함된 용액에 대한 용해도나 상용성이 낮은 수준인데, 탄소수 2 내지 10의 유기산 무수물과 함께 사용되어 보다 높은 용해도나 상용성을 가질 수 있으며, 이에 따라 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머 간의 반응에 보다 원활하고 효과적으로 참여할 수 있으며, 이에 따라 최종 제조되는 방향족 폴리아미드 수지의 기계적 물성이나 광학 물성이나 보다 향상될 수 있으며, 또한 이의 물리/화학적 특성의 균질도 또한 높아질 수 있다.
- [0025] 상기 탄소수 2 내지 10의 유기산 무수물은 탄소수 2 내지 10의 카르복실산 또는 디카르복실산의 무수물 일 수 있으며, 보다 구체적인 예로는 아세트산 무수물을 들 수 있다. 이러한 아세트산 무수물은 갈습 염화물과 같은 금속의 염화물의 용해도를 향상시키는 특성으로 인하여 기존 중합 고형분 및 중합도향상 기여에 효과적으로 작용할 수 있다.
- [0026] 상기 탄소수 2 내지 10의 유기산 무수물은 최종 제조되는 방향족 폴리아미드 수지의 물성이나 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계의 조건 등을 고려하여 적절히 사용량을 조절할 수 있으며, 구체적으로 탄소수 2 내지 10의 유기산 무수물은 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머의 총 중량 대비 10wt% 내지 300wt%, 또는 10wt% 내지 250wt%, 또는 10wt% 내지 200wt%로 사용될 수 있다.
- [0027] 상기 탄소수 2 내지 10의 유기산 무수물은 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머의 총 중량 대비 과소한 양으로 사용되는 경우 효과가 미미할 수 있으며, 상기 탄소수 2 내지 10의 유기산 무수물을 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머의 총 중량 대비 과다한 양으로 사용되는 경우, 친수성으로 인해 중합도를 저해 하거나 중합 및 최종 재용해점도를 저하시키고 침전작업이 수월하지 못해 기술적으로 불리할 수 있다.
- [0028] 한편, 상술한 바와 같이, 상기 구현예의 제조 방법에 따르면, 중합 반응 과정 및 반응 종료 시점에서 반응물 또는 결과물에 겔화 현상이 발생하는 것을 방지할 수 있기 때문에, 방향족 폴리아미드 수지의 제조에 필요한 반응기 스케일의 감축을 가능하게 한다.
- [0029] 한편, 상기 중합 반응 과정 및 반응 종료 시점에서 반응물 또는 결과물에 겔화 현상이 발생하는 것은 500mL 4-neck 둥근 플라스크(반응기)에 질소를 통과시키면서 중합반응물을 50rpm이상으로 교반 하였을 때 24시간 이내에 반응물이 균일한 액상으로 풀어지는지, 풀어지지 못하고 고립되거나 고상으로 존재하는 것으로 확인 가능할 수 있다.
- [0030] 상기 구현예의 제조 방법에서는 생성물의 겔화가 실질적으로 일어나지 않을 수 있다. 여기서, 상기 생성물의 겔화가 "실질적으로 일어나지 않는다"라고 함은 상기 생성물 중 겔상의 생성물이 차지하는 비율이 1.0부피% 이하 혹은 1.0 부피% 미만으로 됨을 의미한다. 예를 들어, 상기 반응을 통해 얻어지는 생성물은 아래 식 1로 정의되는 1 부피% 이하의 겔화 정도(degree of gelation)를 가질 수 있다.
- [0031] [식 1]
- [0032] 겔화 정도(부피%) = $[V_b/V_a] * 100$
- [0033] 상기 식 1에서,
- [0034] V_a 는 상기 생성물의 전체 부피이고,
- [0035] V_b 는 상기 생성물에 포함된 겔상 생성물의 부피이다.

- [0036] 상기 Vb는 시차열분석법(DSC), 초음파 분석법 등을 통해 측정될 수 있다.
- [0038] 한편, 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계는 -25℃ 내지 50℃, 또는 -15℃ 내지 25℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [0039] 예를 들어, 불활성 가스 분위기 및 -25℃ 내지 50℃의 온도 범위에서, 금속의 염화물과 탄소수 2 내지 10의 유기산 무수물의 존재 하에, 소정의 용매에 방향족 디아민 모노머를 용해시킨 후, 여기에 방향족 디카보닐 모노머를 첨가하여 중합 반응이 진행된다.
- [0040] 상기 방향족 디아민 모노머를 용해할 수 있는 용매의 예가 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 감마-부티로락톤 등이 사용될 수 있다.
- [0041] 한편, 상기 방향족 디아민 모노머의 구체적인 예로는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine), 4,4'-디아미노디페닐 술포(4,4'-diaminodiphenyl sulfone), 4,4'-(9-플루오레닐리덴)디아닐린(4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline), 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술포(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)sulfone), 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘(2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine), 2,7-디아미노플루오렌(2,7-diaminofluorene), 4,4-디아미노옥타플루오로비페닐(4,4-diaminooctafluorobiphenyl), m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-oxydianiline), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene), 및 4,4'-디아미노벤즈아닐라이드(4,4'-diaminobenzanilide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이 사용될 수 있다.
- [0042] 이 중 상기 방향족 디아민 모노머로 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldiamine)을 사용하는 것이 경도 향상 및 낮은 황색 지수 유지 측면에서 바람직하다.
- [0043] 상기 방향족 디카보닐 모노머의 구체적인 예로는 벤젠-1,3-디카보닐 모노머 및 벤젠-1,4-디카보닐 모노머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 4,4'-비페닐디카보닐 클로라이드(4,4'-biphenyldicarbonyl chloride), 아이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride) 및 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이 사용될 수 있다.
- [0044] 보다 바람직하게는, 상기 방향족 디카보닐 모노머는 아이소프탈로일 클로라이드 및 테레프탈로일 클로라이드가 함께 사용될 수 있으며, 아이소프탈로일 클로라이드 및 테레프탈로일 클로라이드는 각각 중심의 페닐렌 그룹에 대하여 메타 또는 파라의 위치에 두 개의 카보닐 그룹이 결합된 화합물이다.
- [0045] 따라서, 상기 방향족 디카보닐 모노머로 아이소프탈로일 클로라이드와 테레프탈로일 클로라이드를 함께 적용함으로써, 공중합체 내의 메타 결합에 기인한 가공성의 향상과 파라 결합에 기인한 기계적 물성의 향상에 유리한 효과를 나타낼 수 있다.
- [0046] 또한 상기 방향족 디카보닐 모노머는 벤젠-1,3-디카보닐 할로젠(benzene-1,3-dicarbonyl halogen) 및 벤젠-1,4-디카보닐(benzene-1,4-dicarbonyl halogen)을 5:100 내지 25:100, 또는 10:100 내지 25:100, 또는 15:100 내지 25:100의 몰비로 포함할 수 있다.
- [0047] 즉, 상기 방향족 디카보닐 모노머를 이루는 아이소프탈로일 클로라이드 및 테레프탈로일 클로라이드는, 상기 몰비에서 공중합체의 가공성과 기계적 물성의 향상을 가능하게 하고, 그와 동시에 높은 경도와 낮은 헤이즈의 발현을 가능하게 한다.
- [0048] 바람직하게는, 상기 아이소프탈로일 클로라이드는 방향족 디카보닐 모노머의 총 몰에 대하여 10 몰% 이상, 혹은 12 몰% 이상, 혹은 15 몰% 이상; 그리고 20 몰% 이하, 혹은 19 몰% 이하, 혹은 18 몰% 이하로 포함될 수 있다. 그리고, 바람직하게는, 테레프탈로일 클로라이드는 방향족 디카보닐 모노머의 총 몰에 대하여 80 몰% 이상, 혹은 81 몰% 이상, 혹은 82 몰% 이상; 그리고 90 몰% 이하, 혹은 88몰% 이하, 혹은 85 몰% 이하로 포함될 수 있다.
- [0049] 또한 상기 방향족 디아민 모노머 및 상기 방향족 디카보닐 모노머는 1:0.95 내지 1:1.05의 몰비로 포함할 수 있다.

- [0051] 한편, 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계에서, 상기 방향족 디카보닐 모노머는 액상(liquid phase)으로 방향족 디아민 모노머와 반응할 수 있으며, 또한 상기 방향족 디카보닐 모노머는 액상화 후 재결정된 상태(고체 상태)에서 방향족 디아민 모노머와 반응할 수 있다.
- [0052] 상기 방향족 디카보닐 모노머는 액상으로 방향족 디아민 모노머와 반응시키거나, 고상의 방향족 디카보닐 모노머를 액상으로 만든 후 재결정하여 파우더 타입의 고상으로 방향족 디아민 모노머와 반응시키는 경우, 최종 제조되는 방향족 폴리아미드 수지의 기계적 물성과 광학 특성이 보다 향상될 수 있다.
- [0053] 상기 방향족 디카보닐 모노머를 액상화 후 재결정하지 않은 고상으로 방향족 디아민 모노머와 반응시키는 경우, 고상의 분쇄 과정에서 발생하는 재료 자체의 손실(loss)이 발생하거나 입자의 랜덤화가 잘 안되지 않을 수 있다.
- [0054] 상기 구현예의 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법에서, 상기 방향족 디카보닐 모노머를 액상(liquid phase) 또는 액상화 후 재결정된 상태(고체 상태)에서 방향족 디아민 모노머와 반응시키기 위하여, 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계 이전에 상기 방향족 디카보닐 모노머를 액상화 하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0055] 구체적으로, 상기 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법은 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계 이전에, 상기 방향족 디카보닐 모노머를 70℃ 이상, 또는 80℃ 이상, 또는 85℃ 이상, 또는 70 내지 100℃ 에서 용융하여 액상화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이 경우 바람직하게는 80℃ 이상, 보다 바람직하게는 85℃ 이상에서 용융하여 액상화할 수 있다.
- [0056] 또한, 구체적으로, 상기 방향족 폴리아미드 수지의 제조 방법은, 상기 방향족 디아민 모노머 및 방향족 디카보닐 모노머를 반응시키는 단계 이전에, 상기 방향족 디카보닐 모노머를 유기 용매에 용해하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 방향족 디카보닐 모노머를 용해하는데 사용하는 유기 용매는 비양자성 극성 용매(aprotic polar solvent) 일 수 있으며, 보다 구체적으로, 1,4-디옥산, 테트라하이드로퓨란 (THF), 디클로로메탄(DCM), 디클로로에탄(DCE), 아세톤, 아세토니트릴 (MeCN), 디메틸포름아미드 (DMF) 및 디메틸 설폭사이드 (DMSO)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [0059] 상기 구현예에 따라 제공되는 방향족 폴리아미드 수지는 10,000 내지 700,000g/mol, 혹은 50,000 내지 700,000g/mol, 혹은 100,000 내지 600,000g/mol, 혹은 300,000 내지 600,000g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.
- [0060] 본 명세서에서, 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다. 상기 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 30 ℃의 온도, 클로로포름 용매(Chloroform) 및 1 mL/min의 flow rate를 들 수 있다.
- [0061] 상기 방향족 폴리아미드 수지는 ASTM D3363에 의거하여 측정된 3H 등급 이상의 연필 경도(Pencil Hardness), ASTM E313에 의거하여 측정된 3.0 이하의 황색 지수(Y.I.) 및 30 μm의 두께에서 ASTM D1003에 의거하여 측정된 1.0 % 미만의 헤이즈(haze)를 나타낼 수 있다.

발명의 효과

- [0063] 본 발명에 따르면, 중합 반응 과정 및 반응 종류 시점에서 반응물 또는 결과물에 겔화 현상이 발생하는 것을 방지할 수 있으면서, 우수한 광학 특성 및 높은 기계적 물성을 구현하면서도 균질한 물리/화학적 특성을 갖는 방향족 폴리아미드 수지가 제공될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0065] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

- [0067] [실시예 및 비교예: 폴리아미드 수지의 제조]

[0068] **실시예1**

[0069] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 온도 조절기 및 냉각기를 부착한 500mL 4-neck 둥근 플라스크(반응기)에 질소를 통과시키면서, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 180g 및 칼슘 염화물(CaCl₂) 16.2g을 채운 후 일정시간 교반 시켰다.

[0070] 상기 반응기에 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(TFDB) 12.053g(0.037638mol)을 투입 및 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다.

[0071] 그리고 상기 반응 용액의 온도를 -10℃로 냉각시킨 후, 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 1.4519g(0.007151mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 6.4952g(0.03199mol)을 90℃ 이상의 온도에서 액상화 한 용용액을 반응기 내부에 투입 교반하여 주었다.

[0072] 상기 반응을 통해 얻은 폴리아미드 용액에 N,N-디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량%로 희석한 후, 메탄올 1 L로 고형분을 침전시켰다. 침전된 고형분을 여과한 후 100 ℃에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 방향족 폴리아미드 수지를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 421,785g/mol).

[0074] **실시예 2**

[0075] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 온도 조절기 및 냉각기를 부착한 500mL 4-neck 둥근 플라스크(반응기)에 질소를 통과시키면서, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 180g, 칼슘 염화물(CaCl₂) 16.2g 및 아세트산 무수물 18g을 채운 후 일정시간 교반 시켰다.

[0076] 상기 반응기에 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(TFDB) 12.053g(0.037638mol)을 투입 및 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다.

[0077] 그리고 상기 반응 용액의 온도를 -10℃로 냉각시킨 후, 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 1.4519g(0.007151mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 6.4952g(0.03199mol)을 90℃ 이상의 온도에서 액상화 한 용용액을 반응기 내부에 투입 교반하여 주었다.

[0078] 상기 반응을 통해 얻은 폴리아미드 용액에 N,N-디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량%로 희석한 후, 메탄올 1 L로 고형분을 침전시켰다. 침전된 고형분을 여과한 후 100 ℃에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 방향족 폴리아미드 수지를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 451,332g/mol).

[0080] **실시예 3**

[0081] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 온도 조절기 및 냉각기를 부착한 500mL 4-neck 둥근 플라스크(반응기)에 질소를 통과시키면서, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 176g, 칼슘 염화물(CaCl₂) 16.2g 및 아세트산 무수물 35.2g을 채운 후 일정시간 교반 시켰다.

[0082] 상기 반응기에 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(TFDB) 14.4636g(0.0451662mol)을 투입 및 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다.

[0083] 그리고 상기 반응 용액의 온도를 -10℃로 냉각시킨 후, 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 1.7422g(0.008581mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 7.7942g(0.038391mol)을 90℃ 이상의 온도에서 액상화 한 용용액을 반응기 내부에 투입 교반하여 주었다.

[0084] 상기 반응을 통해 얻은 폴리아미드 용액에 N,N-디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량%로 희석한 후, 메탄올 1 L로 고형분을 침전시켰다. 침전된 고형분을 여과한 후 100 ℃에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 방향족 폴리아미드 수지를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 492,518g/mol).

[0086] **실시예 4**

[0087] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 온도 조절기 및 냉각기를 부착한 500mL 4-neck 둥근 플라스크(반응기)에 질소를 통과시키면서, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 180g 및 칼슘 염화물(CaCl₂) 16.2g을 채운 후 일정시간 교반 시켰다.

[0088] 상기 반응기에 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(TFDB) 12.053g(0.037638mol)을 투입 및 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다.

[0089] 그리고 상기 반응 용액의 온도를 -10℃로 냉각시킨 후, 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 1.4519g(0.007151mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 6.4952g(0.03199mol)을 90℃ 이상의 온도에서 액상화 한 용융액을 재결정하여 고상의 파우더 형태로 반응기 내부에 투입 교반하여 주었다.

[0090] 상기 반응을 통해 얻은 폴리아믹산 용액에 N,N-디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량%로 희석한 후, 메탄올 1 L로 고형분을 침전시켰다. 침전된 고형분을 여과한 후 100℃에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 방향족 폴리아미드 수지를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 389,152g/mol).

[0092] **비교예 1**

[0093] 교반기, 질소 주입기, 적하 깔대기, 온도 조절기 및 냉각기를 부착한 500mL 4-neck 둥근 플라스크(반응기)에 질소를 통과시키면서, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 180g 및 칼슘 염화물(CaCl₂) 16.2g을 채운 후 일정시간 교반 시켰다.

[0094] 상기 반응기에 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민(TFDB) 12.053g(0.037638mol)을 투입 및 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다.

[0095] 그리고 상기 반응 용액의 온도를 -10℃로 냉각시킨 후, 아이소프탈로일 클로라이드(IPC) 1.4519g(0.007151mol) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 6.4952g(0.03199mol)을 고상의 파우더 형태로 반응기 내부에 투입 교반하여 주었다.

[0096] 상기 반응을 통해 얻은 폴리아믹산 용액에 N,N-디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량%로 희석한 후, 메탄올 1 L로 고형분을 침전시켰다. 침전된 고형분을 여과한 후 100℃에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 방향족 폴리아미드 수지를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 430,201g/mol).

[0098] **비교예 2**

[0099] 실시예1과 동일 방법으로 중합하되 칼슘 염화물은 투입하지 않았다.

[0100] 상기 반응을 통해 얻은 폴리아믹산 용액에 N,N-디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량%로 희석한 후, 메탄올 1 L로 고형분을 침전시켰다. 침전된 고형분을 여과한 후 100℃에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 방향족 폴리아미드 수지를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 415,271g/mol).

[0102] **비교예 3**

[0103] 비교예2와 같은 방법으로 중합하되 TPC/IPC를 90℃ 이상의 온도에서 액상화 한 용융액을 재결정하여 고상의 파우더 형태로 반응기 내부에 투입 교반하여 주었다.

[0104] 상기 반응을 통해 얻은 폴리아믹산 용액에 N,N-디메틸아세트아미드를 투입하여 고형분의 농도를 5 중량%로 희석한 후, 메탄올 1 L로 고형분을 침전시켰다. 침전된 고형분을 여과한 후 100℃에서 진공으로 6 시간 이상 건조하여 고형분 형태의 방향족 폴리아미드 수지를 얻었다 (중량 평균 분자량 약 401,118g/mol).

[0106] 상기 실시예 및 비교예의 방향족 폴리아미드 수지 제조에 사용된 각 시약 함량 및 투입 형태를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
DMAc (g)	180	180	176	180	180	180	180
CaCl ₂ (g)	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2	-	-
아세트산 무수물 (g)	-	18.0	35.2	-	-	-	-
TFDB (g)	12.053	12.053	14.464	12.053	12.053	12.053	12.053
IPC (g)	1.4519	1.4519	1.7422	1.4519	1.4519	1.4519	1.4519
TPC (g)	6.4952	6.4952	7.7942	6.4952	6.4952	6.4952	6.4952
IPC 및 TPC 용 상(phase)	액상	액상	액상	고상	고상	액상	고상
IPC 및 TPC 용 융 여부	○	○	○	○	X	○	○

- [0108] * DMAc: N,N-디메틸아세트아미드* TFDB: 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-바이페닐디아민
- [0109] * IPC: 아이소프탈로일 클로라이드
- [0110] * TPC: 테레프탈로일 클로라이드

[0112] **시험예**

[0113] 상기 실시예 및 비교예에 따른 방향족 폴리아미드 수지에 대하여 아래의 특성을 측정 또는 평가하였고, 그 결과를 하기 표 2에 정리하였다. 이때 측정 대상을 고분자 필름으로 하는 경우 아래와 같이 필름을 제조하였다.

[0114] **[제조예: 폴리아미드 수지 필름의 제조]**

[0115] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각각의 폴리아미드 수지를 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide)에 녹여 약 12 % (w/V)의 고분자 용액을 제조하였다. 상기 고분자 용액을 플라스틱 기재(UPILEX-75s, UBE 사) 상에 도포하고, 필름 어플리케이션을 이용하여 두께를 균일하게 조절하고 80 °C에서 15 분 동안 마티즈 오븐에서 건조한 후, 질소를 흘려주면서 250 °C에서 30 분 동안 경화하여 두께 50 μm의 폴리아미드 수지 필름을 제조하였다.

[0117] (1) 황색 지수(Y.I.): COH-400 Spectrophotometer (NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES)를 이용하여 ASTM E313의 측정법에 따라 필름의 황색 지수(Y.I.)를 측정하였다.

[0119] (2) 헤이즈(Haziness): COH-400 Spectrophotometer (NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES)를 이용하여 ASTM D1003의 측정법에 따라 필름의 헤이즈 값을 측정하였다.

[0121] (3) 연필 경도: Pencil Hardness Tester를 이용하여 ASTM D3363의 측정법에 따라 필름의 연필 경도를 측정하였다. 구체적으로, 상기 테스트에 다양한 경도의 연필을 고정하여 상기 필름에 긁은 후, 상기 필름에 흠집이 발생한 정도를 육안이나 현미경으로 관찰하여, 총 긁은 횟수의 70 % 이상 긁히지 않았을 때, 그 연필의 경도에 해당하는 값을 상기 필름의 연필 경도 평가하였다. 하기 표 2에는 상기 테스트에서 해당 경도의 연필로 상기 필름을 긁은 횟수(총 5 회)와 그 중 스크래치가 생긴 개수를 표시하였다.

[0123] (4) 다분산지수(polydispersity index, PDI):

[0124] 다분산지수는, 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 각각의 중합물의 중량 평균 분자량 (Mw: Weight Average Molecular Weight)을 그 중합물의 수 평균 분자량 (Mn: Number Average Molecular Weight)으로 나눈 수치 (Mw/Mn)이고, 상기 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량은 GPC (Gel Permeation Chromatograph)로 측정하였다 [30 °C의 온도, 클로로포름 용매(Chloroform) 및 1 mL/min의 flow rate].

[0126] (5) 중합 반응 과정 또는 완료 이후 겔 형성 여부 확인

[0127] 상기 실시예 및 비교예의 중합 반응 과정 및 반응 종류 시점에서 반응물 또는 결과물에 겔화 현상이 발생하는 것은 500mL 4-neck 둥근 플라스크(반응기)에 질소를 통과시키면서 중합반응물을 50rpm이상으로 교반 하였을 때 24시간 이내에 반응물이 균일한 액상으로 풀어지는지, 풀어지지 못하고 고립되거나 고상으로 존재하는 것으로 중합 반응 과정 또는 완료 이후 겔 형성 여부를 확인하였다.

표 2

[0129]	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
두께 (μm)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
고형분 (중량%)	10	10	12	10	10	10	10
겔 형성	X	X	X	X	○	○	○
Y.I.	2.72	2.75	2.81	2.79	5.41	6.28	5.18
Haze	0.54	0.53	0.58	0.52	2.34	1.54	1.87
연필 경도	3H	3H	3H	3H	2H	2H	2H
PDI	1.89	1.88	1.91	1.88	2.23	2.38	2.04

[0130] 상기 표2에 나타난 바와 같이, 상기 실시예에서는 폴리아미드 단위 구조를 형성하는 중합 반응 과정 및 반응 종료 시점에서 겔이 형성되지 않았고, 10 중량%의 높은 고형분 함량을 갖는 방향족 폴리아미드 수지가 제조되었다

는 점이 확인되었다.

[0131]

또한, 상시 실시예에서 얻어진 방향족 폴리아미드 수지는 낮은 헤이즈 및 낮은 황색 지수 등 우수한 광학적 물성을 구비하고 있으면서도, 높은 연필 경도 등 우수한 기계적 물성을 구비하고 있는 것을 확인할 수 있으며, 이에 더하여 PDI 값이 낮아 비교예보다 다분산성이 적다는 점을 확인할 수 있었다.