



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0075449
(43) 공개일자 2020년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 69/18 (2013.01)
C08G 69/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0164129

(22) 출원일자 2018년12월18일

심사청구일자 2019년11월06일

(71) 출원인

한화솔루션 주식회사

서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)

(72) 발명자

이진서

대전광역시 유성구 가정로 76 한화케미칼 중앙연구소

이혜연

대전광역시 유성구 가정로 76 한화케미칼 중앙연구소

도승희

대전광역시 유성구 가정로 76 한화케미칼 중앙연구소

(74) 대리인

김창덕

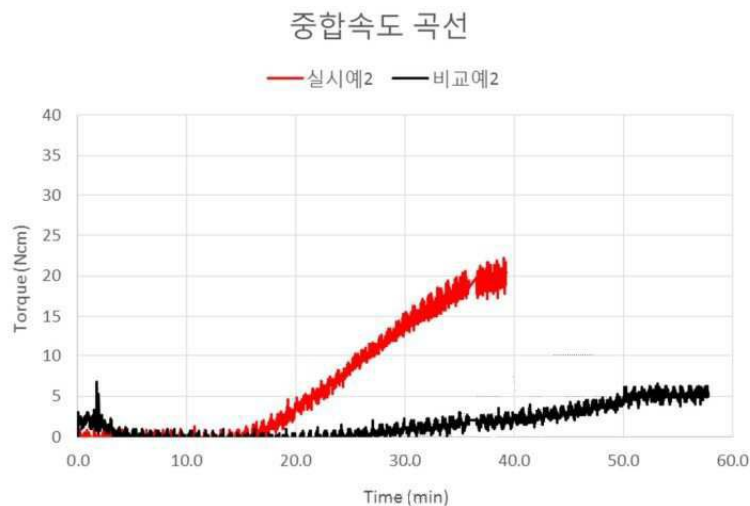
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 실리카계 촉매를 이용한 배위-음이온 개환 중합에 의한 폴리아마이드의 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리아마이드

(57) 요약

본원발명은 배위-음이온 개환 중합에 의한 폴리아마이드의 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리아마이드에 관한 것으로, 특히 배위중합 촉매로써, 실리카계 촉매를 사용하여 분자량 및 PDI가 향상되고, 중합속도가 빠르며 색변화가 없는 고분자의 폴리아마이드의 제조방법에 관한 것이다. 따라서 본 발명은아마이드의 배위-음이온 중합 시 실리카계 촉매를 함께 첨가하여, 부반응(side reaction)을 감소시켜 분자량 및 PDI가 향상된 폴리아마이드를 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

배위-음이온 개환 중합 반응에 의한 폴리아마이드 제조방법으로써,

락탐, 상기 락탐 전체 100 중량부에 대하여, 배위 중합촉매로써 실리카계 촉매 0.001내지 20 중량부 및 음이온 중합촉매로써 알칼리 금속 0.01 내지 20 중량부를 포함하는 배위-음이온 개환 중합 반응에 의한 폴리아마이드의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 실리카계 촉매는 하기 화학식으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 배위-음이온 개환 중합 반응에 의한 폴리아마이드의 제조방법,

[화학식]



상기 화학식에서 n은 1 내지 4의 자연수를 의미하고, R은 수소, 알킬, 알콕시 및 방향족에서 선택된 어느 하나 이상이며, 상기 알킬 및 상기 알콕시는 탄소수가 1 내지 12개임.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 금속 수소화물(metal hydride), 금속 수산화물 (metal hydroxide) 및 금속알콕시화물 (metal alkoxide)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 배위-음이온 개환 중합 반응에 의한 폴리아마이드의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 분자량 조절제로써 에틸렌-비스-스테어아마이드(EBS: ethylene-bis-stearamide), 아민(amine) 화합물, 우레아(urea) 화합물 및 디우레아(di-urea) 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 배위-음이온 개환 중합 반응에 의한 폴리아마이드의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 활성화제로써 이산화탄소(CO₂), 벤조일클로라이드(benzoyl chloride), N-아세틸 카프로락탐(N-acetyl caprolactam), N-아세틸 라우로락탐(N-acetyl lauro lactam), 옥타데실 이소시아네이트(octadecyl isocyanate(SIC)), 톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate(TDI)) 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate(HDI))로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 배위-음이온 개환 중합 반응에 의한 폴리아마이드의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 중합 반응은 180 내지 300℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 배위-음이온 개환 중합 반응에 의한 폴리아마이드의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 폴리아마이드 제조방법으로 제조된 폴리아마이드.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 폴리아마이드는 4.0 이하의 분자량 분포 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리아마이드.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원발명은 배위-음이온 개환 중합에 의한 폴리아마이드의 제조방법 및 이에 의해 제조된 폴리아마이드에 관한 것으로, 특히 배위중합 촉매로써, 실리카계 촉매를 사용하여 분자량 및 PDI가 향상되고, 중합속도가 빠르며, 색 변화가 없는 고분자의 폴리아마이드의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리아마이드 수지는 아마이드(-NHCO-) 결합에 의해 결합된 직선형 고분자로서 강인하고 내마찰, 내마모, 내유, 내용제성 등의 물성이 우수하고 용융 성형이 용이하여, 의복 소재용, 산업자재용 섬유, 엔지니어링 플라스틱 등으로서 널리 이용되고 있다. 폴리아마이드는 분자 구조에 따라 지방족 폴리아마이드, 방향족 폴리아마이드, 지방족 고리 폴리아마이드로 분류될 수 있으며, 이중 지방족 폴리아마이드의 경우 나일론(Nylon), 방향족 폴리아마이드의 경우 아라미드(Aramid)라 통칭하여 부르기도 한다.

[0003] 이러한 폴리아마이드는 다양한 중합방법으로 제조되며, 나일론 6와 같이 락탐의 개환중합에 의한 것, 나일론 6,6, 나일론 6,10 및 나일론 4,6과 같이 디아민과 이염기산의 중축합에 의한 것, 나일론 11 및 나일론 12와 같이 아미노카르보산의 중축합에 의한 것으로 크게 나눌 수 있다. 이외에 카프로락탐과 6, 10-나일론염(헥사메틸렌디아민과 세바스산염)과의 혼성 축합물 등의 소위 혼성 중합 나일론이 공업적으로 생산되고 있으며, 또 분자중에 결사슬, 수산기 등의 작용기, 방향 고리와 헤테로 고리를 포함한 각종의 폴리아마이드가 연구되고 있다.

[0004] 락탐, 예컨대 카프로락탐은 음이온 중합될 수 있다. 이 방법은 일반적으로 촉매, 및 또한 개시제(활성제로도 일컬어짐)를 사용한다(활성화된 음이온 중합). 지금까지 자주 사용되는 개시제 또는 활성제는 디이소시아네이트를 사용하거나 이들의 유도체를 하였다.

[0005] 한편, 폴리아마이드 12는 라우로락탐의 개환중합에 의해 제조되는데, 이때, 단량체인 라우로락탐과 촉매 및 중합반응을 활성화시켜 중합이 시작되도록 하는 중합개시제가 필요하다. 또한 폴리아마이드 12 중합 시 선택된 중합개시제의 종류에 따라 얻어진 폴리아마이드의 열적 성질, 중합속도, 반응 전환율 등에 영향을 미친다.

[0006] 폴리아마이드 12는 낮은 강도로 고하중의 기기소재에 적용하기 어려운 점은 있으나, 수분 흡수성이 낮고, 내후성, 내화확성이 우수한 물성으로 인하여 활용분야가 넓다. 다만, 폴리아마이드의 음이온 중합은, Branching, Back Biting 등 side reaction의 발생으로 인해 좁은 분자량 분포도(PDI: polydispersity index)를 가진 고분자량의 폴리아마이드의 제조에 어려움이 있으며, 중합과정에서 색 변화가 발생하는 문제점이 있다.

[0007] 또한, 미합중국의 등록특허US 4719285호에서는 나일론 형태 폴리아마이드는 다이아민 및 다이아마이드로부터 실

리콘 화합물을 촉매로 하여 폴리아마이드를 생산하는 방법이 개시되어 있다. 다만 이는 음이온 중합 방법이 아닌, 다이아민 및 다이아마이드로부터 폴리아마이드를 제조하는 것에 차이가 있다.

[0008] 더불어 한국공개특허공보 제 10-20040030642호에서는 나일론 6의 제조방법으로 카프로락탐, 나일론 6 프리폴리머 및 소량의 아미노카프로니트릴을 함유하는 공급물 스트림을 다단계 반응성 증류칼럼에 공급하여 나일론 6을 제조하는 방법이 개시 되어있다. 이는 중간체 생산물의 추가정제 단계를 수행 할 필요가 없는 방법을 제공할 뿐, 폴리아마이드의 제조에 있어서 분자량 및 PDI의 향상에 기여도는 낮은 편이다.

[0009] 이에, 본 발명은 배위-음이온 개환 중합에 의한 폴리아마이드를 제조함으로써, 중합속도, 분자량 및 PDI 등이 향상되며, 색 변화가 없는 폴리아마이드를 제조하기 위하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 미국 등록특허4719285호 (1988.01.12)
(특허문헌 0002) 중국 공개특허공보001853778호(2006.11.01)
(특허문헌 0003) 한국 공개특허공보 10-2004-0030642호 (2004.04.09)
(특허문헌 0004) 일본 등록특허공보 08-259806호 (2003.04.14)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본원 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 본원 발명의 목적은, 아마이드의 배위-음이온 중합시 배위 중합촉매로써 실리카계 촉매 및 음이온 중합촉매로써 알칼리 금속을 함께 첨가하여, 중합반응의 부반응(side reaction)를 감소시켜 분자량 및 PDI가 향상된 폴리아마이드를 제공하는 것에 있다.
- [0013] 또한, 본원 발명의 목적은 상기 촉매들을 첨가하여, 분자량 및 PDI의 향상뿐만 아니라 동시에 중합 속도 또한 빨라지며, 중합 과정에서 색 변화 없이 폴리아마이드를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 이러한 목적을 달성하기 위한 본원 발명에 따른 배위-음이온 개환 중합에 의한 폴리아마이드 제조방법은 락탐, 상기 락탐 전체 100 중량부에 대하여, 배위 중합촉매로써 실리카계 촉매 0.001 내지 20 중량부 및 음이온 중합촉매로써 알칼리 금속을 0.01 내지 20 중량부를 포함할 수 있다.
- [0015] 따라서, 락탐의 음이온 중합 시 발생하는 중합 속도의 저하 억제 및 저분자량의 고분자 형성을 효과적으로 조절하여 균일한 분자량의 고분자 중합이 가능하다. 나아가 실리카계 촉매를 사용하여 분자량 및 PDI가 향상되고, 중합 속도가 빠르며 색 변화가 없는 고분자의 폴리아마이드의 제공이 가능하다.
- [0016] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 실리카계 촉매는 하기 화학식으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 배위-음이온 개환 중합 반응에 의한 폴리아마이드의 제조방법이 제공된다.
- [0017] [화학식]
- [0018] $\text{Si}-(\text{R})_n$
- [0019] 상기 화학식에서 n은 1 내지 4의 자연수를 의미하고, R은 수소, 알킬, 알콕시 및 방향족에서 선택된 어느 하나 이상이며, 상기 알킬 및 상기 알콕시는 탄소수가 1 내지 12개이다.
- [0020] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 알칼리 금속은 금속 수소화물(metal hydride), 금속 수산화물 (metal

hydroxide) 및 금속알콕시화물(metal alkoxide)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0021] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 분자량 조절제인 에틸렌-비스-스테어아마이드(EBS: ethylene-bis-stearamide), 아민(amine) 화합물, 우레아(urea) 화합물 및 디우레아(di-urea) 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 활성화제는 이산화탄소(CO₂)를 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 예컨대 벤조일클로라이드(benzoyl chloride), N-아세틸 카프로락탐(N-acetyl caprolactam), N-아세틸 라우로락탐(N-acetyl lauro lactam), 옥타데실 이소시아네이트(octadecyl isocyanate(SIC)), 톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate(TDI)) 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate(HDI))로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 중합 반응은 0.5 내지 180분 범위 내에서 수행될 수 있다. 여기서, 상기 중합 반응 시간은 특별히 제한되는 것은 아니며, 투입되는 화합물의 중량 또는 반응기의 사이즈 및 종류에 따라 적절히 조절될 수 있음은 물론이다.

[0024] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 중합 반응은 180 내지 300℃에서 수행될 수 있다.

[0025] 한편, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조된 폴리아마이드를 제공하는 바, 상기 폴리아마이드는 4.0 이하의 분자량 분포 범위(PDI: polydispersity index)를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0026] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명은아마이드의 배위-음이온 중합시 실리카계 촉매를 함께 첨가하여, 부반응(side reaction)을 감소시켜 분자량 및 PDI가 향상된 폴리아마이드를 제공하는 효과가 있다.

[0027] 또한, 본원 발명의 목적은 상기 촉매들을 첨가하여, 분자량 및 PDI의 향상뿐만 아니라, 반응속도 또한 빨라지며, 중합 과정에서 색 변화 없이 폴리아마이드를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 폴리아마이드 중합 속도 곡선을 나타내는 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 배위-음이온 개환 중합 과정을 나타내는 반응식이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 후술하는 본 발명에 대한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다.

[0030] 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다.

[0031] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "치환" 내지 "치환된"이란, 본 발명의 작용기 중의 하나 이상의 수소 원자가 할로젠 원자(-F, -Cl, -Br 또는 -I), 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 하이드라진기, 하이드라존기, 카르복실기, 에스테르기, 케톤기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 지환족유기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알키닐기, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 및 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 것을 의미하며, 상기 치환기들은 서로 연결되어 고리를 형성할 수도 있다.

[0032] 본 발명에서, 상기 "치환"은 특별한 언급이 없는 한, 수소 원자가 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기 등의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0033] 또한, 상기 "탄화수소기"는 특별한 언급이 없는 한, 선형, 분지형 또는 환형의 포화 또는 불포화 탄화수소기를 의미하고, 상기 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 등은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있다.

- [0034] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "알킬기"란 C1 내지 C30 알킬기를 의미하고, "아릴기"란 C6 내지 C30 아릴기를 의미한다. 본 명세서에서, "헥테로 고리기"란 O, S, N, P, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 헥테로 원자를 하나의 고리 내에 1개 내지 3개 함유하는 기를 말하며, 예컨대, 피리딘, 티오펜, 피라진 등을 의미하나 이에 제한되지 않는다.
- [0035] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0036] 상술한 바와 같이, 종래의 락탐의 음이온 중합은 부반응(side reaction)으로, 예를 들어서 branching, back biting 등의 side reaction의 발생으로 인해 좁은 PDI를 가진 고분자량의 폴리아마이드를 제조하는 데 문제점이 있었다.
- [0037] 이에 본 발명에서는 배위-음이온 중합 시 배위중합촉매로써, 실리카계 촉매 및 음이온 중합촉매로써, 알칼리 금속 촉매를 함께 첨가하여 이러한 side reaction의 발생을 감소시킴과 동시에 기존 중합 방법에 비교하여 분자량 및 PDI가 향상됨과 동시에 반응속도 또한 빨라지며, 중합과정에서 색 변화 없는 폴리아마이드를 제조 가능하도록 하여 전술한 문제점에 대한 해결안을 모색하였다.
- [0038] 본 발명에 따르면, 배위-음이온 개환 중합 반응에 의한 폴리아마이드 제조방법으로, 락탐, 상기 락탐 전체 100 중량부에 대하여, 배위 중합촉매로써 실리카계 촉매 0.001내지 20 중량부 및 음이온 중합촉매로써 알칼리 금속 0.01 내지 20 중량부를 포함하는 배위-음이온 개환 중합 반응에 의한 폴리아마이드의 제조방법을 제공한다.
- [0039] 구체적으로, 이하에서는 본 발명에 따른 배위-음이온 개환 중합에 의한 폴리아마이드의 제조에 포함되는 조성물들을 설명한다.
- [0040] 먼저, 본 발명에 따른 상기 락탐은 폴리 아마이드를 제조하기 위한 모노머로 바람직하게 사용될 수 있다. 다만 이에 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 라우로락탐, 카프로락탐, 피페리돈, 피롤리돈, 에난토락탐 및 카프틸락탐을 포함할 수 있으며, 경우에 따라서는 프로피오락탐(propiolactam), 2-피롤리돈(2-pyrrolidone), 발러로락탐(valerolactam), 카프로락탐(caprolactam), 헵타토락탐(heptanolactam), 옥타노락탐(octanolactam), 노네노락탐(nonanolactam), 데카노락탐(decanolactam), 언데카노락탐(undecanolactam) 및 도데카노락탐(dodecanolactam)을 포함할 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따르면, 상기 실리카계 촉매는 0.001 내지 20 중량부를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량부를 포함할 수 있다. 상기 범위내에서의 경우 사이드반응(side reaction)의 발생을 감소시킴과 동시에 색 변화 없으면서 분자량 및 PDI가 향상된 폴리아마이드의 제조가 가능하다.
- [0042] 본 발명에 따르면, 상기 실리카계 촉매는 하기 화학식으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1 종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] [화학식]
- [0044] $\text{Si}-(\text{R})_n$
- [0045] 상기 화학식에서 n은 1 내지 4의 자연수를 의미하고, R은 수소, 알킬, 알콕시 및 방향족에서 선택된 어느 하나 이상이며, 상기 알킬 및 상기 알콕시는 탄소수가 1 내지 12개이다.
- [0046] 여기서, 본 발명에 따르면, 상기 촉매는, 예를 들어, 알칼리 금속이며, 종래의 락탐 중합시에 발생하는 약염기 아민 형성에 따른 중합 속도 저하 문제를 해결하기 위해, 상기 락탐 전체 100 중량부에 대해서 촉매인 알칼리 금속 0.01 내지 20 중량부로 포함할 수 있다. 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부로 포함할 수 있다.
- [0047] 이 때, 상기 촉매가 0.01 중량부 미만으로 첨가되는 경우에는 미중합 또는 반응속도 저하의 문제가 있을 수 있고, 상기 촉매가 20 중량부를 초과하는 경우에는 저분자량 고분자 생성의 문제가 있을 수 있으므로 상기의 범위가 바람직하다.
- [0048] 이러한 금속 촉매는 고체의 형태 또는 용액으로 사용될 수 있으며 촉매를 고체의 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 촉매는 바람직하게는 촉매가 용해될 수 있는 라우로락탐 용융물에 첨가된다. 이들 촉매는 특히 신속한 반응을 가져오며, 이에 의해 본 발명에 따른 폴리아마이드를 위한 제조 공정의 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0049] 한편, 경우에 따라서, 본 발명에 따르면 분자량 조절제를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌-비스-스테아

마이드(EBS: ethylene-bis-stearamide)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 아민(amine) 화합물, 우레아(urea) 화합물 및 디우레아(di-urea) 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0050] 여기서, 본 발명에 따르면, 상기 분자량 조절제는 상기 락탐 전체 100 중량부에 대해, 0.3 내지 10 중량부로 포함할 수 있다. 바람직하게는 0.4 내지 7.0 중량부로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3.0 중량부로 포함할 수 있다.

[0051] 이 때, 상기 분자량 조절제가 0.3 중량부 미만으로 첨가되는 경우에는 고분자량 고분자 또는 겔화 문제가 있을 수 있고, 상기 분자량 조절제가 10 중량부를 초과하는 경우에는 저분자량 고분자 생성 또는 미중합 문제가 있을 수 있으므로 상기의 범위 바람직하다.

[0052] 본 발명에 따르면, 상기 활성화제로써 바람직하게는 이산화탄소(CO₂)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 벤조일클로라이드(benzoyl chloride), N-아세틸 카프로락탐(N-acetyl caprolactam), N-아세틸 라우로락탐(N-acetyl lauro lactam), 옥타데실 이소시아네이트(octadecyl isocyanate(SIC)), 톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate(TDI)) 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate(HDI))로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0053] 활성화제는 상기 락탐 전체 100중량부에 대해 0.002 내지 20 중량부로 포함할 수 있다. 바람직하게는 0.005 내지 5 중량부로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1 중량부로 포함할 수 있다. 이 때, 상기 활성화제가 0.002 중량부 미만으로 첨가되는 경우에는 미중합으로 인한 저분자량의 고분자가 제조되거나 반응속도 저하 문제가 있을 수 있고, 상기 활성화제가 20 중량부를 초과하는 경우에는 겔화(gelation) 문제가 있을 수 있으므로 상기의 범위 바람직하다.

[0054] 이상, 본 발명에 따른 배위-음이온 개환 중합에 의한 폴리아마이드의 제조에 포함되는 조성물들을 설명하였으며, 이하 폴리아마이드의 합성에 대한 설명을 한다.

[0055] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 중합 반응은 0.5 내지 180분 범위 내에서 수행될 수 있다. 여기서, 상기 중합 반응 시간은 특별히 제한되는 것은 아니며, 투입되는 화합물의 중량 또는 반응기의 사이즈 및 종류에 따라 적절히 조절될 수 있음은 물론이다.

[0056] 본 발명의 하나의 바람직한 예에서, 상기 중합 반응은 180 내지 300℃에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 200 내지 280℃에서 수행될 수 있다.

[0057] 한편, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조된 폴리아마이드를 제공하는 바, 상기 폴리아마이드는 4.0 이하의 분자량 분포 범위(PDI: polydispersity index)를 가질 수 있다.

[0058] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0060] [실시예]

[0061] <실시예 1>

[0062] 실리카계 촉매 Tetraethyl orthosilicate를 이용하여, 폴리아마이드의 제조

[0064] 플라스크 내에 라우로락탐 50g, NaH 0.1g, EBS 0.6g을 넣고 질소 분위기 하에 160℃에서 용융시킨다. 용융 Tetraethyl orthosilicate 0.57ml를 주입한 후 교반한다. 240℃로 승온시킨 후, CO₂를 주입하여 중합한다. 중합 후 반응을 종료시키고 시료를 회수한다. 이를 사용하여 분자량(Mw), 분자량 분포도(PDI: polydispersity index), 중합 종료 시간을 확인하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0066] <실시예 2>

[0067] 중합온도가 230℃인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 폴리아마이드 12를 제조하였다.

[0069] <실시예 3>

[0070] Tetraethyl orthosilicate 1.14ml를 주입하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 폴리아마이드 12를 제조하였다.

[0072] [비교예]

[0073] <비교예 1>

[0074] Tetraethyl orthosilicat를 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 폴리아마이드 12를 제조하였다.

[0076] <비교예 2>

[0077] Tetraethyl orthosilicat를 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하여 폴리아마이드 12를 제조하였다.

표 1

[0079]

	배위중합 촉매 종류	배위중합촉매 함량(mol%)	온도 (℃)
실시예 1	Tetraethyl orthosilicate	1	240
실시예 2	Tetraethyl orthosilicate	1	230
실시예 3	Tetraethyl orthosilicate	2	240
비교예 1	-	-	240
비교예 2	-	-	230

표 2

[0081]

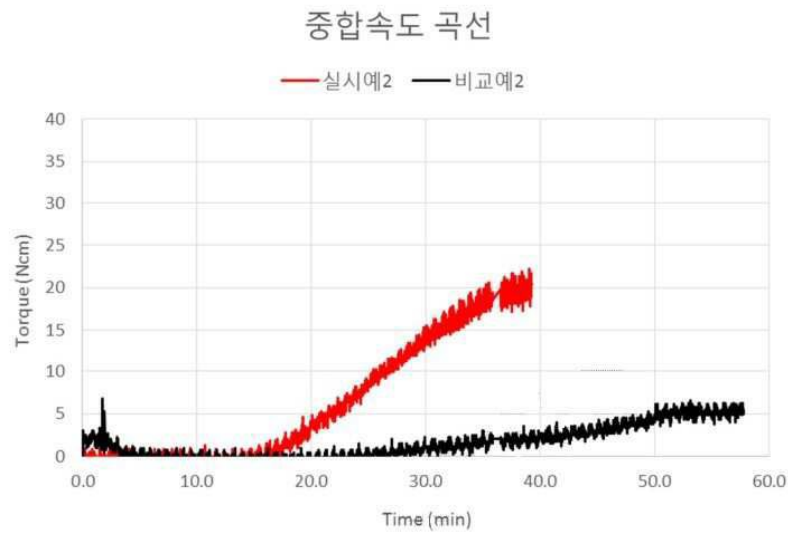
	Mw(g/mol)	PDI	TIME
실시예 1	87,941	2.28	20
실시예 2	84,993	2.31	37
실시예 3	85,873	2.29	20
비교예 1	59,421	2.56	50
비교예 2	53,345	2.58	55

[0083] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, Tetraethyl orthosilicate를 사용하지 않은 비교예 1및 비교예 2를 Tetraethyl orthosilicate 사용한 실시예 1 내지 3의 경우와 비교하면, 중합속도가 느리고 저분자량의 고분자가 생성된 결과를 나타냄을 확인할 수 있다. 즉, Tetraethyl orthosilicate 배위중합촉매를 사용한 경우, 반응속도는 약 2배 향상되었으며, 분자량 또한 현저하게 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0084] 이상 본 발명의 실시예에 따른 도면을 참조하여 설명하였지만, 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

도면1



도면2

