

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 6월 5일 (05.06.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/084504 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 69/26 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
C08G 69/30 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/009383
- (22) 국제출원일: 2013년 10월 21일 (21.10.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
2012-261494 2012년 11월 29일 (29.11.2012) JP
10-2013-0095420 2013년 8월 12일 (12.08.2013) KR
- (71) 출원인: 제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.) [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 공단동 290, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 조성만 (CHO, Sung Man); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 칸다토모미치 (KANDA, Tomomichi); 230-0027 카나가와현 요코하마시 쓰루미쿠 스가사와초 2-7 주식회사 삼성요코하마연구소, Kanagawa (JP). 시모다토모아키 (SHIMODA, Tomoaki); 230-0027 카나가와현 요코하마시 쓰루미쿠 스가사와초 2-7 주식회사 삼성요코하마연구소, Kanagawa (JP).

(74) 대리인: 특허법인 아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 세인트하이얀 빌딩 12-13층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: POLYAMIDE RESIN, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리아미드 수지 및 그 제조방법

(57) Abstract: A polyamide resin of the present invention is a polymer of a monomer mixture including: a dicarboxylic acid ingredient containing 1 and 4-cyclohexanedicarboxylic acid; and a diamine ingredient containing xylylenediamine having a para-xylylene-diamine ingredient at a content of about 10 to 100 mole%, and said resin is characterized in that the number average molecular weight (Mn) satisfies equations 1 and 2 set forth in the claims, wherein the Mn is obtained using the titration method and inherent viscosity (IV) measured at the temperature of about 25°C and at a concentration of about 0.5 g/dL in concentrated sulfuric acid. The polyamide resin has excellent mechanical strength, heat resistance, color tone, and a balance of physical properties thereof.

(57) 요약서: 본 발명의 폴리아미드 수지는 1,4-시클로헥산디카르복시산을 함유하는 디카르복시산 성분; 및 파라크실리렌디아민 성분의 함유량이 약 10 내지 약 100 몰%인 크실리렌디아민을 함유하는 디아민 성분;을 포함하는 단량체 혼합물의 중합체이며, 진한 황산 중 약 0.5 g/dL의 농도로 온도 약 25°C에서 측정된 대수점도(IV) 및 적정법으로 구한 수평균분자량(Mn)이 청구항의 식 1 및 식 2를 만족하는 것을 특징으로 한다. 상기 폴리아미드 수지는 기계적 강도, 내열성, 색조 및 이들의 물성 밸런스가 우수하다.



WO 2014/084504 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리아미드 수지 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리아미드 수지 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 기계적 강도, 내열성, 색조 및 이들의 물성 발란스가 우수한 폴리아미드 수지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 폴리아미드 수지는 그 우수한 특성과 용융성형의 용이성으로 인해 의류용, 산업자재용 섬유, 엔지니어링 플라스틱 등으로 널리 이용되고 있다. 그러나, 이들 범용 폴리아미드 수지는 내열성 부족, 흡수에 의한 치수안정성 불량 등의 문제점이 있다. 더욱이, 전기·전자부품, 자동차부품 등의 분야에서 이용되는 폴리아미드 수지는 기존의 폴리아미드 수지에 비해 더욱 우수한 물성 및 기능성이 요구되고 있다. 예를 들면, 고내열성과 함께 치수안정성, 역학적 특성, 내약품성, 중합 시 또는 성형가공 시의 취급성 등이 더욱 우수한 폴리아미드 수지의 개발이 요구되고 있다.
- [4] 통상의 폴리아미드 수지의 제조방법으로는 디카르복시산과 디아민 등으로 형성된 염이나 저차 축합물을 용융조건 하에서 가열하여 중축합시키는 방법이 알려져 있다. 또한, 이러한 제조방법을 파라크실리렌디아민을 디아민 성분으로 이용한 폴리아미드 수지의 제조방법에도 적용할 수 있다는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 파라크실리렌디아민, 메타크실리렌디아민, 및 지방족 디카르복시산으로부터 폴리아미드 수지의 제조(일본 특허공고공보 소32-6148호, 일본 특허공고공보 소44-20637호, 일본 특허공고공보 소47-15106호 참조), 파라크실리렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 아디프산 및 테레프탈산으로부터 폴리아미드 수지의 제조(일본 특허공고공보 소47-33277호 참조) 등을 들 수 있다.
- [5] 또한, 일본 공개특허공보 평08-3312호에는 크실리렌디아민 및 벤젠디카르복시산에서 유래되는 구조를 함유하는 폴리아미드 수지를 복수의 중합장치를 이용하는 용융다단중합으로 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- [6] 그러나, 상기 제조방법들은 고온점 폴리아미드 수지에 적용할 경우, 용융상태를 유지하기 위해 고온을 필요로 하기 때문에 생성물이 열분해를 일으키기 쉽고, 제조된 폴리아미드 수지는 기계적 강도, 내성 열화성, 색조 등의 물성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 제조방법들로부터 제조된 폴리아미드 수지는 겔을 포함하는 등 점도가 높고 취급이 곤란하며, 반응기 내벽에 내용물이 잔존하기 쉬워 수율이 낮아지는 등 제조상의 문제가 발생할 수 있다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 기계적 강도, 내열성, 색조 및 이들의 물성 발란스가 우수한 폴리아미드 수지를 제공하기 위한 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 젤화 등 제조상의 문제를 방지할 수 있는, 기계적 강도, 내열성, 색조 및 이들의 물성 발란스가 우수한 폴리아미드 수지를 얻을 수 있는 폴리아미드 수지의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [10] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[11]

과제 해결 수단

- [12] 본 발명의 하나의 관점은 폴리아미드 수지에 관한 것이다. 상기 폴리아미드 수지는 1,4-시클로헥산디카르복시산을 함유하는 디카르복시산 성분; 및 파라크실리렌디아민 성분의 함유량이 약 10 내지 약 100 몰%인 크실리렌디아민을 함유하는 디아민 성분;을 포함하는 단량체 혼합물의 중합체이며, 진한 황산 중 약 0.5 g/dL의 농도로 온도 약 25°C에서 측정한 대수점도(IV) 및 적정법으로 구한 수평균분자량(Mn)이 하기 식 1 및 식 2를 만족하는 것을 특징으로 한다:
- [13] [식 1]
- [14] 약 $0.4 \leq IV \leq 1.5$
- [15] [식 2]
- [16] 약 $12,000 \leq Mn/IV$
- [17] 구체예에서, 상기 디카르복시산 성분은 상기 1,4-시클로헥산디카르복시산 5 내지 약 50 몰%, 및 1,4-시클로헥산디카르복시산 이외의 디카르복시산 약 50 내지 약 95 몰%를 함유하며, 상기 디아민 성분은 상기 크실리렌디아민 약 50 내지 약 100 몰%와 크실리렌디아민 이외의 디아민 약 0 내지 약 50 몰%를 함유할 수 있다.
- [18] 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지는 용점이 약 270°C 이상이고 유리전이온도가 약 100°C 이상이며, 또 굴곡탄성률이 약 4 GPa 이상일 수 있다.
- [19] 구체예에서, 상기 크실리렌디아민은 메타크실리렌디아민 성분을 약 10 내지 약 90 몰% 포함할 수 있다.
- [20] 본 발명의 다른 관점은 상기 폴리아미드 수지의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 1,4-시클로헥산디카르복시산을 함유하는 디카르복시산 성분과 파라크실리렌디아민 성분의 함유량이 약 10 내지 약 100 몰%인 크실리렌디아민을 함유하는 디아민 성분을 약 200°C 이상 약 230°C 미만의 반응온도 및 약 0.5 내지 약 3 MPa의 반응압력 하에서 약 0.5 내지 약 4시간 동안 반응시키고, 반응 종료 후, 반응계 내의 수분량이 약 15 내지 약 35 중량%인

조건으로 중축합 반응을 실시하여, 저차 축합물을 제조하는 공정; 불활성가스 분위기 하, 대기압 이하의 압력으로 상기 저차 축합물을 배출 및 냉각하는 공정; 및 상기 배출 및 냉각한 저차 축합물을 고상중합하는 공정;을 포함하며, 상기 배출 및 냉각한 저차 축합물은 진한 황산 중 약 0.5 g/dL의 농도로 온도 약 25°C에서 측정한 대수점도가 약 0.07 내지 약 0.40 dL/g인 것을 특징으로 한다.

- [21] 구체예에서, 상기 디카르복시산 성분은 상기 1,4-시클로헥산디카르복시산 약 5 내지 약 50 몰%, 및 1,4-시클로헥산디카르복시산 이외의 디카르복시산 약 50 내지 약 95 몰%를 함유하며, 상기 디아민 성분은 상기 크실리렌디아민 약 50 내지 약 100 몰%와 크실리렌디아민 이외의 디아민 약 0 내지 약 50 몰%를 함유할 수 있다.
- [22] 구체예에서, 상기 고상중합의 최고 반응온도는, 약 230°C 및 상기 저차 축합물의 용점보다 약 20°C 낮은 온도 중 낮은 쪽 온도 이하일 수 있다.

[23]

발명의 효과

- [24] 본 발명은 기계적 강도, 내열성, 색조 및 이들의 물성 발란스가 우수한 폴리아미드 수지, 및 겔화 등 제조상의 문제를 방지할 수 있는 상기 폴리아미드 수지의 제조방법을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[25]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.
- [27] 본 발명에 따른 폴리아미드 수지는 1,4-시클로헥산디카르복시산을 함유하는 디카르복시산 성분; 및 파라크실리렌디아민 성분의 함유량이 약 10 내지 약 100 몰%인 크실리렌디아민을 함유하는 디아민 성분;을 포함하는 단량체 혼합물의 중합체이며, 진한 황산 중 약 0.5 g/dL의 농도로 온도 약 25°C에서 측정한 대수점도(IV) 및 적정법으로 구한 수평균분자량(Mn)이 하기 식 1 및 식 2를 만족하는 것을 특징으로 한다.

[28] [식 1]

[29] 약 $0.4 \leq IV \leq 1.5$

[30] [식 2]

[31] 약 $12,000 \leq Mn/IV$

[32]

[33] [디카르복시산 성분]

- [34] 상기 디카르복시산 성분은 1,4-시클로헥산디카르복시산 약 5 내지 약 50 몰% 및 1,4-시클로헥산디카르복시산 이외의 디카르복시산 약 50 내지 약 95 몰%를 함유한다. 상기 범위에서 기계적 강도, 내열성, 색조 및 이들의 물성 발란스가 우수한 폴리아미드 수지를 얻을 수 있다. 상기 1,4-시클로헥산디카르복시산과 1,4-시클로헥산디카르복시산 이외의 디카르복시산의 합계량은 100 몰%이다.

- [35] 상기 디카르복시산 성분 중, 1,4-시클로헥산디카르복시산의 함유량은 약 5 내지 약 50 몰%, 예를 들면 약 10 내지 약 50 몰%, 구체적으로 약 15 내지 약 45 몰%이다. 상기 범위에서 내열성, 결정성이 양호하고, 성형가공이 용이한 폴리아미드 수지를 얻을 수 있다. 상기 1,4-시클로헥산디카르복시산의 함유량이 약 5 몰% 미만이면, 충분한 내열성을 얻지 못할 우려가 있고, 약 50 몰%를 초과하면, 과도하게 융점이 상승하여 용융성형이 곤란해질 수 있다.
- [36] 상기 1,4-시클로헥산디카르복시산 이외의 디카르복시산의 구체예로는 마론산, 디메틸마론산, 숙신산, 글루탈산, 아디프산, 2-메틸아디프산, 트리메틸아디프산, 피메린산, 2,2-디메틸글루탈산, 3,3-디에틸숙신산, 스페르산, 아젤라인산, 세바스산, 운데칸이산, 도데칸이산 등의 지방족 디카르복시산; 1,3-시클로펜탄디카르복시산 등의 지환식 디카르복시산; 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복시산, 2,7-나프탈렌디카르복시산, 1,4-나프탈렌디카르복시산, 1,4-페닐렌디옥시디아세트산, 1,3-페닐렌디옥시디아세트산, 디펜산, 4,4'-옥시디벤조산, 디페닐메탄-4,4'-디카르복시산, 디페닐술폰-4,4'-디카르복시산, 4,4'-비페닐디카르복시산 등의 방향족 디카르복시산을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이러한 디카르복시산들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 예를 들면 아디프산, 세바스산 등의 직쇄 지방족 디카르복시산을 사용할 수 있다.
- [37] 상기 디카르복시산 성분 중 1,4-시클로헥산디카르복시산 이외의 디카르복시산의 함유량은 약 50 내지 약 95 몰%, 예를 들면 약 50 내지 약 90 몰%, 구체적으로 약 55 내지 약 85 몰%이다. 상기 범위에서 내열성, 결정성이 양호하고, 성형가공이 용이한 폴리아미드 수지를 얻을 수 있다. 상기 1,4-시클로헥산디카르복시산 이외의 디카르복시산의 함유량이 약 95 몰%를 초과하면, 충분한 내열성을 얻지 못할 우려가 있고, 약 50 몰% 미만이면, 과도하게 융점이 상승하여 용융성형이 곤란해질 수 있다.
- [38] 필요에 따라, 트리멜리트산, 트리메신산, 피로멜리트산 등의 다가 카르복시산 성분을 소량 병용할 수도 있다.
- [39]
- [40] [디아민 성분]
- [41] 상기 디아민 성분은 파라크실리렌디아민 성분의 함유량이 약 10 내지 약 100 몰%인 크실리렌디아민 약 50 내지 약 100 몰%, 및 크실리렌디아민 이외의 디아민 약 0 내지 약 50 몰%를 함유한다. 상기 범위에서 기계적 강도, 내열성, 색조 및 이들의 물성 발란스가 우수한 폴리아미드 수지를 얻을 수 있다. 상기 크실리렌디아민과 크실리렌디아민 이외의 디아민의 합계량은 100 몰%이다.
- [42] 본 발명의 명세서에서, 상기 "크실리렌디아민(xylylene diamine)"이라고 하는 용어에는 3종의 이성체인 오르토크실리렌디아민(o-xylylene diamine), 메타크실리렌디아민(m-xylylene diamine, MXDA) 및

파라크실리렌디아민(p-xylylene diamine, PXDA)이 포함된다.

- [43] 상기 크실리렌디아민 중 파라크실리렌디아민 성분의 함유량은 약 10 내지 약 100 몰%, 예를 들면 약 10 내지 약 90 몰%, 구체적으로 약 20 내지 약 80 몰%이다. 상기 파라크실리렌디아민 성분의 함량이 전체 크실리렌디아민 100 몰% 중, 약 10 몰% 미만이면, 기계적 강도가 저하될 우려가 있다.
- [44] 상기 폴리아미드 수지의 기계적 강도를 유지하면서 성형가공성을 제어하기 위하여, 크실리렌디아민 전체 100 몰% 중, 메타크실리렌디아민을 예를 들면 약 10 내지 약 90 몰%, 구체적으로 약 20 내지 약 80 몰% 포함할 수 있다.
- [45] 상기 디아민 성분 중 크실리렌디아민의 함유량은 약 50 내지 약 100 몰%, 예를 들면 약 60 내지 약 100 몰%, 구체적으로 약 70 내지 약 100 몰%이다. 상기 크실리렌디아민의 함유량이 디아민 성분 중 약 50 몰% 미만이면, 폴리아미드 수지의 기계적 강도, 내열성, 색조 및 이들의 물성 발란스가 저하될 우려가 있다.
- [46] 상기 크실리렌디아민 이외의 다른 디아민의 구체예로는 에틸렌디아민, 프로판디아민, 1,4-부탄디아민, 1,6-헥산디아민(헥사메틸렌디아민), 1,7-헵탄디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 1,12-도데칸디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 3-메틸-1,5-펜탄디아민, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 2-메틸-1,8-옥탄디아민, 5-메틸-1,9-노난디아민 등의 지방족 알킬렌디아민; 시클로헥산디아민, 메틸시클로헥산디아민, 이소포론디아민, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 1,4-비스아미노메틸시클로헥산, 노르보르난디메탄아민, 트리스클로데칸디메탄아민 등의 지환식 디아민; 파라페닐렌디아민, 메타페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐에테르 등의 방향족 디아민 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 다른 디아민들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 예를 들면 헥사메틸렌디아민 등의 직쇄 지방족 디아민을 사용할 수 있다.
- [47] 상기 디아민 성분 중 크실리렌디아민 이외의 다른 디아민의 함유량은 약 0 내지 약 50 몰%, 예를 들면 약 0 내지 약 40 몰%, 구체적으로 약 0 내지 약 30 몰%이다. 상기 크실리렌디아민 이외의 다른 디아민의 함유량이 디아민 성분 중 약 50 몰%를 초과하면, 폴리아미드 수지의 기계적 강도, 내열성, 색조 및 이들의 물성 발란스가 저하될 우려가 있다.
- [48]
- [49] 상기 디카르복시산 성분과 디아민 성분을 가지는 본 발명의 폴리아미드 수지는 진한 황산 중 약 0.5 g/dL의 농도로 온도 약 25°C에서 측정한 대수점도(IV)가 하기 식 1을 만족하는 값을 가진다.
- [50] [식 1]
- [51] $0.4 \leq IV \leq 1.5$

- [52] 상기 폴리아미드 수지의 IV가 약 0.4 미만인 경우, 용융점도가 과도하게 낮아지기 때문에 성형가공 시, 버(burr) 등의 성형불량이 발생할 뿐만 아니라, 기계적 강도도 불충분해질 우려가 있다. 또한, IV가 약 1.5를 초과하는 경우, 성형가공 시 유동성이 저하될 수 있으며, 이에 따라, 가공온도를 분해온도 근방까지 높여야 하거나, 양호한 가공조건을 쉽게 찾을 수 없어, 고상중합 시, 열이력이 지나치게 커지기 때문에 양호한 성상의 폴리아미드 수지를 얻기 어려울 수 있다. 상기 폴리아미드의 대수점도(IV)는 예를 들면 약 0.5 내지 약 1.4, 구체적으로 약 0.6 내지 약 1.3이다. 상기 IV는 보다 구체적으로는 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [53] 또한, 본 발명의 폴리아미드 수지의 적정법으로 측정한 수평균분자량(Mn) 및 대수점도(IV)는 하기 식 2로 나타내는 관계를 만족한다.
- [54] [식 2]
- [55] $\text{약 } 12,000 \leq \text{Mn/IV}$
- [56] 상기 식 2의 관계는 수평균분자량(Mn)에 대해 대수점도(IV)가 충분히 낮다는 것을 나타내고 있으며, 공중합 성분의 불균일한 반응 진행이나 가교화 반응 등에 의해 비정상적으로 고분자량화된 성분이 충분히 적거나 없다는 것을 나타낸다. 따라서, 상기 식 2를 만족하는 본 발명의 폴리아미드 수지는 성형가공성이 양호하고, 기계적 강도, 내열성, 색조 등의 물성 발란스가 우수할 수 있다.
- [57] 상기 폴리아미드 수지의 Mn/IV가 약 12,000 미만인 경우, 수평균분자량(Mn)에 대해 대수점도(IV)가 높고, 공중합 성분의 불균일한 반응 진행이나 가교화 반응 등에 의해 비정상적으로 고분자량화한 성분이 많은 것을 나타낸다. 따라서, 이러한 폴리아미드 수지는 생산성, 가공성이 저하되고 기계적 강도, 내열성, 색조 등의 물성 발란스가 저하될 우려가 있다.
- [58] 상기 폴리아미드 수지의 Mn/IV는 예를 들면 약 12,500 이상이다. Mn/IV의 상한치는 특별히 제한되지 않지만, 성형가공 시의 유동성을 크게 변동시키지 않는 관점에서 예를 들면 약 18,000 이하이다.
- [59] 여기서, 상기 폴리아미드 수지의 수평균분자량(Mn)은 적정법에 의해 측정된 값이며, 보다 구체적으로는 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [60] 상기 IV 및 Mn/IV의 값은 본 발명의 특정 원료 조성 성분을 이용하고, 디아민과 디카르복시산의 투입 몰비(디아민/디카르복시산)를 약 0.95 내지 약 1.05, 예를 들면 약 0.97 내지 약 1.03로 조정하여, 본 발명에서 나타내는 저차 축합물 및 고상중합의 제조 조건 범위에서 제조하는 것에 의해 제어할 수 있다.
- [61] 본 발명의 폴리아미드 수지의 융점은 예를 들면 약 270°C 이상, 구체적으로 약 275 내지 약 320°C일 수 있다. 본 발명의 폴리아미드 수지의 유리전이온도는 예를 들면 약 100°C 이상, 구체적으로 약 101 내지 약 120°C일 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리아미드 수지의 굴곡탄성률은 예를 들면 약 4 GPa 이상, 구체적으로 약 4.2 내지 약 4.5 GPa일 수 있다. 상기 융점, 유리전이온도 및 굴곡탄성률은

구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[62]

[63] 본 발명에 따른 폴리아미드 수지는 예를 들어, 상기 디카르복시산 성분과 상기 디아민 성분으로 형성되는 저차 축합물을 제조하는 공정, 상기 저차 축합물을 배출 및 냉각하는 공정, 및 냉각한 상기 저차 축합물을 고상중합하는 공정을 포함하는 제조방법에 의해 얻을 수 있다.

[64]

구체예에서, 본 발명에 따른 폴리아미드 수지의 제조방법은 디카르복시산 성분으로 1,4-시클로헥산디카르복시산 약 5 내지 약 50 몰%, 및 1,4-시클로헥산디카르복시산 이외의 디카르복시산 약 50 내지 약 95 몰%를 함유하고, 디아민 성분으로 파라크실리렌디아민 성분의 함유량이 약 10 내지 약 100 몰%인 크실리렌디아민 약 50 내지 약 100 몰%과 크실리렌디아민 이외의 디아민 약 0 내지 약 50 몰%를 함유하는 폴리아미드 수지의 제조방법으로서, 상기 디카르복시산 성분과 상기 디아민 성분의 중축합 반응을 반응온도가 약 200°C 이상 약 230°C 미만이고, 반응압력이 약 0.5 내지 약 3 MPa이며, 반응시간이 약 0.5 내지 약 4시간이며, 반응 종료 후 반응계 내의 수분량이 약 15 내지 약 35 중량%인 조건으로 실시하여 저차 축합물을 제조하는 공정, 불활성가스 분위기 하, 대기압 이하의 압력으로 상기 저차 축합물을 배출 및 냉각하는 공정, 및 냉각한 상기 저차 축합물을 고상중합하는 공정을 포함하고, 상기 냉각한 저차 축합물은 진한 황산 중 약 0.5 g/dL의 농도로 온도 약 25°C에서 측정된 대수점도가 약 0.07 내지 약 0.40 dL/g인 것을 특징으로 한다.

[65]

본 발명에 따른 제조방법은 제조 중에 겔이 발생하는 등 제조상의 문제가 거의 발생하지 않으며, 기계적 강도, 내열성, 색조 등의 물성 발란스가 우수한 폴리아미드 수지를 얻을 수 있다.

[66]

[67] 이하, 본 발명의 제조방법에 대해 공정별로 상세하게 설명하면, 다음과 같다.

[68]

<저차 축합물을 제조하는 공정>

[69]

본 공정에서는 디카르복시산 성분과 디아민 성분의 중축합 반응을 실시하여 폴리아미드 수지의 저차 축합물을 제조한다.

[70]

상기 저차 축합물은 상기 단량체 또는 염의 수용액 등을 예를 들어, 통상 이용되는 가압 중합조에 넣고, 수성용매 중에서 교반하며 중축합 반응하는 것에 의해 합성된다.

[71]

상기 수성용매는 물을 주성분으로 하는 용매이다. 물 이외에 이용되는 용매로는 중축합 반응성이나 용해도에 영향을 주지 않는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜 등의 알코올류를 사용할 수 있다.

[72]

중축합 반응을 개시할 때의 반응계 내 수분량은 반응 종료 시 반응계 내 수분량이 약 15 내지 약 35 중량%가 되는 양인 것이 바람직하다. 구체적으로는 중축합 반응을 개시할 때의 반응계 내 수분량은 예를 들면 약 17 내지 약 60

중량%이다. 상기 범위에서 중축합 반응을 개시할 때 거의 균일한 용액상이 되어 중축합 공정에서의 수분을 증류 및 제거하는데 많은 시간 및 에너지를 사용하지 않을 수 있고, 반응 시간의 연장에 의한 저차 축합물의 열열화를 저감시킬 수 있다.

- [73] 본 공정에서는 중축합 속도의 향상 및 중축합 반응 시의 열화 방지 등의 목적으로 인계 촉매를 이용할 수 있다. 상기 인계 촉매의 구체예로는 차아인산염, 인산염, 차아인산, 인산, 인산에스테르, 폴리메타인류, 폴리인산류, 포스핀옥사이드류, 포스포늄할로젠 화합물, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들면 차아인산염, 인산염, 차아인산, 인산, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 상기 차아인산염으로는 예를 들어 차아인산나트륨, 차아인산칼륨, 차아인산칼슘, 차아인산마그네슘, 차아인산알루미늄, 차아인산바나듐, 차아인산망간, 차아인산아연, 차아인산납, 차아인산니켈, 차아인산코발트, 차아인산암모늄 등이 바람직하고, 차아인산나트륨, 차아인산칼륨, 차아인산칼슘, 차아인산마그네슘이 보다 바람직하다. 상기 인산염으로는 예를 들어 인산나트륨, 인산칼륨, 인산이수소칼륨, 인산칼슘, 인산바나듐, 인산마그네슘, 인산망간, 인산납, 인산니켈, 인산코발트, 인산암모늄, 인산수소이암모늄 등이 바람직하다. 상기 인산에스테르로는 예를 들어 인산에틸옥타데실 등을 사용할 수 있다. 상기 폴리메타인산류로는 예를 들어 트리메타인산나트륨, 펜타메타인산나트륨, 헥사메타인산나트륨, 폴리메타인산 등을 사용할 수 있다. 상기 폴리인산류로는 예를 들어 테트라폴리인산나트륨 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 포스핀옥사이드류로는 예를 들어 헥사메틸포스포아미드 등을 사용할 수 있다. 상기 인계 촉매들은 수화물의 형태일 수도 있다.
- [74] 상기 인계 촉매의 첨가량은 단량체 약 100 중량부에 대하여, 약 0.0001 내지 약 5 중량부, 예를 들면 약 0.001 내지 약 1 중량부일 수 있다. 또한, 첨가 시기는 고상중합 완료까지라면 언제든지 첨가시켜도 되지만, 원료 투입 시부터 저차 축합물의 중축합 완료까지의 사이인 것이 바람직하다. 또한, 여러 번으로 나누어 첨가해도 되며, 2종 이상의 다른 인계 촉매를 조합하여 첨가할 수도 있다.
- [75] 또한, 본 공정은 상기 중축합 반응을 말단봉지제의 존재 하에 실시할 수 있다. 말단봉지제를 사용하면 저차 축합물 및 최종적으로 제조하는 폴리아미드 수지의 분자량 조절이 보다 용이해지며, 저차 축합물 및 최종적으로 제조하는 폴리아미드 수지의 용융안정성이 향상될 수 있다. 상기 말단봉지제로는 저차 축합물에서의 말단아미노기 또는 말단카르복실기와 반응성을 가지는 단관능성의 화합물이면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 모노카르복시산, 모노아민, 무수프탈산 등의 산무수물, 모노이소시아네이트, 모노산할로젠화물, 모노에스테르류, 모노알코올류 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 말단봉지제는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 예를 들면 반응성 및 봉지말단 안정성 등을 고려하여, 모노카르복시산 또는 모노아민을

사용할 수 있으며, 구체적으로 취급 용이성이 우수한 모노카르복시산을 사용할 수 있다.

- [76] 상기 모노카르복시산으로는 아미노기와 반응성을 가지는 모노카르복시산이면 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 피마린산, 이소부틸산 등의 지방족 모노카르복시산; 시클로헥산카르복시산 등의 지환식 모노카르복시산; 벤조산, 톨루인산, α -나프탈렌카르복시산, β -나프탈렌카르복시산, 메틸나프탈렌카르복시산, 페닐아세트산 등의 방향족 모노카르복시산; 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 예를 들면 반응성, 분지말단 안정성, 가격 등의 점에서 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 라우르산, 트리데실산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 벤조산 등을 사용할 수 있다.
- [77] 상기 모노아민으로는 카르복실기와 반응성을 가지는 모노아민이면 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 스테아릴아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민 등의 지방족 모노아민; 시클로헥실아민, 디시클로헥실아민 등의 지환식 모노아민; 아닐린, 톨루이딘, 디페닐아민, 나프틸아민 등의 방향족 모노아민; 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 예를 들면 반응성, 비점, 분지말단 안정성 및 가격 등의 점에서 부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 스테아릴아민, 시클로헥실아민, 아닐린 등을 사용할 수 있다.
- [78] 저차 축합물 제조 시, 말단분지체의 사용량은 사용하는 말단분지체의 반응성, 비점, 반응장치, 반응조건 등에 따라 다를 수 있지만, 예를 들면, 디카르복시산 또는 디아민 약 100 몰부에 대하여, 약 0.1 내지 약 15 몰부일 수 있다.
- [79] 본 발명의 저차 축합물의 합성은 반응물의 교반 하에, 승온 및 승압하는 것에 의해 행해질 수 있다. 중합온도(반응온도)는 원료 투입 후 조절할 수 있고, 중합압력(반응압력)은 중합의 진행에 맞춰 조절될 수 있다.
- [80] 본 공정에서의 반응온도는 약 200°C 이상 약 230°C 미만, 예를 들면 약 200 내지 약 225°C이다. 상기 범위에서 겔화 등의 부반응이 잘 일어나지 않아 목적으로 하는 저차 축합물을 효율적으로 얻을 수 있다.
- [81] 본 공정에서 반응압력은 예를 들면 약 0.5 내지 약 3.0 MPa, 구체적으로 약 1.0 내지 약 2.5 MPa이다. 상기 범위에서 반응계 내의 온도나 반응계 내의 수분량의 제어가 용이하고, 저차 축합물의 배출이 용이할 수 있다. 또한, 내압성이 낮은 반응장치를 사용할 수 있기 때문에 경제적으로 유리하고, 반응계 내의 수분량을 낮춤으로써 저차 축합물의 중합도를 높일 수 있다.
- [82] 또한, 본 공정에서 반응시간은 예를 들면, 약 0.5 내지 약 4시간, 구체적으로 약 1 내지 약 3시간일 수 있다. 본 명세서에서, 상기 반응시간은 본 발명의 반응온도에 도달한 후, 배출 조작 개시까지의 소요시간을 나타낸다. 상기 범위에서 충분한 반응률에 도달하여 미반응물이 거의 잔존하지 않아 균일한 성상의 저차

축합물을 얻을 수 있다. 또한, 과도한 열이력을 주는 일없이 고품질의 저차 축합물을 얻을 수 있다.

- [83] 본 공정에서, 저차 축합물의 반응 종료 시 반응계 내의 수분량은 약 15 내지 약 35 중량%, 예를 들면 약 20 내지 약 35 중량%일 수 있다. 본 명세서에서, 반응 종료 시는 소정의 중합도에 도달한 저차 축합물을 배출 조작 개시하는 시점을 의미하며, 수분량은 반응 중에 발생하는 축합수도 포함시킨 것이다. 상기 범위로 수분량을 조절하기 위해서는 발생할 축합수량을 고려하여 투입 수분량을 조절하거나, 콘덴서, 압력 조정 밸브를 구비한 장치로 반응압력 조정 시에 소정량의 물을 증류 및 제거하여 조절할 수 있다. 상기 범위에서 반응계 내에서 저차 축합물의 석출이나 고화가 거의 일어나지 않고, 저차 축합물의 배출이 용이할 수 있다. 또한, 충분한 중합도의 저차 축합물을 얻기 쉽고, 배출 시에 증발 분리시키는 수분량이 적기 때문에 배출속도를 높일 수 있어 제조 효율을 향상시킬 수 있다.
- [84] 상기 공정은 필요에 따라, 저차 축합물 중합 전에 염조 공정 및/또는 농축 공정을 추가할 수도 있다. 상기 염조 공정은 디카르복시산 성분과 디아민 성분으로 염을 생성하는 공정이며, 염의 중화점의 $\text{pH} \pm \text{약 } 0.5$ 의 범위로, 예를 들면 염의 중화점의 $\text{pH} \pm \text{약 } 0.3$ 의 범위로 조절할 수 있다. 상기 농축 공정은 원료투입 농도의 값을 약 +2 내지 약 +90 중량%로 하는 것이 바람직하고, 약 +5 내지 약 +80 중량%의 농도까지 농축하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 농축 공정의 온도는 약 90 내지 약 220°C의 범위가 바람직하고, 약 100 내지 약 210°C가 더욱 바람직하며, 약 130 내지 약 200°C가 특히 바람직하다. 상기 농축 공정의 압력은 예를 들면 약 0.1 내지 약 2.0 MPa이다. 통상적으로, 농축 시 압력은 중합 시 압력 이하로 컨트롤된다. 또한, 농축 촉진을 위해 질소기류 등에 의해 강제 배출조작을 할 수도 있다. 상기 농축공정은 중합시간의 단축에 효과적일 수 있다.
- [85] 본 공정에서는 반응용기에서 꺼낸 후(냉각 후)의 저차 축합물을 진한 황산 중 약 0.5 g/dL의 농도로 온도 약 25°C에서 측정한 대수점도(IV)가 약 0.07 내지 약 0.40 dL/g, 예를 들면 약 0.10 내지 약 0.25 dL/g가 되도록 반응을 실시한다. 상기 범위에서 저융점물의 존재로 인한 고상중합 시의 수지 분체간 융착이나 장치 내 부착을 억제할 수 있으며, 저차 축합물 제조 시 반응계 내에서의 석출, 고화 등을 억제할 수 있다.
- [86] 본 공정에서 저차 축합물을 얻기 위한 중축합 반응은 배치식 또는 연속식으로 실시할 수 있다. 또한, 반응 용기에 대한 저차 축합물의 부착 방지나 중축합 반응의 균일한 진행 등을 위하여, 저차 축합물을 생성시키기 위한 중축합 반응을 교반 하에 실시하는 것이 바람직하다.
- [87]
- [88] <저차 축합물을 배출 및 냉각하는 공정>
- [89] 본 공정에서는 제조된 저차 중합물을 반응 용기에서 배출 및 냉각한다. 상기

배출 및 냉각 공정은 상기 공정에서 제조된 저차 축합물을 반응 용기에서 꺼내는 것이다. 상기 배출 및 냉각 공정은 반응계의 온도가 상기한 약 200°C 이상 약 230°C 미만의 범위 내에 있고, 반응 종료 시 반응계에의 수분량이 상기 약 15 내지 약 35 중량%의 범위 내에 있을 때, 저차 축합물을 반응 용기로부터 불활성 가스 분위기 하, 대기압 이하의 압력 조건에서 실시하는 것이 바람직하다. 본 발명의 배출 및 냉각 공정은 소정 압력으로 조절된 취득용 압력용기를 사용할 필요가 없고, 반응 용기 내에 수증기를 별도로 공급하면서 저차 축합물을 반응 용기로부터 꺼내는 작업도 불필요하다. 또한, 열열화가 적고 대수점도가 충분히 높으며, 부피비중이 높은 비발포 분립체형상(분말형 또는 과립형)인 저차 축합물을 간단하고 효율적으로 얻을 수 있다.

- [90] 여기서, 상기 불활성가스 분위기는 저차 축합물의 산화 열화를 방지하기 위하여, 산소 농도가 약 1 체적% 이하일 수 있다.
- [91] 반응 용기로부터 상기 저차 축합물의 배출 속도는 반응 용기의 크기, 반응용기 내 내용물의 양, 온도, 취득구의 크기, 취득 노즐부의 길이 등에 따라 적절히 조절할 수 있다. 예를 들면, 배출구 단면적당 배출 속도가 약 2,000 내지 약 20,000 kg/s/m²가 되도록 하여 배출할 수 있다. 상기 범위에서 후술하는 고상중합 공정 시, 붕괴, 응집, 반응기벽에 대한 용착 등을 줄이거나 방지할 수 있고, 취급성이 우수하며, 중합장치 등에 많이 충전하는 것이 가능하여 고상중합 공정에서 이용되는 장치의 용적효율을 향상시킬 수 있다.
- [92] 상기 반응 용기에서 배출되는 저차 축합물은 예를 들면, 취득 시 물의 증발 잠열에 의해 그 온도가 순간적으로 약 100°C 이하로 저하되기 때문에 열열화 및 산소에 의한 열화는 거의 발생하지 않는다.
- [93] 또한, 배출되는 저차 축합물은 저차 축합물이 가지는 현열에 의해 동반되는 수분의 대부분을 증발시키기 때문에, 본 공정에서 저차 축합물의 냉각과 건조처리는 동시에 이루어질 수 있다. 질소 등의 불활성 가스 분위기 및/또는 대기압보다 낮은 압력 하에서 배출 처리 시, 건조 및 냉각의 효율을 높일 수 있어 바람직하다. 또한, 배출 용기로서 사이클론형 고체-기체 분리장치를 설치함으로써 배출 시 가루의 제외 비산을 억제할 수 있고, 높은 가스선속 하에서 배출처리가 가능하기 때문에 건조 및 냉각 효율을 높이는 것이 가능하다.
- [94] 이와 같이 얻어지는 저차 축합물은 상기와 같이 대수점도가 충분히 높고 미반응물의 잔존량도 낮기 때문에 저차 축합물 입자간의 용착이나 응집 현상 없이 높은 온도에서 고상중합을 실시할 수 있으며, 부반응에 의한 열화가 적다.
- [95] 또한, 본 공정에서는 필요에 따라 입경을 균일하게 하기 위한 컴팩팅 처리나 조립 처리를 추가로 실시할 수 있다.
- [96]
- [97] <고상중합>
- [98] 본 공정에서는 상기 배출 및 냉각된 저차 축합물을 고상중합하여, 폴리아미드 수지를 제조한다. 상기 고상중합 반응은 반응 용기로부터 취득한 그대로의 저차

축합물을 사용하여 연속으로 실시할 수 있고, 반응 용기에서 꺼낸 저차 축합물을 건조시킨 뒤에 실시할 수 있다. 또한, 반응 용기에서 꺼낸 저차 축합물을 일단 저장한 뒤에 실시할 수 있으며, 반응 용기에서 꺼낸 저차 축합물에 상기 컴팩팅 처리나 조립 처리를 한 뒤에 실시할 수도 있다. 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 저차 축합물을 사용하여, 본 발명에 따른 고상중합(고중합도화)을 실시하면 열열화가 보다 적은 폴리아미드 수지를 얻을 수 있다.

- [99] 저차 축합물을 고상중합할 때의 중합 방법 및 조건은 특별히 제한되지 않으며, 저차 축합물의 용착, 응집, 열화 등을 일으키는 일 없이 고체상태를 유지하면서 고중합도화를 실시할 수 있는 방법 및 조건이면 된다.
- [100] 예를 들면, 저차 축합물 및 생성되는 폴리아미드 수지의 산화 열화를 방지하기 위해 헬륨가스, 아르곤가스, 질소가스, 탄산가스 등의 불활성 가스 분위기 중 또는 감압 하에서 고상중합할 수 있다.
- [101] 고상중합에서 반응 온도는 특별히 제한되지 않지만, 최고 반응 온도가 약 230°C 및 상기 저차 축합물의 융점보다 약 20°C 낮은 온도 중, 낮은 쪽 온도 이하인 것이 바람직하다. 즉, 저차 축합물의 융점이 약 250°C 이하인 경우, 고상중합의 최고 반응온도는 상기 저차 축합물의 융점보다 약 20°C 낮은 온도 이하인 것이 바람직하다. 저차 축합물의 융점이 약 250°C를 넘는 경우, 고상중합의 최고 반응온도는 약 230°C 이하인 것이 바람직하다. 본 발명은 이와 같이 종래에 비해 낮은 온도, 즉, 종래에 비해 온화한 조건으로 고상중합이 가능하다. 이에 따라, 상기 식 1 및 식 2의 관계를 만족하는 폴리아미드 수지가 보다 효율적으로 얻어질 수 있다.
- [102] 또한, 상기 최고 반응온도에 도달하는 시점은 고상중합 개시부터 종료까지 어떤 시점이든 가능하다. 구체적으로 상기 최고 반응온도는 약 225°C 및 상기 저차 축합물의 융점보다 약 30°C 낮은 온도 중, 낮은 쪽 온도 이하이다.
- [103] 본 공정에서 이용되는 고상중합의 장치는 특별한 제한이 없으며, 공지된 모든 장치를 사용할 수 있다. 고상중합 장치의 구체예로는 1축 디스크식, 니더, 2축 패들식, 중형 탑식 장치, 중형 탑식 기기, 회전드럼식 또는 더블콘형 고상중합 장치, 건조기기 등을 예시할 수 있다.
- [104] 상기 고상중합의 반응시간은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 약 1 내지 약 20시간일 수 있다. 상기 고상중합 반응 중에 저차 축합물을 기계적으로 교반하거나 기체류에 의해 교반할 수도 있다.
- [105] 본 발명에서는 저차 축합물을 제조하는 공정, 고상중합하는 공정 또는 고상중합 후의 임의의 단계에서, 필요에 따라, 유리섬유, 탄소섬유 등의 각종 섬유재료, 무기분말상 필러, 유기분말상 필러, 착색제, 자외선흡수제, 광안정제, 산화방지제, 대전방지제, 난연제, 결정화촉진제, 가소제, 윤활제 등의 첨가제, 다른 폴리머 등을 첨가할 수도 있다.
- [106] 상기한 바와 같이, 본 발명의 제조방법은 겔화 등 제조상의 문제가 발생되지 않으며, 기계적 강도, 내열성, 색조 등의 물성 밸런스가 우수한 폴리아미드

수지를 얻을 수 있다.

- [107] 또한, 본 발명의 제조방법에 의해 얻어지는 폴리아미드 수지는 기계적 강도, 내열성 및 색조 외에도 저흡수성, 내약품성 등의 물성 발란스가 우수하다. 따라서, 본 발명의 폴리아미드 수지는 이러한 특성들을 나타낼 수 있도록 수지 단독, 또는 필요에 따라 상기 각종 첨가제나 다른 폴리머와의 조성물의 형태로 통상적인 각종 성형법이나 방사법, 예를 들어 사출성형, 블로우성형, 압출성형, 압축성형, 연신, 진공성형 등의 성형법이나 용융방사법 등을 통해 각종 성형품이나 섬유 등으로 성형할 수 있다. 이와 같이 얻어지는 성형품이나 섬유 등은 엔지니어링 플라스틱으로서의 용도를 비롯하여 전자·전기기기 부품, 자동차 부품, 사무기기 부품 등의 산업자재나 공업재료, 가정용품 등의 각종 용도에 효과적으로 사용할 수 있다.

[108]

발명의 실시를 위한 형태

- [109] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[110]

[111] 물성 평가 방법

- [112] 대수점도(IV), 용점, 유리전이온도, 결정화 온도 및 색상의 평가, 시험편의 제작 및 물성평가는 하기 방법에 의해 실시하였다.

[113] (1) 대수점도(IV)

- [114] 96% 진한 황산 중에 시료를 0.5 g/dL의 농도로 용해시켜 시료용액을 조제하였다. 96% 진한 황산 및 시료용액을 25°C의 온도에서 우베로테 점도계를 이용하여 낙하 초 수를 측정하고 이하의 식 3에 의해 산출하였다.

[115] [식 3]

$$[116] \quad \eta_{inh}(\text{대수점도}) = \ln(\eta_{rel})/c$$

- [117] 상기 식 3에서, η_{rel} 는 $t1/t0$ (여기서, $t1$: 시료의 낙하 초 수, $t0$: Blank의 낙하 초 수)이고, c 은 용액속도(g/dL)이다.

[118] (2) 수평균분자량(M_n)

- [119] 얻어진 폴리아미드 수지의 아미노기말단 농도[NH_2] 및 카르복실기말단 농도[$COOH$]를 아래에 나타내는 방법으로 측정하고 이하의 식 4에 의해 산출하였다.

[120] [식 4]

$$[121] \quad M_n = 2/([NH_2] + [COOH])$$

- [122] 각 말단기 농도는 히라누마산교 주식회사에서 제조한 자동적정장치 COM-1700을 이용하여 하기 조건으로 조정한 폴리아미드 수지 샘플용액의 적정에 의해 구하였다.

- [123] 카르복실기말단 농도[COOH] 분석:
- [124] 시료 0.5 g과 오르토크레졸 20 mL를 질소 분위기 하에서 교반하면서 170°C에서, 30분 동안 가열하여 시료를 용해시켰다. 용해 후, 냉각하고 15 mL의 벤질알코올과 75 μ l의 포름알데히드를 첨가하여 5분간 교반하였다. 교반 후 0.1N KOH 메탄올 용액으로 중화 적정하여 농도를 구하였다.
- [125] 아미노기말단 농도[NH₂] 분석:
- [126] 시료 0.5 g과 헥사플루오로이소프로판올 8 mL를 실온(25°C)에서 교반하면서 용해시켰다. 완전하게 용해되면 페놀/에탄올(80 체적%/20 체적%) 30 mL를 첨가하여 다시 5분간 교반하였다. 교반 후 1N HCl 수용액으로 중화 적정하여 농도를 구하였다.
- [127] (3) 폴리아미드 수지의 조성 분석
- [128] 닛폰텐시 주식회사에서 제조한 ECX400P형 핵자기공명장치(측정핵: ¹H, 400MHz, 측정모드: 싱글펄스, 펄스폭: 45°, 적산횟수: 512회, 측정온도: 50°C, 화학시프트기준: HFIP 4.4 ppm)를 이용하고, 폴리아미드 수지 시료 약 20 mg을 중수소헥사플루오로이소프로판올(HFIP)에 용해하여 ¹H-NMR을 측정하였다.
- [129] 본 실시예에서는 하기 표 1에 나타내는 각 성분에서 귀속되는 시그널 피크의 적분값을 각 조성유닛 내의 수소원자의 수로 환산하여 폴리아미드 중의 각 조성비를 구하였다.

[130] 표 1

[Table 1]

* 크실리렌디아민 성분: 화학시프트치 7.1~7.5 ppm(벤젠고리 상의 수소수 4), 파라체, 메타체 비율은 화학시프트치 7.2 ppm의 메타체 유래 피크를 기준으로 하여 산출
* 1,4-시클로헥산디카르복시산: 시스체 화학시프트치 1.8~1.9 ppm(시클로헥산환 2급탄소 상의 수소수 8), 트랜스체 화학시프트치 1.5, 2.0 ppm(시클로헥산환 2급탄소 상의 수소수 8)
* 아디프산: 화학시프트치 1.7 ppm(카르보닐탄산과 결합되지 않은 메틸렌기 상의 수소수 4)

- [131] (4) 용점, 유리전이온도, 결정화 온도
- [132] 세이코인스트루먼트 주식회사에서 제조한 DSC를 이용하여 비결정화 상태의 샘플을 10 ml/min의 유속으로 질소 분위기 하, 승온속도 10 °C/min로 30°C에서 폴리머 용해 피크보다 20°C 높은 온도까지 승온시킨 후, 5분간 유지하고, 강온속도 10 °C/min로 100°C까지 측정하여 유리전이온도를 측정, 다시 승온 시의 용해에 의한 흡열피크 온도를 용점, 강온 시의 결정화에 의한 발열피크 온도를 결정화 온도로 하여 각각 측정하였다.
- [133] (5) 색상(YI)

[134] 닛폰덴쇼쿠고교 주식회사에서 제조한 소형 색채백도계 NW-11을 이용하여 YI치를 측정하였다.

[135] (6) 시험편의 제작

[136] 스미토모주키카이교 주식회사에서 제조한 사출성형기인 SE18DUZ를 이용하여 하기 표 2의 조건으로 직사각형 시험편(크기 80mm×10mm×4.0mm)을 제작하였다.

[137] 표 2

[Table 2]

* 성형온도: 260~310°C (각 실시예에서 얻어지는 폴리아미드 수지의 용점보다 10°C 높은 온도를 설정하였다.)
* 금형온도: 150°C
* 사출압력: 120~140 MPa
* 사출속도: 30 mm/초
* 스크루회전수: 150 rpm
* 냉각시험: 45초

[138] (7) 시험편의 물성 평가

[139] a) 굽힘시험

[140] 주식회사 인테스코에서 제조한 만능재료시험기 2001-5형을 이용하고, JIS K7171: 2008(ISO178: 2001)에 준거하여, 23°C, 50%RH 환경에서 시험속도 2 mm/min, 지점간 거리 64mm로 굽힘시험을 하여 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 구하였다.

[141] b) 하중변형온도

[142] 주식회사 도요세이키세이사쿠쇼에서 제조한 자동 HDT 시험기 6A-2형을 이용하고, JIS K7191-1: 2007(ISO75-1: 2004), JIS K7191-2: 2007(ISO75-2: 2004)에 준거하여, 시험편을 플랫와이즈로 설치하고 시험응력 1.80 MPa의 조건으로 측정하였다.

[143]

[144] 실시예

[145] 실시예 1

[146] 원료로서, 1,4-시클로헥산디카르복시산(CHDA, 제조사: 도쿄카세이교교 주식회사, 시스체, 트랜스체 혼합물, 시스/트랜스비(몰비)=80/20) 66.35 g(0.385 몰=30 몰%), 아디프산(AdA) 131.40 g(0.899 몰=70 몰%), 파라크실리렌디아민(PXDA) 52.27 g(0.384 몰=30 몰%), 메타크실리렌디아민(MXDA) 121.97 g(0.896 몰=70 몰%), 차아인산나트륨1수화물 0.372 g(투입 원료 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부) 및 물 82 g(투입 원료 100 중량부에 대하여, 18 중량부)을 분축기, 압력조정밸브,

내시용 창 및 저부 배출밸브를 구비한 내용적 1리터의 오토클레이브 반응조에 넣고 질소치환을 실시하였다. 이를 교반하면서 1시간 동안 180°C까지 승온시키고 0.5시간 유지하여 내용물이 균일 용액이 되는 것을 확인하였다. 다음으로, 1시간 동안 내부온도를 220°C까지 승온시키고 밀폐 상태에서 2시간 동안 유지하였다. 이 때 반응조의 내압은 1.9 MPa이었다. 소정 반응시간이 경과한 후, 반응조의 온도 및 반응계 내의 수분량(28 중량%)을 유지한 채로 생성된 저차 축합물을 저부 배출밸브로부터 질소 분위기 하, 상온(25°C) 및 대기압 조건으로 용기에 배출하였다. 이 때, 배출밸브 노즐 지름은 1 mm이며, 배출 시간은 50초였다. 배출되는 용기의 산소농도는 0.1 체적%이며, 백색, 분말상의 저차 축합물을 얻었다. 배출 직후의 저차 축합물은 온도 81°C, 수분량 2.2 중량%였다. 얻어진 저차 축합물의 IV는 0.15 dL/g이며 용점은 267°C였다.

- [147] 얻어진 저차 축합물 300 g을 1,000 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 오일베이스 로터리 증발기(evaporator)에 설치하여 질소 치환한 후에, 1 L/min의 질소 유통 하에서 플라스크를 회전시키면서 210°C의 오일베이스에 침지하여 내부온도를 203°C까지 1시간 동안 승온시킨 후, 같은 온도에서 4시간 동안 고상중합 반응을 수행하였다. 소정 반응시간이 경과한 후에 실온(25°C)까지 냉각하여 고중합도화한 폴리아미드 수지를 얻었다. 얻어진 폴리아미드 수지의 IV는 0.85 dL/g이었고, Mn은 11,640 g/mol로 상기 식 1 및 2를 만족하는 성상을 나타내었다. DSC 측정에 의한 용점은 283°C이고, 유리전이온도는 105°C이고, 결정화 온도는 229°C이며, YI는 4로 고중합도화되고 색상이 양호한 고내열 폴리아미드 수지가 얻어졌다. NMR 분석을 통해 얻어진 폴리아미드 수지의 조성을 분석하였다. 그 결과, (CHDA/AdA):(MXDA/PXDA)=(30/70):(30/70)(몰비)인 것을 확인하였으며, 이를 통하여 원료 조성비와 동일한 조성비인 것을 확인하였다.

- [148] 얻어진 폴리아미드 수지를 사출성형하여 시험편을 제작하고, 기계적 물성을 평가하였다. 굴곡강도는 181 MPa이고, 굴곡탄성률은 4.4 GPa이며, 하중변형온도는 110°C로 고강도, 고강성, 고내열의 성상을 나타냈다.

[149]

[150] 실시예 2

- [151] 원료로서, 1,4-시클로헥산디카르복시산 66.35 g(0.385 몰=30 몰%), 아디프산 131.40 g(0.899 몰=70 몰%), 파라크실리렌디아민 69.70 g(0.512 몰=40 몰%), 메타크실리렌디아민 104.55 g(0.768 몰=60 몰%), 차아인산나트륨1수화물 0.372 g(투입 원료 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부) 및 물 248 g(투입 원료 100 중량부에 대하여, 40 중량부)을 분축기, 압력조정밸브, 내시용창 및 저부 배출밸브를 구비한 내용적 1리터의 오토클레이브 반응조에 넣고 질소치환을 실시하였다. 교반하면서 1시간 동안 180°C까지 승온시키고, 0.5시간 동안 유지하여 내용물이 균일 용액이 되는 것을 확인하였다. 다음으로, 1시간 동안 내부 온도를 220°C까지 승온시키고 유지하였다. 내압이 1.9 MPa에 도달한 후, 같은 압력으로 유지되도록 물을 166 g 증류/제거한 후에 밀폐하는 조건으로 같은

온도에서 2시간 동안 반응을 수행하였다. 다음으로, 실시예 1과 동일한 방법으로 저차 축합물의 배출 및 고상중합을 실시하였다. 얻어진 저차 축합물의 IV는 0.15 dL/g이며, 용점은 278°C였다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 IV는 0.93 dL/g이고, Mn은 12,063 g/mol으로 상기 식 1 및 2를 만족하는 성상을 나타냈다. DSC 측정에 의한 용점은 288°C이고, 유리전이온도는 103°C이고, 결정화 온도는 231°C이며, YI는 5로 고중합도화되고 색상이 양호한 고내열 폴리아미드 수지가 얻어졌다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 조성비를 실시예 1과 동일한 방법으로 분석하였으며, 원료 조성비와 동일한 것을 확인하였다.

- [152] 얻어진 폴리아미드 수지를 사출성형하여 시험편을 제작하고, 기계적 물성을 평가하였다. 굴곡강도는 176 MPa이고, 굴곡탄성률은 4.4 GPa이며, 하중변형온도는 110°C로 고강도, 고강성, 고내열의 성상을 나타냈다.

[153]

[154] **실시예 3**

- [155] 원료로서, 1,4-시클로헥산디카르복시산 44.63 g(0.259 몰=20 몰%), 아디프산 151.54 g(1.037 몰=80 몰%), 파라크실리렌디아민 87.91 g(0.646 몰=50 몰%) 및 메타크실리렌디아민 87.91 g(0.646 몰=50 몰%)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 저차 축합물 및 폴리아미드 수지를 제조하였다. 얻어진 저차 축합물의 IV는 0.16 dL/g이며 용점은 278°C였다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 IV는 0.78 dL/g이고, Mn은 9,751 g/mol로 상기 식 1 및 2를 만족하는 성상을 나타냈다. DSC 측정에 의한 용점은 286°C이고, 유리전이온도는 101°C이고, 결정화 온도는 238°C이며, YI는 5로 고중합도화되고 색상이 양호한 고내열 폴리아미드 수지가 얻어졌다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 조성비를 실시예 1과 동일한 방법으로 분석하였으며, 원료 조성비와 동일한 것을 확인하였다.

- [156] 얻어진 폴리아미드 수지를 사출성형하여 시험편을 제작하고, 기계적 물성을 평가하였다. 굴곡강도는 182 MPa이고, 굴곡탄성률은 4.3 GPa이며, 하중변형온도는 105°C로 고강도, 고강성, 고내열의 성상을 나타냈다.

[157]

[158] **실시예 4**

- [159] 원료로서, 1,4-시클로헥산디카르복시산 44.63 g(0.259 몰=20 몰%), 아디프산 151.54 g(1.037 몰=80 몰%), 파라크실리렌디아민 123.08 g(0.904 몰=70 몰%) 및 메타크실리렌디아민 52.75 g(0.387 몰=30 몰%)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 저차 축합물 및 폴리아미드 수지를 제조하였다. 얻어진 저차 축합물의 IV는 0.19 dL/g이며, 용점은 310°C였다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 IV는 0.72 dL/g이고, Mn은 10,251 g/mol로 상기 식 1 및 2를 만족하는 성상을 나타냈다. DSC 측정에 의한 용점은 314°C이고, 유리전이온도는 101°C이고, 결정화 온도는 242°C이며, YI는 5로 고중합도화되고 색상이 양호한 고내열 폴리아미드 수지가 얻어졌다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 조성비를

실시에 1과 동일한 방법으로 분석하였으며, 원료 조성비와 동일한 것을 확인하였다.

- [160] 얻어진 폴리아미드 수지를 사출성형하여 시험편을 제작하고, 기계적 물성을 평가하였다. 굴곡강도는 185 MPa이고, 굴곡탄성률은 4.3 GPa이며, 하중변형온도는 106°C로 고강도, 고강성, 고내열의 성상을 나타냈다.

[161]

[162] **실시예 5**

- [163] 저차 축합물의 중합온도를 225°C로 하고 반응압력을 2.5 MPa로 제어하여 41 g의 물을 증류/제거하는 조건으로 저차 축합물을 배출하고, 고상중합의 최고 온도를 224°C로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 저차 축합물, 폴리아미드 수지를 제조하였다. 얻어진 저차 축합물의 IV는 0.21 dL/g이며 용점은 269°C였다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 IV는 1.21 dL/g이고, Mn은 17,316 g/mol으로 상기 식 1 및 2를 만족하는 성상을 나타냈다. DSC 측정에 의한 용점은 282°C이고, 유리전이온도는 106°C이고, 결정화 온도는 231°C이며, YI는 5로 고중합도화되고 색상이 양호한 고내열 폴리아미드 수지가 얻어졌다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 조성비를 실시예 1과 동일한 방법으로 분석하였으며, 원료 조성비와 동일한 것을 확인하였다.

- [164] 얻어진 폴리아미드 수지를 사출성형하여 시험편을 제작하고, 기계적 물성을 평가하였다. 굴곡강도는 195 MPa이고, 굴곡탄성률은 4.4 GPa이며, 하중변형온도는 112°C로 고강도, 고강성, 고내열의 성상을 나타냈다.

[165]

[166] **실시예 6**

- [167] 원료로서, 1,4-시클로헥산디카르복시산 87.68 g(0.509 몰=40 몰%), 아디프산 111.63 g(0.764 몰=60 몰%), 파라크실리렌디아민 51.81 g(0.380 몰=30 몰%) 및 메타크실리렌디아민 120.89 g(0.888 몰=70 몰%)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 저차 축합물 및 폴리아미드 수지를 제조하였다. 얻어진 저차 축합물의 IV는 0.17 dL/g이며, 용점은 277°C였다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 IV는 0.81 dL/g이고, Mn은 10,753 g/mol으로 상기 식 1 및 2를 만족하는 성상을 나타냈다. DSC 측정에 의한 용점은 295°C, 유리전이온도는 112°C, 결정화 온도는 246°C, YI는 4로 고중합도화되고 색상이 양호한 고내열 폴리아미드 수지가 얻어졌다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 조성비를 실시예 1과 동일한 방법으로 분석하였으며, 원료 조성비와 동일한 것을 확인하였다.

- [168] 얻어진 폴리아미드 수지를 사출성형하여 시험편을 제작하고, 기계적 물성을 평가하였다. 굴곡강도는 190 MPa이고, 굴곡탄성률은 4.4 GPa이며, 하중변형온도는 120°C로 고강도, 고강성, 고내열의 성상을 나타냈다.

[169]

[170] **비교예 1**

- [171] 원료로서, 1,4-시클로헥산디카르복시산 108.63 g(0.631 몰=50 몰%), 아디프산

92.20 g(0.631 몰=50 몰%) 및 메타크실리렌디아민 171.17 g(1.257 몰=100 몰%)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 저차 축합물 및 폴리아미드 수지를 제조하였다. 얻어진 저차 축합물의 IV는 0.16 dL/g이며, 융점은 340°C로 명료한 용해 피크를 나타내지 않았다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 IV는 0.69 dL/g이고, Mn은 9,799 g/mol로 상기 식 1 및 2를 만족하는 성상을 나타냈다. DSC 측정에 의한 유리전이온도는 110°C이고, 융점은 351°C로 명료한 용해 피크를 나타내지 않았다. YI는 5로 고중합도화되고 색상이 양호한 폴리아미드 수지가 얻어졌다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 조성비를 실시예 1과 동일한 방법으로 분석하였으며, 원료 조성비와 동일한 것을 확인하였다.

[172] 얻어진 폴리아미드 수지를 사출성형하려고 했으나, 용융되는 370°C의 조건에서는 분해가스가 다량으로 발생하여 시험편을 얻을 수 없었다.

[173]

[174] **비교예 2**

[175] 저차 축합물의 중합온도를 250°C로 하고 반응압력을 3.2 MPa로 제어한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 저차 축합물 및 폴리아미드 수지를 제조하였다. 얻어진 저차 축합물의 IV는 0.18 dL/g이며, 융점은 264°C였다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 IV는 0.95 dL/g이며, Mn은 7,435 g/mol로 식 2를 만족하지 않았다. DSC 측정에 의한 융점은 267°C이고, 유리전이온도는 104°C이고, 결정화 온도는 218°C이며, YI는 9로 내열성, 결정성이 떨어지는 폴리아미드 수지였다.

[176] 얻어진 폴리아미드 수지를 사출성형해서 시험편을 제작하여 기계적 물성을 평가하였다. 시험편에 이물질이 존재하였고, 굴곡강도는 106 MPa이고, 굴곡탄성률은 4.2 GPa이며, 하중변형온도는 110°C로 굴곡강도가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

[177]

[178] **비교예 3**

[179] 원료 투입량을 실시예 1과 동일하게 하고, 저차 축합물의 중합온도를 240°C, 반응압력을 2.9 MPa로 제어하고 고상중합온도를 212°C로 한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 저차 축합물 및 폴리아미드 수지를 제조하였다. 얻어진 저차 축합물의 IV는 0.18 dL/g이며, 융점은 262°C였다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 IV는 1.15 dL/g이고, Mn은 12,821 g/mol로 식 2를 만족하지 않는 것이었다. DSC 측정에 의한 융점은 269°C이고, 유리전이온도는 103°C이고, 결정화 온도는 220°C이며, YI는 8로 내열성, 결정성이 약간 떨어지는 폴리아미드 수지였다.

[180] 얻어진 폴리아미드 수지를 사출성형해서 시험편을 제작하여 기계적 물성을 평가하였다. 시험편에 이물질이 존재하였고, 굴곡강도는 142 MPa이고, 굴곡탄성률은 4.2 GPa이며, 하중변형온도는 110°C로 굴곡강도가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

[181]

[182] **비교예 4**

[183] 원료 투입량을 실시예 1과 동일하게 하고, 저차 축합물의 중합온도를 230°C, 반응압력을 2.7MPa, 반응시간을 5시간으로 한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 저차 축합물 및 폴리아미드 수지를 제조하였다. 얻어진 저차 축합물의 IV는 0.18 dL/g이며, 용점은 260°C였다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 IV는 0.85 dL/g이며, Mn은 9,217 g/mol로 식 2를 만족하지 않는 것이었다. DSC 측정에 의한 용점은 268°C이고, 유리전이온도는 102°C이고, 결정화 온도는 218°C이며, YI는 6으로 내열성, 결정성이 약간 떨어지는 폴리아미드 수지였다.

[184] 얻어진 폴리아미드 수지를 사출성형해서 시험편을 제작하여 기계적 물성을 평가하였다. 시험편에 이물질이 존재하였고, 굴곡강도는 138 MPa이고, 굴곡탄성률은 4.2 GPa이며, 하중변형온도는 110°C로 굴곡강도가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

[185]

[186] **비교예 5**

[187] 저차 축합물의 중합온도를 230°C로 하고, 고상중합의 최고온도를 234°C로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 저차 축합물, 폴리아미드 수지를 제조하였다. 얻어진 저차 축합물의 IV는 0.18 dL/g이며 용점은 262°C였다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지는 진한 황산 등의 분석용매에 녹지 않는 겔상 화합물이 많이 존재하여 분석할 수 없었으며, DSC 측정에 의한 용점은 250°C이고, 유리전이온도는 101°C이고, 결정화 온도는 168°C이며, YI는 16으로 내열성 및 색상이 불량이었다.

[188] 얻어진 폴리아미드 수지는 겔상 화합물을 많이 포함하여 시험편을 얻을 수 없었다.

[189]

[190] **비교예 6**

[191] 원료로서, 아디프산 192.92 g(1.320 몰=100 몰%) 및 메타크실리렌디아민 179.08 g(1.3148 몰=100 몰%)을 사용하고, 수분량을 61 g(투입 원료 100 중량부에 대하여, 14 중량부)으로 조절하고, 저차 축합물의 중합온도를 210°C로 하고 고상중합의 최고온도를 195°C로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 저차 축합물 및 폴리아미드 수지를 제조하였다. 얻어진 저차 축합물의 IV는 0.20 dL/g이며, 용점은 236°C였다. 또한, 얻어진 폴리아미드 수지의 IV는 0.84 dL/g이며, Mn은 12,143 g/mol으로 상기 식 1 및 2를 만족하는 성상을 나타냈다. DSC 측정에 의한 용점은 238°C이고, 유리전이온도는 86°C이고, 결정화 온도는 181°C이며, YI는 5였다.

[192] 얻어진 폴리아미드 수지를 사출성형에 의해 시험편으로 제작하여 기계적 물성을 평가하였다. 굴곡강도는 151 MPa이고, 굴곡탄성률은 4.6 GPa이며, 하중변형온도는 95°C로 고강성이지만 내열성이 떨어지는 것을 확인할 수

있었다.

[193]

[194] 상기 실시예 및 비교예의 평가 결과를 정리하여 하기 표 3 및 4에 나타내었다.

[195] 표 3

[Table 3]

		실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6
원료디카르복시산	CHDA	30mol%	30mol%	20mol%	20mol%	30mol%	40mol%
	AdA	70mol%	70mol%	80mol%	80mol%	70mol%	60mol%
원료디아민	PXDA	30mol%	40mol%	50mol%	70mol%	30mol%	30mol%
	MXDA	70mol%	60mol%	50mol%	30mol%	70mol%	70mol%
촉매	SHM	0.1중량부	←	←	←	←	←
투입수		18wt%	40wt%	18wt%	←	←	←
반응온도	(°C)	220	220	220	220	225	220
반응압력	(MPa)	1.9	1.9	1.9	1.9	2.5	1.9
반응시간	(hr)	2	2	2	2	2	2
배출 시 반응계수분	(wt%)	28	28	28	28	21	28
배출 용기 압력		대기압	←	←	←	←	←
산소농도	(vol%)	0.1	←	←	←	←	←
배출후 온도	(°C)	81	82	81	81	85	81
배출후 수분	(wt%)	2.2	2.3	2.2	2.3	1.8	2.3
저차 중합물	IV	(dL/g)	0.15	0.15	0.16	0.19	0.21
	융점	(°C)	267	278	278	310	269
최고 반응온도	(°C)	203	204	200	200	224	204
반응시간	(hr)	4	4	4	4	4	4
IV	(dL/g)	0.85	0.93	0.78	0.72	1.21	0.81
[NH ₂]	(μeq/g)	51	47	63	69	44	56
[COOH]	(μeq/g)	121	119	142	126	72	130
Mn	(g/mol)	11640	12063	9751	10251	17316	10753

Mn/IV		13694	12971	12501	14238	14311	13275
융점	(°C)	283	288	286	314	282	295
유리전이온도	(°C)	105	103	101	101	106	112
결정화 온도	(°C)	229	231	238	242	231	246
YI		4	5	5	5	5	4
굴곡강도	(MPa)	181	176	182	185	195	190
굴곡탄성률	(GPa)	4.4	4.4	4.3	4.3	4.4	4.4
CHDA: 1,4-시클로헥산디카르복시산, AdA: 아디프산, PXDA: 파라크실리렌디아민, MXDA: 메타크실리렌디아민, SHM: 차아인산나트륨1수화물							

[196]

[197] 표 4

[Table 4]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
원료디카르복시산	CHDA	50mol%	30mol%	30mol%	30mol%	30mol%	0mol%
	AdA	50mol%	70mol%	70mol%	70mol%	70mol%	100mol%
원료디아민	PXDA	0mol%	40mol%	30mol%	30mol%	30mol%	0mol%
	MXDA	100mol%	60mol%	70mol%	70mol%	70mol%	100mol%
촉매	SHM	0.1중량부	←	←	←	←	←
투입수		18wt%	40wt%	←	←	18wt%	14wt%
반응온도	(°C)	220	250	240	230	230	210
반응압력	(MPa)	1.9	3.2	2.9	2.7	2.7	1.4
반응시간	(hr)	2	2	2	5	2	2
배출 시 반응계수분	(wt%)	28	28	28	28	28	21
배출 용기 압력		대기압	←	←	←	←	←
산소농도	(vol%)	0.1	←	←	←	←	←
배출후 온도	(°C)	81	95	88	85	83	76
배출후 수분	(wt%)	2.2	1.2	1.5	2.2	2.1	4.3
저차 중합물	IV	(dL/g)	0.16	0.18	0.18	0.18	0.20
	융점	(°C)	>340	264	262	260	262
최고 반응온도	(°C)	201	202	212	202	234	195
반응시간	(hr)	4	4	4	4	4	4
IV	(dL/g)	0.69	0.95	1.15	0.85	겔화로 인해 측정 불가	0.84
[NH ₂]	(μeq/g)	68	66	88	56		114
[COOH]	(μeq/g)	137	203	68	161		51
Mn	(g/mol)	9799	7435	12821	9217		12143
Mn/IV		14201	7826	11148	10843		14456

융점	(°C)	351	267	269	268	250	238
유리전이온도	(°C)	110	104	103	102	101	86
결정화 온도	(°C)	-	218	220	218	168	181
YI		5	9	8	6	16	5
굴곡강도	(MPa)	-	106	142	138	-	151
굴곡탄성률	(GPa)	-	4.2	4.2	4.2	-	4.6
하중변형온도	(°C)	-	110	110	103	-	95
CHDA: 1,4-시클로헥산디카르복시산, AdA: 아디프산, PXDA: 파라크실리렌디아민, MXDA: 메타크실리렌디아민, SHM: 차아인산나트륨1수화물							

[198]

[199] 상기 표 3 및 4의 결과로부터, 실시예 1~6에서 얻어진 본 발명의 폴리아미드 수지는 기계적 강도, 내열성, 색조 등의 물성 발란스(균형)이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 폴리아미드 수지는 겔화 등 제조상의 문제가 생기지 않음을 알 수 있다.

[200]

[201] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 1,4-시클로헥산디카르복시산을 함유하는 디카르복시산 성분; 및 파라크실리렌디아민 성분의 함유량이 약 10 내지 약 100 몰%인 크실리렌디아민을 함유하는 디아민 성분;을 포함하는 단량체 혼합물의 중합체이며,
진한 황산 중 약 0.5 g/dL의 농도로 온도 약 25°C에서 측정한 대수점도(IV) 및 적정법으로 구한 수평균분자량(Mn)이 하기 식 1 및 식 2를 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지:
[식 1]
약 $0.4 \leq IV \leq 1.5$
[식 2]
약 $12,000 \leq Mn/IV$
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 디카르복시산 성분은 상기 1,4-시클로헥산디카르복시산 약 5 내지 약 50 몰%, 및 1,4-시클로헥산디카르복시산 이외의 디카르복시산 약 50 내지 약 95 몰%를 함유하며, 상기 디아민 성분은 상기 크실리렌디아민 약 50 내지 약 100 몰%와 크실리렌디아민 이외의 디아민 약 0 내지 약 50 몰%를 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 용점이 약 270°C 이상이고 유리전이온도가 약 100°C 이상이며, 굴곡탄성률이 약 4 GPa 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 크실리렌디아민은 메타크실리렌디아민 성분을 약 10 내지 약 90 몰% 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.
- [청구항 5] 1,4-시클로헥산디카르복시산을 함유하는 디카르복시산 성분과 파라크실리렌디아민 성분의 함유량이 약 10 내지 약 100 몰%인 크실리렌디아민을 함유하는 디아민 성분을 약 200°C 이상 약 230°C 미만의 반응온도 및 약 0.5 내지 약 3 MPa의 반응압력 하에서 약 0.5 내지 약 4시간 동안 반응시키고, 반응 종료 후, 반응계 내의 수분량이 약 15 내지 약 35 중량%인 조건으로 중축합 반응을 실시하여, 저차 축합물을 제조하는 공정;
불활성가스 분위기 하, 대기압 이하의 압력으로 상기 저차 축합물을 배출 및 냉각하는 공정; 및
상기 배출 및 냉각한 저차 축합물을 고상중합하는 공정;을 포함하며,
상기 배출 및 냉각한 저차 축합물은 진한 황산 중 약 0.5 g/dL의 농도로 온도 약 25°C에서 측정한 대수점도가 약 0.07 내지 약 0.40

- dL/g인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 디카르복시산 성분은 상기 1,4-시클로헥산디카르복시산 약 5 내지 약 50 몰%, 및 1,4-시클로헥산디카르복시산 이외의 디카르복시산 약 50 내지 약 95 몰%를 함유하며, 상기 디아민 성분은 상기 크실리렌디아민 약 50 내지 약 100 몰%와 크실리렌디아민 이외의 디아민 약 0 내지 약 50 몰%를 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지의 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 고상중합의 최고 반응온도는, 약 230°C 및 상기 저차 축합물의 용점보다 약 20°C 낮은 온도 중 낮은 쪽 온도 이하인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/009383**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08G 69/26(2006.01)i, C08G 69/30(2006.01)i, C08L 77/06(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 69/26; C08K 7/00; C08L 77/06; C08G 20/20; C08K 7/14; C08G 69/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: cyclohexane dicarboxylic acid, dicarboxylic acid, p-xylylene diamine, diamine, polyamide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0084158 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 21 July 2011	1-4
A	See abstract; claims 1-2; paragraphs [0001], [0017], [0019], [0020], [0035], [0036], [0044], [0045], [0087], [0088] and [0094]; tables 2-4.	5-7
A	KR 10-2012-0060216 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 11 June 2012	1-7
	See abstract; claims 1, 5; paragraph [0027].	
A	US 4001192 A (RESKE, Eckart et al.) 04 January 1977	1-7
	See abstract; claim 1; column 2, lines 8-66.	
A	KR 10-2009-0021132 A (EMS-PATENT AG) 27 February 2009	1-7
	See abstract; claim 1; paragraph <64>.	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 DECEMBER 2013 (20.12.2013)

Date of mailing of the international search report

23 DECEMBER 2013 (23.12.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/009383

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0084158 A	21/07/2011	CN 102159620 A	17/08/2011
		CN 102159620 B	26/12/2012
		EP 2327737 A1	01/06/2011
		TW 201020274 A	01/06/2010
		US 2011-0224370 A1	15/09/2011
		WO 2010-032719 A1	25/03/2010
KR 10-2012-0060216 A	11/06/2012	CN 102575099 A	11/07/2012
		EP 2479218 A1	25/07/2012
		US 2012-0177937 A1	12/07/2012
		WO 2011-030910 A1	17/03/2011
US 04001192 A	04/01/1977	US 03876585 A	08/04/1975
KR 10-2009-0021132 A	27/02/2009	CN 101372555 A	25/02/2009
		CN 101372555 B	14/08/2013
		EP 2028231 A1	25/02/2009
		EP 2028231 B1	29/12/2010
		JP 2009-079212 A	16/04/2009
		US 2009-0062452 A1	05/03/2009
		US 8324307 B2	04/12/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 69/26(2006.01)i, C08G 69/30(2006.01)i, C08L 77/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 69/26; C08K 7/00; C08L 77/06; C08G 20/20; C08K 7/14; C08G 69/30

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:시클로헥산디카르복시산, 디카르복시산, 파라크실리렌디아민, 디아민, 폴리아미드

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0084158 A (미즈비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤) 2011.07.21 요약; 청구항 1-2; 단락 [0001], [0017], [0019], [0020], [0035], [0036], [0044], [0045], [0087], [0088], [0094]; 표 2-4 참조.	1-4
A		5-7
A	KR 10-2012-0060216 A (미즈비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤) 2012.06.11 요약; 청구항 1, 5; 단락 [0027] 참조.	1-7
A	US 4001192 A (RESKE, ECKART 외 3명) 1977.01.04 요약; 청구항 1; 컬럼 2, 라인 8-66 참조.	1-7
A	KR 10-2009-0021132 A (이엠에스-패턴트 에이지) 2009.02.27 요약; 청구항 1; 단락 <64> 참조.	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 12월 20일 (20.12.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 12월 23일 (23.12.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-8647



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0084158 A	2011/07/21	CN 102159620 A CN 102159620 B EP 2327737 A1 TW 201020274 A US 2011-0224370 A1 WO 2010-032719 A1	2011/08/17 2012/12/26 2011/06/01 2010/06/01 2011/09/15 2010/03/25
KR 10-2012-0060216 A	2012/06/11	CN 102575099 A EP 2479218 A1 US 2012-0177937 A1 WO 2011-030910 A1	2012/07/11 2012/07/25 2012/07/12 2011/03/17
US 04001192 A	1977/01/04	US 03876585 A	1975/04/08
KR 10-2009-0021132 A	2009/02/27	CN 101372555 A CN 101372555 B EP 2028231 A1 EP 2028231 B1 JP 2009-079212 A US 2009-0062452 A1 US 8324307 B2	2009/02/25 2013/08/14 2009/02/25 2010/12/29 2009/04/16 2009/03/05 2012/12/04