



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월25일
(11) 등록번호 10-2206786
(24) 등록일자 2021년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/06 (2006.01) C08G 69/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 77/06 (2013.01)
C08G 69/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7032861
(22) 출원일자(국제) 2018년05월08일
심사청구일자 2019년11월06일
(85) 번역문제출일자 2019년11월06일
(65) 공개번호 10-2019-0130172
(43) 공개일자 2019년11월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/031619
(87) 국제공개번호 WO 2018/208790
국제공개일자 2018년11월15일
(30) 우선권주장
62/504,837 2017년05월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090016554 A*
JP7004912 B2
KR100511185 B1
KR1020080102376 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
어드밴시스 레진즈 앤드 케미컬즈 엘엘씨
미국 뉴저지 07054 파시패니 킴벌 드라이브 300
스위트 101
(72) 발명자
리우, 하오유
미국 07054 뉴저지주 파시패니 킴벌 드라이브 300
스위트 101 어드밴시스 레진즈 앤드 케미컬즈 엘
엘씨 내
파시넬리, 존, 브이.
미국 07054 뉴저지주 모리스 플레인스 킴벌 드라
이브 300 스위트 101 어드밴시스 레진즈 앤드 케
미컬즈 엘엘씨 내
(74) 대리인
양영준, 이상남

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **투명 물품의 제조를 위한 폴리아미드 삼원공중합체**

(57) 요약

높은 수준의 투명도, 유리 전이 온도, 가요성 및 내화학성을 갖는 비정질 폴리아미드 삼원공중합체가 제공된다. 한 실시양태에서, 폴리아미드 삼원공중합체는 카프로락탐, 적어도 1종의 디아민 및 적어도 1종의 이산(diacid)으로부터 중합된다.

명세서

청구범위

청구항 1

용융 가공을 통한 완성 물품의 제조에 사용하기 위한 중합체 베이스 조성물이며,

카프로락탐, 적어도 1종의 디아민 및 적어도 2종의 이산(diacid)을 포함하는 단량체로부터 중합된 적어도 1종의 폴리아미드 중합체를 포함하고,

중합체는 ASTM D3418에 따라 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 측정 시 140℃ 이상의 유리 전이 온도 및 ASTM D790-15에 따라 결정 시 2000 MPa 이상의 성형된 대로 건조(dry as molded; DAM) 굴곡 모듈러스를 갖는 것인

중합체 베이스 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 1종의 디아민이 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민 (MACM), 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민) (PACM), 이소포론 디아민, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 디아민을 포함하는 것인 중합체 베이스 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 적어도 1종의 디아민이 MACM인 중합체 베이스 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 적어도 2종의 이산이 도데칸디오산 (C₁₂ 이산), 1,4-시클로헥산디카르복실산 (1,4-CHDA), 옥타데칸디오산 (C₁₈ 이산), 1,3-시클로헥산디카르복실산, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 2종의 이산을 포함하는 것인 중합체 베이스 조성물.

청구항 5

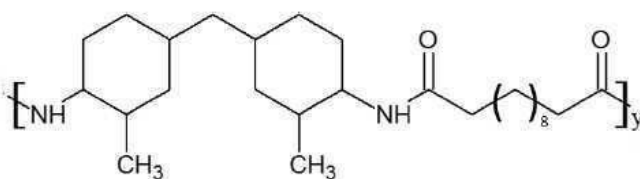
제4항에 있어서, 적어도 2종의 이산이 C₁₂ 이산 및 1,4-CHDA를 포함하는 것인 중합체 베이스 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 적어도 1종의 디아민 및 적어도 2종의 이산이 화학식 [-NHR₁NHC(O)R₂C(O)-]의 적어도 2종의 이산/디아민 단량체를 형성하고, 여기서 R₁은 1종 이상의 치환된 또는 비치환된 비-방향족 시클로알킬 기이고, R₂는 헥실, 옥틸 또는 데실을 포함하는 C₂-C₁₈ 알킬이거나, 또는 시클로프로필 또는 시클로헥실을 포함하는 시클로알킬인 중합체 베이스 조성물.

청구항 7

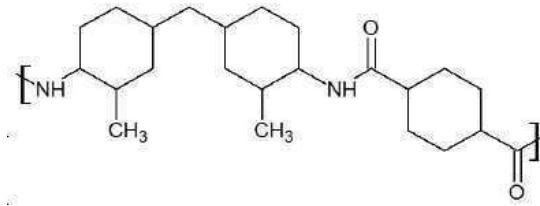
제6항에 있어서, 적어도 2종의 이산/디아민 단량체가 도데칸디오산 (C₁₂ 이산) 및 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM)으로 형성되고 하기 화학식을 갖는 이산/디아민 단량체를 포함하는 것인 중합체 베이스 조성물.



(상기 식에서, Y는 5 내지 30임)

청구항 8

제6항에 있어서, 적어도 2종의 이산/디아민 단량체가 1,4-시클로헥산디카르복실산 (1,4-CHDA) 및 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM)으로 형성되고 하기 화학식을 갖는 이산/디아민 단량체를 포함하는 것인 중합체 베이스 조성물.



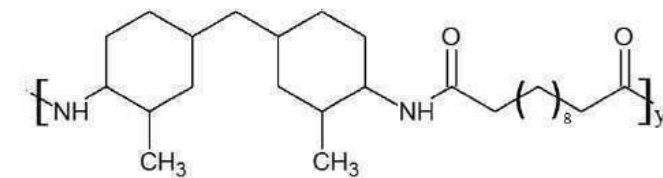
청구항 9

제1항에 있어서, 2종의 이산/디아민 단량체가 형성되는 것인 중합체 베이스 조성물.

청구항 10

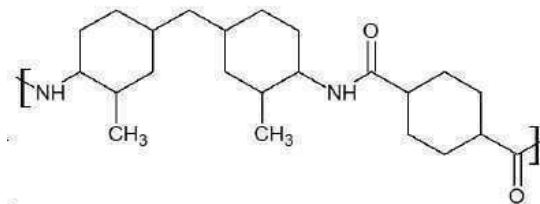
제9항에 있어서, 2종의 이산/디아민 단량체가,

도데칸디오산 (C₁₂ 이산) 및 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM)으로 형성된 하기 화학식:



(상기 식에서, Y는 5 내지 30임), 및

1,4-시클로헥산디카르복실산 (1,4-CHDA) 및 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM)으로 형성된 하기 화학식:



을 갖는 것인 중합체 베이스 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서, 폴리아미드 중합체가 ASTM D1003에 따라 흐림도측정기(hazemeter) 및 분광광도계 중 하나에 의해 측정 시 적어도 85%의 투명도를 갖는 것인 중합체 베이스 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 폴리아미드 중합체가 카프로락탐에 기반한 단량체 30 mol.% 내지 70 mol.%, 및 적어도 2종의 이산 및 적어도 1종의 디아민에 기반한 단량체 30 mol.% 내지 70 mol.%를 포함하는 것인 중합체 베이스 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 폴리아미드 중합체가 중합체의 단량체 성분의 총 몰 기준으로 5 mol.% 미만의 방향족기를 포

함하는 것인 중합체 베이스 조성물.

청구항 15

카프로락탐, 적어도 1종의 디아민 및 적어도 2종의 이산을 포함하는 단량체로부터 중합된 적어도 1종의 폴리아미드 중합체로부터 형성된 완성 물품을 포함하는 제조 물품이며, 여기서

물품은 ASTM D3418에 따라 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 측정 시 140℃ 이상의 유리 전이 온도 및 ASTM D790-15에 따라 결정 시 2000 MPa 이상의 성형된 대로 건조(dry as molded; DAM) 굴곡 모듈러스를 갖고,

폴리아미드 중합체는 중합체의 단량체 성분의 총 몰 기준으로 5 mol.% 미만의 방향족 기를 포함하는 것인 제조 물품.

청구항 16

제15항에 있어서, 폴리아미드 중합체가 ASTM D1003에 따라 흐림도측정기 및 분광광도계 중 하나에 의해 측정 시 적어도 85%의 투명도를 갖는 것인 제조 물품.

청구항 17

제15항에 있어서, 물품이 ASTM D570에 따라 3.5% 미만의, 평형상태에서의 물 흡수율을 갖는 것인 제조 물품.

청구항 18

제15항에 있어서, 완성 물품이 ASTM D790에 따라 측정 시 1200 MPa 내지 2500 MPa의 파열 압력을 갖는 것인 제조 물품.

청구항 19

제15항에 있어서, 폴리아미드 중합체가 카프로락탐에 기반한 단량체 30 mol.% 내지 70 mol.%, 및 적어도 2종의 이산 및 적어도 1종의 디아민에 기반한 단량체 30 mol.% 내지 70 mol.%를 포함하는 것인 제조 물품.

청구항 20

제15항에 있어서, 완성 물품이 광학 렌즈, 안전/안면 쉴드, 물/연료 필터 하우징, 및 의료 구성요소로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 제조 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용은 일반적으로 폴리아미드 분야 및 폴리아미드로부터 제조된 제조 물품에 관한 것이다. 특히 본 개시내용은, 카프로락탐, 적어도 1종의 디아민 및 적어도 1종의 이산(diacid)을 포함한 단량체로부터 형성된 비정질 폴리아미드 중합체, 및 그로 형성된 제조 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 폴리아미드는 많은 엔지니어링 적용에서 그의 강도, 인성 및 내화학성으로 인해 가치 있게 여겨진다. 그러나, 그의 고도 결정질 구조 때문에, 대부분의 폴리아미드는 반투명한 유백색 또는 불투명한 외관을 갖는다. 불투명한 외관으로 인해, 광학 투명도가 요구되는 적용, 예컨대 광학 렌즈, 안전/안면 쉴드(shield), 물/연료 필터 하우징(housing), 의료 구성요소 (즉, 호흡 마스크, 튜빙(tubing)) 등에서 폴리아미드의 사용이 제한된다.

[0003] 일부 적용 공간에서, 대안적인 투명 재료, 예컨대 폴리카르보네이트(PC), 열가소성 폴리우레탄(TPU) 및 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)가 통상적으로 사용되어 왔다. 그러나, 이들 재료는 제한된 피로 강도, 불량한 내열성, 및/또는 알콜, 석유 및 아세톤과 같은 보편적인 화학 작용제에의 노출 시 환경 스트레스 균열 경향이 있다는 결점을 갖는다.

[0004] 보다 최근에는, 시장에 탁월한 광학 투명도를 갖는 새로운 등급의 비정질 또는 미세결정질 폴리아미드가 유입된 바 있다. 그러나, 이들 폴리아미드의 고비용으로 인해 많은 실제 적용에서 그의 사용이 제한되어 왔다.

[0005] 이와 같이, 경제적인 재료를 사용하여 수득될 수 있는 광학적으로 투명한 폴리아미드 및 제조 방법이 필요하다.

발명의 내용

[0006] 본 개시내용은 높은 수준의 투명도, 유리 전이 온도, 가요성 및 내화학성을 갖는 비정질 폴리아미드 삼원공중합체를 제공한다. 한 실시양태에서, 폴리아미드 삼원공중합체는 카프로락탐, 적어도 1종의 디아민 및 적어도 1종의 이산으로부터 중합된다.

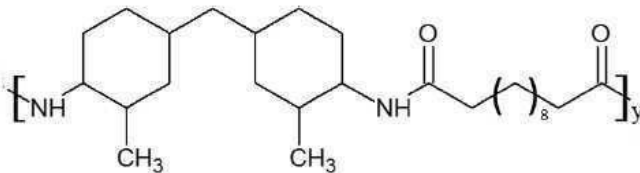
[0007] 그의 한 형태에서, 본 개시내용은, 용융 가공을 통한 완성 물품의 제조에 사용하기 위한 중합체 베이스 조성물이며, 상기 중합체 베이스 조성물은 카프로락탐, 적어도 1종의 디아민 및 적어도 1종의 이산을 포함한 단량체로부터 중합된 적어도 1종의 폴리아미드 중합체를 포함하고, 상기 중합체는 적어도 90°C의 유리 전이 온도를 갖는 것인 중합체 베이스 조성물을 제공한다.

[0008] 적어도 1종의 디아민은 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM), 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민) (PACM), 이소포론 디아민, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 디아민을 포함할 수 있다.

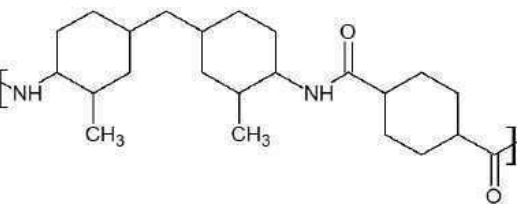
[0009] 적어도 1종의 이산은 도데칸디오산 (C₁₂ 이산), 1,4-시클로헥산디카르복실산 (1,4-CHDA), 옥타데칸디오산 (C₁₈ 이산), 1,3-시클로헥산디카르복실산, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 이산을 포함할 수 있다. 적어도 1종의 이산은 2종의 이산을 포함할 수 있고, 2종의 이산은 C₁₂ 이산 및 1,4-CHDA일 수 있다.

[0010] 적어도 1종의 디아민 및 적어도 1종의 이산은 화학식 [-NHR₁NHC(O)R₂C(O)-] (여기서, R₁은 1종 이상의 치환된 또는 비치환된 비-방향족 시클로알킬 기이고, R₂는 예컨대 헥실, 옥틸 또는 데실을 포함한 C₂-C₁₈ 알킬이거나, 또는 시클로프로필 또는 시클로헥실을 포함한 시클로알킬임)의 적어도 1종의 이산/디아민 단량체를 형성할 수 있다.

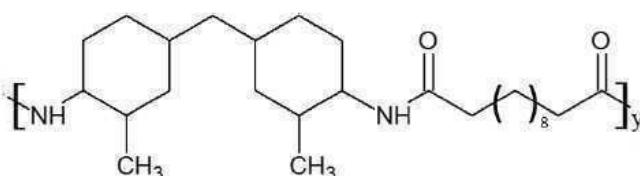
[0011] 적어도 1종의 이산/디아민 단량체는 도데칸디오산 (C₁₂ 이산) 및 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM)으로 형성될 수 있고, 하기 화학식을 가질 수 있다.



[0012] 적어도 1종의 이산/디아민 단량체는 1,4-시클로헥산디카르복실산 (1,4-CHDA) 및 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM)으로 형성될 수 있고, 하기 화학식을 가질 수 있다.

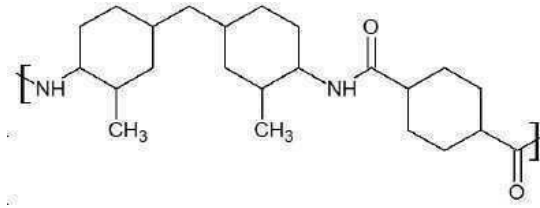


[0014] 중합체 베이스 조성물에서, 적어도 2종의 이산/디아민 단량체가 형성될 수 있다. 2종의 이산/디아민 단량체는, 도데칸디오산 (C₁₂ 이산) 및 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM)으로 형성된 하기 화학식:



[0017] , 및
[0018] 1,4-시클로헥산디카르복실산 (1,4-CHDA) 및 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM)으로 형성된 하기 화

학식:



- [0019]
- [0020] 을 가질 수 있다.
- [0021] 폴리아미드 중합체는 ASTM D3418에 따라 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 측정 시 90°C 내지 165°C의 유리 전이 온도를 가질 수 있다.
- [0022] 폴리아미드 중합체는 ASTM D1003에 따라 흐림도측정기(hazemeter) 및 분광광도계 중 하나에 의해 측정 시 적어도 85%의 투명도를 가질 수 있다.
- [0023] 폴리아미드 중합체는 카프로락탐에 기반한 단량체 30 mol.% 내지 70 mol.%, 및 적어도 1종의 이산 및 적어도 1종의 디아민에 기반한 단량체 30 mol.% 내지 70 mol.%를 포함할 수 있다.
- [0024] 폴리아미드 중합체는 중합체의 단량체 성분의 총 몰 기준으로 5 mol.% 미만의 방향족 기를 포함할 수 있다.
- [0025] 그의 또 다른 형태에서, 본 개시내용은, 카프로락탐, 적어도 1종의 디아민 및 적어도 1종의 이산을 포함한 단량체로부터 중합된 적어도 1종의 폴리아미드 중합체로부터 형성된 완성 물품을 포함하는 제조 물품이며, 여기서 물품은 ASTM D3418에 따라 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 측정 시 140°C 이상의 유리 전이 온도를 갖고, 폴리아미드 중합체는 중합체의 단량체 성분의 총 몰 기준으로 5 mol.% 미만의 방향족 기를 포함하는 것인 제조 물품을 제공한다.
- [0026] 폴리아미드 중합체는 ASTM D1003에 따라 흐림도측정기 및 분광광도계 중 하나에 의해 측정 시 적어도 85%의 투명도를 가질 수 있다.
- [0027] 물품은 ASIM D570에 따라 3.5% 미만의, 평형상태에서의 물 흡수율을 가질 수 있다.
- [0028] 완성 물품은 ASTM D790에 따라 측정 시 1200 MPa 내지 2500 MPa의 파열 압력을 가질 수 있다.
- [0029] 폴리아미드 중합체는 카프로락탐에 기반한 단량체 30 mol.% 내지 70 mol.%, 및 적어도 1종의 이산 및 적어도 1종의 디아민에 기반한 단량체 30 mol.% 내지 70 mol.%를 포함할 수 있다.
- [0030] 완성 물품은 광학 렌즈, 안전/안면 쉴드, 물/연료 필터 하우징, 및 의료 구성요소로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 개시내용은 투명 물품의 제조를 비롯한 다양한 적용에 유용한 중합체 베이스 조성물에 관한 것이다. 중합체 베이스 조성물은, 카프로락탐, 적어도 1종의 디아민 및 적어도 1종의 이산을 포함한 단량체로부터 합성된 폴리아미드 삼원공중합체를 포함할 수 있다. 이산 및 디아민 단량체는 전형적으로 함께 1:1 몰비의 이산 및 디아민에서 제공되는 이산/디아민 단량체를 형성하며, 이는 고체 형태 또는 수용액의 형태일 수 있다.
- [0032] I. 폴리아미드 삼원공중합체의 제조.
- [0033] 개환 가수분해에 이어 단계 성장 중합을 통해 폴리아미드 6을 형성하기 위해 통상적으로 카프로락탐이 사용된다. 본 개시내용에 따라, 카프로락탐, 적어도 1종의 디아민 및 적어도 1종의 이산 단량체는 함께 중합되어, 카프로락탐 단량체, 이산 단량체 및 디아민 단량체를 포함한 비정질 폴리아미드 삼원공중합체를 생성한다. 대안적으로 개념화된 본 폴리아미드 중합체는, 카프로락탐에 기반한 단량체의 제1 성분 또는 단량체 성분, 및 적어도 1종의 이산/디아민 쌍에 기반한 단량체의 제2 성분 또는 단량체 성분을 포함하는 것으로 간주될 수 있다.
- [0034] 하기에 추가로 논의된 바와 같이, 본 폴리아미드 중합체에서, 중합체 쇠는 카프로락탐에 기반한 단량체 또는 반복 단위, 및 랜덤하거나 거의 랜덤한 분포에 따라 중합체 쇠 중에 상호 존재하는 적어도 1종의 이산/디아민 쌍에 기반한 단량체 또는 반복 단위를 포함한다. 유리하게는, 하기에 추가로 논의된 바와 같이, 본 개시내용의

삼원공중합체는 고도로 투명하고 (예를 들어, $\geq 90\%$ 의 광 투과율을 가짐), 높은 유리 전이 온도 (예를 들어, $\geq 140^\circ\text{C}$)를 갖는다.

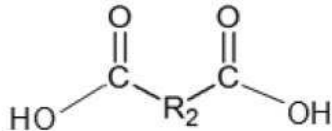
[0035] 하기에 추가로 논의된 바와 같이, 이산 단량체는 예를 들어 지방족 이산 또는 지환족 이산의 형태일 수 있다.

[0036] 본 폴리아미드 중합체에서, 카프로락탐 단량체는 카프로락탐 및 디아민/이산 단량체의 총 몰의 25 mol.%, 30 mol.%, 40 mol.% 또는 50 mol.% 정도로 적거나, 또는 60 mol.%, 70 mol.%, 80 mol.% 또는 90 mol.% 정도로 많거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 25 mol.% 내지 90 mol.%, 35 mol.% 내지 80 mol.%, 또는 50 mol.% 내지 80 mol.%의 양으로 존재할 수 있다.

[0037] 본 폴리아미드 중합체에서, 총 디아민/지방족 산 단량체는 카프로락탐 및 이산/디아민 단량체의 총 몰의 5 mol.%, 9 mol.%, 10 mol.% 또는 15 mol.% 정도로 적거나, 또는 20 mol.%, 25 mol.%, 30 mol.% 또는 35 mol.% 정도로 많거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 5 mol.% 내지 35 mol.%, 또는 9 mol.% 내지 30 mol.%의 양으로 존재할 수 있다.

[0038] 본 폴리아미드 중합체에서, 총 디아민/지환족 이산 단량체는 카프로락탐 및 이산/디아민 단량체의 총 몰의 10 mol.%, 15 mol.% 또는 20 mol.% 정도로 적거나, 또는 25 mol.%, 30 mol.%, 40 mol.% 또는 45 mol.% 정도로 많거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 10 mol.% 내지 45 mol.%, 15 mol.% 내지 40 mol.%, 20 mol.% 내지 30 mol.%, 또는 20 mol.% 내지 25 mol.%의 양으로 존재할 수 있다.

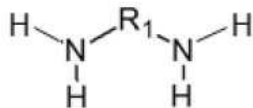
[0039] 이산/디아민 단량체(들)에 적합한 이산은 일반적으로 하기 화학식의 이산을 포함한다.



[0040]

[0041] 여기서, R_2 는 헥실, 옥틸 또는 데실을 포함한 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 알킬이거나, 또는 시클로프로필 또는 시클로헥실을 포함한 시클로알킬이다. 예를 들어, 이산(들)은 옥타데칸디오산 (C_{18} 이산), 1,3-시클로헥산디카르복실산, 도데칸디오산 (C_{12} 이산), 및/또는 1,4-시클로헥산디카르복실산 (1,4-CHDA)을 포함할 수 있다.

[0042] 이산/디아민 단량체(들)에 적합한 디아민은 일반적으로 하기 화학식의 디아민을 포함한다.



[0043]

[0044] 여기서, R_1 은 1종 이상의 치환된 또는 비치환된 비-방향족 시클로알킬 기이다. 예를 들어, 디아민(들)은 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM), 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민) (PACM), 이소포론 디아민, 또는 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판을 포함할 수 있다.

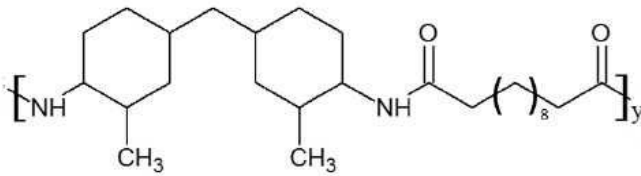
[0045] 하나의 특정한 예시적 실시양태에서, 폴리아미드 중합체는,

[0046] 하기 화학식의 카프로락탐 단량체:



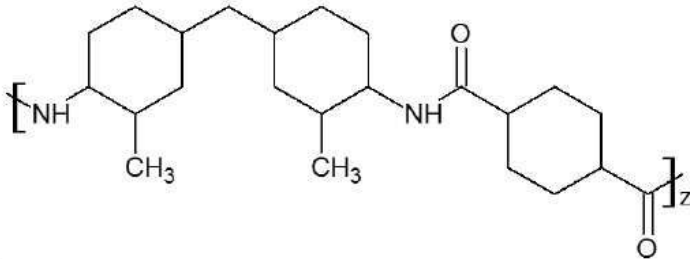
[0047]

[0048] 하기 화학식의 제1 이산/디아민 반복 단위:



[0049] ; 및

[0050] 하기 화학식의 제2 이산/디아민 반복 단위:



[0051]

[0052] 를 포함하며, 여기서 X는 40 내지 80이고, Y는 5 내지 30이고, Z는 15 내지 30이다.

[0053] 다양한 추가의 실시양태에서, X는 50이고, Y는 25이고, Z는 25이며, 다른 실시양태에서, X는 70이고, Y는 9이고, Z는 21이다.

[0054] 상기 나타낸 제1 이산/디아민 단량체는 도데칸디오산 (C₁₂ 이산) 및 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM) 단량체이며, 상기 나타낸 제2 이산/디아민 단량체는 1,4-시클로헥산디카르복실산 (1,4-CHDA) 및 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM) 단량체이다.

[0055] 본 폴리아미드 중합체 및/또는 폴리아미드 베이스 조성물 자체를 형성하기 위해 사용되는 반응 혼합물은 기타 첨가제, 예컨대 색 조절제, 촉매, 소포제, 및 다른 적합한 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0056] 적합한 색 조절제는 아세트산, 벤조산, 시클로헥시아민, 스테아릴아민, 및 그의 혼합물을 포함한다. 색 조절제는 폴리아미드 중합체의 총 중량을 기준으로 0.001 wt.%, 0.005 wt.% 또는 0.05 wt.% 정도로 적거나, 또는 0.1 wt.%, 0.5 wt.% 또는 1.0 wt.% 정도로 많거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 0.001 내지 1.0 wt.%, 0.005 내지 0.5 wt.%, 또는 0.05 내지 0.1 wt.%의 양으로 존재할 수 있다.

[0057] 적합한 촉매는 인산 또는 그의 유도체 (예를 들어, 차아인산, 차아인산나트륨)를 포함한다. 촉매가 첨가될 수 있는 예시적 범위는 폴리아미드 중합체의 총 중량을 기준으로 10 내지 1000 ppm, 또는 보다 바람직하게는 30 내지 100 ppm을 포함한다.

[0058] 반응기 헤드스페이스(headspace)에서 폼(foam) 형성을 방지하기에 적합한 소포제는 실리콘 또는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 유도체의 수성 유화액을 포함한다. 소포제가 첨가될 수 있는 예시 범위는 폴리아미드 중합체의 총 중량을 기준으로 0.01 wt.% 내지 1 wt.%, 또는 보다 바람직하게는 0.01 wt.% 내지 0.1 wt.%를 포함한다.

[0059] 그러나, 반응물 조성물 및/또는 중합체 베이스 조성물 중에 존재하는 경우 기핵제는, 본 중합체가 용융 가공될 때, 보다 바람직한 비정질 또는 비결정질 구조가 아니라 보다 결정질의 구조를 촉진한다. 이와 같이, 본원에 개시된 중합체에는 일반적으로 기핵제가 없어, 용융 가공 후 중합체의 재결정을 방지 또는 최소화한다. 본원에 사용되는 바와 같이, "기핵제가 없다"란, 존재하는 임의의 기핵제를 중합체 베이스 조성물의 총 중량을 기준으로 총 1 wt.% 미만 포함하거나, 또는 대안적으로 임의의 기핵제를 중합체 베이스 조성물의 총 중량을 기준으로 0 wt.% 또는 검출불가능한 양으로 포함하는 중합체 베이스 조성물을 지칭한다.

[0060] 본 비정질 폴리아미드 중합체를 형성하기 위해, 카프로락탐, 적어도 1종의 이산 및 적어도 1종의 디아민을 함께 블렌딩하고 물과 혼합하여 슬러리를 형성한다. 그런 다음, 반응 혼합물을 용기에서 소정 온도로 가열하며, 소정 온도는 240°C 정도로 낮거나, 또는 300°C 정도로 높거나, 또는 보다 구체적으로 260°C 내지 280°C일 수 있다. 가열 단계는 또한 단일 단계 또는 다수 단계로 수행될 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물을 단일 온도에서 소정 기간 동안 가열할 수 있거나, 또는 반응 혼합물을 제1 온도에서 제1 기간 동안 및 제2 온도에서 제2 기간 동안 가열할 수 있다.

- [0061] 반응 혼합물을 가열하기 전에 또는 그 동안에 또는 그 후에, 반응 혼합물을 소정 기간 동안 교반하며, 이 경우 교반 속도는 대략 5 rpm 내지 100 rpm, 보다 구체적으로 10 rpm 내지 60 rpm이고, 소정 기간은 0.25시간, 0.5 시간 또는 1시간 정도로 짧거나, 또는 2시간, 3시간, 4시간 또는 5시간 정도로 길거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 0.25시간 내지 5시간, 0.5시간 내지 5시간, 0.25시간 내지 2시간, 1시간 내지 3시간, 또는 0.5시간 내지 1시간이다.
- [0062] 다양한 실시양태에서, 교반 속도는 주어진 전체 기간 동안 일정하게 유지될 수 있거나, 또는 교반 속도는 반응 동안 목적하는 대로 변하거나 다양하게 할 수 있다. 예를 들어, 교반 속도는 전체 기간 동안 제1 속도로 유지될 수 있거나, 또는 교반 속도는 기간의 제1 부분 동안 제1 속도로 홀딩된 다음, 기간의 제2 부분 동안 제2 속도로 변할 수 있다. 부가적으로, 반응 혼합물은 가열될 때 동일한 시간 동안 교반될 수 있거나, 또는 가열될 때 더 적거나 더 많은 시간 동안 교반될 수 있다. 일부 실시양태에서, 반응 혼합물은 30 내지 100 rpm, 보다 바람직하게는 40 내지 60 rpm의 속도로 대략 0.5 내지 5시간, 또는 보다 바람직하게는 대략 1 내지 3시간 동안 교반되며 (반응 혼합물이 중합 동안 가압되는 경우), 5 내지 30 rpm, 보다 바람직하게는 10 내지 15 rpm의 속도 (반응 혼합물이 중합 동안 감압 및 탈기되는 경우)로 대략 0.25 내지 2시간, 또는 보다 바람직하게는 대략 0.5 내지 1시간 동안 (감압되는 경우), 및 대략 0.5 내지 5시간, 또는 보다 바람직하게는 대략 1 내지 3시간 동안 (탈기되는 경우) 교반된다.
- [0063] 아울러, 반응 혼합물의 가열 및/또는 교반 동안, 반응 혼합물은 용기 압력이 소정 기간 동안 대략 50 psi 내지 300 psi의 특정 압력으로 또는 그 미만으로 홀딩되도록 통기될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 용기 압력은 소정 기간 초과 또는 그 미만 동안 특정 압력으로 홀딩될 수 있다. 부가적으로, 특정 압력은 일정하게 홀딩되거나 또는 소정 범위 내, 예를 들어 250 psi 내지 300 psi, 또는 0 psi 내지 5 psi일 수 있거나, 또는 특정 압력은 소정 기간 동안 다양한 시간 프레임에 대해 변할 수 있다. 예를 들어, 용기 압력은 전체 기간 동안 제1 압력으로 홀딩되거나 그를 포함하는 범위일 수 있거나, 또는 용기 압력은 기간의 제1 부분 동안 제1 압력으로 홀딩된 다음, 기간의 제2 부분 동안 제2 용기 압력으로 변할 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합 동안 반응 혼합물의 압력은 상한값 300 psi 주위로 홀딩된 후, 대략 14.7 psi 또는 대기압 (감압 동안)으로 감소시킨 다음, 0 내지 5 psi (질소 스위프(sweep) 또는 탈기 동안)로 홀딩될 수 있다.
- [0064] 반응 혼합물은 또한, 혼합물의 가열, 교반 및/또는 가압 전에 또는 그 동안에 또는 그 후에 소정 기간 동안 질소 스위핑될 수 있다. 반응 혼합물이 특정 분자량 범위에 도달하면, 용융된 중합체는 중력, 질소 패드, 및/또는 용융 펌프에 의해 단일 스트랜드 또는 다중 스트랜드로 압출하고, 얼음물로 켄칭하고, 펠렛화한다.
- [0065] 하나의 특정 실시양태에서, 슬러리는 카프로락탐, 2종의 이산 및 1종의 디아민의 혼합물로 형성된다. 슬러리를 용기에 넣고, 이를 완전히 밀봉한다. 밀봉된 용기는 120℃로 서서히 가열한 다음, 2시간의 기간에 걸쳐 대략 40 rpm으로 교반과 함께 280℃로 가열한다. 상기 2시간의 기간 동안, 용기 압력을 180 psi로 또는 그 미만으로 유지하기 위해 연속적으로 스팀을 통기시킨다. 2시간의 기간 후, 압력을 대략 15분 내에 5 psi로 감소시키고, 교반 속도는 10 rpm으로 감소시킨 다음, 질소 스위프를 적용하고, 대략 30분 동안 홀딩한다. 이어서, 용융된 중합체를 중력에 의해 단일 스트랜드로 압출하고, 얼음물로 켄칭하고, 펠렛화한다. 카프로락탐, 디아민(들) 및 이산(들) 및 임의로 물의 혼합물을 중합시켜 중합체 베이스 조성물을 형성한다. 중합은 예를 들어 연속 중합 트레인(train)을 사용함으로써, 또는 बै치(batch) 반응기, बै치 연속 교반식 탱크 반응기 (CSTR)를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0066] 생성된 중합체는 전형적으로 전지방족(wholly aliphatic)이거나 또는 방향족이 없다. 본원에 사용되는 바와 같이, "방향족이 없다" 또는 "전지방족"이란, 중합체의 단량체 성분의 총 몰 기준으로, 중합체 쇄 상에 방향족기를 5 mol.% 미만, 중합체 쇄 상에 방향족기를 3 mol.% 미만, 중합체 쇄 상에 방향족기를 1 mol.% 미만, 또는 여전히 대안적으로 중합체 쇄 상에 방향족기를 0 mol.% 포함하는 중합체를 지칭한다.
- [0067] II. 폴리아미드 6 삼원공중합체 및 그로부터 제조된 물품의 특성.
- [0068] 본 폴리아미드 중합체 및/또는 그로부터 제조된 제조 물품은 ASTM D1003에 따라 흐림도측정기 또는 분광광도계에 의해 측정 시 다른 투명 재료 (즉, 폴리카르보네이트 (PC), 열가소성 폴리우레탄 (TPU), 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA) 등)에 비해 상대적으로 높은 투명도를 가질 수 있다. 예를 들어, ASTM D1003에 따라 결정 시 본 중합체의 측정된 투명도는 예를 들어 적어도 80%, 적어도 85%, 적어도 90% 또는 적어도 95%일 수 있다.
- [0069] 본 폴리아미드 중합체 및/또는 그로부터 제조된 제조 물품은 ASTM D3418에 따라 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 측정 시 다른 투명 재료에 비해 상대적으로 높은 유리 전이 온도를 갖는다. 특히, 본 폴리아미드 중합체

및/또는 그로부터 제조된 제조 물품은 ASTM D3418에 따라 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 결정 시 90℃, 95℃ 또는 100℃ 정도로 낮거나, 또는 140℃, 150℃ 또는 160℃ 정도로 높거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 90℃ 내지 160℃, 95℃ 내지 150℃, 또는 100℃ 내지 140℃의 유리 전이 온도를 가질 수 있다.

- [0070] 본 폴리아미드 중합체 및/또는 그로부터 제조된 제조 물품은 ASTM D570을 사용하여 측정 시 다른 투명 재료에 비해 평형상태에서의 물 흡수율이 상대적으로 낮다. 특히, 본 폴리아미드 중합체 및/또는 그로부터 제조된 제조 물품은 ASTM D570에 따라 예를 들어 7.5% 미만, 6.5% 미만, 5.5% 미만, 4.5% 미만 또는 3.5% 미만의, 평형상태에서의 물 흡수율을 가질 수 있다.
- [0071] 본 폴리아미드 중합체 및/또는 그로부터 제조된 제조 물품은 또한 ASTM D543을 사용하여 측정 시 다른 투명 재료에 비해 알콜, 아세톤, 석유 등과 같은 화학물질에 대한 내성이 상대적으로 높을 수 있다. 특히, 본 폴리아미드 중합체 및/또는 그로부터 제조된 제조 물품은 다양한 화학물질에 노출되는 경우 ASTM D543에 따라 결정 시 파열 또는 균열을 보이지 않을 수 있다.
- [0072] 본 폴리아미드 중합체로부터 승온에서 요망되는 사이클 시간 동안 사출 성형을 통해 투명 성형 물품을 제조할 수 있다. 일부 실시양태에서, 온도는 240℃ 정도로 낮거나, 또는 300℃ 정도로 높거나, 또는 보다 구체적으로 260℃ 내지 290℃일 수 있고, 사이클 시간은 예를 들어 30초 정도로 짧거나, 또는 120초 정도로 길거나, 또는 보다 구체적으로 약 60초일 수 있다.
- [0073] 본 폴리아미드 중합체의 투명 시편은 "성형된 대로 건조(dry as molded)" (DAM)의 형태로, 또는 소정 온도 및 50 ± 5% 상대 습도 (RH)에서 소정 기간 동안 컨디셔닝된 후에 시험할 수 있다. 구체적으로, 투명 시편은 ASTM D618-13에 따라 컨디셔닝될 수 있으며, 이 경우 컨디셔닝 기간은 46시간 정도로 짧거나, 또는 50시간 정도로 길거나, 또는 보다 구체적으로 약 48시간일 수 있고, 시편이 컨디셔닝되는 온도는 21℃ 정도로 낮거나, 또는 25℃ 정도로 높거나, 또는 보다 구체적으로 약 23℃일 수 있다.
- [0074] 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 성형 물품 및/또는 제조 물품은 ASTM D638-14를 사용하여 측정 시 반결정질 폴리아미드 6 단독중합체 및/또는 ε-카프로락탐 공중합체에 필적하거나 또는 그에 비해 더 우수한 인장 특성, 예컨대 탄성 모듈러스, 항복 응력, 인장 강도, 항복 신율 (%) 및 파단 신율 (%)을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 폴리아미드로부터 형성된 투명 물품의 탄성 모듈러스는 반결정질 폴리아미드 6 단독중합체 또는 ε-카프로락탐 공중합체의 탄성 모듈러스에 필적할 수 있고, 1500 MPa 또는 1600 MPa 정도로 낮거나, 또는 1700 MPa 또는 1850 MPa 정도로 높거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 1500 MPa 내지 1850 MPa, 또는 1600 MPa 내지 1700 MPa일 수 있다.
- [0075] 아울러, 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 물품의 항복 응력은 반결정질 폴리아미드 6 단독중합체 또는 ε-카프로락탐 공중합체의 항복 응력보다 더 높을 수 있고, 70 MPa 또는 75 MPa 정도로 낮거나, 또는 80 MPa 또는 85 MPa 정도로 높거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 70 MPa 내지 85 MPa, 또는 70 MPa 내지 80 MPa일 수 있다.
- [0076] 또한, 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 물품의 인장 강도는 ASTM D638-14에 따라 70 MPa 또는 75 MPa 정도로 낮거나, 또는 80 MPa 또는 85 MPa 정도로 높거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 70 MPa 내지 85 MPa, 또는 70 MPa 내지 80 MPa일 수 있다.
- [0077] 부가적으로, 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 성형 물품 및/또는 제조 물품은 ASTM D790-15를 사용하여 측정 시 폴리아미드 6 단독중합체 및 ε-카프로락탐 공중합체에 필적하거나 또는 그에 비해 더 우수한 굴곡 특성, 예컨대 굴곡 모듈러스, 굴곡 강도, 5% 변형률에서의 굴곡 강도, 및 최대 응력에서의 변형률을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 예를 들어, 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 아이웨어 프레임(eyewear frame)의 굴곡 모듈러스는 1600 내지 2000 MPa, 또는 보다 구체적으로 1800 내지 2000 MPa의 범위일 수 있다.
- [0078] 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 물품의 굴곡 모듈러스는 ASTM D790-15에 따라 결정 시 2000 MPa 또는 2100 MPa 정도로 낮거나, 또는 2200 MPa 또는 2500 MPa 정도로 높거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 2000 MPa 내지 2500 MPa, 또는 2100 MPa 내지 2500 MPa일 수 있다.
- [0079] 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 물품의 굴곡 강도는 ASTM D790-15에 따라 결정 시 90 MPa 또는 100 MPa 정도로 낮거나, 또는 110 MPa, 120 MPa 또는 130 MPa 정도로 높거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 90 MPa 내지 130 MPa, 또는 100 MPa 내지 120 MPa일 수 있다.

- [0080] 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 물품의 5% 변형률에서의 굴곡 강도는 ASTM D790-15에 따라 결정 시 80 MPa 또는 90 MPa 정도로 낮거나, 또는 95 MPa 또는 100 MPa 정도로 높거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 80 MPa 내지 100 MPa, 또는 80 MPa 내지 95 MPa일 수 있다.
- [0081] 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 성형 물품 및/또는 제조 물품은 ASTM D792-13에 따라 물 치환법(water displacement method)을 사용하여 측정 시 폴리아미드 6 단독중합체 (1.13 g/cm³), 폴리카르보네이트 (1.2 g/cm³) 및 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA) (1.19 g/cm³)에 비해 더 낮은 밀도를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 물품의 밀도는 ASTM D792-13에 따라 결정 시 1.00 g/cm³ 또는 1.05 g/cm³ 정도로 낮거나, 또는 1.10 g/cm³, 1.12 g/cm³ 또는 1.20 g/cm³ 정도로 높거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 1.0 g/cm³ 내지 1.20 g/cm³, 또는 1.00 g/cm³ 내지 1.12 g/cm³ 일 수 있다. 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 성형 물품 및/또는 제조 물품의 밀도가 낮을수록 물품은 총중량이 다른 재료보다 더 가벼울 수 있다.
- [0082] 아울러, 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 성형 물품 및/또는 제조 물품은 ASTM D3835-16에 따라 전단율 범위 100 내지 10,000 S에 걸쳐 280℃에서 다니스코(Dynisco) LCR-7000 모세관 레오미터(rheometer)에 의해 측정 시 폴리아미드 6 단독중합체에 비해 더 높은 제로-전단 용융 점도를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 투명 물품의 제로-전단 용융 속도는 100 Pa-s, 200 Pa-s 또는 300 Pa-s 정도로 낮거나, 또는 600 Pa-s, 800 Pa-s 또는 1000 Pa-s 정도로 높거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 100 Pa-s 내지 1000 Pa-s, 또는 300 Pa-s 내지 600 Pa-s일 수 있다.
- [0083] 또한, 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 성형 물품 및/또는 제조 물품의 희석 용액 점도는, ISO 307:2007(E)에 따라 25℃에서 0.5 wt.% m-크레졸 중의 용액에 대해 측정 시 희석 용액 점도가 1.50 또는 1.60 정도로 낮거나, 또는 1.70, 1.90 또는 2.00 정도로 높거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 1.50 내지 2.00, 또는 1.50 내지 1.70일 수 있도록 쇠 조절제의 양 및/또는 중합 정도에 의해 조정될 수 있다. 투명 물품의 희석 용액 점도는 저과잉의 디아민 또는 디카르복실산 (예를 들어, 상기 논의된 유형의 쇠 조절제 0.1 내지 1 mol.%)를 사용함으로써 조절될 수 있다.
- [0084] 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 성형 물품 및/또는 제조 물품은 ASTM D570에 따라 1/8 인치의 두께 및 1.5 인치의 직경을 갖는 DAM 디스크 샘플에 대해 측정 시 폴리아미드 6 단독중합체 및 ε-카프로락탐 공중합체에 비해 더 낮은 수분 및 물 흡수율을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 투명 물품의 물 함량 (%)은 0.6%, 0.8% 또는 1.0% 정도로 낮거나, 또는 2.5%, 3.5% 또는 4% 정도로 높거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 0.6% 내지 4%, 0.6% 내지 1.0%, 1.0% 내지 2.5%, 또는 2.5% 내지 4%일 수 있다. 부가적으로, 일부 실시양태에서, 투명 물품의 수분 함량 (%)은 0.2% 또는 0.4% 정도로 낮거나, 또는 0.7%, 0.8%, 1.1% 또는 1.3% 정도로 높거나, 또는 이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내, 예컨대 0.2% 내지 1.3%, 0.2% 내지 0.4%, 0.7% 내지 1.1%, 1.1% 내지 1.3%일 수 있다.
- [0085] 아울러, 본 폴리아미드 중합체로부터 제조된 투명 성형 물품 및/또는 제조 물품은, 투명 물품을 규정된 외측 섬유 굽힘 반경으로 변형 지그(strain jig)에 고정하고, 투명 물품을 지정된 온도에서 소정 기간 동안 용매/화학 물질에 잠수시킴으로써 (ASTM D543-14의 굽힘 스트립 시험으로부터 개작됨) 측정 시 나일론 6 및 ε-카프로락탐 공중합체에 비해 더 우수한 환경 스트레스 균열 내성을 가질 수 있다. 특히, 본 개시내용의 투명 물품은 0%, 1% 및 2% 외측 섬유 변형률에서 아세톤 및 헥산에 대해 환경 스트레스 균열 내성이다.
- [0086] 본원에 사용되는 바와 같이, 어구 "이들 값 중 임의의 2개 사이에서 규정된 임의의 범위 내"란 글자 그대로, 값들이 열거의 하한 부분에 있는지 또는 열거의 상한 부분에 있는지의 여부에 관계없이 그러한 어구 앞에 열거된 값들 중 임의의 2개로부터 임의의 범위가 선택될 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 2개의 하한 값, 2개의 상한 값, 또는 1개의 하한 값 및 1개의 상한 값으로부터 한쌍의 값이 선택될 수 있다.
- [0087] 실시예
- [0088] 예시적 제형들을 ASTM D3418에 따라 유리 전이 온도 (T_g)를 결정하기 위해 시차 주사 열량측정법을 사용하여 시험하고, 또한 ASTM D1003에 따라 투과율을 결정하기 위해 흐림도측정기 또는 분광광도계를 사용하여 시험하였다.
- [0089] 실시예 1-12

[0090] 중합체 조성물 신속 스크리닝(screening) 방법을 사용하여 실시예 1-12를 제조하였다. 특히, 하기 표 1에 명시된 비의 단량체 성분들 (카프로락탐, 디카르복실산 및 지환족 디아민), 3 mol% 과량의 디아민, 및 300 ppm의 차아인산 용액을 시험 튜브 내에 칭량투입하고, 40 wt.%의 물과 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 튜브 랙(rack)이 구비된 600 mL 파르(Parr) 반응기에 5개의 시험 튜브를 넣은 다음, 이를 밀봉하고 질소로 스위핑하였다.

[0091] 가압, 감압 및 중축합을 수반하는 3개의 단계로 각 실시예의 용융 중합을 수행하였다. 온도 및 압력을 각각 튜브 랙 중앙의 열전쌍 및 오버헤드(overhead) 압력 게이지를 사용하여 모니터링하였다. 온도를 먼저 120℃로 유지시켜 각 조성물 시스템 내의 혼합물을 균질화시켰다. 이어서, 히터 설정점을 260-280℃로 증가시켰다. 디아민 및 기타 휘발성 성분의 손실을 줄이기 위해, 압력을 최대 300 psi에 도달시켰다. 반응 온도가 설정점에서 안정화되었을 때, 시스템을 15분의 기간에 대기압으로 서서히 통기시켰다. 그런 다음, 2시간 동안 용기 내로 질소 퍼지(purge)를 5 psi로 조절하였다. 각 실시예에 대해 생성된 5종의 상이한 나일론 중합체를 회수하고, 육안으로 조사하였다.

[0092] 표 1

[0093] 다양한 수준의 단량체를 갖는 조성물의 T_g 및 투명도

참조 번호	카프로락탐 Mol.%	제1 이산 Mol.%	제2 이산 Mol.%	디아민 Mol.%	T _g (°C)	투명도
Ex 1	60.0	20.0	-	20.0	166.0	불투명/취성
Ex 2	50.0	25.0	-	25.0	174.0	불투명/취성
Ex 3	33.3	16.7	16.7	33.3	132.0	반투명
Ex 4	33.3	16.7	16.7	33.3	155.8	투명
Ex 5	33.3	16.7	16.7	33.3	147.5	투명
Ex 6	66.7	8.3	8.3	16.7	95.7	투명
Ex 7	66.7	5.0	11.7	16.7	100.5	반투명
Ex 8	42.9	14.3	14.3	28.6	137.2	투명
Ex 9	53.8	7.0	16.2	23.1	140.6	투명
Ex 10	33.3	10.0	23.3	33.3	161.0	반투명
Ex 10	33.3	23.3	10	33.3	137.4	투명
Ex 12	42.9	17.1	11.4	28.6	148.5	투명

[0094]

[0095] 후속적으로 실시예 4 및 9를 하기 실시예 13 및 14에 따라 스케일 확장하고, 시차 주사 열량측정법, 열중량측정 분석, 및 동적 기계적 분석 (필름 스트립에 대한)에 의해 추가로 연구하고, 나일론 6 (이하 "비교예 1"), ε-카프로락탐 공중합체 (이하 "비교예 2") 및/또는 폴리카르보네이트 (이하 "비교예 3")와 비교하였다 (표 2-6 참조).

[0096] 실시예 13

[0097] 2 리터 파르 반응기에 135.8 그램의 카프로락탐, 139.6 그램의 도데칸디오 C12 이산 (99%), 104.4 그램의 1,4-시클로헥산디카르복실산 (1,4 CHDA, 99%), 289.0 그램의 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) (MACM, 99%) 및 400 mL의 탈이온수를 충전시켰다. 용기를 완전히 밀봉하고, 120℃로 서서히 가열한 다음, 2시간의 기간에 걸쳐 교반 (~40 rpm)과 함께 280℃로 가열하였다. 반응기 압력을 180 psi 이하로 유지하기 위해 스팀을 연속적으로 통기시켰다. 이어서, 압력을 15분 내에 5 psi로 감소시키고, 교반기 속도를 10 rpm로 감소시킨 다음, 질소 스위프를 적용하고 대략 30분 동안 홀딩하였다. 용융된 중합체를 중력에 의해 단일 스트랜드로 압출하고, 얼음물로 쉐칭하고, 펠렛화하였다. 펠렛을 끓는 물에서 1시간 동안 3회 세척하고, 80℃에서 24시간 동안 0.08% 미만의 물 함량으로 진공 건조시켰다.

[0098] 형성된 중합체에 대한 유리 전이 온도는 155℃였고, 형성된 중합체의 투과율은 92.4%였다.

[0099] 실시예 14

[0100] 2 리터 파르 반응기에 237.6 그램의 카프로락탐, 62.81 그램의 C12 이산 (99%), 109.6 그램의 1,4 CHDA (99%), 216.7 그램의 MACM (99%) 및 400 mL의 탈이온수를 충전시켰다. 용기를 완전히 밀봉하고, 120℃로 서서히 가열한 다음, 2시간의 기간에 걸쳐 교반 (~40 rpm)과 함께 280℃로 가열하였다. 반응기 압력을 180 psi 이하로 유지하기 위해 스팀을 연속적으로 통기시켰다. 이어서, 압력을 15분 내에 5 psi로 감소시키고, 교반기 속도를 10 rpm로 감소시킨 다음, 질소 스위프를 적용하고 대략 30분 동안 홀딩하였다. 용융된 중합체를 중력에 의해 단일

스트랜드로 압출하고, 얼음물로 켄칭하고, 펠렛화하였다. 펠렛을 끓는 물에서 1시간 동안 3회 세척하고, 80℃에서 24시간 동안 0.08% 미만의 물 함량으로 진공 건조시켰다. 형성된 중합체에 대한 유리 전이 온도는 140℃였고, 형성된 중합체의 투과율은 92.7%였다.

[0101] 표 2

[0102] 비교예 1 및 2와 비교한 본 개시내용의 투명 물품의 인장 특성

인장			비교예 1	비교예 2	실시예 13	실시예 14
DAM	모듈러스	MPa	1881	1733	1618	1708
	항복 응력	MPa	73.8	73.4	70.7	84.0
	인장 강도	MPa	103.4	73.4	70.6	84.0
컨디셔닝	모듈러스	MPa	1626	1419	1560	1824
23 °C, 48 h	항복 응력	MPa	58.9	57.6	71.0	78.4
	인장 강도	MPa	78.5	77.1	71.0	78.4

[0103] 표 3

[0105] 비교예 1 및 2와 비교한 본 개시내용의 투명 물품의 굴곡 특성

굴곡			비교예 1	비교예 2	실시예 13	실시예 14
DAM	굴곡 모듈러스	MPa	2937	2457	2198	2421
	5% 변형률에서의 굴곡 강도	MPa	111.3	95.9	95.0	106.6
	굴곡 강도	MPa	112.8	95.9	111.0	120.0
컨디셔닝	굴곡 모듈러스	MPa	1915	1632	2060	2147
23 °C, 48 h	5% 변형률에서의 굴곡 강도	MPa	80.5	69.7	84.8	90.9
	굴곡 강도	MPa	87.8	72.0	> 99.9	>106.1

[0106] 표 4

[0107] 비교예 1과 비교한 본 개시내용의 투명 물품의 밀도, 제로-전단 용융 점도 및 상대적 용액 점도

		비교예 1	실시예 13	실시예 14
밀도 (ASTM D792)	g/cm ³	1.13	1.04	1.06
제로-전단 용융 점도 (280°C에서 모세관)	Pa-s	153	454	346
상대적 용액 점도 (ISO 307)	0.5% m-크레졸 중	-	1.56	1.62

[0108] 표 5

[0109] 비교예 2 및 3과 비교한 본 개시내용의 투명 물품의 환경 스트레스 균열

매질	온도 (°C)	시간 (시간)	비교예 3			비교예 2			실시예 13			실시예 14		
			외측 섬유 변형률			외측 섬유 변형률			외측 섬유 변형률			외측 섬유 변형률		
			0%	1%	2%	0%	1%	2%	0%	1%	2%	0%	1%	2%
아세톤	23	24	(3)	-(1) (3)	-(1) (3)	(3)	-(1) (3)	-(1) (3)	+	+	+	+	+	-(1)
이소프로필 알콜	23	24	+	-(1)	-(1)	+	+	-(3)	+	-(1)	-(1)	+	-(1)	-(1)
헥산	23	24	+	-(1)	-(1)	+	+	+	+	+	+	+	+	+

+ = 내성, 스트레스 균열 검출되지 않음
 - = 내성 없음
 (1) = 스트레스 균열 검출됨 (2) = 용해 (3) = 표면이 혼탁해짐, 변색

[0113]

[0114]

표 6

[0115]

비교예 1 및 2와 비교한 본 개시내용의 투명 물품의 물 및 수분 함량 (%)

		비교예 1	비교예 2	실시예 13	실시예 14
수분 함량 %	24시간	0.38	0.42	0.28	0.34
23 °C, 50% RH	7일	0.89	1.04	0.74	0.84
	15일	1.21	1.43	1.08	1.21
물 함량 %	24시간	2.54	2.12	0.68	1.00
23 °C, 물 침지	7일	5.66	4.98	1.78	2.41
	15일	8.05	7.03	2.66	3.61

[0116]

[0117]

상기 개시내용은 예시적 설계와 관련하여 기재되었지만, 본 개시내용은 상기 개시내용의 취지 및 범주 내에서 추가로 변경될 수 있다. 또한, 본 출원은 상기 개시내용이 속하는 기술분야에서 공지된 또는 통상적인 실시예 따라 본 개시내용으로부터 벗어난 것을 포괄하도록 의도된다.