

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <i>C08G 69/28</i> (2006.01)	(45) 공고일자 2006년10월17일 (11) 등록번호 10-0635192 (24) 등록일자 2006년10월10일
(21) 출원번호 10-2001-7011851 (22) 출원일자 2001년09월18일 번역문 제출일자 2001년09월18일 (86) 국제출원번호 PCT/NL2000/000178 국제출원일자 2000년03월17일	(65) 공개번호 10-2001-0111575 (43) 공개일자 2001년12월19일 (87) 국제공개번호 WO 2000/56803 국제공개일자 2000년09월28일
(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 성가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 시에라리온,	
AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,	
EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,	
EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,	
OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,	
(30) 우선권주장 1011637 (73) 특허권자 코닌클리즈케 디에스엠 엔.브이. 네델란드왕국 엔엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1 (72) 발명자 쿠엔프랑크토마스 네덜란드겔린딘켈스트라아트23 룰켄스루디 네덜란드발켄부르그아안데게울판휘스16비 (74) 대리인 김명신	1999년03월22일 네덜란드(NL)

심사관 : 신귀임

(54) 폴리아미드 입상체의 제조 방법

요약

본 발명은 a) 저분자 예비중합체 분말이 얻어질 때까지 적어도 하나의 디카르복시산 및 적어도 하나의 디아민을 중합하는 단계;

b) 단계 (a)에서 얻은 예비중합체 분말을 처리하여 입상체를 형성하는 단계를 적어도 포함하는, 폴리아미드 입상체의 제조 방법에 관한 것으로서,

상기 예비중합체는 선택된 압출조건에서 측정된, 예비중합체의 녹는점 이하의 온도에서 압출되며, 본 발명의 방법에 의해 종래보다 높은 입상체강도를 갖는 입상체를 제조하고, 미세입자를 더 적게 제조하고, 폴리아미드로서 폴리아미드-4,6을 선택하는 것이 바람직하며, 본 발명의 방법에 의해 얻은 입상체 및 입상체물은 후-축합에 특히 적합한 것을 특징으로 한다.

명세서

본 발명은 폴리아미드 입상체의 제조 방법에 관한 것으로서,

(a) 1개 이상의 디카르복시산과 1개 이상의 디아민을 중합하여 저분자 예비중합체(prepolymer) 분말을 수득하는 단계; 및

(b) 단계 (a)로부터 수득된 예비중합체 분말을 가공하여 입상체를 형성하는 단계를 포함한다.

유사한 방법이 EP 254367 B1에 개시되어 있으며, 여기에서 고분자 폴리아미드-4,6은, 1,4-디아미노부탄과 아디프산을 액상 중합하고, 미세한 예비중합체 분말이 얻어질 때까지 수득된 저분자 폴리아미드(수평균 분자량이 10,000 g/몰 이하임)를 플래시(flapping)하고, 상기 분말을 가공하여 입상체를 형성함에 의해 제조된다. 계속해서, 고분자 폴리아미드(수평균 분자량이 10,000 g/몰 이상임)가 수득될 때까지 입상체를 후-축합(post-condensing)한다.

EP 254367 B1에 따른 방법에서, 분말을 압력에 의해 작은 개구부를 통해 압축함으로서 예비중합체 분말을 압착하며, 이때 형성된 스트랜드(strand)를 입상체로 파쇄하거나 또는 절단하는 방법에 의해서, 예비중합체 분말을 가공하여 입상체를 형성[상기 단계 (b)]한다. 특히, 분말은 회전 프레스(rotating press)로 알려진 도구를 사용하여 압착된다. 상기 프레스는 위에 2개 이상의 수직 칼라 휠(vertical collar wheel)이 회전하는 수평의 평평한 다공성 주형(mould)으로 구성된다. 상기 분말이 휠 사이로 들어가고, 이때 분말이 회전하는 휠에 의해 구멍으로 놀리고, 압축되어 압축된 중합체 스트랜드를 형성한다. 다공의 디스크 아래에서, 형성된 중합체 스트랜드는 나이프를 회전시킴으로써 작은 조각들로 파쇄된다. 상기 방법으로, 약 200~300 마이크로미터의 평균 입자 직경(X_{50})을 갖는 분말이 길이 약 1~5 mm 및 직경 약 3 mm의 입상체로 입상화된다. 산업에 통상적으로 적용되고 있는 상기 방법은 휠의 회전에 의해 휠에 가장 가까운 스트랜드의 말단들까지 가압과 이완을 교대로 부여함으로써 스트랜드가 형성되는 것을 특징으로 한다.

EP 254367 B1에 따른 방법의 단점은 입상체가 낮은 입상체 강도를 가져서, 평균 직경이 약 1.4 mm 이하인 미세한 입자를 형성시킨다는 점이다. 높은 미세입자 함량(보통 산업 공정에서 평균 5~10 중량%)으로 인해 공정의 효율성이 낮아지며, 특히 분진으로 예비중합체 입상체의 추가적 처리 및 수송에 문제를 야기시키므로, 예를 들어 적당한 분진 제거 설비를 필요로 한다. 입상체로부터 유래된 미세 입자의 형성(이하에서 단편화(fragmentation)라고 함)은 입상체 강도의 척도이다. 높은 입상체 강도와 이에 따른 낮은 단편화도(degree of fragmentation)를 갖는 입상체가 바람직하다.

본 발명의 목적은 종래 방법의 상기 단점이 존재하지 않는 폴리아미드 입상체를 제조하는 방법, 특히 종래보다 높은 입상체 강도를 갖는 폴리아미드 입상체(입상물)을 제조하는 방법 뿐만 아니라 폴리아미드 입상체를 제공하는 것이다.

본 발명자들은 선택된 압출 조건에서 측정되는 예비중합체의 용융점 이하의 온도에서 단계(a)로부터 수득된 예비중합체 분말을 압출(extruding)함으로써 소망하는 입상체들을 제조할 수 있다는 사실을 발견하였다.

또한, 본 발명의 방법이 종래에 비해 여러 추가의 장점들을 제공한다는 사실도 발견하였다. 예를 들어, 본 발명의 방법에 의해 수득된 예비중합체 입상체는 종래의 입상체보다 미세입자들을 훨씬 적게 함유한다는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명의 방법에 의해 수득된 예비중합체 입상체는 높은 기체 투과도를 가지며, 또한 종래의 입상체보다 낮은 다공도를 가진다는 점도 발견하였다.

50 % 이상의 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ 단위를 함유하는 고분자 폴리아미드를 형성하기 위해 1,4-디아미노부탄과 아디프산을 중합하는데 있어서 뚜렷한 효과가 있었다. EP 254367 B1에서, 실제로 같은 수의 카르복시산기와 아민기를 함유하는 고분자 폴리아미드를 수득하기 위해, 과잉량의 1,4-디아미노부탄을 중합 단계(a) 중에 사용한다. 상기 과량은 약 1~3 중량%이다. 과잉량의 1,4-디아미노부탄을 사용하면, 비교적 다량의 비교적 휘발성인 1,4-디아미노부탄 화합물이 예비중합체 입상체의 후-축합 중에 폴리아미드로부터 휘발되어 (보통 220~260 °C의 온도에서 실시됨), 공정으로부터 다량의 휘발성 화합물을 배출시킬 필요가 있다는 단점이 있다. 과량의 1,4-디아미노부탄을 너무 적게 사용하면, 수득된 폴리아미드는 과량의 카르복시산기를 함유할 것이다. 과량의 카르복시산은 후-축합된 폴리아미드의 추가 공정에 있어서, 공정 장치 (가령 압출기 및 사출성형기)를 부식시켜서, 도장성을 낮추고 불안정한 점도를 가진다는 점에서 매우 바람직하지 않다.

본 발명자들은 종래의 조건과 같은 조건 하에 본 발명에 따라 제조된 입상체를 후-축합함으로써, 단계(a)에서 과잉량의 1,4-디아미노부탄 (특히 과잉의 약 1 중량% 이하)을 사용하지 않으면서, 실제로 아미노기만큼 많은 카르복시산기가 존재하는 고분자 폴리아미드가 제조될 수 있다는 것을 발견하였다.

본 명세서에서, 저분자 폴리아미드는 최대 약 10,000 g/몰, 특히 최대 약 5,000 g/몰의 수평균 분자량을 갖는 폴리아미드를 의미한다. 본 명세서에서, 고분자 폴리아미드는 약 5,000 g/몰 이상, 특히 약 10,000 g/몰 이상의 수평균 분자량을 갖는 폴리아미드를 의미한다.

상기 방법은 모든 지방족 및 반-방향족 폴리아미드를 제조하기에 적합하며, 상기 방법에서 제조 또는 가공 중에 저분자 예비중합체 분말이 형성되는데, 특히 지방족 폴리아미드, 특히 폴리아미드-4,6, 폴리아미드-4,8, 폴리아미드-4,9, 폴리아미드-4,10, 폴리아미드-4,11, 폴리아미드-4,12, 폴리아미드-4,13, 폴리아미드-4,14 및 폴리아미드-6,6, 및 반-방향족 폴리아미드 및 폴리아미드 6,6/6,T, 폴리아미드 4,6/4,T/4,I, 폴리아미드-9,T, 폴리아미드-12,T 및 상기 지방족 및 반-방향족 폴리아미드의 코폴리아미드를 제조하는 중에 형성된다. 더욱 특히, 상기 방법은 고분자 폴리아미드-4,6을 제조하기에 적합하다. 상기 방법은 본래 압출 특성이 폴리아미드 예비중합체 분말, 특히 실시예에 기술된 폴리아미드 예비중합체 분말의 압출 특성과 부합하는 특정 중합체 분말을 입상체화하는 방법에 적합하다.

당업자에게 공지된 종류의 압출기, 예컨대, 단축형 압출기 또는 이축형 압출기로, 가령 역회전형 압출기 또는 동시-회전형 압출기가 사용될 수 있다. 압출시간은 0.5분 내지 10분인 것이 바람직하다. 압출 압력은 $1\times 10^6 \sim 1.5\times 10^7$ Pa인 것이 바람직하다. 1분의 압출 시간 및 약 $5\times 10^6 \sim 1\times 10^7$ Pa의 압력으로 작동되는 이축 압출기에 의해 좋은 결과가 얻어진다. 바람직하게는, 압출기 내용물 상에 가해진 압력은 압출기 개구부가 봉쇄되는 것을 최소화하기 위해 비교적 연속적일 뿐만 아니라 비교적 일정하다. 또한, 압출기 안에 봉쇄되는 것을 최소화하기 위해, 바람직하게는 압출기, 특히 압출기 헤드 안에 쓸모없는 공간이 없거나 또는 거의 없어야 한다.

예비중합체 분말은 다량의 액체의 존재 하에 압착되는 것이 바람직하다. 액체는 물, 메탄올 및 에탄올로 이루어진 균으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 액체는 또한, 하나 이상의 액체의 혼합물, 가령 물과 메탄올의 혼합물일 수도 있다. 액체로서 물을 선택하는 것이 바람직하다.

분말/액체 혼합물 중의 액체의 양은 액체의 극성, 분말의 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포, 압출기 종류 및 압출기 설정에 따라 다르다. 그러나, 액체의 양은 당업자에 의한 실험에 의해 쉽게 측정될 수 있다. 액체의 양이 너무 적으면, 분말/액체 혼합물은 압출기에 의한 유효한 처리에 대해서 매우 높은 점도를 가질 것이며, 압출기를 정지시킬 수 있다. 한편, 액체의 양이 너무 많으면, 혼합물의 점도는 매우 낮을 것이며, 고체 압출물이 얻어지지 않을 것이다. 전체 분말/액체 혼합물에 대해 물 약 8~35 중량%, 보다 바람직하게는 12~18 중량%에 의해 좋은 결과가 달성된다. 결정 중의 물도 물의 양을 측정할 때 고려되었다.

예비중합체는 당업자에게 공지된 통상 첨가제, 특히 충전제, 가령 탄소 섬유, 유리 섬유, 유리 비드, 탈크, 마이카 및 규화석, 방염제, 충격 조절제(impact modifier), 가공 조제(processsing aid), 가령 텤플론, 착색제, 가령 안료, 이형제, 안정화제 및 핵제(nucleating agent)의 존재 하에 압착될 수도 있다. 상기는 예비중합체 입상체의 후-축합 후에 산업적인 규모로 종종 적용되는, 별개의 배합 단계가 생략될 수 있으며, 따라서 고분자 폴리아미드를 보다 경제적인 제조 방법이 얻어진다는 장점을 추가로 나타낸다.

본 발명에 따라, 예비중합체 분말/액체 혼합물은 압출 중에 및 압출 개시에 즈음하여 측정되는 액체의 끓는점 이하의 온도에서 압출되는 것이 바람직하다. 물이 액체로서 사용되면, 압출 온도는 약 100 °C 이하이다. 예비중합체 분말의 가열은 압출기 내 마찰에 의해서 거의 완전하게 달성될 수 있는데, 이는 압출기 종류 및 설정에 따른다.

본 발명의 방법에 의해 수득된 입상체 및 입상물은 특히 후-축합에 적합하다.

본 발명은 하기의 실시예에 의해 한정되지 않으면서 상술된다.

실시예 I 및 비교실시예 A

과량(0.8 중량%)의 1,4-디아미노부탄, 물 및 폴리아미드-4,6의 염을 밀폐형 배치 반응기 중에서 중합함으로써, 폴리아미드 예비중합체 분말(스타닐(Stanyl)(상표명) DSM, 네덜란드)을 산업적인 규모로 제조하였다. 중합 후에, 반응기를 대기 압력 하에 질소 환경에서 분무기를 통해 배출시켰다. 상기 과정 중에서 수득된 예비중합체 분말은 물 약 5 중량%를 함유한다.

분말은 회전 프레스(칼-펠리타이저(Kahl-pelletizer), M/s Kahl, 독일)(비교실시예 A) 및 역회전 이축 압출기(실시예 I)와 같은, 두 방법에 의해 압축되었다.

칼 펠리타이저

분말에 습윤을 주어, 결정 중의 물 약 3 중량%를 포함하여 물 약 7~10 중량%를 함유시켰다. 칼 펠리타이저를 약 60회전/분의 샤프트 속도(휠이 부착된 샤프트)로 동작시켰다. 칼 펠리타이저는 5개의 휠을 구비하였다. 플랫 몰드(flat mould)는 약 3 mm 직경 및 4 mm의 유효 채널 길이의 여러 원뿔형 구멍을 포함한다. 압축하는 동안, 온도는 거의 마찰에 의해 약 70~80 °C로 높아졌다. 예컨대 몰드를 가열하거나 또는 열기를 첨가하는 것에 의해 분말에 추가의 열이 부가되지는 않았다.

이축 압출기

분말에 습윤을 주어, 결정 중의 물 3%를 포함하여 물 약 18 중량%를 함유시켰다. 압출기를 약 1×10^7 Pa의 압력에서 동작시켰다. 습윤된 분말을 19 kg/시간의 질량 유속(mass flow rate)에서 압출하였다. 압출기 중의 분말의 평균 잔류 시간은 1 분이었다. 압출하는 동안, 줄기-형(stem-type) 온도계를 구비한 압출기 헤드내에서 측정하여, 약 20 °C(실온)에서 약 92 °C로 온도가 높아졌다. 압출기 헤드 자체는 60 °C로 가열하였다. 압출기의 길이/직경 비율은 6이고, 스크류 직경은 63 mm이었다. 압출기 속도는 15 회전/분이었다. 분쇄판(breaker plate)은 2×10개의 개구를 포함하였다. 회전 나이프에 의해 분쇄판 뒤에서 스트랜드를 절단했다.

후-축합

계속해서, 종래의 방법에 의해 수득된 입상체와 본 발명에 방법에 의해 수득된 입상체를 약 238 °C의 온도에서 약 25 시간 동안 후-축합하였다. 말단기(-CO₂H 및 -NH₂)의 농도는 적정에 의해 측정하였다.

시간의 함수로서 말단기의 농도는 표 1 및 표 2에 나타나 있다. 본 발명의 방법에 의해 수득되고 후-축합된 입상체는 후-축합을 완결시에 등량의 말단기를 함유하는 것에 반하여, 종래의 방법에 따라 수득되고 동일한 방법으로 후-축합된 입상체는 3배 과잉량의 카르복실기를 함유한다.

실시예 II

예비중합체 분말을 35 회전/분의 속도로 실시예 I에서와 같이 압출하였다. 생성물의 유출은 실시예 I에서보다 더 불균등하였다. 질량 유속은 30 kg/시간이었다.

실시예 III

예비중합체 분말을 90 °C의 압출기 헤드 온도에서 일정 속도로 실시예 I에서와 같이 압출하였다. 생성물 온도는 120 °C였다. 생성물의 유출은 실시예 I에서보다 더 불균등하였다. 질량 유속은 7 kg/시간이었다.

실시예 IV

예비중합체 분말을 실시예 III에서와 같이 압출하였다. 길이/직경 비율은 14이었다. 실시예 I~IV 및 비교실시예 A로부터의 모든 예비중합체 입상체 및 입상물의 물리적 특성, 특히 단편화도에 기초한 입상체의 강도 및 입상체의 다공도 및 미세입자 농도 및 입상물의 기체 투과도를 측정하였다.

본 발명의 방법에 의해 수득된 입상체 및 입상물, 특히 폴리아미드-4,6 예비중합체 분말의 입상체 및 입상물의 물리적 특성은 상당히 양호하다. 그러므로, 본 발명은 하기 조건들을 만족하는 폴리아미드 입상체에 관한 것이고:

a) 입상체의 단편화는 약 10 중량% 이하이고/하거나,

b) 다공도는 약 0.07 ml/g 이하임: 및

하기 조건들을 만족시키는 폴리아미드 입상물에 관한 것이다:

a) 입상물 중의 약 1.4 mm 이하의 입자 농도는 약 5 중량% 이하이고/거나,

b) 입상물의 기체 투과도는 약 25×10^2 Pa/m 이하임.

단편화

단편화는 50 g의 입상체(평균 입자 크기 약 1.4 mm 이상)을 강철 보울(Fritsch, 독일)에서 36개의 강철 볼(직경 15mm)과 함께 5분간 250 회전/분의 빙도 및 15 mm의 진폭에서 진탕함으로써 측정하였다. 단편화도는 진탕 중에 일어나는 약 1.4 mm 이하의 입자의 중량비와 동일하다.

단편화는 입상체 강도의 척도이다. 낮은 단편화도는 강한 입상체의 지표이다. 미세입자 농도는 진탕 후에 측정한다.

미세입자 농도

약 1.4 mm 이하의 평균 직경을 갖는 입자의 농도는, 예를 들면 압출기로부터 수득된 다양한 입상체를 체질하고, 이어서 입도분율(size fractions)의 칭량으로서 결정된다. 낮은 미세입자의 농도가 압축과정의 효율성 관점에서 바람직하다.

기체 투과도

기체 투과도(Pa/m)는 주변 조건에서 137 ℓ/분의 유속으로 30 cm 높이의 입상체 층을 통해 기류가 통과될 때 발생하는 압력 강하를 측정함으로써 결정된다. 높은 기체 투과도(=낮은 기체 압력 강하)는 후-축합 컬럼 내 유효한 질량 및 열전달에 바람직하다.

다공도

다공도는 AUTOPORE II 9220(Micromeritics, USA)를 사용한 수은 다공 측정법에 의해 측정하였다. 측정된 전체 공극 부피는 0.1~70 마이크로미터의 직경을 갖는 공극을 포함한다. 낮은 다공도는 압축 입상체의 지표이며, 1,4-디아미노부탄과 같은 휘발성 화합물의 증발 속도를 감소시키는데 바람직하다.

[표 1]
비교실시예 A에 있어서 후-축합 시간의 함수로서 말단기 벨런스

시간(분)	온도(°C)	VN(mℓ/g)	아민기(meq/g)	카르복시산기	카르복시산/아민
0	20	11	1.05	0.95	0.90
40	238	31	0.306	0.319	1.04
168	238	74	0.088	0.098	1.11
285	238	92	0.066	0.079	1.20
403	238	117	0.044	0.072	1.64
504	238	130	0.038	0.063	1.66
1555	238	179	0.019	0.047	2.47

VN: 점도수로 표시된 점도

[표 2]
실시예 I에 있어서 후-축합 시간의 함수로서 말단기 벨런스

시간(분)	온도(°C)	VN(mℓ/g)	아민기(meq/g)	카르복시산기	카르복시산/아민
0	20	11	1.02	0.92	0.90
40	238	53	0.157	0.110	0.70
140	238	74	0.107	0.078	0.73
280	238	96	0.082	0.063	0.77
400	238	111	0.067	0.054	0.81
1485	238	163	0.036	0.032	0.89

VN: 점도수로 표시된 점도

[표 3]
EP 254 367 B1(비교실시예 A)에 따른 입상체 및 본 발명(실시예 II~IV)에 따른 입상체의 물리적 특성

실시예	단편화(중량%)	미세입자 농도(중량%)	기체 투과도(10^2 Pa/m)	다공도(mℓ/g)
A	13.6	5~10	25	0.072
I	1.0	0.9	11	0.015
II	1.5	1.0	13	0.015
III	3.7	0.6	7	0.015
IV	6.2	0.4	11	0.015

(57) 청구의 범위

청구항 1.

예비중합체(prepolymer) 분말의 압착을 포함하는 폴리아미드 입상체의 제조 방법으로서,

서분자의 예비중합체 분말이 될 때까지 1개 이상의 디카르복시산 및 1개 이상의 디아민을 중합하여 예비중합체 분말을 수득하며,

상기 예비중합체 분말을 선택된 압출 조건 하에서 측정한 예비중합체의 용융점 이하의 온도에서, 압출(extrusion)에 의해 입상체로 압착하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아미드는 폴리아미드-4,6, 폴리아미드-4,8, 폴리아미드-4,9, 폴리아미드-4,10, 폴리아미드-4,11, 폴리아미드-4,12, 폴리아미드-4,13, 폴리아미드-4,14, 폴리아미드-6,6, 폴리아미드 6,6/6,T, 폴리아미드 4,6/4,T/4,I, 폴리아미드-9,T, 폴리아미드-12,T 및 상기 폴리아미드의 코폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

상기 폴리아미드는 폴리아미드-4,6 또는 폴리아미드-4,6의 코폴리머인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

0.5~10 분의 압출 시간 및 $1\times10^6\sim15\times10^6$ Pa의 압출 압력으로 압출을 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

이축 압출기(twin-screw extruder)로 압출을 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

예비중합체 분말을 액체의 존재 하에 압출하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

물을 액체로서 선택하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

분말을 물 12~18 중량%의 존재 하에 압출하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 6 항에 있어서,

압출 온도는 액체의 끓는점 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

예비중합체 분말을 첨가제의 존재 하에 압출하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

상기 첨가제를 충전제, 방염제, 충격 조절제(impact modifier), 가공 조제(processing aid), 쟈색제, 이형제, 안정화제 및 핵제(nucleating agent)로 이루어진 군으로부터 선택하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

50 % 이상의 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ 단위체를 포함하는 고분자 폴리아미드를 형성하기 위한 1,4-디아미노부탄과 아디프산의 중합 방법으로서,

(a) 1,4-디아미노부탄과 아디프산을 중합하여 저분자 예비중합체 분말을 수득하는 단계;

(b) 단계 (a)로부터 수득된 예비중합체 분말을 가공하여 입상체를 형성하는 단계; 및

(c) 단계 (b)로부터 수득된 입상체를 후-축합(post-condensing)하여 고분자 폴리아미드를 수득하는 단계를 포함하고,

단계 (b)는 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의한 가공 방법이며, 1,4-디아미노부탄의 1 중량% 이하의 과잉량을 단계 (a)에 적용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득 가능한 폴리아미드 입상체 또는 입상물.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득 가능한 폴리아미드 입상체 또는 입상물로서,

입상체 또는 입상물을 후-축합하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 입상체 또는 입상물.

청구항 15.

제 13 항에 의한 폴리아미드 입상체(granule)로서,

- (a) 단편화도(degree of fragmentation)가 10 중량% 이하이고/이거나,
- (b) 다공도가 0.07 ml/g 이하인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 입상체.

청구항 16.

제 13 항에 의한 폴리아미드 입상물(granulate)로서,

- a) 1.4 mm 이하의 입자의 농도가 5 중량% 이하이고/이거나,
- b) 기체 투과도(압력 강하로 측정함)가 $25 \times 10^2 \text{ Pa/m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 입상물.

청구항 17.

삭제