



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월10일

(11) 등록번호 10-1986985

(24) 등록일자 2019년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/16 (2006.01) *C08G 69/18* (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01) *C08L 77/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7009679
 (22) 출원일자(국제) 2012년09월10일
 심사청구일자 2017년09월08일
 (85) 번역문제출일자 2014년04월11일
 (65) 공개번호 10-2014-0073526
 (43) 공개일자 2014년06월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/067594
 (87) 국제공개번호 WO 2013/037716
 국제공개일자 2013년03월21일

(30) 우선권주장
 11181077.6 2011년09월13일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌
 JP2001019764 A
 (뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
 바스프 에스이
 독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38
 (72) 발명자
 데스부아 필리쁘
 독일 68535 에딩겐-넵카르하우젠 에디슈트라세 22
 불니 안드레아스
 독일 67251 프라인스하임 임 슐로쓰켈러 13
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 폴리아미드 제조에서의 폴리에틸렌이민의 용도

(57) 요약

본 발명은 하기를 함유하는 조성물의 제조 방법에 관한 것이다:

- (A) 하나 이상의 락탐,
- (B) 하나 이상의 촉매,
- (C) 이소시아네이트, 무수산, 산 할로게나이드, 이들의 (A)와의 반응 생성물, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 유래의 활성화제,
- (D) 하나 이상의 폴리에틸렌이민.

본 발명은 마찬가지로 하기를 함유하는 조성물에 관한 것이다:

- (i) 구성요소 (A) 및 (D)의 총합 기준으로, 0.01 내지 10 중량%의 하나 이상의 폴리에틸렌이민 (D), 및
- (ii) 구성요소 (A) 및 (D)의 총합 기준으로 90 내지 99.99 중량%의, 하나 이상의 락탐 (A) 및/또는 상기 락탐 (A)로부터 수득가능한 폴리아미드.

(72) 발명자

라트케 안드레아스

독일 68161 만하임 16 쿨7

브루흐만 베른트

독일 67251 프라인스하임 반호프슈트라쎄 58

필러 안나 카리나

독일 64295 다름슈타트 라인슈트라쎄 329

(56) 선행기술조사문헌

JP2001226584 A

JP소화46019055 A

JP소화63260409 A

JP소화62263223 A

JP평성02286718 A

KR1020010049642 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 하나 이상의 락탐,
- (B) 하나 이상의 촉매,
- (C) 이소시아네이트, 무수산, 아실 할라이드, 이들의 (A) 와의 반응 생성물, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터의 활성화제,
- (D) 하나 이상의 폴리에틸렌이민을 함유하는 조성물로서,
- 여기서 하나 이상의 촉매 (B) 는 음이온 중합용 촉매이고,
- 상기 조성물은,
- (i) 구성요소 (A) 및 (D) 의 총합 기준으로, 0.01 내지 10 중량% 의 하나 이상의 폴리에틸렌이민 (D), 및
- (ii) 구성요소 (A) 및 (D) 의 총합 기준으로 90 내지 99.99 중량% 의, 하나 이상의 락탐 (A) 및/또는 상기 락탐 (A) 로부터 수득가능한 폴리아미드를 함유하는, 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 활성화제 (C) 의 반응성 기 대 폴리에틸렌이민 (D) 의 NH 및/또는 NH_2 기의 물질량 비율이 1:2 내지 10:1 의 범위인 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 폴리에틸렌이민 (D) 의 중량 평균 분자량이 광 산란으로 측정하여 100 내지 3,000,000 g/mol 의 범위인 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 폴리에틸렌이민 (D) 이 사슬 당 10 내지 70,000 의 1 차 및/또는 2 차 아미노 관능성을 갖는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 촉매 (B) 가 알칼리 금속 카프로락타메이트, 알칼리 토금속 카프로락타메이트, 알칼리 금속 염기 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 촉매 (B) 가 나트륨 하이드라이드, 나트륨, 나트륨 카프로락타메이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 활성화제 (C) 는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디아실 브로마이드, 헥사메틸렌 디아실 클로라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물인 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 헥사플루오로이소프로판올에서 측정한 조성물의 팽윤도가 1 내지 50 인 조성물.

청구항 9

하기 단계를 포함하는 몰딩의 제조 방법:

(a) 따로따로 제조된

s1) 하나 이상의 락탐 (A), 활성화제 (C) 및 하나 이상의 폴리에틸렌이민 (D) 를 함유하는 용융물로서, 상기 활성화제 (C) 는 이소시아네이트, 무수산, 아실 할라이드, 이들의 (A) 와의 반응 생성물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 용융물, 및

s2) 하나 이상의 락탐 (A) 및 하나 이상의 촉매 (B) 를 함유하는 용융물을 혼합하는 단계, 여기서 하나 이상의 촉매 (B) 는 음이온 중합용 촉매이고,

(b) 조합시킨 용융물 s1) 및 s2) 를 직물 구조체를 삽입시킨 뜨거운 주형에 주입하는 단계,

(c) 결과로서 수득한 물딩을 주형으로부터 이출시키는 단계.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 구성요소 (A) 내지 (D) 가 40 내지 240℃ 의 온도에 노출되는 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 직물 구조체가 유리, 카본 또는 아라미드 섬유로 이루어진 직물, 편물, 레이드 스크림 (laid scrim) 또는 부직포를 포함하는 방법.

청구항 12

제 9 항 또는 제 11 항의 방법에 따라 수득가능한 물딩.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하기를 함유하는 조성물의 제조 방법에 관한 것이다:

[0002] (A) 하나 이상의 락탐,

[0003] (B) 하나 이상의 촉매,

[0004] (C) 이소시아네이트, 무수산, 아실 할라이드, 이들의 (A) 와의 반응 생성물, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터의 활성화제,

[0005] (D) 하나 이상의 폴리에틸렌이민.

[0006] 마찬가지로, 본 발명은 하기를 함유하는 조성물에 관한 것이다:

[0007] (i) 구성요소 (A) 및 (D) 의 총합 기준으로, 0.01 내지 10 중량% 의 하나 이상의 폴리에틸렌이민, 및

[0008] (ii) 구성요소 (A) 및 (D) 의 총합 기준으로, 90 내지 99.99 중량% 의 하나 이상의 락탐 (A) 및/또는 (A) 로부터 수득가능한 폴리아미드.

[0009] 본 발명은 또한 하기 단계를 포함하는 물딩 제조 방법에 관한 것이다:

[0010] (a) 따로따로 제조되는

[0011] s1) 하나 이상의 락탐 (A), 활성화제 (C) 및

[0012] 하나 이상의 폴리에틸렌이민 (D) 을 함유하는 용융물, 및

[0013] s2) 하나 이상의 락탐 (A) 및 하나 이상의

[0014] 촉매 (B) 를 함유하는 용융물

- [0015] 을 혼합하는 단계,
- [0016] (b) 조합되는 용융물 s1) 및 s2) 를 식물 구조물이 삽입되어 있는 뜨거운 주형에 주입하는 단계
- [0017] (c) 결과로서 수득된 몰딩을 이출시키는 단계.
- [0018] 본 발명은 추가로 상기 기재된 방법으로 수득되는 몰딩에 관한 것이다.

배경 기술

- [0019] 카프로락탐과 같은 락탐은 음이온성 중합에서 중합가능하다. 폴리아미드 성형품의 제법은 당업자에게 이미 공지되어 있다.
- [0020] 음이온성 중합은 일반적으로 촉매 및 활성화제와 반응하게 되는 락탐을 수반한다.
- [0021] 문헌 [Charlesby, A., Nature 1953, 171, 167 and Deeley, C., J. Appl. Phys. 1957, 28, 1124-1130] 에서는 폴리아미드와 같은 사출성형 열가소물을 가교시키는 수단으로서의 조사 (irradiation) 를 개시한다. 기재되어 있는 프로세스에서, 중합 또는 컴파운딩 동안 첨가제가 폴리아미드에 첨가된다. 사출 성형 조작에 후속하여, 그러한 첨가제는 외부에서 조사에 의해 자극되어, 폴리아미드 사슬과 반응하여 예를 들어 그것을 가교하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0022] 본 발명에 의해 해결되는 문제점은 높은 수준으로 가교된 폴리아미드를 수득할 수 있도록 하는 폴리아미드 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0023] 높은 팽윤도의 폴리아미드를 제조할 수 있는 방법이 또한 제공된다. 높은 팽윤도는 높은 가교도의 척도로 제공된다. 그러나, 동시에 락탐 및 활성화제/촉매를 함유하는 선행 기술의 표준 시스템의 점도와 같은 최적화된 특성은 가능한 한 변경되지 않게 했다.
- [0024] 추가로, 상기 방법은 강화 및 충전된 폴리아미드 몰딩 제조에 유용한 시스템을 제공한다. 더욱 특별하게는, 식물 보강제가 폴리아미드 조성물에 혼입가능하다.

과제의 해결 수단

- [0025] 소량으로도 가교 유효성을 갖는 추가적인 첨가제로서 폴리에틸렌이민을 이용함으로써 본 발명에 따라 문제점이 해결된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 서두에 제시한 바와 같이, 본 발명은 하나 이상의 락탐을 구성요소 (A) 로 이용한다. 특히 카프로락탐, 피페리돈, 피롤리돈 또는 라우로락탐이 락탐으로 유용하다. 상이한 락탐들의 혼합물이 또한 이용될 수 있다. 카프로락탐, 라우로락탐 또는 이들의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하다. 구성요소 (A) 로서 사용하기에 특히 바람직한 것은 카프로락탐 또는 라우로락탐이다.
- [0027] 한 구현예에서 락탐이 아닌 락탐 및 락톤의 혼합물을 구성요소 (A) 로 이용한다. 카프로락톤 및 부티로락톤이 예를 들어 락톤으로 유용하다.
- [0028] 락톤이 공단량체로 이용되는 경우, 이는 일반적으로 전체 단량체를 기준으로 0.01 내지 40 중량% 의 양으로 이용된다. 공단량체로서의 락톤의 비율은 전체 단량체를 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 30 중량% 의 범위, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 20 중량% 의 범위이다.
- [0029] 본 발명의 한가지 바람직한 구현예는 구성요소 (A) 로서 락탐만을 독보적으로 이용한다.
- [0030] 본 발명에 따른 방법은 촉매 (B) 를 이용한다. 본원에서 음이온 중합용 촉매는 락탐 음이온의 형성을 가능케 해 주는 화합물로 이해된다. 마찬가지로, 락탐 음이온은 자체로 촉매로서 작용할 수 있다.
- [0031] 그러한 유형의 촉매는 예를 들어 문헌 [Polyamide, Kunststoffhandbuch, 1998, Karl Hanser Verlag] 에 공지되어 있다. 본 발명은 바람직하게는 알칼리 금속 카프로락타메이트, 예컨대 나트륨 카프로락타메이트, 칼륨

카프로락타메이트, 알칼리 토금속 카프로락타메이트, 예컨대 브로마이드 마그네슘 나트륨 카프로락타메이트, 클로라이드 마그네슘 카프로락타메이트, 마그네슘 비스카프로락타메이트, 알칼리 금속 염기, 예를 들어 나트륨 또는 나트륨 염기, 예컨대 나트륨 하이드라이드, 나트륨, 나트륨 히드록시드, 나트륨 메톡시드, 나트륨 에톡시드, 나트륨 프로폭시드, 나트륨 부톡시드, 예를 들어 칼륨 또는 칼륨 염기, 예컨대 칼륨 하이드라이드, 칼륨, 칼륨 히드록시드, 칼륨 메톡시드, 칼륨 에톡시드, 칼륨 프로폭시드, 칼륨 부톡시드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군, 바람직하게는 나트륨 카프로락타메이트, 칼륨 카프로락타메이트, 브로마이드 마그네슘 카프로락타메이트, 클로라이드 마그네슘 카프로락타메이트, 마그네슘 비스카프로락타메이트, 나트륨 하이드라이드, 나트륨, 나트륨 히드록시드, 나트륨 에톡시드, 나트륨 메톡시드, 나트륨 프로폭시드, 나트륨 부톡시드, 칼륨 하이드라이드, 칼륨, 칼륨 히드록시드, 칼륨 메톡시드, 칼륨 에톡시드, 칼륨 프로폭시드, 칼륨 부톡시드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매 (B) 를 이용한다.

[0032] 나트륨 하이드라이드, 나트륨 및 나트륨 카프로락타메이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매 (B) 를 이용하는 것이 특히 바람직하며; 나트륨 카프로락타메이트가 특히 바람직하다. 촉매는 고체로 또는 용액으로 이용될 수 있다. 촉매는 바람직하게는 고체로 이용된다. 촉매는 바람직하게는 그것에 녹을 수 있는 카프로락탐 용융물로 도입된다.

[0033] 락탐 (A) 대 촉매 (B) 의 몰비는 넓은 제한범위에서 다양하게 변할 수 있으며, 일반적으로 1:1 내지 10 000:1 의 범위, 바람직하게는 5:1 내지 1000:1 의 범위, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 500:1 의 범위이다.

[0034] 음이온 중합을 위한 활성화제 (C) 는 친전자성 부분으로 N-치환된 락탐, 지방족 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 지방족 디아실 할라이드 및 방향족 디아실 할라이드의 군으로부터 선택되는 화합물이다. 이들의 혼합물이 또한 활성화제 (C) 로 사용될 수 있다.

[0035] 친전자성 부분으로 N-치환된 락탐에는 예를 들어 아실락탐이 있다. 활성화제 (C) 는 또한 제자리에서 락탐 (A) 와 조합하여 활성화된 락탐을 형성하는 그러한 활성화된 N-치환 락탐에 대한 전구체일 수 있다.

[0036] 활성화제 (C) 로 유용한 지방족 디이소시아네이트에는 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 운도데카메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트), 이소포론 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트와 같은 화합물들, 예컨대 톨릴 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(페닐) 이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 (예를 들어, 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아네이트; Basonat HI 100/BASF SE), 알로파네이트 (예를 들어, 에틸 알로파네이트) 가 포함된다. 특히 언급한 화합물의 혼합물들이 활성화제 (C) 로 사용될 수 있다.

[0037] 유용한 지방족 디아실 할라이드에는, 부틸렌 디아실 클로라이드, 부틸렌 디아실 브로마이드, 헥사메틸렌 디아실 클로라이드, 헥사메틸렌 디아실 브로마이드, 옥타메틸렌 디아실 클로라이드, 옥타메틸렌 디아실 브로마이드, 데카메틸렌 디아실 클로라이드, 데카메틸렌 디아실 브로마이드, 도데카메틸렌 디아실 클로라이드, 도데카메틸렌 디아실 브로마이드, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실산 클로라이드), 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실산 브로마이드), 이소포론 디아실 클로라이드, 이소포론 디아실 브로마이드와 같은 화합물들; 및 방향족 디아실 할라이드, 예컨대 톨릴메틸렌 디아실 클로라이드, 톨릴메틸렌 디아실 클로라이드, 4,4'-메틸렌비스(페닐) 산 클로라이드, 4,4'-메틸렌비스(페닐) 산 브로마이드이 포함된다. 특히 언급한 화합물의 혼합물들이 활성화제 (C) 로 사용될 수 있다. 한가지 바람직한 구현예에서는 활성화제 (C) 로서 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디아실 브로마이드, 헥사메틸렌 디아실 클로라이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 이용하며; 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 이용하는 것이 특히 바람직하다. 활성화제 (C) 는 용액으로 이용될 수 있다. 더욱 특별하게는, 활성화제는 카프로락탐에 녹일 수 있다. 유용한 활성화제 (C) 의 예시는 독일의 Brueggemann 사의 카프로락탐 중의 80% 카프로락탐-블로킹된 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트인, Brueggolen®C20 이다.

[0038] 활성화제 (C) 의 양은, 모든 활성화제 분자들이 중합체 사슬의 초기 구성원을 나타내기 때문에, 성장하는 사슬의 갯수에 따라 정해진다. 락탐 (A) 대 활성화제 (C) 의 몰비는 넓은 제한범위에서 변할 수 있고, 일반적으로 1:1 내지 10 000:1 의 범위, 바람직하게는 5:1 내지 2000:1 의 범위, 더욱 바람직하게는 20:1 내지 1000:1 의 범위이다.

[0039] 본 발명에서의 구성요소 (D) 는 폴리에틸렌이민 또는 폴리에틸렌이민들의 혼합물이다. 과다분지화된 폴리에틸렌이민이 본 발명에 이용될 수 있다. 폴리에틸렌이민 (D) 의 평균 분자량 (중량 평균) 은 광 산란을 통해

측정하여 일반적으로 100 내지 3,000,000 g/mol 의 범위, 바람직하게는 500 내지 50,000 g/mol 의 범위이다.

측정은 40℃ 에서 헥사플루오로이소프로판올 (HFIP) 중에서 실시될 수 있다. 사용되는 중합체는 사슬마다 10 내지 70,000, 특히 10 내지 10,000 의 범위로, 더욱 바람직하게는 사슬마다 20 내지 500 의 범위로 1 차 및/또는 2 차 아미노기의 아미노 관능성을 가질 수 있다. 아미노 관능성은 NMR 측정으로 측정가능한 아미노기의 분포로 결정될 수 있다.

[0040] 본 발명에서 폴리에틸렌이민은, 예를 들어 [Ullmann Electronic Release under the headword "Aziridines"] 에서의 방법에 따라 WO 94/12560 에 기재된 바와 같이 수득될 수 있는 단독중합체 뿐만 아니라 공중합체까지도 의미하는 것으로 이해된다.

[0041] 단독중합체는 일반적으로 산-탈리 화합물, 산 또는 루이스 산의 존재 하에 수용액 또는 유기 용액에서의 에틸렌이민(아지리딘)의 중합에 의해 수득가능하다. 그러한 유형의 단독중합체는 일반적으로 약 30%:40%:30% 의 비율로 1 차, 2 차 및 3 차 아미노기를 포함하는 분지화된 중합체이다. 아미노기의 분포는 일반적으로 ¹³C NMR 분광계를 통해 결정가능하다. 분포는 바람직하게는 1:0.8:0.5 내지 1:1.3:0.8 의 범위이다.

[0042] 사용되는 공단량체는 바람직하게는 2 개 이상의 아미노 관능기를 가진 화합물들이다. 유용한 공단량체에는 예를 들어 알킬렌 부분에 2 내지 10 개의 탄소 원자를 가진 알킬렌디아민이 포함되며, 에틸렌디아민 및 프로필렌디아민이 바람직하다. 유용한 공단량체에는 추가로 트리아민, 예컨대 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 디프로필렌트리아민, 트리프로필렌테트라민, 디헥사메틸렌트리아민, 아미노프로필에틸렌디아민 및 비스아미노프로필에틸렌디아민이 포함된다.

[0043] 유용한 폴리에틸렌이민에는 추가로, 폴리에틸렌이민과, 하나 이상의 할로히드린, 글리시딜, 아지리딘 또는 이소시아네이트 단위체, 또는 하나 이상의 할로젠 원자를 관능기로 가진 이관능성- 또는 다관능성 가교제와의 반응에 의해 수득가능한 가교된 폴리에틸렌이민이 포함된다. 그러한 가교제의 예시는 2 내지 100 개의 에틸렌옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드를 가진 폴리알킬렌 글리콜의 에피클로로히드린 또는 비스클로로히드린 에테르 뿐만 아니라 DE-A 19 93 17 20 및 US 4 144 123 에서 인용된 화합물들이다. 가교된 폴리에틸렌이민의 제조 방법은 특히 상기 인용된 참고문헌 및 EP-A 895 521 및 EP-A 25 515 에 공지되어 있다.

[0044] 사용되는 폴리에틸렌이민은 또한 그래프트될 수 있고, 여기서 폴리에틸렌이민의 아미노 또는 이민기와 반응할 수 있는 임의의 화합물이 그래프트제로 이용될 수 있다. 유용한 그래프트제 및 그래프트된 폴리에틸렌이민의 제조 방법은 예를 들어 EP-A 675 914 로부터 알 수 있다.

[0045] 본 발명의 목적에 유용한 폴리에틸렌이민에는, 일반적으로 폴리에틸렌이민의 카르복실산, 카르복실 에스테르, 카르복실 무수물, 카르복사미드 또는 카르보닐 할라이드와의 반응에 의해 수득가능한 아미드화 중합체가 추가로 포함된다. 폴리에틸렌이민 사슬 중의 아미드화 질소 원자의 비율에 따라, 아미드화 중합체는 후속하여 언급된 가교제로 가교될 수 있다. 바람직하게는, 30% 이하의 아미드 관능기가 아미드화되어, 후속 가교 반응에 이용가능한 충분한 1 차 및/또는 2 차 질소 원자가 남아있게 될 수 있다.

[0046] 예를 들어, 폴리에틸렌이민의 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드와의 반응에 의해 수득가능한 알콕실화된 폴리에틸렌이민을 이용하는 것이 가능하다. 그러한 유형의 알콕실화된 중합체는 후속하여 가교가능하다.

[0047] 본 발명에 따라 유용한 폴리에틸렌이민에는, 일반적으로 장쇄 탄화수소 부분을 중합체 사슬에 혼입시켜 수득되는, 히드록실-포함 폴리에틸렌이민 및 양쪽성 폴리에틸렌이민 (음이온기의 혼입) 및 또한 친지성 (lipophilic) 폴리에틸렌이민이 추가로 포함된다. 그러한 유형의 폴리에틸렌이민의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

[0048] 적합한 폴리에틸렌이민은 예를 들어 Lupasol® 브랜드 (BASF SE 사, Ludwigshafen) 로 입수가능하다.

[0049] 본 발명의 한 구현예에서, 활성화제 (C) 의 반응성 기 대 폴리에틸렌이민 (D) 의 NH 및/또는 NH₂ 기의 물질량 비율은 1:2 내지 10:1 의 범위이다.

[0050] 폴리에틸렌이민의 NH 및/또는 NH₂ 기의 물질량은 광 산란 시험을 통해 결정되는 폴리에틸렌이민의 몰 질량 및 ¹³C NMR 측정으로 결정되는, 다양한 아미노기의 분포로 결정된다. 이는 평균 아미노/이미노기 단위가 44 g/mol 의 몰 질량을 갖고 있음을 가정하여 실행되었다. 그렇게 제시된 데이터로부터, 청량되어 나온 질량은 산술적으로 NH 및/또는 NH₂ 기에 대한 물질량으로 변환가능하다.

- [0051] 이어서, 활성화제의 NCO 기의 물질량은 활성화제의 물질량을 통해, 예를 들어 카프로락탐 중의 활성화제, 예를 들어 CL-블로킹된 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI) 의 농도로부터 전자계산될 수 있다.
- [0052] 본 발명은 추가로 상기 언급된 방법을 통해 수득가능한 조성물에 관한 것이다. 더욱 특별하게는, 본 발명은 구성요소 (A) 및 (D) 의 총합 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.3 내지 1 중량% 의 하나 이상의 폴리에틸렌이민 및, 구성요소 (A) 및 (D) 의 총합 기준으로 90 내지 99.99 중량%, 바람직하게는 99.7 내지 99 중량% 의 하나 이상의 락탐을 함유하는 조성물에 관한 것이다.
- [0053] 구성요소 (A) 내지 (D) 에 추가하여, 조성물은 추가로 첨가되는 물질 (E) 를 추가로 함유할 수 있다. 추가로 첨가되는 물질은 락탐으로부터 수득되는 폴리아미드의 특성을 조정하기 위해 첨가된다. 전형적인 첨가 물질에는, 예를 들어 가스제, 충격개질제, 염료, 디몰딩제 (demolding agent), 점도 강화제 또는 난연제가 포함된다.
- [0054] 본 발명은 추가로 상기 기재된 방법으로 수득가능한 조성물에 관한 것이다.
- [0055] 더욱 특별하게는, 본 발명은 하기를 함유하는 조성물에 관한 것이다:
- [0056] (i) 구성요소 (A) 및 (D) 의 총합 기준으로 0.01 내지 10 중량% 의 하나 이상의 폴리에틸렌이민, 및
- [0057] (ii) 구성요소 (A) 및 (D) 의 총합 기준으로 90 내지 99.99 중량% 의, 하나 이상의 락탐 및/또는 (A) 로부터 수득가능한 폴리아미드.
- [0058] 본 발명의 추가 구현예에서, 구성요소 (A) 내지 (D) 및, 임의로는 (E) 를 함유하는 조성물이 락탐 중합에 적합한 온도까지 가열될 수 있다. 조성물을 락탐 중합에 적합한 온도까지 가열하는 것은 일반적으로 열경화를 유도한다. 더욱 특별하게는, 구성요소 (A) 내지 (D) 및, 임의로는 (E) 를 함유하는 조성물이 40 내지 240℃, 바람직하게는 100 내지 170℃ 까지 가열될 수 있다. 조성물은 또한 식물 구조물 없이 분명히 가열될 수 있다.
- [0059] 조성물이 식물 구조물 없이 가열되는 경우, 그렇게 하여 수득가능한 폴리아미드의, 헥사플루오로이소프로판올 중에 측정되는 팽윤도가 1 내지 50, 특히 1 내지 40, 바람직하게는 1 내지 35, 예를 들어 1 내지 31 일 수 있다. 적합한 측정 조건은 실시예 부분에서 알 수 있다.
- [0060] 본 발명은 또한 하기 단계를 포함하는 몰딩 제조 방법에 관한 것이다:
- [0061] (a) 따로따로 제조된
- [0062] s1) 하나 이상의 락탐 (A), 활성화제 (C) 및 하나 이상의
- [0063] 폴리에틸렌이민 (D) 를 함유하는 용융물, 및
- [0064] s2) 하나 이상의 락탐 (A) 및 하나 이상의 촉매 (B) 를
- [0065] 함유하는 용융물
- [0066] 을 혼합하는 단계,
- [0067] (b) 조합시킨 용융물 s1) 및 s2) 를 식물 구조체를 삽입시킨 뜨거운 주형에 주입하는 단계,
- [0068] (c) 결과로서 수득한 몰딩을 주형으로부터 이출시키는 단계.
- [0069] 혼합 조작은 스태틱 또는 다이내믹 믹서에서 실시될 수 있다.
- [0070] 본 발명에 다른 조성물은 그것이 이용될 수 있는 주형의 유형에 따라 제한되지 않는다. 특히 용융물이 긴 유동로를 따라 지나가야 하는 세벽 성형품 제조용 주형이 기재된 방법을 통해 특히 효율적인 방식으로 수득가능하다.
- [0071] 용융물 혼합시 디몰딩제 또는 점도 강화제와 같은 추가적인 첨가제가 첨가될 수 있다.
- [0072] 주형 내 몰딩의 정류 시간은 개별 상황들, 예를 들어 사출 온도 및 몰딩의 복잡성에 좌우된다. 전형적인 정류 시간은 수초 내지 수십분의 범위일 수 있다. 정류 시간은 예를 들어 30 초 내지 10 분의 범위일 수 있다. 정류 시간 경과 후, 몰딩을 주형으로부터 이출시킨다.
- [0073] 주형의 온도는 개별 상황들, 특히 사용되는 구성요소들 및 몰딩의 복잡성에 좌우된다. 뜨거운 주형은 일반

적으로 90 내지 250℃, 특히 100 내지 200℃ 의 온도를 가진 주형이다.

[0074] 본 발명의 목적을 위한 직물 구조물은 섬유 연합체 또는 섬유 다발일 수 있다. 이는 한 겹 (ply) 을 초과할 수 있다. 이는 예를 들어 직물, 폼드-루프 (formed-loop) 편물, 브레이드 (braid), 드로온-루프 (drawn-loop) 편물, 레이드 스크림 (laid scrim) 또는 부직포일 수 있다. 본 발명에서 직물 구조물은 한겹 이상, 바람직하게는 한겹 초과, 단일- 또는 다중겹 드로온-루프 편물, 단일- 또는 다중겹 폼드-루프 편물, 단일- 또는 다중겹 브레이드, 레이드 스크림, 한겹 이상, 바람직하게는 두겹 이상의 평행-배열 섬유, 섬유 다발, 방적사, 실 (threads) 또는 밧줄 (cordage) 로, 방적사, 실 또는 밧줄의 평행-배열 섬유 또는 섬유 다발의 개별 겹들은 서로서로 회전하여 감겨 있을 수 있는 것, 또는 부직포를 포함한다. 바람직하게는, 직물 구조물은 직물의 형태 또는, 여러겹의 평행-배열 섬유 또는 섬유 다발, 예컨대 방적사, 실 또는 밧줄의 형태이다.

[0075] 레이드 스크림의 경우, 평행-배열 섬유 또는 섬유 다발, 예컨대 방적사, 실 또는 밧줄이 서로서로 회전하여 감겨 있는 경우, 개별 겹들은 서로에 대해 각각 더욱 바람직하게는 90 도의 각도로 회전되어 있다 (양방향 구축). 세겹 또는 여러개의 세겹이 이용되는 경우, 개별겹들 사이의 회전각을 60° 로 배치하는 것이 가능하며, 네겹 또는 여러개의 네겹인 경우, 서로간의 회전각은 45° 가 될 수 있다. 한겹 초과 섬유 또는 섬유 다발이 동일한 배열을 갖도록 하는 것이 가능하다. 그러한 경우, 겹들은 서로서로 회전하여 감겨있을 수 있으며, 그러한 경우 동등한 배열에서 섬유 또는 섬유 다발을 포함하는 겹수는 섬유 또는 섬유 다발의 각각의 배열 방향에서 상이할 수 있으며, 예를 들어 내겹은 제 1 의 방향을 향하고, 한 겹은 거기에 예를 들어 90° 의 방향으로 회전되어 있을 수 있다 (바람직한 방향으로 양방향 구축). 의사등방성 구축 (quasi-isotropic construction) 이 또한 가능한데, 여기서 두번째 겹의 섬유는 첫번째 겹의 섬유 또는 섬유 다발에 대해 90° 로 회전되어 있고, 나아가 세번째 겹의 섬유 또는 섬유 다발은 두번째 다발의 섬유 또는 섬유 다발에 대해 45° 로 회전되어 있다.

[0076] 2 내지 10 겹, 특히 2 내지 6 겹으로 직물 구조물을 이용해 섬유-강화 물딩을 제조하는 것이 특히 바람직하다.

[0077] 사용되는 직물 구조물은 예를 들어, 바람직하게는 저-모듈러스 탄소 섬유 또는 고-모듈러스 탄소 섬유, 다양한 종류의 실리카틱 및 비-실리카틱 유리, 붕소, 탄화규소, 칼륨 티타네이트, 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 니트라이드, 금속 카바이드 또는 실리케이트, 및 또한 유기 재료, 예컨대 천연 또는 합성 중합체, 예를 들어 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 초고도 권취 폴리올레핀 섬유 (ultrahighly drawn polyolefin fiber), 폴리아미드, 폴리이미드, 아라미드, 액정 중합체, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에테르 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르이미드, 면, 셀룰로오스 또는 여타 천연 섬유, 예를 들어 마, 사이잘, 양마 (kenaf), 삼 (hemp) 또는 마닐라삼 (abaca) 으로 이루어진 섬유를 포함한다. 고용점 재료, 예를 들어 유리, 카본, 아라미드, 칼륨 티타네이트, 액정 중합체, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에테르 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤 및 폴리에테르이미드가 바람직하며, 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 강철 섬유, 칼륨 티타네이트 섬유, 세라믹 섬유 및/또는 여타 충분히 내열성인 고분자 섬유 또는 가닥이 특히 바람직하다.

[0078] 직물 구조물이 또한 재료에 있어 상이한 섬유들로 구축될 수 있다는 것도 감안할 수 있을 것이다.

[0079] 실시예

[0080] 본 발명의 구현예를 이제, 본 발명을 한정하지 않으면서 더욱 특별하게 기술될 것이다.

[0081] 물 질량의 측정 (GPC):

[0082] GPC 측정은 Agilent 사의 펌프 및 검출기를 이용해 실시되었다. 컬럼인, HFIP-LG Guard, HTS PL HFIP Gel 및 PL HFIPgel 은 오븐 (40℃) 내에서 이용했다. 용출액은 0.05% 의 칼륨 트리플루오로아세테이트가 있는 헥사플루오로이소프로판올이었고, 유속은 1 ml/min 였다. PSS 로부터의 좁은 분포 PMM 표준을 이용해 보정을 실시했다.

[0083] 불용성 겔-유형 분율을 결정하여 분자량이 충분히 높은지, 그리고 가교가 되어 있는지 여부를 알아봤다. 그러한 목적으로, 1.5 mg 의 중합체는 1 ml 의 헥사플루오로이소프로판올 중에서 제조했고, 45℃ 에서 4 시간 이상 교반했다. 임의의 GPC 측정 전에 Millipore Millex FG 1 회용 필터 (0.2 μm) 를 통해 불용성 겔-유형 분획을 여과제거했다. 여과 후, 100 μl 의 시료 용액을 GPC 기기에 주입했다. 불용성 겔-유형 분획은 헥사플루오로이소프로판올에서의 음이온성 폴리아미드에 대한 공지된 기준 인자로부터 산출되었으며, 상기 기준 인자는 신호 면적 대 시료 중량의 비율을 나타낸다.

[0084] 예시로서 나일론-6 을 이용해 가교된 폴리아미드의 팽윤 시험

[0085] 가교된 나일론-6 의 팽윤 시험은 평형 팽윤도 Q 을 통해 특징을 드러냈다. Q 는 붕괴된 최초 용적 V_i 에 대한 헥사플루오로이소프로판올 (HFIP) 중의 팽윤된 최종 용적 V_f 의 몫으로 정의되며, 또한 최초 및 최종 겔 내 네트워크의 중량분율, m_i/m_f (여기서, $\rho_{\text{HFIP}} (= 1.452 \text{ g/ml})$ 및 $\rho_{\text{PA6}} (= 1.452 \text{ g/ml})$ 은 각각 용매의 밀도 및 음이온 중합에 의해 수득되는 나일론-6 의 밀도를 나타냄) 의 몫으로 보고될 수 있다.

$$Q = \frac{V_f}{V_i} = \frac{\frac{m_{\text{hfip}}}{d_{\text{hfip}}} + \frac{m_f}{d_{\text{PA6}}}}{\frac{m_f}{d_{\text{PA6}}}} = 1 + \frac{m_{\text{hfip}}}{m_f} \times \frac{d_{\text{PA6}}}{d_{\text{hfip}}} = 1 + \left(\frac{m_f - m_i}{m_f} \right) \times \frac{d_{\text{PA6}}}{d_{\text{hfip}}} = 1 + \left(1 - \frac{m_i}{m_f} \right) \times \frac{d_{\text{PA6}}}{d_{\text{hfip}}}$$

[0086]

[0087] 가교되지 않은 선형 PA6 는 완전히 가용성이며, 이에 따라 0 인 V_f 값을 갖고, 따라서 $Q = 0$ 이다. 완전히 가교된 나일론-6 (PA6) 가 전혀 녹지 않을 것이며, 이에 따라 $V_f = V_i$ 이고, $Q = 1$ 이다. 부분적으로 가교된 나일론-6 (PA6) 에 대해 임의의 값이 가능하며, Q 가 감소함에 따라 가교도는 증가하고, 더 가까울수록 Q 는 1 이 된다. 팽윤 시험은 25℃ 에서 실시된다.

[0088] 점도

[0089] 점도 η 는 80℃, 100℃ 및 150℃ 의 온도에서 Physica MCR301 회전 점도계를 이용해 결정했다. 이를 위해, 폴리에틸렌이민을 용융 카프로락탐 (용점 70℃) 에 녹였다.

[0090] 동역학

[0091] 15 분의 기간에 걸쳐 내부 온도 변화를 열센서를 이용해 측정했다. 이는 표준화된 음이온 중합 (추가 첨가제 부재 하) 에 대해 일반적으로 두 개의 발열 정점을 보여주는 온도-시간 다이어그램 제작에 이용했다: 중합에 대한 정점 하나, 결정화에 대한 정점 하나. 중합 정점의 최고 온도 (T_{max}) 에 이르는 시간 (t_{max}) 을 각 경우 표준화된 음이온 중합 및 첨가제 존재 하의 중합에서의 반응 속도를 평가할 기준으로 이용했다.

[0092] 열량계에서의 음이온 중합 (첨유 부재 하):

[0093] 중합 반응은 그리스가 없이 Teflon 마개로 밀봉하고, 열전쌍이 장착되어 있는 50 ml 유리 열량계 반응기에서 드라이 질소 중의 교반 하에 140℃ 에서 실시했다. 결과는 표 1 에 제시한다. 하기 실시예 1 은 실험 과정을 상술한다.

[0094] 반응 사출 성형 (RIM) 프로세스

[0095] 반응 사출 성형 프로세스에서, 둘 이상의 구성요소들이 혼합기에서 집중적으로 혼합되며, 이후 즉시 주형에 반응물로서 주입되었다. 중합은 주형 내에서 이루어졌다. RIM 를 이용하는 추가적인 장점은, 가공된 용융물의 낮은 점도이다. 이는 유동로를 더 길게 해 주며, 더욱 복잡한 몰딩을 가능하게 해 준다. 참고문헌은, K. Stoeckert (ed.): Kunststoff-Lexikon, Munich, Vienna, Hanser 1981.

[0096] 주입 물질

[0097] 활성화제: Brueggolen®C20 (카프로락탐 중 80% 카프로락탐-블로킹된 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, Brueggemann KG, Heilbronn)

[0098] 촉매: Brueggolen®C10 (카프로락탐 중 18% 나트륨 카프로락탐, Brueggemann KG, Heilbronn)

[0099] 유리 필라멘트 직물: DIN EN 12127 에 따라 측정된 기본 중량은 $280.0 \text{ g/m}^2 \pm 5\%$, DIN EN 1049 에 따라 측정된, 와프 방적사 (warp yarn) EC9-68x3 t0, 웨프트 방적사 (weft yarn) EC9-204, 7.0 ends/cm $\pm 5\%$, 6.5 picks/cm $\pm 5\%$, DIN EN 3616 에 따라 측정된 수분 함량 0.1% $\pm 1\%$ 미만, DIN ISO 4603/E 에 따라 측정된 두께 (건조시 가이드라인 값: guideline value dry) 0.35 mm $\pm 5\%$.

[0100] 폴리에틸렌이민

[0101] 1 차: 2 차: 3 차 아미노기 비율이 1:1.20:0.76 인, 헥사플루오로이소프로판올 (HFIP) 중 40℃ 에서 광 산란을 이용해 GPC 로부터 결정된 $M_w = 25 \text{ 000 g/mol}$; 사용된 1 g 의 폴리에틸렌이민은 16.87 mmol 의 NH 및/또는 NH₂

기를 포함)

[0102] 비교예 1:

[0103] 9.400 g 의 카프로락탐 및 0.200 g 의 Brueggolen®C20 (카프로락탐 중 80% 카프로락탐-블로킹된 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, Brueggemann KG, Heilbronn) 활성화제를 반응기 내 140℃ 에서 녹였다. 이후, 0.400 g 의 Brueggolen C10 (카프로락탐 중 18% 나트륨 카프로락탐, Brueggemann KG, Heilbronn) 촉매를 고체로서 RT 에서 액체 용융물에 첨가했다. 이어서, 열센서를 이용해 15 분에 걸쳐 내부 온도 변화를 측정했다. 이후, 반응기를 물 (10℃) 에서 냉각시켜 음이온 중합을 켜쳤다.

[0104] 팽윤 시험:

[0105] 수득한 중합체 1 g 를 실온에서 교반 하에 50 mL 의 헥사플루오로이소프로판올 (HFIP) 에 부었다. 5 분 후, 용액은 투명하고 균질해졌다. 여과 후, 용매를 일정한 중량으로 제거하여 중합체를 여과액으로부터 완전히 회수해, 선형 PA6 이 HFIP 에 완전히 가용성임을 시사했다. $Q = 0$

[0106] 비교예 2:

[0107] 비교예 1 의 중합 배치를 155℃ 에서 반복했다. 마찬가지로 결과로서 수득한 중합체는 거의 가교되지 않았다.

[0108] 실험 결과는 활성화된 음이온 중합에 대한 본 발명의 폴리에틸렌이민의 첨가가 비교적 높은 가교도를 가진 폴리아미드를 제공함을 보여준다.

[0109] 실시예 3:

[0110] 9.370 g 의 카프로락탐 및 0.031 g 의 폴리에틸렌이민을 140℃ 의 반응기에서 녹였다. 이후, 0.200 g 의 Brueggolen®C20 (카프로락탐 중 80% 카프로락탐-블로킹된 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, Brueggemann KG, Heilbronn) 활성화제를 고체로서 RT 에서 액체 용융물에 첨가했다. 혼합물을 140℃ 에서 15 분간 교반했다. 이어서, 0.400 g 의 Brueggolen®C10 (카프로락탐 중 18% 나트륨 카프로락탐, Brueggemann KG, Heilbronn) 촉매를 RT 에서 고체로서 액체 용융물에 첨가했다. 15 분에 걸쳐 내부 온도 진행을 측정하는데 열센서를 이용했다. 이후, 반응기를 물 (10℃) 로 냉각해 음이온 중합을 켜쳤다. 형성된 중합체 블렌드는 고도로 가교되었으며, 여겨된 겔-유형 분획량은 89% 였다.

[0111] 수득한 1 g 의 중합체를 실온에서 교반 하에 50 mL 의 헥사플루오로이소프로판올 (HFIP) 에 부었다. 10 시간 후, 겔-유형 구조물이 수득되었다. 여과 후, 중합체를 필터 상에서 회수하는 한편, 증발 후 여과액에 서는 중합체가 검출가능하지 않아, PA6 는 HFIP 불용성이며 가교되어 있음을 밝혀냈다. 수득된 폴리아미드의 팽윤도는 29 였다.

[0112] 실시예 4 및 5:

[0113] 각 경우 0.57% 및 0.94% 의 Lupasol WF 및, 각각 0.400 g 및 0.600 g 의 Brueggolen®C20 활성화제를 사용한 것을 제외하고, 실시예 3 을 반복했다.

[0114] 표 1

실시에	비교예 1	3	4	5
락탐 (중량%)	94	93.7	91.5	89.0
폴리에틸렌이민 (중량%)	—	0.31	0.57	0.94
C10 촉매 (중량%)	4	4	4	4
C20 활성화제 (중량%)	2	2	4	6
물질의 NH 및/또는 NH ₂ 기의 양(mmol)	—	0.523	0.962	1.586
물질의 NCO 기의 양 (mmol)	0.81	0.81	1.62	2.43
NCO/(NH 및/또는 NH ₂) 비율	—	1.55	1.68	1.53
NCO-(NH 및/또는 NH ₂) 차이 (mmol)	—	0.287	0.658	0.844
NCO 과량 (중량%)	2	0.71	1.52	2.08
Tmax (°C)	186.7	182.0	185.3	185.7
tmax (s)	78	96	76	78
η [mPa·s] 80°C	8.8	9.2	13.6	15.0
η [mPa·s] 100°C	4.9	5.1	6.8	8.2
η [mPa·s] 150°C	2.0	2.2	3.1	4.0
여겨된 겔-타입 분율 (%)	10	89	100	95
팽윤도 Q	0	29	14	4

[0115]

[0116] 실험 결과는 활성화된 음이온 중합에 대한 본 발명의 폴리에틸렌이민의 첨가가 비교적 높은 가교도를 가진 폴리 아미드를 제공함을 보여준다.

[0117] 유리섬유-강화 플레이트의 제조:

[0118] 유리섬유-강화 폴리아미드 성형품을 가열가능한 주형 캐리어 (mold carrier) 에서의 사출 성형 (RIM) 반응으로 제조했다. 그러한 목적으로, 다양한 구성요소들을 Michelstadt 에 소재하는 Tartler 사의 캐스팅기에서 다루었다. 캐스팅기는 각 20 리터 용량이며, 40-400 ccm/min 로 펌핑가능한 펌프가 각각 장착되어 있는 있는 3 개의 용기로 이루어져 있었다. RIM 기법에 따르면, 다양한 구성요소들을 6000 rpm 의 다이내믹 믹서 (혼합 온도: 122°C) 에서 1:1 의 비율로 혼합했다. 혼합물을 155°C 로 가열한 폐쇄형 주형에 주입하고, 8 겹의 Interglas 92125 섬유 (FK801 로 가호) 로 충전했다. 그러한 주형의 치수는 340×40×4 mm 였고, 용적은 360 cm³ 였다. 주형에서 10 분 반응 후, 즉시 제조된 몰딩을 떼어냈다. 결과를 표 2 에 제시한다. 하기 실시예들이 실험 과정을 상세히 제시한다.

[0119] 표 2

실시에	비교예 1	6	7
락탐 (중량%)	94	91.5	89
폴리에틸렌이민 (중량%)	—	0.5	1.0
C10 촉매 (중량%)	4	4	4
C20 활성화제 (중량%)	2	4	6
물질의 NH 및/또는 NH ₂ 기의 양 (mol)	—	0.844	1.687
물질의 NCO 기의 양 (mol)	0.81	1.62	2.43
NCO/(NH 및/또는 NH ₂) 비율	—	1.92	1.44
NCO-(NH 및/또는 NH ₂) 차이 (mol)	—	0.776	0.743
NCO 과량 (중량%)	2	1.92	1.83
여겨된 겔-타입 분율 (%)	29	83	91

[0120]

[0121] 비교예 6: 폴리아미드 성형품의 제조

[0122] 용기 A 의 조성:

[0123] 200 g 의 Brueggolen®C20 (2 중량%)

- [0124] 4780 g 의 카프로락탐 (47.8 중량%)
- [0125] 20 g 의 칼슘 스테아레이트 (0.2 중량%)
- [0126] 용기 B 의 조성:
- [0127] 400 g 의 Brueggolen®C10 (4 중량%)
- [0128] 4600 g 의 카프로락탐 (46 중량%)
- [0129] Brueggolen®C20 (카프로락탐 중의 80% 카프로락탐-블로킹된 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, Brueggemann KG, Heilbronn) 활성화제 및 Brueggolen®C10 (카프로락탐 중의 18% 나트륨 카프로락탐, Brueggemann KG, Heilbronn) 촉매를 고체로서 교반 하에 N₂ 하에 용기 A 및 B 중에 112℃ 에서 새로운 카프로락탐 용융물에 첨가했다. 용기 A 에는 추가적으로 0.2% 의 칼슘 스테아레이트를 내부 디몰딩제로 첨가했다. 이어서, 두 혼합물을 155℃ 로 가열한 폐쇄된 주형 캐리어에 1:1 의 비율로 주입하고, Interglas 92125 섬유 직물 (FK800 로 가호) 로 충전했다. 성형틀 내 155℃ 에서 10 분 후, 즉시 제조된 몰딩을 디몰딩 문제없이 떼어냈다. 수득한 플레이트는 매끈한 표면을 가졌으며, 탈색이 없었다.
- [0130] 실시예 7:
- [0131] 용기 A 의 조성:
- [0132] 400 g 의 Brueggolen®C20 (4 중량%)
- [0133] 4555 g 의 카프로락탐 (45.55 중량%)
- [0134] 20 g 의 칼슘 스테아레이트 (0.2 중량%)
- [0135] 25 g 의 Lupasol®WF (0.5 중량%)
- [0136] 용기 B 의 조성:
- [0137] 400 g 의 Brueggolen®C10 (4 중량%)
- [0138] 4600 g 의 카프로락탐 (46 중량%)
- [0139] 25 g 의 Lupasol®WF 를 N₂ 하에 140℃ 에서 5 분 이내에 교반 하에 용기 A 중의 4755 g 의 카프로락탐에 녹였다. 이어서, 400 g 의 Brueggolen®C20 (카프로락탐 중 80% 카프로락탐-블로킹된 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, Brueggemann KG, Heilbronn) 활성화제를 고체로서 20℃ 에서 첨가했다. 동시에, 400 g 의 Brueggolen®C10 (카프로락탐 중 18% 나트륨 카프로락탐, Brueggemann KG, Heilbronn) 촉매를 고체로서 20℃ 에서 용기 B 중의 4600 g 의 카프로락탐 용융물에 첨가했다. 이어서, 두 혼합물을 155℃ 로 가열한 폐쇄된 주형 캐리어에 1:1 의 비율로 주입하고, Interglas 92125 섬유 직물 (FK800 로 가호) 로 충전했다. 주형 내 150℃ 에서 10 분 후, 즉시 제조된 몰딩을 디몰딩 문제없이 떼어냈다. 수득한 플레이트는 매끈한 표면을 가졌으며, 탈색이 없었다. 형성된 중합체 매트릭스에는 높은 가교도가 있었고, 여겨된 겔-유형 분율은 83% 였다.
- [0140] 실시예 8:
- [0141] 용기 A 의 조성:
- [0142] 600 g 의 Brueggolen®C20 (6 중량%)
- [0143] 4330 g 의 카프로락탐 (43.30 중량%)
- [0144] 20 g 의 칼슘 스테아레이트 (0.2 중량%)
- [0145] 50 g 의 Lupasol®WF (1.0 중량%)
- [0146] 용기 B 의 조성:
- [0147] 400 g 의 Brueggolen®C10 (4 중량%)
- [0148] 4600 g 의 카프로락탐 (46 중량%)

- [0149] 1.0% 의 Lupasol®WF 및 6% 의 Brueggolen®C20 활성화제를 첨가한 점을 제외하고, 실시예 7 이 반복되었다.
- [0150] 실험 결과들은 활성화된 음이온 중합에 대한 본 발명의 폴리에틸렌이민의 첨가가 비교적 높은 수준의 가교를 지닌 폴리아미드를 제공함을 나타낸다. 오직 낮은 물 질량의 분획만이 여전히 가용성이다.