(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0100425
(43) 공개일자 2024년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/28 (2006.01) *C08G 69/26* (2006.01)
C08G 69/30 (2006.01) *C08L 77/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 69/28 (2013.01)
C08G 69/265 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7019594
(22) 출원일자(국제) 2022년09월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/034922
(87) 국제공개번호 WO 2023/089941
국제공개일자 2023년05월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-187868 2021년11월18일 일본(JP)

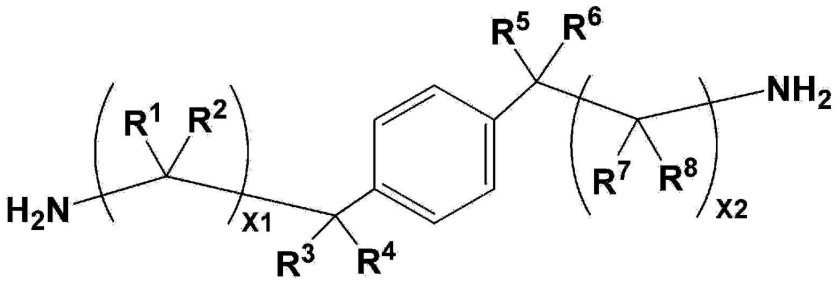
(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 찌요다구 마루노우찌 2-쪼메 5-2
(72) 발명자
오츠카, 코스케
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
오카지마, 유야
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드 수지의 제조방법, 및, 수지 조성물**

(57) 요 약

식(1)로 표시되는 디아민과, 지방족 디카르본산을 중축합시킨 폴리아미드 수지에 대하여, 신규한 제조방법을 제공한다. 폴리아미드 수지를 이용한 수지 조성물을 제공한다. 디아민과 디카르본산을, 물의 존재하에서 중축합시켜 1차 중축합물을 얻는 것, 및, 1차 중축합물을 고중합도화하는 것을 포함하고, 디아민의 30몰% 초과가, 식(1)로 표시되는 디아민이며, 디카르본산의 20몰% 이상이, 방향족 디카르본산인, 폴리아미드 수지의 제조방법이다.



식(1) 중, R^1~R^8은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타낸다. X1 및 X2는, 각각 독립적으로, 1 또는 2이다.

(52) CPC특허분류
C08G 69/30 (2013.01)
C08L 77/06 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

디아민과 디카르본산을, 물의 존재하에서 중축합시켜 1차 중축합물을 얻는 것, 및,

상기 1차 중축합물을 고중합도화하는 것을 포함하고,

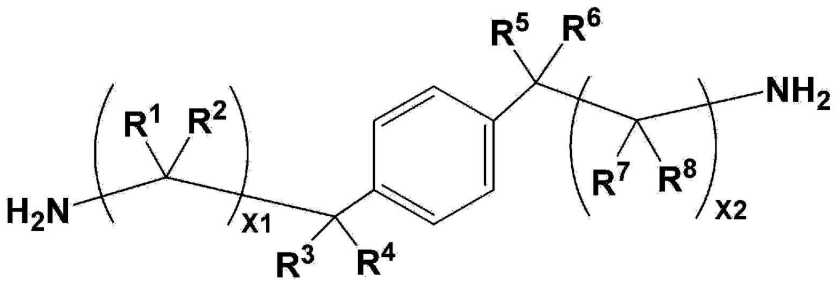
상기 디아민의 30몰% 초과가, 식(1)로 표시되는 디아민이며,

상기 디카르본산의 20몰% 이상이, 방향족 디카르본산인,

폴리아미드 수지의 제조방법.

식(1)

[화학식 1]



(식(1) 중, R^1~R^8은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타낸다. X1 및 X2는, 각각 독립적으로, 1 또는 2이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중축합에 있어서의 교반은, 교반날개를 이용하여 행하고, 상기 교반날개의 축과 반응조의 천판의 사이에 씰액을 배치하여 씰하는 것을 포함하는, 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 디아민과 상기 디카르본산을 동시에 중축합반응계에 첨가하는 것을 포함하는, 폴리아미드 수지의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

중축합반응계에 첨가되는 물의 양이, 중축합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여, 28~80질량%인, 폴리아미드 수지의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

중축합반응계로부터, 상기 물의 일부를 빼고, 상기 중축합을 추가로 진행시키는 것을 포함하는, 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 1차 중축합물의 고중합도화를 고상중합에 의해 행하는, 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 수지가, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고, 상기 디아민유래의 구성단위의 50몰% 이상이 p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위이며, 상기 디카르본산유래의 구성단위의 65몰% 이상이 방향족 디카르본산유래의 구성단위인, 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 디카르본산유래의 구성단위의 65~97몰%가 방향족 디카르본산유래의 구성단위이며, 3~35몰%가 지환식 디카르본산유래의 구성단위인, 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 수지가, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고, 상기 디아민유래의 구성단위의 50몰% 이상이, p-벤젠디에탄아민에서 유래하는 구성단위이며, 상기 디카르본산의 구성단위의 20몰% 이상 95몰% 미만이, 방향족 디카르본산에서 유래하는 구성단위이며, 5몰% 초과 80몰% 이하가 탄소수 4~15의 α,ω-직쇄 지방족 디카르본산에서 유래하는 구성단위인, 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 디카르본산의 구성단위의 5몰% 초과 80몰% 이하가 아디프산 및 세바스산으로부터 선택되는 디카르본산유래의 구성단위인, 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 디카르본산유래의 구성단위의 40~90몰%가 방향족 디카르본산유래의 구성단위이며, 10~60몰%가 탄소수 4~15의 α,ω-직쇄 지방족 디카르본산유래의 구성단위인, 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 수지가, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고,

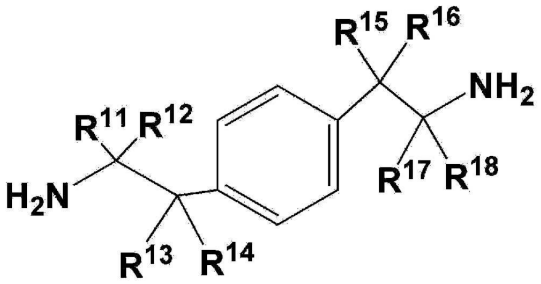
상기 디아민유래의 구성단위의 70~97몰%가, p-벤젠디에탄아민에서 유래하고, 3~30몰%가, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고,

상기 디카르본산유래의 구성단위의 50몰% 이상이, 방향족 디카르본산에서 유래하는,

제조방법.

식(1-1)

[화학식 2]



(식(1-1) 중, R^{11}~R^{18}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타내고, R^{11}~R^{14} 중 적어도 1개 및 R^{15}~R^{18} 중 적어도 1개는 탄소수 1~5의 지방족기이다.)

청구항 13

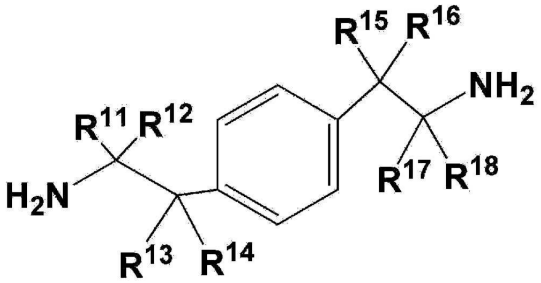
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 수지가, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고, 상기 디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과가, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 상기 디카르본산유래의 구성단위의 30몰% 초과가 방향족 디카르본산에서 유래하는,

제조방법.

식(1-1)

[화학식 3]



(식(1-1) 중, R^{11}~R^{18}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타내고, R^{11}~R^{14} 중 적어도 1개 및 R^{15}~R^{18} 중 적어도 1개는 탄소수 1~5의 지방족기이다.)

청구항 14

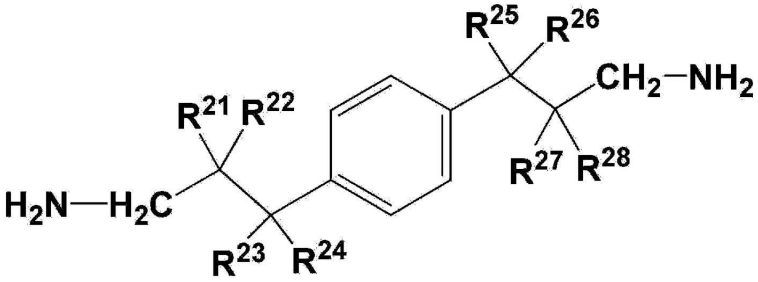
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 수지가, 디아민유래의 구성단위와 디카르본산유래의 구성단위를 포함하고, 상기 디아민유래의 구성단위의 50몰% 이상이, 식(1-2)로 표시되는 화합물에서 유래하고, 상기 디카르본산의 구성단위의 50몰% 초과가, 방향족 디카르본산에서 유래하는,

제조방법.

식(1-2)

[화학식 4]



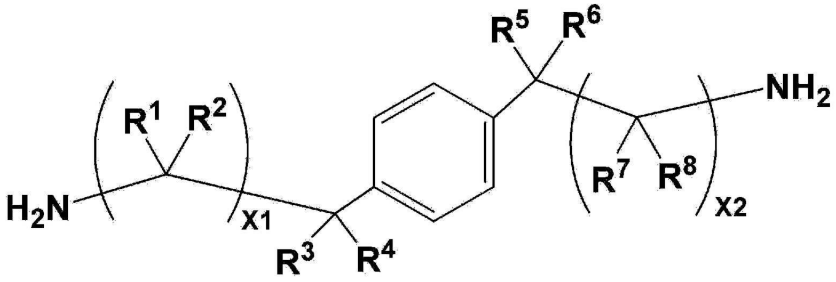
(식(1-2) 중, R^{21}~R^{28}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타낸다.)

청구항 15

디아민유래의 구성단위와 디카르본산유래의 구성단위를 포함하고, 상기 디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과가, 식(1)로 표시되는 디아민유래의 구성단위이며, 상기 디카르본산유래의 구성단위의 20몰% 이상이, 방향족 디카르본산유래의 구성단위인, 폴리아미드 수지와, 강화재를 포함하는, 수지 조성물.

식(1)

[화학식 5]



(식(1) 중, R^{1}~R^{8}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타낸다. X1 및 X2는, 각각 독립적으로, 1 또는 2이다.)

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 폴리아미드 수지의 제조방법, 및, 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리아미드 수지는, 그 우수한 가공성, 내구성, 내열성, 가스배리어성, 내약품성 등의 관점에서, 각종 공업재료로서 폭넓게 이용되고 있다.

[0003] 그러한 폴리아미드 수지로는, 예전부터, 폴리아미드6이나 폴리아미드66으로 대표되는 지방족 폴리아미드 수지가 이용되어 왔다. 나아가, 폴리아미드 수지의 원료에 방향족 디카르본산 및/또는 방향족 디아민을 이용한 방향족 폴리아미드 수지도 이용되도록 되고 있다. 이러한 방향족 폴리아미드 수지는, 예를 들어, 특허문헌 1, 2 등에 기재가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본특허공개 S62-054725호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 H08-003312호 공보

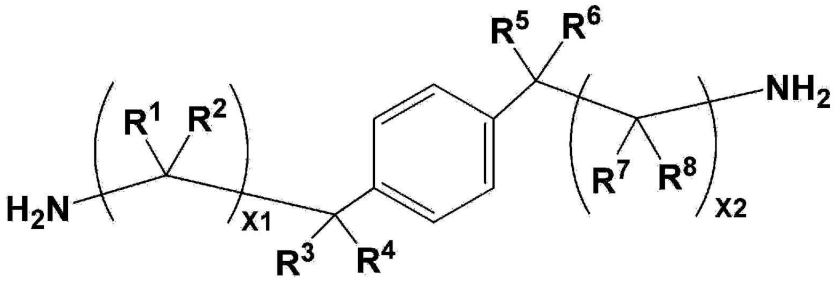
발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 여기서, 본 발명자들은, 식(1)로 표시되는 디아민과, 디카르본산을 중축합시킨 폴리아미드 수지를 개발하였다. 그리고, 이러한 폴리아미드 수지에 대하여, 신규한 제조방법이 요구되고 있다.

[0006] 식(1)

[0007] [화학식 1]

[0008] 

[0009] (식(1) 중, R^1~R^8은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타낸다. X1 및 X2는, 각각 독립적으로, 1 또는 2이다.)

[0010] 본 발명은 이러한 과제를 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로서, 식(1)로 표시되는 디아민과, 디카르본산을 중축합시킨 폴리아미드 수지에 대하여, 신규한 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 상기 제조방법 등으로 얻어진 폴리아미드 수지를 이용한 수지 조성물을 개시하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

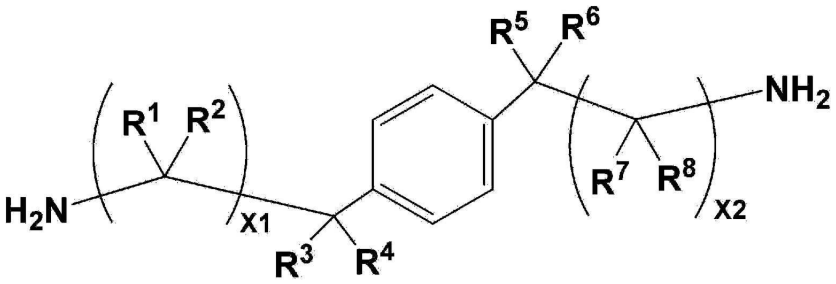
[0012] 상기 과제 하에, 본 발명자들이 검토를 행한 결과, 식(1)로 표시되는 디아민을 포함하는 디아민과 디카르본산을, 물의 존재하에서 중축합시켜 1차 중축합물을 얻는 것, 및, 1차 중축합물을 고중합도화함으로써, 우수한 폴리아미드 수지가 얻어지는 것을 발견하였다.

[0013] 구체적으로는, 하기 수단에 의해, 상기 과제는 해결되었다.

[0014] <1>디아민과 디카르본산을, 물의 존재하에서 중축합시켜 1차 중축합물을 얻는 것, 및, 상기 1차 중축합물을 고중합도화하는 것을 포함하고, 상기 디아민의 30몰% 초과가, 식(1)로 표시되는 디아민이며, 상기 디카르본산의 20몰% 이상이, 방향족 디카르본산인, 폴리아미드 수지의 제조방법.

[0015] 식(1)

[0016] [화학식 2]

[0017] 

[0018] (식(1) 중, R^1~R^8은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타낸다. X1 및 X2는, 각각 독립적으로, 1 또는 2이다.)

[0019] <2>상기 중축합에 있어서의 교반은, 교반날개를 이용하여 행하고, 상기 교반날개의 축과 반응조의 천판의 사이에 씰액을 배치하여 씰하는 것을 포함하는, <1>에 기재된 제조방법.

[0020] <3>상기 디아민과 상기 디카르본산을 동시에 중축합반응계에 첨가하는 것을 포함하는, <1> 또는 <2>에 기재된 폴리아미드 수지의 제조방법.

[0021] <4>중축합반응계에 첨가되는 물의 양이, 중축합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여, 28~80질량%인, <1>~<3> 중 어느 하나에 기재된 폴리아미드 수지의 제조방법.

[0022] <5>중축합반응계로부터, 상기 물의 일부를 빼고, 상기 중축합을 추가로 진행시키는 것을 포함하는, <1>~<4> 중 어느 하나에 기재된 제조방법.

[0023] <6>상기 1차 중축합물의 고중합도화를 고상중합에 의해 행하는, <1>~<5> 중 어느 하나에 기재된 제조방법.

[0024] <7>상기 폴리아미드 수지가, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고, 상기 디아민유래의 구성단위의 50몰% 이상이 p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위이며, 상기 디카르본산유래의 구성단위의 65몰% 이상이 방향족 디카르본산유래의 구성단위인, <1>~<6> 중 어느 하나에 기재된 제조방법.

[0025] <8>상기 디카르본산유래의 구성단위의 65~97몰%가 방향족 디카르본산유래의 구성단위이며, 3~35몰%가 지환식 디카르본산유래의 구성단위인, <7>에 기재된 제조방법.

[0026] <9>상기 폴리아미드 수지가, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고, 상기 디아민유래의 구성단위의 50몰% 이상이, p-벤젠디에탄아민에서 유래하는 구성단위이며, 상기 디카르본산의 구성단위의 20몰% 이상 95몰% 미만이, 방향족 디카르본산에서 유래하는 구성단위이며, 5몰% 초과 80몰% 이하가 탄소수 4~15의 α,ω-직쇄 지방족 디카르본산에서 유래하는 구성단위인, <1>~<6> 중 어느 하나에 기재된 제조방법.

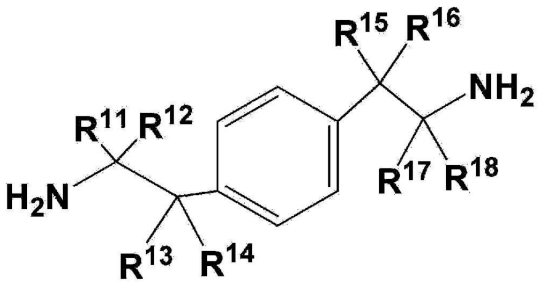
[0027] <10>상기 디카르본산의 구성단위의 5몰% 초과 80몰% 이하가 아디프산 및 세바스산으로부터 선택되는 디카르본산유래의 구성단위인, <9>에 기재된 제조방법.

[0028] <11>상기 디카르본산유래의 구성단위의 40~90몰%가 방향족 디카르본산유래의 구성단위이며, 10~60몰%가 탄소수 4~15의 α,ω-직쇄 지방족 디카르본산유래의 구성단위인, <9>에 기재된 제조방법.

[0029] <12>상기 폴리아미드 수지가, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고, 상기 디아민유래의 구성단위의 70~97몰%가, p-벤젠디에탄아민에서 유래하고, 3~30몰%가, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 상기 디카르본산유래의 구성단위의 50몰% 이상이, 방향족 디카르본산에서 유래하는, <1>~<6> 중 어느 하나에 기재된 제조방법.

[0030] 식(1-1)

[0031] [화학식 3]

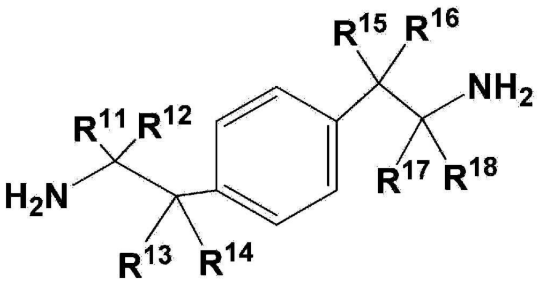
[0032] 

[0033] (식(1-1) 중, R^{11}~R^{18}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타내고, R^{11}~R^{14} 중 적어도 1개 및 R^{15}~R^{18} 중 적어도 1개는 탄소수 1~5의 지방족기이다.)

[0034] <13>상기 폴리아미드 수지가, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고, 상기 디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과가, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 상기 디카르본산유래의 구성단위의 30몰% 초과가 방향족 디카르본산에서 유래하는, <1>~<6> 중 어느 하나에 기재된 제조방법.

[0035] 식(1-1)

[0036] [화학식 4]



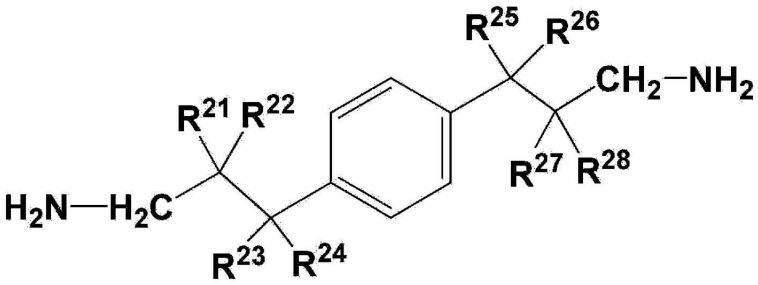
[0037]

[0038] (식(1-1) 중, R^{11}~R^{18}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타내고, R^{11}~R^{14} 중 적어도 1개 및 R^{15}~R^{18} 중 적어도 1개는 탄소수 1~5의 지방족기이다.)

[0039] <14>상기 폴리아미드 수지가, 디아민유래의 구성단위와 디카르본산유래의 구성단위를 포함하고, 상기 디아민유래의 구성단위의 50몰% 이상이, 식(1-2)로 표시되는 화합물에서 유래하고, 상기 디카르본산의 구성단위의 50몰% 초과가, 방향족 디카르본산에서 유래하는, <1>~<6> 중 어느 하나에 기재된 제조방법.

[0040] 식(1-2)

[0041] [화학식 5]



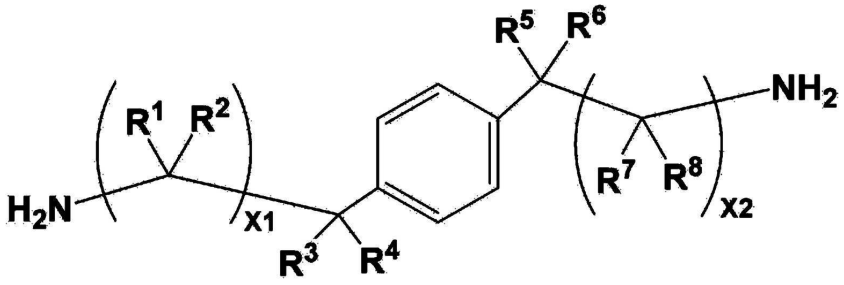
[0042]

[0043] (식(1-2) 중, R^{21}~R^{28}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타낸다.)

[0044] <15>디아민유래의 구성단위와 디카르본산유래의 구성단위를 포함하고, 상기 디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과가, 식(1)로 표시되는 디아민유래의 구성단위이며, 상기 디카르본산유래의 구성단위의 20몰% 이상이, 방향족 디카르본산유래의 구성단위인, 폴리아미드 수지와, 강화재를 포함하는, 수지 조성물.

[0045] 식(1)

[0046] [화학식 6]



[0047]

[0048] (식(1) 중, R^{1}~R^{8}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타낸다. X1 및 X2는, 각각 독립적으로, 1 또는 2이다.)

발명의 효과

[0049] 본 발명에 의해, 식(1)로 표시되는 디아민과, 디카르본산을 중축합시킨 폴리아미드 수지에 대하여, 신규한 제조

방법을 제공가능하게 되었다.

[0050] 또한, 상기 제조방법 등으로 얻어진 폴리아미드 수지를 이용한 수지 조성물을 제공가능하게 되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 간단히 「본 실시형태」라고 한다)에 대하여 상세히 설명한다. 한편, 이하의 본 실시형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명은 본 실시형태만으로 한정되지 않는다.

[0052] 한편, 본 명세서에 있어서 「~」란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0053] 본 명세서에 있어서, 각종 물성값 및 특성값은, 특별히 언급하지 않는 한, 23℃에 있어서의 것으로 한다.

[0054] 본 명세서에 있어서 「공정」이라는 단어는, 독립된 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확히 구별할 수 없는 경우여도 그 공정의 소기의 작용이 달성되면, 본 용어에 포함된다.

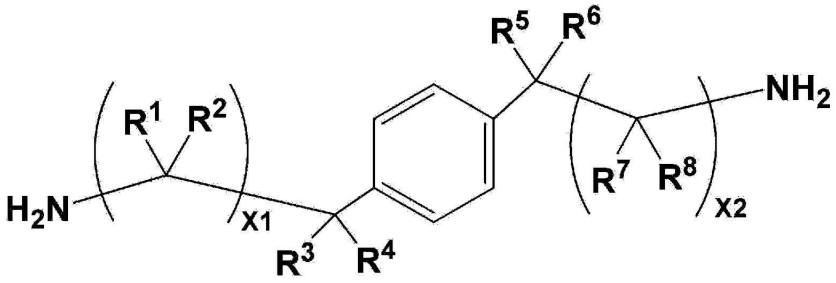
[0055] 본 명세서에서 나타내는 규격으로 설명되는 측정방법 등이 연도에 따라 상이한 경우, 특별히 언급하지 않는 한, 2021년 1월 1일 시점에 있어서의 규격에 기초하는 것으로 한다.

[0056] 본 명세서에 있어서의 압력은, 특기하지 않는 한, 절대압(진공시를 0MPa)으로 한 값이다.

[0057] 본 실시형태의 폴리아미드 수지의 제조방법은, 디아민과 디카르본산을, 물의 존재하에서 중축합시켜 1차 중축합물을 얻는 것, 및, 상기 1차 중축합물을 고중합도화하는 것을 포함하고, 상기 디아민의 30몰% 초과(바람직하게는 57몰% 초과)가, 식(1)로 표시되는 디아민이며, 상기 디카르본산의 20몰% 이상이, 방향족 디카르본산인 것을 특징으로 한다.

[0058] 식(1)

[0059] [화학식 7]

[0060] 

[0061] (식(1) 중, R^1~R^8은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타낸다. X1 및 X2는, 각각 독립적으로, 1 또는 2이다.)

[0062] 식(1)로 표시되는 디아민과, 지방족 디카르본산을 중축합시킨 폴리아미드 수지에 대하여, 신규한 방법에 의해 폴리아미드 수지를 제조할 수 있다. 특히, 상기 폴리아미드 수지의 양산이 가능해진다. 또한, 상대적으로 고분자량의 폴리아미드 수지가 얻어진다.

[0063] 본 실시형태의 폴리아미드 수지의 제조방법은, 디아민과 디카르본산을, 물의 존재하에서 중축합시켜 1차 중축합물을 얻는 것을 포함한다. 여기서의 물은, 디아민과 디카르본산의 중축합에 의해 생성되는 축합수가 아니고, 중축합반응계에 첨가한 물의 존재하에서, 디아민과 디카르본산의 중축합반응을 개시시키는 것을 의미한다.

[0064] 본 명세서에 있어서는, 디아민과 디카르본산을, 물의 존재하에서 중축합시켜 1차 중축합물을 얻는 공정(중축합반응공정) 중, 물빼기공정 전을 전기(前期) 중축합공정, 물빼기공정 후 1차 중축합물을 얻을 때까지를 후기(後期) 중축합공정이라고 하는 경우가 있다.

[0065] 본 실시형태의 제조방법으로 이용하는 폴리아미드 수지의 원료가 되는 디아민은, 30몰% 초과가, 식(1)로 표시되는 디아민이다. 디아민의 바람직한 조성은, 상세 후술하는 폴리아미드 수지의 조성에 따라, 적당히 선택된다. 또한, 디카르본산은, 20몰% 이상이, 방향족 디카르본산이다. 디카르본산의 바람직한 조성도, 상세 후술하는 폴리아미드 수지의 조성에 따라, 적당히 선택된다.

[0066] 본 실시형태의 제조방법에 있어서, 디아민과 디카르본산은, 동시에 중축합반응계에 첨가하는 것이 바람직하다. 동시에 첨가란, 완전히 동시에 첨가하는 경우 외에, 극히 근소한 시간차로 첨가하는 경우도 포함하는 취지이다. 즉, 동시에 첨가란, 디아민과 디카르본산의 일방을 먼저 중축합반응계에 첨가한 후, 타방을 나중에 첨가하는 것이 아니고, 동시기에 첨가하는 것을 포함하는 취지이다.

[0067] 물의 존재하에서 중축합시켜 1차 중축합물을 얻는 공정에 있어서는, 디아민과 디카르본산을 오토클레이브 등의 반응조에 투입하고, 교반하면서 행하는 것이 바람직하다. 반응조 내는, 질소치환하는 것이 바람직하다. 반응조의 용량은, 1L~100m^3 중에서 적당히 선택할 수 있다. 반응조의 사이즈의 일례는 1~10L이며, 다른 일례는 10L~1000L이며, 추가로 다른 일례는, 1m^3~100m^3이다.

[0068] 중축합반응에 있어서의 교반은, 교반날개를 이용하여 행하는 것이 바람직하다. 교반날개는, 더블 헬리칼 리본 날개인 것이 바람직하다.

[0069] 또한, 본 실시형태의 제조방법에 있어서는, 교반날개의 축과 반응조의 천판의 사이에 씰액을 배치하여 씰해서, 중축합반응을 진행시키는 것이 바람직하다. 이러한 씰액을 이용하는 메카니컬 씰 방식을 채용함으로써, 중축합반응계에 고압을 가해도, 반응계가 밀봉되고, 디아민·디카르본산, 합성 중의 중축합물 등의 누설을 없앨 수 있다. 결과로서, 보다 정밀하게 폴리아미드 수지의 조성을 설계할 수 있어, 보다 품질이 우수한 폴리아미드 수지가 얻어진다.

[0070] 씰액의 종류는 특별히 정하는 것은 아니지만, 오일 및/또는 물을 포함하는 것이 바람직하고, 적어도 오일을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 메카니컬 씰 방식을 채용하는 경우에 있어서, 싱글 메카니컬 씰 방식이어도, 더블 메카니컬 씰 방식이어도 되는데, 더블 메카니컬 씰 방식이 바람직하다.

[0071] 본 실시형태의 제조방법에서는, 이들 디아민 및 디카르본산을, 물의 존재하에서 중축합시켜, 1차 중축합물을 얻는다. 예를 들어, 반응조에 디아민 및 디카르본산과 함께 물을 첨가한다. 나아가, 필요에 따라, 촉매(바람직하게는, 인계 촉매), 산화방지제나 말단봉지제 등도 함께 첨가할 수도 있다.

[0072] 중축합반응계에 첨가되는 물의 양은, 중축합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여, 28질량% 이상인 것이 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 32질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 33질량% 이상인 것이 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 반응계의 유동성이 향상되고, 전기 중축합을 균일하게 진행시킬 수 있는 경향이 있다. 또한, 상기 물의 양은, 중축합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여, 80질량% 이하인 것이 바람직하고, 70질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 60질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50질량% 이하인 것이 한층 바람직하고, 40질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 가열효율의 향상 및 다음 공정에서의 물의 유거(留去)량이 저감되고, 생산성이 향상되는 경향이 있다. 상기 「중합(重合)반응계에 존재하는 물질의 총량」이란, 중합(重合)반응계에 존재하는 모든 물질(물, 디아민, 디카르본산, 및, 첨가제 등)의 총량을 의미한다. 일례는, 반응조에 투입된 물, 디아민, 디카르본산, 및, 첨가제 등의 총량이다.

[0073] 본 실시형태의 제조방법에 있어서의 전기 중축합공정의 반응온도(전기 중축합공정에 있어서의 반응조의 최고도달온도)는, 100℃ 이상인 것이 바람직하고, 115℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 130℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 145℃ 이상인 것이 한층 바람직하고, 155℃ 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 나일론염(디아민과 디카르본산의 염)의 형성이 촉진되고, 후의 후기 중축합으로 양질인 1차 중축합물이 얻어지는 경향이 있다. 또한, 상기 전기 중축합공정의 반응온도는, 220℃ 이하인 것이 바람직하고, 190℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 180℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 170℃ 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 반응 중의 디아민의 열화가 억제되고, 중축합물의 분자량분포가 좁아지는 경향이 있다.

[0074] 본 실시형태의 제조방법에 있어서는, 전기 중축합공정의 최고도달온도에 도달할 때까지, 중축합반응계를 서서히 승온하는 것이 바람직하고, 통상은, 3~120분의 시간을 들여 승온하는 것이 바람직하다. 전기 중축합공정에 있어서의 중축합반응계의 승온속도로는, 2℃/분 이상이 바람직하고, 또한, 20℃/분 이하가 바람직하다.

[0075] 본 실시형태의 제조방법에 있어서, 전기 중축합공정의 반응시간(최고도달온도에 도달하고 나서의 반응시간)은, 30분 이상인 것이 바람직하고, 또한, 120분 이하인 것이 바람직하다.

[0076] 전기 중축합공정에 있어서는, 압력을 가하면서 중축합반응을 행하는 것이 바람직하다. 상기 압력은, 0.3MPa 이상인 것이 바람직하고, 0.4MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5MPa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.55MPa 이

상인 것이 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 원료 모노머의 휘발이 억제되고, 목표의 분자량의 수지 조성물이 얻어지기 쉬워진다. 또한, 상기 압력은, 2.5MPa 이하인 것이 바람직하고, 1.5MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.1MPa 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.8MPa 이하인 것이 한층 바람직하고, 0.65MPa 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 반응온도를 낮출 수 있어, 생산성이 향상되는 경향이 있다.

[0077] 본 실시형태의 제조방법에 있어서는, 중축합반응계로부터, 물의 일부를 빼고, 추가로, 중축합을 진행시키는 것이 바람직하다. 물빼기공정을 포함함으로써, 중축합반응의 진행이 촉진되고, 보다 고분자량의 1차 중축합물이 얻어지는 경향이 있다. 그러나, 물빼기공정 없이, 충분히 중축합반응이 진행되는 경우는, 물빼기공정을 마련하지 않아도 된다. 물빼기공정을 행하지 않는 경우, 중축합반응공정에 있어서의, 반응온도, 반응시간, 및, 반응압력은, 전기 중축합공정의 조건 그대로 진행시키는 것이 바람직하다.

[0078] 물빼기공정은, 서서히 물을 빼는 것이 바람직하고, 예를 들어, 반응계의 물의 총량의 10질량%의 물을 1~5시간에 걸쳐 빼는 것이 바람직하다.

[0079] 물빼기공정에 있어서의, 중축합반응계에 존재하는 물의 양은, 중축합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여, 14질량% 이상, 또한, 40질량% 이하가 되도록 물빼기하는 것이 바람직하다. 상기 물빼기 후의 중축합반응계에 존재하는 물의 양은, 중축합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여, 16질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 18질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 반응 중의 교반토크가 저감되고, 균일하게 반응을 진행시킬 수 있는 경향이 있다. 한편, 중축합반응계에 존재하는 물의 양이, 중축합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여, 10질량% 이하가 되면, 반응물이 반응조 내에서 고화하여, 교반이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 상기 물빼기 후의 중축합반응계에 존재하는 물의 양은, 중축합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여, 33질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 27질량% 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 중축합반응이 촉진되고, 보다 고분자량의 1차 중축합물이 얻어지는 경향이 있다.

[0080] 여기서의 물은, 중축합반응계에 최초로 첨가한 물 외에, 중축합에 의해 생성된 축합수도 포함된다.

[0081] 물빼기공정에 있어서는, 한번에 상기 물의 양이 되도록 물을 제거해도 되고, 상기 물의 양이 유지되도록, 물빼기공정 중에 있어서 물을 서서히 제거해도 된다.

[0082] 물빼기공정에 있어서의 반응온도는, 140℃ 이상인 것이 바람직하고, 155℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 170℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 175℃ 이상인 것이 한층 바람직하고, 195℃ 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 물의 유거(留去) 및 전기 중축합물의 중축합이 촉진되는 경향이 있다. 또한, 상기 물빼기공정에 있어서의 반응온도는, 240℃ 이하인 것이 바람직하고, 215℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 210℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 205℃ 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 물빼기공정 중의 전기 중축합물의 열화가 억제되는 경향이 있다.

[0083] 본 실시형태의 제조방법에 있어서는, 상기 물빼기공정의 반응온도에 도달할 때까지, 서서히 승온하는 것이 바람직하고, 통상은, 3~120분의 시간을 들여 승온하는 것이 바람직하다. 또한, 물빼기공정에 있어서의 중축합반응계의 승온속도로는, 1℃/분 이상이 바람직하고, 또한, 10℃/분 이하가 바람직하다.

[0084] 본 실시형태의 제조방법에 있어서는, 물빼기공정에 있어서의 반응시간(최고도달온도에 도달하고 나서의 반응시간)은, 30분 이상인 것이 바람직하고, 또한, 10시간 이하인 것이 바람직하고, 7시간 이하인 것이 바람직하다.

[0085] 물빼기공정에 있어서는, 압력을 가하면서 중축합반응을 행하는 것이 바람직하다. 상기 압력은, 0.5MPa 이상인 것이 바람직하고, 0.8MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.2MPa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.5MPa 이상인 것이 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 미반응 모노머가 물과 함께 유거되는 것을 억제하고, 디아민과 디카르본산의 몰비의 어긋남이 생기기 어려운 경향이 있다. 또한, 상기 압력은, 2.5MPa 이하인 것이 바람직하고, 2.3MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.1MPa 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 물빼기공정 중의 전기 중축합물의 열화가 억제되는 경향이 있다.

[0086] 전기 중축합공정에 있어서의 반응조의 교반토크에 대한, 물빼기공정에 있어서의 반응조의 교반토크의 배율(물빼기공정/전기 중축합공정)이, 1배 초과인 것이 바람직하고, 1.1배 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 보다 고분자량의 전기 중축합물이 되고, 후기 중축합공정에서 고분자량화하기 쉬운 경향이 있다. 또한, 상한값으로는, 20배 이하가 실제적이며, 10배 이하가 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써,

반응계의 유동성이 유지되고, 균일하게 반응을 진행시킬 수 있는 경향이 있다.

[0087] 본 실시형태에 있어서는, 물빼기공정 후, 추가로, 중축합반응을 진행시키는 것이 바람직하다. 이러한 후기 중축합공정을 포함함으로써, 원하는 분자량을 갖는 1차 중축합물을 얻기 쉬워진다.

[0088] 후기 중축합공정에 있어서의 반응온도는, 140℃ 이상인 것이 바람직하고, 155℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 170℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 195℃ 이상인 것이 한층 바람직하고, 205℃ 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 중축합반응이 촉진되고, 보다 고분자량의 1차 중축합물이 얻어지는 경향이 있다. 또한, 상기 후기 중축합공정에 있어서의 반응온도는, 265℃ 이하인 것이 바람직하고, 255℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 245℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 240℃ 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 반응 중의 1차 중축합물의 열화가 억제되는 경향이 있다.

[0089] 본 실시형태의 제조방법에 있어서는, 상기 후기 중축합공정의 반응온도에 도달할 때까지, 서서히 승온하는 것이 바람직하고, 통상은, 3~120분의 시간을 들여 승온하는 것이 바람직하다. 후기 중축합공정에 있어서의 중축합반응계의 승온속도로는, 1℃/분 이상이 바람직하고, 또한, 10℃/분 이하가 바람직하다.

[0090] 후기 중축합공정에 있어서의 반응시간(최고도달온도에 도달하고 나서의 반응시간)은, 30분 이상인 것이 바람직하고, 또한, 10시간 이하인 것이 바람직하고, 7시간 이하인 것이 바람직하다.

[0091] 후기 중축합공정에 있어서는, 압력을 가하면서 중축합반응을 행하는 것이 바람직하다. 상기 압력은, 0.5MPa 이상인 것이 바람직하고, 0.8MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.2MPa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.5MPa 이상인 것이 한층 바람직하고, 1.8MPa 이상일 수도 있다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 미반응 모노머 및 저분자량성분의 휘발이 억제되고, 목표하는 분자량의 폴리아미드 수지가 얻어지기 쉬워진다. 또한, 상기 압력은, 3.5MPa 이하인 것이 바람직하고, 3.3MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 3.1MPa 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 후기 중축합공정 중의 중축합물의 열화가 억제되는 경향이 있다.

[0092] 후기 중축합공정에 있어서의 중축합반응계에 존재하는 물의 양(예를 들어, 반응조에 존재하는 물질의 총량 중의 물의 비율)은, 중축합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여, 14질량% 이상인 것이 바람직하고, 16질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 18질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 교반토크가 저감되고, 균일하게 반응을 진행시킬 수 있는 경향이 있다. 한편, 중축합반응계에 존재하는 물의 양이, 중축합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여, 10질량% 이하가 되면, 반응물이 반응조 내에서 고화하고, 교반이 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 후기 중축합공정 중에 중축합반응계에 존재하는 물의 양은, 중축합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여, 40질량% 이하인 것이 바람직하고, 33질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 27질량% 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 중축합반응이 촉진되고, 보다 고분자량의 1차 중축합물이 얻어지는 경향이 있다.

[0093] 여기서의 물은, 중축합반응계에 최초로 첨가한 물 외에, 중축합에 의해 생성한 축합수도 포함된다.

[0094] 본 실시형태의 제조방법에 있어서는, 1차 중축합물을 고중합도화하는 것을 포함한다.

[0095] 본 실시형태의 제조방법에 있어서는, 1차 중축합물의 고중합도화에 있어서, 반응조로부터, 1차 중축합물을 빼내고, 고분자량화하는 것이 바람직하다. 빼내기는, 예를 들어, 반응조의 하부에 노즐을 마련하고, 상기 노즐로부터, 상압의 용기에 취출할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 있어서는, 1차 중축합물을 반응조로부터 취출한 후, 건조하여, 분말상의 1차 중축합물로 하는 것이 바람직하다.

[0096] 빼내기시의 반응조의 물의 양은, 중축합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여, 20질량% 이상이 바람직하고, 또한, 30질량% 이하가 바람직하다. 반응조로부터의 빼내기속도는, 100g/분 이상이 바람직하고, 또한, 500g/분 이하가 바람직하다. 또한, 1차 중축합물의 산화열화를 한층 저감시킬 수 있는 점에서, 대기압하에 있는 질소분위기 중에 빼내는 것이 바람직하다.

[0097] 1차 중축합물의 수평균분자량은, 500 이상인 것이 바람직하고, 800 이상인 것이 보다 바람직하고, 2000 이상일 수도 있다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 후의 고중합도화가 진행되기 쉽고, 보다 고분자량의 폴리아미드 수지가 얻어지는 경향이 있다. 또한, 1차 중축합물의 수평균분자량은, 10000 이하인 것이 바람직하고, 7000 이하인 것이 보다 바람직하고, 5000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 4000 이하인 것이 한층 바람직하고, 3600 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 1차 중축합물의 유동성이 좋아져, 빼내기시의 토출이 안정되기 쉬운 경향이 있다.

[0098] 또한, 1차 중축합물의 중량평균분자량(Mw)은, 1000 이상인 것이 바람직하고, 3000 이상인 것이 보다

바람직하고, 4000 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 후의 고중합도화가 진행되기 쉽고, 보다 고분자량의 폴리아미드 수지가 얻어지는 경향이 있다. 또한, 1차 중축합물의 중량평균분자량(Mw)은, 20000 이하인 것이 바람직하고, 16000 이하인 것이 보다 바람직하고, 13000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 1차 중축합물의 유동성이 좋아져, 빼내기시의 토출이 안정되기 쉬운 경향이 있다.

[0099] 나아가, 1차 중축합물의 분산도(Mw/Mn)는, 5.00 이하인 것이 바람직하고, 4.50 이하인 것이 보다 바람직하고, 4.20 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3.50 이하일 수도 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 후의 고중합도화로 얻어지는 폴리아미드 수지의 분산도가 보다 작아지고, 성형 후의 기계적 강도가 향상되는 경향이 있다. 또한, 1차 중축합물의 분산도(Mw/Mn)는, 1.2 이상일 수도 있고, 2.0 이상일 수도 있다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 후의 고중합도화에서 얻어지는 폴리아미드 수지의 유동성이 좋아져, 성형성이 향상되는 경향이 있다.

[0100] 1차 중축합물의 말단아미노기농도와 말단카르복실기농도의 비(아미노기농도/카르복실기농도)는, 0.9~1.1인 것이 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써, 본 발명의 효과가 보다 효과적으로 발휘되는 경향이 있다.

[0101] 본 실시형태의 폴리아미드 수지의 제조방법은, 디아민과 디카르본산의 1차 중축합물을 고중합도화하는 것을 포함한다. 고중합도화에 의해, 폴리아미드 수지의 수평균분자량을 2배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 또한, 10배 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0102] 고중합도화의 수단으로는, 공지의 방법을 채용할 수 있고, 고상중합, 탈기압출 등이 예시되고, 고상중합이 바람직하다.

[0103] 고상중합을 하는 경우, 200℃ 이상에서 가열하는 것이 바람직하고, 230℃ 이상에서 가열하는 것이 보다 바람직하고, 또한, 310℃ 이하에서 가열하는 것이 바람직하고, 280℃ 이하에서 가열하는 것이 보다 바람직하다. 고상중합시의 가열시간은, 30분~20시간이 바람직하고, 1~3시간이 보다 바람직하다. 고상중합장치의 구체예로는, 회전건조기, 진동건조기, 전도가열형 건조기(예를 들어, 토러스디스크: 호소카와미크론(주)제, 솔리드에어: 호소카와미크론(주)제) 등을 들 수 있다.

[0104] 본 실시형태의 제조방법으로 얻어지는 폴리아미드 수지의 수평균분자량은, 1000 이상인 것이 바람직하고, 3000 이상인 것이 보다 바람직하고, 5000 이상인 것이 더욱 바람직하고, 6000 이상인 것이 한층 바람직하다. 또한, 상기 폴리아미드 수지의 수평균분자량은, 30000 이하인 것이 바람직하고, 20000 이하인 것이 보다 바람직하고, 13000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 성형시의 유동성이 좋아져, 성형성이 향상되는 경향이 있다.

[0105] 또한, 본 실시형태의 제조방법으로 얻어지는 폴리아미드 수지의 중량평균분자량(Mw)은, 3000 이상인 것이 바람직하고, 8000 이상인 것이 보다 바람직하고, 10000 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20000 이상인 것이 한층 바람직하고, 30000 이상인 것이 더욱 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 성형 후의 기계적 강도가 보다 향상되는 경향이 있다. 또한, 상기 폴리아미드 수지의 중량평균분자량(Mw)은, 100000 이하인 것이 바람직하고, 80000 이하인 것이 보다 바람직하고, 60000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50000 이하인 것이 한층 바람직하고, 45000 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 성형시의 유동성이 좋아, 성형성이 향상되는 경향이 있다.

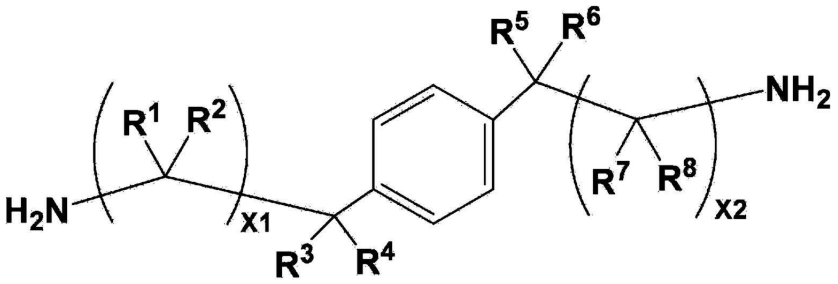
[0106] 나아가, 본 실시형태의 제조방법으로 얻어지는 폴리아미드 수지의 분산도(Mw/Mn)는, 10.00 이하인 것이 바람직하고, 6.00 이하인 것이 보다 바람직하고, 5.50 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5.00 이하일 수도 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 성형 후의 기계적 강도가 향상되는 경향이 있다. 또한, 상기 폴리아미드 수지의 분산도(Mw/Mn)는, 1.20 이상일 수도 있고, 2.00 이상일 수도 있다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 성형시의 유동성이 좋아져, 성형성이 향상되는 경향이 있다.

[0107] 다음에, 본 실시형태의 제조방법으로 얻어지는 폴리아미드 수지에 대하여 설명한다.

[0108] 본 실시형태에 있어서는, 본 실시형태에서 얻어지는 폴리아미드 수지는, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고, 디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과가, 식(1)로 표시되는 디아민유래의 구성단위이며, 디카르본산유래의 구성단위의 20몰% 이상이, 방향족 디카르본산유래의 구성단위이다.

[0109] 식(1)

[0110] [화학식 8]

[0111] 

[0112] (식(1) 중, R^1~R^8은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타낸다. X1 및 X2는, 각각 독립적으로, 1 또는 2이다.)

[0113] 본 실시형태에서 얻어지는 폴리아미드 수지의 제1의 실시형태는, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고, 상기 디아민유래의 구성단위의 50몰% 이상이 p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위이며, 상기 디카르본산유래의 구성단위의 65몰% 이상이 방향족 디카르본산유래의 구성단위인 폴리아미드 수지이다.

[0114] 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서는, 디아민유래의 구성단위 중의 p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위의 비율이, 50몰% 이상이며, 60몰% 이상인 것이 바람직하고, 70몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 한층 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 94몰% 이상인 것이 더욱 한층 바람직하고, 96몰% 이상, 98몰%, 99몰% 이상일 수도 있다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 강온결정화 엔탈피변화(ΔH)를 높게 할 수 있고, 성형성이 향상되는 경향이 있다. 디아민유래의 구성단위 중의 p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위의 비율의 상한은 100몰%이다.

[0115] 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 디아민유래의 구성단위로서, p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위 이외의 다른 디아민유래의 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 이러한 다른 구성단위로는, m-벤젠디에탄아민, o-벤젠디에탄아민, 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 벤젠디에탄아민 이외의 다른 방향족 디아민이 예시되고, m-벤젠디에탄아민이 바람직하다.

[0116] 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 다른 디아민유래의 구성단위를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다.

[0117] 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지가, 디아민유래의 구성단위로서, m-벤젠디에탄아민유래의 구성단위를 포함하는 경우, p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위가 70~99몰%(바람직하게는 80몰% 이상, 보다 바람직하게는 90몰% 이상, 더욱 바람직하게는 93몰% 이상)이며, m-벤젠디에탄아민유래의 구성단위가 1~30몰%(바람직하게는 20몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰% 이하, 더욱 바람직하게는 7몰% 이하)인 것이 바람직하다.

[0118] 지방족 디아민으로는, 공지의 지방족 디아민을 널리 채용할 수 있고, 탄소수가 6~12인 지방족 디아민이 바람직하고, 1,6-헥산디아민, 1,7-헵탄디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 1,12-도데칸디아민의 직쇄상 지방족 디아민, 2-메틸-1,8-옥탄디아민, 4-메틸-1,8-옥탄디아민, 5-메틸-1,9-노난디아민, 2,2,4-/2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 2-메틸-1,6-헥산디아민, 2-메틸-1,7-헵탄디아민 등의 분지쇄상 지방족 디아민이 예시된다.

[0119] 지환식 디아민으로는, 공지의 지환식 디아민을 널리 채용할 수 있고, 1,2-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 이소포론디아민, 4,4'-티오비스(시클로헥산-1-아민), 4,4'-티오비스(시클로헥산-1-아민) 등이 예시된다.

[0120] 다른 방향족 디아민에 대해서는, 국제공개 제2017/126409호의 단락 0052의 기재를 참작할 수 있고, 이들 내용은 본 명세서에 편입된다.

[0121] 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 디카르본산유래의 구성단위 중의 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 비율이 65몰% 이상이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 융점이 보다 높고, 또한, 유리전이온도가 보다 높은 폴리아미드 수지가 얻어지는 경향이 있다.

[0122] 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서는, 디카르본산유래의 구성단위 중의 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 비율이, 65몰% 이상이며, 70몰% 이상인 것이 바람직하고, 75몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80몰% 이

상인 것이 더욱 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 한층 바람직하고, 94몰% 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 용도에 따라, 96몰% 이상, 98몰%, 99몰% 이상일 수도 있다. 상한값은, 100몰%일 수도 있는데, 용도에 따라, 97몰% 이하일 수도 있다.

[0123] 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 방향족 디카르본산유래의 구성단위를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0124] 제1의 실시형태에 있어서의 방향족 디카르본산의 바람직한 일례는, 페닐렌디카르본산이다.

[0125] 제1의 실시형태에 있어서의 방향족 디카르본산의 바람직한 다른 일례는, 식(FC)로 표시되는 방향족 디카르본산이다.

[0126] 식(FC)

[0127] $HOOC-(CH_2)_m-$방향환구조$-(CH_2)_m-COOH$

[0128] (식(FC) 중, m은 0, 1 또는 2를 나타낸다.)

[0129] m은, 0 또는 1이 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다.

[0130] 식(FC)에 있어서, 방향환구조는, 방향환을 포함하는 구조이며, 방향환만으로 이루어지는 구조, 또는, 방향환과 그의 치환기만으로 이루어지는 구조인 것이 바람직하고, 방향환만으로 이루어지는 구조가 보다 바람직하다. 방향환이 갖고 있을 수도 있는 치환기는, 탄소수 1~3의 알킬기 또는 할로겐원자가 예시된다. 방향환은 할로겐원자로 치환되어 있지 않은 편이 바람직하다.

[0131] 방향환구조는, 단환 또는 축합환 중 어느 것이어도 되고, 단환이 바람직하다. 또한, 방향환을 구성하는 탄소수도 특별히 정하는 것은 아닌데, 4~15원환이 바람직하다.

[0132] 상기 방향환구조는, 보다 구체적으로는, 벤젠환, 나프탈렌환 또는 이들의 환에 치환기를 갖고 있는 것이 바람직하고, 벤젠환, 또는, 벤젠환에 치환기를 갖고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0133] 보다 구체적으로는, 제1의 실시형태에 있어서, 방향족 디카르본산으로는, 이소프탈산, 테레프탈산, 오르토프탈산, 페닐렌이아세트산(o-페닐렌이아세트산, p-페닐렌이아세트산, m-페닐렌이아세트산), 나프탈렌디카르본산(1,2-나프탈렌디카르본산, 1,3-나프탈렌디카르본산, 1,4-나프탈렌디카르본산, 1,5-나프탈렌디카르본산, 1,6-나프탈렌디카르본산, 1,7-나프탈렌디카르본산, 1,8-나프탈렌디카르본산, 2,3-나프탈렌디카르본산, 2,6-나프탈렌디카르본산 및 2,7-나프탈렌디카르본산)이 예시된다.

[0134] 이 중에서도, 이소프탈산, 테레프탈산, 및, 페닐렌이아세트산으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 이소프탈산 및 페닐렌이아세트산이 보다 바람직하고, 이소프탈산이 더욱 바람직하다. 특히, 방향족 디카르본산의 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상, 더욱 바람직하게는 98몰% 이상, 한층 바람직하게는 99몰% 이상이, 상기 방향족 디카르본산인 것이 바람직하다.

[0135] 특히 이소프탈산을 이용함으로써, 강온결정화 엔탈피변화(ΔH)를 높게 할 수 있고, 성형성을 향상시킬 수 있다. 또한, 질량감소율을 낮게 할 수 있다.

[0136] 한편, 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서, 페닐렌이아세트산을 이용하는 경우, p-페닐렌이아세트산 50~100몰%와, m-페닐렌이아세트산 50~0몰%를 포함하는 것이 바람직하다.

[0137] 다음에, 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서의, 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 실시형태를 서술한다.

[0138] 제1의 실시형태에 있어서의 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태A는, 디카르본산유래의 구성단위의 95몰% 초과가 방향족 디카르본산유래의 구성단위인 형태이다. 디카르본산유래의 구성단위의 95몰% 초과가 방향족 디카르본산으로 구성됨으로써, 높은 융점 및 높은 유리전이온도를 유지하면서, 질량감소율을 낮게 할 수 있다. 나아가, 강온결정화 엔탈피변화(ΔH)를 높게 할 수 있고, 성형성이 보다 향상되는 경향이 있다. 더하여, 아웃가스의 양을 줄일 수 있다.

[0139] 제1의 실시형태에 있어서의 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태A에 있어서, 디카르본산유래의 구성단위 중의 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 비율은, 96몰% 이상인 것이 바람직하고, 97몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 98몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 99몰% 이상인 것이 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함

으로써, 강온결정화 엔탈피변화(ΔH)를 높게 할 수 있고, 성형성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또한, 상기 디카르본산유래의 구성단위 중의 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 비율의 상한값은, 100몰%일 수도 있다.

[0140] 제1의 실시형태에 있어서의 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태A에 있어서, 방향족 디카르본산은, 상기 서술한 식(FC)로 표시되는 방향족 디카르본산인 것이 바람직하고, 이소프탈산, 테레프탈산, 및, 페닐렌이아세트산으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하고, 이소프탈산 및/또는 페닐렌이아세트산이 더욱 바람직하고, 이소프탈산이 한층 보다 바람직하다. 특히, 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상, 더욱 바람직하게는 98몰% 이상, 한층 바람직하게는 99몰% 이상이, 상기 방향족 디카르본산유래의 구성단위이다.

[0141] 특히 이소프탈산을 이용함으로써, 강온결정화 엔탈피변화(ΔH)를 높게 할 수 있고, 성형성을 향상시킬 수 있다. 또한, 질량감소율을 낮게 할 수 있다.

[0142] 제1의 실시형태에 있어서의 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태A에 있어서, 페닐렌이아세트산을 이용하는 경우, 방향족 디카르본산은, p-페닐렌이아세트산 50~100몰%와, m-페닐렌이아세트산 50~0몰%를 포함하는 것이 바람직하다. p-페닐렌이아세트산과 m-페닐렌이아세트산의 합계는, 전체 디카르본산유래의 구성단위의 100몰% 이하이며, 97~100몰%인 것이 바람직하다.

[0143] 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서, 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태B는, 디카르본산유래의 구성단위의 65~97몰%가 방향족 디카르본산유래의 구성단위이며, 3~35몰%가 지환식 디카르본산유래의 구성단위인 형태이다. 상기 방향족 디카르본산유래의 구성단위와 지환식 디카르본산유래의 구성단위의 합계는, 전체 디카르본산유래의 구성단위의 100몰% 이하이며, 97~100몰%인 것이 바람직하다.

[0144] 제1의 실시형태에 있어서의 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태B는, 디카르본산유래의 구성단위가, 방향족 디카르본산과 지환식 디카르본산으로 구성된다. 이러한 구성으로 함으로써, 높은 융점 및 높은 유리전이온도를 유지하면서, 질량감소율을 낮게 할 수 있다. 나아가, 강온결정화 엔탈피변화(ΔH)를 높게 할 수 있고, 성형성이 보다 향상되는 경향이 있다. 더하여, 아웃가스의 양을 줄일 수 있다.

[0145] 제1의 실시형태에 있어서의 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태B에 있어서, 디카르본산유래의 구성단위 중의 방향족 디카르본산의 비율은, 65몰% 이상이며, 70몰% 이상인 것이 바람직하고, 75몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 85몰% 이상인 것이 한층 바람직하고, 88몰% 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 융점이 보다 높고, 또한, 유리전이온도가 보다 높은 폴리아미드 수지가 얻어지는 경향이 있다. 또한, 상기 디카르본산유래의 구성단위 중의 방향족 디카르본산의 비율은, 97몰% 이하이며, 96몰% 이하인 것이 바람직하고, 94몰% 이하, 92몰% 이하일 수도 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 질량감소율을 낮게 할 수 있고, 성형시의 열안정성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0146] 제1의 실시형태에 있어서의 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태B에 있어서, 디카르본산유래의 구성단위 중의 지환식 디카르본산의 비율은, 3몰% 이상이며, 4몰% 이상인 것이 바람직하고, 6몰% 이상, 8몰% 이상일 수도 있다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 질량감소율을 보다 낮출 수 있고, 성형시의 열안정성을 보다 향상할 수 있는 경향이 있다. 또한, 상기 디카르본산유래의 구성단위 중의 지환식 디카르본산의 비율은, 35몰% 이하이며, 30몰% 이하인 것이 바람직하고, 25몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 15몰% 이하인 것이 한층 바람직하고, 12몰% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 강온결정화 엔탈피변화(ΔH)를 보다 높게 할 수 있고, 성형성을 보다 향상시킬 수 있다. 특히, 디카르본산유래의 구성단위 중의 지환식 디카르본산유래의 구성단위의 비율을 8~12몰%로 함으로써, 고융점, 고유리전이온도, 고ΔH, 저질량감소율, 저아웃가스성을 밸런스 좋게 달성할 수 있다.

[0147] 제1의 실시형태에 있어서의 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태B에 있어서, 상기 방향족 디카르본산은, 상기 서술한 식(FC)로 표시되는 방향족 디카르본산인 것이 바람직하고, 이소프탈산, 테레프탈산, 및, 페닐렌이아세트산으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하고, 이소프탈산 및 페닐렌이아세트산이 더욱 바람직하고, 이소프탈산이 한층 보다 바람직하다. 특히, 상기 방향족 디카르본산의 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상, 더욱 바람직하게는 98몰% 이상, 한층 바람직하게는 99몰% 이상이, 상기 방향족 디카르본산인 것이 바람직하다. 상한은 100몰%이다.

[0148] 제1의 실시형태에 있어서의 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태B에 있어서, 지환식 디카르본산은 특별히 정하는 것은 아니고, 공지의 것을 채용할 수 있다. 구체적으로는, 탄소수 6~20의 지환식 디카르본산이 예시된다. 상기 지환식 디카르본산은, 식(FA)로 표시되는 지환식 디카르본산이 바람직하고, 시클로헥산디카르본산

(바람직하게는 트랜스체의 시클로헥산디카르본산과 시스체의 시클로헥산디카르본산의 혼합물)인 것이 보다 바람직하다. 특히, 지환식 디카르본산의 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상, 더욱 바람직하게는 98몰% 이상, 한층 바람직하게는 99몰% 이상이, 상기 지환식 디카르본산인 것이 바람직하다. 상한은 100몰%이다.

[0149] 식(FA)

[0150] $HOOC-(CH_2)_n-$지환구조$-(CH_2)_n-COOH$

[0151] (식(FA) 중, n은 0, 1 또는 2를 나타낸다.)

[0152] n은, 0 또는 1이 바람직하고, 0이 더욱 바람직하다.

[0153] 지환구조는, 지환을 포함하는 구조이며, 지환만으로 이루어지는 구조, 또는, 지환과 그의 치환기만으로 이루어지는 구조인 것이 바람직하고, 지환만으로 이루어지는 구조가 보다 바람직하다. 지환구조가 갖고 있을 수도 있는 치환기는, 탄소수 1~3의 알킬기 또는 할로겐원자가 예시된다. 지환구조는, 치환기로서 할로겐원자를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0154] 지환구조는, 단환 또는 축합환 중 어느 것일 수도 있고, 단환이 바람직하다. 또한, 환을 구성하는 탄소수도 특별히 정하는 것은 아니나, 4~10원환이 바람직하다.

[0155] 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태B에 있어서, 상기 지환구조는, 시클로헥산환이 바람직하다.

[0156] 제1의 실시형태에 있어서의 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태B에 있어서, 시클로헥산디카르본산은, 시스체일 수도, 트랜스체일 수도 있는데, 트랜스체의 시클로헥산디카르본산과 시스체의 시클로헥산디카르본산의 혼합물인 것이 바람직하다. 혼합물을 이용함으로써, 유리전이온도가 보다 높은 폴리아미드 수지가 얻어지고, 또한, 질량감소율을 보다 낮게 할 수 있다.

[0157] 시클로헥산디카르본산은, 1,4-시클로헥산디카르본산 및/또는 1,3-시클로헥산디카르본산이 더욱 바람직하고, 1,4-시클로헥산디카르본산이 한층 바람직하다. 이러한 화합물을 이용함으로써, 질량감소율을 보다 낮출 수 있고, 성형시의 열안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0158] 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태B에서 이용할 수 있는 지환식 디카르본산으로는, 구체적으로는, 상기 외에, 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥산-1-카르본산), 4,4'-메틸렌비스(시클로헥산-1-카르본산), 4,4'-옥소비스(시클로헥산-1-카르본산) 및 4,4'-티오비스(시클로헥산-1-카르본산)이 예시된다.

[0159] 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 상기 디카르본산유래의 구성단위의 바람직한 형태A, 바람직한 형태B의 어느 것에 있어서도, 상기 이외의 다른 디카르본산유래의 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 다른 디카르본산을 포함하는 경우, 그의 비율은, 전체 디카르본산유래의 구성단위의 3몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0160] 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 다른 디카르본산유래의 구성단위를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다.

[0161] 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지가 포함할 수 있는 디카르본산유래의 구성단위를 구성하는 디카르본산으로는, 지방족 디카르본산이 예시된다. 상기 지방족 디카르본산으로는, 공지의 지방족 디카르본산을 채용할 수 있고, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 및 도데칸디카르본산이 예시된다.

[0162] 또한, 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 지방족 디카르본산유래의 구성단위를 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수 있다. 실질적으로 포함하지 않는다란, 디카르본산유래의 구성단위 중, 지방족 디카르본산유래의 구성단위의 비율이, 5몰% 이하인 것을 말하고, 3몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0163] 또한, 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서는, 디아민유래의 구성단위와 디카르본산유래의 구성단위의 95몰% 초과(바람직하게는 96몰% 이상, 보다 바람직하게는 98몰% 이상, 또한, 100몰% 이하)가, 환상 구조를 갖는 구성단위인 것이 바람직하다. 이러한 구성으로 함으로써, 융점이 높고, 또한, 유리전이온도가 보다 높은 폴리아미드 수지가 얻어진다. 또한, 질량감소율을 낮게 할 수 있다. 나아가, 강온결정화 엔탈피변화(ΔH)를 높게 할 수 있고, 성형성이 보다 향상되는 경향이 있다. 더하여, 아웃가스의 양을 줄일 수 있다. 환상 구조를 갖는 구성단위란, 구성단위가 방향환, 지환 등의 환상 구조를 포함하는 것을 말하고, 방향환 및 지환 중 어느 일방을 포함하는 것이 바람직하다.

[0164] 한편, 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서는, 디카르본산유래의 구성단위와 디아민유래의 구성단위로 구성되는데, 디카르본산유래의 구성단위 및 디아민유래의 구성단위 이외의 구성단위나, 말단기 등의 다른 부위를 포함할 수 있다. 다른 구성단위로는, ε-카프로락탐, 발레로락탐, 라우로락탐, 운데카락탐 등의 락탐, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산 등의 아미노카르본산 등 유래의 구성단위를 예시할 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다. 나아가, 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지에는, 합성에 이용한 첨가제 등의 미량성분이 포함되는 경우도 있을 것이다.

[0165] 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상이, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상이, 한층 바람직하게는 95질량% 이상이, 보다 한층 바람직하게는 98질량% 이상이 디카르본산유래의 구성단위 및 디아민유래의 구성단위로 이루어진다.

[0166] 본 실시형태에서 얻어지는 폴리아미드 수지의 제2의 실시형태는, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고, 상기 디아민유래의 구성단위의 50몰% 이상이, p-벤젠디에탄아민에서 유래하는 구성단위이며, 상기 디카르본산의 구성단위의 20몰% 이상 95몰% 미만이, 방향족 디카르본산에서 유래하는 구성단위이며, 5몰% 초과 80몰% 이하가 탄소수 4~15의 α,ω-직쇄 지방족 디카르본산에서 유래의 구성단위인 폴리아미드 수지이다.

[0167] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지에 대해서는, 디아민유래의 구성단위 중의 p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위의 비율이, 50몰% 이상이다. p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위를 50몰% 이상 포함함으로써, 성형성이 향상되는 경향이 있다. 상기 디아민유래의 구성단위 중의 p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위의 비율은, 60몰% 이상인 것이 바람직하고, 70몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 한층 바람직하고, 94몰% 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 96몰% 이상, 98몰%, 99몰% 이상일 수도 있다. 디아민유래의 구성단위 중의 p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위의 비율의 상한은 100몰%이다.

[0168] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 디아민유래의 구성단위로서, p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위 이외의 다른 디아민유래의 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 이러한 다른 구성단위로는, m-벤젠디에탄아민, o-벤젠디에탄아민, 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 벤젠디에탄아민 이외의 다른 방향족 디아민이 예시되고, m-벤젠디에탄아민이 바람직하다.

[0169] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 다른 디아민유래의 구성단위를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다.

[0170] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지가, 디아민유래의 구성단위로서, m-벤젠디에탄아민유래의 구성단위를 포함하는 경우, p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위가 70~99몰%(바람직하게는 80몰% 이상, 보다 바람직하게는 90몰% 이상, 더욱 바람직하게는 93몰% 이상)이며, m-벤젠디에탄아민유래의 구성단위가 1~30몰%(바람직하게는 20몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰% 이하, 더욱 바람직하게는 7몰% 이하)인 것이 바람직하다.

[0171] 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 다른 방향족 디아민으로는, 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지의 항에서 서술한 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 다른 방향족 디아민과 동의이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0172] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지에 대해서는, 디카르본산유래의 구성단위 중의 방향족 디카르본산(바람직하게는 이소프탈산)유래의 구성단위의 비율이 20몰% 이상 95몰% 미만이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 융점이 보다 높고, 또한, 유리전이온도가 보다 높은 폴리아미드 수지가 얻어진다. 또한, 성형품의 탄성률이 보다 향상되는 경향이 있다. 한편, 상기 상한값 이하로 함으로써, 질량감소율을 낮게 할 수 있고, 성형시의 열안정성이 향상된다.

[0173] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서는, 디카르본산유래의 구성단위 중의 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 비율이, 20몰% 이상이며, 30몰% 이상인 것이 바람직하고, 40몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 45몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 용도에 따라, 55몰% 이상, 60몰%, 65몰% 이상일 수도 있다. 상한값은, 95몰% 미만이며, 94몰% 이하인 것이 바람직하고, 93몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 92몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 91몰% 이하인 것이 한층 바람직하고, 90몰% 이하인 것이 보다 한층 바람직하고, 88몰% 이하인 것이 더욱 한층 바람직하다.

[0174] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 방향족 디카르본산유래의 구성단위를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0175] 제2의 실시형태에 있어서의 방향족 디카르본산의 상세는, 제1의 실시형태에 있어서의 방향족 디카르본산의 항에

서 서술한 사항과 동일하며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0176] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지에 대해서는, 디카르본산유래의 구성단위 중의 탄소수 4~15의 α,ω-직쇄 지방족 디카르본산유래의 구성단위의 비율이 5몰% 초과 80몰% 이하이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 가열시의 질량감소율을 낮게 할 수 있고, 성형시의 열안정성이 보다 향상되고, 상기 상한값 이하로 함으로써, 성형품의 탄성률이 보다 향상된다.

[0177] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지에 대해서는, 디카르본산유래의 구성단위 중의 탄소수 4~15의 α,ω-직쇄 지방족 디카르본산(바람직하게는 세바스산)유래의 구성단위의 비율이, 5몰% 초과이며, 6몰% 이상인 것이 바람직하고, 7몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 8몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 9몰% 이상인 것이 한층 바람직하고, 10몰% 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 12몰% 이상인 것이 더욱 한층 바람직하다. 상한값은, 80몰% 이하이며, 70몰% 이하인 것이 바람직하고, 60몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 55몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 용도에 따라, 45몰% 이하, 40몰% 이하, 35몰% 이하일 수도 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 성형품의 탄성률이 보다 향상되는 경향이 있다. 또한, 상기 하한값 이상으로 함으로써, 가열시의 질량감소율을 보다 낮출 수 있고, 성형시의 열안정성을 보다 향상할 수 있는 경향이 있다.

[0178] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지에 대해서는, 탄소수 4~15의 α,ω-직쇄 지방족 디카르본산유래의 구성단위를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0179] 제2의 실시형태에 있어서의 탄소수 4~15의 α,ω-직쇄 지방족 디카르본산의 바람직한 예는, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 및 도데칸디카르본산이며, 아디프산 및 세바스산이며, 세바스산이 보다 바람직하다.

[0180] 특히, 탄소수 4~15의 α,ω-직쇄 지방족 디카르본산의 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상, 더욱 바람직하게는 98몰% 이상, 한층 바람직하게는 99몰% 이상이, 세바스산인 것이 바람직하다.

[0181] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지에 대해서는, 특히, 디카르본산유래의 구성단위의 40~90몰%가 방향족 디카르본산(바람직하게는, 이소프탈산, 테레프탈산, 및, 페닐렌이아세트산으로부터 선택되는 방향족 디카르본산, 보다 바람직하게는 이소프탈산)유래의 구성단위이며, 10~60몰%가 탄소수 4~15의 α,ω-직쇄 지방족 디카르본산(바람직하게는 아디프산 및/또는 세바스산, 보다 바람직하게는 세바스산)유래의 구성단위인 것이 바람직하다. 방향족 디카르본산에서 유래하는 구성단위와 탄소수 4~15의 α,ω-직쇄 지방족 디카르본산의 합계는 100몰% 이하이며, 97~100몰%가 바람직하다.

[0182] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 상기 이외의 다른 디카르본산유래의 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 다른 디카르본산을 포함하는 경우, 그의 비율은, 전체 디카르본산유래의 구성단위의 3몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0183] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 다른 디카르본산유래의 구성단위를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다.

[0184] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지가 포함할 수 있는 디카르본산유래의 구성단위를 구성하는 디카르본산으로는, 지환식 디카르본산이 예시된다. 지환식 디카르본산으로는, 시클로헥산디카르본산, 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥산-1-카르본산), 4,4'-메틸렌비스(시클로헥산-1-카르본산), 4,4'-옥소비스(시클로헥산-1-카르본산) 및 4,4'-티오비스(시클로헥산-1-카르본산)이 예시된다.

[0185] 또한, 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 지환식 디카르본산을 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수 있다. 실질적으로 포함하지 않는다란, 디카르본산유래의 구성단위 중, 지환식 디카르본산유래의 구성단위의 비율이, 5몰% 이하인 것을 말하고, 3몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0186] 한편, 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 디카르본산유래의 구성단위와 디아민유래의 구성단위로 구성되는데, 디카르본산유래의 구성단위 및 디아민유래의 구성단위 이외의 구성단위나, 말단기 등의 다른 부위를 포함할 수 있다. 다른 구성단위로는, ε-카프로락탐, 발레로락탐, 라우로락탐, 운데카락탐 등의 락탐, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산 등의 아미노카르본산 등 유래의 구성단위를 예시할 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다. 나아가, 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지에는, 합성에 이용한 첨가제 등의 미량성분이 포함되는 경우도 있을 것이다.

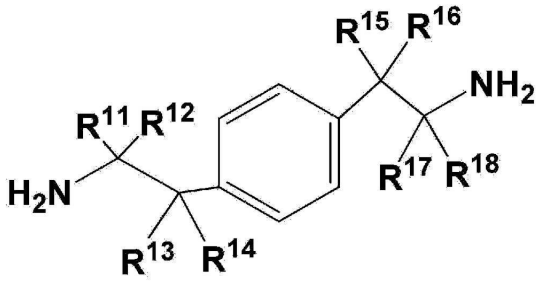
[0187] 제2의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상이, 더욱 바

람직하게는 90질량% 이상이, 한층 바람직하게는 95질량% 이상이, 보다 한층 바람직하게는 98질량% 이상이 디카르본산유래의 구성단위 및 디아민유래의 구성단위로 이루어진다.

[0188] 본 실시형태에서 얻어지는 폴리아미드 수지의 제3의 실시형태는, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고, 상기 디아민유래의 구성단위의 70~97몰%가, p-벤젠디에탄아민에서 유래하고, 3~30몰%가, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 상기 디카르본산유래의 구성단위의 50몰% 이상이, 방향족 디카르본산에서 유래하는 폴리아미드 수지이다.

[0189] 식(1-1)

[0190] [화학식 9]

[0191] 

[0192] (식(1-1) 중, R^{11}~R^{18}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타내고, R^{11}~R^{14} 중 적어도 1개 및 R^{15}~R^{18} 중 적어도 1개는 탄소수 1~5의 지방족기이다.)

[0193] 또한, 제3의 실시형태에 있어서, 디아민유래의 구성단위는, 그의 70~97몰%가 p-벤젠디에탄아민에서 유래하고, 3~30몰%가 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하는데, p-벤젠디에탄아민과 식(1-1)로 표시되는 디아민의 합계는 100몰%를 초과하는 일은 없고, 바람직하게는 90~100몰%이며, 보다 바람직하게는 95~100몰%이며, 더욱 바람직하게는 99~100몰%이다.

[0194] 제3의 실시형태에 있어서, 디아민유래의 구성단위에 있어서의 p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위의 비율은, 70몰% 이상이며, 75몰% 이상인 것이 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 84몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 88몰% 이상인 것이 한층 바람직하고, 91몰% 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 고온에서의 기계물성이 보다 우수한 경향이 있다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 디아민유래의 구성단위에 있어서의 p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위의 비율은, 97몰% 이하이며, 96몰% 이하인 것이 바람직하고, 94몰% 이하일 수도 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 융점보다 약간 높은 온도에서의 질량감소율이 낮아지고, 성형시의 열안정성이 향상되는 경향이 있다.

[0195] 본 실시형태에 있어서, 디아민유래의 구성단위에 있어서의 식(1-1)로 표시되는 디아민유래의 구성단위의 비율은, 3몰% 이상이며, 4몰% 이상인 것이 바람직하고, 6몰% 이상일 수도 있다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 융점보다 약간 높은 온도에서의 질량감소율이 낮아지고, 성형시의 열안정성이 향상되는 경향이 있다. 제3의 실시형태에 있어서, 디아민유래의 구성단위에 있어서의 식(1-1)로 표시되는 디아민유래의 구성단위의 비율은, 30몰% 이하이며, 25몰% 이하인 것이 바람직하고, 20몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 16몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 12몰% 이하인 것이 한층 바람직하고, 9몰% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 고온에서의 기계물성이 보다 우수한 경향이 있다.

[0196] 제3의 실시형태에 있어서, 디아민유래의 구성단위에 있어서의 식(1-1)로 표시되는 디아민은 1종만일 수도 있고, 2종 이상일 수도 있다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0197] 다음에, 제3의 실시형태에 있어서의, 식(1-1)로 표시되는 디아민에 대하여 설명한다. 본 실시형태에 있어서, 식(1-1)로 표시되는 디아민은, p-벤젠디에탄아민의 에틸렌쇄의 부분에 탄소수 1~5의 지방족기가 적어도 1개 치환하고 있다. 이러한 지방족기를 가짐으로써, 분자쇄 중의 아미드기의 사이의 거리를 크게 바꾸는 일 없이, 아미드기끼리의 수소결합이나 방향환의 스태킹을 저해함으로써, 융점을 어느 정도 낮게 할 수 있고, 융점보다 약간 높은 온도에서의 질량감소율을 낮게 할 수 있다고 추정된다. 이 결과, 성형가공시의 열안정성을 향상시킨다는 효과가 보다 효과적으로 발휘된다고 추정된다.

[0198] 식(1-1) 중, R^{11}~R^{18}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타내고, R^{11}~R^{14} 중 적어도 1

개 및 R^{15}~R^{18} 중 적어도 1개는 탄소수 1~5의 지방족기이다. 탄소수 1~5의 지방족기는, 탄소수 1~3의 지방족기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 또는 2의 지방족기인 것이 보다 바람직하다. 지방족기는, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기가 예시되고, 알킬기가 바람직하고, 직쇄 알킬기가 보다 바람직하다. 알킬기의 예로는, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, i-부틸기, t-부틸기를 들 수 있고, 메틸기 및 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0199] 식(1-1)에 있어서, R^{11}~R^{14} 중 적어도 1개 및 R^{15}~R^{18} 중 적어도 2개는 탄소수 1~5의 지방족기인 것이 바람직하고, R^{11}~R^{14} 중 2개 및 R^{15}~R^{18} 중 2개가 탄소수 1~5의 지방족기인 것이 보다 바람직하다.

[0200] 또한, 식(1-1)에 있어서, R^{11}~R^{18}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 메틸기를 나타내는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, R^{11} 및/또는 R^{12}, 그리고, R^{17} 및/또는 R^{18}은, 수소원자이며, R^{11}, R^{12}, R^{17} 및 R^{18} 중, 수소원자가 아닌 것은, 메틸기이며, R^{13}, R^{14}, R^{15} 및 R^{16}은, 수소원자 또는 메틸기(바람직하게는 메틸기)이다. 더욱 바람직하게는, R^{11}, R^{12}, R^{17} 및 R^{18}은, 수소원자이며, R^{13}, R^{14}, R^{15} 및 R^{16}은, 수소원자 또는 메틸기(바람직하게는 메틸기)이다. 이러한 화합물을 이용함으로써, 식(1-1)로 표시되는 디아민에 있어서의 아미노기의 반응성이 높아지고, 그로 인해 중합이 진행되기 쉬워지고, 생산성이 높아지는 경향이 있다.

[0201] 나아가 또한, 제3의 실시형태에 있어서는, 식(1-1)에 있어서, R^{11}~R^{14} 중 적어도 2개(바람직하게는 2개) 및 R^{15}~R^{18} 중 적어도 2개(바람직하게는 2개)가 탄소수 1~5의 지방족기인 화합물(화합물1-1)과, 식(1-1)에 있어서, R^{11}~R^{14} 중 1개 및 R^{15}~R^{18} 중 1개가 탄소수 1~5의 지방족기인 화합물(화합물1-2)과의 혼합물일 수도 있다. 혼합물의 경우, 상기 화합물1-1과 화합물1-2의 질량비율은, 1:0.1~1인 것이 바람직하다.

[0202] 제3의 실시형태에 있어서는, 디아민유래의 구성단위는, 상기 이외의 다른 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 이러한 다른 구성단위로는, m-벤젠디에탄아민, o-벤젠디에탄아민, 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 벤젠디에탄아민 및 식(1-1)로 표시되는 디아민 이외의 다른 방향족 디아민유래의 구성단위가 예시된다.

[0203] 폴리아미드 수지의 제3의 실시형태는, 다른 디아민유래의 구성단위를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다.

[0204] 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 다른 방향족 디아민으로는, 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지의 항에서 서술한 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 다른 방향족 디아민과 동의이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0205] 제3의 본 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서는, 디카르본산유래의 구성단위의 50몰% 이상이, 방향족 디카르본산(바람직하게는 이소프탈산)에서 유래한다. 방향족 디카르본산유래의 구성단위를 포함함으로써, 융점이 보다 높고, 또한, 유리전이온도가 보다 높은 폴리아미드 수지가 얻어지는 경향이 있다.

[0206] 제3의 실시형태에 있어서, 디카르본산유래의 구성단위에 있어서의 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 비율은, 50몰% 이상이며, 70몰% 이상인 것이 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 95몰% 초과인 것이 한층 바람직하고, 99몰% 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 폴리아미드 수지의 결정성이 향상되는 경향이 있으며, 성형품의 결정화도 및 고온성형했을 때의 강도가 향상되는 경향이 있다. 본 실시형태에 있어서, 디카르본산유래의 구성단위에 있어서의 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 비율의 상한은, 100몰% 이하이다.

[0207] 제3의 실시형태에 있어서의 방향족 디카르본산의 상세는, 제1의 실시형태에 있어서의 방향족 디카르본산의 항에서 서술한 사항과 동일하며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0208] 본 실시형태의 폴리아미드 수지는, 방향족 디카르본산유래의 구성단위 이외의 디카르본산유래의 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 방향족 디카르본산유래의 구성단위 이외의 디카르본산유래의 구성단위를 구성하는 디카르본산으로는, 지방족 디카르본산이 예시된다. 상기 지방족 디카르본산으로는, 공지의 지방족 디카르본산을 채용할 수 있고, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 및 도데칸디카르본산이 예시된다.

[0209] 또한, 폴리아미드 수지의 제3의 실시형태는, 지방족 디카르본산유래의 구성단위를 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수 있다. 실질적으로 포함하지 않는다란, 디카르본산유래의 구성단위 중, 지방족 디카르본산유래의 구성단위의 비율이, 5몰% 이하인 것을 말하고, 3몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이하인 것이 더욱 바람직하

다.

[0210] 또한, 폴리아미드 수지의 제3의 실시형태에 있어서는, 디아민유래의 구성단위와 디카르본산유래의 구성단위의 95몰% 초과(바람직하게는 96몰% 이상, 보다 바람직하게는 98몰% 이상, 또한, 100몰% 이하)가, 환상 구조를 갖는 구성단위인 것이 바람직하다. 이러한 구성으로 함으로써, 융점이 높고, 또한, 유리전이온도가 보다 높은 폴리아미드 수지가 얻어진다. 또한, 질량감소율을 낮게 할 수 있다. 나아가, 융해시의 엔탈피변화(ΔH)를 작게 할 수 있고, 성형성이 보다 향상되는 경향이 있다. 더하여, 아웃가스의 양을 줄일 수 있다. 환상 구조를 갖는 구성단위란, 구성단위가 방향환, 지환 등의 환상 구조를 포함하는 것을 말한다. 1개의 환상 구조를 갖는 구성단위에는, 방향환 및 지환 중 어느 일방을 포함하는 것이 바람직하다.

[0211] 폴리아미드 수지의 제3의 실시형태의 구체예로는, 이하의 것을 들 수 있다. 폴리아미드 수지의 제3의 실시형태가 이하의 것으로 한정되는 것이 아닌 것은 말할 필요도 없다.

[0212] (1)디아민유래의 구성단위의 80~97몰%(바람직하게는 84~97몰%)가 p-벤젠디에탄아민에서 유래하고, 3~20몰%(바람직하게는 3~16몰%)가 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 디카르본산유래의 구성단위의 90~100몰%(바람직하게는 95~100몰%, 보다 바람직하게는 98~100몰%)가 이소프탈산에서 유래하는 폴리아미드 수지

[0213] (2)디아민유래의 구성단위의 70~80몰%가 p-벤젠디에탄아민에서 유래하고, 20~30몰%가 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 디카르본산유래의 구성단위의 90~100몰%(바람직하게는 95~100몰%, 보다 바람직하게는 98~100몰%)가, 테레프탈산에서 유래하고, 0~10몰%가 1,4-시클로헥산디카르본산에서 유래하는 폴리아미드 수지

[0214] 상기 (1) 및 (2)에 있어서, p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위와 식(1-1)로 표시되는 디아민의 유래 구성단위의 합계는 100몰% 이하이며, 95~100몰%인 것이 바람직하고, 98~100몰%인 것이 보다 바람직하다.

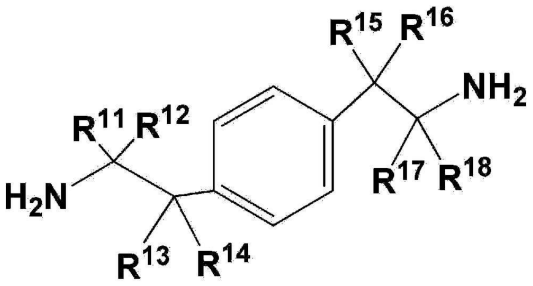
[0215] 한편, 폴리아미드 수지의 제3의 실시형태는, 디카르본산유래의 구성단위와 디아민유래의 구성단위로 구성되는데, 디카르본산유래의 구성단위 및 디아민유래의 구성단위 이외의 구성단위나, 말단기 등의 다른 부위를 포함할 수 있다. 다른 구성단위로는, ε-카프로락탐, 발레로락탐, 라우로락탐, 운데카락탐 등의 락탐, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산 등의 아미노카르본산 등 유래의 구성단위를 예시할 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다. 나아가, 본 실시형태의 폴리아미드 수지에는, 합성에 이용한 첨가제 등의 미량성분이 포함되는 경우도 있을 것이다.

[0216] 제3의 본 실시형태의 폴리아미드 수지는, 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상이, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상이, 한층 바람직하게는 95질량% 이상이, 보다 한층 바람직하게는 98질량% 이상이 디카르본산유래의 구성단위 및 디아민유래의 구성단위로 이루어진다.

[0217] 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 디아민유래의 구성단위와, 디카르본산유래의 구성단위로 구성되고, 상기 디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과가, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 상기 디카르본산유래의 구성단위의 30몰% 초과가 방향족 디카르본산에서 유래한다.

[0218] 식(1-1)

[0219] [화학식 10]

[0220] 

[0221] (식(1-1) 중, R^{11}~R^{18}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타내고, R^{11}~R^{14} 중 적어도 1개 및 R^{15}~R^{18} 중 적어도 1개는 탄소수 1~5의 지방족기이다.)

[0222] 제4의 실시형태에 있어서의 식(1-1)로 표시되는 디아민은, 제3의 실시형태에 있어서의 식(1-1)로 표시되는 디아민과 동의이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0223] 제4의 실시형태에 있어서는, 디아민유래의 구성단위는, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하는 구성단위 이외의 다른 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 이러한 다른 구성단위로는, p-벤젠디에탄아민, m-벤젠디에탄아민, o-벤젠디에탄아민, 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 벤젠디에탄아민 및 식(1-1)로 표시되는 디아민 이외의 다른 방향족 디아민유래의 구성단위가 예시되고, 고강성 및 난연성의 관점에서, p-벤젠디에탄아민이 바람직하다.

[0224] 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 다른 방향족 디아민으로는, 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지의 항에서 서술한 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 다른 방향족 디아민과 동의이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0225] 제4의 실시형태에 있어서는, 디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과 100몰% 이하가, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 70몰%~0몰%가 p-벤젠디에탄아민에서 유래하는 것이 바람직하고, 디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과 100몰% 이하가, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 70몰%~0몰%가 p-벤젠디에탄아민에서 유래하고, 디아민유래의 구성단위의 90몰% 이상(바람직하게는 95몰% 이상, 보다 바람직하게는 99몰% 이상, 또한, 바람직하게는 100몰% 이하)이 식(1-1)로 표시되는 디아민 또는 p-벤젠디에탄아민에서 유래하는 것이 보다 바람직하다. 이러한 구성으로 함으로써, 저흡수성과, 높은 Tg 및 높은 강성을 밸런스 좋게, 보다 향상시킬 수 있다.

[0226] 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 다른 디아민유래의 구성단위를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다.

[0227] 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 디카르본산유래의 구성단위의 30몰% 초과가 방향족 디카르본산에서 유래한다. 방향족 디카르본산유래의 구성단위를 포함함으로써, 유리전이온도가 보다 높은 폴리아미드 수지가 얻어지는 경향이 있다.

[0228] 본 실시형태에 있어서, 디카르본산유래의 구성단위에 있어서의 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 비율은, 30몰% 초과이며, 40몰% 이상인 것이 바람직하고, 45몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 55몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 60몰% 초과인 것이 한층 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 더욱 한층 바람직하고, 95몰% 이상인 것이 특히 한층 바람직하고, 99몰% 이상인 것이 보다 특히 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 고온성형했을 때의 강도가 향상되는 경향이 있다. 본 실시형태에 있어서, 디카르본산유래의 구성단위에 있어서의 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 비율의 상한은, 100몰% 이하이다.

[0229] 제4의 실시형태에 있어서의 방향족 디카르본산의 상세는, 제1의 실시형태에 있어서의 방향족 디카르본산의 항에서 서술한 사항과 동일하며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0230] 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서, 방향족 디카르본산유래의 구성단위 중의 이소프탈산, 테레프탈산, 및, 페닐렌이아세트산으로부터 선택되는 방향족 디카르본산(바람직하게는 이소프탈산)유래의 구성단위의 비율은, 30몰% 초과인 것이 바람직하고, 40몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 45몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 55몰% 이상인 것이 한층 바람직하고, 60몰% 초과인 것이 보다 한층 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 더욱 한층 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 특히 한층 바람직하고, 95몰% 이상인 것이 보다 특히 한층 바람직하고, 99몰% 이상인 것이 가장 바람직하다. 상한은, 100몰% 이하이다.

[0231] 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 방향족 디카르본산유래의 구성단위 이외의 디카르본산유래의 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 방향족 디카르본산유래의 구성단위 이외의 디카르본산유래의 구성단위를 구성하는 디카르본산으로는, 지방족 디카르본산이 예시된다. 지방족 카르본산의 탄소수는, 2~20이 예시되고, 4~18이 바람직하고, 8~14가 보다 바람직하다. 상기 지방족 디카르본산으로는, 구체적으로는, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 및 도데칸이산이 예시되고, 세바스산 및 도데칸이산이 바람직하고, 도데칸이산이 더욱 바람직하다.

[0232] 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지가, 지방족 디카르본산유래의 구성단위를 포함하는 경우, 그의 비율은, 전체 디카르본산유래의 구성단위의 60몰% 이하인 것이 바람직하고, 55몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 45몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 40몰% 이하인 것이 한층 바람직하고, 20몰% 이하인 것이 보다 한층 바람직하고, 10몰% 이하인 것이 더욱 한층 바람직하다. 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지가, 지방족 디카르본산유래의 구성단위를 포함하는 경우, 그의 비율의 하한은, 5몰% 초과인 것을 들 수 있다.

[0233] 또한, 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 지방족 디카르본산유래의 구성단위를 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수 있다. 실질적으로 포함하지 않는다란, 디카르본산유래의 구성단위 중, 지방족 디카르본산유래의

구성단위의 비율이, 5몰% 이하인 것을 말하고, 3몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0234] 지방족 디카르본산유래의 구성단위는 1종만 포함되어 있을 수도 있고, 2종 이상 포함되어 있을 수도 있다.

[0235] 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지의 구체예로는, 이하의 것을 들 수 있다. 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지가 이하의 것으로 한정되는 것이 아닌 것은 말할 필요도 없다.

[0236] (1)디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과 100몰% 이하가, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 70몰%~0몰%가 p-벤젠디에탄아민에서 유래하고, 디카르본산유래의 구성단위의 30몰% 초과가 방향족 디카르본산(바람직하게는 이소프탈산)에서 유래하는, 폴리아미드 수지

[0237] (2)디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과가, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 디카르본산유래의 구성단위의 30몰% 초과 100몰% 이하가 방향족 디카르본산(바람직하게는 이소프탈산)에서 유래하고, 70몰%~0몰%가 지방족 디카르본산(바람직하게는 도데칸이산)에서 유래하는, 폴리아미드 수지

[0238] (3)디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과 100몰% 이하가, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 70몰%~0몰%가 p-벤젠디에탄아민에서 유래하고, 디카르본산유래의 구성단위의 30몰% 초과 100몰% 이하가 방향족 디카르본산(바람직하게는 이소프탈산)에서 유래하고, 70몰%~0몰%가 지방족 디카르본산(바람직하게는 도데칸이산)에서 유래하는, 폴리아미드 수지

[0239] (4)디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과 100몰% 이하가, 식(1-1)로 표시되는 디아민에서 유래하고, 70몰%~0몰%가 p-벤젠디에탄아민에서 유래하고, 디카르본산유래의 구성단위의 55몰%~100몰%가 방향족 디카르본산(바람직하게는 이소프탈산)에서 유래하는, 폴리아미드 수지

[0240] 상기 (1)~(4)에 있어서, 식(1-1)로 표시되는 디아민유래의 구성단위와 p-벤젠디에탄아민유래의 구성단위의 합계는 100몰% 이하이며, 95~100몰%인 것이 바람직하고, 98~100몰%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 방향족 디카르본산(바람직하게는 이소프탈산)유래의 구성단위와 지방족 디카르본산(바람직하게는 도데칸이산)유래의 구성단위의 합계는 100몰% 이하이며, 95~100몰%인 것이 바람직하고, 98~100몰%인 것이 보다 바람직하다.

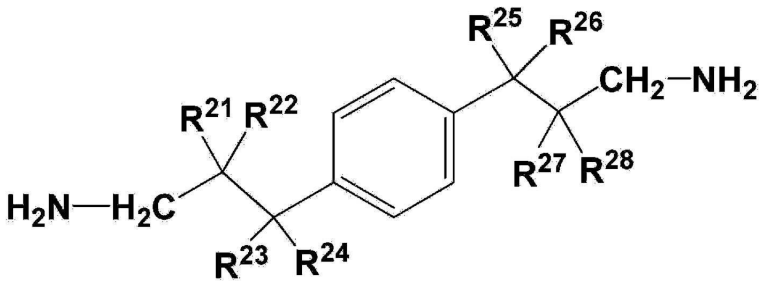
[0241] 한편, 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 디카르본산유래의 구성단위와 디아민유래의 구성단위로 구성되는데, 디카르본산유래의 구성단위 및 디아민유래의 구성단위 이외의 구성단위나, 말단기 등의 다른 부위를 포함할 수 있다. 다른 구성단위로는, ε-카프로락탐, 발레로락탐, 라우로락탐, 운데카락탐 등의 락탐, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산 등의 아미노카르본산 등 유래의 구성단위를 예시할 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다. 나아가, 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지에는, 합성에 이용한 첨가제 등의 미량성분이 포함되는 경우도 있을 것이다.

[0242] 제4의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상이, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상이, 한층 바람직하게는 95질량% 이상이, 보다 한층 바람직하게는 98질량% 이상이 디카르본산유래의 구성단위 및 디아민유래의 구성단위로 이루어진다.

[0243] 제5의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 디아민유래의 구성단위와 디카르본산유래의 구성단위를 포함하고, 상기 디아민유래의 구성단위의 50몰% 이상이, 식(1-2)로 표시되는 화합물에서 유래하고, 상기 디카르본산의 구성단위의 50몰% 초과가, 방향족 디카르본산에서 유래하는 폴리아미드 수지이다.

[0244] 식(1-2)

[0245] [화학식 11]

[0246] 

[0247] (식(1-2) 중, R^{21}~R^{28}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타낸다.)

[0248] 식(1-2) 중, R^{21}~R^{28}은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타내고, R^{21}~R^{28} 모두가 수소원자이거나, R^{21}~R^{24} 중 적어도 1개 및 R^{25}~R^{28} 중 적어도 1개가 탄소수 1~5의 지방족기인 경우가 바람직하고, R^{21}~R^{28} 모두가 수소원자인 경우가 보다 바람직하다.

[0249] 탄소수 1~5의 지방족기는, 탄소수 1~3의 지방족기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 또는 2의 지방족기인 것이 보다 바람직하다. 지방족기는, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기가 예시되고, 알킬기가 바람직하고, 직쇄 알킬기가 보다 바람직하다. 알킬기의 예로는, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, i-부틸기, t-부틸기를 들 수 있고, 메틸기 및 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0250] 식(1-2)로 표시되는 화합물은, p-벤젠디프로판아민을 포함하는 것이 바람직하다.

[0251] 또한, 제5의 실시형태에 있어서, 식(1-2)로 표시되는 화합물은, 그 70~100몰%가 p-벤젠디프로판아민에서 유래하고, 0~30몰%가 식(1-2)로 표시되는 화합물로서, R^{21}~R^{28} 중 적어도 1개가 탄소수 1~5의 지방족기(바람직하게는, R^{21}~R^{24} 중 적어도 1개 및 R^{25}~R^{28} 중 적어도 1개가 탄소수 1~5의 지방족기이며, 보다 바람직하게는 R^{21}~R^{24} 중 적어도 1개 및 R^{25}~R^{28} 중 적어도 1개가 메틸기이다)인 것이 바람직하고, 그의 90~100몰%가 p-벤젠디프로판아민에서 유래하고, 0~10몰%가 식(1-2)로 표시되는 화합물로서, R^{21}~R^{28} 중 적어도 1개가 탄소수 1~5의 지방족기인 것이 보다 바람직하고, 그의 95~100몰%가 p-벤젠디프로판아민에서 유래하고, 0~5몰%가 식(1-2)로 표시되는 화합물로서, R^{21}~R^{28} 중 적어도 1개가 탄소수 1~5의 지방족기인 것이 더욱 바람직하고, 그의 99~100몰%가 p-벤젠디프로판아민에서 유래하고, 0~1몰%가 식(1-2)로 표시되는 화합물로서, R^{21}~R^{28} 중 적어도 1개가 탄소수 1~5의 지방족기인 것이 한층 바람직하다.

[0252] 제5의 실시형태에 있어서, 탄소수 1~5의 지방족기로 치환된 식(1-2)로 표시되는 화합물을 이용함으로써, 분자쇄 중의 아미드기의 사이의 거리를 크게 바꾸는 일 없이, 아미드기끼리의 수소결합이나 방향환의 스태킹을 저해함으로써, 융점을 어느 정도 낮게 할 수 있고, 융점보다 약간 높은 온도에서의 질량감소율을 낮게 할 수 있다고 추정된다. 이 결과, 성형가공시의 열안정성을 향상시킨다는 효과가 보다 효과적으로 발휘된다고 추정된다.

[0253] 제5의 실시형태에 있어서, 디아민유래의 구성단위에 있어서의 식(1-2)로 표시되는 화합물(바람직하게는, p-벤젠디프로판아민)유래의 구성단위의 비율은, 50몰% 이상이며, 57몰% 초과인 것이 바람직하고, 60몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 한층 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 95몰% 이상인 것이 더욱 한층 바람직하고, 99몰% 이상인 것이 특히 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 고온에서의 기계물성이 보다 우수한 경향이 있다. 또한, 제5의 실시형태에 있어서, 디아민유래의 구성단위에 있어서의 식(1-2)로 표시되는 화합물(바람직하게는, p-벤젠디프로판아민)유래의 구성단위의 비율의 상한은 100몰% 이하이다.

[0254] 제5의 실시형태에 있어서, 디아민유래의 구성단위에 있어서의 식(1-2)로 표시되는 화합물은 상기 서술한 바와 같이 1종만일 수도 있고, 2종 이상일 수도 있다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0255] 제5의 실시형태에 있어서는, 디아민유래의 구성단위는, 상기 이외의 다른 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 이러한 다른 구성단위로는, 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 벤젠디에탄아민 및 식(1-2)로 표시되는 디아민 이외의 다른 방향족 디아민유래의 구성단위가 예시된다.

[0256] 제5의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 다른 디아민유래의 구성단위를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다.

[0257] 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 다른 방향족 디아민으로는, 제1의 실시형태의 폴리아미드 수지의 항에서 서술한 지방족 디아민, 지환식 디아민 및 다른 방향족 디아민과 동의이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0258] 제5의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 디카르본산유래의 구성단위의 50몰% 초과가, 방향족 디카르본산에서 유래한다. 방향족 디카르본산유래의 구성단위를 포함함으로써, 융점이 보다 높고, 또한, 유리전이온도가 보다 높은 폴리아미드 수지가 얻어지는 경향이 있다.

[0259] 제5의 실시형태에 있어서, 디카르본산유래의 구성단위에 있어서의 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 비율은, 50몰% 초과이며, 70몰% 이상인 것이 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 95몰% 초과인 것이 한층 바람직하고, 99몰% 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 폴리아미드 수지의 결정성이 향상되는 경향이 있고, 성형품의 결정화도 및 고온성형했을 때의 강도가 향상되는 경향이 있다. 제5의 실시형태에 있어서, 디카르본산유래의 구성단위에 있어서의 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 비율의 상한은, 100몰% 이하이다.

[0260] 제5의 실시형태에 있어서의 방향족 디카르본산의 바람직한 일례는, p-방향족 디카르본산이다. p-방향족 디카르본산의 비율을 높게 함으로써, 얻어지는 폴리아미드 수지의 결정성을 높일 수 있다. p-방향족 디카르본산이란, 2개의 카르복실기 또는 카르복실기를 포함하는 치환기가, 벤젠환에 파라위치의 관계가 되도록 결합하고 있는 것을 말한다. 예를 들어, 테레프탈산이나 p-페닐렌이아세트산이 예시되고, 테레프탈산이 바람직하다.

[0261] 제5의 실시형태에 있어서의 방향족 디카르본산은, p-방향족 디카르본산 이외의 방향족 디카르본산을 포함하고 있을 수도 있다. p-방향족 디카르본산 이외의 방향족 디카르본산은, 제1의 실시형태에 있어서의 방향족 디카르본산의 항에서 서술한 방향족 디카르본산이 예시된다.

[0262] 제5의 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서는, 방향족 디카르본산유래의 구성단위의 90몰% 이상(바람직하게는 95몰% 초과, 보다 바람직하게는 99몰% 이상)이, 이소프탈산, 테레프탈산, 및, 페닐렌이아세트산으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 테레프탈산유래의 구성단위인 것이 보다 바람직하다.

[0263] 제5의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 방향족 디카르본산유래의 구성단위 이외의 디카르본산유래의 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 방향족 디카르본산유래의 구성단위 이외의 디카르본산유래의 구성단위를 구성하는 디카르본산으로는, 지방족 디카르본산이 예시된다. 상기 지방족 디카르본산으로는, 공지의 지방족 디카르본산을 채용할 수 있고, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 및 도데칸디카르본산이 예시된다.

[0264] 또한, 제5의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 지방족 디카르본산유래의 구성단위를 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수 있다. 실질적으로 포함하지 않는다란, 디카르본산유래의 구성단위 중, 지방족 디카르본산유래의 구성단위의 비율이, 5몰% 이하인 것을 말하고, 3몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0265] 또한, 제5의 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서는, 디아민유래의 구성단위와 디카르본산유래의 구성단위의 95몰% 초과(바람직하게는 96몰% 이상, 보다 바람직하게는 98몰% 이상, 또한, 100몰% 이하)가, 환상 구조를 갖는 구성단위인 것이 바람직하다. 이러한 구성으로 함으로써, 융점이 보다 높고, 또한, 유리전이온도가 보다 높은 폴리아미드 수지가 얻어진다. 또한, 질량감소율을 낮게 할 수 있다. 나아가, 강온결정화 엔탈피변화(ΔH(Tcc))가 커짐으로써, 성형성이 보다 향상되는 경향이 있다. 더하여, 아웃가스의 양을 줄일 수 있다. 환상 구조를 갖는 구성단위란, 구성단위가 방향환, 지환 등의 환상 구조를 포함하는 것을 말한다. 1개의 환상 구조를 갖는 구성단위(통상, 1개의 모노머로부터 형성되는 구성단위)에는, 방향환 및 지환 중 어느 일방을 포함하는 것이 바람직하다.

[0266] 제5의 실시형태의 폴리아미드 수지의 구체예로는, 이하의 것을 들 수 있다. 제5의 실시형태의 폴리아미드 수지가 이하의 것으로 한정되는 것이 아닌 것은 말할 필요도 없다.

[0267] (1)디아민유래의 구성단위의 70몰% 이상(바람직하게는 90~100몰%, 보다 바람직하게는 95~100몰%, 더욱 바람직하게는 98~100몰%)이 p-벤젠디프로판아민에서 유래하고, 디카르본산유래의 구성단위의 70몰% 초과(바람직하게는 90~100몰%, 보다 바람직하게는 94~100몰%, 더욱 바람직하게는 97~100몰%)가 테레프탈산에서 유래하는 폴리아미드 수지

[0268] (2)디아민유래의 구성단위의 70몰% 이상(바람직하게는 90~100몰%, 보다 바람직하게는 95~100몰%, 더욱 바람직하게는 98~100몰%)이 p-벤젠디프로판아민에서 유래하고, 디카르본산유래의 구성단위의 90~100몰%(바람직하게는 95~100몰%, 보다 바람직하게는 98~100몰%)가, 페닐렌이아세트산(바람직하게는 m-페닐렌이아세트산 및/또는 p-페닐렌이아세트산, 보다 바람직하게는 p-페닐렌이아세트산)에서 유래하는 폴리아미드 수지

[0269] (3)디아민유래의 구성단위의 90~100몰%(바람직하게는 95~100몰%, 보다 바람직하게는 98~100몰%)가 p-벤젠디프로판아민에서 유래하고, 디카르본산유래의 구성단위의 80~95몰%(바람직하게는 85~95몰%)가 테레프탈산에서 유래하고, 20~5몰%(바람직하게는 15~5몰%)가 시클로헥산디카르본산(바람직하게는 1,4-시클로헥산디카르본산)에서 유래

하는 폴리아미드 수지

[0270] 한편, 제5의 실시형태의 폴리아미드 수지에 있어서는, 디카르본산유래의 구성단위와 디아민유래의 구성단위를 포함하는데, 디카르본산유래의 구성단위 및 디아민유래의 구성단위 이외의 구성단위나, 말단기 등의 다른 부위를 포함할 수 있다. 다른 구성단위로는, ε-카프로락탐, 발레로락탐, 라우로락탐, 운데카락탐 등의 락탐, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산 등의 아미노카르본산 등 유래의 구성단위를 예시할 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다. 나아가, 제5의 실시형태의 폴리아미드 수지에는, 합성에 이용한 첨가제 등의 미량성분이 포함되는 경우도 있을 것이다.

[0271] 제5의 실시형태의 폴리아미드 수지는, 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상이, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상이, 한층 바람직하게는 95질량% 이상이, 보다 한층 바람직하게는 98질량% 이상이 디카르본산유래의 구성단위 및 디아민유래의 구성단위로 이루어진다.

[0272] <용도>

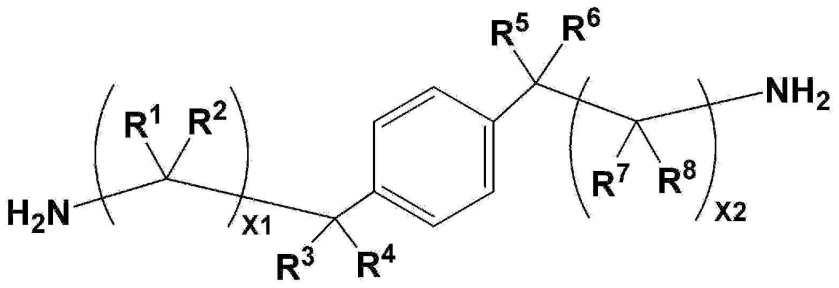
[0273] 본 실시형태의 제조방법으로 얻어진 폴리아미드 수지는, 본 실시형태의 제조방법으로 얻어진 폴리아미드 수지를 포함하는 수지 조성물로서 이용할 수 있다. 또한, 상기 서술한 폴리아미드 수지는, 제조방법에 관계 없이, 상기 폴리아미드 수지를 포함하는 수지 조성물로서 이용할 수 있다. 더 나아가, 이들 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형품으로서 이용할 수 있다. 상기 수지 조성물은, 상기 서술한 폴리아미드 수지를 1종 또는 2종 이상만 포함하고 있을 수도 있고, 다른 성분을 포함하고 있을 수도 있다.

[0274] 다른 성분으로는, 상기 서술한 폴리아미드 수지 이외의 다른 폴리아미드 수지, 폴리아미드 수지 이외의 열가소성 수지, 강화재, 충전제, 염소제, 내열안정제 및 내후안정제 등의 산화방지제, 자외선흡수제, 가소제, 난연제, 난연조제, 핵제, 이형제, 대전방지제, 착색방지제, 겔화방지제 등의 첨가제를 필요에 따라 첨가할 수 있다. 이들 첨가제는, 각각, 1종일 수도 있고, 2종 이상일 수도 있다. 이들의 상세는, 국제출원번호 PCT/JP2021/019513의 명세서의 단락 0043~0103의 기재를 참작할 수 있고, 이 내용은 본 명세서에 편입된다.

[0275] 본 실시형태의 수지 조성물의 일례는, 디아민유래의 구성단위와 디카르본산유래의 구성단위를 포함하고, 상기 디아민유래의 구성단위의 30몰% 초과가, 식(1)로 표시되는 디아민유래의 구성단위이며, 상기 디카르본산유래의 구성단위의 20몰% 이상이, 방향족 디카르본산유래의 구성단위인, 폴리아미드 수지와, 강화재를 포함하는 수지 조성물이다.

[0276] 식(1)

[0277] [화학식 12]

[0278] 

[0279] (식(1) 중, R^1~R^8은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1~5의 지방족기를 나타낸다. X1 및 X2는, 각각 독립적으로, 1 또는 2이다.)

[0280] 본 실시형태의 수지 조성물은, 강화재를 수지 조성물 중, 5.0~60.0질량%의 비율로 포함하는 것이 바람직하다.

[0281] 본 실시형태에서 이용할 수 있는 강화재는, 그 종류 등, 특별히 정하는 것은 아니고, 섬유, 필러, 플레이크, 비드 등의 어느 것이어도 되는데, 섬유가 바람직하다.

[0282] 강화재가 섬유인 경우, 단섬유일 수도 있고, 장섬유일 수도 있다.

[0283] 강화재가 단섬유나 필러, 비드 등인 경우, 본 실시형태의 수지 조성물은, 펠릿, 상기 펠릿을 분말화한 것, 및 상기 펠릿으로부터 성형되는 필름 등이 예시된다.

[0284] 강화재가 장섬유인 경우, 강화재는, 이른바, UD재(Uni-Directional)용의 장섬유, 직물 및 편물 등의 시트상의

장섬유 등이 예시된다. 이들 장섬유를 이용하는 경우, 본 실시형태의 수지 조성물의 강화재 이외의 성분을, 상기 시트상의 장섬유인 강화재에 함침시켜, 시트상의 수지 조성물(예를 들어, 프리프레그)로 할 수 있다.

[0285] 강화재의 원료는, 유리, 탄소(탄소섬유 등), 알루미나, 보론, 세라믹, 금속(스틸 등), 석면, 클레이, 제올라이트, 티탄산칼륨, 황산바륨, 산화티탄, 산화규소, 산화알루미늄, 수산화마그네슘 등의 무기물, 및, 식물(케나프(Kenaf), 대나무 등을 포함한다), 아라미드, 폴리옥시메틸렌, 방향족 폴리아미드, 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸, 초고분자량 폴리에틸렌 등의 유기물 등을 들 수 있고, 유리가 바람직하다.

[0286] 본 실시형태의 수지 조성물은, 강화재로서, 유리섬유를 포함하는 것이 바람직하다.

[0287] 유리섬유는, A유리, C유리, E유리, R유리, D유리, M유리, S유리 등의 유리조성으로부터 선택되고, 특히, E유리(무알칼리유리)가 바람직하다.

[0288] 유리섬유는, 길이방향으로 직각으로 절단한 단면형상이 진원상 또는 다각형상인 섬유상의 재료를 말한다. 유리섬유는, 단섬유의 수평균섬유경이 통상 1~25㎛, 바람직하게는 5~17㎛이다. 수평균섬유경을 1㎛ 이상으로 함으로써, 수지 조성물의 성형가공성이 보다 향상되는 경향이 있다. 수평균섬유경을 25㎛ 이하로 함으로써, 얻어지는 성형체의 외관이 향상되고, 보강효과도 향상되는 경향이 있다. 유리섬유는, 단섬유 또는 단섬유를 복수개 서로 꼰 것일 수도 있다.

[0289] 유리섬유의 형태는, 단섬유나 복수개 서로 꼰 것을 연속적으로 권취한 유리로빙, 길이 1~10㎜로 균일하게 자른 촙드 스트랜드(즉, 수평균섬유길이 1~10㎜의 유리섬유), 길이 10~500㎛ 정도로 분쇄한 밀드 화이버(즉, 수평균섬유길이 10~500㎛의 유리섬유) 등의 어느 것일 수도 있는데, 길이 1~10㎜로 균일하게 자른 촙드 스트랜드가 바람직하다. 유리섬유는, 형태가 상이한 것을 병용할 수도 있다.

[0290] 또한, 유리섬유로는, 이형 단면형상을 갖는 것도 바람직하다. 이 이형 단면형상이란, 섬유의 길이방향으로 직각인 단면의 장경/단경비로 나타나는 편평률이, 예를 들어, 1.5~10이며, 그 중에서도 2.5~10, 더 나아가 2.5~8, 특히 2.5~5인 것이 바람직하다.

[0291] 유리섬유는, 본 실시형태의 수지 조성물의 특성을 크게 손상시키지 않는 한, 수지성분과의 친화성을 향상시키기 위해, 예를 들어, 실란계 화합물, 에폭시계 화합물, 우레탄계 화합물 등으로 표면처리한 것, 산화처리한 것일 수도 있다.

[0292] 본 실시형태에 이용하는 강화재는, 도전성을 갖는 강화재일 수도 있다. 구체적으로는, 금속, 금속산화물, 도전성 탄소 화합물 및 도전성 폴리머가 예시되고, 도전성 탄소 화합물이 바람직하다.

[0293] 금속으로는, 구리, 니켈, 은, 스테인레스로 이루어지는 것이 예시되고, 금속필러나 스테인레스섬유, 자성 필러가 바람직하다. 금속산화물로는, 알루미나, 산화아연이 예시되고, 알루미나섬유, 산화아연나노튜브가 바람직하다. 도전성 탄소 화합물로는, 카본블랙, 케첸카본, 그래핀, 흑연, 풀러렌, 카본나노코일, 카본나노튜브, 카본화이버가 바람직하고, 카본나노튜브가 보다 바람직하다.

[0294] 또한, 금속이나 금속산화물, 도전성 탄소 화합물로 피복된 섬유 등도 바람직하다. 예를 들어, 카본으로 코트된 티탄산칼륨위스커, 금속피복섬유 등이 예시된다.

[0295] 그 외에, 강화재로는, 일본특허공개 2021-031633호 공보의 단락 0033~0041의 기재를 참작할 수 있고, 이 내용은 본 명세서에 편입된다.

[0296] 본 실시형태의 수지 조성물은, 강화재(바람직하게는 유리섬유)를 포함하는 경우, 그의 함유량은, 폴리아미드 수지 100질량부에 대하여, 10질량부 이상인 것이 바람직하고, 20질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 30질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 40질량부 이상인 것이 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 성형체의 기계적 강도가 보다 상승하는 경향이 있다. 또한, 상기 강화재(바람직하게는 유리섬유)의 함유량은, 폴리아미드 수지 100질량부에 대하여, 100질량부 이하인 것이 바람직하고, 90질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 85질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 80질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 75질량부 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 성형체 외관이 향상되고, 또한, 수지 조성물의 유동성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0297] 본 실시형태의 수지 조성물은 강화재(바람직하게는 유리섬유)를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0298] <성형품>

[0299] 본 실시형태의 제조방법으로 얻어진 폴리아미드 수지 또는 본 실시형태의 수지 조성물로부터, 성형품이 형성된다.

[0300] 성형품을 성형하는 방법으로는, 특별히 제한되지 않고, 종래 공지의 성형법을 채용할 수 있고, 예를 들어, 사출성형법, 사출압축성형법, 압출성형법, 이형압출법, 트랜스퍼성형법, 중공성형법, 가스어시스트 중공성형법, 블로우성형법, 압출블로우성형, IMC(인 몰드 코팅성형)성형법, 회전성형법, 다층성형법, 2색성형법, 인서트성형법, 샌드위치성형법, 발포성형법, 가압성형법, 연신, 진공성형 등을 들 수 있다.

[0301] 본 실시형태의 조성물로부터 형성되는 성형품으로는, 사출성형품, 박육(薄肉)성형품, 중공성형품, 필름(판상, 시트를 포함한다), 원통상(호스, 튜브 등), 환상, 원형상, 타원형상, 톱니바퀴형상, 다각형형상, 이형품, 중공품, 프레임형상, 상자형상, 패널형상 압출성형품, 섬유 등이 예시된다.

[0302] 본 실시형태의 제조방법으로 얻어진 폴리아미드 수지 또는 폴리아미드 수지 조성물은, 추가로, 이하의 재료로서 바람직하게 이용된다.

[0303] 본 실시형태의 제조방법으로 얻어진 폴리아미드 수지 또는 폴리아미드 수지 조성물을 상기 서술한 강화재(특히 강화재, 바람직하게는 탄소섬유 또는 유리섬유)에 함침시킨 프리프레그; 섬유성분으로서, 본 실시형태의 제조방법으로 얻어진 폴리아미드 수지 또는 폴리아미드 수지 조성물을 포함하는 연속열가소성 수지섬유와 연속강화재를 포함하는 혼섬사, 끈목 또는 꼰 끈; 본 실시형태의 제조방법으로 얻어진 폴리아미드 수지 또는 폴리아미드 수지 조성물을 포함하는 연속열가소성 수지섬유와 연속강화재를 이용한 직물 또는 편물; 그리고, 본 실시형태의 제조방법으로 얻어진 폴리아미드 수지 또는 폴리아미드 수지 조성물을 포함하는 열가소성 수지섬유와 강화재로 구성되는 부직포

[0304] 성형품으로는, 필름, 시트, 튜브, 파이프, 기어, 캠, 각종 하우징, 롤러, 임펠러, 베어링리테이너, 스프링홀더, 클러치파트, 체인텐셔너, 탱크, 휠, 커넥터, 스위치, 센서, 소켓, 컨덴서, 하드디스크부품, 잭, 퓨즈홀더, 릴레이, 코일보빈, 저항기, IC하우징, LED리플렉터, 인테이크파이프, 블로우바이튜브, 3D프린터용 기재, 자동차의 내외장부품, 엔진룸 내의 부품, 냉각계 부품, 슬라이드이동부품, 전장부품 등의 자동차용품, 전기부품·전자부품, 표면실장형의 커넥터, 소켓, 카메라모듈, 전원부품, 스위치, 센서, 컨덴서좌판, 하드디스크부품, 릴레이, 저항기, 퓨즈홀더, 코일보빈, IC하우징 등의 표면실장부품, 퓨엘캡, 연료탱크, 퓨엘센더·모듈, 퓨엘컷오프·밸브, 캐니스터, 연료배관 등의 연료계 부품에 이용할 수 있다. 연료계 부품은, 구체적으로는, 자동차, 트랙터, 경운기, 예초기, 예취기, 체인소 등의 가솔린, 경유 등의 연료를 이용하는 엔진을 구비한 각종 기기 등에 호적하게 사용할 수 있다. 연료계 부품의 상세는, 국제공개 제2012/098840호의 단락 0057~0061의 기재를 참작할 수 있고, 이 내용은 본 명세서에 편입된다.

[0305] 실시예

[0306] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리내용, 처리수순 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 적당히, 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예로 한정되는 것은 아니다.

[0307] 실시예에서 이용한 측정기기 등이 생산중단 등에 의해 입수곤란한 경우, 다른 동등한 성능을 갖는 기기를 이용하여 측정할 수 있다.

[0308] <원료>

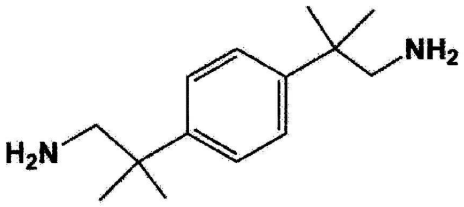
[0309] p-BDEA: p-벤젠디에탄아민, 하기 합성예에 따라서 합성하였다.

[0310] <<p-BDEA의 합성예>>

[0311] p-자일릴렌디시아니드(제조원: 도쿄화성공업)를 수소분위기하에서 환원하여, 얻어진 생성물을 증류정제함으로써, p-벤젠디에탄아민을 얻었다. 가스크로마토그래피를 이용하여 분석한 결과, 순도는 99.7%였다.

[0312] p-BDEA-4Me: 일본특허공표 2004-503527호 공보의 실시예 3의 기재에 따라서 유기합성을 행하여, 얻어진 p-BDEA-4Me의 염산염을 중화한 후에 p-BDEA-4Me를 추출하고, 얻어진 추출물을 증류정제함으로써 하기 화합물을 얻었다. 가스크로마토그래피를 이용하여 분석한 결과, 순도는 99.7%였다.

[0313] [화학식 13]

[0314] 

[0315] p-BDPA: p-벤젠디프로판아민, 하기 합성예에 따라서 합성하였다.

[0316] <<p-BDPA의 합성예>>

[0317] p-페닐디프로피오니트릴 10g, Raney-Ni 0.3g, 에탄올 40mL를 오토클레이브에 투입하고, 반응기의 압력이 8MPa로 일정해지도록 수소가스를 연속적으로 공급하고, 110℃에서 1.5시간 반응시켰다. 반응기를 실온까지 냉각하고, 반응기 내의 수소가스를 방출하였다. 내용물을 여과하고, 증류정제함으로써 p-벤젠디프로판아민을 얻었다. 가스크로마토그래피를 이용하여 분석한 결과, 순도는 99.3%였다.

[0318] 이소프탈산: 도쿄화성공업제

[0319] 테레프탈산: 도쿄화성공업제

[0320] 1,4-CHDA: t-1,4-시클로헥산디카르본산, 도쿄화성공업제

[0321] 세바스산: 도쿄화성공업제

[0322] <폴리아미드 수지의 중량평균분자량(Mw) 및 수평균분자량(Mn)>

[0323] 폴리아미드 수지의 중량평균분자량(Mw) 및 수평균분자량(Mn)의 측정은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 측정에 의한 표준 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 환산값으로부터 구하였다. 칼럼으로는, 충전제로서, 스티렌계 폴리머를 충전한 것을 2개 이용하고, 용매에는 트리플루오로아세트산나트륨농도 2mmol/L의 헥사플루오로이소프로판올(HFIP)을 이용하여, 수지농도 0.02질량%, 칼럼온도는 40℃, 유속 0.3mL/분, 굴절률검출기(RI)로 측정하였다. 또한, 검량선은 6수준의 PMMA를 HFIP에 용해시켜 측정하였다.

[0324] 또한, 상기에서 측정된 중량평균분자량(Mw) 및 수평균분자량(Mn)으로부터 Mw/Mn을 산출하였다.

[0325] <실시예 1>

[0326] 이소프탈산 4552g(27.4몰), 1,4-시클로헥산디카르본산 524g(3.0몰), p-벤젠디에탄아민 5000g(30.4몰), 차아인산칼슘 1.48g(0.0087몰), 아세트산나트륨(0.0116몰), 물 5240g(중합반응계에 존재하는 물질의 총량에 대하여 34질량%가 되도록 첨가)을 내용적 50L의 반응에 넣고, 질소치환하고, 교반하면서 가열을 개시하고, 1시간에 걸쳐 내온을 160℃까지 승온하였다. 이때, 교반은 더블 헬리칼 리본식의 교반날개를 이용하여 행하고, 교반날개의 축과 반응조의 천판의 사이는 씰액으로서 순수를 이용하여 씰하였다. 전기 중축합공정의 반응조건의 상세는 표 1에 나타냈다.

[0327] 그 후, 내온을 200℃까지 승온하고, 3시간에 걸쳐 물을 3600g 유거하였다(물빼기 후의 수분량 24질량%). 물빼기공정의 반응조건의 상세는 표 1에 나타냈다.

[0328] 계속해서, 내온을 210℃까지 승온하고, 1시간 유지하였다. 그 후, 반응조 하부의 빼내기구(口)로부터 플래쉬시켜 1차 중축합물을 얻었다. 후기 중축합공정의 반응조건의 상세는 표 1에 나타냈다.

[0329] 계속해서, 얻어진 1차 중축합물을 고상중합에 의해 고중합도화하였다. 이때, 고상중합은 이너트오븐을 이용하여, 질소분위기하, 260℃에서 2시간 가열함으로써 실시하였다. 합성에 의해 얻은 1차 중축합물, 및 고상중합 후에 얻은 폴리아미드 수지의 분자량을 표 1에 나타낸다.

[0330] <실시예 2~8>

[0331] 실시예 1에 있어서, 원료 모노머 등에 대하여, 표 1에 나타내는 바와 같이 변경하고, 다른 것은 동일하게 행하였다.

[0332] [표 1]

		단위	실시예1	실시예2	실시예2	실시예3	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8
원료 모노머	p-BDEA	mol%	100	100	100	100	100		95	
	p-BDEA-4Me	mol%							5	100
	p-BDPA	mol%						100		
	이소프탈산	mol%	90	90	90	90	90		100	100
	테레프탈산	mol%						100		
		mol%	10	10	10	10	10			
	세바스산	mol%					10			
반응조의 용량		L	50	50	6	50	6	6	6	6
교반날개형상		-	더블 헬리칼 리본날개							
전기 중축합공정시의 토크		N·m	5	5	1	5	1	1	1	1
몰빼기공정시의 토크		N·m	10	30	> 15	7	6	6	6	6
토크배율		배	2	6	> 15	1.4	6	6	6	6
전기 중축합공정	반응온도	℃	160	160	160	200	160	160	160	160
	반응압력	MPa	0.6	0.6	0.6	1.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	수분량	질량%	34	34	34	34	34	34	34	34
	반응시간	시간	1	1	1	1	1	1	1	1
몰빼기공정	반응온도	℃	200	200	200		200	200	200	200
	반응압력	MPa	1.6	1.6	1.6		1.6	1.6	1.6	1.6
	수분량	질량%	24	20	17		20	20	20	20
	반응시간	시간	3	3	3		3	3	3	3
후기 중축합공정	반응온도	℃	210	230	250	200	230	230	230	230
	반응압력	MPa	1.6	2.8	2.8	1.6	2.8	2.8	2.8	2.8
	수분량	질량%	24	20	17	34	20	20	20	20
	반응시간	시간	1	1	1	1	1	1	1	1
1차 중축합물	Mn	-	1100	3500	7500	1000	3200	3400	3300	3000
	Mw	-	4500	10200	17500	1900	9900	10000	9500	10200
	Mw/Mn	-	4.09	2.91	2.33	1.90	3.09	2.94	2.88	3.40
고상중합 조건2: 260℃/2시간										
폴리아미드 수지의 성상	Mn	-	5200	8500	14500	2200	8100	8300	8000	7300
	Mw	-	42000	38300	54400	5800	37500	37900	36500	39200
	Mw/Mn	-	8.08	4.51	3.75	2.64	4.63	4.57	4.56	5.37

[0333]

[0334] <실시예 9>

[0335] 실시예 1에서 얻어진 폴리아미드 수지 100질량부에 대하여, 핵제(미크론화이트 5000S, 하야시화성사제) 4질량부가 되도록 칭량(秤量)하고, 드라이블렌드한 후, 이축압출기(시바우라기계사제, TEM26SX)의 스크류근원으로부터 2축 스크류식 카세트 웨잉 피더(쿠보타사제, CE-W-1-MP)를 이용하여 투입하였다. 또한, 유리섬유(폴리아미드 수지 100질량부에 대하여 40질량부, 일본전기유리사제, T-756H)에 대해서는 진동식 카세트 웨잉 피더(쿠보타사제, CE-V-1B-MP)를 이용하여 압출기의 사이드로부터 상기 서술한 이축압출기에 투입하고, 수지성분 등과 용융혼련하여, 수지 조성물 펠릿을 얻었다. 압출기의 온도설정은, 320℃로 하였다.

[0336] 실시예 2~실시예 8에서 얻어진 폴리아미드 수지에 대해서도 마찬가지로 행하였다.

[0337] 상기에서 얻어진 수지 조성물 펠릿을, 160℃에서 4시간 건조한 후, 사출성형기(스미토모중기계공업사제, SE-

130DU)를 이용하여, 시험편을 작성하였다.