



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월09일
 (11) 등록번호 10-1685244
 (24) 등록일자 2016년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 69/26 (2006.01) C08G 69/32 (2006.01)
 C08J 5/00 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0161134
 (22) 출원일자 2013년12월23일
 심사청구일자 2014년12월29일
 (65) 공개번호 10-2014-0086854
 (43) 공개일자 2014년07월08일
 (30) 우선권주장
 1020120157665 2012년12월28일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000204154 A*
 KR1020120040069 A*
 US20030055210 A1
 WO2012093722 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 롯데첨단소재(주)
 전라남도 여수시 여수산단로 334-27 (평여동)
 (72) 발명자
 임상균
 경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)
 권소영
 경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 폴리아미드 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 제품

(57) 요약

본 발명의 폴리아미드 수지는 (a1) 방향족 디카르복실산 성분을 포함하는 (A) 디카르복실산 성분; 및 (b1) 지방족 디아민 성분 60 내지 70 몰% 및 (b2) 피페라진 30 내지 40 몰%를 포함하는 (B) 디아민 성분;이 공중합되어, 상기 디카르복실산 성분(A)으로부터 유도된 디카르복실산 부분 및 상기 디아민 성분(B)으로부터 유도된 디아민 부분이 반복되는 구조를 가지는 것을 특징으로 한다. 상기 폴리아미드 수지는 가공성, 내열성 및 치수 안정성이 우수하다.

(72) 발명자

김진규

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

장승현

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

전인식

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

제진아

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

진영섭

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

이기연

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

전석민

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

명세서

청구범위

청구항 1

(a1) 방향족 디카르복실산 성분; 및

(b1) 지방족 디아민 성분 60 내지 70 몰% 및 (b2) 피페라진 30 내지 40 몰%를 포함하는 (B) 디아민 성분;이 공중합되어,

상기 방향족 디카르복실산 성분(a1)으로부터 유도된 디카르복실산 부분 및 상기 디아민 성분(B)으로부터 유도된 디아민 부분이 반복되는 구조를 가지는 것이며,

유리전이온도(Tg)는 163℃ 이상이고, 결정화온도(Tc)는 255 내지 300℃이며, 용융온도(Tm)는 315 내지 350℃인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 방향족 디카르복실산 성분 (a1)은 탄소수 8 내지 20의 방향족 디카르복실산 성분 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 지방족 디아민 성분 (b1)은 탄소수 4 내지 20의 지방족 디아민 성분 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 50℃ 및 상대습도 90%에서 48시간 동안 처리한 후의 수분 흡수율이 3% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 말단기가 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 말단봉지제로 봉지되는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 말단봉지제는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 로르산, 트리데칸산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 피발산, 이소부틸산, 벤조산, 톨루산, α-나프탈렌카르복실산,

β -나프탈렌카르복실산 및 메틸나프탈렌카르복실산 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지.

청구항 10

삭제

청구항 11

(a1) 방향족 디카르복실산 성분, 및 (b1) 지방족 디아민 성분 60 내지 70 몰% 및 (b2) 피페라진 30 내지 40 몰%를 포함하는 (B) 디아민 성분을 공중합하는 단계를 포함하며,

유리전이온도(Tg)는 163℃ 이상이고, 결정화온도(Tc)는 255 내지 300℃이며, 용융온도(Tm)는 315 내지 350℃인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항, 제3항, 제4항 및 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 폴리아미드 수지로부터 형성된 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리아미드 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 제품에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 가공성, 내열성, 치수 안정성이 우수한 고내열 공중합 폴리아미드 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 제품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리아미드 수지로는 나일론 66, 나일론 6 등의 지방족 폴리아미드 수지가 가장 잘 알려져 있다. 이러한 지방족 폴리아미드 수지는 자동차 부품, 전기, 전자제품, 기계 부품 등에 널리 사용되고 있으나, 고내열 특성을 필요로 하는 분야에 적용되기에 충분한 열적 안정성을 가지고 있지 않다.

[0003] 방향족 폴리아미드 수지는 지방족 폴리아미드 수지보다 높은 용융온도와 고내열성을 가지고 있으나, 높은 용융온도로 인하여 가공성이 떨어지며, 제한적인 용도로 사용되어 왔다.

[0004] 일반적으로 고내열 나일론의 경우, 반결정 구조를 가져 내열 온도가 일반 나일론에 비해 상당히 높으므로, 고내열 특성을 요구하는 다양한 분야에 사용될 수 있다. 그러나, 기존 제품의 경우, 유리전이온도(Tg)가 90 내지 120℃로, 낮은 유리전이온도를 갖고 있다.

[0005] 예를 들어, 폴리아미드(나일론) 6T의 경우, 용융온도가 분해온도보다 높기 때문에, 용융가공이 불가능하며, 가공 온도를 낮추기 위해 공중합시키는 것이 일반적이다. 특히, 공중합 단량체로서, 아디프산(adipic acid)등의 지방족 단량체를 사용할 경우, 100℃ 미만의 유리전이온도를 갖는다.

[0006] 고내열 나일론을 자동차 UTH(under the hood) 엔진룸 소재로 사용하기 위해서는, 엔진룸의 높은 온도로 인하여, 높은 내열특성을 요구한다. 고분자의 경우 대부분의 물성은 유리전이 온도를 기점으로 낮아지기 때문에, 제품 사용온도 이상의 유리전이 온도를 가져야 한다. 폴리아미드 6T 공중합체 중 지방족 디에시드(aliphatic diacid)를 사용하는 경우 대부분 유리전이 온도가 낮기 때문에 UTH용으로는 적합하지 않다.

[0007] 따라서, 용융 가공성을 높임과 동시에 높은 유리전이온도를 갖는 폴리아미드 수지를 개발할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 유리전이온도가 130℃ 이상인 가공성, 내열성, 치수 안정성이 우수한 고내열 공중합 폴리아미드 수지를 제공하기 위한 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 폴리아미드 수지의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리아미드 수지로 형성된 제품을 제공하기 위한 것이다.
- [0011] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 하나의 관점은 폴리아미드 수지에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드 수지는 (a1) 방향족 디카르복실산 성분을 포함하는 (A) 디카르복실산 성분; 및 (b1) 지방족 디아민 성분 60 내지 70 몰% 및 (b2) 피페라진 30 내지 40 몰%를 포함하는 (B) 디아민 성분;이 공중합되어, 상기 디카르복실산 성분(A)으로부터 유도된 디카르복실산 부분 및 상기 디아민 성분(B)으로부터 유도된 디아민 부분이 반복되는 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 구체예에서, 상기 디카르복실산 성분(A)은 30 몰% 미만의 (a2) 아디프산을 더욱 포함하며, 상기 디카르복실산 성분(A) 및 상기 디아민 성분(B) 전체에 대하여, 상기 아디프산(a2) 및 상기 피페라진(b2)의 총합량은 15 내지 30 몰%일 수 있다.
- [0014] 구체예에서, 상기 방향족 디카르복실산 성분(a1)은 탄소수 8 내지 20의 방향족 디카르복실산 성분 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0015] 구체예에서, 상기 지방족 디아민 성분(b1)은 탄소수 4 내지 20의 지방족 디아민 성분 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0016] 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지의 유리전이온도(Tg)는 130℃ 이상일 수 있다.
- [0017] 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지의 결정화온도(Tc)는 240 내지 300℃이고, 용융온도(Tm)는 300 내지 350℃일 수 있다.
- [0018] 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지는 50℃ 및 상대습도 90%에서 48시간 동안 처리한 후의 수분 흡수율이 3% 이하일 수 있다.
- [0019] 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지는 말단기가 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 말단봉지체로 봉지될 수 있다.
- [0020] 예를 들면, 상기 말단봉지체는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 로르산, 트리데칸산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 피발산, 이소부틸산, 벤조산, 툴루산, α-나프탈렌카르복실산, β-나프탈렌카르복실산 및 메틸나프탈렌카르복실산 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 폴리아미드 수지는 피페라진 30 내지 40 몰%를 포함하는 디아민 성분이 공중합되어 형성되며, 유리전이온도(Tg)가 140℃ 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 다른 관점은 상기 폴리아미드 수지의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 (a1) 방향족 디카르복실산 성분을 포함하는 (A) 디카르복실산 성분, 및 (b1) 지방족 디아민 성분 60 내지 70 몰% 및 (b2) 피페라진 30 내지 40 몰%를 포함하는 (B) 디아민 성분을 공중합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 구체예에서, 상기 디카르복실산 성분(A)은 30 몰% 미만의 (a2) 아디프산을 더욱 포함하며, 상기 디카르복실산 성분(A) 및 상기 디아민 성분(B) 전체에 대하여, 상기 아디프산(a2) 및 상기 피페라진(b2)의 총합량은 15 내지 30 몰%일 수 있다.

[0024] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 폴리아미드 수지로부터 성형된 성형품에 관한 것이다.

발명의 효과

[0025] 본 발명은 유리전이온도가 130℃ 이상인 가공성, 내열성, 치수 안정성이 우수한 고내열 공중합 폴리아미드 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 제품을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드 수지는, (a1) 방향족 디카르복실산 성분을 포함하는 (A) 디카르복실산 성분, 및 (b1) 지방족 디아민 성분 60 내지 70 몰% 및 (b2) 피페라진(piperazine) 30 내지 40 몰%를 포함하는 (B) 디아민 성분이 공중합되어, 상기 디카르복실산 성분(A)으로부터 유도된 디카르복실산 부분 및 상기 디아민 성분(B)으로부터 유도된 디아민 부분이 반복되는 구조를 가지는 것이다.

[0028] 또한, 본 발명에 다른 실시예에 따른 폴리아미드 수지는 피페라진 30 내지 40 몰%를 포함하는 디아민 성분이 공중합되어 형성되며, 유리전이온도(Tg)가 140℃ 이상인 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 명세서에 있어서, 디카르복실산 성분 등의 용어는 디카르복실산, 이의 알킬 에스테르(모노메틸, 모노에틸, 디메틸, 디에틸 또는 디부틸 에스테르 등 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 에스테르), 이들의 산무수물(acid anhydride) 등을 포함하는 의미로 사용되며, 디아민 성분과 반응하여, 디카르복실산 부분(dicarboxylic acid moiety)을 형성한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 디카르복실산 부분(dicarboxylic acid moiety) 및 디아민 부분(diamine moiety)은, 디카르복실산 성분 및 디아민 성분이 중합 반응될 때, 수소 원자, 히드록시기 또는 알콕시기가 제거되고 남은 잔기(residue)를 의미한다.

[0030] (A) 디카르복실산 성분

[0031] 본 발명에 사용되는 디카르복실산 성분(A)은 고내열 폴리아미드 수지(나일론) 제조에 사용되는 통상의 (a1) 방향족 디카르복실산 성분을 포함하는 것이다.

[0032] 상기 방향족 디카르복실산 성분(a1)은 탄소수 8 내지 20의 방향족 디카르복실산 성분 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,4-페닐렌디옥시페닐렌산, 1,3-페닐렌디옥시디아세트산, 디펜산, 4'4'-옥시비스(벤조산), 디페닐메탄-4,4'-디카르복실산, 디페닐설폰-4,4'디카르복실산, 4-4'-디페닐카르복실산 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산 또는 이들의 혼합물, 구체적으로, 테레프탈산, 또는 테레프탈산과 이소프탈산의 혼합물일 수 있다.

[0033] 또한, 상기 디카르복실산 성분(A)은 폴리아미드 수지의 가공성을 더욱 증대시키기 위하여, 전체 디카르복실산 성분(A)에 대하여, 30 몰% 미만의 (a2) 아디프산(adipic acid)을 더욱 포함할 수 있다.

[0034] 이 경우, 상기 디카르복실산 성분(A) 중, 상기 방향족 디카르복실산 성분(a1)의 함량은 70 몰% 초과, 예를 들면 75 내지 95 몰%, 구체적으로 75 내지 90 몰%일 수 있고, 상기 아디프산(a2)의 함량은 30 몰% 미만, 예를 들면 5 내지 25 몰%, 구체적으로 10 내지 25 몰%일 수 있다. 상기 범위에서, 내열성과 가공성등의 물성이 우수한 폴리아미드 수지를 얻을 수 있다.

[0035] (B) 디아민 성분

[0036] 본 발명에 사용되는 디아민 성분(B)은 높은 내열성을 갖는 폴리아미드 수지를 제조하기 위하여, 상기 지방족 디아민 성분(b1)과 함께, 공중합 단량체로서 상기 피페라진(b2)을 반드시 포함하는 것이다.

- [0037] 상기 지방족 디아민 성분(b1)은 탄소수 4 내지 20의 지방족 디아민 성분 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 예를 들면, 1,4-부탄디아민, 1,6-헥산디아민(헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine)), 1,7-헵탄디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,10-데칸디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 5-메틸-1,9-노난디아민, 2,2-옥시비스(에틸아민), 비스(3-아미노프로필)에테르, 에틸렌글리콜 비스(3-아미노프로필)에테르(EGBA), 1,7-디아미노-3,5-디옥소헵탄, 이들의 혼합물 등의 1종 이상의 지방족 선형 디아민을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들면 1,4-부탄디아민, 1,6-헥산디아민, 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 구체적으로 1,6-헥산디아민을 사용할 수 있다.
- [0038] 상기 피페라진(b2)은 두 개의 질소 원자를 포함하는 6각형의 고리 구조를 갖는 것으로서, 공중합 시 140℃ 이상의 높은 유리전이온도(Tg)를 갖는 폴리아미드 수지를 제조할 수 있으나, 피페라진 등의 고리형 2차 아민은 중합 시 구조에 의해 기인하는 높은 내열특성과 아미드(amide) 결합시 수소원자의 결핍으로, 결정성 및 결정화 속도가 저하될 수도 있다. 이 경우, 폴리아미드 수지 제조 시, 상기 아디프산(a2)을 공중합시켜 결정성 및 결정화 속도 저하를 보완해 줄 수 있다.
- [0039] 상기 디아민 성분(B) 중, 상기 지방족 디아민 성분(b1)의 함량은 60 내지 70 몰%, 예를 들면 61.5 내지 68.5 몰%, 구체적으로 62.5 내지 67.5 몰%이고, 상기 피페라진(b2)의 함량은 30 내지 40 몰%, 예를 들면 31.5 내지 38.5 몰%, 구체적으로 32.5 내지 37.5 몰%이다. 상기 지방족 디아민 성분(b1)의 함량이 60 몰% 미만이거나, 상기 피페라진(b2)의 함량이 40 몰%를 초과할 경우, 폴리아미드 수지의 결정성 및 가공성이 저하될 우려가 있고, 상기 지방족 디아민 성분(b1)의 함량이 70 몰%를 초과하거나, 상기 피페라진(b2)의 함량이 30 몰% 미만일 경우, 폴리아미드 수지의 내열성이 저하될 우려가 있다.
- [0040] 또한, 상기 아디프산(a2) 사용 시, 상기 디카르복실산 성분(A) 및 상기 디아민 성분(B) 전체(100 몰%)에 대하여, 상기 아디프산(a2) 및 상기 피페라진(b2)의 총함량은 15 내지 30 몰%, 예를 들면 17 내지 28 몰%일 수 있다. 상기 범위에서, 결정성, 가공성, 내열성 등의 물성이 우수한 폴리아미드 수지를 얻을 수 있다.
- [0041] 본 발명의 폴리아미드 수지에서, 상기 디카르복실산 성분(A)과 상기 디아민 성분(B)의 비율(몰수비: 디아민 성분(B)/디카르복실산 성분(A))은 예를 들면, 0.93 내지 1.07, 예를 들면 0.97 내지 1.03일 수 있다. 상기 범위에서, 미반응 단량체에 의한 물성 저하를 방지할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 폴리아미드 수지는 말단기가 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 말단봉지제(end capping agent)로 봉지될 수도 있다.
- [0043] 상기 말단봉지제로는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 로르산, 트리데칸산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 피발산, 이소부틸산, 벤조산, 톨루산, α -나프탈렌카르복실산, β -나프탈렌카르복실산, 메틸나프탈렌카르복실산, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0044] 상기 말단봉지제는 상기 디카르복실산 성분(A) 및 상기 디아민 성분(B) 100몰부에 대하여, 0 내지 5 몰부, 예를 들면 0.01 내지 3 몰부로 포함될 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 폴리아미드 수지의 유리전이온도(Tg)는 130℃ 이상, 예를 들면 140℃ 이상, 구체적으로 145 내지 170℃일 수 있다. 상기 범위에서, 자동차 엔진룸 부품 등에 사용되기 위한 고내열성, 열내화성 등을 가질 수 있다.
- [0046] 상기 폴리아미드 수지의 결정화온도(Tc)는 240 내지 300℃, 예를 들면 250 내지 290℃일 수 있고, 용융온도(Tm)는 300 내지 350℃, 예를 들면 305 내지 340℃일 수 있다. 상기 범위에서, UTH용 제품 사용에 적합한 내열특성을 갖는다.
- [0047] 상기 폴리아미드 수지는 50℃ 및 상대 습도 90%에서 48시간 동안 처리한 후의 수분 흡수율이 3% 이하, 예를 들면 2.2% 이하, 구체적으로 1.1 내지 2.0%일 수 있다. 상기 범위에서, 자동차 엔진룸 부품 등으로서 자동차 부동액(H₂O+EG) 하에서 장기 사용이 가능할 수 있다.
- [0048] 상기 수분 흡수율은, 길이 100mm, 너비 100mm, 두께 3mm 시편을 제작하여 120℃에서 4시간 동안 진공 건조하고, 건조된 시편의 중량(W0)를 측정한다. 다음, 건조된 시편을 항온 항습기 내에서 50℃, 상대 습도(RH) 90%에서 48시간 동안 처리한 후 시편의 중량(W1)를 측정하고, 하기 식에 따라 산출할 수 있다.

- [0049] 수분 흡수율(%) = $|W1-W0| / W0 * 100$
- [0050] 상기 폴리아미드 수지는 98%의 황산 용액 또는 σ -클로로페놀을 사용하여 25℃에서 우베로드(Ubbelohde) 점도계를 사용하여 측정고유점도 $[\eta]$ 가 0.15 내지 1 dL/g일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0051] 상기 폴리아미드 수지는 강도 유지율이 82% 이상, 예를 들면 85 내지 95%일 수 있다. 상기 강도 유지율은 항온 항습기에서 80℃, 상대 습도 95%로 24시간 처리 전의 인장강도에 대한 처리 후의 인장 강도의 비율로 측정할 수 있다. 상기 인장 강도는 ISO 527(23℃, 5mm/min)에 따라 측정할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 다른 관점은 상기 폴리아미드 수지의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리아미드의 제조방법은 상기 방향족 디카르복실산 성분(a1)을 포함하는 디카르복실산 성분(A), 및 상기 지방족 디아민 성분(b1) 60 내지 70 몰% 및 피페라진(b2) 30 내지 40 몰%를 포함하는 디아민 성분(B)을 공중합하는 단계를 포함한다.
- [0053] 구체예에서, 상기 디카르복실산 성분(A)은 30 몰% 미만의 (a2) 아디프산을 더욱 포함할 수 있으며, 상기 디카르복실산 성분(A) 및 상기 디아민 성분(B) 전체에 대하여, 상기 아디프산(a2) 및 상기 피페라진(b2)의 총합량은 15 내지 30 몰%일 수 있다.
- [0054] 상기 폴리아미드 수지의 제조방법에서, 상기 공중합은 통상의 공중합 제조 방법에 따라 수행될 수 있으며, 예를 들면, 용융 중합 방법 등을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0055] 상기 공중합 시, 중합 온도는 80 내지 300℃, 예를 들면 80 내지 280℃일 수 있고, 중합 압력은 10 내지 40 kgf/cm²일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0056] 한 구체예에서, 상기 폴리아미드 수지는, 상기 디카르복실산 성분(A), 상기 디아민 성분(B), 촉매 및 물을 반응기에 채우고, 80 내지 150℃에서 0.5 내지 2시간 동안 교반시킨 후, 200 내지 280℃의 온도 및 20 내지 40 kgf/cm²의 압력에서, 2 내지 4시간 동안 유지한 다음, 압력을 10 내지 20 kgf/cm²로 낮추고 1 내지 3시간 동안 (공중합) 반응시키는 단계, 및 이 때 얻어진 폴리아미드를 유리전이온도(Tg)와 용융온도(Tm)사이의 온도로 진공 상태에서 10 내지 30시간 동안 고상 중합(Solid State Polymerization)하는 단계를 통하여 얻을 수 있다.
- [0057] 상기 공중합 반응에는 촉매가 사용될 수 있다. 상기 촉매로는 포스포러스계 촉매가 사용될 수 있으며, 예를 들면, 포스포릭산, 포스포러스산, 하이포포스포러스산 또는 그 염이나 유도체 등이 사용될 수 있다. 보다 구체적인 예로서, 포스포릭산, 포스포러스산, 하이포포스포러스산, 소듐 하이포포스페이트, 소듐 하이포포스피네이트 등이 사용될 수 있다.
- [0058] 상기 촉매는 예를 들면, 전체 단량체((A)+(B)) 100 중량부에 대하여, 0 내지 3 중량부, 예를 들면 0.001 내지 1 중량부, 구체적으로 0.01 내지 0.5 중량부로 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0059] 또한, 상기 폴리아미드 수지의 제조방법에는 상기 말단봉지제가 상기 함량으로 사용될 수 있으며, 말단봉지제의 함량을 조절하여 합성된 폴리아미드 수지의 점도를 조절할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 또 다른 관점은 제품(성형품)에 관한 것이다. 본 발명에 따른 제품은 상기 폴리아미드 수지로부터 형성(제조)된다. 예를 들면, 상기 폴리아미드 수지는 고온의 유리전이온도를 요구하는 자동차 UTH(under the hood) 엔진룸 소재로 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 제품은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 형성될 수 있다.
- [0061] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0062] **실시예**
- [0063] **실시예 1-3 및 비교예 1-6**

[0064] 하기 표 1 및 2의 조성에 따라, 디카르복실산 성분(Diacid)으로서, 테레프탈산(TPA) 및 아디프산(AA)과 디아민 성분(Diamine)으로서, 1,6-헥사메틸렌디아민(HMDA), 2-메틸펜탄디아민(MPD) 및 피페라진(PIP)을 상기 디카르복실산 성분 및 디아민 성분 100 몰부에 대하여, 말단봉지제로서 아세트산 1.5 몰부, 상기 디카르복실산 성분 및 디아민 성분 100 중량부에 대하여, 촉매로서 소듐 하이포포스피네이트 0.1 중량부 및 물 40 중량부와 함께 1리터 오토클레이브(autoclave)에 넣고 질소로 충전하였다. 130℃에서 60분간 교반시키고, 250℃로 2시간 동안 승온시킨 후, 25 kgf/cm²를 유지하면서 3시간 동안 반응시킨 다음, 15 kgf/cm²로 감압시킨 후 1시간 동안 반응시켜, 폴리아미드 예비 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리아미드 예비 공중합체를 230℃에서 8시간 동안 고상 중합을 실시하여 폴리아미드 수지를 얻었다.

표 1

[0065]

단량체 (몰%)		실시예		
		1	2	3
Diacid	TPA	100	100	100
	AA	-	-	-
Diamine	HMDA	70	65	60
	MPD	-	-	-
	PIP	30	35	40
몰수비	[Diamine]/ [Diacid]	1.015		

표 2

[0066]

단량체 (몰%)		비교예					
		1	2	3	4	5	6
Diacid	TPA	100	65	55	100	85	75
	AA	-	35	45	-	15	25
Diamine	HMDA	100	100	100	70	50	100
	MPD	-	-	-	30	-	-
	PIP	-	-	-	-	50	-
몰수비	[Diamine]/ [Diacid]	1.015					

[0067]

[0068] **실험예**

[0069] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리아미드 수지에 대하여 다음과 같은 방법으로 용융온도, 용융열량, 결정화온도, 결정화열량, 유리전이온도, 고유점도, 유동성, 강도 유지율 및 흡수율을 평가하여 그 결과를 하기 표 3 및 4에 나타내었다.

[0070] **물성 평가 방법**

[0071] (1) 용융온도, 결정화온도 및 유리전이온도(단위: ℃): 실시예와 비교예에서 고상 중합 후 얻은 폴리아미드 수지에 대해 Different Scanning Calorimeter(DSC)를 사용하여 측정하였다. DSC는 TA사의 Q20 측정기를 이용하였고, 질소 분위기, 30 내지 400℃의 온도 범위에서 승온 속도 10℃/min, 냉각 속도 10℃/min의 조건으로 측정하였다. 이때, 결정화온도는 냉각 시 발열 피크의 최대 지점으로 하였고, 용융온도는 두 번째 승온 시 흡열 피크의 최대 지점으로 결정하였다. 또한, 유리전이온도는 두 번째 승온 시 측정된 온도로 결정하였다.

[0072] (2) 용융열량 및 결정화열량(단위: J/g): 용융열량은 두 번째 승온 시 흡열피크의 면적비, 결정화 열량은 첫 번째 냉각 시 발열피크의 면적비로 결정하였다.

[0073] (3) 고유점도(단위: dL/g): 97%의 황산 용액 및 25℃에서 우베로드(Ubbelohde) 점도계를 사용하여 측정하였다.

[0074] (4) 유동성(단위: mm): 스미토모 사출기 SG75H-MIV을 사용하였으며, 실린더 온도와 금형 온도를 320℃로 설정하

고, 사출압력을 15MPa로 설정하여 유동 거리를 측정하였다.

[0075] (5) 수분 흡수율(단위: %): 길이 100mm, 너비 100mm, 두께 3mm인 시편을 제작하여 120℃에서 4시간 동안 진공 건조하였다. 건조된 시편의 중량(W0)를 측정하고, 건조된 시편을 항온항습기내에서 50℃, RH 90%에서 48시간 동안 처리한 후 시편의 중량(W1)를 측정하였다. 하기 식에 따라 수분 흡수율을 계산하였다.

[0076] 수분 흡수율(%) = $|W1 - W0| / W0 * 100$

[0077] (6) 강도 유지율(단위: %): 강도 유지율은 항온항습기에서 온도 80℃, 상대 습도 95%로 24시간 처리 전의 인장 강도에 대한 처리 후의 인장 강도의 비율을 측정하여 얻었다. 인장 강도는 ISO 527(23℃, 5mm/min)에 따라 측정하였다.

표 3

[0078]

	실시예		
	1	2	3
용융온도 (℃)	333	321	315
용융열량 (J/g)	39	32	26
결정화온도 (℃)	290	266	255
결정화열량 (J/g)	41	28	25
유리전이온도 (℃)	163	165	166
고유점도 (dL/g)	0.20	0.20	0.18
유동성 (mm)	90	94	95
강도 유지율 (%)	90	88	87
수분 흡수율 (%)	2.0	2.0	1.9

표 4

[0079]

	비교예					
	1	2	3	4	5	6
용융온도 (℃)	365	322	307	327	-	343
용융열량 (J/g)	-	57	45	58	-	29
결정화온도 (℃)	338	290	275	302	-	308
결정화열량 (J/g)	-	52	42	40	-	27
유리전이온도 (℃)	-	99	90	143	161	147
고유점도 (dL/g)	0.23	0.20	0.21	0.19	0.17	0.19
유동성 (mm)	85	94	102	97	-	75
강도 유지율 (%)	85	86	85	88	-	81
수분 흡수율 (%)	1.6	2.1	2.8	2.1	-	1.9

[0080]

[0081] 상기 표 3 및 4의 결과로부터, 본 발명에 따른 폴리아미드 수지(실시예 1 내지 3)는 내열성이 우수하고, 용융온도, 결정화온도, 유동성 등의 결과로부터 성형성이 우수함을 알 수 있다. 또한, 수분 흡수율이 낮고, 강도 유지율이 높음을 알 수 있다.

[0082] 반면, 피페라진을 공단량체로 사용하지 않는 비교예 1 내지 3의 폴리아미드 수지는 유리전이온도가 100℃ 미만으로 내열성이 떨어지거나, 높은 용융온도로 인해 분해되어 유리전이온도, 용융열량, 결정화열량 등을 측정할 수 없었으며, 공단량체로서, 피페라진 대신 MPD를 사용한 비교예 4의 폴리아미드 수지는 MPD의 고리화 반응에 의해 고상중합 시 분자량 상승을 저해할 우려가 있다. 피페라진 함량이 30 몰% 미만인 비교예 6의 경우, 비교적 높은 용융온도와 결정성이 낮기 때문에 UTH용도로 적합치 않음을 알 수 있다. 또한, 피페라진 함량이 40 몰%를 초과하고, 전체 디카르복실산 성분 및 디아민 성분에 대하여, 공단량체(아디프산, 피페라진) 총합량이 30 몰%를 초과하는 비교예 5의 경우, 무정형이 되어 Tg 이외의 열특성은 확인할 수 없었다.

[0083] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.