



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월07일

(11) 등록번호 10-2803263

(24) 등록일자 2025년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/26 (2006.01) C08G 69/28 (2006.01)(52) CPC특허분류
C08G 69/26 (2013.01)
C08G 69/28 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7029889

(22) 출원일자(국제) 2021년03월26일

심사청구일자 2022년08월29일

(85) 번역문제출일자 2022년08월29일

(65) 공개번호 10-2022-0134608

(43) 공개일자 2022년10월05일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2021/083172

(87) 국제공개번호 WO 2021/197216

국제공개일자 2021년10월07일

(30) 우선권주장

202010232543.1 2020년03월28일 중국(CN)

(56) 선행기술조사문헌

JP06256503 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자

청두 401 테크놀로지 씨오., 엘티디.

중국 610000 쓰촨성 하이 테크 존 청두 미들 섹션
오브 티안푸 애비뉴 넘버 1388 빌딩 1 플로어 5
넘버 522

(72) 발명자

리 양

중국 200000 상하이 쉬후이 디스트릭트 통 온 로
드 레인 230 넘버1 1/에프

(74) 대리인

김태현

심사관 : 조호정

(54) 발명의 명칭 나일론에 대한 연속 중합 방법

(57) 요약

나일론에 대한 연속 중합 방법. 중합 출발 물질은 질량부로 중합 단량체 디카르복실산 및/또는 디카르복실산 에스테르 5-60 질량부, 디아민 3-50 질량부 및 반응성 분산 매질 폴리아미드 10-90 질량부를 포함한다. 중합 단계는 원료가 재료 혼합 장치에서 혼합되고 반응하도록 하는 비율로 재료 혼합 장치에 중합 출발 물질을 연속적으로 첨가하여 연속적으로 이송되는 용융물을 형성하고, 후속 중합 장치에서 균일하게 분산된 용융물을 나일론이 필요한 분자량에 도달하도록 중합될 때까지 반응시킴을 포함한다. 상기 방법은 나일론에 대해 효율적이고 친환경적인 중합 방법이다.

(56) 선행기술조사문헌

EP00041371 A2

JP06363565 B2

KR1020080092293 A

KR1020170026374 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

나일론에 대한 연속 중합 방법으로서,

중합 출발 물질이 질량부로,

중합 단량체 디카르복실산 및/또는 디카르복실산 에스테르 5-60부,

디아민 3-50부, 및

반응성 분산 매질 폴리아미드 10-90부를 포함하고;

중합 단계가

상기 중합 출발 물질을 비율에 따라 재료 혼합 장치에 연속적으로 첨가하여, 상기 출발 물질이 재료 혼합 장치에서 혼합되고 반응하여 연속적으로 이송되는 용융물을 형성하고, 균일하게 분산된 용융물을 나일론이 필요한 분자량에 도달하도록 중합될 때까지 후속 중합 장치에서 반응시키는 것을 포함하고,

상기 디아민이 액체 상태로 재료 혼합 장치에 첨가되고,

상기 디카르복실산 출발 물질 및 상기 용융된 폴리아미드 출발 물질이 먼저 반응을 위해 균일하게 혼합되고, 이어서 상기 디아민이 연속적으로 첨가되고 반응을 위해 상기 재료 혼합 장치에서 균일하게 혼합되며,

상기 디아민을 첨가하기 전 상기 장치에서 적어도 하나의 섹션의 충전율(filling rate)이 100%인, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 재료 혼합 공정 동안에 온도가 상기 폴리아미드 출발 물질의 용융을 달성할 수 있는, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 재료 혼합 장치가,

스크류 압출기, 연속 밴버리(banburying) 장치, 관형 반응기 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 장치를 포함하는, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 재료 혼합 장치가 스크류 압출기 또는 스크류 압출기들인, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 디카르복실산 및/또는 디카르복실산 에스테르 출발 물질의 용점이 상기 출발 물질 폴리아미드의 용점보다 낮은 경우, 상기 재료 혼합 장치가 관형 반응기인, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 폴리아미드 출발 물질이 용융되고 이어서 상기 관형 반응기로 이송되는, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 후속 중합 장치가 스크류 압출기, 관형 반응기, 반응 용기 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 장치인, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 중합 공정이 스크류 압출기 또는 스크류 압출기들에 의한 탈휘발, 압출 및 과립화를 포함하는, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 디아민이 첨가된 후, 상기 재료의 적어도 하나의 섹션이 상향으로 흐르는, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기한 중합 단량체가 먼저 각각 반응을 위해 상기 용융된 폴리아미드 출발 물질과 균일하게 혼합되어 용융물을 형성하고, 이어서 다양한 용융물이 상기 재료 혼합 장치에 연속으로 첨가되고 균일하게 혼합되는, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 디아민 대 상기 디카르복실산 및/또는 디카르복실산 에스테르의 몰비가 0.4-2.5:1인, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 디카르복실산 출발 물질이 방향족 디카르복실산을 함유하고, 상기 방향족 디카르복실산의 몰비가 상기 디카르복실산 출발 물질의 몰비의 20% 이상을 차지하는, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

폴리아미드 생성물의 융점이 250℃보다 높은, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 폴리아미드 생성물의 융점이 290℃보다 높은, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 폴리아미드가 상기 중합 출발 물질의 10 질량% 초과를 차지하는, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 중합 공정 동안에 상기 재료에 의해 도달된 최대 온도가 250℃ 이상인, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

공급에서 배출까지, 상기 재료 혼합 장치 및 상기 후속 중합 장치에서 상기 재료의 총 평균 체류 시간이 10-120 분인, 나일론에 대한 연속 중합 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가공 플라스틱의 기술분야에 관한 것으로, 특히 나일론에 대한 연속 중합(continuous polymerization) 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나일론은 기계적 물성, 내구성, 내식성, 내열성, 기타 물성 및 비용면에서 종합적인 장점으로 인해 전자, 전기, 기계, 섬유, 자동차 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 다양한 산업 분야에서 경량화 및 환경 보호 추구로 인해 강철 대신 플라스틱, 목재 대신 플라스틱이 디자인 재료 선택의 주요 트렌드가 되었다. 오늘날 플라스틱 산업에서 가장 빠르게 성장하는 부분 중 하나로서 생성 공정의 개선은 연구의 뜨거운 주제였다.

[0003] 현재 가장 통상적으로 사용되는 나일론 중합법은 나일론 염 공정(nylon salt process)과 용융 중합법이 있다. 나일론 염 공정은 일반적으로 물 또는 강한 극성 유기 용매 중에서 나일론 염의 제조로 시작하고 이어서 특정 온도에서 용융 중축합으로 최종 폴리아미드를 수득하는 것이다. 예를 들어, 2018년에 공개된 특허 CN109180931A에서, 폴리아미드 1313은 여전히 먼저 수용액 중에서 염화시키고, 이어서 용융 중축합을 수행함에 의해 제조되었다. 용융 중축합의 초기 단계에서, 대량의 물이 분산체로서 첨가되어 최종 생성물의 품질 안정성을 보장할 수 있다. 그러나, 상기 나일론 염 공정은 하기의 문제를 갖는다.

[0004] 1) 반응 용기에서 나일론 염의 제조 단계가 요구되고 이는 공정에서 복잡하고 연속 생산을 달성하기가 어렵다.

[0005] 2) 대량의 물이 분산 시스템으로서 소모될 필요가 있고 이는 폐기물을 유발한다.

[0006] 3) 첨가된 물은 중축합 공정에서 기화 후 증발될 수 있고, 이는 많은 에너지를 소모할 수 있다.

[0007] 용융 중합 공정에서 용매로서 물을 첨가할 필요는 없으나 여전히 다음과 같은 문제가 있다.

[0008] 1) 용융 중합은 일반적으로 반응 용기에서 수행되고 연속 생산을 달성하기가 어렵다.

[0009] 2) 용융 중합에서는 디아민을 디카르복실산의 용융 상태로 첨가해야 하고, 상기 공정에서 먼저 디카르복실산을 용융시키고 이어서 중합 반응을 진행해야 하므로 반응 효율이 낮다.

[0010] 3) 디아민과 디카르복실산의 결합 동안 강한 열 방출로 인해 비점이 낮은 디아민이 대량으로 손실되는 것을 피하기 위해 일반적으로 비점이 높은 디아민을 사용한다.

[0011] 4) 공급시 디카르복실산과 디아민의 결합 동안에 다량의 농축된 열 방출로 고온으로 인한 분해를 유도하는 것을 피하기 위해, 디아민을 서서히 첨가해야 하고, 상기 첨가는 몇 시간을 소요할 수 있고, 이는 용융 중합 공정으로 생산되는 나일론의 생산 효율을 크게 제한한다.

발명의 내용

- [0012] 본 발명은 기존 나일론 염 공정에서 에너지 소모가 크고 용융 중합 효율이 낮다는 기술적 문제에 대응하여, 즉, 출발 물질 시스템에서 반응성 분산 매질로서 특정량의 폴리아미드 수지를 첨가하는 나일론에 대한 연속 중합 방법을 제공하여 각 성분이 분산 매질에 균일하고 안정적으로 분산될 수 있도록 하여 후속 중합 반응의 균일성을 보장한다. 재료의 혼합 공정을 연속적인 흐름 상태로 만들어 동일한 위치에서 재료의 농축된 열 방출을 방지함으로써 재료 혼합 공정에서 열 방출을 제어할 수 있고 국부적인 고온이 발생하지 않아 용융 중합 생성 동안에 혼합 재료의 병목 현상을 해결한다. 본 발명의 방법은 나일론에 대해 효율적이고 환경 친화적인 중합 방법이다.
- [0013] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 다음과 같은 기술적 방안이 사용된다.
- [0014] 중합 출발 물질은 질량부로 중합 단량체 디카르복실산 및/또는 디카르복실산 에스테르 5-60부, 디아민 3-50부 및 반응성 분산 매질 폴리아미드 10-90부를 포함하는 나일론에 대한 연속 중합 방법; 및 중합 단계는 중합 출발 물질을 비율에 따라 재료 혼합 장치에 연속적으로 첨가하여, 출발 물질이 재료 혼합 장치에서 혼합 및 반응하여 연속적으로 이송되는 용융물을 형성하고, 균일하게 분산된 용융물을 나일론이 필요한 분자량에 도달하도록 중합 될 때까지 후속 중합 장치에서 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0015] 본 발명의 기술적 방안에 따르면, 폴리아미드 수지는 반응성 분산 시스템으로서 출발 물질에 첨가되어, 한편으로는 단위 중량에서 반응물의 열 방출량을 감소시키고, 다른 한편으로 분산 시스템이 연속 유동 재료 혼합 장치의 적용에 적합한 특정 용점 및 점도를 갖도록 한다. 본 발명의 방안은 재료가 연속 상태로 추가되고 혼합 공정과 연속 이송 공정이 동기화되도록 하여 열 방출 공정이 재료의 연속적인 정방향 전달과 함께 전체 세트 장치의 다른 부분에 분산되도록 한다. 본 발명의 방안에 따른 원료는 중합체를 함유하고 있기 때문에, 재료가 균일하게 혼합된 후 특정 점도를 갖고, 이는 저점도의 통상적인 소분자 단량체 출발 물질이 중축합 반응이 일어난 후 고온에서 제거된 소분자에 의해 생성된 증기압을 견딜 수 없고, 따라서 저점도의 통상적인 소분자 단량체 출발 물질이 연속적으로 공급될 수 없고, 용융 중합은 공급 및 열 방출에만 집중할 수 있어 공급 효율을 감소시킨다는 문제점을 해결한다.
- [0016] 아미드의 중합은 가역적 반응이기 때문에 본 발명에 따른 원료에 특정량의 폴리아미드 수지가 첨가되고 반응성 분산 시스템으로서 용융 폴리아미드 수지는 상기 시스템 내 디카르복실산 및/또는 디카르복실산 에스테르 및 디아민을 균일하고 안정적으로 분산시킬 수 있음에 따라 다량의 물 또는 소분자 유기 용매의 첨가를 피하고 수용액 또는 소분자 유기 용매에서 나일론 염을 제조하는 단계를 생략한다. 반응성 분산 시스템으로서, 폴리아미드는 또한 출발 물질로서 반응에 참여하고, 최종 제품에 잔류하여 생성물 폴리아미드의 일부가 되고, 중합 단량체와 함께 최종 생성물의 성능을 결정한다. 폴리아미드 출발 물질은 최종적으로 생성물의 일부가 되므로 소분자 용매를 사용하는 용매 제거 및 용매 처리 단계가 생략되어 공정이 보다 친환경적이 되게 한다.
- [0017] 폴리아미드의 첨가는 연속 흐름 혼합 장치에서 용융 혼합 공정이 매우 용이하게 및 연속적으로 달성될 수 있도록 한다. 시스템의 비점은 디카르복실산의 비점보다 낮고, 보다 휘발성인 디카르복실산 에스테르는 출발 물질로서 디카르복실산의 전부 또는 일부를 대신할 수도 있고, 디카르복실산 에스테르의 반응 속도는 디카르복실산의 반응 속도보다 신속하다. 이 경우에 중축합에 의해 제거된 소분자는 알코올을 함유할 수 있다. 알코올은 물에 비해 제거가 용이한 분자이고 중합반응이 수행되기 용이하고 이어서 알코올을 회수하고 이후 처리할 수 있다.
- [0018] 재료 혼합 공정의 온도는 폴리아미드 출발 물질의 용융을 만족시킬 수 있다. 중합된 단량체와 같은 시스템에서 소분자는 폴리아미드 출발 물질을 가소화할 수 있고, 이는 아마도 폴리아미드의 용융 온도를 저하시킬 수 있다. 그러나 시스템의 온도는 폴리아미드가 용융될 수 있고 반응성 분산 매질의 역할을 할 수 있도록 보장해야 한다. 중합 단량체는 폴리아미드 출발 물질과 고온에서 반응할 수 있으므로, 본 발명의 분산 매질은 용융 상태의 폴리아미드 출발 물질에 한정되지 않고, 폴리아미드 출발 물질이 중합 단량체와 반응한 후 형성된 용융물일 수도 있다.
- [0019] 다양한 연속 유동 재료 혼합 장치는 본 발명의 재료 혼합 단계에서 사용될 수 있고, 바람직하게는 스크류 압출기, 연속 뱀버리 장치 및 관형 반응기 중 적어도 하나에서 사용될 수 있다.
- [0020] 스크류 압출기, 연속 뱀버리 장치 및 관형 반응기는 작은 직경으로 인해 밀봉 수행능 및 내압성이 우수하여 이는 시스템에서의 온도가 디아민 원료의 비점을 초과하더라도 원료가 여전히 밀봉되고 잘 혼합될 수 있으며 디아민의 손실이 거의 없음을 보장할 수 있다. 또한, 스크류 압출기와 연속식 뱀버리 장치는 둘 다 강력한 분산 효과를 지닌 로터와 베럴이 장착된 혼합 유닛으로, 이는 방열 효율이 현저하고, 디아민과 디카르복실산이 결합하

여 발생하는 열을 시스템에서 국부 온도를 유발하지 않고 신속하게 분산시킬 수 있어 통제 불능 상태가 되어 재료 분해 및 암색화를 초래한다. 이러한 방식으로 모든 출발 물질은 보다 신속하게 및 지속적으로 시스템에 추가될 수 있어 생산 효율이 높다.

- [0021] 스크류 압출기 및 연속 뱀버리 장치는 관형 반응기보다 혼합 효율 및 방열 효율이 우수하고, 스크류 압출기는 액체 재료의 첨가에 보다 편리하기 때문에 스크류 압출기, 특히 2개 이상의 스크류와 혼합 효과를 갖는 스크류 압출 및 혼합 장치가 보다 바람직하다. 가장 일반적으로 사용되는 스크류 압출기는 상이한 스크류 요소를 조합하여 적절한 혼합 효과와 이와 일치하는 이송 용량을 달성하는 혼합 효과가 있는 동시 회전 이중(twin-screw) 압출기이다. 유사한 스크류 이송 및 혼합 기능을 갖는 다른 장치가 모두 본 발명에 적용될 수 있다.
- [0022] 디카르복실산 및/또는 디카르복실산 에스테르 출발 물질의 용점이 폴리아미드 출발 물질의 용점보다 낮은 경우, 물질 혼합 장치는 관형 반응기이다. 디카르복실산/디카르복실산 에스테르 출발 물질의 용점이 폴리아미드 원료의 용점보다 높을 경우, 디카르복실산/디카르복실산 에스테르 원료가 용해되기 어렵고, 스크류 압출기 또는 고체 입자 분산 능력이 우수한 연속 뱀버리 장치를 사용함에 의해 출발 물질을 혼합하는 것이 우수하다. 용점이 높은 주입 가능한 방향족 디카르복실산은 폴리아미드 분산 시스템에 용해되거나 분해 후 미세 입자가 용융된 폴리아미드에 분산될 수 있고, 둘 다 디아민과 성공적으로 중합될 수 있다.
- [0023] 관형 반응기가 혼합 장치로 사용되는 경우, 관형 반응기에서 폴리아미드 출발 물질이 제때 용융될 수 없는 것을 피하기 위해, 중합체를 먼저 용융시킨 다음 관에 첨가할 수 있어, 이는 혼합 효율을 개선시키기 위해 유리할 수 있다. 관형 반응기는 디카르복실산의 용점이 폴리아미드 원료의 용점보다 낮은 경우에 보다 적합하다. 상기 경우에, 용융된 폴리아미드 출발 물질에 디카르복실산을 첨가하는 경우, 디카르복실산은 신속하게 용융되어 액체를 형성할 수 있고, 관형 혼합 장치의 전단력이 약하더라도 용융된 재료는 완전히 분산될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 후속 중합 장치는 스크류 압출기, 관형 반응기 및 반응 용기 중 적어도 하나이다. 충분히 큰 분자량을 달성하기 위해서는 충분한 반응 시간이 필요하므로 길이-직경 비율이 예외적으로 큰 스크류 압출기가 필요하고 이는 일반적으로 여러 개의 스크류 압출기를 직렬로 연결하여 고정 투자 및 스크류 압출기가 차지하는 면적을 증가시킴에 의해 달성된다. 전체 장치 세트의 용적은 다른 중합 장치를 직렬로 연결함에 의해 감소될 수 있다. 관형 반응기, 반응 용기 중합 장치 및 직경이 보다 큰 스크류 혼합 장치가 본 발명에서 사용될 수 있다.
- [0025] 후속 중합 장치는 연속 유동 반응기 또는 순차적으로 연결된 스크류 압출기일 수 있다. 연속 흐름 반응기는 튜브, 반응 용기 또는 탭 형태일 수 있는 연속 중합 반응기로, 주로 재료가 연속적으로 유입되고 유출되는 것을 보장하고, 이상적으로는 환류가 없고 모든 재료가 반응기에서 동일한 체류 시간을 갖도록 보장한다. 연속 흐름 반응기는 재료의 중합 시간을 제어하여 상이한 분자량의 중합체를 수득할 수 있다. 재료가 연속 흐름 반응기를 통과한 후, 재료가 장치로부터 연속적으로 유출되는 중합 장치도 바람직하고, 이는 연속 생산을 달성하는 데 가장 유리하다.
- [0026] 바람직하게, 중합 공정은 스크류 압출기에 의한 탈휘발(devolatilization), 압출(extrusion) 및 과립화(granulation)를 포함한다. 폴리아미드의 중합 공정에서 소분자를 제거하고 스크류 압출기에 의한 탈휘발을 통해 완전한 연속 생산이 달성될 수 있다. 다양한 출발 물질이 후속 중합 장치에서 중합된 후, 스크류 압출기를 후속 중합 장치 뒤에 직접 추가하여 중합을 계속하고 휘발성 소분자를 제거하여 물질을 더욱 균질화할 수 있다.
- [0027] 본 발명에 따르면, 다양한 출발 물질의 공급 방식은 매우 유연하고, 핸드피스에서 동시에 공급 섹션을 추가하거나, 측면 공급 또는 액체 펌핑을 통해 장치의 중간 섹션에 원료의 일부를 추가하여, 동일한 출발 물질이라도 상이한 위치에서 배치로 추가하여 물질이 더 균등하게 혼합되도록 할 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따르면, 디아민은 액체 상태로 재료 혼합 장치에 첨가된다. 디아민은 액체 상태로 용융되거나 소분자 용매에 용해될 수 있고, 액체 상태에서 재료 혼합 장치에 첨가될 수 있다. 보다 높은 용점을 갖는 디아민의 경우, 디카르복실산 또는 디카르복실산 에스테르 및 디아민을 각각 용융된 폴리아미드에 분산시킨 다음 용융물을 혼합하여 재료의 혼합을 달성하고, 이는 보다 용이하게 장치의 밀봉 수행능을 보장하고 휘발성 원료의 손실을 방지한다.
- [0029] 바람직하게, 중합 단량체는 용융된 폴리아미드에 각각 분산되어 먼저 용융물을 형성하고, 이어서 다양한 용융물을 재료 혼합 장치에 연속적으로 첨가하고 균일하게 혼합한다.
- [0030] 용융 디아민과 디카르복실산이 직접 만나 격렬한 산-염기 중화 반응을 일으키기 때문에 반응의 방열을 제어하기 어렵고 국부적인 고온도 중합 공정을 제어하기 어렵게 할 수 있어 용융된 디아민과 디카르복실산이 직접 만나 반응하기에 적당하지 않다. 디카르복실산은 폴리아미드 제조에 가장 일반적으로 사용되는 초기 출발 물질이다.

디아민과 비교하여, 디카르복실산은 보다 높은 용점을 갖고 이는 분산하기 어렵고 휘발하기는 보다 어렵다. 특히 출발 물질이 방향족 디카르복실산을 포함하는 경우, 분산하기 더 어렵다. 미리 디카르복실산을 첨가해도 재료의 비율에는 영향을 미치지 않을 수 있다.

- [0031] 바람직하게, 먼저 디카르복실산 출발 물질과 용융된 폴리아미드 출발 물질을 반응을 위해 균일하게 혼합하고, 이어서 혼합물에 디아민을 연속적으로 첨가하여 반응을 위해 균일하게 혼합한다. 디아민은 용융된 액체이거나 소분자 용매에 용해되어 있다.
- [0032] 디아민과 디카르복실산 또는 디카르복실산 에스테르는 고온에서 반응하여 염 또는 소분자 제거 중합을 형성할 수 있다. 물 또는 알콜과 같은 제거된 소분자는 고온에서 고압 가스를 형성할 수 있다. 따라서, 디아민이 첨가되기 전에 장치에서 적어도 하나의 섹션의 충전율(filling rate)을 100%로 하여, 혼합 장치의 섹션은 디아민이 첨가되기 전에 재료로 채워지고 밀봉된 섹션이 형성될 수 있는 것이 추가로 바람직하다.
- [0033] 추가로 바람직하게, 디아민이 첨가된 후, 재료의 적어도 하나의 섹션이 상향으로 유동한다. 모든 재료가 혼합된 후, 펌프의 작용하에 재료에 대해 상향 유동 섹션을 설정하여, 재료에 의해 형성된 용융물이 저점도에서도 상향으로 유동할 때 밀봉된 섹션을 형성할 수 있도록 하고, 저점도로 인해 장치의 상부 공간이 채워지지 않아 기체 상태의 다량의 디아민이 과다 유동하지 않도록 하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0034] 디아민 대 디카르복실산 및/또는 디카르복실산 에스테르의 몰비는 0.4-2.5:1이다. 충분히 큰 분자량을 갖는 최종 중합체를 수득하기 위해서는 최종 중합 시스템에서 아미노 관능기 대 카복실 관능기의 비율의 상대적 균형을 보장할 필요가 있다. 일반적으로 디아민의 첨가는 디아민이 보다 강한 휘발성을 갖고 있으므로 디카르복실산의 첨가량보다 약간 많다. 본 발명의 폴리아미드 출발 물질에 관하여, 폴리아미드 출발 물질로서 저분자량의 아미드 올리고머를 사용할 수 있고, 상기 올리고머 원료에서 카복실기에 대한 아미노기의 함량비 범위가 클 수 있다. 따라서 올리고머 원료 내 아미노기 대 카복실기의 비율에 따라 올리고머 출발 물질 내 아민 출발 물질에 대한 산 출발 물질의 비율을 조절하여, 최종 전체 시스템에서 산 대 아민의 비율이 균형을 이루어 고분자량의 생성물을 수득할 필요가 있다. 따라서, 본 발명에서는 3가지 주요 출발물질 중 산 대 아민의 비율을 0.4-2.5:1로 조절할 수 있어 본 발명에서 출발 물질의 공급원이 보다 광범위하고 많은 1차 아미드 올리고머, 심지어 하나의 반복 단위만을 함유하는 아미드 올리고머도 폴리아미드 출발 물질로서 사용될 수 있다. 이들 아미드 올리고머의 말단기는 주로 아미노기, 카복실기, 또는 상당한 비율의 아미노기 및 카복실기, 또는 중합되지 않은 카복실산 또는 아민 단량체를 함유하는 1차 중합체일 수 있다. 이 경우에, 출발 물질에 추가로 첨가되는 산에 대한 아민의 비율은 올리고머의 아민가 및 산가를 측정하여 결정할 수 있다. 전체 시스템에서 디아민 또는 디카르복실산이 과량인 경우, 본 발명의 방법을 이용하여 분자량이 다른 상이한 아미노 말단 또는 카복실 말단 폴리아미드를 제조할 수도 있다. 저분자량의 폴리아미드는 폴리우레탄 및 에폭시 수지 제형에서 중요한 성분으로 사용될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 디카르복실산 출발 물질은 방향족 디카르복실산을 함유하고, 방향족 디카르복실산의 몰비는 디카르복실산 출발 물질의 적어도 20%를 차지하므로 이는 통상의 방법보다 유리하다.
- [0036] 방향족 디카르복실산은 고온 내성 폴리아미드 재료에 사용되는 일반적인 중합 단량체이지만, 방향족 디카르복실산의 특수한 분자 구조로 인해 방향족 디카르복실산의 용해도 및 용융 수행능이 지방족 디카르복실산보다 훨씬 나쁘고, 따라서 방향족 디카르복실산을 포함하는 나일론의 제조도 지방족 나일론의 제조보다 더 어렵다. 본 발명의 방법은 분산 시스템으로서 폴리아미드의 분산 이점을 충분히 이용하고, 스크류 압출기의 높은 혼합 효율을 이용할 수 있기 때문에, 방향족 산은 높은 퍼센트의 방향족 디카르복실산이 폴리아미드에 완전히 용해될 수 없는 경우에도 상기 시스템에 균등하게 분포된 매우 미세한 입자가 된다. 디아민을 첨가한 후, 스크류 요소의 분산에 의해 완전히 균일한 시스템이 여전히 형성될 수 있고, 방향족 디카르복실산이 점차적으로 반응함에 따라 방향족 디카르복실산의 나머지 미세 입자가 계속 용해되어 시스템 내로 분산될 수 있다. 이것은 방향족 디카르복실산의 중합에 의해 직면한 일련의 문제들을 잘 해결할 수 있고, 특히 방향족 디카르복실산을 함유하는 반방향족 나일론의 제조에 적합하고, 특히 다른 방법과 비교하여 높은 비율의 방향족 출발 물질을 갖는 생성물을 제조하는데 있어서 탁월한 이점을 갖는다.
- [0037] 본 발명에 따르면, 중합 공정에서 재료의 최대 온도는 250℃ 이상이므로 출발 물질은 용융 상태로 보다 양호하게 반응되고 혼합되어 중합 효율을 개선할 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 폴리아미드 생성물의 용점은 250℃ 초과이다. 용점이 높은 폴리아미드의 생산은 재료의 유동성을 보장하기 위해 더 높은 온도가 필요하지만 고온 재료는 산화되기 용이하다. 특히 배치 반응기의 경우, 고온

에서 재료의 체류 시간이 일정하지 않기 때문에 체류 시간이 긴 재료는 산화되기 보다 용이하여 제품 수행능에 영향을 미친다. 본 발명의 연속 생성 공정은 용점이 250℃를 초과하는 폴리아미드의 생산을 위해 적합하다. 특히, 본 발명의 방법은 290℃ 초과 용점을 갖는 고온 내성 폴리아미드의 생산에 탁월한 이점을 갖는다. 이 경우에, 방향족 디카르복실산의 물비는 디카르복실산 출발 물질의 물비의 적어도 20%를 차지한다.

[0039] 중합 출발 물질에 있어서의 본 발명에 따른 폴리아미드의 질량 비율은 10% 초과이다.

[0040] 반응성 분산 시스템 폴리아미드의 첨가는 반응성 분산 시스템으로서 폴리아미드의 도입 및 폴리아미드의 사용이 재료가 균일하게 혼합 장치에 혼합될 수 있는 것을 보장하기 때문에 스크류 및 관형 반응기의 혼합 반응을 달성하기 위해 매우 중요하다. 중합 단량체의 출발 물질로서 사용되는 일부 방향족 디카르복실산은 혼합 장치 내부의 온도보다 높은 용점을 가질 수 있고, 높은 용점을 갖는 분말 디카르복실산은 또한 용융된 폴리아미드에 분산되어 분말화된 디카르복실산이 용융될 수 없는 경우에도 균일한 용융물을 형성할 수 있다. 이 경우에, 디카르복실산의 일부가 다른 출발물질과 반응하여 디카르복실산의 용점이 감소하고, 디카르복실산의 일부는 반응성 분산 시스템 내부에 용해될 수 있고, 디카르복실산의 일부는 용융물로 균일하게 분산된 미세 분말로서 남아있고, 이는 반응 재료의 불균일한 혼합을 유발하지 않는다.

[0041] 추가로, 혼합 장치에서 온도는 일부 디아민 출발 물질의 비점보다 높을 수 있고, 디아민과 디카르복실산이 만나 중합 반응을 일으키면 소분자가 제거될 수 있다. 비점 이상의 디아민 출발 물질과 제거된 소분자는 혼합 장치에서 기체 상태가 되어 특정 압력을 유도할 수 있다. 폴리아미드는 특정 분자량을 갖고 있기 때문에, 폴리아미드의 반응에 의해 형성된 출발 물질 분산 시스템은 특정 점도의 용융물을 형성하고 특정 공동은 혼합 장치에 채워져 밀봉을 형성하여 압력 하에서 비점이 낮은 출발 물질의 누출을 피함에 따라서 스크류 및 관형 반응기의 적용에 보다 적합하다. 폴리아미드의 비율은 10% 미만이어야 하고, 그렇지 않으면 스크류 및 관형 반응기의 적용에 적응하기 어렵다.

[0042] 본 발명에 따르면, 첨가되는 단량체 폴리아미드 출발 물질이 나일론 생성물과 동일한 경우, 단독중합체 생성물이 수득되고; 단량체 폴리아미드 출발 물질이 나일론 생성물과 상이한 경우, 공중합체 생성물이 수득된다. 폴리아미드 출발 물질의 비율은 필요에 따라 조정될 수 있지만 적어도 10% 이상이어야 한다. 중합 단량체 자체가 용융 후 덜 점성이고 반응에 필요한 온도가 비교적 높은 경우, 출발 물질 중 폴리아미드의 비율은 바람직하게는 30% 초과이다.

[0043] 중합 반응은 탈수 반응이므로 출발 물질의 일부 물이 상기 방법의 완전한 실패로 이어지지 않을 수 있지만 출발 물질의 수분 함량이 낮을수록 각 성분의 양을 더 용이하게 제어할 수 있고; 한편, 에너지 소비를 줄일 수 있다. 본 발명의 중합 출발 물질은 바람직하게 건조 출발 물질이다.

[0044] 본 발명에 따르면, 연속적이고 안정적인 용융 중합 반응 및 공급을 보장하기 위해 출발 물질을 일정한 속도로 재료 혼합 장치에 투입한다.

[0045] 중합 반응의 속도는 온도와 관련이 있다. 고온은 신속한 중합과 고효율을 유도하지만 과도한 고온은 황변, 열화 및 같은 일련의 문제를 유발하므로 반응 온도와 시간의 관계에 균형을 맞출 필요가 있다. 본 발명에 따르면, 공급에서 배출까지, 재료 혼합 장치 및 후속 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 바람직하게 10-120분이다. 재료의 체류 시간은 혼합 재료의 용적이 특정 아웃풋 하에 모든 혼합 및 중합 장치의 유효 용적을 채웠을 때의 시간으로 추정할 수 있다. 재료가 연속적으로 흐르고 아웃풋이 고정된 경우, 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 이론적으로 동일하므로, 불연속 공정에서 공급 및 배출 순서에 의해 유발되는 재료의 상이한 체류 시간으로 유발되는 불균일한 분자량을 피할 수 있다. 장치가 고정되는 경우, 총 공급량을 조정하여 중합 시간을 조정할 수 있어 분자량이 상이한 중합체는 상이한 적용 필요성을 충족시키기 위해 제조될 수 있다. 일반적으로 장치의 아웃풋을 변경하면 중합 반응 시간을 변화시켜 생성물의 분자량을 제어할 수 있다. 상이한 재료의 공급 비율을 제어함으로써 공중합 단위의 조성을 편리하게 제어할 수 있으므로 상이한 물성을 갖는 생성물을 수득할 수 있다. 동일한 장치 세트에 상이한 수행능의 생성물의 생산을 달성하여 생산 유연성을 개선시킬 수 있다. 모든 조정은 온라인으로 완료할 수 있고, 배치 공정 생성물 전환으로 인한 다운타임에 의해 유발되는 폐기물을 피할 수 있다.

[0046] PA66 및 PA56은 현재 가장 널리 사용되는 폴리아미드이고, 둘 다 본 발명의 방법에 의해 생성될 수 있고, 보다 광범위한 적용 요건을 충족시키기 위해 중합체 수행능을 조정하기 위해 중합 단량체에 다른 단량체를 첨가할 수 있다.

[0047] 본 발명은 하기의 이로운 효과를 갖는다:

- [0048] 1. 본 발명의 나일론의 중합 방법에 따르면, 폴리아미드를 반응성 분산 매질로서 취하여 디카르복실산 또는 디카르복실산 에스테르 및 디아민 단량체와 용융시켜 재료 혼합 장치에서 중합 반응을 발생시킨다. 원료는 재료 혼합 장치에 연속적으로 공급되고, 중합 반응은 재료 전달의 흐름 공정에서 완료되므로 공급, 반응 및 배출의 연속성을 달성하고 통상적인 반응 용기 공정의 배치 생산 결함을 극복하고, 상기 수용액에서 나일론염을 제조하는 단계를 생략하고, 나일론염을 제조하는 공정에서 폐기액의 발생을 회피한다. 본 발명의 방법은 친환경 나일론 중합 방법이다. 상기 방법은 높은 생산 효율, 낮은 에너지 소비, 에너지 절약 및 친환경적인 특징을 갖고 대중화되기 쉽고 실제 생산에서 대규모로 적용된다.
- [0049] 2. 본 발명의 나일론에 대한 연속 중합 방법은 배치 생산에 의해 유발되는 불안정한 생성물 품질의 문제를 회피하고, 수용액에서 나일론 염을 제조하는 공정에서 온도 및 pH 값과 같은 요인의 영향을 받지 않고, 수득된 나일론 생성물은 균일성이 양호하고 품질이 안정한 특징을 갖고 있다.
- [0050] 3. 본 발명에 따르면, 재료는 스크류 및 관형 반응기에서 혼합하고 분산시킨다. 스크류 반응기 및 관형 반응기는 밀봉 성능이 우수하고 열 방출이 신속하며 비점이 다양한 디아민에 적합하고, 재료 첨가 효율이 높기 때문에, 본 발명은 기존의 용융 나일론 중합이 보다 높은 비점을 갖는 디아민에만 적합하고 첨가 효율이 낮다는 문제점을 극복한다.
- [0051] 4. 본 발명의 폴리아미드 출발 물질은 시장에서 구입한 완성된 폴리아미드 또는 상이한 산 또는 아민을 혼합하여 보다 큰 범위에서 생성물 성능을 조정함에 의해 폴리아미드 공중합체를 제조하는 데 편리하게 사용할 수 있는 폴리아미드의 예비중합체 올리고머일 수 있는 광범위한 공급원을 갖는다.
- [0052] 5. 폴리아미드 수지의 첨가로 인해, 분산 시스템은 특정 용점과 점도를 갖고, 스크류 압출기 및 관형 반응기의 적용에 적응할 수 있어 장치의 높은 열 전달 및 분산 효율의 이점을 충분히 발휘하고, 지속적인 생산을 달성하고 생산 효율성을 크게 개선시킨다.
- [0053] 6. 방향족 디카르복실산의 용해도 및 용융 수행능은 지방족 디카르복실산보다 훨씬 나빠서 방향족 디카르복실산을 함유하는 나일론의 제조는 지방족 나일론의 제조보다 더 어렵다. 본 발명의 방법은 분산 시스템으로서 폴리아미드의 분산 이점과 스크류 압출기의 높은 혼합 효율의 이점을 충분히 이용하기 때문에, 본 발명의 방법은 특히 방향족 디카르복실산을 함유하는 반-방향족 고온 나일론의 제조에 적합하다.
- [0054] 7. 디카르복실산은 일반적으로 용점이 보다 높고 분산이 보다 어렵기 때문에 먼저 디카르복실산을 폴리아미드에 분산시켜 폴리아미드와 먼저 반응시킨 다음, 디아민을 첨가하여 폴리아미드와 단량체의 반응 속도 및 분산 효과를 보장하는 것이 바람직할 수 있다. 디카르복실산은 고온에서 폴리아미드와 반응하고, 디카르복실산은 화학적 결합 또는 물리적 분산에 의해 중합체에 고르게 분산되어 중간체를 형성한 후, 디아민과 중축합에 적용하여 합성 공정 동안에 수성 또는 알콜 용액 중에서 나일론 염을 첨가하는 것이 불필요하고 이는 중합 공정을 크게 단순화하고 나일론 염의 제조하는 동안 폐액 생성을 방지한다. 생성된 부산물은 이론적으로는 중축합 공정에서 생성되는 물질이다. 따라서, 본 발명의 방법은 고온 내성 중합체를 합성하기 위한 친환경 방법이다.
- [0055] 8. 스크류 반응기 및 관형 반응기는 밀봉 성능이 양호하고 열 방출이 신속하기 때문에 디카르복실산보다 비점이 낮은 디카르복실산 에스테르를 또한 사용하여 본 발명의 방법을 통해 용융 중합하여 나일론을 제조할 수 있다. 추가로, 디카르복실산 에스테르를 출발물질로서 사용하는 경우 물보다 탈휘발 중에 소분자 알콜이 더 쉽게 나오기 때문에, 디카르복실산을 원료로 사용하는 경우보다 중합 효율이 보다 높다.
- [0056] 9. 장치가 고정되는 경우, 총 공급량을 조정하여 중합 시간을 조정할 수 있어 분자량이 상이한 중합체는 상이한 적용 필요성을 충족시키기 위해 제조될 수 있다. 일반적으로 장치의 아웃풋을 변화시키면 중합 시간을 변화시켜 생성물의 분자량을 제어할 수 있다. 상이한 재료의 공급 비율을 제어함으로써 공중합 단위의 조성을 편리하게 제어할 수 있으므로 상이한 물성을 갖는 생성물을 수득할 수 있다. 동일한 장치 세트에 상이한 수행능의 생성물의 생산을 달성하여 생산 가요성을 개선시킬 수 있다. 모든 조정은 온라인으로 완료할 수 있고, 배치 공정 생성물 전환으로 인한 다운타임에 의해 유발되는 폐기물을 피할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 구현예
- [0058] 본 발명의 목적 및 기술적 방안을 보다 명확하게 하기 위하여, 본 발명을 이후 관련 구현예를 통하여 더욱 상세하게 기재한다. 하기 구현예는 본 발명의 수행 방법을 구체적으로 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 보호 범위

를 제한하는 것은 아니다.

- [0059] 본 발명의 경로에 따르면, 나일론 염은 미리 특별히 제조할 필요는 없지만 용융된 폴리아미드를 용매로 사용하여 분산된 디카르복실산과 디아민이 폴리아미드 분산 시스템에서 직접 염 형성 및 중합 반응을 수행할 수 있다. 따라서 여러 디카르복실산 또는 디아민을 혼합한 후 공급하여 나일론 공중합체를 제조하는 것이 매우 편리하므로 생성물 성능을 보다 넓은 범위에서 조정할 수 있다. 일부 다염기산 또는 폴리아민을 단량체에 첨가하여 어느 정도 가교된 생성물을 만들어 제품의 내열성을 개선시키는 것도 가능하다.
- [0060] 연속적인 생산을 달성하기 위하여 본 발명에서는 중량계량장치 또는 연속용적계량장치를 사용하여 각 성분의 첨가의 안정성과 연속성을 보장한다. 출발 물질의 일부 또는 전부를 비율로 잘 혼합한 다음 계량하여 첨가할 수 있다.
- [0061] 중량계량은 중량손실계량 장치와 액체펌프 계량 장치를 사용함을 포함하고, 용적계량은 스크류 계량 장치와 액체펌프 계량 장치를 사용함을 포함한다.
- [0062] 실시예 1
- [0063] 중합 출발 물질이 질량부로 중합 단량체 디카르복실산 및 디카르복실산 에스테르 5 질량부, 디아민 3 질량부 및 반응성 분산 매질 폴리아미드 10 질량부를 포함하는 나일론에 대한 연속 중합 방법. 중합 단계는 연속적으로 운반되는 용융물을 형성하기 위해 출발 물질이 재료 혼합 장치에서 혼합되고 반응하도록 재료 혼합 장치에 중합 출발 물질을 비율로 연속적으로 첨가하고, 후속 중합 장치에서 균일하게 분산된 용융물을 나일론이 필요한 분자량에 도달하도록 중합될 때까지 반응시킴을 포함하였다.
- [0064] 실시예 2
- [0065] 중합 단량체 디카르복실산 60부, 디아민 50부, 및 반응성 분산 매질 폴리아미드 90부를 포함하는, 나일론에 대한 연속 중합 방법. 관형 반응기에 출발 물질을 중량계량 또는 용적계량 수단에 의해 비율에 따라 연속적으로 첨가하여 용융된 반응성 아미드 분산 매질에서 중합 단량체가 균일하게 혼합되어 반응하도록 하고 균일하게 혼합된 재료를 나일론 수지가 필요한 분자량에 도달하도록 중합될 때까지 후속 중합 장치에 공급한다.
- [0066] 재료 혼합 공정의 온도는 폴리아미드 원료의 용융을 만족시킬 수 있다.
- [0067] 디카르복실산 출발 물질의 융점은 폴리아미드 출발 물질의 융점보다 낮았다.
- [0068] 상이한 중합 단량체 및 용융된 폴리아미드 출발 물질을 각각 균일하게 혼합하여 반응시켜 먼저 용융물을 형성한 다음, 다양한 용융물을 재료 혼합 장치에 연속적으로 첨가하여 균일하게 혼합하였다.
- [0069] 폴리아미드 출발 물질을 먼저 용융시킨 다음 관형 반응기에 공급하였다.
- [0070] 디아민 대 디카르복실산 및 디카르복실산 에스테르의 몰비는 0.4-2.5:1이었다.
- [0071] 실시예 3
- [0072] 중합 출발 물질이 질량부로 중합 단량체 디카르복실산 에스테르 50 질량부, 디아민 40 질량부 및 반응성 분산 매질 폴리아미드 10 질량부를 포함하는 나일론에 대한 연속 중합 방법. 스크류 압출기에 출발 물질을 중량계량 또는 용적계량 수단에 의해 비율에 따라 연속적으로 첨가하여 용융된 반응성 아미드 분산 매질에서 중합 단량체가 균일하게 혼합되어 반응하도록 하고 균일하게 혼합된 재료를 나일론 수지가 필요한 분자량에 도달하도록 중합될 때까지 후속 중합 장치에 공급하였다.
- [0073] 먼저 디카르복실산 출발 물질과 용융된 폴리아미드 출발 물질을 반응을 위해 균일하게 혼합하고, 이어서 혼합물에 디아민을 연속적으로 첨가하여 반응을 위해 재료 혼합 장치에서 균일하게 혼합하였다.
- [0074] 디아민은 액체 상태로 용융시키거나 용매에 용해시켜, 액체 상태로 스크류 압출기에 첨가하였다.
- [0075] 디아민 대 디카르복실산 에스테르의 몰비는 0.4-2.5:1이었다.
- [0076] 중합 공정에서 도달되는 재료의 최대 온도는 250℃ 이상이였다.
- [0077] 공급에서 배출까지, 재료 혼합 장치 및 후속 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 10-120분이였다.
- [0078] 실시예 4
- [0079] 중합 출발 물질이 질량부로 중합 단량체 디카르복실산 에스테르 5 질량부, 디아민 5 질량부 및 반응성 분산 매

질 폴리아미드 90 질량부를 포함하는 나일론에 대한 연속 중합 방법. 스크류 압출기에 출발 물질을 중량계량 또는 용적계량 수단에 의해 비율에 따라 연속적으로 첨가하여 용융된 반응성 아미드 분산 매질에서 중합 단량체가 균일하게 혼합되어 반응하도록 하고 균일하게 혼합된 재료를 나일론 수지가 필요한 분자량에 도달하도록 중합될 때까지 후속 중합 장치에 공급하고 이어서 스크류 압출기에 의해 탈휘발, 압출 및 과립화를 수행하였다.

[0080] 반응성 아미드 분산 매질은 폴리아미드 출발 물질과 중합 단량체의 반응에 의해 형성된 용융물이었다.

[0081] 먼저 디카르복실산 출발 물질과 용융된 폴리아미드 출발 물질을 반응을 위해 균일하게 혼합하고, 이어서 혼합물에 디아민을 연속적으로 첨가하여 반응을 위해 재료 혼합 장치에서 균일하게 혼합하였다.

[0082] 디아민을 첨가한 후, 재료의 적어도 하나의 섹션을 상향으로 유동시켰다.

[0083] 디아민을 첨가하기 전에 장치에서 적어도 하나의 섹션의 충전률은 100%였다.

[0084] 디아민은 액체 상태로 스크류 압출기에 첨가하였다.

[0085] 디아민 대 디카르복실산 에스테르의 몰비는 0.4-2.5:1이었다.

[0086] 중합 공정에서 도달되는 재료의 최대 온도는 290℃ 이상이었다.

[0087] 공급에서 배출까지, 재료 혼합 장치 및 후속 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 10-120분이었다.

[0088] 디카르복실산 출발 물질은 방향족 디카르복실산을 함유하였고, 방향족 디카르복실산의 몰비는 디카르복실산 출발 물질의 몰비의 적어도 20%를 차지하였다.

[0089] 출발 물질의 수분 함량은 5%를 초과하지 않았다.

[0090] 실시예 5

[0091] 18:22의 중량비에 따른 테레프탈산 및 PA66 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 동시 회전 이축 압출기에 공급하였다. 재료를 용해시킨 후, 헥사메틸렌 디아민을 제5 스크류 관에 연속적으로 첨가하고, 테레프탈산에 대한 헥사메틸렌 디아민의 몰비가 1.02:1이 되도록 첨가되는 헥사메틸렌 디아민의 양을 제어하였다. 후속 중합 단계의 온도는 250-320℃로 제어하였고, 스크류의 전체 길이 대 직경 비율은 192:1이었으며, 스크류는 3단계 직렬 연결하였다. 스크류 압출기의 후면 말단에는 3개의 통풍구가 제공되었고 마지막 2개의 통풍구는 비워졌다. 핸드피스 온도를 310℃로 설정하였고, 연속 압출 및 과립화에 의해 용점 313℃ 및 상대점도 1.7의 PA6T 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 10분이었다.

[0092] 실시예 6

[0093] 18:22:12.8의 중량비에 따른 테레프탈산, PA66 수지 및 헥사메틸렌 디아민, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 동시 회전 이축 압출기에 공급하였다. 스크류의 전면 말단 부근의 온도는 150-260℃였고, 재료가 균일하게 혼합된 후 후속 중합 온도는 250-320℃였고, 스크류의 총 길이 대 직경 비율은 192:1이었고, 3개의 통풍구가 제공되었고, 마지막 2개의 통풍구는 비워졌다. 핸드피스 온도를 310℃로 설정하였고, 연속 압출 및 과립화에 의해 용점 312℃ 및 상대점도 1.5의 PA6T 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 12분이었다.

[0094] 본 실시예에서, 헥사메틸렌 디아민은 스크류의 전면 말단에 첨가하였다. 디아민은 휘발에 의해 손실되기 쉽기 때문에, 수득된 나일론 생성물의 헥사메틸렌 디아민 비율은 실시예 5의 비율에 비해 감소하였다. 실시예 5의 생성물은 매끄럽고 균일한 재료 스트립을 가졌고, 입 모델로부터 방출하면서 재료 스트립은 깨지지 않았으나, 본 실시예의 생성물은 실시예 5에 비해 스트립으로 인출하여 과립화하기가 보다 어려웠다.

[0095] 실시예 7

[0096] 17.2:16.6:6의 중량비에 따른 고체 테카메틸렌 디아민, 프탈산 및 PA10T 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 단일-스크류 압출기에 공급하였다. 스크류 온도는 스크류의 공급 섹션에서 100-220℃로 설정되었고, 스크류의 용융 및 분산 섹션에서 250-310℃로 설정되었다. 용융시키고 이어서 균일하게 혼합한 후 3개 방식 밸브 링크를 통해 2개의 반응 용기에 차례로 재료를 공급하고, 310℃에서 45분 동안 반응시킨 후 -0.04 MPa의 진공에서 30분 동안 반응시킨 다음 스크류 압출 및 과립화하여 용점이 308℃이고 상대 점도가 2.4인 PA10T 수지를 수득하였다. 2개의 반응 용기는 혼합 출발 물질을 수용하기 위해 혼합 출발 물질을 각각 중합한 다음, 혼합 출발 물질을 차례로 배출

하여 연속 생산을 달성하였다.

[0097] 실시예 8

[0098] 17.2:18.6의 중량비에 따른 P-데실 디아민, 테레프탈산/테레프탈산 디메틸 에스테르 및 PA10T 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 공급 섹션으로부터 단일-스크류 압출기에 공급하였고, 여기서, 상기 테레프탈산 및 테레프탈산 디메틸 에스테르의 몰비는 1:1이었다. 스크류 온도는 스크류의 공급 섹션에서 100-220℃로 설정되었고, 스크류의 용융 및 분산 섹션에서 250-310℃로 설정되었다. 용융시키고 이어서 균일하게 혼합한 후 3개 방식 밸브 링크를 통해 2개의 반응 용기에 차례로 재료를 공급하고, 310℃에서 15분 동안 반응시킨 후 -0.04 MPa의 진공에서 15분 동안 반응시킨 다음 스크류 압출 및 과립화에 적용하여 융점이 308℃이고 상대 점도가 2.4인 PA10T 수지를 수득하였다. 2개의 반응 용기는 혼합 출발 물질을 수용하기 위해 혼합 출발 물질을 각각 중합한 다음, 혼합 출발 물질을 차례로 배출하여 연속 생산을 달성하였다.

[0099] 본 실시예에서는 테레프탈산 디메틸 에스테르는 반응용 테레프탈산을 대체하기 위해 사용하였다. 실시예 7과 비교하여, 보다 단축된 반응시간에 동일한 점도가 달성될 수 있고, 반응속도가 신속하고 반응에 의해 생성된 메탄올을 수거하여 처리하였다.

[0100] 실시예 9

[0101] 14.6:10의 중량비에 따른 아디프산 및 PA66 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 동시 회전 이축 압출기에 공급하였다. 스크류 온도는 스크류의 공급 섹션에서 150-220℃로 설정하였고, 스크류의 용융 및 분산 섹션에서 220-280℃로 설정하였다. 재료를 용융시킨 후, 헥사메틸렌 디아민을 용융 및 분산 섹션으로부터 연속으로 공급하고, 첨가된 헥사메틸렌 디아민은 중량 손실에 의해 제어하여, 헥사메틸렌 디아민 대 아디프산의 중량비가 11.8:14.6이 되도록 하였다. 용융 및 분산 섹션으로부터 헥사메틸렌 디아민을 첨가한 후, 스크류의 중합 섹션의 온도를 220-280℃로 설정하고, 스크류의 전체 길이 대 직경 비율은 192:1이었고, 3개의 통풍구가 제공되고 마지막 2개의 통풍구는 비워졌다. 핸드피스 온도를 260℃로 설정하였고, 연속 압출 및 과립화에 의해 융점 265℃ 및 상대 점도 1.8의 PA66 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 25분이었다.

[0102] 실시예 10

[0103] 14.6:10의 중량비에 따른 아디프산 및 PA66 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 길이 대 직경 비율이 42:1인 동시 회전 이축 압출기에 공급하였다. 스크류 온도는 스크류의 공급 섹션에서 150-220℃로 설정하였고, 스크류의 용융 및 분산 섹션에서 220-280℃로 설정하였다. 재료를 용융시킨 후, 헥사메틸렌 디아민을 용융 및 분산 섹션으로부터 연속으로 공급하고, 첨가된 헥사메틸렌 디아민은 중량 손실에 의해 제어하여, 헥사메틸렌 디아민 대 아디프산의 중량비가 11.8:14.6이 되도록 하였다. 균일하게 혼합된 재료를 용융 펌프를 통해 교반 장치가 장착된 유효 용적 30 리터의 연속 유동 관형 반응기에 공급하고, 온도는 260-280℃로 설정하였다. 튜브 밖으로 배출시킨 후, 재료를 길이-직경 비율이 32:1인 동시 회전 이축 압출기에 공급하고, 온도를 260-280℃로 설정하고, 3개의 통풍구를 제공하고, 마지막 두 개의 통풍구가 비워졌다. 핸드피스 온도를 260℃로 설정하였고, 연속 압출 및 과립화에 의해 융점 265℃ 및 상대 점도 2.2의 PA66 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 30분이었다.

[0104] 실시예 11

[0105] 14.6:10의 중량비에 따른 아디프산 및 PA66 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 길이 대 직경 비율이 42:1인 동시 회전하는 이축 압출기에 공급하였다. 스크류 온도는 공급 섹션에서 150-220℃로 설정하였고, 용융 및 분산 섹션에서 220-280℃로 설정하였다. 재료를 용융시킨 후, 헥사메틸렌 디아민을 용융 및 분산 섹션으로부터 연속으로 공급하고, 첨가된 헥사메틸렌 디아민은 중량 손실에 의해 제어하여, 헥사메틸렌 디아민 대 아디프산의 중량비가 11.8:14.6이 되도록 하였다. 균일하게 혼합된 재료를 용융 펌프를 통해 교반 장치가 장착된 유효 용적 30 리터의 연속 유동 관형 반응기에 공급하고, 온도는 260-280℃로 설정하였다. 튜브 밖으로 배출시킨 후, 재료를 길이-직경 비율이 32:1인 동시 회전 이축 압출기에 공급하고, 온도를 260-280℃로 설정하고, 3개의 통풍구를 제공하고, 마지막 두 개의 통풍구가 비워졌다. 핸드피스 온도를 260℃로 설정하였고, 연속 압출 및 과립화에 의해 융점 265℃ 및 상대 점도 2.8의 PA66 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 40분이었다.

고, 이것은 실시예 10의 체류 시간보다 길었고 수득된 생성물의 점도는 상이하였다.

[0106] 반응 시간을 제어함에 의해, 상이한 점도를 갖는 생성물이 생성될 수 있었다. 동일한 용적을 갖는 장치의 유속이 감소되는 한, 장치 내 반응 시간은 자연적으로 길었다.

[0107] 실시예 12

[0108] 용융시킨 후, 정적 혼합 장치가 장착된 관형 반응기에 PA56 수지를 연속적으로 공급하고, 아디프산을 연속적으로 첨가하였다. PA56 수지 대 아디프산의 비율은 중량 손실에 의해 10:14.6이 되도록 제어하여, 용융된 PA56 수지 및 아디프산이 균일하게 튜브에서 혼합되도록 하고, 이어서 액체 펜탄 디아민은 연속적으로 첨가하여 펜탄 디아민 대 PA56의 중량비가 10.5:5가 되도록 제어하였다. 정적 혼합 장치가 장착된 관형 반응기에 재료가 연속적으로 흐르게 하고 250-280℃에서 30분 동안 반응시켰다. 연속적으로 유출된 재료는 길이-직경 비율이 20:1인 스크류 압출기로 배수시키고, 압출하고 과립화하여 용점이 252℃이고 상대 점도가 2.2인 PA56 수지를 수득하였다.

[0109] 실시예 13

[0110] 14.6:10의 중량비에 따른 아디프산 및 PA56 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 동시 회전 이축 압출기에 공급하였다. 스크류 온도는 스크류의 공급 섹션에서 150-220℃로 설정하였고, 스크류의 용융 및 분산 섹션에서 250-280℃로 설정하였다. 재료를 용융시킨 후, 펜탄 디아민을 용융 및 분산 섹션으로부터 연속으로 공급하고, 첨가된 펜탄 디아민은 중량 손실에 의해 제어하여, 펜탄 디아민 대 p-헥시벤조산의 중량비가 10.5:14.6이 되도록 하였다. 균일하게 혼합된 재료는 중합 용기에 공급하였다. 2개의 중합 용기를 사용하여 재료를 차례로 공급 및 배출하고, 중합 용기 내 진공 중합 시간은 30분이었다. 이어서, 재료를 길이-직경 비율이 30인 이축 압출기로 탈휘발 및 과립화에 적용하여 용점이 255이고 점도가 2.5인 PA56을 수득하였다.

[0111] 실시예 14

[0112] 14.6:10의 중량비에 따른 아디프산 및 PA56 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 동시 회전 이축 압출기에 공급하였다. 스크류 온도는 스크류의 공급 섹션에서 150-220℃로 설정하였고, 스크류의 용융 및 분산 섹션에서 250-280℃로 설정하였다. 재료를 용융시킨 후, 펜탄 디아민을 용융 및 분산 섹션으로부터 연속으로 공급하고, 첨가된 펜탄 디아민은 중량 손실에 의해 제어하여, 펜탄 디아민 대 p-헥시벤조산의 중량비가 10.5:14.6이 되도록 하였다. 용융 및 분산 섹션으로부터 펜탄 디아민을 첨가한 후, 스크류의 중합 섹션의 온도를 220-280℃로 설정하고, 스크류의 전체 길이 대 직경 비율은 192:1이었고, 3개의 통풍구가 제공되고 마지막 2개의 통풍구는 비워졌다. 헨드피스 온도를 250℃로 설정하였고, 연속 압출 및 과립화에 의해 용점이 252℃이고 상대 점도가 2.2인 PA56 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 25분이었다.

[0113] 실시예 12-14를 비교할 때, 관형 반응기를 사용하여 실시예 12의 재료를 혼합하였고, 이는 유효 용적을 용이하게 확장할 수 있어 장치가 보다 큰 생산 능력을 갖도록 하였다. 그러나 폴리아미드 출발 물질을 먼저 용융시키고 용융 펌프를 사용하여 큰 추력을 발생시켜 재료를 튜브 내에서 흐르게 하는 것이 필요하다. 스크류 압출기를 사용하여 실시예 13 및 14의 재료를 혼합하였고, 이는 과립형 나일론 출발 물질을 사용하여 직접 연속 생산을 수행할 수 있었다. 그러나, 스크류 압출기의 유효 용적이 작기 때문에 반응 시간을 보장하기 위해 길이-직경 비율이 긴 스크류가 필요하였다 (실시예 14에서 스크류 압출기는 192의 총 길이-직경 비율을 가졌고, 이는 장치가 지상의 넓은 영역을 차지하도록 직렬 연결에서 3단계를 필요로 하였다). 반응 용기는 실시예 13에서 반응 시간을 연장하기 위해 사용되었고, 이는 보다 높은 점도 및 보다 높은 생산성을 달성할 수 있지만 전체 공정이 반-연속 공정이 되도록 하였다. 반응 용기 내에서 생성물의 공급 및 배출 순서로 인해, 반응 용기 내 물질의 시간 분포가 연속 장치에서 보다 더 넓어서 생성물 성능의 안정성이 실시예 14와 같이 양호하지 않았다.

[0114] 실시예 15

[0115] 정적 혼합 장치가 장착된 관형 반응기에 고체 상태의 PA56 수지를 연속적으로 공급하고 온도를 300℃로 설정하여 수지를 용융시켰다. 아디프산은 연속으로 첨가하였다. PA56 수지 대 아디프산의 비율은 중량 손실에 의해 10:14.6이 되도록 제어하여, 용융된 PA56 수지 및 아디프산이 균일하게 튜브에서 혼합되도록 하고, 이어서 액체 펜탄 디아민은 연속적으로 첨가하여 펜탄 디아민 대 PA56의 중량비가 10.5:5가 되도록 제어하였다. 정적 혼합 장치가 장착된 관형 반응기에 재료가 연속적으로 흐르게 하고 250-280℃에서 60분 동안 반응시켰다. 연속적으로 유출된 재료는 길이-직경 비율이 20:1인 스크류 압출기로 배수시키고, 압출하고 과립화하여 용점이 243℃이

고 상대 점도가 1.6인 PA56 수지를 수득하였다.

[0116] 그 결과는 PA56 수지가 고체 상태로 첨가되기 때문에 정적 혼합 장치의 가열 효율이 제한되어 생산량을 절반으로 감소시키고 반응 시간을 2배로 늘렸지만 실시예 12에서와 같이 여전히 동일한 중합 효과를 달성하기가 어려웠다. 실시예 12의 상대 점도는 2.2에 도달할 수 있는 반면, 실시예 15의 상대 점도는 반응 시간이 2배인 경우에만 1.6에 도달할 수 있었다.

[0117] 실시예 16

[0118] 용융시킨 후 정적 혼합 장치가 장착된 관형 반응기에 PA56 수지를 연속적으로 공급하고 테레프탈산을 연속으로 첨가하였다. PA56 수지 대 테레프탈산의 비율은 중량 손실에 의해 10:16.6이 되도록 제어하여, 용융된 PA56 수지 및 테레프탈산이 균일하게 튜브에서 혼합되도록 하고, 이어서 액체 펜탄 디아민은 연속적으로 첨가하여 펜탄 디아민 대 PA56의 중량비가 10.5:5가 되도록 제어하였다. 정적 혼합 장치가 장착된 관형 반응기에 재료가 연속적으로 흐르게 하고 250-300℃에서 30분 동안 반응시켰다. 연속적으로 유출된 재료는 길이-직경 비율이 20:1인 스크류 압출기로 배수시키고, 압출하고 과립화하였다.

[0119] 테레프탈산은 정적 혼합 장치에서 균일하게 분산되기 어렵고 생성물 재료를 과립화할 수 없음을 발견하였다.

[0120] 실시예 17

[0121] 17.2:19.4:6의 중량비에 따른 P-데카메틸렌 디아민, 세박산 및 PA1010 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 동시 회전 이축 압출기에 공급하였다. 스크류 온도는 공급 섹션에서 100-180℃로 설정하였고, 용융 및 분산 섹션에서 180-220℃로 설정하였다. 스크류의 총 길이 대 직경 비율은 42:1이었다. 균일하게 혼합한 후, 유효 용적이 30 리터인 플러그 흐름 관형 반응기에 재료를 공급하고 이어서 온도를 200-220℃로 설정하였다. 튜브 밖으로 배출시킨 후, 재료를 길이-직경 비율이 32:1인 동시 회전 이축 압출기에 공급하고, 온도를 200-270℃로 설정하였다. 핸드피스 온도를 200℃로 설정하였고, 용점이 208℃이고 상대 점도가 2.4인 PA1010 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 115분이었다.

[0122] 실시예 18

[0123] 말단기 분석에 의해 0.004 mol/g의 카복실 함량을 갖는 실험실에서 제조된 PA66 예비중합체는 카복실 말단기를 갖는 폴리아미드 올리고머였다.

[0124] p-헥시 디카르복실산과 상기 올리고머 PA66 수지를 7:25의 중량비로 혼합한 후, 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 동시 회전 이축 압출기에 공급하였다. 재료를 용해시킨 후, 액체 상태의 헥사메틸렌 디아민을 용융 및 분산 섹션으로부터 연속적으로 첨가하고, 첨가된 헥사메틸렌 디아민의 양을 제어하여 헥사메틸렌 디아민 대 아디프산의 중량비가 9:7이 되도록 하였다. 스크류 온도는 공급 섹션에서 100-210℃로 설정하였고, 용융 및 분산 섹션에서 220-280℃로 설정하였다. 스크류의 총 길이 대 직경 비율은 42였다. 균일하게 혼합한 후, 유효 용적이 30 리터인 플러그 흐름 관형 반응기에 연속 중합을 위해 재료를 지속적으로 공급하고 온도를 220-280℃로 설정하였다. 이어서 재료를 길이-직경 비율이 32인 동시 회전 이축 압출기를 통해 압출하고 과립화하였다. 전체 세트에는 3개의 통풍구가 제공되었고 마지막 2개의 통풍구는 비워졌다. 용점이 265℃이고 상대 점도가 2.6인 PA66 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 35분이었다.

[0125] 본 실시예에서, PA66 예비중합체의 말단기가 주로 카복실이기 때문에 출발 물질 내 디카르복실산의 비율이 상응하게 감소하였고, 디카르복실산 대 디아민의 몰비는 0.67:1이었다. 예비중합체의 양이 25부로 일정하게 유지되고 아디프산의 양이 3.5부로 감소되는 경우, 헥사메틸렌 디아민의 양은 6부여야 한다. 이 경우에, 아디프산 대 헥사메틸렌 디아민의 몰비는 약 0.5:1이었다. 중합 출발 물질에서 아디프산의 비율이 추가로 감소되는 경우, 디카르복실산 대 아민의 몰비는 추가로 감소하였다. 말단기로서 주로 아미노를 갖는 예비중합체를 선택하는 경우, 디카르복실산 대 디아민의 몰비는 역전되어 산의 양이 아민의 양을 초과하였다.

[0126] 헥사메틸렌 디아민을 첨가한 후 이축 압출기에서 스크류의 적어도 하나의 섹션이 위를 향하도록 배열되고, 펌프의 추진하에 재료가 상향으로 흐르도록 함으로써 스크류의 전체 섹션이 기밀하게 충전되도록 하여 밀봉된 섹션을 형성하고 기화된 헥사메틸렌 디아민이 누출되는 것을 방지하였다.

[0127] 헥사메틸렌 디아민을 첨가하기 전의 이축 압출기에서, 스크류 요소의 조합을 통해 적어도 하나의 섹션의 충전을 100%였고, 이는 디아민이 기화된 헥사메틸렌 디아민이 입구로부터 누출되는 것으로 방지하기 위해 첨가되기

전 적어도 하나의 밀봉된 섹션이 있도록 보장하였다.

[0128] 실시예 19

[0129] 19.4:6의 중량비에 따른 테레프탈산 디메틸 에스테르 및 PA10T 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 공급 섹션으로부터 단일 스크류 압출기에 공급하였다. 스크류 온도는 공급 섹션에서 100-220℃로 설정하였고, 용융 및 분산 섹션에서 250-310℃로 설정하였다. 재료가 용융되고 균일하게 혼합된 후, 용융된 데카메틸렌 디아민을 첨가하고, 첨가된 데카메틸렌 디아민의 양을 제어하여, 데카메틸렌 디아민 대 테레프탈산 디메틸 에스테르의 중량비가 17:19가 되도록 하였다. 용융되고 균일하게 혼합된 후, 유효 용적이 50 리터이고 교반 장치가 장착된 플러그 흐름 반응기에 재료를 연속으로 공급하고 이어서 온도를 280-320℃로 설정하였다. 이어서 재료를 스크류를 통해 압출시키고 과립화하였다. 융점이 308℃이고 상대 점도가 2.2인 PA10T 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 25분이었다.

[0130] 실시예 20

[0131] 18:22의 중량비에 따른 테레프탈산 및 PA66 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 길이-직경 비율이 42인 동시 회전 이축 압출기에 공급하였다. 스크류 온도는 공급 섹션에서 150-220℃로 설정하였고, 용융 및 분산 섹션에서 200-310℃로 설정하였다. 재료를 용융시킨 후, 헥사메틸렌 디아민을 용융 및 분산 섹션으로부터 연속으로 공급하고, 첨가된 헥사메틸렌 디아민은 중량 손실에 의해 제어하여, 헥사메틸렌 디아민 대 테레프탈산의 몰비가 1.01:1이 되도록 하였다. 균일하게 혼합된 재료를 용융 펌프를 통해 교반 장치가 장착된 유효 용적 30 리터의 플러그 유동 관형 반응기에 공급하고, 온도는 280-320℃로 설정하였다. 튜브 밖으로 배출시킨 후, 재료를 길이-직경 비율이 32:1인 동시 회전 이축 압출기에 공급하고, 온도를 280-320℃로 설정하고, 3개의 통풍구를 제공하고, 마지막 두 개의 통풍구가 비워졌다. 핸드피스 온도를 310℃로 설정하였고, 연속 압출 및 과립화에 의해 융점이 316℃이고 상대점도가 2.8인 PA6T/66 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 25분이었다.

[0132] 실시예 21

[0133] 18:12의 중량비에 따른 테레프탈산 및 PA6 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 이어서 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 길이-직경 비율이 42인 동시 회전 이축 압출기에 공급하였다. 스크류 온도는 공급 섹션에서 150-220℃로 설정하였고, 용융 및 분산 섹션에서 200-310℃로 설정하였다. 재료를 용융시킨 후, 헥사메틸렌 디아민을 용융 및 분산 섹션으로부터 연속으로 공급하고, 첨가된 헥사메틸렌 디아민은 중량 손실에 의해 제어하여, 헥사메틸렌 디아민 대 테레프탈산의 몰비가 1.01:1이 되도록 하였다. 균일하게 혼합된 재료를 용융 펌프를 통해 교반 장치가 장착된 유효 용적 30 리터의 플러그 유동 관형 반응기에 공급하고, 온도는 280-305℃로 설정하였다. 튜브 밖으로 배출시킨 후, 재료를 길이-직경 비율이 32:1인 동시 회전 이축 압출기에 공급하고, 온도를 280-305℃로 설정하고, 3개의 통풍구를 제공하고, 마지막 두 개의 통풍구가 비워졌다. 핸드피스 온도를 310℃로 설정하였고, 연속 압출 및 과립화에 의해 융점이 290℃이고 상대점도가 2.5인 PA6T/6 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 25분이었다.

[0134] 실시예 22

[0135] 18:12의 중량비에 따른 테레프탈산 및 PA6 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 바이로터 연속 뱅버리 장치에 연속으로 공급하여, 테레프탈산이 PA6 수지에 균일하게 분산되도록 하였다. 이어서, 헥사메틸렌 디아민을 스크류 전달 섹션으로부터 연속으로 첨가하고, 첨가된 헥사메틸렌 디아민은 중량 손실에 의해 제어하여, 헥사메틸렌 디아민 대 테레프탈산의 몰비가 1.01:1이 되도록 하였다. 균일하게 혼합된 재료를 용융 펌프를 통해 교반 장치가 장착된 유효 용적 30 리터의 플러그 유동 관형 반응기에 공급하고, 온도는 280-305℃로 설정하였다. 튜브 밖으로 배출시킨 후, 재료를 길이-직경 비율이 32:1인 동시 회전 이축 압출기에 공급하고, 온도를 280-305℃로 설정하고, 3개의 통풍구를 제공하고, 마지막 두 개의 통풍구가 비워졌다. 핸드피스 온도를 310℃로 설정하였고, 연속 압출 및 과립화에 의해 융점이 290℃이고 상대점도가 2.6인 PA6T/6 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 25분이었다.

[0136] 연속 뱅버리 장치가 분산 효과가 보다 양호했기 때문에, 연속 뱅버리 장치를 보다 콤팩트한 장치에 적용하여 실시예 21에서 스크류 압출기와 동일한 효과를 달성할 수 있다. 실시예 21과 비교하여, 재료 혼합 단계에서 장치의 직경은 실시예 22에서 1/3까지 감소하였다.

- [0137] 실시예 23
- [0138] 18:12의 중량비에 따른 단량체 디카르복실산 및 PA6T66 수지, 총 중량의 0.5%를 차지하는 항산화제 및 0.2%를 차지하는 촉매를 혼합하고 중량 손실 계량 장치를 통해 전면 말단으로부터 길이-직경 비율이 42인 동시 회전 이축 압출기에 공급하였고, 상기 단량체 디카르복실산은 아디프산 및 테레프탈산을 8:2의 몰비로 함유하였다. 스크류 온도는 공급 섹션에서 150-260℃로 설정하였고, 용융 및 분산 섹션에서 200-310℃로 설정하였다. 재료를 용융시킨 후, 헥사메틸렌 디아민을 용융 및 분산 섹션으로부터 연속으로 공급하고, 첨가된 헥사메틸렌 디아민은 중량 손실에 의해 제어하여, 헥사메틸렌 디아민 대 테레프탈산의 몰비가 1.01:1이 되도록 하였다. 균일하게 혼합된 재료를 용융 펌프를 통해 교반 장치가 장착된 유효 용적 30 리터의 플러그 유동 관형 반응기에 공급하고, 온도는 280-320℃로 설정하였다. 튜브 밖으로 배출시킨 후, 재료를 길이-직경 비율이 32:1인 동시 회전 이축 압출기에 공급하고, 온도를 280-320℃로 설정하고, 3개의 통풍구를 제공하고, 마지막 두 개의 통풍구가 비워졌다. 핸드피스 온도를 310℃로 설정하였고, 연속 압출 및 과립화에 의해 용점이 298℃이고 상대점도가 2.7인 PA6T/66 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 25분이었다.
- [0139] 실시예 24
- [0140] PA10T와 테레프탈산을 10:16.6의 비율에 따라 주요 동시 회전 이축 압출기로부터 첨가하고, 압출기의 온도를 250-320℃로 설정하고, 전단 스크류 요소를 사용함에 의해 처음 4개의 배럴에서 재료를 용융시켰다. PA10T와 테레프탈렌 디아민을 측면 공급 스크류 압출기로부터 10:17.2의 비율로 첨가하고, 압출 장치의 온도는 50-320℃로 설정하였다. 전단 스크류 요소를 사용함에 의해 측면 공급 스크류 압출기에서 재료를 용융시키고 이어서 주요 스크류 압출기의 제5 섹션에서 주요 스크류 압출기에 공급하였다. 주요 스크류 압출기는 총 10개 섹션을 포함하였다. 이어서 재료를 유효 용적이 30 리터이고 교반 장치가 장착된 연속 유동 반응기에 공급하고, 온도는 280-320℃로 설정하였다. 튜브 밖으로 배출시킨 후, 재료를 길이-직경 비율이 32:1인 동시 회전 이축 압출기에 공급하고, 온도를 280-320℃로 설정하고, 3개의 통풍구를 제공하고, 마지막 두 개의 통풍구가 비워졌다. 핸드피스 온도를 310℃로 설정하였고, 연속 압출 및 과립화에 의해 용점 310℃ 및 상대점도 2.2의 PA10T 수지를 수득하였다. 중합 장치에서 재료의 평균 체류 시간은 약 25분이었다.
- [0141] 본 발명의 연속 중합 공정에 의해 제조된 최종 나일론 생성물은 균일성이 양호하고, 종래의 용융 이송 및 입 모델에 의해 배출될 수 있고, 쪼개지는 것 없이 매끄럽고 균일한 스트립을 갖고, 생성물을 과립화한 후 과립이 완전하고 균일하게 혼합되고, 지속적으로 생산되는 생성물은 안정적인 수행능과 높은 생성물 적격률을 갖고 있다.
- [0142] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 폴리아미드의 합성에 사용되는 통상의 항산화제, 촉매, 유연화제, 분자량 조절제 및 윤활제와 같은 하나 이상의 첨가제는 필요에 따라 첨가될 수 있거나, 중합 반응은 첨가제를 첨가하는 것 없이 직접 완결될 수 있다. 제조 방법은 실시예에 열거된 유형에 제한되지 않고 다양한 폴리아미드 수지의 합성에 적합하고 적용 범위가 넓다.
- [0143] 상기 실시예는 보다 구체적이고 상세한 방식으로 본 발명의 특정 구현을 예시한 것일 뿐, 본 발명의 특허 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 당업자는 본 발명의 개념을 벗어나지 않고 다수의 변형 및 개선을 할 수 있고, 이러한 변형 및 개선은 모두 본 발명의 보호 범위에 속한다는 점에 유의해야 한다.