



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0093683
(43) 공개일자 2020년08월05일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>C08G 69/44</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
<i>C08G 69/44</i> (2013.01)
<i>C08G 63/44</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7021428</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년12월20일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년07월22일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/086160</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/122105
국제공개일자 2019년06월27일</p> <p>(30) 우선권주장
17306905.5 2017년12월22일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
바스프 에스이
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎈 38</p> <p>(72) 발명자
프와노 크리스토프
프랑스 69500 브롱 뒤 장 라크르와 26
티에리 장 프랑수아
프랑스 93300 오베르빌리에 뒤 드 라 에 코크 40</p> <p>(74) 대리인
김진희, 김태홍</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드 에스테르 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 폴리아미드 염, 적어도 3개의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올, 디카르복실산 및 사슬 제한제를 중합함으로써 수득할 수 있는 폴리아미드 에스테르로서, 다가 알코올 및 디카르복실산은, 사용된 디카르복실산으로부터의 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.1이도록 하는 양으로 사용되는 것인 폴리아미드 에스테르에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 다음의 모노머:

- a) 폴리아미드 염,
- b) 적어도 3개의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올,
- c) 디카르복실산, 및
- d) 사슬 제한제

의 중합에 의해 수득 가능한 폴리아미드 에스테르로서,

다가 알코올 및 디카르복실산은, 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.1이도록 하는 양으로 사용되는 것인 폴리아미드 에스테르.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리아미드 염은 헥사메틸렌디아민모늄 아디페이트인 폴리아미드 에스테르.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 3개의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올은 디펜타에리트리톨인 폴리아미드 에스테르.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 디카르복실산은 아디프산인 폴리아미드 에스테르.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 사슬 제한제는 모노산 및 오직 하나의 반응성 아민 작용기를 갖는 분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 폴리아미드 에스테르.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 사슬 제한제는 아세트산인 폴리아미드 에스테르.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 디카르복실산으로부터의 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비는 적어도 0.2, 바람직하게는 적어도 0.3, 더 바람직하게는 적어도 0.4, 가장 바람직하게는 적어도 0.45인 폴리아미드 에스테르.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 90 ml/g의 점도 지수를 나타내는 폴리아미드 에스테르.

청구항 9

다음의 단계:

(i) 폴리아미드 염, 적어도 3개의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올, 디카르복실산 및 사슬 제한제를 포함하는 조성물을 제공하는 단계로서, 다가 알코올 및 디카르복실산은, 사용된 디카르복실산으로부터의 카르복실산기의 수 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 수의 몰비가 적어도 0.1이도록 하는 양으로 사용되는 것인 단계;

(ii) 단계 (i)에서 수득된 조성물을 중합하는 단계

를 포함하는 폴리아미드 에스테르의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 조성물은 소포제를 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 중합은 대기압보다 큰 압력 하에서 조성물을 가열하는 것을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)로부터 취득되는 중합된 조성물을 용융 압출하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 중합된 조성물의 점도 지수가, 용융 압출 10분 이내에 적어도 10% 증가하는 것인 제조 방법.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 취득 가능한 폴리아미드 에스테르.

청구항 15

제14항에 있어서, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 정의된 폴리아미드 에스테르인 폴리아미드 에스테르.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리아미드의 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 신규한 폴리아미드 에스테르 및 그의 제조 방법을 제공한다.

배경 기술

[0002] 기술적 플라스틱의 분야에서, 폴리머 조성물은 그로부터 성형되거나 그를 포함하는 조성물로부터 성형되는 물품에 이로운 특성을 부여하기 위해서 개질되는 경우가 많았으며, 상기 특성은 기계적 강도, 표면 애스펙트 등을 포함한다. 폴리머 조성물은 흔히, 기계적 특성을 개질하거나 재료의 비용을 줄일 목적으로 충전제를 포함한다. 예를 들어, US 2009/0149590 A1호는 유동성 및 습윤성이 개선된 폴리머 매트릭스 및 이를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 매트릭스는 폴리아미드 및 적어도 폴리아미드의 일부에 화학적으로 결합된 다가 알코올을 함유하며, 우수한 표면 외관 및 기계적 특성을 나타내는 섬유 강화 폴리아미드 물품을 제조하는 데 특히 적합하다.

[0003] 한편, 열이 폴리아미드의 열산화 분해, 즉 폴리머 사슬의 분해의 원인이 될 수 있음이 잘 설명되어 있다. 달리 말해, 고온에 장시간 노출된 후, 폴리아미드의 분자량은, 예를 들어 인장 강도와 같은 기계적 특성의 소실로 인해, 원래의 분자량에 비해 감소된다.

[0004] 고온으로의 (폴리머 물품의 수명과 비교하여) 비교적 짧은 노출 후, 이전 단락에 기술된 열산화 분해보다 훨씬 전에, 폴리아미드 구조의 첫 번째 발달 단계는 축합후 현상으로 알려진 분자량의 증가라는 것이 또한 공지되어 있다.

[0005] 따라서, 보다 우수한 내열성을 갖기 위해서, 폴리아미드는 그의 분자량을 크게 증가시키고 열산화 분해로 인해 그의 분자량이 그의 원래의 분자량보다 낮아지는 때의 시간을 지연시키도록, 초기 수명 동안에 고온에서 강하게 후축합될 수 있어야 한다.

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 합성 동안에 강한 분자량 발달을 갖는 폴리아미드를 얻는 것이며, 상기 발달은 고온과 접촉된 짧은 시간 후에 강하게 후축합하는 그의 능력의 척도이다.

[0007] 본 출원의 발명자들은 놀랍게도, 중합하고자 하는 조성물에서 카르복실산기 대 히드록실기의 몰비가 높으면, 합성 동안에 분자량 발달이 개선되며 따라서 고온으로의 노출 후의 후축합하는 능력이 개선된 폴리아미드 생성물

이 얻어진다는 것을 발견하였다.

발명의 내용

- [0008] 따라서, 본 발명은 다음의 항목 1~46에 정의된 주제에 관한 것이다:
- [0009] 1. 적어도 다음의 모노머:
- [0010] a) 폴리아미드 염,
- [0011] b) 적어도 3개의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올,
- [0012] c) 디카르복실산, 및
- [0013] d) 사슬 제한제
- [0014] 의 중합에 의해 수득 가능한 폴리아미드 에스테르로서,
- [0015] 다가 알코올 및 디카르복실산은, 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.1이도록 하는 양으로 사용되는 것인 폴리아미드 에스테르.
- [0016] 2. 항목 1에 있어서, 카르복실산기의 잉여량은, 중합하고자 하는 조성물에 존재하는 카르복실산기의 몰 당량에서, 중합하고자 하는 조성물에 존재하는 반응성 아미노기의 몰량을 뺀 것인 폴리아미드 에스테르.
- [0017] 3. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 폴리아미드 염은 디아민 및 디카르복실산의 염인 폴리아미드 에스테르. 이 디카르복실산은 모노머 c)와 상이할 수 있다.
- [0018] 4. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 폴리아미드 염에서 디아민과 디카르복실산의 몰비가 실질적으로 1인 폴리아미드 에스테르.
- [0019] 5. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 폴리아미드 염은 헥사메틸렌디아민모늄 아디페이트인 폴리아미드 에스테르.
- [0020] 6. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 적어도 3개의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올은 디펜타에리트리톨인 폴리아미드 에스테르.
- [0021] 7. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 디카르복실산은 아디프산인 폴리아미드 에스테르.
- [0022] 8. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 모노산, 모노아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 폴리아미드 에스테르.
- [0023] 9. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 3,5-디-t-부틸-4 히드록시페닐-프로피온산, 아세트산, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 폴리아미드 에스테르.
- [0024] 10. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 모노산을 포함하는 것인 폴리아미드 에스테르.
- [0025] 11. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 아세트산 및/또는 3,5-디-t-부틸-4 히드록시페닐-프로피온산을 포함하는 것인 폴리아미드 에스테르.
- [0026] 12. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 모노아민을 포함하는 것인 폴리아미드 에스테르.
- [0027] 13. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 포함하는 것인 폴리아미드 에스테르.
- [0028] 14. 항목 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 아세트산인 폴리아미드 에스테르.
- [0029] 15. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.2인 폴리아미드 에스테르.
- [0030] 16. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.3인 폴리아미드 에스테르.
- [0031] 17. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.4인 폴리아미드 에스테르.

- [0032] 18. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.45인 폴리아미드 에스테르.
- [0033] 19. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 적어도 90 ml/g의 점도 지수를 나타내는 폴리아미드 에스테르.
- [0034] 20. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 적어도 120 ml/g의 점도 지수를 나타내는 폴리아미드 에스테르.
- [0035] 21. 상기 항목들 중 어느 하나에 있어서, 적어도 150 ml/g의 점도 지수를 나타내는 폴리아미드 에스테르.
- [0036] 22. 다음의 단계:
 - [0037] (i) 폴리아미드 염, 적어도 3개의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올, 디카르복실산 및 사슬 제한제를 포함하는 조성물을 제공하는 단계로서, 다가 알코올 및 디카르복실산은, 카르복실산기의 잉여량 대 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.1이도록 하는 양으로 사용되는 것인 단계;
 - [0038] (ii) 단계 (i)에서 수득된 조성물을 중합하는 단계
 - [0039] 를 포함하는 폴리아미드 에스테르의 제조 방법.
- [0040] 23. 항목 22에 있어서, 카르복실산기의 잉여량은, 중합하고자 하는 조성물에 존재하는 카르복실산기의 몰량에서, 중합하고자 하는 조성물에 존재하는 반응성 아미노기의 몰량을 뺀 것인 제조 방법.
- [0041] 24. 항목 22 또는 23에 있어서, 조성물은 소포제를 추가로 포함하는 것인 제조 방법.
- [0042] 25. 항목 22 내지 24 중 어느 하나에 있어서, 소포제는 폴리디메틸실록산계 화합물인 제조 방법.
- [0043] 26. 항목 22 내지 25 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합은 대기압보다 큰 압력 하에서 조성물을 가열하는 것을 포함하는 것인 제조 방법.
- [0044] 27. 항목 22 내지 26 중 어느 하나에 있어서, 단계 (ii)로부터 수득되는 중합된 조성물을 용융 압출하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.
- [0045] 28. 항목 27에 있어서, 중합된 조성물의 점도 지수가, 용융 압출의 처음 10분 이내에 적어도 5%, 또는 적어도 10%, 또는 적어도 15% 증가하는 것인 제조 방법.
- [0046] 29. 항목 22 내지 28 중 어느 하나에 있어서, 폴리아미드 염은 디아민 및 디카르복실산의 염인 제조 방법.
- [0047] 30. 항목 29에 있어서, 폴리아미드 염에서 디아민과 디카르복실산의 몰비가 실질적으로 1인 제조 방법.
- [0048] 31. 항목 22 내지 30 중 어느 하나에 있어서, 폴리아미드 염은 헥사메틸렌디아민모늄 아디페이트인 제조 방법.
- [0049] 32. 항목 22 내지 31 중 어느 하나에 있어서, 적어도 3개의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올은 디펜타에리트리톨인 제조 방법.
- [0050] 33. 항목 22 내지 32 중 어느 하나에 있어서, 디카르복실산은 아디프산인 제조 방법.
- [0051] 34. 항목 22 내지 33 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 모노산, 오직 하나의 반응성 아민 작용기를 갖는 분자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 제조 방법.
- [0052] 35. 항목 22 내지 34 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 3,5-디-*t*-부틸-4 히드록시페닐-프로피온산, 아세트산, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 제조 방법.
- [0053] 36. 항목 22 내지 35 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 모노산을 포함하는 것인 제조 방법.
- [0054] 37. 항목 22 내지 36 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 아세트산 및/또는 3,5-디-*t*-부틸-4 히드록시페닐-프로피온산을 포함하는 것인 제조 방법.
- [0055] 38. 항목 22 내지 37 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 하나의 반응성 아민 작용기를 갖는 분자를 포함하는 것인 제조 방법.
- [0056] 39. 항목 22 내지 36 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 포함하는 것인 제조 방법.
- [0057] 40. 항목 22 내지 35 중 어느 하나에 있어서, 사슬 제한제는 아세트산인 제조 방법.
- [0058] 41. 항목 22 내지 40 중 어느 하나에 있어서, 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실

기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.2인 제조 방법.

- [0059] 42. 항목 22 내지 40 중 어느 하나에 있어서, 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.3인 제조 방법.
- [0060] 43. 항목 22 내지 40 중 어느 하나에 있어서, 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.4인 제조 방법.
- [0061] 44. 항목 22 내지 40 중 어느 하나에 있어서, 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.45인 제조 방법.
- [0062] 45. 항목 22 내지 44 중 어느 하나의 제조 방법에 의해 수득 가능한 폴리아미드 에스테르.
- [0063] 46. 항목 45에 있어서, 항목 1 내지 21 중 어느 하나에 정의된 폴리아미드 에스테르인 폴리아미드 에스테르.

도면의 간단한 설명

- [0064] 도 1은 또한 표 2에 제시된 실시예들의 결과를 도시한다. "VI"는 점도 지수를 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0065] 본 발명은 적어도 다음의 성분:
- [0066] a) 폴리아미드 염,
- [0067] b) 적어도 3개의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올,
- [0068] c) 디카르복실산, 및
- [0069] d) 사슬 제한제
- [0070] 를 중합함으로써 수득할 수 있는 신규한 폴리아미드 에스테르에 관한 것이다.
- [0071] 다가 알코올 및 디카르복실산은, 카르복실산기의 잉여량 대 사용된 다가 알코올로부터의 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.1이도록 하는 양으로 사용된다. 바람직하게는, 상기 몰비는 적어도 0.2, 또는 적어도 0.3, 또는 적어도 0.4이다. 가장 바람직하게는, 상기 몰비는 적어도 0.45이다. 용어 "카르복실산기의 잉여량"은 중합하고자 하는 조성물에 존재하는 카르복실산기의 몰량에서, 중합하고자 하는 조성물에 존재하는 반응성 아미노기의 몰량을 뺀 것을 가리킨다.
- [0072] 이 잉여량은, 특히 이것이 높은 경우에, 카르복실산기와 히드록실기 사이의 반응 가능성을 증가시킨다.
- [0073] 이는 폴리머의 에이징 특성을 개선시킬 것이다. 실제로, 에스테르 결합은 분지를 형성할 것이며, 그 분지는 폴리머의 열산화 분해의 영향을 감소시킬 것이다.
- [0074] 본원에 사용될 때, 용어 "폴리아미드"는 하나의 모노머, 예컨대 아미노카르복실산을 중합함으로써 수득될 수 있는 호모폴리아미드뿐만 아니라, 상이한 두 모노머(이산 유형 중 하나와 디아민 유형 중 하나)를 중합함으로써 수득될 수 있는 호모폴리아미드도 포함한다. 이것은 또한, 호모폴리아미드에 대해 상기 언급된 모든 모노머들의 조합을 중합함으로써 수득될 수 있는 코폴리아미드, 및 적어도 2개의 상이한 이산 및/또는 적어도 2개의 상이한 디아민 중 적어도 3개의 모노머를 중합함으로써 수득될 수 있는 코폴리아미드를 포함한다. 본 발명의 폴리아미드 에스테르는 바람직하게는, 이산 및 디아민으로부터의 호모폴리아미드를 기초로 하거나, 적어도 2개의 상이한 이산 및/또는 적어도 2개의 상이한 디아민 중 적어도 3개의 모노머를 중합함으로써 수득될 수 있는 코폴리아미드를 기초로 한다.
- [0075] 본원에서 사용될 때, 용어 "폴리아미드 염"은 폴리아미드를 수득하기 위해 중합될 수 있는 하나 이상의 모노머의 염을 가리킨다. 한 실시양태에서, 폴리아미드 염은 아미노카르복실산의 염이다. 다른 실시양태에서, 폴리아미드 염은 디아민 및 디카르복실산의 염이다. 디카르복실산은 아디프산, 세바스산, 수베르산, 도데칸이산, 아젤라산, 테레프탈산, 이소프탈산, 5-술포이소프탈산, 글루타르산, 다이머산, 시클로헥산 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, tert-부틸 이소프탈산, 및 페닐인단디카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0076] 디카르복실산은 또한 폴리에테리산, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 이산 또는 폴리프로필렌글리콜 이산일 수 있다.

- [0077] 디카르복실산은 또한 비방향족 고리를 갖는 이산, 푸르푸릴 고리를 갖는 이산, 11~16개의 탄소 원자를 갖는 이산, 또는 14개의 탄소 원자를 갖는 이산일 수 있다.
- [0078] 가장 바람직하게는, 디카르복실산은 아디프산이다.
- [0079] 디아민은 헥사메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 2-메틸 펜타메틸렌디아민, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 1,6-디아미노-2,2,4-트리메틸헥산, m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민, 디아미노노난, 디아미노데칸, 디아미노도데칸, 2,2-비스(p-아미노시클로헥실)프로판, 비스(p-아미노시클로헥실)메탄, 이소포론디아민, 폴리프로필렌글리콜디아민, 노르보르난디아민, 및 1,3-비스(아미노메틸)시클로 펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0080] 디아민은 또한 폴리에테르디아민, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 디아민 또는 폴리프로필렌글리콜 디아민일 수 있다.
- [0081] 디아민은 또한 비방향족 고리를 갖는 디아민, 또는 푸르푸릴 고리를 갖는 디아민일 수 있다.
- [0082] 바람직하게는 디아민은 헥사메틸렌디아민이다.
- [0083] 가장 바람직하게는, 폴리아미드 염은 아디프산 및 헥사메틸렌디아민의 염이다. 상기 염은 헥사메틸렌디아민모늄 아디페이트로도 지칭된다.
- [0084] 다른 적합한 폴리아미드 염은 세바스산(또는 데칸이산)과 헥사메틸렌디아민의 염, 도데칸이산과 헥사메틸렌디아민의 염, 그리고 아디프산, 테레프탈산 및 헥사메틸렌디아민의 염이다. 적합한 폴리아미드 염의 다른 예는 50% 초과와 단위의 (디아민-방향족 이산) 또는 (방향족 이산-디아민)을 함유하는 폴리아미드를 생성하는 것들이다.
- [0085] 폴리아미드 염이 2개의 상이한 모노머를 포함하거나 이들로 구성되는 경우, 두 모노머는 실질적으로 등가인 몰량으로 상기 염에 존재하는 것이 또한 바람직하다. 즉, 폴리아미드 염에서 제1 모노머 대 제2 모노머의 몰비는 실질적으로 1이다. 바람직하게는, 폴리아미드 염에서 디아민 대 디카르복실산의 몰비는 실질적으로 1이다.
- [0086] "폴리아미드 염"은 또한 모노머들의 혼합물, 예를 들어 디아민과 디카르복실산의 혼합물일 수 있으며, 상기 두 모노머는 실질적으로 등가인 몰량으로 존재한다.
- [0087] 코폴리머를 형성하는 모노머들의 혼합물, 예를 들어 아디프산 및 헥사메틸렌디아민의 염과 카프로락탐의 혼합물일 수 있다.
- [0088] 모노머는 또한 락탐(예컨대 카프로락탐, 라우릴락탐 등) 또는 오메가 아미노산(예를 들어 6, 11 또는 12 개의 탄소 원자를 갖는 것)일 수 있다.
- [0089] 적어도 3개의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올은, 예를 들어 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 에리트리톨, 메소에리트리톨, 이노시톨, 소르비톨, D-만니톨, 크실리톨, 갈락티톨, 알트리톨, 이디톨, 리비톨, D-아라비톨, 글루코스, 락토스, 프룩토스, 수크로스, 이들의 혼합물, 및 화학적 변화의 결과로서 상기 폴리아미드의 중합 매질에 다가 알코올을 공급할 수 있는 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0090] 가장 바람직하게는, 적어도 3개의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올은 디펜타에리트리톨이다.
- [0091] 상기 항목 c)에서 언급된 디카르복실산은 바람직하게는 아디프산이다.
- [0092] 중합하고자 하는 조성물에 존재하는 사슬 제한제는 일반적으로 모노산, 모노아민 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 한 실시양태에서, 사슬 제한제는 모노산, 예를 들어 아세트산을 포함한다. 다른 실시양태에서, 사슬 제한제는 모노산, 예를 들어 아세트산으로 구성된다. 또 다른 실시양태에서, 사슬 제한제는 3,5-디-t-부틸-4 히드록시페닐-프로피온산, 아세트산, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에서, 사슬 제한제는 3,5-디-t-부틸-4 히드록시페닐-프로피온산, 아세트산 및 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 포함하거나 이들로 구성된다.
- [0093] 또 다른 실시양태에서, 사슬 제한제는 오직 하나의 반응성 아민 작용기를 갖는 분자, 예를 들어 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 또는 벤질아민을 포함한다.
- [0094] 사슬 제한제는, 특히 상기 언급된 카르복실산기의 잉여량이 높은 경우(보다 특히, 그것이 적어도 0.45인 경우)에 중요하다.

- [0095] 실제로, 잉여량이 높은 경우, 다수의 에스테르 결합의 형성으로 인해, 폴리머는 그의 합성 동안에 또는 후속 가공 단계 동안에 발달하고(즉, 점도 지수가 증가할 수 있음), 따라서 점도 제어를 더욱 어렵게 만든다.
- [0096] 사슬 제한제 덕분에, 폴리머 점도는 합성 및 가공 단계 동안에 덜 신속하게 발달한다. 따라서 에스테르 결합 형성의 가능성을 유지하면서(카르복실산기의 높은 잉여량에 의해 일어남), 공정이 보다 잘 제어될 수 있다.
- [0097] 본 발명은 또한 상기 정의된 바와 같은 폴리아미드 에스테르의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은 폴리아미드 염, 적어도 3개의 히드록실기를 함유하는 다가 알코올, 디카르복실산 및 사슬 제한제를 포함하는 조성물을 중합하는 단계를 포함하고, 여기서 다가 알코올 및 디카르복실산은, 카르복실산기의 잉여량 대 히드록실기의 몰 당량의 몰비가 적어도 0.1이도록 하는 양으로 사용된다.
- [0098] 중합되는 조성물은 소포제, 예를 들어 폴리디메틸실록산계 화합물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0099] 중합 자체는 당업계에 공지된 기술에 따라 수행된다. 이는 일반적으로, 적합한 반응기 또는 오토클레이브에서 중합하고자 하는 조성물을 가열함으로써 수행된다. 바람직하게는, 상기 가열은 대기압 초과 하에서, 예를 들어 3 ~ 30 bar, 더 바람직하게는 10 ~ 20 bar의 절대 압력에서 수행된다.
- [0100] 중합 후, 반응기/오토클레이브는 일반적으로 감압된다. 이 감압 시간 후, 중합은 일반적으로 지속되며, 이는 마감 처리 단계의 일부이다.
- [0101] 마감 처리 단계 후에, 중합된 조성물은 당업계에 공지된 기술에 따라 반응기/오토클레이브로부터 용융 압출될 수 있다.
- [0102] 중합된 조성물의 점도 지수는 바람직하게는 용융 압출의 처음 10분 이내에 적어도 5% 증가한다. 바람직하게는, 중합된 조성물의 점도 지수는 용융 압출의 처음 10분 이내에 적어도 10% 증가한다. 가장 바람직하게는, 중합된 조성물의 점도 지수는 용융 압출의 처음 10분 이내에 적어도 15% 증가한다. 한 실시양태에서, 용융 압출의 처음 10분 동안의 점도 지수의 증가는 5% ~ 30%, 또는 5% ~ 25%, 또는 5% ~ 20%, 또는 5% ~ 15% 범위이다.
- [0103] 표준 ISO 307은, 폴리아미드 용액의, 25°C에서의 유동 시간의 측정에 따른 점도 지수(점도수라고도 함)를 측정하기 위한 프로토콜을 정의하는 것이다. 폴리아미드가 폴리아미드 66 또는 6인 경우, 90% 포름산 중 중량으로 5 g/l의 함량을 갖는 용액이 사용된다. 달리 명시되지 않은 한, 본원에서 사용될 때, 점도 지수는 ISO 307에 따라 결정된 점도 지수를 가리킨다.
- [0104] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태는, 전술한 바와 같은 본 발명의 폴리아미드 에스테르의 바람직한 실시양태에 상응한다.
- [0105] 본 발명은 또한, 본원에 기술된 방법에 의해 수득 가능한 폴리아미드 에스테르에 관한 것이다.
- [0106] **실시예**
- [0107] **17NPA055(비교예)**
- [0108] 중합 반응기에서, 헥사메틸렌디아민 및 아디프산으로부터 제조된 140.060 g의 나일론 66 염을, 132.650 g의 탈염수와 함께 첨가하여, pH 7.6의 용액을 형성하였다. 이어서, 이 용액에 0.102 g의 아디프산(Solvay, 순도 100%), 0.701 g의 펜타에리트리톨(Aldrich, 순도 98%), 0.059 g의 차아인산나트륨 일수화물(순도 >99%), 0.159 g의 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(Aldrich, 순도 98%), 0.179 g의 3,5-디-tert부틸-4-히드록시페닐-프로피온산(CIBA, 순도 >99%) 및 2 g의 폴리디메틸실록산계 소포제를 첨가하였다.
- [0109] 이어서, 1 bar의 절대 압력 및 275°C의 온도에서의 20분의 마감 처리 시간으로 표준 PA66 중합 공정에 의해 중합이 일어났다.
- [0110] 최종적으로, 폴리머 용융물을 중합 반응기로부터 스트랜드로 압출하고, 냉각하고, 펠릿으로 절단하였다. 3가지 상이한 압출 시간, 즉, 0분, 10분 및 20분에 3개의 샘플을 수집하였다. 이들 폴리머 샘플은 표 2에서 17NPA055-1, 17NPA055-2 및 17NPA055-3으로 지칭된다.
- [0111] **17NPA056(비교예)**
- [0112] 중합 반응기에서, 헥사메틸렌디아민 및 아디프산으로부터 제조된 140.050 g의 나일론 66 염을, 132.630 g의 탈염수와 함께 첨가하여, pH 7.6의 용액을 형성하였다. 이어서, 이 용액에 0.106 g의 아디프산(Solvay, 순도 100%), 0.716 g의 펜타에리트리톨(Aldrich, 순도 98%), 0.060 g의 차아인산나트륨 일수화물(순도 >99%), 0.161

g의 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(Aldrich, 순도 98%), 0.177 g의 3,5-디-tert부틸-4-히드록시페닐-프로피온산(CIBA, 순도 >99%) 및 2 g의 소포제를 첨가하였다.

[0113] 이어서, 1 bar의 절대 압력 및 275℃의 온도에서의 35분의 마감 처리 시간으로 표준 PA66 중합 공정에 의해 중합이 일어났다.

[0114] 최종적으로, 폴리머 용융물을 중합 반응기로부터 스트랜드로 압출하고, 냉각하고, 펠릿으로 절단하였다. 3가지 상이한 압출 시간, 즉, 0분, 10분 및 20분에 3개의 샘플을 수집하였다. 이들 폴리머 샘플은 표 2에서 17NPA056-1, 17NPA056-2 및 17NPA056-3으로 지칭된다.

[0115] **17NPA057(비교예)**

[0116] 중합 반응기에서, 헥사메틸렌디아민 및 아디프산으로부터 제조된 140.040 g의 나일론 66 염을, 132.620 g의 탈염수와 함께 첨가하여, pH 7.6의 용액을 형성하였다. 이어서, 이 용액에 0.110 g의 아디프산(Solvay, 순도 100%), 0.872 g의 디펜타에리트리톨(Perstorp, 순도 97%), 0.059 g의 차아인산나트륨 일수화물(순도 >99%), 0.161 g의 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(Aldrich, 순도 98%), 0.180 g의 3,5-디-tert부틸-4-히드록시페닐-프로피온산(CIBA, 순도 >99%) 및 2 g의 소포제를 첨가하였다.

[0117] 이어서, 1 bar의 절대 압력 및 275℃의 온도에서의 35분의 마감 처리 시간으로 표준 PA66 중합 공정에 의해 중합이 일어났다.

[0118] 최종적으로, 폴리머 용융물을 중합 반응기로부터 스트랜드로 압출하고, 냉각하고, 펠릿으로 절단하였다. 3가지 상이한 압출 시간, 즉, 0분, 10분 및 20분에 3개의 샘플을 수집하였다. 이들 폴리머 샘플은 표 2에서 17NPA057-1, 17NPA057-2 및 17NPA057-3으로 지칭된다.

[0119] **17NPA058(비교예)**

[0120] 중합 반응기에서, 헥사메틸렌디아민 및 아디프산으로부터 제조된 140.040 g의 나일론 66 염을, 132.620 g의 탈염수와 함께 첨가하여, pH 7.6의 용액을 형성하였다. 이어서, 이 용액에 0.107 g의 아디프산(Solvay, 순도 100%), 0.881 g의 디펜타에리트리톨(Perstorp, 순도 97%), 0.059 g의 차아인산나트륨 일수화물(순도 >99%), 0.161 g의 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(Aldrich, 순도 98%), 0.176 g의 3,5-디-tert부틸-4-히드록시페닐-프로피온산(CIBA, 순도 >99%) 및 2 g의 소포제를 첨가하였다.

[0121] 이어서, 1 bar의 절대 압력 및 275℃의 온도에서의 20분의 마감 처리 시간으로 표준 PA66 중합 공정에 의해 중합이 일어났다.

[0122] 최종적으로, 폴리머 용융물을 중합 반응기로부터 스트랜드로 압출하고, 냉각하고, 펠릿으로 절단하였다. 3가지 상이한 압출 시간, 즉, 0분, 10분 및 20분에 3개의 샘플을 수집하였다. 이들 폴리머 샘플은 표 2에서 17NPA058-1, 17NPA058-2 및 17NPA058-3으로 지칭된다.

[0123] **17NPA059(본 발명에 따른 예)**

[0124] 중합 반응기에서, 헥사메틸렌디아민 및 아디프산으로부터 제조된 140.030 g의 나일론 66 염을, 132.620 g의 탈염수와 함께 첨가하여, pH 7.6의 용액을 형성하였다. 이어서, 이 용액에 3.020 g의 아디프산(Solvay, 순도 100%), 3.800 g의 디펜타에리트리톨(Perstorp, 순도 97%), 0.243 g의 아세트산(VWR, 순도 99%) 및 2 g의 소포제를 첨가하였다.

[0125] 이어서, 1 bar의 절대 압력 및 275℃의 온도에서의 35분의 마감 처리 시간으로 표준 PA66 중합 공정에 의해 중합이 일어났다.

[0126] 최종적으로, 폴리머 용융물을 중합 반응기로부터 스트랜드로 압출하고, 냉각하고, 펠릿으로 절단하였다. 3가지 상이한 압출 시간, 즉, 0분, 10분 및 20분에 3개의 샘플을 수집하였다. 이들 폴리머 샘플은 표 2에서 17NPA059-1, 17NPA059-2 및 17NPA059-3으로 지칭된다.

[0127] **17NPA060(본 발명에 따른 예)**

[0128] 중합 반응기에서, 헥사메틸렌디아민 및 아디프산으로부터 제조된 140.040 g의 나일론 66 염을, 132.700 g의 탈염수와 함께 첨가하여, pH 7.6의 용액을 형성하였다. 이어서, 이 용액에 3.020 g의 아디프산(Solvay, 순도 100%), 3.800 g의 디펜타에리트리톨(Perstorp, 순도 97%), 0.243 g의 아세트산(VWR, 순도 99%) 및 2 g의 소포제를 첨가하였다.

- [0129] 이어서, 1 bar의 절대 압력 및 275℃의 온도에서의 20분의 마감 처리 시간으로 표준 PA66 중합 공정에 의해 중합이 일어났다.
- [0130] 최종적으로, 폴리머 용융물을 중합 반응기로부터 스트랜드로 압출하고, 냉각하고, 펠릿으로 절단하였다. 3가지 상이한 압출 시간, 즉, 0분, 10분 및 20분에 3개의 샘플을 수집하였다. 이들 폴리머 샘플은 표 2에서 17NPA060-1, 17NPA060-2 및 17NPA060-3으로 지칭된다.
- [0131] **17NPA061(비교예)**
- [0132] 중합 반응기에서, 헥사메틸렌디아민 및 아디프산으로부터 제조된 140.050 g의 나일론 66 염을, 132.600 g의 탈염수와 함께 첨가하여, pH 7.6의 용액을 형성하였다. 이어서, 이 용액에 0.369 g의 아디프산(Solvay, 순도 100%), 3.799 g의 디펜타에리트리톨(Perstorp, 순도 97%), 0.059 g의 차아인산나트륨 일수화물(순도 >99%), 0.161 g의 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(Aldrich, 순도 98%), 0.176 g의 3,5-디-tert부틸-4-히드록시페닐-프로피온산(CIBA, 순도 >99%) 및 2 g의 소포제를 첨가하였다.
- [0133] 이어서, 1 bar의 절대 압력 및 275℃의 온도에서의 35분의 마감 처리 시간으로 표준 PA66 중합 공정에 의해 중합이 일어났다.
- [0134] 최종적으로, 폴리머 용융물을 중합 반응기로부터 스트랜드로 압출하고, 냉각하고, 펠릿으로 절단하였다. 3가지 상이한 압출 시간, 즉, 0분, 10분 및 20분에 3개의 샘플을 수집하였다. 이들 폴리머 샘플은 표 2에서 17NPA061-1, 17NPA061-2 및 17NPA061-3으로 지칭된다.
- [0135] **17NPA062(비교예)**
- [0136] 중합 반응기에서, 헥사메틸렌디아민 및 아디프산으로부터 제조된 140.050 g의 나일론 66 염을, 132.600 g의 탈염수와 함께 첨가하여 pH 7.6의 용액을 형성하였다. 이어서, 이 용액에 0.369 g의 아디프산(Solvay, 순도 100%), 3.799 g의 디펜타에리트리톨(Perstorp, 순도 97%), 0.059 g의 차아인산나트륨 일수화물(순도 >99%), 0.161 g의 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(Aldrich, 순도 98%), 0.176 g의 3,5-디-tert부틸-4-히드록시페닐-프로피온산(CIBA, 순도 >99%) 및 2 g의 소포제를 첨가하였다.
- [0137] 이어서, 1 bar의 절대 압력 및 275℃의 온도에서의 20분의 마감 처리 시간으로 표준 PA66 중합 공정에 의해 중합이 일어났다.
- [0138] 최종적으로, 폴리머 용융물을 중합 반응기로부터 스트랜드로 압출하고, 냉각하고, 펠릿으로 절단하였다. 3가지 상이한 압출 시간, 즉, 0분, 10분 및 20분에 3개의 샘플을 수집하였다. 이들 폴리머 샘플은 표 2에서 17NPA062-1, 17NPA062-2 및 17NPA062-3으로 지칭된다.
- [0139] 표 1은 중합하고자 하는 조성물의 성분들의 상세 사항을 요약한다. 카르복실기의 잉여량은, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 몰수(분자당 1개의 활성 아민 작용기)가 제외된, 3,5-디-t-부틸-4 히드록시페닐-프로피온산 및 아세트산의 몰수(분자당 1개의 카르복실산 작용기)와 아디프산의 몰수의 2배(분자당 2개의 카르복실산 작용기)의 첨가를 기초로 한다.
- [0140] 총 사슬 절단자는 3,5-디-t-부틸-4 히드록시페닐-프로피온산, 아세트산 및 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘인 1작용성 분자의 몰의 첨가를 기초로 한다.
- [0141] 모든 샘플의 점도 지수는, 90% 포름산 중 용액에서 ISO 307 국제 표준에 따라 결정하였다. 그 결과를 표 2에 요약한다.

1 표

	단위	17NPA055	17NPA056	17NPA057	17NPA058	17NPA059	17NPA060	17NPA061	17NPA062
나일론 66 염	g	140.060	140.050	140.040	140.040	140.030	140.040	140.050	140.050
	mol	0.534	0.534	0.534	0.534	0.534	0.534	0.534	0.534
디펜타에리트리톨	g			0.872	0.881	3.800	3.800	3.799	3.799
	mol			3.43E-03	3.46E-03	1.49E-02	1.49E-02	1.49E-02	1.49E-02
펜타에리트리톨	g	0.701	0.716						
	mol	5.15E-03	5.26E-03						
아디포산	g	0.102	0.106	0.110	0.107	3.020	3.020	0.369	0.369
	mol	6.98E-04	7.22E-04	7.53E-04	7.29E-04	2.07E-02	2.07E-02	2.52E-03	2.52E-03
4-아미노-2,2,6,6-테트라에틸피페리딘	g	0.159	0.161	0.161	0.161			0.161	0.161
	mol	1.02E-03	1.03E-03	1.03E-03	1.03E-03			1.03E-03	1.03E-03
3,5-디- <i>n</i> -부틸-4-히드록시페닐-프로피온산	g	0.179	0.177	0.180	0.176			0.176	0.176
	mol	6.43E-04	6.35E-04	6.47E-04	6.34E-04	0.243	0.243	6.31E-04	6.31E-04
이세트산	g					4.05E-03	4.05E-03		
	mol								
직이인산나트륨 일수화물	g	0.059	0.060	0.059	0.059			0.059	0.059
물	g	132.650	132.630	132.620	132.620	132.620	132.700	132.600	132.600
소포제	g	2.006	2.003	2.007	2.023	2.007	2.085	2.013	2.013
디펜타에리트리톨 또는 펜타에리트리톨 당량으로 부터의 OH의 몰 당량	mol	0.021	0.021	0.021	0.021	0.090	0.090	0.090	0.090
카르복실기의 잉여량	mol	1.02E-03	1.05E-03	1.12E-03	1.06E-03	4.54E-02	4.54E-02	4.65E-03	4.65E-03

	단위		17NPA055	17NPA056	17NPA057	17NPA058	17NPA059	17NPA060	17NPA061	17NPA062
레시피에서의 카르복실기의 잉여량과 OH의 몰 당량 사이의 비율		mol	0.05	0.05	0.05	0.05	0.51	0.51	0.05	0.05
총 시슬 결합자		mol	1.66E-03	1.66E-03	1.68E-03	1.67E-03	4.05E-03	4.05E-03	1.66E-03	1.66E-03
머간처리 시간		min	20	35	35	20	35	20	35	20

[0143]

표 2

중합 레시피	압출 후 샘플	마감 처리 시간 (min)	압출 시간 (min)	압출 + 펠릿화 시간 (min)	VI mL/g
17NPA055	17NPA055-1	20	0	20	120.4
	17NPA055-2	20	10	30	124.1
	17NPA055-3	20	20	40	126.0
17NPA056	17NPA056-1	35	0	35	126.2
	17NPA056-2	35	10	45	128.5
	17NPA056-3	35	20	55	129.6
17NPA057	17NPA057-1	35	0	35	140.5
	17NPA057-2	35	10	45	143.5
	17NPA057-3	35	20	55	143.8
17NPA058	17NPA058-1	20	0	20	129.5
	17NPA058-2	20	10	30	134.8
	17NPA058-3	20	20	40	138.0
17NPA059	17NPA059-1	35	0	35	147.8
	17NPA059-2	35	10	45	183.4
	17NPA059-3	35	20	55	234.3
17NPA060	17NPA060-1	20	0	20	95.7
	17NPA060-2	20	10	30	117.0
	17NPA060-3	20	20	40	137.6
17NPA061	17NPA061-1	35	0	35	106.1
	17NPA061-2	35	10	45	108.2
	17NPA061-3	35	20	55	108.8
17NPA062	17NPA062-1	20	0	20	98.5
	17NPA062-2	20	10	30	102.5
	17NPA062-3	20	20	40	105.2

[0144]

[0145]

특허 출원 US 2009/0149590A호의 실시예 9N 중 하나와 동일한 폴리머 레시피를 갖고, 작용도가 4인 모노머가 펜타에리트리톨이라는 명칭으로 사용되는 경우인 실시예 17NPA055 및 17NPA056에서, 합성 동안 및 펠릿화 동안의 점도 지수 측정치로 표현되는 분자량 발달이 상당히 낮다는 것을 알 수 있다.

[0146]

작용도가 4인 모노머를 디펜타에리트리톨이라는 명칭의 작용도가 6인 모노머로 대체한 실시예 17NPA057 및 17NPA058에서, 다른 모든 파라미터들, 즉, 펜타에리트리톨 또는 디펜타에리트리톨로부터 유래하는 히드록실 작용기의 수, 레시피에서의 카르복실산기의 잉여량과 히드록실의 수 사이의 비율, 및 총 사슬 절단자 함량을 일정하게 유지하면서, 동일한 관찰을 수행하였다.

[0147]

놀랍게도, 합성 동안에 분자량 발달을 개선하기 위해 디펜타에리트리톨의 총량을 증가시키는 것을 제외하고는 상기 동일한 파라미터들을 일정하게 유지한 실시예 17NPA061 및 17NPA062에서, 본 발명자들은 분자량 발달이 개선되지 않고 더 악화되며, 수득된 분자량이 더 낮다는 것을 최종적으로 관찰하였다.

[0148]

이는, 특허 출원 US 2009/0149590A호에 기술된 이러한 유형의 레시피가 분자량 발달 측면에서 폴리아미드 특성을 충분히 개선할 수 없음을 의미한다.

[0149]

반면에, 실시예 17NPA059 및 17NPA060에 기술된 폴리머 레시피를 기초로 하는 본 발명은, 앞서 설명한 바와 같이, 만족스러운 내열성을 얻기 위한 필요 조건인 분자량 발달을 개선할 가능성을 제공한다.

도면

도면1

