

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C08G 69/18  
C08G 69/16

(45) 공고일자 1991년07월25일  
(11) 공고번호 특1991-0005341

(21) 출원번호	특 1985-0008049	(65) 공개번호	특 1986-0003287
(22) 출원일자	1985년 10월 30일	(43) 공개일자	1986년 05월 23일
(30) 우선권주장	226941 1984년 10월 30일 일본(JP)		
(71) 출원인	우베고상 가부시끼가이샤	시미즈 야스오	
	일본국 야마구찌켄 우베시 니시혼마찌 1쵸메 12-32		

(72) 발명자 니시아마 마사오  
일본국 오오사까후 다까쓰끼시 오오쓰까 마찌 2-33  
히라노 야스오  
일본국 오오사까후 히라까따시 샤꾸손마찌 26 샤꾸손지 다이 2단지  
38-202  
(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 강석주 (특허공보 제2388호)

(54) 락탐 공중합체의 제법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

락탐 공중합체의 제법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 오메가 락탐(omega-lactam)의 알칼리 중합기술에 따라서 오메가 락탐과 디엔 중합체를 공중합시킴으로써 충격강도가 우수한 락탐 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 오메가 락탐의 알칼리 중합 기술에 따라서 오메가 락탐과 디엔 중합체를 공중합시킴으로써 제조된 충격강도가 우수한 락탐 공중합체에 관한 것이다.

더 나아가서, 본 발명은 상기한 공중합체로 구성된 물품, 특히 자동차 부품에 관한 것이다.

알칼리 촉매와 공 촉매의 작용에 의해서 오메가 락탐을 중합하는 기술, 즉 소위 알칼리 중합 방법은 공지되어 있다. 이 방법에 의하여 얻어진 폴리아미드는 인장 강도, 굽힘 강도 및 초기 모듈러스 같은 기계적 강도가 우수하며, 기계 부품 및 공업재로서 사용된다. 그러나, 이것은 신장력 및 충격 강도가 낮으며, 단단하여 부서지지 쉬우므로 유연성을 필요로 하는 용도에는 사용될 수 없다.

오메가 락탐의 알칼리 중합에 의해서 얻어진 폴리아미드의 충격 강도를 개선하려는 시도로서 폴리아미드/디엔 형중합체 공중합체를 제조하는 방법이 많이 제시되었다.

예를 들어서, 일본특허공고 제15319/1977호에는 알칼리 촉매 및 폴리아소시아네이트의 작용에 의해서, 부타디엔 단일 중합체 또는 분자의 말단에 히드록실기를 각각 갖는 비닐 화합물과 부타디엔의 공중합체와 함께 오메가 락탐을 공중합시키는 것으로 되어 있는, 충격 강도를 갖는 폴리아미드/폴리부타디엔 공중합체를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 이 방법에 의해서 얻은 공중합체는, 분자쇄 내에서 폴리아소시아네이트와 폴리부타디엔의 반응에 의해 생긴 우레탄 결합을 함유하고 있기 때문에 내열성이 적다. 다른 결점으로서, 이 우레탄 결합은 알칼리 촉매에 의해서 손쉽게 가수분해되기 때문에, 이 중합체 내에 폴리 부타디엔의 양이 증가되면 이 결과로 생성된 공중합체의 충격 강도를 유효량 만큼 증대시키지 못한다.

일본특허공고 제43756/1977호에는, 분자 말단에 카르복실기를 갖는 부타디엔/아크릴로니트를 공중합체 또는 부타디엔 단일 중합체와 디이소시아네이트를 반응시켜서 얻은 중합반응 활성화제 및 알칼리 촉매의 작용에 의하여 오메가 락탐을 중합시키는 것으로 구성된 충격 강도를 갖는 폴리아미드/폴리부타디엔 공중합체를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 이 공정은, 오메가 락탐을 알칼리 중합 반응시키기 전에, 카르복실기를 함유하는 부타디엔중합체와 디이소시아네이트로부터 중합 반응 활성화제를 제조하는 추가의 반응 단계를 필요로 한다. 이 결과로 생성된 중합 반응 활성화제는 점성이 대단히 커서 다루기가 어렵기 때문에 이 것을 오메가 락탐에 용해시키는데는 장시간을 필요로 한다. 이것이 공업적인 단점이다. 더욱이, 이 결과로 생성된 공중합체의 충격 강도는 충분히 높지

못하다.

미합중국 특허 제4,031,164호에는, 오메가 락탐을 알칼리 중합시키는 방법을 이용하여 충격 강도가 우수한 락탐/폴리올/폴리아실 락탐 3 공중합체 제조방법이 기재되어 있다.

미합중국 특허 제4,490,520호에는, 다기능성 공촉매와 폴리옥시알킬렌아민의 반응 생성물과 알칼리 촉매존재하에서 락탐을 중합시키는 것으로 구성된 충격 강도가 개선된 폴리아미드 제조방법이 기재되어 있다.

이 방법들에 의해서 생산된 폴리아미드류로 제조한 성형품들은, 흡수성이 크며 물을 흡수함으로써 단시간내에 크기가 상당히 변화하기 때문에, 용도에 제한을 받는다는 결점이 있다.

본 발명의 목적은, 상술한 종래의 공정들이 갖는 단점을 갖지 않으며, 충격 강도가 우수하고 흡수성이 낮은 폴리아미드/디엔 중합체 공중합체를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 상술한 종래의 공정들이 갖는 단점을 갖지 않으며, 충격 강도가 우수하고 흡수성이 낮은 신규 폴리아미드/디엔 중합체 공중합체를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상술한 공중합체로 구성된 물품을 제공하는 것이다.

본 발명의 목적은, 알칼리촉매와 다기능성 공촉매의 작용에 의해서 분자 말단에 아미노 또는 이미노기를 갖는 디엔 중합체와 오메가 락탐을, 하기식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)를 만족하는 성분비로 사용하여 공중합하는 것으로 되어 있는 락탐 공중합체 제조방법에 의하여 달성된다.

$a/c > 1/4$  (Ⅰ)

$b/c > 1$  (Ⅱ)

(상기 식에서, a, b 및 c는 각각 오메가 락탐 1당량당 알칼리 촉매, 다기능성 공촉매 및 디엔 중합체의 당량을 나타냄).

본 발명의 다른 목적은, 알칼리 촉매 및 다기능성 공촉매의 작용에 의해서 분자 말단에 아미노 또는 이미노기를 갖는 디엔 중합체와 오메가 락탐을, 하기식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)를 만족하는 성분비로 사용하여 공중합 함으로써 제조한 락탐 공중합체에 의하여 성취된다.

$a/c > 1/4$  (Ⅰ)

$b/c > 1$  (Ⅱ)

(상기 식에서, a, b 및 c는 각각 오메가 락탐 1당량당 알칼리성 촉매, 다기능성 공촉매 및 디엔 중합체의 당량을 나타냄).

본 발명의 또다른 목적은, 상술한 공중합체로 구성된 물품에 의하여 성취된다.

본 발명을 이하 상세히 설명하겠다.

본 발명에 사용된 오메가 락탐은 탄소원자 4~12개를 갖는 오메가 락탐이 적합하다. 오메가 락탐의 구체적인 예를 들면, 감마-부티로-락탐, 델타-발레로락탐, 엡실론-카프로락탐, 오메가-에난토락탐, 오메가-카프릴락탐, 오메가-운데카노락탐 및 오메가-라우릴 락탐이 있다. 이들은 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다.

알칼리 촉매에는 공지의 오메가 락탐의 알칼리 중합 반응에 사용된 모든 알칼리 촉매가 포함된다. 구체적인 예를 들면, 알칼리 금속, 알칼리토금속, 수소화물, 산화물, 수산화물, 탄산염, 이 금속들의 알칼화반응 생성물 및 알콕시화물, 그리나드 시약, 나트륨 나프탈렌, 그리고 이 금속들 또는 금속 화합물들과 오메가 락탐의 반응 생성물들, 예를 들면 오메가 락탐의 나트륨 또는 칼륨염들이 있다. 이들 중에서 오메가 락탐의 나트륨 또는 칼륨염들이 적합하다.

알칼리 촉매는, 오메가 락탐 1당량당 알칼리촉매의 당량(a)대 오메가 락탐 1당량당 디엔 중합체의 당량(c)의 비율이 하기식(Ⅰ) :

$a/c > 1/4$  (Ⅰ)

적합하게는 하기식(Ⅲ)

$5 > a/c > 1/2$  (Ⅲ)

보다 더 적합하게는 하기식(Ⅴ)

$3 > a/c > 1/2$  (Ⅴ)

를 만족하도록 하는 비율로 사용된다.

사용된 알칼리 촉매의 비율이 식(Ⅰ)의 하한선 이하일 경우에는, 중합 반응 속도가 느려지며, 중합 반응 전환율이 낮아진다. 따라서, 락탐 공중합체의 실용성은 얻지 못하였다. 한편, 이 알칼리 촉매의 비율이 식(Ⅲ)의 상한선 이상일 경우에는, 이 결과로 생성된 락탐 공중합체의 분자량은 충분하지 못하며, 실용성 있는 락탐 공중합체를 얻기가 어렵다.

오메가 락탐 1당량당 디엔 중합체의 당량(c)은, 오메가 락탐 1몰에 대하여, 분자 말단에 1개의 아미노 또는 이미노기를 갖는 디엔 중합체 1몰을 사용할 경우에는 1이고, 분자 말단에 2개의 아미노 또는 이미노기를 갖는 디엔 중합체 1몰을 사용할 경우에는 2이다.

다기능성 공촉매로 공지의 알칼리 중합 반응에 사용된 다기능성 화합물들은 모두 사용할 수 있다. 실예를 들면, 톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아

네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트 및 카르보디이미드-개량 디이소시아네이트와 같은 폴리이소시아네이트류; 헥사메틸렌-1,6-비스-카르브아미도카프로락탐, 4,4'-디페닐메탄-비스-카르브아미도카프로락탐, N-페닐 N'-이소프로필-P-페닐렌-비스-카르브아미도카프로락탐 및 N,N'-디페닐-9-페닐렌-비스-카르브아미도락탐과 같은 카르브아미도락탐류; 염화 테레프탈로일, 염화아디포일 및 염화세바코일과 같은 산 염화물류; 그리고 아디포일-비스-카프로락탐 및 테레프탈로일-비스-카프로락탐과 같은 폴리아실락탐류가 있다. 이들 중에서 디이소시아네이트류 및 카르브아미도락탐류가 적합하다.

다기능성 공 촉매는, 오메가 락탐 1당량당 다기능성 공촉매 당량(b)대 오메가 락탐 1당량당 디엔 중합체의 당량(c)의 비율이 하기식(II) :

$$b/c > 1 \quad (II)$$

적합하게는 하기식(IV)

$$6 > b/c > 1 \quad (IV)$$

더욱 적합하게는 하기식(VI)

$$4 > b/c > 1 \quad (VI)$$

을 만족하도록 하는 비율로 사용된다.

사용된 다기능성 공 촉매의 비율이 식(II)의 하한선 이하일 경우에는, 중합 반응 속도가 느려지며, 중합 반응 전환율이 낮다. 따라서, 락탐 공중합체의 실용성을 얻지 못하였다. 한편, 이 다기능성 공촉매의 비율이 식(IV)의 상한선 이상일 경우에는, 이 결과로 생성된 락탐 공중합체의 분자량은 충분하지 못하며, 실용성 있는 락탐 공중합체를 얻기가 어렵다.

분자 말단에 아미노 또는 이미노기를 갖는 디엔 중합체의 중심쇄를 이루는 디엔 중합체의 예를 들면 부타디엔 단일 중합체, 이소프렌 단일 중합체, 부타디엔/스티렌 공중합체, 부타디엔/이소프렌 공중합체 및 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체가 있다. 이들 중에서는 적어도 오메가 락탐의 용점에서 액체인 디엔중합체들이 적합하다. 이 디엔 중합체들은 용융 오메가 락탐에 용해시킬 수 있거나, 또는 이 용융 오메가 락탐 중에 액체 상태로 완전히 균질하게 분산시킬 수도 있다.

액체 디엔 중합체의 실예를 들면, 분자의 말단에 이미노기를 함유하며, 평균 분자량이 3,000~5,000인 부타디엔 및 아크릴로니트릴의 공중합체이다. 예를 들면, 우베(Ube)공업 주식회사에서 상표 HYCAR<sup>®</sup> ATMN 1300×8, HYCAR<sup>®</sup> ATBN 1300×13, HYCAR<sup>®</sup> HYCARATBN 1300×16, 그리고 HYCAR<sup>®</sup> ATBN 1300×12로 시판되는 것들을 구입할 수 있다.

이들 디엔 중합체들의 평균 분자량은 20,000을 넘지 않는 것이 적합하며, 400~10,000인 것이 보다 더 적합하며, 오메가 락탐에 용해되기 쉽다는 관점에서 500~5,000이 가장 적합하다.

사용된 디엔 중합체의 양은, 오메가 락탐의 중량을 기준으로 1~60중량 %가 적합하며, 3~50중량 %가 보다 더 적합하며, 5~30중량 %가 특히 적합하다. 이 양이 정해진 하한선 미만일 경우에는, 이 결과로 생성된 락탐 공중합체에 충분한 충격 강도를 주기 어렵다. 이 양이 상한선 이상일 경우에는, 예정된 효과와 그리큰 차이를 일으키지는 않지만, 이 결과로 생성된 락탐 공중합체의 굽힘 강도 또는 굽힘 모듈러스가 상당히 감소된다. 따라서 이 상한선 이상의 양으로는 사용하지 않는다.

본 발명에 따른 오메가 락탐과 디엔 중합체의 알칼리 중합 반응은 기지의 방법, 예를 들면 용융 중합법에 의하여 실시할 수 있다.

다기능성 공 촉매와 디엔 중합체는 이 공중합 반응의 반응계에 분리 첨가시키거나, 공중합 시키기 전에 이들을 혼합하여 반응시킴으로써 제조된 반응 생성물로서 사용될 수도 있다. 이 다기능성 공 촉매와 디엔 중합체와의 반응은 불활성 유기 용매의 존재 또는 부재하, 실온 이상의 온도에서 이들을 서로 접촉시킴으로써 용이하게 실시한다.

이 중합 반응의 온도는, 중합시킬 오메가 락탐의 융점 이상이되, 생성될 락탐 공중합체의 융점 미만 이 적합하다. 이 중합 반응 시간은 2시간 미만이다.

본 발명에서, 오메가 락탐은 이 중합 반응을 근본적으로 방해하지 않는 가소제, 충전제, 섬유, 발포제, 염료 또는 안료, 그리고 산화 방지제와 같은 안정화제의 존재하에서 공중합시킬 수 있다. 적합한 가소제의 예를 들면, N-알킬피롤리돈 및 디알킬 이미다졸리디온이 있다. 충전제의 실예를 들면, 탄산 칼슘, 규회석, 고령토, 흑연, 석고, 장석, 운모, 석면, 카본 블랙 및 이황화 몰리브덴이 있다. 섬유의 실예를 들면, 축융시킨 유리 섬유, 섬유상 마그네슘 화합물, 칼륨 티타네이트 섬유, 광 물질 섬유, 흑연 섬유, 붕소 섬유 및 철 섬유가 있다. 충전제 및/또는 섬유의 양은 오메가 락탐의 중량을 기준으로 하여 보통 2~50중량 %이다. 발포제의 실예를 들면, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌이 있으며, 이 발포제의 양은 오메가 락탐의 중량을 기초로 하여 보통 1~15중량 %이다.

본 발명은, 주조 방법 또는 반응성 사출 성형 방법에 의해서 오메가 락탐으로부터 직접 성형시킨 봉, 판, 파이프 및 자동차 부품과 같은 물품 제조방법에 유용하다. 본 발명에 의해서 얻은 락탐 고 중합체로부터 칩을 만들어서, 이 칩을 사출 성형, 압출 등에 의하여 각종 성형 물품, 시이트 및 섬유로 성형시킬 수도 있다.

본 발명에 따르면, 아직까지는 사용되지 않았던 분자 말단에 아미노 또는 이미노기를 갖는 디엔을 이용함으로써 중합반응 전환율의 감소를 일으키지 않고 충격 강도가 높은 락탐 공중합체를 얻을 수 있다. 활성 수소를 갖는 화합물, 예를 들면, 아미노기 존재하에서 오메가 락탐의 음이온성 중합 반응을 실시할 경우에는 중합 반응 전환율이 감소하는 것으로 알려졌다. 이와같은 관점에서, 본 발명의 특징은, 아미노기를 갖는 중합체를 이용함에도 불구하고 오메가 락탐의 중합 반응 전환율은 감소

하지 않는다는 것이다. 본 발명에 의해서 얻은 락탐 공중합체는 알칼리 촉매의 작용하에서 가수분해하지 않는다.

본 발명에 공정에서는, 오메가 락탐의 알칼리 중합 반응 이전에 다기능성 공 촉매 및 아니노 또는 이미노기를 갖는 디엔 중합체로부터 중합 반응 개시제를 제조할 필요가 없다. 더우기, 이 결과로 생성된 락탐 공중합체는 흡수율이 낮다는 특징을 갖는다.

하기 실시예 및 비교 실시예를 통해서 본 발명을 보다 상세히 설명하겠다.

중합 반응 속도는, 액상 단량체를 100℃에서 혼합시킨 다음에 160℃에서 중합시킬 경우에 이 액상 단량체를 혼합시키기 시작하여 이 혼합시킨 액상 단량체가 유동성이 없어질 때까지 걸린 시간을 나타낸다. 중합 반응 전환율은 하기와 같이 측정한다 : 락탐 공중합체 약 5g을 선반 위에서 0.2mm이하의 크기로 잘라서, 60° ~61.2℃에서 클로로포름으로 8시간 동안 추출한 다음에 완전히 건조시킨다. 이 건조시킨 건본의 중량을 측정한다. 전환율은 클로로포름 추출 이전의 정합체의 중량에 대한 측정된 중량의 비율로부터 결정한다.

인장 강도, 인장 모듈러스, 굽힘 강도 및 굽힘 모듈러스는 ASTM D-638에 따라서 측정한다.

아이조드(Izod) 충격 강도(노치시킨)는, 23℃ 및 상대 습도 65%에서 완전히 건조된 상태에 있는 건본을 이용하여 ASTM D-256에 따라서 측정한다.

#### [실시예 1]

순도 95%의 나트륨 메틸레이트 분말(4.92g)을 110℃에서 가열시킨 완전 무수의 엡실론-카프로락탐 500g에 가하였다. 부 생성물인 메탄올을 감압 증류하여 제거시키고 나트륨 카프로락탐(성분 A) 11.69g을 함유하는 용액을 얻었다.

HYCAR® ATBN 1300×16 50g(아민 당량 900, 아크릴로니트릴 함량 16.5%) 및 헥사메틸렌-1,6-비스-카르브아미도카프로락탐(HMBCCL) 23.6g을 100℃에서 가열시킨 완전 무수의 카프로락탐 450g에 가하여, 이 혼합물을 질소가스 대기 중에서 동일한 온도에서 교반하여 성분 B를 얻었다.

이들 성분 A 및 B를 교반, 혼합시켰다. 이 혼합물을 150℃로 미리 가열시킨 내부 용량 1800cc(크기 : 길이 300mm, 폭 300mm, 두께 20mm)의 성형기에 즉시 넣었다. 이 성형기를 150℃의 오일 탕 중에 약 10분 동안 방치시켰다. 다음에 성형시킨 물품을 꺼냈다.

시험관 안에 있는 혼합물의 건본으로부터 중합속도를 측정하였다.

성형 물품을 기계 가공하여 얻은 건본을 이용하여 인장 강도, 인장 모듈러스, 굽힘 모듈러스, 굽힘 강도, 아이조드 충격 강도(노치시킨) 및 이 결과로 생성된 중합체의 중합반응 전환율을 측정하였다.

이 결과를 표 1에서 보였다.

#### [비교예 1]

성분 B에 HYCAR® ATBN 1300×16을 첨가하지 않은 것을 제외하고 실시예 1을 반복하였다. 이 결과를 표 1에 실었다.

#### [비교예 2]

성분 A에서 나트륨 카트로락탐의 양을 1.50g으로 바꾼 것을 제외하고 실시예 1을 반복하였다. 이 결과를 표 1에 실었다.

#### [비교예 3]

성분 B에서 HMBCCL의 양을 9.80g으로 변화시킨 것을 제외하고 실시예 1을 반복하였다. 이 결과를 표 1에 실었다.

#### [표 1]

	a/c	b/c	중합반응 속도(초)	중합반응 전환율 (%)	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	인장 모듈러스 (kg/cm <sup>2</sup> )	굽힘강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	굽힘 모듈러스 (kg/cm <sup>2</sup> )	아이조드충격강도 (노치시킨) (kg-cm/cm)
실시예 1	1.55	2.17	70	96.0	776	29600	1060	27000	8.1
비교예 1	—	—	65	96.2	800	30000	1100	35000	3.5
"	2 0.20	2.17	600	81.3	측정불능	측정불능	측정불능	측정불능	측정불능
"	3 1.55	0.90	1800	57.8	"	"	"	"	"

#### [실시예 2~3]

실시예 1을 반복하되, 성분 B에서 HYCAR® ATBN 1300×16 및 헥사메틸렌-1,6-비스-카르브아미도-카프로락탐의 양을 표 2와 같이 변화시킨다. 이 결과를 표2에 실었다.

#### [표 2]

	a/c	HMBCCL 의 양(g)	HYCAR ATBN 1300×16의 양(g)	b/c	중합반응 속도(초)	중합반응 전환율 (%)	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	인장 모듈러스 (kg/cm <sup>2</sup> )	굽힘강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	굽힘 모듈러스 (kg/cm <sup>2</sup> )	아이조드충격강도 (노치시킨) (kg-cm/cm)
실시예 2	0.77	47.2	100	2.17	50	96.5	623	24200	809	21500	21.5
"	3 0.51	76.1	150	2.33	50	96.4	545	15800	493	13800	46.3

[실시예 4]

순도 95%의 나트륨 메틸레이트 분말(8.17g)을 100℃에서 가열시킨 완전 무수의 엡실론-카프로락탐 (500g에 가하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 나트륨 크프로락탐 19.4g을 함유하는 용액을 제조하였다(성분 A).

헥사메틸렌 디이소시아네이트(47.8g)을 120℃에서 가열시킨 완전 무수의 엡실론-카프로락탐 300g에 가하여 충분히 혼합하였다. 그 다음에, HYCAR® ATBN 1300×13 200g을 가하여, 그 혼합물을 질소 가스대기하, 동일 온도에서 교반하여 성분 B를 얻었다.

성분 A와 B를 교반, 혼합하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형 물품을 제조하였다. 이것의 성질은 다음과 같다.

중합 반응 속도 : 30초

중합 반응 전환율 : 96.4%

인장 강도 : 416kg/cm<sup>2</sup>

인장 모듈러스 : 11300kg/cm<sup>2</sup>

굽힘 강도 : 460kg/cm<sup>2</sup>

굽힘 모듈러스 : 10400kg/cm<sup>2</sup>

아이조드 충격 강도(노치시킨) : 118.6kg·cm/cm

[실시예 5]

나일론 RIM 성형 기기의 성분 A의 탱크에 실시예 1에서 제조한 성분 A 4kg 및 축융시킨 유리 섬유 1kg(센트랄 글래스 회사의 제품, EFH 100-31)을 채워서 120℃에서 교반하면서 균질하게 혼합시켰다.

성분 B의 탱크에 엡실론-카프로락탐 2.4kg과 헥사메틸렌 디이소시아네이트 32.6kg을 채웠다. 이들을 혼합한 다음에 HYCAR® ATBN 1300×16 1.13kg 및 축융시킨 유리 섬유(EFH 100-31) 1kg을 가하였다.

이들을 120℃에서 교반하면서 균질하게 혼합시켰다.

성분 A와 B는 부피비 1 : 1로 충도에 의해서 혼합하여, 이 혼합물을 혼합 헤드로부터 145℃로 가열된 내부 용량 560cc(길이 400mm, 넓이 350mm, 두께 4mm)의 성형기에 사출하였다. 3분 경과 후에, 틀을 열어서 성형된 물품을 꺼냈다. 이 성형된 물품의 성질은 다음과 같다.

중합 반응 전환율 : 96.7%

인장 강도 : 596kg/cm<sup>2</sup>

인장 모듈러스 : 32500kg/cm<sup>2</sup>

아이조드 충격 강도(노치시킨, 두께 : 4mm) : 16.3,kg-cm/cm

[실시예 6]

100℃에서 가열한 완전 무수의 엡실론-카프로락탐 500g에 메틸 마그네슘 브로마이드(테트라히드로푸란 용액의 약 15중량 % 사용됨) 13.7g을 가하였다. 부 생성물인 메탄과 테트라히드로푸란 용매를 감압하에서 제거하여 성분을 제조하였다. 100℃로 가열한 엡실론-카프로락탐 400g에 HYCAR® ATBN 1300×21(아민 당량 1200, 아크릴로니트릴 함량 10중량 %) 100g 및 테레프탈로일-비스-카프로락탐 26.9g을 가하여, 이 혼합물을 질소 대기하, 동일 온도에서 충분히 교반시켜서 성분 B를 제조하였다.

이 성분 A와 B를 교반·혼합시키고, 실시예 1의 방법에 따라서 성형 물품을 제조하여 이 물품의 성질을 측정하였다. 그 결과는 하기와 같다 :

중합 반응 속도 : 35초

중합 반응 전환율 : 96.4%

인장 강도 : 605kg/cm<sup>2</sup>

인장 모듈러스 : 23700kg/cm<sup>2</sup>

굽힘 강도 : 800kg/cm<sup>2</sup>

굽힘 모듈러스 : 21400kg/cm<sup>2</sup>

아이조드 충격 강도(노치시킨) : 25.7kg-cm/cm

[실시예 7]

수소화나트륨(60% 오일상 : 3.5g)을 100℃로 가열한 완전 무수의 카프로락탐 500g에 가하여, 이들을 반응시켜서 나트륨 카프로락탐(성분 A) 19.7g을 함유하는 용액을 얻었다.

120℃로 가열한 크실렌 디이소시아네이트 40.2g 및 완전 무수의 카프로락탐 350g의 혼합물(에 HYCAR® ATBN 1300×16 150g을 가하여 성분 B를 제조하였다.

이 성분 A 및 B를 혼합하여, 실시예 1의 방법으로 성형 물품을 제조하였다. 이 성형 물품으로부터 시험건본(길이 5cm, 폭 5cm 및 두께 2.5mm)을 잘라냈다. 이 건본을 약 60℃, 감압하에서 48시간 동

안 건조시킨 다음에 23℃의 물에 담갔다. 이 견본의 물 흡수량 및 크기 변화를 측정하였다. 이 결과를 표 3에 실었다.

[비교예 4]

크실렌 디이소시아네이트의 양을 44.7g으로 변화시키고, 폴리옥시프로필렌디아민(상품명 Jeffamine D-2000, 미쓰이텍사코 케미칼사 제품; 아민 당량 1000)을 사용한 것 이외에는 실시예 7을 반복하였다. 이 결과로 생성된 폴리아미드-폴리에테르 공중합체의 물 흡수량 및 크기 변화를 실시예 7과 같은 방법으로 측정하였다. 이 결과를 표 3에 실었다.

[표 3]

잠긴 시간	5일		10일	
	물흡수량(wt.%) (*)1)	크기변화(%) (*)2)	물흡수량(wt.%)	크기변화(%)
실시예 7	3.3	0.34	4.9	0.95
비교예 4	6.0	1.30	7.5	1.90

(\*)1) : 물 흡수량은 하기식으로 계산한다 :

$$\frac{(\text{물에 잠긴 견본의 중량}) - (\text{담그기 전의 견본의 중량})}{(\text{담그기 전의 견본의 중량})} \times 100$$

(\*)2) : 크기 변화(%)는 하기식으로 계산한다 :

$$\frac{(\text{물에 잠긴 견본의 크기}) - (\text{담그기 전의 견본의 크기})}{(\text{담그기 전의 견본의 크기})} \times 100$$

(57) 청구의 범위

청구항 1

알칼리 촉매와 다기능성 공촉매와 작용에 의해서 분자의 말단에 아미노 또는 이미노기를 갖는 디엔 중합체와 오메가 락탐을, 하기 식(Ⅰ) 및 (Ⅱ)를 만족하는 성분 비로 공중합시키는 것을 특징으로 하는 락탐공중합체 제조방법.

$$a/c > 1/4 \quad (Ⅰ)$$

$$b/c > 1 \quad (Ⅱ)$$

(상기 식에서, a, b 및 c는 각각 오메가 락탐 1당량당 알칼리 촉매, 다기능성 공촉매 및 디엔 중합체의 당량을 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 분자의 말단에 아미노 또는 이미노기를 갖는 디엔 중합체를 오메가 락탐의 중량을 기초로 하여 1~60 중량 %로 사용하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 분자의 말단에 아미노 또는 이미노기를 갖는 디엔 중합체를 오메가 락탐의 중량을 기초로 하여 3~50중량 %로 사용하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 분자의 말단에 아미노 또는 이미노기를 갖는 디엔 중합체를 오메가 락탐의 중량을 기초로 하여 5~30중량 %로 사용하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 알칼리 촉매의 양이 하기식(Ⅲ)을 만족시키는 방법.

$$5 > a/c > 1/2 \quad (Ⅲ)$$

(여기에서, a 및 c는 제1항에서 정의한 바와 같음)

청구항 6

제1항에 있어서, 다기능성 공촉매의 양이 하기식(Ⅳ)을 만족시키는 방법.

$$6 > b/c > 1 \quad (Ⅳ)$$

(여기에서, a 및 c는 제1항에서 정의한 바와 같음)

청구항 7

제1항에 있어서, 오메가 락탐이 탄소원자 4~12 개를 갖는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 오메가 락탐이 엠실론-카프로락탐인 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 디엔 중합체가 오메가 락탐의 용점에서 액체인 방법.