

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호 10-1999-0011767 (65) 공개번호 10-1999-0082927
(22) 출원일자 1999년04월03일 (43) 공개일자 1999년11월25일

(30) 우선권주장 98-91795 1998년04월03일 일본(JP)
98-91796 1998년04월03일 일본(JP)
99-39828 1999년02월18일 일본(JP)

(73) 특히권자 도레이 가부시끼가이샤
일본 103 도쿄도 쥬오구 니혼바시 무로마찌 2쪽에 1방 1고

오키타시계루
일본 467-0065 아이치켄 나고야시 미즈호 쿠마초조노쵸 2쵸메 19도레이 마
츠조노아파트 1-4

오니시고지
일본511-0103미에켄구와나군다도쵸도즈470-18

(74) 대리인 정진상
장용식
박종혁

심사관 : 김종섭

(54) 폴리아미드의 제조방법

요약

카프로락탐을 주성분으로 하는 중합용원료를 대기압하에서 중합하고, 미반응 카프로락탐함량이 25중량%이하, 올리고머함량이 0~1.8중량%인 중합생성물을 제조하는 제1공정, 및 이 제1공정에서 얻어진 중합생성물을 하기 수학식 1의 온도 T와 동시에 감압하에 가열처리하고 미반응 카프로락탐및 올리고머를 제거하는 제2공정에 따라, 미반응 카프로락탐함량 0~0.5중량%, 올리고머함량 0~1.25중량%, 0.01g/ml의 황산용액의 25°C에서의 상대점도가 2.2~8.0인 폴리아미드를 제조한다.

수학식 1

폴리아미드의 유리전이온도 < T < 폴리아미드의 융점 + 150°C

색인어

폴리아미드, 카프로락탐, 올리고머, 디카르복실산/디아민염.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 카프로락탐을 주성분으로하는 중합용원료로 폴리아미드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 자세하게는, 카프로락탐을 주성분으로 하는 중합용 원료로 제조되는 폴리아미드에 대하여 미반응 카프로락탐 함량과 올리고머 함량 모두가 만족할 만큼 감소된 폴리아미드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

카프로락탐을 주성분으로 하는 중합용원료로부터 제조된 폴리아미드는 그 우수한 성질을 활용하여 의류용섬유 및 산업용섬유로 이용되고, 자동차분야, 전기 및 전자분야등 그 밖의 여러 분야에서 사출성형품으로서와 본질적으로 식품포장 분야에서 필수적인 압출필름과 연신필름으로서 널리 이용된다.

카프로락탐을 주성분으로 하는 중합원료로부터 제조된 폴리아미드는 통상 카프로락탐을 소량의 수분 존재하에 가열함으로써 제조된다. 제조공정은 비교적 간단하며, 공업전반에서 넓게 사용된다. "폴리아미드 수지 핸드북" (edited by Osamu Fukumoto, published by Nikkan Kogyo Shinbun-sha in 1998) 63에서 65쪽에 기재되어 있는 일반적인 카프로락탐 중합방법을 이하 요약한다.

카프로락탐은 멜터에서 용융하고, 아세트산등의 중합도조절제를 첨가한다. 출발원료를 약 260°C에서 가열된 대기압중합탑에 공급하고, 약 10시간동안 그 곳에서 유지시킨다. 얻어진 폴리아미드는 탑 하부으로부터 가닥형태로 물로 배출되고, 그 가닥은 펠릿화된다. 얻어진 폴리아미드(나일론 6) 펠릿중에는 중합평형에서 생성된 다량의 카프로락탐 모노머와 올리고머를 포함한다. 그러므로, 이들은 열수추출탑속으로 이동되며, 탑 하부로부터 이송된 열수와 펠릿이 역류접촉하여 모노머등이 추출제거된 후 탑 하부로부터 펠릿이 배출된다. 추출된 펠릿은 다량의 수분을 포함하며, 따라서 약 100°C에서 진공 또는 불활성 기체분위기에서 건조된다.

이렇듯, 카프로락탐의 중합는 매우 간단하지만 중합생성물로부터 미반응 카프로락탐과 올리고머를 제거하기 위해서는 반드시 열수추출공정과 후속 건조 공정이 필요하고, 그러한 두 후처리공정의 가격은 높다. 그러므로 두 공정을 생략한 방법을 개발하여야 한다.

이러한 상황하에서, 중합 후에 폴리아미드를 용융상태 그대로 고온도, 고진공하에서 처리함으로써 중합생성물로부터 미반응 카프로락탐과 올리고머를 제거하는 방법과, 중합동안 형성된 미반응 카프로락탐과 올리고머의 양을 감소시키는 방법이 제안되었다.

예를 들어, 미국 특허 3,558,567에서는, 프리폴리머를 중합한 후, 플러셔 또는 피니셔에서 용융감압하에 미반응 카프로락탐과 올리고머를 제거하는 방법이 제안되었다.

미국 특허 3,741,939에서는, 고암하에 중합함으로써 중합 후의 폴리아미드 중에 함유된 미반응 카프로락탐과 올리고머의 양을 감소시키는 방법이 제안되었다.

일본 특허 50-26594에는, 중합온도를 낮추어서 올리고머 생성양을 감소시키는 방법이 제안되었다.

미국 특허 3,558,567에 개시된 제조방법은, 수분함유량 0.2 ~ 1.5 %의 카프로락탐을 225 ~ 280°C 온도로 약 한시간 동안 반응을 45%미만으로 반응시킨 후, 250 ~ 300°C 온도로 가압하에 가열하고, 평형농도의 카프로락탐 함량과 2중량% 미만의 올리고머함량을 포함하는 반응생성물을 수득하는 것이다. 이 미국특허의 실시예 1에서는, 제조한 반응 생성물중 미반응 락탐과 올리고머의 함량이 각각 12%, 1.9%이고, 그 반응생성물을 플러셔에서 50mmHg에서 10분간 처리한 후, 1축 피니셔에서 280°C, 5mmHg에서 120분간 처리함으로써 미반응 카프로락탐함량과 올리고머 함량이 각각 0.1%미만 및 1.7%인 폴리아미드를 수득한다. 거기에, 실시예 1에서와 같은 공정으로 조건을 달리한 실시예 2 및 실시예 3에서는 올리

고며 함량 1.3%의 폴리아미드를 수득한다. 이러한 플러셔와 피니셔를 사용함으로써 종래 필수적인 추출공정 및 건조공정을 생략하는 것이 가능하지만 방법의 공정자체가 복잡하고 더욱이, 이 방법에 의해 달성된 올리고머의 함량은 아직 만족스럽지 못하다.

상기 미국 특허 3,741,939에 개시된 제조방법은, 카프로락탐을 2000기압 이상의 고압하, 120 ~ 320°C 온도에서 가열하는 것으로 이루어지나, 중합 후의 폴리아미드중에는 추출제거성분이 최저함량 2.4%를 포함하고 있어 추출공정의 생략은 실용상 곤란하다. 더욱이, 이 방법에서 초고압과정을 위한 설치비용과 설치유지비용이 매우 높고, 위험성이 높기 때문에 실용화하는 데는 곤란하다.

일본 특허 50-26594에 개시된 방법은 함수량 0.5중량% 이하의 카프로락탐을 수득된 폴리아미드의 "융점" ~ "융점 + 20°C" 온도 범위에서 중합함으로써 환상 올리고머의 함량이 감소된 폴리아미드를 제조하는 방법이다. 이 방법에 의해 얻어진 환상 올리고머의 최소함량은 0.9중량%이나 이 경우 미반응 카프로락탐 함량은 15.76%로 높으며 폴리머의 수율이 낮다는 문제에 부딪힌다. 더욱이, 환상 올리고머외에 선형 올리고머를 0.45중량%를 포함하고 있어 결과적으로 폴리머의 총 올리고머의 함량은 1.35중량%이고, 추출공정의 생략은 실용상 곤란하다.

상기와 같이, 카프로락탐을 주성분으로 하는 중합원료로 폴리아미드를 제조하는 방법에 있어, 열수추출공정 없이 미반응 카프로락탐 함량과 올리고머함량이 모두 낮은 고품질의 폴리아미드를 고수율로 제조할수 있는 실용화가능한 방법은 아직 알려져 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 미반응 카프로락탐과 올리고머의 열수추출제거공정을 생략 할 수 있고, 생산효율이 높고 에너지 비용이 낮으며, 미반응 카프로락탐과 올리고머의 함량이 모두 낮은 폴리아미드를 제조하는 방법을 제공하는 것을 주목적으로 한다.

또한, 본 발명의 목적은 카프로락탐을 주성분으로 하는 중합용원료를 대기압하에 중합하고, 미반응 카프로락탐 함량이 25중량%이하, 올리고머 함량이 0 ~ 1.8중량%인 중합생성물을 제조하는 제1공정, 및 그 제1공정에서 얻어진 중합생성물을 하기 수학식 1의 온도 T에서와 감압하에 가열처리하고 미반응 카프로락탐및 올리고머를 제거하는 제2공정으로 이루어지는, 미반응 카프로락탐 함량이 0 ~ 0.5중량%, 올리고머 함량이 0~1.25중량%이고, 25°C에서 0.01g/ml 황산용액에서의 상대점도가 2.2~8.0인 폴리아미드의 제조방법을 제공하는 것이다.

(수학식 1)

폴리아미드의 유리전이온도 <T<폴리아미드의 융점 + 150°C

여기서 폴리아미드의 유리전이점과 융점은 얻어진 폴리아미드를 용융한 후에 급속냉각한 샘플을 이용하여 시차주사형 열량계(DSC)에서 가열속도 20°C/분으로 측정하고, 비열의 변곡점의 온도, 결정융해에 기초한 흡열피크의 피크톱온도로서 구해졌다.

상기 제1공정에서 중합시간의 70% 이상의 기간동안, 중합 온도는 얻어진 폴리아미드의 융점 이하인 것이 바람직하고, 중합온도의 최고치가 얻어진 폴리아미드의 융점 이하인 것이 또한 바람직하다.

상기 제1공정에서 촉매로 하는 디카르복실산/디아민 염을 전원료의 10mol% 이하의 양으로 사용하는 것이 바람직하고, 또한 그 염은 지방족 및/또는 방향족 디카르복실산과 지방족 디아민으로부터 유도된 염을 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 그 염을 구성하는 디카르복실산은 아디프산으로 하고, 및/또는, 염을 구성하는 디아민은 헥사메틸렌디아민으로 한다. 보다 바람직하게는, 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 염으로 한다.

제2공정에서 가열처리는 폴리아미드의 융점 이상의 온도에서 감압하에 교반하면서 가열처리하는 용융감압처리로 하거나, 또는 폴리아미드의 융점 미만의 온도로 감압하에 교반하면서 가열처리하는 고상감압처리로 하는 것이 바람직하다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 바람직한 구체예를 이하에 설명한다.

본 발명의 제조방법에서 사용하는 폴리아미드 중합원료는 그 주성분이 카프로락탐이고, 다른 락탐, 아미노카르복실산, 디카르복실산/디아민 염으로부터 선택된 한가지 또는 그 이상을 20mol%를 초과하지 않는 범위에서 혼합하여 이용해도 무관하다. 카프로락탐 이외의 락탐의 예로는 발레로락탐, 에난토락탐, 카프릴락탐, 운데카락탐, 라우로락탐 등을 포함한다. 그중에, 선호되는 것은 운데카락탐과 라우로락탐이다.

아미노카르복실산의 구체적인 예로는 6-아미노카프로산, 7-아미노헵탄산, 8-아미노옥탄산, 9-아미노노난산, 10-아미노데칸산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산 등을 포함한다. 그중에 선호되는 것은 6-아미노카프로산, 11-아미노운데칸산 및 12-아미노도데칸산, 그리고 특히 선호되는 것은 6-아미노카프로산이다.

디카르복실산/디아민 염용 디카르복실산의 구체예로는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 노난디카르복실산, 테칸디카르복실산, 브라실산, 도디칸디카르복실산, 트리데칸디카르복실산, 헥사테칸디카르복실산과 같은 지방족 디카르복실산; 시클로헥산디카르복실산과 같은 지환족 디카르복실산; 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌 디카르복실산과 같은 방향족 디카르복실산 등을 포함한다. 선호되는 것은 아디프산, 세바스산, 테칸디카르복실산, 테레프탈산 및 이소프탈산, 그리고 특히 선호되는 것은 아디프산이다. 이를 디카르복실산의 두가지 또는 그 이상을 혼용할 수도 있다.

디카르복실산/디아민 염을 위한 디아민의 구체예로는 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 2-메틸-1,5-디아미노펜탄(MDP), 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난, 1,10-디아미노데칸, 1,11-디아미노운데칸, 1,12-디아미노도데칸, 1,13-디아미노트리데칸, 1,14-디아미노테트라데칸, 1,15-디아미노펜타데칸, 1,16-디아미노헥사데칸, 1,17-디아미노헵타데칸, 1,18-디아미노옥타데칸, 1,19-디아미노노나데칸, 1,20-디아미노에이코산과 같은 지방족 디아민; 시클로헥산디아민, 비스-(4-아미노헥실)메탄과 같은 지환족 디아민; m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민과 같은 방향족 디아민 등을 포함한다. 특히 선호되는 것은 지방족 디아민, 그리고 보다 선호되는 것은 헥사메틸렌디아민이다. 이를 디아민의 두가지 또는 그 이상을 혼용할 수도 있다.

이하에서 언급될 내용처럼, 아미노카르복실산과 디카르복실산/디아민의 염은 중합 공정에서 단량체에 첨가되면, 촉매 및 올리고머 생성 억제제로서 기능한다. 그러므로, 상기 기재된 것과 같은 디카르복실산/디아민 염 또는 아미노카르복실산의 어느것, 또는 그것들의 혼합물을 중합시스템에 첨가하는 것이 선호된다. 특히 선호되는 것은 디카르복실산/디아민의 염이다. 무엇보다도, 지방족 및/또는 방향성 디카르복실산과 지방족 디아민으로부터 유도된 염이 선호된다. 아디프산 및 지방족 디아민, 또는 디카르복실산 및 헥사메틸렌디아민으로부터 유도된 염이 보다 선호되며; 아디프산과 헥사메티렌디아민으로부터 유도된 염이 더욱 더 선호된다. 첨가량은 원료총량의 20 mol%이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10mol%이하이다.

본 발명에서 폴리아미드 중합용 반응장치는 그것이 중합 조건에 적합하다면 특별히 제한되지는 않는다. 예를들어, 보통의 스테인레스 강 오토클레이브가 일반적으로 사용된다.

제1공정에서, 단량체는 대기압하에 미반응 카프로락탐과 올리고머의 함량 모두가 이상적으로 조절되는 중합생성물(폴리아미드)로 중합된다. 미반응 카프로락탐 함량은 25중량%이하, 바람직하게는 20중량%이하, 더욱 바람직하게는 15중량%이하, 보다 더 바람직하게는 10중량%이하로 한다. 미반응 카프로락탐은 중합생성물을 용융상태 또는 고상에서 감압하에 가열하는 제2공정에서 제거될수 있으나, 제2공정에서 25중량%를 초과하는 정도의 다량의 미반응 카프로락탐이 존재하면, 제2공정에서도 만족할만큼 제거하는 것이 곤란하다. 따라서 최종생성물 폴리아미드의 품질이 불량한 결과를 가져온다. 한편으로는, 제1공정에서 중합생성물의 올리고머 함량은 0~1.8중량%, 바람직하게는 0~1.5중량%, 보다 더 바람직하게는 0~1.3중량%이다. 올리고머는 카프로락탐보다 휘발성이 낮은 이유로, 제2공정에서 중합생성물을 용융상태 또는 고상에서 감압하에 가열할 때 올리고머 제거율은 카프로락탐 제거율보다 훨씬 낮다. 그러므로, 최종생성물의 품질을 위해서는 제1공정에서 제조되는 중합생성물의 올리고머 함량이 최대한 상기 언급된 수준까지 조절되는 것이 필요하다.

제1공정에서 중합조건은, 대기압중합에 의해 제조된 폴리아미드(중합생성물)의 미반응 카프로락탐과 올리고머 함량이 상기 언급된 수준까지 조절 된다면 특별히 제한되지 않는다. 예를들면, 다음의 중합조건이 여기서 사용될 수 있다.

제1공정에서 제조된 중합생성물의 미반응 카프로락탐과 올리고머 함량은 주로 중합온도와 중합시간에 따라 결정된다. 예를들어, 미반응 카프로락탐 함량은 저온에서 장시간에 걸쳐 중합을 행하거나, 또는 고온에서 단시간 중합을 행한경우 감소될수 있다. 그러나, 그러한 중합조건을 이용하여도 중합평형에 도달한 미반응 카프로락탐의 양은 중합시간이 보다 연장될지라도 감소될수 없다.

한편으로는, 제1공정에서 제조된 폴리아미드의 올리고머 함량은 제1공정을 낮은 중합온도에서 장시간동안 중합을 행한경 우 많은 양 증가하지 않는다. 그러나, 높은 중합온도에서 단시간동안 행한경우 비교적 다량이 생성된다. 단, 어떠한 중합조건에서도, 제1공정의 중합생성물 중 올리고머의 양은 중합시간과 함께 점차 증가한다.

일반적으로, 낮은 중합온도에서는, 원하는 중합도를 얻기 위해서 중합 시간은 연장되어야 한다. 그러한 상황하에, 아미노 카르복실산 및/또는 디카르복실산/디아민 염을 중합할 카프로락탐에 첨가하는 것은 첨가된 성분이 중합속도를 가속할수 있는 활성화제 역할을 한다는 점에서 유리하고, 중합온도를 낮추어도 중합시간이 길어지지 않는 이점이 있다. 게다가, 아미노카르복실산 또는 디카르복실산/디아민 염과 같은 첨가성분은 또한 올리고머 생산 억제제로서도 작용한다. 그러므로, 아미노카르복실산 또는 디카르복실산/디아민 염과 같은 첨가성분을 중합시스템에 첨가하면, 생산되는 올리고머의 양을 감소시킨다는 점에서 더욱 유리하다. 이러한 효과는 디카르복실산/디아민 염이 첨가성분으로 이용된 경우 현저하고, 이는 중합 온도가 낮을경우에도 현저하다.

사용되는 아미노카르복실산 또는 디카르복실산/디아민 염의 양은 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 카프로락탐의 중합에서 형성되는 것과 다른 반복단위를 형성하는 아미노카르복실산 또는 디카르복실산/디아민 염의 경우, 너무 다량을 사용하면 제조되는 폴리아미드의 융점과 기계물성까지 변화한다. 그러므로, 첨가량은 생성물의 목적하는 물성을 고려하여 결정되어야 한다.

제1공정에서 중합 온도는 특별히 제한되지 않는다. 그러나 최종생성물의 품질을 고려한다면, 보다 낮은 중합 온도가 바람직하다. 상기 언급된 것처럼, 카프로락탐은 통상 용융중합에서 실시된다. 통상의 용융중합에서, 중합온도는 생성되는 폴리아미드가 중합공정에서 고형화되지 않기위해 최종생성물의 융점(일반적으로, 224°C) 보다 높다. 통상은, 중합온도는 240과 270°C 사이 온도에 든다. 그러나, 본 연구를 통하여, 본 발명자들은 카프로락탐이 최종적으로 수득한 폴리아미드의 융점(일반적으로, 224°C)보다 낮은 온도, 즉 중합시스템이 "과냉각" 상태에서 장시간 용융중합될때도 최종생성물 폴리아미드가 고형화되지 않고, 통상의 용융중합과 같이 폴리아미드로 중합된다는 것을 알아냈다.

그러므로, 제1공정에서는, 저온에서 점차 온도를 올려, 최고온도 235°C 이하로 하고 생성물의 융점 이하 "과냉각" 상태에서 중합시간이 전중합시간의 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상이 되도록 중합하는 것이 선호된다. 더욱 바람직하게는, 중합을 위한 최고온도를 융점(통상, 224°C)이하로 하고, 전중합시간을 "과냉각" 상태로 하는 것이 한층 더 바람직하다.

본 발명에서, 제1공정의 중합 후, 용융상태 또는 고체상태에서 감압하여 미반응 카프로락탐과 올리고머를 제거하는 제2공정을 행한다. 그 가열온도는 최종생성물의 유리전이온도보다 높고, 동시에 폴리아미드의 성질을 열화시키지 않고 제품가치를 잃지않는 범위로 설정해야하며, 통상 다음 수학식 1에서 규정된 온도 T에서 행해진다.

(수학식 1)

$$\text{폴리아미드의 유리전이온도} < T < \text{폴리아미드의 융점} + 150^{\circ}\text{C}$$

여기서 유리전이온도와 융점은 얻어진 폴리아미드를 용융한 후에 급속냉각한 샘플을 이용하여 시차주사형열량계(DSC)에서 가열속도 20°C/분으로 측정하고, 유리전이온도는 비열의 변곡점으로 구하고, 융점은 결정용융에 기초한 흡열피크의 피크톱온도로 구한다.

제2공정에서 중합생성물의 가열온도는 80 ~ 370°C, 바람직하게는 100 ~ 350°C 더욱 바람직하게는 120 ~ 320°C, 보다 더 바람직하게는 150 ~ 300°C 이다.

또한, 가열공정에서 압력은 통상 0.01 ~ 700mmHg, 바람직하게는 0.05 ~ 600 mmHg, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 500mmHg, 보다 더 바람직하게는 0.2 ~ 400mmHg 이다. 폴리아미드는 산소존재하에서 가열하면 탈색, 열화되기 쉽고, 가열분위기중 산소농도는 500ppm 이하로 하고, 바람직하게는 100ppm 이하로 한다.

미반응 카프로락탐과 올리고머를 제거하기 위한 장치를 갖춘 가열장치는 특별히 제한은 없으나, 용융상태에서 행하는 경우, 통상 배기장치가 있는, 2-축 압출기, JP-A 8-259699, 8-283417, 3-275102 및 3-60701등에서 기재된 것과 같은 교반식박막증발기등이 사용가능하고, 또한 고체상태에서 행하는 경우, 통상의 고상중합반응장치등을 사용할수 있다.

최종 폴리아미드의 상대 점도는 25°C, 0.01g/ml 술폰산 용액에서 2.2 ~ 8.0 이고, 바람직하게는 2.2 ~ 7.0 이고, 더욱 바람직하게는 2.2 ~ 6.5이고, 보다 더 바람직하게는 2.2 ~ 6.0 이다. 상대 점도(nr)가 2.2 미만이면, 폴리아미드는 의도한 기계물성을 나타내기 어렵고, 반대로 8.0 을 넘게 되면, 폴리아미드의 용융점도가 높게되어, 성형이 어렵다.

본 발명의 제조방법에서, 필요에 따라, 카르복실산 화합물 또는 아민 화합물에서 폴리아미드 말단기를 봉쇄할수 있다. 모노카르복실산 및/또는 모노아민을 말단봉쇄를 위해 사용하는 경우, 폴리아미드의 말단기농도는 말단봉쇄하지않은 폴리아미드의 말단기농도보다 저하된다. 한편으로는 디카르복실산 또는 디아민을 말단봉쇄를 위해 사용하는 경우, 전체 말단기농도는 변하지않으나, 아미노말단기와 카르복실말단기의 농도비는 변화한다.

그러한 카르복실산 화합물의 구체예로는, 아세트산, 프로파온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 운데칸산, 라우르산, 트리데칸산, 미리스트산, 미리스톨레산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀산, 아라킨산과 같은 지방족 모노카르복실산; 시클로헥산카르복실산, 메틸시클로헥산카르복실산과 같은 지환족 모노카르복실산; 벤조산, 툴루산, 에틸벤조산, 페닐아세트산과 같은 방향족 모노카르복시산; 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멘산, 수베르산, 아젤라산, 세마스산, 노난디카르복실산, 데칸디카르복실산, 브라실산, 도데칸디카르복실산, 트리데칸디카르복실산, 헥사데칸디카르복실산과 같은 지방족 디카르복실산; 시클로헥산 디카르복실산과 같은 지환족 디카르복실산; 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌 디카르복실산과 같은 방향족 디카르복실산 등을 포함한다.

아민 화합물의 구체예로는 부틸아민, 펜틸아민, 헥틸아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 메실아민, 운데실아민, 도데실아민, 트리데실아민, 테트라데실아민, 웨타데실아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, 노나데실아민, 에이코실아민과 같은 지방적 모노아민; 시클로헥실아민, 메틸시클로헥실아민과 같은 지환족 모노아민; 벤질아민, β-페닐에틸아민과 같은 방향족 모노아민; 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난, 1,10-디아미노데칸, 1,11-디아미노운데칸, 1,12-디아미노도데칸, 1,13-디아미노트리데칸, 1,14-디아미노테트라데칸, 1,15-디아미노펜타데칸, 1,16-디아미노헥사데칸, 1,17-디아미노헵타데칸, 1,18-디아미노옥타데칸, 1,19-디아미노노나데칸, 1,20-디아미노에이코산과 같은 지방족 디아민; 시클로헥산디아민, 비스-(4-아미노헥실)메탄과 같은 지환족 디아민; 크릴렌디아민과 같은 방향족 디아민 등을 포함한다.

본 발명의 제조방법에 따라 얻어진 폴리아미드의 말단기농도는 특별히 제한되지 않으나, 섬유용도로 염색성이 높아야 할 경우, 또는 중합체 고용체용의 기재수지로 폴리아미드가 사용되는 경우등에서는 폴리아미드내의 말단 아미노기의 농도가 보다 높은 편이 바람직하다. 또한, 장기 에이징 조건하에서의 착색 또는 겔화를 억제해야 할 경우 반대로, 말단 아미노기의 농도가 보다 낮은 편이 바람직하다. 폴리아미드의 재용용시 락탐의 재생 및 올리고머의 생성에 의한 용융방사시의 사절단, 연속사출성형시 몰드내 부착, 필름으로 연속압출되는 경우 다이마크 발생을 억제해야 할 경우에는 말단 카르복실기와 말단 아미노기의 농도를 둘다 낮게 하는 편이 바람직하다. 사용하는 용도에 따라서 말단기 농도를 적당히 조절하면 되지만, 말단 아미노기 농도, 말단 카르복실기 농도 모두 바람직하게는 $1.0 \times 10^{-5} \sim 15.0 \times 10^{-5}$ eq/g, 더욱 바람직하게는 $2.0 \times 10^{-5} \sim 12.0 \times 10^{-5}$ eq/g, 보다 더 바람직하게는 $3.0 \times 10^{-5} \sim 11.0 \times 10^{-5}$ eq/g 이다.

또한, 말단봉쇄제의 첨가방법으로서는 중합초기에서 카프로락탐 및 그외의 중합용 원료와 동시에 주입하는 방법, 중합도 중 첨가하는 방법, 용융상태의 폴리아미드로부터 미반응 카프로락탐 및 올리고머를 제거하는 공정에서 첨가하는 방법등이 사용된다. 말단봉쇄제는 그대로 첨가할수도 있고, 또는 소량의 용매에 용해시킨후 첨가할 수도 있다.

본 발명의 제조방법에 있어서, 최종 폴리아미드의 용도에 따라, 첨가제를 임의의 시점에서 첨가할 수 있다. 예를 들어, 산화방지제, 내열안정제(힌더드페놀, 히드로퀴논, 아인산염, 및 그들의 치환유도체, 구리할로겐화합물, 요오드 화합물등), 내후제(레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸, 벤조페논, 힌더드 아민등), 몰드방출제 및 윤활제(지방족알콜, 지방족아미드, 지방족비스아미드, 비스우레아, 폴리에틸렌왁스 등), 안료(황화카드뮴, 프탈로시아닌, 카본블랙등), 염료(니그로신, 아닐린 블랙등), 결정핵제(활석, 실리카, 카올린, 점토등), 가소제(옥틸 p-히드록시벤조에이트, N-부틸벤젠술폰아미드등), 대전방지제(알킬슬레이트-형 아니온계 대전방지제, 4급암모늄염-형 카티온계 대전방지제, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트와 같은 비이온계 대전방지제, 베타인-형 양쪽성 대전방지제등), 난연제(멜라민 시아누레이트; 수산화마그네슘, 수산화알루미늄등과 같은 수산화물; 폴리인산암모늄; 브롬화 폴리스티렌, 브롬화 폴리페닐렌옥시드, 브롬화 폴리카보네이트, 브롬화 에폭시 수지; 이러한 브롬함유 난연제와 산화안티몬의 조합물등), 충전제(입상, 섬유상, 침상 및 판상의 황산바륨, 황산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화안티몬, 산화티타늄, 산화알루미늄, 산화아연, 산화철, 황화아연, 아연납, 니켈, 알루미늄, 구리, 철, 스테인레스스틸, 유리섬유, 탄소섬유, 아라미드섬유등), 및 다른 중합체(다른 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌 솔피드, 액정중합체, 폴리솔忿, 폴리에테르솔忿, ABS수지, SAN수지, 폴리스티렌등)을 포함한다.

본 발명의 제조방법에 의해 얻어진 폴리아미드는, 종래의 카프로락탐계 폴리아미드와 같이, 통상의 성형방법에 따라 성형품으로 주조하는것이 가능하다. 여기에서 언급한 성형품은, 사출성형 등의 협의성형법뿐만아니라, 섬유, 필름 등을 포함한다.

실시예

이하의 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 이들 실시예와 비교예에서 샘플은 하기한 방법대로 분석되고 측정되었다.

(1) 카프로락탐 함량

폴리아미드를 메탄올로 속슬레 추출처리하고, 추출액중 포함된 카프로락탐을 기체 크로마토그래피에 의해 내부표준법을 이용하여 정량한다. 측정의 조건을 하기한다.

기체 크로마토그래피: 시마즈 GC-17A

컬럼: J & W Scientific 사제 모세관 컬럼, DB-1

주입기 온도: 250°C

검출기 온도: 250°C

컬럼 온도: 150 ~ 210°C(가열속도, 5°C/분)

내부 표준: 나프탈렌

(2) 올리고머 함량

폴리아미드를 메탄올로 속슬레 추출처리하고, 추출액중 포함된 카프로락탐을 상기의 방법대로 정량한 후, 증발기에서 증발시키고 하룻밤 진공에서 건조시킨다. 얻어진 잔사량을 올리고머의 함량으로 한다.

(3) 카르복실 말단기 농도([COOH])

폴리아미드 0.5 ~ 2.0 g 를 정확히 칭량하고, 벤질 알콜 20ml에서 195°C 온도로 용해시킨다. 이 용액에서 지시약인 페놀프탈레이인을 첨가하고, 0.02N 수산화칼륨 에탄올용액으로 적정한다.

(4) 아미노 말단기 농도([NH₂])

폴리아미드 0.5 ~ 2.0 g 을 정확히 칭량하고, 실온에서 페놀/에탄올 혼합용액 (비율: 84/16 중량%) 25ml에 용해시킨다. 이 용액에 지시약인 티몰블루를 첨가하고, 0.02N 염산으로 적정한다.

(5) 유리전이온도 및 용점

용융시킨 후 금속냉각시킨 폴리아미드 약 7mg을 정확히 칭량하여, Perkin-Elmer사제 DSC-7을 사용하여 20°C/분의 가열속도로 유리전이온도와 용점을 특정한다.

(6) 인장특성

인장강도 및 파단신도는 ASTM D638에 따라서 측정된다.

(7) 아이조드 충격치

ASTM D256에 따라서 측정된다.

(8) 흠 특성

ASTM D790에 따라서 측정된다.

(9) 연속사출성형시 몰드부착(연속성형성)

3.5-온스사출성형기를 사용하여, 두께3mm, 길이 120mm, 폭20mm의 시편을 수지온도 258°C, 몰드온도 81°C에서 연속사출성형한다. 성형품표면을 눈으로 관찰하고, 표면흐림이 현저하게 되었을때 쇼트의 수를 기록한다.

(10) 필름 압출성형시 다이마크(연속막 형성성)

45mm \varnothing 압출기, 80mm \varnothing 다이를 사용하여 수지온도 258°C로 60μ두께의 인플레이션 필름을 연속형성한다. 필름표면을 눈으로 관찰하고, 다이마크가 발생하기 시작한 시간을 기록한다.

(11) 색조

펠릿의 색조를 눈으로 관찰한다.

이하의 실시예와 비교예에서 중합에 사용한 출발원료는 다음과 같다.

ϵ -카프로락탐: 도쿄 가세이 고교 가부시키가이샤제의 특급 ϵ -카프로락탐을 용융시키고, 분자체로 건조시킨것을 사용한다.

라우로락탐: 도쿄 가세이 고교 가부시키가이샤제의 특급 라우로락탐을 용융시키고 분자체로 건조시킨것을 사용한다.

6-아미노헥산산: 도쿄 가세이 고교 가부시키가이샤제의 특급 6-아미노헥사노산을 그대로 사용한다.

12-아미노데칸산: 도쿄 가세이 고교 가부시키가이샤제의 1등급 12-아미노도데칸산을 그대로 사용한다.

헥사메틸렌디아민/아디프산염(AH염): BASF사제의 헥사메틸렌디아민/아디프산염을 그대로 사용한다.

벤조산(PhCOOH): 도쿄 가세이 고교 가부시키가이샤제의 특급 벤조산을 말단봉쇄제로 사용한다.

[실시예1]

3L의 스테인레스강 오토클레이브에 ϵ -카프로락탐 1000g, 물20g을 주입하고 질소로 씻어낸 후 밀폐하고 표 1의 조건(제1공정)에 따라 폴리아미드를 제조하였다. 제1공정에서 제조한 폴리아미드의 각종분석치는 표1의 상단에 보여진다. 이렇게 제조한 폴리아미드를 미반응 카프로락탐과 올리고머를 제거하기 위한 장치에 투입하고, 용융상태에서 감압하에 가열시킨다.(제2공정) 제2공정의 반응조건 및 최종제품의 분석치는 표1의 하단에 보여진다.

제2공정의 미반응 카프로락탐 및 올리고머 제거에는 다음의 장치, 조건(A)을 사용하였다.

(A) 30mm \varnothing 배기 장치된 이축압출기(L/D =45.5; 두 축은 흄이 깊고 및 동방향 회전한다; 배럴 온도는 공급기쪽으로부터 순차 160°C/240°C/250°C/260°C/260°C/260°C/260°C/250°C/250°C로 정해졌고, 제 2,4,6 지역에서 감압탈기 5mmHg, 회전수 80rpm이다).

[실시예 2 ~16]

표 1~3에 나타낸 원료조성, 중합조건으로 제1공정의 중합을 행하고, 다시 표 1~3에 나타낸 조건으로 제2공정의 가열처리를 행하는 것 이외는 실시예1과 같이 폴리아미드를 제조했다. 제1공정에서 제조한 폴리아미드의 각종분석치와 최종적으로 제조한 폴리아미드의 분석치는 표 1~3에 보여진다.

미반응 카프로락탐 및 올리고머의 제거에는 상기 (A)의 장치, 조건, 또는 다음의 장치, 조건(B)을 사용한다.

(B) 내직경 150mm ϕ , 높이450mm의 원통과 이 원통내벽과 2mm의 클리어런스를 유지하면서 회전하는 경사진 다단회전날개로 이루어진 수직한, 교반식박막증발기(수직방향에 대한 각 교반날개의 경사각 45°, 온도 250°C, 1mmHg로 감압, 회전수 800rpm이다).

[비교예 1,2]

표4에 보여지는 조건하에 초기원료를 중합하는 것 외에는 실시예 1의 제1공정과 같이 반복하였다. 실시예 1과 같은 조건으로 제2공정의 가열처리를 행하여 폴리아미드를 제조하였다. 제1공정에서 제조한 폴리아미드의 각종분석치와 최종적으로 제조한 폴리아미드의 분석치를 표4에 나타낸다.

[참고예 1,2]

표4에 보여지는 조건하에 출발원료를 중합하는 것 외에는 실시예 1의 제1공정과 같이 반복하였다. 제조한 폴리아미드를 100°C의 물로 20시간 추출한후, 80°C에서 하룻밤 진공건조하였다. 제1공정에서 제조한 폴리아미드의 각종분석치와 최종적으로 제조한 폴리아미드의 분석치를 표4에 공시한다.

[표 1]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6
중합	원료						
	ε-카프로락탐 (mol%)	100	98	98	98	98	98
	6-아미노헥산산 (mol%)	—	2	—	—	1	—
	12-아미노도데칸산 (mol%)	—	—	2	—	—	1
	AH염 (mol%)	—	—	—	2	1	1
	PhCOOH말단봉쇄제 (mol%)	—	—	—	—	—	—
	중합온도(최대) (°C)	240	245	240	245	240	245
	중합시간 (h)	33	12	13	12	13	12
	융점미만온도에서의 중합시간의 비율 (%)	75	90	90	90	90	90
	n r	2.53	2.54	2.52	2.51	2.51	2.55
락탐·올리고머	유리전이온도 (°C)	48	48	47	47	47	47
	[NH ₂] (10 ⁻⁵ mol/g)	5.95	5.90	5.98	6.03	6.00	5.88
	[COOH] (10 ⁻⁵ mol/g)	5.94	5.88	5.96	6.01	5.99	5.86
	카프로락탐 함량 (wt%)	8.75	8.90	8.88	8.72	8.80	8.87
	올리고머 함량 (wt%)	1.78	1.65	1.64	1.52	1.57	1.56
	락탐 · 올리고머 제거방법	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
	n r	2.77	2.77	2.75	2.76	2.74	2.78
고무제거	융점 (°C)	224	224	222	223	223	223
	[NH ₂] (mol/g)	5.12	5.08	5.19	5.16	5.22	5.09
	[COOH] (mol/g)	5.09	5.10	5.16	5.13	5.18	5.07
	카프로락탐 함량 (wt%)	0.10	0.08	0.07	0.09	0.09	0.08
	올리고머 함량 (wt%)	1.24	1.17	1.18	1.07	1.13	1.13
	인장강도 (MPa)	76	75	74	74	74	73
	인장파단 신도 (%)	203	208	218	219	217	216
		굽힘 탄성율 (GPa)	2.56	2.57	2.55	2.55	2.55
		아이조드 충격치 (J/m)	50	50	51	52	52
		연속 성형성 (쇼트)	2000	2100	2100	2200	2100
							2200

연속 제막성 (h)	—	—	—	—	—	—
색조	백색	백색	백색	백색	백색	백색

[표 2]

	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11	실시예12
종합	원료 ε-카프로락탐 (mol%)	100	98	100	98	98
	6-아미노헥산산 (mol%)	—	—	2	—	—
	12-아미노도데칸산 (mol%)	—	—	—	2	—
	AH염 (mol%)	—	2	—	—	2
	PhCOOH말단봉쇄제 (mol%)	—	0.5	—	—	—
	중합온도(최대) (°C)	240	245	223	223	223
	중합시간 (h)	46	12	54	16	16
	융점미만온도에서의 중합시간의 비율 (%)	74	90	100	100	100
	n r	2.92	2.54	2.52	2.51	2.55
	유리전이온도 (°C)	48	48	47	47	47
합성	[NH ₂] (10 ⁻⁵ mol/g)	4.73	5.03	5.95	6.00	6.04
	[COOH] (10 ⁻⁵ mol/g)	4.80	5.79	5.92	5.99	5.97
	카프로락탐 함량 (wt%)	7.99	8.86	8.76	8.73	8.78
	올리고머 함량 (wt%)	1.79	1.53	1.58	1.44	1.32
	락탐 · 올리고머 제거방법	(A)	(A)	(B)	(B)	(B)
	n r	3.34	2.67	2.75	2.76	2.74
	융점 (°C)	224	223	224	224	223
	[NH ₂] (mol/g)	3.85	4.48	5.16	5.14	5.20
	[COOH] (mol/g)	3.81	5.50	5.15	5.14	5.19
	카프로락탐 함량 (wt%)	0.09	0.08	0.10	0.08	0.08
락탐 · 올리고머 제거	올리고머 함량 (wt%)	1.24	1.07	1.20	1.13	1.14
	인장강도 (MPa)	75	75	76	76	74
	인장파단 신도 (%)	247	208	204	206	217
	굽힘 탄성율 (GPa)	2.54	2.56	2.56	2.57	2.55
	아이조드 충격치 (J/m)	61	50	50	50	52
	연속 성형성 (쇼트)	—	2200	2300	2400	2400
	연속 제막성 (h)	64	—	—	—	—
	색조	백색	백색	백색	백색	백색

[표 3]

	실시예13	실시예14	실시예15	실시예16
종합	원료 ε-카프로락탐 (mol%)	98	98	100
	6-아미노헥산산 (mol%)	1	—	—
	12-아미노도데칸산 (mol%)	—	1	—
	AH염 (mol%)	1	1	—
	PhCOOH말단봉쇄제 (mol%)	—	—	0.5
	중합온도(최대) (°C)	223	223	223
	중합시간 (h)	16	15	66
	융점미만온도에서의 중합시간의 비율 (%)	100	100	100
	n r	2.53	2.54	2.19
	색조	백색	백색	2.54

합 유리전이온도 (°C) [NH ₂] (10 ⁻⁵ mol/g) [COOH] (10 ⁻⁵ mol/g) 카프로락탐 함량 (wt%) 올리고머 함량 (wt%)	48	48	47	48
	5.95	5.80	4.75	5.02
	5.94	5.88	4.74	5.88
	8.75	8.90	7.99	8.90
	1.38	1.37	1.66	1.32
락 탐 · 올 리 고 메 제 거	락탐 · 올리고머 제거방법	(B)	(B)	(B)
	n r	2.77	2.77	3.34
	융점 (°C)	223	223	224
	[NH ₂] (mol/g)	5.11	5.07	3.83
	[COOH] (mol/g)	5.07	5.06	3.80
	카프로락탐 함량 (wt%)	0.07	0.08	0.10
	올리고머 함량 (wt%)	1.10	1.11	1.20
	인장강도 (MPa)	74	74	75
	인장파단 신도 (%)	216	214	249
	굽힘 탄성율 (GPa)	2.56	2.56	2.54
	아이조드 충격치 (J/m)	51	51	62
	연속 성형성 (쇼트)	2400	2500	—
	연속 제막성 (h)	—	—	69
	색조	백색	백색	백색

[표 4]

	참고예 1	비교예 2	비교예 1	비교예 2
중 합 합	원료 ε-카프로락탐 (mol%) 6-아미노헥산산 (mol%) 12-아미노도데칸산 (mol%) AH염 (mol%) PhCOOH말단봉쇄제 (mol%)	100 — — — —	100 — — — —	100 — — — —
	중합온도(최대) (°C)	260	260	260
	중합시간 (h)	15	20	13
	융점미만온도에서의 중합시간의 비율 (%)	20	15	23
	n r	2.72	3.43	2.54
	유리전이온도 (°C)	48	48	48
	[NH ₂] (10 ⁻⁵ mol/g)	5.29	3.72	5.91
	[COOH] (10 ⁻⁵ mol/g)	5.19	3.81	5.87
	카프로락탐 함량 (wt%)	8.29	8.45	8.80
	올리고머 함량 (wt%)	2.41	2.71	2.50

<조건>		열수 추출	열수 추출	실시예 1과 동일	실시예 1과 동 일
락 탐 · 울 리 고 머	η_r	2.71	3.42	2.76	3.34
	융점 (°C)	224	224	224	224
	[NH ₂] (mol/g)	5.38	3.77	5.13	3.83
	[COOH] (mol/g)	5.29	3.81	5.08	3.81
	카프로락탐 함량 (wt%)	0.06	0.07	0.08	0.09
	올리고머 함량 (wt%)	1.19	1.18	1.91	1.93
제 거	인장강도 (MPa)	75	76	75	76
	인장파단 신도 (%)	212	255	214	254
	굽힘 탄성을 (GPa)	2.55	2.54	2.55	2.54
	아이조드 충격치 (J/m)	51	61	50	60
	연속 성형성 (쇼트)	2400	—	1600	—
	연속 제막성 (h)	—	68	—	45
색조		백색	백색	백색	백색

실시예 1~16과 참고예1,2를 비교하면, 열수추출률 행하지 않고 용융, 감압처리한 본발명의 제조방법에 따라 수득한 폴리아미드는 종래의 열수추출을 이용했던 제조방법으로 수득한 폴리아미드(참고예1,2)와 동등한 품질을 보이며, 본 발명의 제조방법에 따라, 열수추출처리없이 고효율로 고품질의 폴리아미드를 얻을수 있다.

실시예 1,7,9,및 15와 실시예 2~6,8,10~14,16을 비교하면, 아미노카르복실산 및/또는 디카르복실산/디아민염을 첨가하면 첨가하지않은 경우와 비교해서 중합시간이 단축되고, 고효율로 고품질의 폴리아미드를 얻기 위해 바람직하다.

실시예 1~8과 실시예 9~16를 비교하면, 제1공정의 중합온도를 최종적으로 얻은 폴리아미드의 융점보다 낮은 온도로 하는 것이 올리고머함량을 감소시키는데 바람직하고, 이러한 결과는 제2공정에서 얻은 최종폴리아미드의 올리고머함량을 한층 더 감소시키는 결과를 가져왔다.

이에 반하여, 비교예1,2로 부터, 통상의 방법으로 중합했던 올리고머의 함량이 높은 폴리아미드를 사용하여 본 발명법에 의한 미반응 카프로락탐, 올리고머의 제거처리를 행하여도 올리고머가 충분히 제거되지 않았고, 고품질의 폴리아미드를 수득할수 없었다.

[실시예17]

3L 스테인레스 강 오토클레이브에 ϵ -카프로락탐 1000g, 물 20g을 주입하여, 질소로 씻어낸 후 밀폐하고, 표 5의 중합조건(제1공정)에 따라 폴리아미드를 제조하였다. 제조한 폴리아미드의 각종분석치를 표5에 나타낸다. 이에 따라 제조한 폴리아미드펠릿을 이중원뿔형 진공건조기에 주입하고, 감압하에 회전하면서 고상상태로 가열처리하여 미반응 카프로락탐과 올리고머를 제거하였다.(제2공정) 반응조건 및 최종적으로 얻어진 폴리아미드의 분석치는 표5에 나타낸다.

[실시예18~32]

표 5~7에 나타낸 원료조성, 중합조건으로 제1공정의 중합을 행하고, 다시 표5~7에 공시된 조건으로 고상상태에서 제2공정의 가열처리를 행한 것 이외에는, 실시예17과 같이 폴리아미드를 제조하였다. 제1공정에서 수득한 폴리아미드의 각종분석치와 최종적으로 얻어진 폴리아미드의 분석치는 표 5~7에 나타낸다.

[비교예 3,4]

표 7에 나타낸 원료주입비, 중합조건을 따른것 외에는실시예17의 제1공정과 같이 폴리아미드를 제조하였다. 다시 실시예 17,23과 같은 조건으로 제2공정의 가열처리를 행하였다. 제1공정에서 수득된 폴리아미드의 각종분석치와 최종적으로 얻어진 폴리아미드의 분석치는 표7에 나타낸다.

[표 5]

		실시예17	실시예18	실시예19	실시예20	실시예21	실시예22
중합	원료 ε-카프로락탐 (mol%)	100	98	98	98	98	98
	6-아미노헥산산 (mol%)	—	2	—	—	1	—
	12-아미노도데칸산 (mol%)	—	—	2	—	—	1
	AH염 (mol%)	—	—	—	2	1	1
	PhCOOH말단봉쇄제 (mol%)	—	—	—	—	—	—
	중합온도(최대) (°C)	240	245	240	245	240	245
	중합시간 (h)	29	10	11	10	11	10
	융점미만온도에서의 중합시간의 비율 (%)	75	90	90	90	90	90
	η_{fr}	2.12	2.09	2.07	1.89	1.92	2.04
	유리전이온도 (°C)	48	48	47	47	47	47
락탐·올리고머제거	[NH ₂] (10^{-5} mol/g)	8.43	8.52	8.66	10.5	10.2	8.93
	[COOH] (10^{-5} mol/g)	8.56	8.71	8.69	10.9	11.0	9.01
	카프로락탐 함량 (wt%)	8.79	8.89	8.87	8.78	8.81	8.76
	올리고머 함량 (wt%)	1.79	1.69	1.68	1.55	1.66	1.67
	가열온도	200	190	195	205	210	200
	가열시간	9	12	11	9	14	15
	기압(또는 감압, mmHg)	1.0	0.5	1.0	0.5	질소기류	질소기류
	η_{fr}	2.73	2.65	2.83	2.69	2.75	2.81
	융점 (°C)	224	224	222	223	223	223
	[NH ₂] (mol/g)	5.27	5.53	4.99	5.39	5.21	5.04
연속제작	[COOH] (mol/g)	5.36	5.42	5.04	5.33	5.41	5.08
	카프로락탐 함량 (wt%)	0.06	0.07	0.06	0.08	0.12	0.11
	올리고머 함량 (wt%)	1.23	1.18	1.17	1.08	1.14	1.14
	인장강도 (MPa)	76	75	74	74	74	73
	인장파단 신도 (%)	205	211	222	223	219	225
	굽힘 탄성율 (GPa)	2.55	2.58	2.59	2.57	2.56	2.57
	아이조드 충격치 (J/m)	49	50	53	52	52	53
	연속 성형성 (쇼트)	2000	2100	2100	2200	2100	2200
	연속 제막성 (h)	—	—	—	—	—	—
	색조	백색	백색	백색	백색	백색	백색

[표 6]

		실시예23	실시예24	실시예25	실시예26	실시예27	실시예28
중합	원료 ε-카프로락탐 (mol%)	100	98	100	98	98	98
	6-아미노헥산산 (mol%)	—	1	—	2	—	—
	12-아미노도데칸산 (mol%)	—	—	—	—	2	—
	AH염 (mol%)	—	1	—	—	—	2
	PhCOOH말단봉쇄제 (mol%)	—	0.5	—	—	—	—
	중합온도(최대) (°C)	240	245	223	223	223	223
	중합시간 (h)	46	10	14	14	15	15
	융점미만온도에서의 중합시간의 비율 (%)	74	90	100	100	100	100
	η_{fr}	2.72	2.09	2.07	1.89	1.92	2.04
	유리전이온도 (°C)	48	48	47	47	47	47
연속제작	[NH ₂] (10^{-5} mol/g)	5.23	7.50	8.69	10.2	10.1	8.91
	[COOH] (10^{-5} mol/g)	5.18	8.72	8.61	10.6	11.3	8.99
	카프로락탐 함량 (wt%)	8.74	8.80	8.78	8.83	8.69	8.82
	올리고머 함량 (wt%)	—	—	—	—	—	—

	카프로락탐 함량 (wt%)	1.79	1.56	1.79	1.66	1.65	1.53
	올리고머 함량 (wt%)						
락 탐 · 올 리 고 머 제 거	가열온도	200	190	195	205	210	200
	가열시간	9	18	11	9	14	15
	기압(또는 감압, mmHg)	1.0	0.5	1.0	0.5	질소기류	질소기류
	η_{r}	3.33	2.66	2.81	2.70	2.74	2.80
	융점 (°C)	224	223	224	224	223	223
	[NH ₂] (mol/g)	3.87	4.51	5.01	5.34	5.18	5.02
	[COOH] (mol/g)	3.83	5.40	5.05	5.36	5.36	5.03
	카프로락탐 함량 (wt%)	0.08	0.08	0.09	0.08	0.10	0.12
	올리고머 함량 (wt%)	1.24	1.08	1.21	1.13	1.13	1.05
	인장강도 (MPa)	75	75	74	74	74	73
인장파단 신도 (%)	244	211	222	223	219	225	
굽힘 탄성율 (GPa)	2.54	2.58	2.59	2.57	2.56	2.57	
아이조드 충격치 (J/m)	60	50	53	52	52	53	
연속 성형성 (쇼트)	—	2200	2300	2400	2400	2500	
연속 제막성 (h)	63	—	—	—	—	—	
색조	백색	백색	백색	백색	백색	백색	

[표 7]

		실시예29	실시예30	실시예31	실시예32	비교예3	비교예4
중 합	원료						
	ε -카프로락탐 (mol%)	98	98	100	98	100	100
	6-아미노헥산산 (mol%)	1	—	—	—	—	—
	12-아미노도데칸산 (mol%)	—	1	—	—	—	—
	AH염 (mol%)	1	1	—	2	—	—
	PhCOOH말단봉쇄제 (mol%)	—	—	—	0.5	—	—
	중합온도(최대) (°C)	223	223	223	223	260	260
	중합시간 (h)	15	13	59	14	7	15
	융점미만온도에서의 중합시간의 비율 (%)	100	100	100	100	14	20
	η_{r}	2.12	2.09	2.71	1.89	2.13	2.71
	유리전이온도 (°C)	48	48	47	47	48	48
	[NH ₂] (10^{-5} mol/g)	8.39	8.49	5.25	9.46	8.40	5.27
	[COOH] (10^{-5} mol/g)	8.57	8.68	5.15	11.0	8.52	5.18
	카프로락탐 함량 (wt%)	8.68	8.93	8.34	8.51	8.91	8.09
	올리고머 함량 (wt%)	1.58	1.57	1.56	1.54	2.60	2.43

락 탐 · 올 리 고 머 제 거	가열온도	200	190	195	205	실시예 17과 동일	실시예 23과 동일
	가열시간 기압(또는 감압, mmHg)	9 1.0	12 0.5	11 1.0	16 0.5		
η _r	2.72	2.64	3.34	2.70	2.72	3.35	
융점 (°C)	223	222	224	223	224	224	
[NH ₂] (mol/g)	5.24	5.49	3.82	4.37	5.36	3.79	
[COOH] (mol/g)	5.34	5.46	3.84	5.32	5.28	3.82	
카프로락탐 함량 (wt%)	0.07	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08	
올리고머 함량 (wt%)	1.12	1.13	1.21	1.04	1.99	1.94	
인장강도 (MPa)	76	75	74	74	75	76	
인장파단 신도 (%)	210	216	237	219	209	252	
굽힘 탄성율 (GPa)	2.55	2.58	2.54	2.57	2.55	2.54	
아이조드 충격치 (J/m)	49	50	61	52	50	60	
연속 성형성 (쇼트)	2400	2500	—	2500	1600	—	
연속 제막성 (h)	—	—	68	—	—	44	
색조	백색	백색	백색	백색	백색	백색	

실시예 17~32와 참고예 1,2를 비교하면, 열수추출없이 고상상태로 감압처리를 한 본 발명의 제조방법에 의해 얻어진 폴리아미드는, 종래의 열수추출을 이용했던 제조방법으로 얻어진 폴리아미드(참고예1,2)와 동등한 품질을 보이며, 본 발명의 제조방법에 의해 열수추출처리없이 고효율로 고품질의 폴리아미드를 제조할 수 있다.

실시예 17,23,25,31과 실시예 18~22, 24, 26~30, 32를 비교하면, 아미노카르복실산 및/또는 디카르복실산/디아민염을 첨가하면, 첨가하지않은 경우에 비해서 중합시간이 단축되고, 고효율로 고품질의 폴리아미드를 얻기위해 바람직하다.

실시예 17~24와 실시예 25~32를 비교하면, 제1공정의 중합온도를 폴리아미드의 융점보다 낮은 온도로 하면, 올리고머 함량을 감소시키는데 바람직하고, 제2공정에서 얻은 최종폴리아미드의 올리고머함량을 한층 더 감소시키는 결과를 가져왔다.

이와 반대로, 비교예 3,4로부터, 통상의 방법대로 중합시킨 올리고머의 함량이 높은 폴리아미드를 사용하여, 본 발명법에 따라 미반응 카프로락탐, 올리고머의 제거처리를 행하여도 올리고머를 충분히 제거할수 없고, 고품질의 폴리아미드를 얻을 수 없었다.

발명의 효과

본 발명의 방법은 카프로락탐을 주성분으로하는 종합원료로 폴리아미드를 제조하는 방법에서, 비반응 카프로락탐함량과 올리고머 함량이 모두 낮은 고품질의 폴리아미드를 고수율로 제조할 수 있으므로, 종래의 열수추출공정을 없이하고, 생산효율이 높고 에너지 비용이 낮은 우수한 폴리아미드의 제조방법을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

카프로락탐을 주성분으로하는 중합원료를 대기압하에서 중합하고, 미반응 카프로락탐함량이 25중량%이하, 올리고머함량이 0~1.8중량%인 중합생성물을 제조하는 제1공정과, 제1공정에서 제조한 중합생성물을 하기 수학식 1의 온도T에서 감압하에 가열처리하여 미반응 카프로락탐 및 올리고머를 제거하는 제2공정으로 이루어지는, 미반응 카프로락탐 함량 0~0.5중량%, 올리고머 함량 0~1.25중량%, 0.01g/ml황산용액에서 25°C에서의 상대점도 2.2~8.0의 폴리아미드의 제조방법.

(수학식 1)

$$\text{폴리아미드의 유리전이온도} < T < \text{폴리아미드의 융점} + 150^{\circ}\text{C}$$

(여기에서 유리전이온도, 융점은 수득된 폴리아미드를 용융한 후에 금냉각한 샘플을 이용하여 시차주사형열량계(DSC)에서 가열속도 20°C/분으로 측정한 수치이고, 유리전이온도는 비열의 변곡점의 온도로 구하고, 융점은 결정융해에 기초한 흡열피크온도의 피크톱 온도로 구한다).

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 제1공정의 중합시간의 70%이상의 기간동안 중합온도가 제조한 폴리아미드의 융점이하인 것을 특징으로 하는 폴리아미드의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 제1공정의 중합온도 최고치가, 제조된 폴리아미드의 융점이하인 것을 특징으로 하는 폴리아미드의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서, 제1공정에 있어서, 촉매로 하는 디카르복실산/디아민 염을 전원료의 10mol%이하의 양으로 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드의 제조방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 디카르복실산/디아민 염이 지방족 및/또는 방향족 디카르복실산과 지방족디아민으로부터 유도된 염인 것을 특징으로 하는 폴리아미드의 제조방법.

청구항 6.

제 4 항에 있어서, 디카르복실산/디아민 염을 구성하는 디카르복실산이 아디프산, 및/또는 상기 디카르복실산/디아민 염을 구성하는 디아민이 헥사메틸렌디아민인 것을 특징으로 하는 폴리아미드의 제조방법.

청구항 7.

제 4 항에 있어서, 디카르복실산/디아민 염이 아디프산과 헥사메틸렌디아민 염인 것을 특징으로 하는 폴리아미드의 제조방법.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서, 제2공정의 가열처리가, 폴리아미드의 용점이상의 온도와 감압하에서 교반하면서 가열처리하는 용융감압처리인 것을 특징으로 하는 폴리아미드의 제조방법.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서, 제2공정의 가열처리가, 폴리아미드의 용점미만의 온도와 감압하에서 교반하면서 가열처리하는 고상감압처리인 것을 특징으로 하는 폴리아미드의 제조방법.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항의 제조방법에 따라 얻어진 폴리아미드.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항의 제조방법에 따라 얻어진 폴리아미드를 성형하여 제조된 사출성형품.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항의 제조방법에 따라 얻어진 폴리아미드를 성형하여 제조된 압출성형품.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항의 제조방법에 따라 얻어진 폴리아미드를 성형하여 제조된 섬유.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항의 제조방법에 따라 얻어진 폴리아미드를 성형하여 제조된 필름.