



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월12일
 (11) 등록번호 10-1928687
 (24) 등록일자 2018년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 69/36 (2006.01) C08G 69/14 (2006.01)
 C08G 69/26 (2006.01) C08L 77/02 (2006.01)
 C08L 77/06 (2006.01) C09D 177/02 (2006.01)
 C09D 177/06 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08G 69/36 (2013.01)
 C08G 69/14 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-7030141(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2010년06월15일
 심사청구일자 2017년11월17일
 (85) 번역문제출일자 2017년10월19일
 (65) 공개번호 10-2017-0119751
 (43) 공개일자 2017년10월27일
 (62) 원출원 특허 10-2012-7001414
 원출원일자(국제) 2010년06월15일
 심사청구일자 2015년06월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/058392
 (87) 국제공개번호 WO 2010/146054
 국제공개일자 2010년12월23일
 (30) 우선권주장
 10 2009 025 537.0 2009년06월19일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP60235137 A*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
 바스프 에스이
 독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38
 (72) 발명자
 슈미트, 크리스티안
 독일 67061 루트빅샤펜 자를란트스트라세 107
 엘-투펠리, 패잘-알리
 독일 67063 루트빅샤펜 안 데어 프로술라헤 19
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 양영준, 이귀동

(54) 발명의 명칭 **코폴리아미드**

심사관 : 이명선

(57) 요약

본 발명은 50 내지 100 중량%의 C₁₋₄-알칸올, 0 내지 50 중량%의 물, 및 10 중량% 이하의 방향족 탄화수소 무함유 기타 용매를 함유하며, 총량은 100 중량%인 방향족 탄화수소 무함유 용매 시스템 중의, a) 성분 A로서 5 내지 60 중량%의 락탐, b) 성분 B로서 5 내지 60 중량%의 등몰량의 아디프산 및 1종 이상의 지방족 디아민, c) 성분 C로서 10 내지 70 중량%의 등몰량의 아디프산 및 디시칸의 성분 A, B 및 C의 단량체로 구성되며, 그의 총량은 100 중량%인 삼원공중합체를 함유하는 용액, 및 30 내지 40 중량%의 성분 A, 30 내지 40 중량%의 성분 B 및 30 내지 40 중량%의 성분 C로 구성된 삼원공중합체를 제외한, a) 성분 A로서 15 내지 40 중량%의 락탐, b) 성분 B로서 20 내지 45 중량%의 등몰량의 아디프산 및 1종 이상의 지방족 디아민, c) 성분 C로서 25 내지 60 중량%의 등몰량의 아디프산 및 디시칸의 성분 A, B 및 C의 단량체로 구성되며, 그의 총량은 100 중량%인 삼원공중합체에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 69/265 (2013.01)

C08L 77/02 (2013.01)

C08L 77/06 (2013.01)

C09D 177/02 (2013.01)

C09D 177/06 (2013.01)

(72) 발명자

데부아, 필리프

독일 68535 에딩엔-넥카르하우젠 에디스트라쎄 22

페르난데즈 로달레스, 라켈

독일 68161 만하임 베를리너스트라쎄 5

(56) 선행기술조사문헌

GB1111076 A

DE000003415044 A

DE000001114728 A

DE000001241490 A

DE000001918235 A

US3449287 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

50 내지 100 중량%의 C₁₋₄-알칸올, 및

0 내지 50 중량%의 물로 구성되며,

상기 C₁₋₄-알칸올은 메탄올, 에탄올, n-프로판올 또는 이소프로판올 중 어느 하나이고,

상기 C₁₋₄-알칸올 및 물의 총 중량은 100 중량%인 방향족-무함유 용매 시스템 중에, 하기 단량체 성분 A, B 및 C로부터 형성된 삼원 공중합체를 포함하는 용액:

- a) 성분 A로서 20 내지 30 중량%의 락탐,
 - b) 성분 B로서 20 내지 27.5 중량%의 등몰량의 아디프산 및 1종 이상의 지방족 디아민, 및
 - c) 성분 C로서 45 내지 55 중량%의 등몰량의 아디프산 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄
- 여기서 성분 A, B 및 C의 총 중량은 100 중량%임.

청구항 2

제1항에 있어서, 70 내지 100 중량%의 C₁₋₄-알칸올 및 0 내지 30 중량%의 물이 용매 시스템 내에 존재하며, 상기 C₁₋₄-알칸올 및 물의 총 중량은 100 중량%인 용액.

청구항 3

제1항에 있어서, C₁₋₄-알칸올이 메탄올 또는 에탄올인 용액.

청구항 4

제1항에 있어서,

성분 A가 22.5 내지 27.5 중량%의 락탐이고,

성분 B가 22.5 내지 27.5 중량%의 등몰량의 아디프산 및 1종 이상의 지방족 디아민이고,

성분 C가 45 내지 55 중량%의 등몰량의 아디프산 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄인 용액.

청구항 5

제1항에 있어서,

성분 A가 23.75 내지 26.25 중량%의 락탐이고,

성분 B가 23.75 내지 26.25 중량%의 등몰량의 아디프산 및 1종 이상의 지방족 디아민이고,

성분 C가 47.5 내지 52.5 중량%의 등몰량의 아디프산 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄인 용액.

청구항 6

제1항에 있어서, 난연제, 점도 개질제, 유동 조절제, 필름 형성 보조제, 점착 촉진제 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함하는 용액.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A의 락탐이 카프로락탐이고 성분 B의 지방족 디아민이 말단 선행 C₄₋₆-알킬렌디아민인 용액.

청구항 8

- a. 성분 A로서 23.75 내지 26.25 중량%의 카프로락탐,
 - b. 성분 B로서 23.75 내지 26.25 중량%의 등몰량의 아디프산 및 1종 이상의 말단 선형 C₄₋₁₂-알킬렌디아민, 및
 - c. 성분 C로서 47.5 내지 52.5 중량%의 등몰량의 아디프산 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄
- 의 성분 A, B 및 C의 단량체로부터 형성되며, 상기 성분 A, B, C의 총량은 100 중량%인 삼원공중합체.

청구항 9

제8항에 있어서,
 성분 A가 23.75 내지 26.25 중량%의 카프로락탐이고,
 성분 B가 23.75 내지 26.25 중량%의 등몰량의 아디프산 및 1종 이상의 말단 선형 C₄₋₈-알킬렌디아민이고,
 성분 C가 47.5 내지 52.5 중량%의 등몰량의 아디프산 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄인 삼원공중합체.

청구항 10

삭제

청구항 11

제8항에 있어서, 성분 B의 말단 선형 C₄₋₁₂-알킬렌디아민이 헥사메틸렌디아민인 삼원공중합체.

청구항 12

210 내지 290℃ 범위의 온도 및 3 내지 50 bar 범위의 압력에서 물을 첨가하면서 성분 A, B 및 C의 단량체를 반응시킴으로써 제8항, 제9항 및 제11항 중 어느 한 항에 따른 삼원공중합체를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 락탐, 등몰량의 아디프산 및 지방족 디아민, 및 등몰량의 아디프산 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 (디시칸(dicycan), 이하, '디시칸'이라고 한다)으로부터 형성된 삼원공중합체 및 이들의 알콜계 용액, 이들의 제조 방법, 및 고체 표면을 코팅하기 위한 이들의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나일론-6/6,6/디시칸 삼원공중합체 및 고체 표면을 코팅하기 위한 이들의 용도는 그 자체로 공지되어 있다. DE 755 617호는 나일론-6/6,6/디시칸 삼원공중합체를 포함할 수 있는 축합 생성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 중합체의 용액은 메탄올, 벤젠 또는 톨루엔 및 임의로는 물을 포함하는 용매 중에서 제조한다.

[0003] 얻어진 삼원공중합체의 유리 전이 온도는 모든 적용을 위해 충분히 높지 않다. 또한, 방향족 용액은 건강에 유해하며 값비싸고 불편한 방식으로만 처리할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 특별히 공지된 용액의 단점을 피하는 나일론-6/6,6/디시칸 삼원공중합체의 용액을 제공하는 것이다. 또한, 특별히 증가된 유리 전이 온도 및 양호한 성능 특성을 나타내는 상응하는 삼원공중합체가 제공되어야 할 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 목적은

- [0006] 50 내지 100 중량%의 C₁₋₄-알칸올,
- [0007] 0 내지 50 중량%의 물, 및
- [0008] 10 중량% 이하의 추가 방향족-무함유 용매
- [0009] 를 포함하며, 총량은 100 중량%인 방향족-무함유 용매 시스템 중의,
- [0010] a. 성분 A로서 5 내지 60 중량%의 락탐,
- [0011] b. 성분 B로서 5 내지 60 중량%의 등몰량의 아디프산 및 1종 이상의 지방족 디아민, 및
- [0012] c. 성분 C로서 10 내지 70 중량%의 등몰량의 아디프산 및 디시칸
- [0013] 의 성분 A, B 및 C의 단량체로부터 형성되며, 그의 총량은 100 중량%인 삼원공중합체를 포함하는 용액에 의해 달성된다.
- [0014] 상기 목적은 추가로
- [0015] 30 내지 40 중량%의 성분 A, 30 내지 40 중량%의 성분 B, 및 30 내지 40 중량%의 성분 C로부터 형성된 삼원공중합체를 제외한,
- [0016] a) 성분 A로서 15 내지 40 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 락탐,
- [0017] b) 성분 B로서 20 내지 45 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 등몰량의 아디프산 및 1종 이상의 지방족 디아민, 및
- [0018] c) 성분 C로서 25 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 60 중량%의 등몰량의 아디프산 및 디시칸
- [0019] 의 성분 A, B 및 C의 단량체로부터 형성되며, 그의 총량은 100 중량%인 삼원공중합체에 의해 달성된다.
- [0020] 중합체의 언급된 중량은 중합체 내의 반복 단위를 기준으로 하지 않고, 혼합물 내의 출발 단량체 중량을 기준으로 한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따라, 상기 명시한 삼원공중합체가 일반적으로 주로 C₁₋₄-알칸올을 포함하는 방향족-무함유 용매 시스템 중에서 양호한 용해도를 나타내고, 상응하는 용액이 고체 표면의 코팅에 있어 양호한 사용가능성을 나타냄을 발견하였다. 또한, 본 발명의 삼원공중합체는 이를 고체 표면의 코팅을 위해 특히 유리하게 사용가능하게 하는 기계적 특성 및 성능 특성의 유리한 스펙트럼을 나타냄을 발견하였다. 증가된 유리 전이 온도는 특별히 코팅 시스템의 저장 및 수송 안정성을 개선한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명의 용액에서, 바람직하게는 10 내지 50 중량%의 성분 A, 10 내지 50 중량%의 성분 B, 및 20 내지 60 중량%의 성분 C가 삼원공중합체 내에 존재하며, 그의 총량은 100 중량%이다.
- [0023] 방향족-무함유 용매 시스템은 임의의 방향족 탄화수소를 포함하지 않고, 보다 특히 벤젠 또는 톨루엔을 포함하지 않는다. 이는 바람직하게는 70 내지 100 중량%, 보다 바람직하게는 80 내지 100 중량%의 C₁₋₄-알칸올, 0 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 20 중량%의 물 및 5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2.5 중량% 이하, 특별히 1 중량% 이하의 추가 용매를 포함하며, 용매 시스템의 총량은 100 중량%이다. 보다 바람직하게는, 오직 C₁₋₄-알칸올 및 물만이 용매 시스템 내에 존재한다. 사용되는 C₁₋₄-알칸올은 모든 상응하는 알칸올일 수 있다. 메탄올, 에탄올, n-프로판올 또는 이소프로판올, 및 이들의 혼합물의 사용이 바람직하다. 메탄올을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0024] 사용되는 성분 A의 락탐은 임의의 적합한 락탐일 수 있다. 카프로락탐을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 성분 B의 지방족 디아민은 바람직하게는 말단 선형 C₄₋₁₂-알킬렌디아민, 보다 바람직하게는 C₄₋₈-알킬렌디아민, 특별히 헥사메틸렌디아민이다.
- [0025] 삼원공중합체는 단량체 A, B 및 C로부터 본질적으로 형성된다. 특정 말단기 함량을 조정하기 위해, 추가의 소량의 모노- 또는 디카르복실산 또는 모노- 또는 디아민이 존재하는 것이 가능하다. 소량 (단량체의 총량을 기

준으로 5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2.5 중량% 이하, 특별히 1 중량% 이하)의 공중합성 공단량체를 첨가하는 것도 또한 가능하다. 보다 바람직하게는, 삼원공중합체는 오직 성분 A, B 및 C의 단량체만을 포함한다.

- [0026] 본 발명의 삼원공중합체는 바람직하게는 20 내지 30 중량%의 성분 A, 20 내지 30 중량%의 성분 B, 및 40 내지 60 중량%의 성분 C를 포함하며, 그의 총량은 100 중량%이다. 20 내지 30 중량%의 성분 A, 20 내지 27.5 중량%의 성분 B, 및 45 내지 55 중량%의 성분 C가 특별히 바람직하다. 25 중량%의 성분 A, 25 중량%의 성분 B, 및 50 중량%의 성분 C를 기재로 하는 삼원공중합체가 특별히 바람직하며, 특정 양은 $\pm 20\%$, 바람직하게는 $\pm 10\%$, 특별히 $\pm 5\%$ 만큼 변동할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 삼원공중합체 또는 용액은 임의의 코팅을 위해 사용할 수 있다. 이는 특별히 랙커 또는 필름일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 삼원공중합체 또는 본 발명의 삼원공중합체를 포함하는 용액은 고체 표면, 예를 들어 케이블 및 와이어를 코팅하기 위해 사용한다. 상기 목적을 위해, 코팅 용액은 모든 통상적인 적합한 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 용액은 바람직하게는 난연제, 점도 개질제, 유동 조절제, 필름 형성 보조제, 점착 촉진제 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함한다. 다른 통상적인 첨가제가 존재하는 것도 또한 가능하다.
- [0029] 본 발명의 삼원공중합체는 임의의 적합한 방법으로 제조할 수 있다. 210 내지 290°C, 바람직하게는 260 내지 280°C 범위의 온도 및 3 내지 50 bar, 바람직하게는 5 내지 20 bar 범위의 압력에서 물을 첨가하면서 단량체 성분 A, B 및 C를 반응시켜 이를 제조하는 것이 바람직하다.
- [0030] 가능한 여러 제조 방법을 이하 상세히 설명하였다.
- [0031] 본 발명의 한 실시양태에서, 폴리아미드의 제조 공정은 하류 압출기가 있는 탱크 반응기에서 실행한다. 락탐, 디아민 및 디카르복실산, 및 또한 디스칸에서 시작하여, 화학량론적 단량체 혼합물을 교반형 탱크 반응기에서 배치 공정에서 전환시킨다. 상기 공정에서, 저분자량 예비중합체가 생성되도록 관능성 말단기, 즉, 카르복실 및 아미노 말단기의 약 90%가 전환된다. 축합 반응으로 인해, 물이 형성되어, 설정 반응 온도에서 반응기 내의 압력이 증가한다. 반응이 평형에 도달하자마자, 일정한 압력에 이르고, 압력은 임의로 방출될 수 있으며, 이러한 경우 물이 단량체와 함께 또는 단량체 없이 기체 형태로 제거되거나, 또는 반응이 일정한 압력에서 계속된다. 이어서, 예비중합체를 압출기로 이동시켜, 여기서 용융점 초과 온도에서 물을 방출하면서, 단량체 또는 올리고머와 함께 또는 단량체 또는 올리고머 없이 예비중합체를 추가로 전환시킨다. 별개의 단량체를 압출기에 계량 첨가하지 않으나, 그보다는 단지 균형 잡힌 화학량론의 예비축합물을 교반형 탱크 반응기 밖으로 이동시킨다. 이용되는 온도 및 압력 프로파일은 특정 폴리아미드 및 최종 생성물의 목적하는 점도에 따라 좌우된다. 예를 들어, 교반형 탱크 반응기 내에서의 전환 시간은 2시간일 수 있으며, 상기 과정에서 압력은 16 bar로 상승한다. 일정한 압력 도달시, 온도를 추가 2시간 동안 유지한 후 2축 압출기에 의해 제거를 개시할 수 있다.
- [0032] 2개의 탱크 반응기를 교대로 작동시키는 것도 또한 가능하며, 이 경우 각 경우에서 제조된 예비중합체를 압출기로 이동시킨다.
- [0033] 별법의 실시양태에서, 압출기용 저장 용기가 교반형 탱크 반응기 및 압출기 사이에 연결된다. 저장 용기 내의 예비중합체의 추가 화학 전환은 없다. 전형적으로, 교반형 탱크 반응기로부터의 온도를 저장 용기에서도 유지하고, 예비중합체를 일반적으로 (30 bar 이하의) 압력하에 보류한다. 이어서, 압출기에서 예비중합체/물 혼합물의 압력을 완화시킨다.
- [0034] 별법으로, 상기 제법은 배기구를 통해 디아민과 함께 또는 디아민 없이 스팀을 제거하면서 단량체 혼합물을 포함하는 고체 혼합물을 동일회전식 2축 압출기에서 150 내지 400°C 범위의 온도로 10초 내지 30분의 체류 시간 동안 가열하는, 압출기에서의 공정에 의해 실시한다.
- [0035] 상기 공정은 단량체 혼합물을 포함하는 고체 혼합물에서 시작한다. 고체 혼합물은 또한 섬유, 충전제, 염료 또는 보조물질과 같은 추가 구성성분을 포함할 수 있다. 전형적으로, 단량체 혼합물은 염 형태로 존재하며, 이 경우 염 형성에서 형성되는 물은 압출기에서의 반응 이전에 매우 실질적으로 제거한다. 남아있는 잔류 물은 압출기에서 배기구를 통해 제거할 수 있다. 고체 단량체 혼합물의 전형적인 물 함량은 단량체 혼합물의 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량%의 범위이다.
- [0036] 본 발명에 따르면, 반응은 배기구가 있는 동일회전식 압출기에서 실행한다. 적합한 압출기는 당업자에게 공지되어 있고 예를 들어 DE-A-195 14 145호에 기재되어 있다.

- [0037] 압출기 내의 체류 시간은 10초 내지 30분, 바람직하게는 10초 내지 20분, 특별히 30초 내지 5분이다.
- [0038] 반응은 150 내지 400℃, 바람직하게는 200 내지 330℃ 범위의 온도에서 실시한다. 온도는 특별히 250 내지 330℃, 특히 260 내지 330℃일 수 있다.
- [0039] 압출기 내의 압력은 자생 압력이고 추가로 또한 배기구를 통해 제거되는 스팀 및 디아민의 비율을 통해 조정한다.
- [0040] 바람직하게는, 배기구로부터 제거되는 디아민 및 물은 적어도 부분적으로 응축되고, 이에 따라 얻어진 디아민은 압출기로 재순환된다. 예를 들어, 배기구로부터의 방출물을 컬럼에서 합하고 분리할 수 있으며, 이 경우 스팀은 상단을 통해 제거되고, 디아민/물 축합물은 저부에서 방출되고 압출기로 재순환된다.
- [0041] 본 발명에 따라 압출기에서 섬유, 충전제, 염료 또는 보조물질과 직접 컴파운딩(compounding)을 실행하는 것이 가능하다. 이를 위해, 단량체 혼합물에 더하여, 섬유, 충전제, 염료, 보조물질 또는 이들의 혼합물을 압출기에 직접 공급한다. 이는 추가 가공 단계를 생략하는 것을 가능케 한다.
- [0042] 본 발명의 압출에 이어, 고체상 후축합 및 과립화 단계와 같은 추가 가공 단계가 이루어질 수 있다. 상기 공정은 그 자체로 공지되어 있고, 예를 들어, 서두에 언급한 문헌에 기재되어 있다.
- [0043] 섬유 및 충전제는, 예를 들어, EP-A-0 667 367호에 성분 (B)로서 나열되어 있다.
- [0044] 안정화제 및 산화 지연제, 열 분해, 자외선에 의한 분해를 방해하는 제제, 윤활제 및 이형제, 염료, 안료 및 가소제와 같은 통상적인 첨가제는 또한 EP-A-0 667 367호에 기재되어 있다. 본 발명에 따라 제조된 폴리아미드는 바람직하게는 유리 전이 온도가 60 내지 95℃ 범위이고 용융 온도가 170 내지 270℃ 범위이다. 이는 매우 낮은, 예를 들어 15% 미만 또는 0의 결정도를 나타내고 투명하다.
- [0045] 단량체 혼합물은, 예를 들어, 수성 단량체 용액의 건조에 의해, 온도 감소 동안의 침전에 의해, 또는 물 일부의 배출에 의해, 또는 별개의 염의 혼합에 의해 제조할 수 있다.
- [0046] 부가/축합 중합 이후 폴리아미드를 전형적으로 펠렛화하고, 남아있는 단량체 및 이량체를 제거하기 위해 물로 추출하고, 이어서 후축합하여 분자량 또는 점도를 증가시킨다. 이 경우, 추출 동안 도입되는 수분은 폴리아미드 펠렛으로부터 제거하여야 한다. 상기 목적을 위해, 여러 방법이 공지되어 있다.
- [0047] 추출물 감소는
- [0048] 1) 70 내지 200℃ 범위의 펠렛 온도에서 비활성 기체, 스팀 또는 비활성 기체 및 스팀의 혼합물과 반대 방향 또는 교차 방향으로 작동하는 연속 건조 장치 (예를 들어, 탑형 건조기, 예를 들어, 이동층이 있는 탑형 건조기, 이동층 건조기, 유동/펄스 층 건조기)에서 예비건조를 실행하고,
- [0049] 2) 비활성 기체, 스팀 또는 비활성 기체 및 스팀의 혼합물과 반대 방향으로 샤프트(shaft)를 작동시키고, 비활성 기체를 샤프트를 따라 적어도 두 위치에 공급하며, 비활성 기체의 15 내지 90%는 샤프트의 저부에 및 비활성 기체의 10 내지 85%는 펠렛 표면 아래 상부 1/2에, 바람직하게는 상부 1/3에 공급함으로써, 후속적인 연속 후축합을 단계 (1)의 펠렛 온도보다 높거나, 그와 동등하거나, 그보다 낮을 수 있고 120 내지 210℃ 범위인 펠렛 온도에서 이동층이 있는 별개의 샤프트에서 실행하는,
- [0050] 고체상의 폴리아미드 펠렛의 예비건조 및 후축합을 위한 연속 공정에 의해 달성된다.
- [0051] 예비건조 (단계 (1))는 70 내지 200℃, 바람직하게는 120 내지 180℃, 특별히 140 내지 180℃ 범위의 펠렛 온도에서 실행한다.
- [0052] 후축합은 단계 (1)에서의 펠렛 온도보다 높거나, 그와 동등하거나, 그보다 낮은 펠렛 온도에서 실행한다. 단계 (2)에서의 상기 펠렛 온도는 120 내지 210℃ 범위, 바람직하게는 160 내지 180℃ 범위, 특별히 165 내지 175℃ 범위이다.
- [0053] 단계 (2)에서의 온도는 폴리아미드의 목적하는 분자량 또는 목적하는 점도 및 두 단계에서의 체류 시간에 따라 선택된다. 보다 큰 점도 또는 보다 큰 분자량을 위해, 보다 높은 온도를 사용한다.
- [0054] 예비건조는 바람직하게는 1 내지 10 bar 절대값 범위, 특별히 1 내지 5 bar 절대값 범위의 압력에서 실행한다. 후축합은 바람직하게는 1 내지 10 bar 절대값 범위, 특별히 1 내지 5 bar 절대값 범위의 압력에서 실행한다. 공기 (산소)의 유입을 방지하기 위해 일반적으로 승압이 설정된다.

- [0055] 본 발명에 따르면, 비활성 기체, 스팀 또는 비활성 기체/스팀 혼합물은 샤프트를 따라 적어도 두 위치에서 단계 (2)에 공급되며, 비활성 기체 또는 비활성 기체/스팀 혼합물의 15 내지 95%는 샤프트의 저부에 및 비활성 기체 또는 비활성 기체/스팀 혼합물의 5 내지 85%는 샤프트의 상단 아래 상부 1/3에 공급된다. 동시에, 펠렛은 중력에 의해 샤프트의 상단에서 저부로 이동하고, 이에 따라 비활성 기체, 스팀 또는 비활성 기체/스팀 혼합물과 반대 방향으로 처리된다.
- [0056] 바람직하게는, 단계 (2)에서, 비활성 기체, 스팀 또는 비활성 기체/스팀 혼합물의 30 내지 90%, 특별히 비활성 기체, 스팀 또는 비활성 기체/스팀 혼합물의 50 내지 85%는 샤프트의 저부에 공급되고, 비활성 기체, 스팀 또는 비활성 기체/스팀 혼합물의 10 내지 70%, 보다 바람직하게는 15 내지 50%는 펠렛 표면 아래 샤프트 길이의 상부 1/2에, 예를 들어 상부 1/3에 또는 1/8 내지 3/8 부분에 공급된다. 샤프트가 완전히 채워지면, 샤프트의 상단 및 펠렛 표면은 높이가 동일하다. 한 실시양태에서, 비활성 기체 또는 비활성 기체/스팀 혼합물은 샤프트의 저부에 및 펠렛 수준 아래 샤프트 길이의 약 1/4에 공급된다.
- [0057] 샤프트의 치수는 바람직하게는 펠렛 표면에서의 기체 속도가 유동점에 도달하지 않도록 한다.
- [0058] 단계 (1) 및 (2)에서 사용되는 건조 또는 추출 매질은 임의의 적합한 비활성 기체일 수 있다. 단계 (1)에서, 스팀, 질소 또는 이들의 혼합물을 건조 매질로서 사용하고, 단계 (2)에서, 스팀 함량이 0 내지 90 중량%, 바람직하게는 0 내지 10 중량%인 질소를 건조 또는 추출 매질로 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 산소-무함유 건조 또는 추출 매질을 단계 (1) 및 (2)에서 사용한다.
- [0059] 단계 (1)에서, 폴리아미드 kg당 바람직하게는 1 내지 20 kg의 비활성 기체, 스팀 또는 비활성 기체/스팀 혼합물, 보다 바람직하게는 2 내지 10 kg의 비활성 기체 또는 비활성 기체/스팀 혼합물을 도입한다.
- [0060] 단계 (2)에서, 폴리아미드 kg당 바람직하게는 0.5 kg 이상의 비활성 기체, 스팀 또는 비활성 기체/스팀 혼합물, 보다 바람직하게는 폴리아미드 kg당 1 내지 7 kg의 비활성 기체 또는 비활성 기체/스팀 혼합물을 샤프트에 도입한다.
- [0061] 각 경우 예비건조 및 후축합을 통해 이송된 비활성 기체 또는 비활성 기체/스팀 혼합물은 방출한 후 폐기할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 비활성 기체 또는 비활성 기체/스팀 혼합물을 가공 후 부분적으로 또는 완전히 공정으로 재순환시킨다.
- [0062] 단계 (1)의 장치를 나가는 적재된 건조 매질을 바람직하게는 처리하고 완전히 또는 부분적으로 공정으로 재순환시킨다. 상기 처리는 60°C 미만, 바람직하게는 45°C 미만의 온도에서 기체 스크러빙(scrubbing)에 의해 실시한다. 비활성 기체 내의 불순물의 축적을 방지하기 위해, 필요한 경우, 장치를 나가는 건조 매질의 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 특별히 약 1 중량%를 단계 (1)에서 새로운 매질로 교체한다.
- [0063] 단계 (2)에서 상단에서 샤프트를 나가는 적재된 건조 또는 추출 매질을 바람직하게는 처리하고 부분적으로 또는 완전히 공정으로 재순환시킨다. 예를 들어, 샤프트를 나가는 추출 매질의 0.1 내지 10 중량%를 새로운 추출 매질로 교체한다. 처리는 예를 들어 기체 스크러빙에 의해 단계 (1)과 유사하게 실시한다. 임의로는, 단계 (2)로부터의 적재된 건조 또는 추출 매질을 단계 (1)에서 가열/건조를 위해 사용할 수 있다.
- [0064] 또다른 실시양태에서, 단계 (1)로부터의 건조 매질을 처리 후 단계 (2)로 이송한다.
- [0065] 단계 (1)에서의 펠렛의 체류 시간은 바람직하게는 0.2 내지 15시간, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10시간이다.
- [0066] 단계 (2)에서의 펠렛의 체류 시간은 바람직하게는 5 내지 80시간, 특별히 20 내지 40시간이다.
- [0067] 장치 내에서, 건조 및 후축합은 예를 들어 EP-B-1 235 671호에 기재된 바와 같이 설계하고 실행할 수 있다. 예를 들어, 교차 유동 건조기를 단계 (1)에서 사용할 수 있다. 별법으로, 단계 (1)에서 탑형 건조기, 벨트 건조기 또는 유동층을 사용하는 것도 또한 가능하다.
- [0068] 단계 (2)에서, 탑형 건조기를 사용하는 것이 바람직하다. 냉각 장치가 탑형 건조기의 하류에 연결될 수 있다. 장치의 적합한 구조는 EP-B-1 235 671호의 상세한 설명 및 도면에 상세히 기재되어 있다.
- [0069] 본원에서는 특별히 추가 비활성 기체 회로가 있는 활성 탑을 이용한 절차를 참조한다 (EP-B-1 235 671호의 단락 [0032] 내지 [0037] 참조).
- [0070] 달성가능한 수분 결핍 (본 발명의 관점에서 건조)는 일반적으로 폴리아미드 펠렛 내의 약 3 내지 15 중량%의 출발 수분 함량에서 0.02 내지 4 중량% 범위의 값에 이른다.

- [0071] 추출로부터 생성되고 예비건조에서 사용되는 폴리아미드는 잔류 단량체 함량이 0 초과 내지 0.08 중량%의 범위이다. 바람직하게는 잔류 단량체 함량이 0.05 또는 0.03 중량% 미만이고, 환형 잔류 이량체 함량이 0.1 또는 0.08 중량% 미만인 폴리아미드를 예비건조기에 도입한다. 본 발명의 한 실시양태에서, 단계 (2)의 출구에서의 잔류 단량체 함량은 단계 (1)의 입구에서의 잔류 단량체 함량보다 크다.
- [0072] 추출에서 단량체 및 이량체의 제거는, 궁극적으로 샤프트 및 증기 라인을 차단할 수 있는 장치 상의 침전물 및 침착물의 형성을 확실히 방지한다.
- [0073] 단계 (2)에서, 별개의 샤프트 또는 탑형 건조기를 사용하며, 중력으로 인해 이를 통해 폴리아미드가 이동층으로 유동한다. 샤프트 내의 펠렛 수준 및 처리량을 사용하여, 상이한 체류 시간을 확립할 수 있고, 상이한 온도의 영향과 함께, 상이한 분자량의 생성물을 생성할 수 있다. 적절하게는, 대기중 산소를 탑형 건조기에서 배제하는데, 이는 대기중 산소가 고온 중합체 펠렛과 반응하여 완성된 생성물의 변색을 야기하기 때문이다.
- [0074] 단계 (1)의 상류 연결이 필요한 한 이유는 펠렛이 탑형 건조기를 통과 (단계 2)하기 전에 추출로부터 잔류 수분을 제거하기 위한 것이다. 그렇지 않다면, 요구되는 증발열이 기체 온도를 증기의 축합 온도 아래로 낮출 것이고, 펠렛은 교착(conglutinate)될 것이다.
- [0075] 건조 및 후축합의 단절은 두 공정 단계가 개별적으로 설정된 온도 수준에서 작동하는 것을 가능케 한다. 또한, 각 경우 펠렛 체류 시간은 변동가능하게 설정할 수 있다. 예비건조기 및 후축합기의 크기 및 충전 수준의 설계는 전체적으로 질량 유동은 동등하면서 체류 시간은 상이한 결과를 달성할 수 있다.
- [0076] 본 발명은 이어지는 실시예에 의해 상세히 예시된다.
- [0077] 실시예
- [0078] 단량체 염의 제조
- [0079] 염을 제조하기 위해, 교반형 장치를 사용하였다. 이는 스크류 및 밀봉 고리의 도움으로 용기 상에 고정된 금속판을 수반하는 2 l 유리 용기로 이루어졌다. 저부에서 오리피스(orifice)를 통해 염 용액을 균일하게 방출하는 것이 가능하였다. 염 용액을 가열하고 용액 내의 요구되는 온도를 설정하기 위해 유리 용기를 순환 서모스탯(thermostat)에 연결시켰다. 화학물질의 균일한 혼합을 위한 앵커 교반기(anchor stirrer)를 금속판 상에 설치하였다. 깔때기 및 냉각 매질로서 물을 이용하는 냉각용 재킷형(jacketed) 코일 환류 응축기를 금속판 상에 고정시켰다. 비활성화를 위해, 용기를 금속판을 통해 질소 기체 라인에 연결시켰다.
- [0080] 먼저, 고체 디시칸을 온화하게 끓는 물 중에 용융하였다. 후속적으로, 환류 냉각, 일정한 질소 공급 (10 l h^{-1}) 및 교반기 속도 $n = 200 \text{ min}^{-1}$ 하에 물을 2 l 유리 용기에 초기 충전하고, 서모스탯을 45°C 로 설정하였다.
- [0081] 이어서, 카프로락탐, AH 염 및 아디프산을 연속하여 첨가하였다. 염 용액의 온도를 관측하여 60°C 를 초과하지 않도록 하면서 용융된 디시칸을 상기 용액에 적가하였다. 용기를 유리 스톱퍼로 폐쇄하고, 서모스탯 상의 온도를 95°C 로 증가시키고, 균일성이 확립될 때까지 혼합물을 교반하였다.
- [0082] 용액을 건조 접시로 방출한 후, 냉각으로 인해 염을 침전 제거하였다.
- [0083] 일정한 질소 공급 (400 l h^{-1}) 하에, 낮은 물 함량에 이르기까지 염을 후속적으로 진공 캐비닛에서 50°C 에서 건조시켰다. 그 후, 잔류물을 분석하고, 예비축합을 충분히 낮은 값 ($w(\text{H}_2\text{O}) < 1\%$)에서 개시하였다.
- [0084] 예비축합
- [0085] 이들의 합성 후, 단량체 및 반응 생성물의 침전을 방지하고, 이에 따라 고분자량의 생성물을 달성하기 위해, 평형이 확립될 때까지 압력하에 가열가능한 오일 조 내의 소형 오토클레이브(autoclave)에서 염을 예비축합하였다. 상기 과정에서, 오토클레이브를 단단히 밀봉하여 단량체가 스팀과 함께 방출되지 않는 것을 보증하는 것이 필요하였다. 예비축합은 220°C 에서 실행하였다.
- [0086] 염의 예비축합은 건조된 염이 도입된 24 ml 소형 오토클레이브에서 실행하였다. 상기 소형 오토클레이브는 양쪽 말단에서 스웨즈락(Swagelok) 마개로 폐쇄할 수 있는 금속판이었다. 열 손실을 방지하기 위해 단열 백으로 둘러싸이고 우드(Wood) 알로이로 채워진 강철 조를 사용하여 오토클레이브를 가열하였다.
- [0087] 알로이를 용융한 후, 오토클레이브를 홀더에 의해 액체 금속조에 담지시켰다. 요구되는 온도를 확립하기 위해, 핫플레이트(hotplate), 담지 가열기, 온도 조절기 및 2개의 단일 재킷형 써모커플(thermocouple)을 사용

하였으며, 이를 담지 가열기와 함께 용융된 알로이에 침지시켰다. 열 손실을 방지하기 위해, 금속 조를 알루미늄 포일로 피복하였다. 조절기 내의 파인 온도 보호장치에 의해, 및 액체 금속에 담지된 에에스테이(ESTI) 카트리지 (에에스테이-아파라테바우 게엠베하(ESTI-Apparatebau GmbH), 독일 베를린 소재)에 의해 장치를 보호하였다.

[0088] 냉각 후 생성물이 벽에 접촉되는 것을 방지하기 위해, 테플론(Teflon) 파이프를 소형 오토클레이브의 내부에 도입하였다. 오토클레이브의 한 면을 폐쇄하고, 비활성화를 위해 질소로 퍼징(purging)된 글러브 박스에서 오토클레이브 부피의 절반까지 염을 도입하였다. 그 후, 이를 완전히 단단히 밀봉하였다.

[0089] 용융물을 얻기 위해 금속 조를 먼저 80℃로 가열하였다. 후속적으로, 요구되는 반응 온도를 조절기 상에 설정하였다. 소형 오토클레이브를 와이어의 도움으로 홀더에 고정시키고, 금속 조에 담지하고, 알루미늄 포일로 피복하였다.

[0090] 각 경우 220℃에서 8시간 후 오토클레이브를 다시 금속으로부터 제거하고, 1분 동안 공기하에 냉각시켰다. 와이어를 제거한 후, 외부에 남아있는 금속을 제거하기 위해 이를 끓는 물에 넣었다. 오토클레이브를 개방하기 위해, 특정 마개를 금속 조에 담지시킨 후 개방하였다. 코폴리아미드 생성물을 제거하였다.

[0091] 예비축합물의 열 처리

[0092] 마지막 제조 단계에서의 목표는 여전히 존재하는 염의 용해수 및 중축합에서 형성되는 반응수를 175℃에서 고체상의 예비축합물의 열 처리에 의해 완전히 제거하는 것이었다. 상기 방식으로, 평형은 폴리아미드 쪽으로 이동하여 고분자량 생성물을 얻었다. 이어서, 동적 시차 열량측정법의 도움으로 이들의 특성을 측정할 수 있었다. 이는 먼저 저온에서 예비축합물을 건조시키는 것을 포함하였다. 열 처리 및 이에 따른 예비축합물로부터의 물의 제거를 위해, 유량계를 통해 비활성화 질소 스트림이 공급되는 건조 캐비닛을 사용하였다. 예비축합물을 먼저 각 경우 일정한 질소 공급 (작동 부피 = 400 l h⁻¹) 하에 80℃ 내지 120℃의 온도에서 72시간 동안 건조시킨 후 175℃에서 24시간 동안 열 처리하였다. 생성물의 특성은 하기 표 1에 종합하였다.

[0093] 코폴리아미드의 조성

[0094] 코폴리아미드의 화학량론적으로 동등한 여러 조성을 하기 표 1에 나열하였다.

표 1

	C1	C2	C3	C4	C5
물질	W	w	w	w	w
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
카프로락탐	30.4	28.3	32.6	25.4	35.4
아디프산	33.5	33.5	33.5	36.3	30.7
헥사메틸렌디아민	14.9	12.2	17.6	17.1	12.6
디시칸	21.3	26.0	16.4	21.3	21.3
염 형성 후 출발 중량					
카프로 (A)	30.4	28.3	32.6	25.4	35.4
HMD + ADS (B)	33.5	27.6	39.7	38.5	28.5
D + ADS (C)	36.2	44.2	27.8	36.2	36.2
PA 내의 성분					
N 6	33.1	30.8	35.5	27.9	38.3
N 66	31.5	26	37.3	36.5	26.6
N D6	35.4	43.2	27.2	35.7	35.1
Tg [°C]	88.0	94.0	77.0	84.0	87.0
Tm [°C]	207.5	212.1	191.6	212.9	207.2
ΔH _m [J/g]	4.0	3.0	3.0	19.0	4.0
K [%]	1.8	1.3	1.3	8.4	1.8
VN [ml/g]	155.0	163.0	148.0	150.0	130.0
아미노	92.2	57.7	84.0	62.8	64.3
카르복실	61.0	63.0	55.0	64.0	70.0

[0095]

[0096] 코폴리아미드의 분석

[0097] 동적 시차 열량측정법

[0098] 유리 전이 온도 및 용융 온도 및 결정성을 측정하기 위해, 각 경우 8.5 mg의 코폴리아미드를 샘플 팬에 계량 첨가하고 기준 샘플 (공기)과 함께 시차 열량계의 오븐에 넣고, DSC 시험 셀을 질소 (작동 부피 = 50 ml min⁻¹)로 5분 동안 퍼징하였다. 이어서, 열 이력의 영향을 제거하기 위해, 상기 셀을 380℃까지 (코폴리아미드 B) 또는 280℃까지 (코폴리아미드 A) 가열 속도 $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$ 으로 온도 프로그램에 의해 가열하였다. 오븐을 $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$ 으로 60℃로 냉각시킨 후, 셀을 다시 제2 가열 주기에서 명시된 온도로 $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$ 으로 가열한 후, 장치를 냉각시켰다. 각 경우 최종 온도를 5분 동안 일정하게 유지하였다. 얻어진 곡선 프로파일을 사용하여 사정 프로그램의 도움으로 유리 전이 온도 T_g 및 용융 온도 T_m 및 융합 엔탈피 ΔH_m 를 측정하였다.

[0099] C6

[0100] 3.055 g의 헥사메틸렌디아민 수용액 (69.96 중량%), 5.224 g의 아디프산, 3.651 g의 디시칸 및 4.181 g의 카프로락탐을 시약병에 계량 첨가하고, 비교반형 오토클레이브에 배치하고, 각각 10 bar의 질소로 3회 퍼징하였다. 오토클레이브를 280℃로 가열하고, 상기 온도에서 16 bar의 승압을 2시간 동안 유지하였다. 후속적으로, 오토클레이브의 압력을 110분 내에 주위 압력으로 완화시키고, 질소 흐름 하에 120분 동안 동일한 온도에서 후축합을 실행하였다. 회수된 생성물을 물로 추출하고 건조시켰다.

[0101] 30/30/40 중량%의 N6/N66/ND6 성분의 조성을 나타내는, 상기 조건하에 제조된 투명한 맑은 중합체는 85 내지 132 ml/g의 점도 (진한 황산 중 0.5 중량%) 및 77℃ 내지 79℃의 유리 전이 온도 (DSC, 20 K/min으로 제2 냉각 가동)를 나타내었다. 실온에서 제조한, 에탄올 및 물 (80 : 20 중량%)로 구성된 용매 혼합물 중 10 중량% 삼원 공중합체의 용액은 투명하였고 실온에서 안정한 것으로 관측되었다.

[0102] C7

[0103] 2.738 g의 헥사메틸렌디아민 수용액 (69.96 중량%), 5.314 g의 아디프산, 4.181 g의 디시칸 및 3.747 g의 카프로락탐을 시약병에 계량 첨가하고, 비교반형 오토클레이브에 배치하고, 각각 10 bar의 질소로 3회 퍼징하였다. 오토클레이브를 280℃로 가열하고, 상기 온도에서 16 bar의 승압을 2시간 동안 유지하였다. 후속적으로, 오토클레이브의 압력을 110분 내에 주위 압력으로 완화시키고, 질소 흐름 하에 120분 동안 동일한 온도에서 후축합을 실행하였다. 회수된 생성물을 물로 추출하고 건조시켰다.

[0104] 27/27/46 중량%의 N6/N66/ND6 성분의 조성을 나타내는, 상기 조건하에 제조된 투명한 맑은 중합체는 84 내지 112 ml/g의 점도 (진한 황산 중 0.5 중량%) 및 88℃ 내지 91℃의 유리 전이 온도 (DSC, 20 K/min으로 제2 냉각 가동)를 나타내었다. 실온에서 제조한, 에탄올 및 물 (80 : 20 중량%)로 구성된 용매 혼합물 중 10 중량% 삼원 공중합체의 용액은 투명하였고 실온에서 안정한 것으로 관측되었다.