

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
G08G 69/36

(45) 공고일자 1997년01월13일
(11) 공고번호 특1997-0000487

(21) 출원번호	특1992-0026583	(65) 공개번호	특1993-0012884
(22) 출원일자	1992년12월30일	(43) 공개일자	1993년07월21일
(30) 우선권 주장	9116405 1991년12월31일 프랑스(FR) 엘프 아토캠 에스. 에이. 벨리 루죄 프랑스공화국 92800 뷔도 꾸르 미슐레 4에 8 라데팡스 10		
(73) 특허권자	프랑스공화국 92800 뷔도 꾸르 미슐레 4에 8 라데팡스 10		
(72) 발명자	장-마끄 사쥐 프랑스공화국 27470 세르뀌니 뤼 뒤퐁 드 뢰르 25 필립 브롱델 프랑스공화국 27300 베르네 No 2 "르 몽 졸리" 꼬또 생 미셸 필립 마 프랑스공화국 알레마네 5340 바 온네 임 크라우푸스 27 다니에 주다		
(74) 대리인	이준구, 박해선		

심사관 : 박우근 (특자공보 제4780호)

(54) 신규 폴리아미드류 및 이로부터 수득되는 물품

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

신규 폴리아미드류 및 이로부터 수득되는 물품

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따른 12-6, T-6, I 삼원 공중합체의 삼원 도표이다.

제2도는 본 발명에 따른 12-6, T-6 삼원 중합체의 삼원 도표이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규 폴리아미드류, 이를 함유하는 신규 조성물, 및 이로부터 수득되는 성형품과 같은 물품에 관한 것이다.

폴리아미드류는 각종 유형의 산업에서 통상적으로 사용된다. 폴리아미드로부터 수득된 물품의 경우에는 기계적 및 화학적 특성의 개량이 모두 얻어지지만, 공업적 규모에서의 실현가능성을 위해서는 경제적 문제점이 여전히 남아있다. 따라서, 고온에서 사용될 수 있도록 높은 융점 T_m을 나타내고, 또한 양호한 기계적 특성, 각종 용매에 대해 양호한 내성 등을 나타내는 폴리아미드류가 요구되고 있다. 또한, 이 폴리아미드류는 용이하게 성형품을 형성할 수 있어야 하고 산업적 규모에서도 마찬가지이어야 한다.

특히 결정성 또는 반결정성 재료의 경우에, 성형도중 중합체의 특성을 개선시키기 위해서는, 유리전이 온도(T_g)가 성형 온도에 비해 너무 높지 않도록 하는 것이 바람직하고; 또한, 재료가 높은 결정화도를 제공해야 하는 것이 바람직하다; 사실상, 결정화도가 성형도중에 너무 낮다면, 재료는 그의 작동 특성을 나타내지 않게된다. 약 130℃보다 낮은 온도 T_g가 공업적 규모에서 성형을 위해 요구되는 조건이며, 여기에서는 급형의 열전달 유도체로서 물을 사용한다. 또한, T_g가 낮을수록 에너지 소모가 적어진다. 따라서, 공업에서는, T_g가 130℃보다 낮고 T_m이 250℃보다 높으며, 성형 공정시 중합체의 특성을 개선시킬 수 있을 정도로 충분히 높은 결정화도를 나타낼 뿐만 아니라, 기계적, 화학적 및 반응기 실현가능성 등의 특성이 또한 향상된 폴리아미드류가 요구되고 있다.

결정화를 촉진시키기 위한 수단으로서 문헌에 이미 공지되어 있는 수단중에서, 예를들면 활석과 같은 핵제를 첨가하여 결정화를 가속화시키는 방법을 언급할 수 있다. 그러나, 핵제의 첨가는, 특히

중합체의 충격 강도 또는 파단신도를 저하시킨다는 점에서, 단점이 존재할 수 있다.

ICI 특허 FR 2,123,534호는 중량 기준으로 -10 내지 80%의 6, T단위, -1 내지 70%의 12단위, -1 내지 80%의 6단위를 함유할 수 있는 폴리아미드류를 청구하고 있다. 그러나, 이 특허는 그 실례로서 단지 6, T단위의 함량이 낮은(10 내지 18.5중량%) 폴리아미드만을 제공하고 있으며, 따라서 상기 중합체는 그리 높지 않은 용점을 갖고 있다. 그러므로, 이 특허에 의해 제공되는 폴리아미드류는, 높은 T_m 이 요구되는 경우에, 공업적으로 사용하기에 매우 적절하지 않다. 상기 T_m 은 6, T단위의 함량의 직접적인 함수이다.

미쓰이 특허 JP 62/156,130에서는, 물기준으로서 -60 내지 90%의 6, T -5 내지 40%의 12 -0 내지 35%의 6, I를 함유하고, 0.1g/분(10kg, 360°C)보다 높은 유속(NFR : 평균 유속)을 나타내는 랜덤 폴리아미드류가 개시되어 있다.

이 특허에는, 6, T함량이 60몰%보다 낮고 지방족 단위의 함량이 40몰%를 초과하는 경우에, 폴리아미드는 용점이 낮아지고 충전 중합체의 경우 변형 온도(HDT)가 낮아지는 등의 일부 특성이 손실된다는 것이 설명되어 있다.

또한, 6-6, T유형의 공중합아미드류(cf. BASF 특허 EP-A-299,444호)뿐만 아니라 6, 12 및 11단위를 기본으로한 단독중합 아미드류가 공지되어 있다. 6단위를 기본으로 한 단독중합체의 용점 T_m 은 대략 12 또는 11 단독중합체보다 약 30°C정도 높고, 반면 6,12 및 11단독 중합체의 유리 전이 온도 T_g 는 수 °C범위내에서 실질적으로 동일하다. 6, T단위의 함량이 50% 정도인 경우에, 공중합아미드 6/6, T는 200~230°C정도의 용점 T_m 및 90°C정도의 T_g 를 갖는다. 따라서, 중량 기준으로 60%미만의 6, T 단위를 함유하는 6-6, T 공중합체에 있어서, 6성분을 유형 $-NH-(CH_2)_n-CO-$ (식중, n 는 6~14, 전형적으로 12(또는 11)이다)의 성분으로 대체하면, 그 결과 유사한 T_g 를 갖는 공중합체가 획득된 하지만 그의 T_m 은 저하된다.

놀랍게도, 본 출원인은, 본 발명에 따른 폴리아미드류에 의하여, 높은 용점, 즉 230°C보다 높은 T_m , 뿐만 아니라 6-6, T 공중합아미드보다 낮은, 즉 대략 130°C보다 낮은 유리 전이 온도 T_g 와, 양호한 기계적 및 화학적 특성을 획득할 수 있음을 알아내었다.

또한, 본 발명에 따른 폴리아미드류는 6/6, T 또는 6, I/6, T 유형의 공지된 공중합아미드보다 더욱 빠른 결정화도를 나타낸다. 이 결정화도는 중합체의 용융 온도(T_m)와의 그의 결정화 온도(T_c)간에 측정된 차이로서 관찰된다. 중합체의 경우에, 결정화 온도와 용융 온도간에 관찰된 차이(즉, $T_m - T_c$)는 중합체의 결정화되는 속도의 지표이다. 결정화가 빠를수록, (측정시 동등한 가열 속도 또는 냉각 속도에서, $T_m - T_c$ 의 차이는 작아진다. 이것은 문헌 "Comprehensive Polymer Science", Pergamon Press Volume 1의 page 890, 891 및 본 명세서에서 인용된 참고 문헌(특히, H.N.Beck, J.Appl. Polym. Sci. 1975(19), p371)에 의해 지지될 수 있다. 제1도는 본 발명에 따른 폴리아미드의 삼원 조성물 도표를 나타낸 것이다. 제2도는 본 발명에 따른 또 다른 폴리아미드의 삼원 조성물 도표를 나타낸 것이다. 도면의 부호는 실시예를 참조한다.

즉, 본 발명은 중량 기준으로 a) 45 내지 75%의 x, T단위(x는 4와 12를 포함하여 4 내지 12를 나타내고, x, T단위는 x개 탄소원자를 갖는 디아민과 테레프탈산의 축합 생성물이다) 및 b) 55 내지 25%의 지방족 단위 $-NH-(CH_2)_n-CO-$ (식 중, n 은 6과 14를 포함하여 6 내지 14를 나타낸다)를 함유하는 폴리아미드를 제공한다.

본 명세서에서 사용되는 용어 "x, T"는 "x"에 상응하는 디아민 $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$ 와 "T"에 상응하는 테레프탈산과 실질적인 화학양론적 혼합물로부터 획득되는 단위를 의미한다. 실질적인 화학양론적이란, 1/1.05 내지 1.05/1범위의 몰비 "x" / "T"를 의미하는 것을 간주된다. 이들 단위의 혼합물도 본 발명에 포함된다.

지방족 단위 $-NH-(CH_2)_n-CO-$ 는 락탐으로부터 또는 탄소 사슬에 $n+1$ 탄소원자를 함유하는 상응하는 α , ω -아미노카르복실산으로부터 유래된다. 이들 단위의 혼합물도 본 발명에 포함된다. 본 명세서에서 사용된 용어 "포함하여"란 범위의 한계가 이를 포함한다는 의미이다.

본 발명의 바람직한 구현 양태에 따르면, 폴리아미드는 중량 기준으로 a) 55~70%의 x, T단위(x는 4와 12를 포함하여 4 내지 12를 나타낸다); 및 b) 45~30%의 지방족 단위 $-NH-(CH_2)_n-CO-$ (n 은 6과 14를 포함하여 6 내지 14를 나타낸다)를 함유한다.

x, T단위에서, x는 바람직하게는 6과 9를 포함하여 6 내지 9이다. 이 x, T단위는 유리하게는 헥사메틸렌디아민(HMDA)과 테레프탈산의 축합반응에서 유래된 단위 6, T이다. 지방족 단위 $-NH-(CH_2)_n-CO-$ 에서, n 은 바람직하게는 7과 11을 포함하여 7 내지 11이다. 지방족 단위는 유리하게는 12 및/또는 11 단위이다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "12" 또는 "11"은 전구체로서 α , ω -아미노카르복실산으로부터 또는 상응하는 락탐으로부터 획득되는 지방족 단위를 나타낸다. 즉, 단위 12는 12-아미노도데칸산 또는 상응하는 락탐 다시말해서 라우릴락탐 또는 락탐 12(L12)으로부터 유래되며, 단위 11은 11-아미노운데칸산으로부터 유래된다. 이들 지방족 단위의 혼합물도 또한 포함된다. 본 발명의 바람직한 구현양태에 따르면, 지방족 단위는 단위 12이다.

이것은 유리하게는 전구체로서 상응하는 락탐, 다시말해서 라우릴락탐 L12로부터 유래된다. 따라서, 본 발명에 따른 바람직한 폴리아미드는 폴리아미드 12(11)-6, T이다.

본 폴리아미드는 기타 단량체 단위 c)를 함유할 수도 있다. 이 단량체 단위 c)는 b)의 일부 대신에 존재한다. 즉, 본 발명의 또다른 주제는, 최종 조성물의 총 중량을 기준으로하여 적어도 10중량%의 비율로 존재하는 지방족 단위의 일부를 대신하여 제3의 단량체 단위를 함유함을 특징으로 하는 폴리아미드이다. 지방족 단위는 바람직하게는 최종 조성물의 총 중량을 기준으로하여 15중량% 이상의 비율로 존재한다.

본 발명의 구현양태에 따르면, 단위 c)는 6, 1단위이다. 6, 1단위는 총 중량을 기준으로하여 45중량% 이하의 비율로 존재한다. 상기 6, 1단위의 비율은 바람직하게는 총 중량을 기준으로하여 30중량% 이하이다. 제1도는 본 발명에 따른 12-6, T-6, 1 삼원 공중합체의 삼원 도표이다. 대표적인 점은 제1도의 ABCD영역, 바람직하게는 abcd에 위치한다. 본 명세서에서 사용된 용어 “6, 1”은 HMDA(“6”) 및 이소프탈산(“1”)의 실질적인 화학양론적 혼합물로부터 수득되는 단위를 의미한다.

본 발명의 또 다른 구현 양태에 따르면, 단위 c)는 6단위이다. 6단위는 최종 조성물의 총 중량을 기준으로하여 40중량% 이하의 비율로 존재하며, x, T단위는 50중량% 이상의 비율로 존재한다. 상기 6단위의 비율은 바람직하게는 최종 조성물의 총 중량을 기준으로하여 30중량% 이하이다.

제2도는 본 발명에 따른 12-6, T-6 삼원공중합체의 삼원도표이다. 대표적인 점은 상기 제2도의 A'B'C'D 영역, 바람직하게는 a'b'c'd'영역에 위치한다. 본명세서에서 사용된 용어 “6”은 6-아미노헥사논산 또는 상응하는 락탐, 다시말해서 δ-카프로락탐 L6으로부터 수득되는 지방족 단위를 의미한다. 바람직한 전구체는 카프로락탐 L6이다.

폴리아미드는 또한 폴리아미드에 유용한 첨가제, 예컨대 광안정화제 및 안정화제, 착색제, 광택제, 가소제, 이형제, 나열제 등을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 폴리아미드는 또한 본 발명에 따른 폴리아미드에 대해 100%이하의 비율로 첨가되는 기타 단독-또는 공-폴리아미드와 혼합될 수도 있다.

본 발명에 따른 폴리아미드는 기타 중합체, 예를들면 에틸렌, 말레산무수물 및 메틸, 에틸 또는 부틸 아크릴 레이트의 공중합체와 혼합될 수도 있고, 예를들어 이러한 공중합체는 일반적으로 충격강도 특성을 향상시키기 위하여 1 내지 40중량% 이하 정도의 함량으로 사용된다.

당 기술분야의 숙련자에게 공지된 핵제, 예컨대 활석을 일반적으로 0.1~15중량%의 함량으로 첨가할 수 있다. 폴리아미드 6,6에 대한 핵제가 기술되어 있는 Hitch US 특허 제3,755,221호(1973년 8월 28일)를 참조할 수도 있다.

본 발명의 또다른 주제는, 본 발명의 폴리아미드에 대하여 200중량%이하, 바람직하게는 10~60중량%의 양으로 존재하는 충전제와 배합된 상기 폴리아미드를 함유하는 조성물이다. 본 발명의 영역에 포함되는 충전제는 예컨대 카올린, 마그네시아, 슬랙등으로 구성된 군에서 선택되는 충전제와 같은 통상적인 무기 충전제 및 유리 섬유를 포함하지만, 이것으로 한정되지는 않는다. 사용되는 충전제는 더욱 일반적으로 크기가 유리하게는 0.20 내지 25mm인 유리 섬유로 구성된다. 여기에는 폴리아미드에 대한 섬유의 점착성을 향상시키기 위한 커플링제, 예컨대 당 기술분야의 숙련자에게 공지된 실란 또는 티타네이트를 포함시킬 수도 있다. 아연 또는 아라미드섬유(완전 방향족 폴리아미드)와 같은 유기 충전제도 또한 사용될 수도 있다. 본 발명의 또 다른 주제는 상기 언급된 폴리아미드 또는 조성물로부터 수득되는 물품이다. 본 발명의 바람직한 구현양태에 따르면, 물품은 성형, 유리하게는 사출 형성에 의해 수득되는 성형품이다. 본 발명에 따른 폴리아미드는 적절한 폴리아미드의 제조방법에 의해 수득될 수 있다. 제조방법에 대한 비제한적 실시예를 기술하며, 이는 디아민으로서 HMDA에 관한 것이다. 단지 예증을 위하여 6, T 단위에 대해 설명하였을 뿐, 어떤 제한도 주어지지 않는다.

본 발명에 따른 첫 번째 방법에 따르면, 상기 방법은 테레프탈산 및 임의로 이소프탈산과, 지방족 단위의 전구체 및, 임의로 6단위의 전구체 및 HMDA와의 단일 단계 반응으로 이루어진다. 조작 조건은 250~360℃ 바람직하게는 280~320℃의 온도, 불활성 대기, 0.01~50바아, 바람직하게는 10~35바아의 출력, 및 30분~10시간의 반응시간이다.

본 발명에 따른 두 번째 방법에 따르면, 상기 방법은, -테레프탈산 및, 임의로 이소프탈산과, 지방족 단위의 전구체 및, 임의로 6단위의 전구체와의 반응 및 -이렇게 형성된 디산 올리고머와 HMDA와의 반응의 단계로 이루어진다. 첫 번째 반응 단계에서, 디산 올리고머는 테레프탈산 또는 임의로 테레프탈산과 이소프탈산의 혼합물과 지방족 단위의 전구체와의 축합 반응에 의해 제조된다. 이 전구체는 12-아미노도데칸산 또는 11-아미노운데칸산 또는 라우릴락탐 12일 수도 있다. 반응은 불활성 대기하에 대기압 및/또는 가압하에서 반응물을 바람직하게는 교반하면서 150~350℃, 바람직하게는 240~300℃의 온도로 유지시키면서 반응기내에서 수행된다. 반응은 일반적으로 대기압하 또는 최대 50바아의 압력하에서 1~5시간동안 수행된다. 두 번째 단계에서는, 상기 형성된 디산 올리고머에 디아민 예를들면 HMDA를 대기압하에서 첨가하고, 260~350℃, 바람직하게는 240~300℃의 온도에서 반응시킨다. 반응은 일반적으로 불활성 대기중에서 진공 및/또는 대기압 및/또는 50바아의 최대 압력하에서 1~10시간동안 수행된다. HMDA/이소프탈산과 임의로 혼합된 테레프탈산의 몰비는 1/0.90~0.90/1로 변한다.

본 발명에 따른 세 번째 제조방법에 따르면, 상기 방법은 a) 테레프탈산 및, 임의로 이소프탈산과, 디아민 HMDA의 10~99중량%, 바람직하게는 35~75중량%의 지방족 단위의 전구체와의 반응; 및 b) 상기 형성된 생성물과 나머지의 HMDA와의 반응의 단계로 이루어진다. 양자 모든 단계에서, 온도는 240~350℃, 바람직하게는 280~330℃이다. 불활성 대기하에, 50바아 이하의 압력 또는 대기압하 또는 진공하에서 공정을 수행한다.

반응은 일반적으로 1~10시간동안 수행한다. 인산 및 하이포아인산과 같은 공지의 폴리아미드화 촉매를 본 발명에 따른 방법에서, 바람직하게는 2가지 공정이 관련된 제2단계 도중에 사용할 수 있다. 상기 언급된 통상의 충전제 또는 첨가제를 제2단계 도중에 반응 혼합물에 첨가할 수 있다.

본 발명에 따른 네 번째 제조방법은, 40~99%이하의 전환율까지 중합하는 제1단계, 이어서 점도를 증가시키는 제2단계로 이루어진다. 제1단계는 통상의 방법, 예를들면 상기 언급된 세가지 방법중의 하나를 사용하여 수행될 수 있다. 이 단계의 마지막에, 예비중합체를 압출기 유형 등의 수평 반응기 내로 직접 이동시킬 수 있고, 점도 회복을 위하여 반응기 내에서의 체류시간을 5분~1시간, 바람직하게는 15~45분으로 변화시킬 수 있다.

이동은 고체 예비 중합체의 회수를 거쳐 입상 또는 분말의 형태로 수행될 수도 있다.

하기 실시예에 의해 본 발명을 예증하지만, 이는 발명의 범위를 제한하는 것이 아니며, 당 업자에게 쉽게 인수되는 대안적인 형태를 취할 수도 있다. 하기 실시예에서, 융점 측정은 DSC 분석에 의해 제공되며 -DSC 분석은 Perkin Elmer DSC 4장치를 사용하여 수행된다. 시료를 제1가열 사이클을 통해 20℃/분의 속도로 실온에서 350℃로 가열한 다음, 40℃/분의 속도로 실온으로 식히고; 이 냉각도중, 결정화 온도 Tc가 발열 피크의 최대치로 기록된다. 이어서, 승온을 위한 제2가열 사이클을 수행한다 (20℃/분). 이 제2사이클로부터 융점과 유리 전이 온도를 측정하는데, 유리 전이 온도는 굴절점에서 측정되고, 융점은 관찰된 용융 발열 피크의 최소치에 의해 주어진다. 하기 실시예에서, 고유 점도는 25℃에서 메타-크레졸중에서 100g메타-크레졸당 중합체 0.5g의 초기 농도를 사용하여 측정된다. 이것은 dl/g으로 표현된다.

사출 성형에 의해 수득된 시험편에 대해 기계적 시험을 수행하는데, 먼저 입상 형태의 중합체를 사출 성형전에 진공하, 80℃에서 8시간동안 오븐내에서 건조시킨다. 분석전에 50%상대 습도를 함유하는 공기중에서 23℃에서 14일동안 시험편을 표준 조절한다. 실시예 1 내지 15의 결과를 하기 표 A에 기록한다.

[실시예 1]

유리 앵커 교반기가 장착된 유리 반응기(높이 200mm, 직경 40mm)을 사용한다. 반응기에 Vigreux컬럼을 장치한 다음 수직 응축기를 장치함으로써, 응축수를 구배 시험관에 수거할 수 있다. 반응물을 일반적으로 분말형태로 반응기내에 도입시키고, 반응기를 온화한 질소 퍼어지하에서 30~60분간 방치하여, 미량의 산소를 제거한다. 이어서, 반응기를 단지 질소하(거품)에 유지시키기 위하여 질소 유속을 감소시킨다. 27.95g의 12-아미노도데칸산, 16.6g의 테레프탈산 및 12g의 HMDA를 도입한다.

반응기를 250℃로 유지된 가열배스에 침지시키고; 5분후에, 25회전/분으로 교반을 시작하면; 반응 혼합물이 끈적끈적해진다. 온도를 약 1℃/분으로 점차 300℃로 승온한다. 260℃에서, 혼합물은 더욱 유동화되고, 교반을 100회전/분으로 가속화한다. 이러한 승온과정도중에, 중축합 유출물이 증류되는 것으로 보이며, 혼합물은 이러한 승온과정도중에, 중축합 유출물이 증류되는 것으로 보이며, 혼합물은 점차 더욱 투명해지고(완전용융), 그의 점도도 증가한다. 약300℃에서 혼합물은 매우 진한 페이스트의 농도를 가지며, 300℃에서 20분후에 교반을 감속(25회전/분)시킨 다음, 이것을 추가로 20분간 유지시키면, 이것의 종료시에 혼합물의 어떠한 변화도 보이지 않는다. 이어서 반응을 중지시킨다. 유출물의 총 부피는 6ml이다(이론치, 물 5.76ml). 수득된 중합체는 유리 전이 온도가 68℃, 융점이 267℃이다.

[실시예 2]

21.5g의 12-아미노도데칸산, 16.6g의 테레프탈산 및 12g의 HMDA를 실시예 1의 반응기내에 도입한다. 반응기를 240℃로 유지되는 가열 배스에 침지시키고; 10분후에 교반을 25회전/분으로 시작하면; 반응 혼합물은 끈적끈적해진다. 이어서, 온도를 260℃로 승온시키면, 혼합물은 더욱 유동화되고, 교반을 100회전/분으로 가속화하고; 반응을 260℃에서 20분간 유지시킨다. 이어서, 배스의 온도를 30분에 걸쳐 300℃로 점차 승온시킨다.

승온과정도중에, 중축합유출물이 증류되는 것으로 보이며, 혼합물은 점차 더욱 투명해지고 그의 점도도 증가한다. 약 300℃에서 혼합물은 매우 진한 페이스트의 농도를 가진다. 교반을 감속(25회전/분)시킨 다음, 배스의 온도를 다시 15분에 걸쳐 310℃로 승온시키고, 이것의 종료시에 반응을 중지시킨다. 유출물의 총 부피는 5.5ml이다(이론치, 물 5.4ml). 수득된 중합체는, 고유 점도가 0.71, 유리 전이 온도가 73℃, 융점이 276℃이다.

[실시예 3]

25.8g의 12-아미노도데칸산, 16.6g의 테레프탈산 및 12g의 HMDA를 실시예1의 반응기에 도입한다. 반응기를 240℃로 유지된 가열 배스에 침지시키고; 10분후에, 25회전/분으로 교반을 시작하면; 반응 혼합물이 끈적 끈적해진다. 이어서, 온도를 250℃로 승온시키면, 혼합물은 더욱 유동화되고, 교반을 50회전/분으로 가속화한다. 반응을 280℃에서 10분간 유지시킨다. 이어서, 배스의 온도를 10분에 걸쳐 300℃로 점차 승온시킨다. 승온과정도중에, 중축합 유출물이 증류되는 것으로 보이며, 혼합물은 점차 더욱 투명해지고(완전 용융), 그의 점도도 증가한다. 약 300℃에서 혼합물은 매우 진한 페이스트의 농도를 가지며, 교반을 감속(25회전/분)시킨다.

가열 배스를 300℃에서 45분간 유지시키면, 이것의 종료시에 혼합물의 어떠한 변화도 보이지 않는다. 이어서 반응을 중지시킨다. 유출물의 총 부피는 6ml이다(이론치, 물5.76ml). 수득된 중합체는 고유점도가 0.87, 유리전이 온도가 71℃, 융점이 275℃이다(DSC 플롯상에서는, 255℃에서 또다른 융점 최소치가 검출된다).

[실시예 3,1]

50 l 오토클레이브에 5.94kg의 락탐 12, 4.16kg의 테레프탈산 및 1.49kg의 HMDA(97%순도)(화학양론적 양의 50%임)를 도입한다. 밀폐된 반응기를 280℃로 가열한 다음, 30회전/분으로 교반하면서 이 온도에서 90분간 유지시키고; 반응기내의 압력을 17바아로 일정하게 한다. 280℃에서 유지시킨 후, 반응기의 단열(280℃)압력을 0.5바아의 압력까지 강하시키며; 이러한 압력강하는 60분에 걸쳐 점차적으로 수행된다. 이어서, 나머지의 디아민 즉, 1.49kg의 HMDA를 펌프에 의해 반응기로 도입한다. 이어서, 반응기내의 압력을 다시 증가시켜 280℃에서 15바아로 안정화시킨다. 이 조작(디아민 도입 및 280℃, 15바아에서 반응기의 안정화)을 50분간 지속한다.

반응 혼합물을 다시 280℃, 15바아에서 90분간 유지시킨다. 이어서, 원 온도의 상승과 동시에 압력 강하를 수행 한다; 즉, 65분에 걸쳐 점차적으로, 온도를 280℃에서 3.17℃로, 압력을 15바아에서 대기압으로 변화시킨다.

교반기 토오크는 증가되고, 압력 강하의 종료 6분 후에 반응기로부터 중합체를 회수한다. 이 중합체는 고유점도가 1.2, 300℃/2.16kg(2~095mm직경 다이)에서의 MFI(용융 유동 지수)가 4.1g/10분이다.

[실시예 4 내지 6]

실시예 3의 조건하에서, 12/6, T의 중량 조성이 각각 39/61, 40/60 및 55/45인 공중합 아미드를 사용하여 조작을 수행한다.

[실시예 7]

인 촉매의 존재하에서 고체 상태로 예비중합체의 정도를 증가시킴으로써 중축합 기술을 사용하여 시험을 수행한다. 반응의 전환율이 대략 60%인 예비중합체의 합성은 제1단계에서 수행한다. 이어서, 생성물을 식히고 분쇄한 다음 융점 미만의 온도에서 질소 기류하에 가열 처리한다.

유리 반응기에 12.9g(0.06몰)의 12-아미노도데칸산, 16.6g의 테레프탈산(0.1몰), 12g(0.103몰)의 HMDA 및 0.1g의 85%인산을 도입한다. 튜브를 220℃로 가열한 배스내에 침지시킨다. 온도를 260℃로 급속히 상승시키고(10분), 25회전/분으로 교반을 시작한다. 이어서, 온도를 20분간 300℃로 상승시킨다. 이러한 승온 과정도중에, 단량체의 용융과 중축합수의 방출이 관찰된다. 300℃에 이르렀을 때 반응을 중지한다. 3.0ml의 물을 수집한다(즉, 이론적 유출물 4.7ml의 60%임). DSC분석은 유리 전이 온도가 81.5℃이고 용융 온도는 315℃임을 나타낸다(DSC에서 첫 번째 가열도중의 융점은 275℃이다).

이어서, 수득된 생성물 35g을 식힌 다음, 실험 분쇄기로 분쇄하여 분말을 수득한다. 이 분말을 유리 반응기 내에 취하고, 질소기류(대략 60 l/h)하에서 교반 유지시킨다(25회전/분). 반응기를 210℃로 유지된 배스내에 침지시킨다. 260℃까지 급속히 승온시키고(10분), 이어서 290℃로 서서히 승온시킨다(15분). 90분간 290℃의 온도에서 일정하게 유지시킨다. 종료시에, 추가의 1.2ml부피의 유출물을 수집하고(이론상 1.5ml); 반응을 종료시킨다.

DSC분석은 융점이 313℃이고 유리 전이 온도가 91℃임을 나타낸다. 두 번째 조작을 수행한다; 수득된 생성물(조 분말)을 상기와 동일한 방식으로 질소하에 180분간 290℃의 온도로 다시 승온시킨다. 최종적으로 93.7℃의 유리전이 온도와 315℃의 융점이 수득된다.

[실시예 8 및 9]

실시예 3의 조건하에서 12-아미노도데칸산을 11-아미노운데칸산으로 대체하여 조작을 수행한다. 수득된 11-6, T 공중합아미드는 40/60, 49/51의 중량 기준을 갖고 있다.

[실시예 10 (비교)]

실시예 8 및 9의 조건하에서, 즉 11-아미노운데칸산을 사용하여 조작을 수행한다. 수득된 폴리아미드는 60/40의 중량 조성을 갖는다.

[실시예 11 내지 15 (비교)]

실시예 3의 조건하에서, 각각 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 및 95/5의 중량 조성을 갖는 12/6, T 공중합아미드를 사용하여 조작을 수행한다.

[표 1]

실시예	중량% 12	6, T	T _g	T _m	T _c	T _m -T _c	ΔH cal/g
1	51	49	68	267	-	-	-
2	44	56	73	276	-	-	3
3	50	50	71	275	220	55	3
3.1	50	50	77	277	-	-	-
4	39	61	81	290	-	-	10
5	40	60	74	288	247	41	8
6	55	45	66	250	-	-	4
7	32	68	94	315	-	-	6
8(11)	40	60	81	293	-	-	3
9(11)	49	51	73	271	-	-	4
10(11)	60	40	67	230	-	-	2
11	60	40	58	220~230	-	-	1
12	70	30	58	비결정질	-	-	0
13	80	20	-	147	-	-	6
14	90	10	-	161	-	-	9
15	95	5	-	170	-	-	11

[실시예 16 및 17 (비교)]

이소프탈산을 테레프탈산과 혼합하고, 지방족 단위가 부재하는 것 이외에는, 실시예 3과 동일한 조건하에서 조작을 수행한다. 수득된 6,T/6,I 공중합 아미드는 각각 50/50 및 60/40의 중량 조성을 갖는다.

[실시예 18 내지 23]

이소프탈산을 테레프탈산과 혼합하는 것 외에는 실시예 3과 동일한 조건하에서 조작을 수행한다. 6,I 단위에 대해 나타난 퍼센트는 중량 기준이며 최종 12-6, T-6,I 공중합아미드를 기초로 한다. 실시예 16 내지 23의 결과를 하기 표 B에 나타낸다.

[표 2]

실시예	12	6, T	6, I	T _g	T _m	T _c	T _m -T _c	ΔH cal/g
16	0	50	50	126	270	193	77	6-7
17	0	60	40	123	286	241	45	11.3
18	13	60	27	112	293	237	56	9.5
19	17	50	33	101	265	194	71	7
20	17	73	10	~100	>320	-	-	
21	23	67	10	~100	>320	-	-	
22	27	60	13	89	294	257	37	9.6
23	33	50	17	92	274	210	64	5.1

[실시예 24 내지 27 (비교)]

단위 12대신에 단위 6을 도입하는 것 외에는 실시예 3의 조건하에서 조작을 수행한다. 12-아미노도 데칸산을 아미노카프로산으로 대체한다.

[실시예 28 내지 30 (비교)]

단위 12를 단위 6으로 일부 대체하여 실시예 3의 조건하에서 조작을 수행한다. 단위 6에 대해 나타낸 퍼센트는 몰 기준이며 최종 12-6, T-6 삼원공중합 아미드를 기초로 한다.

[실시예 31 내지 34]

실시예 28 내지 30의 조건하에서 조작을 수행한다. 실시예 24 내지 33의 결과를 하기 표 C에 나타낸다.

[표 3]

실시예	12	6, T	6	T _g	T _m	T _c	T _m -T _c	ΔH cal/g
24	—	60	40	94	264	189	75	6.35
25	—	50	50	85	215	—	—	3-4
26	—	70	30	>100	300	—	—	4.6
27	—	76	24	>100	~320	—	—	—
28	6	76	18	—	~320	—	—	—
29	7	70	23	104	305	—	—	4.9
30	48	45	7	86.5	비결정질	—	—	—
31	10	60	30	82	275	224	52	4.9
32	15	70	15	94	310	—	—	—
33	30	60	10	81.7	288	244	44	4.5
34	20	60	20	90	280	221	59	—

[실시예 35]

미쓰이 특허(JP 62/156,130호)의 “대조번호 1”의 실시예에는 하기 나타낸 중량 함량에 상응하는 몰 조성 10/55/35을 갖고 용점이 280℃, HDT가 108℃인 12-6, T, 6, I 삼원공중합 아미드가 개시되어 있다. 이 실시예의 폴리아미드에 40%의 농도로 유리섬유를 충전하면, 160℃의 HDT가 수득된다.

49/51의 중량 조성과 1.47의 고유 점도를 갖는 본 발명에 따른 12-6,T공중합아미드에 평균 길이 4.5mm의 40% 유리섬유를 충전한다. 단일나사 Kaufmann-Super 2-50에서, 90회전/분의 나사 회전 속도, 원 온도 311℃ 및 원 공급량 26.4kg/h로 배합을 수행한다. HDT(열 변형 온도), 다시 말해서 하중하에 굴절되는 온도를 6.4×12.7×63.5시평편에 대해 ASTM 표준 D 648에 따라 측정한다. 결과를 하기 표에 기재한다.

[표 4]

	미쓰이 대조예	12-6, T
	실시예	공중합아미드
6, T 중량%	57	51
12, 중량%	8	49
6, I 중량%	35	0
용점	280℃	273℃
HDT (1.82MPa), 비충진	108℃	62℃
HDT (1.82MPa), 충전		
40%의 유리 섬유	160℃	180℃

따라서, 본 발명은 기계적 특성을 저하시키지 않는 고 지방족 단위 함량을 가진 폴리아미드를 제공한다.

[실시예 36]

21.4g의 아미노-12-도데칸산, 20.65g의 테레프탈산 및 17.9g의 1,8-디아미노옥탄(C8-디아민)을 실시예 1의 반응기에 도입한다. 반응기를 245℃로 유지된 가열배스내에 침지시키고; 10분후에 교반을 시

작한다(25rpm).

이어서 반응 온도를 280℃로 상승시킨다(20분). 중축합 유출물을 증류 제거하면, 매질이 투명해짐을 알 수 있다. 배스의 온도를 30분에 걸쳐 300℃로 승온시키면; 매질의 점도가 증가한다. 교반을 감속시킨다.

이어서, 반응을 중지시킨다. 이렇게 수득된 폴리아미드는 0.90의 고유 점도, 275℃의 용점(DSC스펙트럼상에서는, 245℃에서 또 다른 최저 피크를 검출할 수 있다) 및 80℃의 유리 전이 온도를 나타낸다.

[실시에 37 내지 39]

실시에 36에서와 동일한 조작 조건을 사용한다. 수득된 폴리아미드는 12/8, T의 중량 조성이 각각 36/64; 39/61 및 42/58로 존재한다. 실시예 36 내지 39의 결과를 하기 표에 요약하며, 표에서 퍼센트는 중량기준이다.

[표 5]

실시에	12	8, T	T _g	T _f	ΔH cal/g
36	33	67	80	275	8.3
37	36	64	79	268	7.3
38	39	61	77	265	6.4
39	42	58	77	260	5.5

[실시에 40]

4.1kg의 락탐 12, 4.16kg의 테레프탈산 및 2.0kg의 HMDA(이론치의 68%에 상응)를 오토클레이브 반응기에 도입한다. 반응기를 밀폐하고 온도를 280℃로 상승시키고, 이 온도에서 90분 동안 유지시킨다(교반: 30rpm).

반응기의 압력을 24바아로 고정시킨다. 이후, 반응기의 압력을 60분간에 걸쳐 1바아로 완화시킨다. 이어서, 0.86kg의 HMDA(즉, 이론치의 68+29=97%총합임)를 도입한다. 반응기내의 압력을 약 7바아로 상승·안정화시킨다. 반응 혼합물을 280℃에서 90분간 유지시킨다. 이어서, 팽창과 온도의 상승을 동시에 수행하여, 65분에 걸쳐 320℃, 1바아로 다다르게 한다. 아미노기가 결핍된(이론치 HMDA의 97%)생성물을 수집하고 냉각시키고 분쇄한다(고유 점도 : 0.60).

5kg의 상기 분쇄 생성물을, 80℃의 온도에서, 1.10kg의 HMDA(즉, 3%나머지, 작용기 NH/COOH의 3% 화학 양론적 과량)과 배합한다. 수득된 분말을 공급 온도가 320℃인 ZSK-30 압출기내에서 가공한다. 고유점도가 0.90, 용점이 295℃, 유리 전이 온도가 85℃인 중합체를 수득한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

중량 기준으로, a) 45~75%의 x, T단위(여기에서, x는 4 이상 12이하이다), 상기 x, T단위는 x개 탄소원자를 가진 디아민과 테레프탈산의 축합 생성물이다; 및 b) 55~25%의 지방족 단위 -NH(CH₂)_n-CO(여기에서, n은 6 이상 14이하이다)로 구성된 폴리아미드.

청구항 2

제1항에 있어서, 중량 기준으로 a) 55~70%의 x, T단위(여기에서, x는 4이상 12이하이다); 및 b) 45~30%의 지방족 단위 -NH(CH₂)_n-CO(여기에서, n은 6 이상 14이하이다)로 구성된 폴리아미드.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, x, T단위에서 x가 6이상 9이하임을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 4

제3항에 있어서, x, T단위가 단위 6, T임을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 지방족 단위-NH(CH₂)_n-CO에서, n이 7이상 11이하임을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 6

제5항에 있어서, 지방족 단위가 단위 12 및/또는 11임을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 7

제6항에 있어서, 지방족 단위 12임을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 8

제7항에 있어서, 지방족 단위 12가 라우릴락탐 L12에서 유래함을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 총 중량을 기준으로하여 적어도 10중량%의 비율로 존재하는 지방족 단위 $-NH(CH_2)_n-CO$ 의 일부를 대신하여 제3의 단량체를 함유함을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 제3의 단량체가 총 중량을 기준으로하여 45중량%이하의 비율로 존재하는 단위 6, 1임을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 단위 6, 1가 총 중량을 기준으로하여 30중량%이하의 비율로 존재함을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 제3의 단량체가 총 중량을 기준으로하여 40중량%이하의 비율로 존재하고, 단위 x, T는 총 중량을 기준으로하여 50중량%이상의 비율로 존재함을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 단위 60이 총 중량을 기준으로하여 30중량%이하의 비율로 존재함을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 단위 60이 카프로락탐에서 유래함을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 15

제9항에 있어서, 지방족 단위가 총 중량을 기준으로하여 15중량%이상의 비율로 존재함을 특징으로 하는 폴리아미드.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 1종의 충전제 및/또는 통상의 첨가제를 추가로 함유하는 폴리아미드.

청구항 17

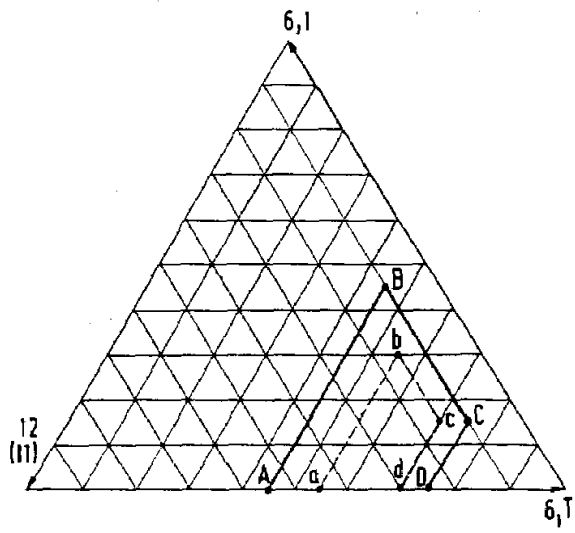
제16항에 있어서, 충전제로서 유리섬유를 함유하는 폴리아미드.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 폴리아미드에서 수득되는 물품, 바람직하게는 성형품.

도면

도면1



도면2

