



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월09일
(11) 등록번호 10-2263527
(24) 등록일자 2021년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/36 (2006.01) C08G 69/14 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) C08L 77/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 69/36 (2013.01)
C08G 69/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7031101
(22) 출원일자(국제) 2018년04월18일
심사청구일자 2019년10월30일
(85) 번역문제출일자 2019년10월22일
(65) 공개번호 10-2019-0129983
(43) 공개일자 2019년11월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/028130
(87) 국제공개번호 WO 2018/200283
국제공개일자 2018년11월01일
(30) 우선권주장
62/489,532 2017년04월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2015522094 A*
JP2848668 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
어드밴시스 레진즈 앤드 케미컬즈 엘엘씨
미국 뉴저지 07054 파시패니 킴벌 드라이브 300
스위트 101
(72) 발명자
넬리아판, 비이라
미국 07054 뉴저지주 파시패니 킴벌 드라이브 300
스위트 101 어드밴시스 레진즈 앤드 케미컬즈 엘
엘씨 내
(74) 대리인
양영준, 이상남

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 카프로락탐을 기재로 하는 반-방향족 코폴리아미드

(57) 요약

본 개시내용은 카프로락탐, 테트라메틸렌 디아민, 및 테레프탈산 단량체로부터 중합된 폴리아미드 6 공중합체를 제공한다. 공중합체는 그것이 전통적인 용융 가공 작업을 사용하여 가공될 수 있으면서도 고온 용도에서 유용하도록 충분히 높은 제2 가열 용점을 나타낸다. 공중합체는 금속-대체 물품의 제조를 포함하는 다양한 용도에서 유용한 중합체성 베이스 조성물로서 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 7/14 (2013.01)

C08L 77/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

용융 가공을 통한 완성품의 제조에 사용하기 위한 반-방향족 중합체성 베이스 조성물이며,

상기 중합체성 베이스 조성물은, 물의 존재 하에 200℃ 내지 240℃의 온도에서 카프로락탐, 테트라메틸렌 디아민 및 테레프탈산 단량체를 포함하는 반응 혼합물을 중합시킨 후, 물을 반응 혼합물로부터 플래싱하고 반응 혼합물을 235℃ 내지 250℃의 온도에서 가열함으로써 제조된 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체를 포함하되, 상기 공중합체는 시차 주사 열량분석법 (DSC)에 의해 ASTM D3418에 따라 결정 시, 260℃ 내지 315℃의 제2 가열 용점 온도를 갖고,

적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정 시, 15,000 달톤 내지 30,000 달톤의 중량 평균 분자량 (Mw)을 갖는

것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 25 내지 70 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 35 내지 60 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 반응 혼합물이 이소프탈산 단량체를 추가로 포함하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 2 wt.%의 이소프탈산 단량체를 함유하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 유리 섬유, 산화방지제, 및 난연제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

청구항 7

용융 가공을 통한 완성품의 제조에 사용하기 위한 반-방향족 중합체성 베이스 조성물이며,

상기 중합체성 베이스 조성물은, 물의 존재 하에 200℃ 내지 240℃의 온도에서 카프로락탐, 테트라메틸렌 디아민 및 테레프탈산 단량체를 포함하는 반응 혼합물을 중합시킨 후, 물을 반응 혼합물로부터 플래싱하고 반응 혼합물을 235℃ 내지 250℃의 온도에서 가열함으로써 제조된 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체를 포함하되, 상기 공중합체는 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 25 내지 70 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유하고,

적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는, 시차 주사 열량분석법 (DSC)에 의해 ASTM D3418에 따라 결정 시, 260℃ 내지 315℃의 제2 가열 용점 온도, 및 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정 시, 15,000 달톤 내지 30,000 달톤의 중량 평균 분자량 (Mw)을 갖는

것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 35 내지 60 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 반응 혼합물이 이소프탈산 단량체를 추가로 포함하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 0.5 내지 2 wt.%의 이소프탈산 단량체를 함유하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

청구항 11

제7항에 있어서, 유리 섬유, 산화방지제, 및 난연제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

청구항 12

물의 존재 하에 200℃ 내지 240℃의 온도에서 테트라메틸렌 디아민, 테레프탈산 및 카프로락탐 단량체를 포함하는 반응 혼합물을 중합시켜 예비중합체를 형성하는 단계,

물을 반응 혼합물로부터 플래싱하는 단계,

반응 혼합물을 235℃ 내지 250℃의 온도에서 가열하는 단계, 및

예비중합체를 고체상 중합시켜, 시차 주사 열량분석법 (DSC)에 의해 ASTM D3418에 따라 결정 시, 260℃ 내지 315℃의 제2 가열 용점 온도, 및 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정 시, 15,000 달톤 내지 30,000 달톤의 중량 평균 분자량 (Mw)을 갖는 반-방향족 폴리아미드 6 공중합체를 형성하는 단계

를 포함하는, 용융 가공을 통한 완성품의 제조에 사용하기 위한 반-방향족 폴리아미드 6 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 반응 혼합물이 이소프탈산 단량체를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 반-방향족 폴리아미드 6 공중합체가 25 내지 70 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유하는 것인 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 고체상 중합 단계가 250℃ 내지 280℃의 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 개시내용은 일반적으로 폴리아미드 및 그것의 제조 방법의 분야에 관한 것이다. 특히, 본 개시내용은 카프

[0001]

로락탐, 테트라메틸렌 디아민, 및 테레프탈산으로부터 형성된 반-방향족 폴리아미드 6 공중합체에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리아미드는 일반적으로 많은 공학적 용도에서 그것의 강도, 인성, 및 화학약품 내성 때문에 가치를 인정받고 있다. 근래에, 폴리아미드는 자동차, 전기/전자 부품 등에 있어서 이러한 물품의 중량을 감소시키기 위해 금속을 대체하는 데 사용되어 왔다. 그러나, 낮은 용점을 갖는 임의의 폴리아미드는 고온 용도, 예컨대 자동차 및 전기/전자 부품에서 제한적으로 사용될 것이다. 다른 한편으로, 폴리아미드의 용점이 그것의 분해 온도에 비해 너무 높으면, 그 폴리아미드는 용융 가공하기 어려울 것이다.
- [0003] 더 근래에, 용융 가공된 후에 오랜 시간 기간 동안 고온에 노출될 수 있는 폴리아미드류가 시장에 도입되었다. 그러나, 이러한 재료의 높은 판매 가격으로 인해 많은 실제 용도에서 그것의 사용은 제한되었다.
- [0004] 그렇기 때문에, 경제적인 재료를 사용하여 수득될 수 있는, 개선된 사용 온도를 갖는 용융 가공성 폴리아미드가 필요하다.

발명의 내용

- [0005] 본 개시내용은 카프로락탐, 테트라메틸렌 디아민, 및 테레프탈산 단량체로부터 중합된 폴리아미드 6 공중합체를 제공한다. 공중합체는 그것이 전통적인 용융 가공 작업을 사용하여 가공될 수 있으면서도 고온 용도에서 유용하도록 충분히 높은 제2 가열 용점을 나타낸다. 공중합체는 금속-대체 물품의 제조를 포함하는 다양한 용도에서 유용한 중합체성 베이스 조성물로서 사용될 수 있다.
- [0006] 그의 한 형태에서, 본 개시내용은 용융 가공을 통한 완성품의 제조에 사용하기 위한 반-방향족 중합체성 베이스 조성물을 제공하며, 여기서 중합체성 베이스 조성물은 카프로락탐, 테트라메틸렌 디아민, 및 테레프탈산 단량체로부터 중합된 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체를 포함하고, 공중합체는 260°C 내지 315°C의 제2 가열 용점 온도를 갖는다.
- [0007] 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 25 내지 70 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유할 수 있다. 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 35 내지 60 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유할 수 있다.
- [0008] 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는 부가적으로 이소프탈산 단량체로부터 중합될 수 있다. 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 2 wt.%의 이소프탈산 단량체를 함유할 수 있다.
- [0009] 중합체성 베이스 조성물은 유리 섬유, 산화방지제, 및 난연제 중 적어도 하나를 추가로 포함할 수 있다.
- [0010] 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정 시, 15,000 달톤 내지 30,000 달톤의 중량 평균 분자량 (Mw)을 가질 수 있다.
- [0011] 그의 또 다른 형태에서, 본 개시내용은 용융 가공을 통한 완성품의 제조에 사용하기 위한 반-방향족 중합체성 베이스 조성물을 제공하며, 여기서 중합체성 베이스 조성물은 카프로락탐, 테트라메틸렌 디아민, 및 테레프탈산 단량체로부터 중합된 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체를 포함하고, 공중합체는 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 25 내지 70 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유한다.
- [0012] 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는 35 내지 60 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유할 수 있다. 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는 260°C 내지 315°C의 제2 가열 용점 온도를 가질 수 있다.
- [0013] 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는 부가적으로 이소프탈산 단량체로부터 중합될 수 있다. 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는 0.5 내지 2 wt.%의 이소프탈산 단량체를 함유할 수 있다.
- [0014] 중합체성 베이스 조성물은 유리 섬유, 산화방지제, 및 난연제 중 적어도 하나를 추가로 포함할 수 있다.
- [0015] 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정 시, 15,000 달톤 내지 30,000 달톤의 중량 평균 분자량 (Mw)을 가질 수 있다.
- [0016] 그의 추가의 형태에서, 본 개시내용은, 물의 존재 하에 테트라메틸렌 디아민, 테레프탈산, 및 카프로락탐 단량체를 중합시켜 예비중합체를 형성하는 단계; 및 예비중합체를 고체상 중합시켜 260°C 내지 315°C의 제2 가열 용점 온도를 갖는 반-방향족 폴리아미드 6 공중합체를 형성하는 단계를 포함하는, 용융 가공을 통한 완성품의 제

조에 사용하기 위한 반-방향족 폴리아미드 6 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

- [0017] 중합 단계는 이소프탈산 단량체를 추가로 포함할 수 있다.
- [0018] 반-방향족 폴리아미드 6 공중합체는 25 내지 70 wt.%의 카프로락탐 단량체를 추가로 함유할 수 있다.
- [0019] 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체는, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정 시, 15,000 달톤 내지 30,000 달톤의 중량 평균 분자량 (Mw)을 가질 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 개시내용은 카프로락탐, 테트라메틸렌 디아민, 및 테레프탈산 단량체로부터 중합된 폴리아미드 6 공중합체를 제공한다. 공중합체는 그것이 전통적인 용융 가공 작업을 사용하여 가공될 수 있으면서도 고온 용도에서 유용하도록 충분히 높은 제2 가열 용점을 나타낸다. 공중합체는 금속-대체 물품의 제조를 포함하는 다양한 용도에서 유용한 중합체성 베이스 조성물로서 사용될 수 있다.

I. 폴리아미드 6 공중합체의 제조

[0022] 카프로락탐은 전통적으로 가수분해에 의한 개환 후에 중합을 통해 폴리아미드 6을 형성하는 데 사용된다. 본 방법에서, 카프로락탐, 테트라메틸렌 디아민, 테레프탈산, 및 임의로, 이소프탈산은 함께 중합되어, 카프로락탐을 기재로 하는 단량체 성분, 테트라메틸렌 디아민 및 테레프탈산을 기재로 하는 단량체 성분, 및 임의로, 이소프탈산을 기재로 하는 단량체 성분을 포함하는 폴리아미드 6 공중합체를 형성한다. 이러한 방식으로, 하기에 상세히 논의되는 바와 같이, 본 폴리아미드 6 공중합체에 있어서, 중합체 쇠는, 무작위적 또는 거의 무작위적 분포에 따라 중합체 쇠 내에 상호 존재하는, 카프로락탐을 기재로 하는 단량체 또는 반복 단위체, 테트라메틸렌 디아민 및 테레프탈산을 기재로 하는 단량체 또는 반복 단위체, 및 임의로 이소프탈산을 기재로 하는 단량체 또는 반복 단위체를 포함한다.

[0023] 중합체 주쇄 내의 주요 결합의 강도는 전체 중합체 구조체의 내열성을 결정하는 가장 중요한 요인이다. 이러한 결합의 절단은 분자량의 감소를 초래하며, 이는 기계적 강도의 저하로 이어진다. 중합체 쇠의 펜던트 또는 측부 기 내의 결합 절단은, 이러한 결합 절단이 후속적으로 중합체 주쇄 내의 결합의 절단을 초래하지 않는다면, 큰 효과를 갖지 않을 수 있다. 방향족 환 시스템, 예컨대 탄소환식 및 헤테로환식 환 시스템은 공명 안정화로 인해 가장 높은 결합 강도를 보유하고, 거의 모든 내열성 중합체의 기본을 형성한다. 다른 관능기를 중합체 주쇄 내에 포함시키는 데에는, 약한 결합이 다른 강한 쇠 내로 도입되는 것을 회피하기 위한 신중한 선택이 요구된다. 특정한 관능기, 예컨대 에테르, 술폰, 이미드, 및 아미드 관능기가 다른 것보다 내열성이 훨씬 더 우수하다. 방향족 기가 중합체 쇠 내에 존재하는 것이 또한 바람직할 수 있으며, 이는 이러한 기를 포함하는 상대적으로 경성인 중합체 쇠는 변형 및 열적 연화에 대해 증진된 내성을 제공하기 때문이다.

[0024] 그러나, 이러한 중합체에 있어서 증진된 내열성으로 이어지는 상기 인자들은 또한 중합체의 합성과 관련하여 문제점을 나타낼 수 있다. 강성 중합체 쇠는 감소된 중합체 용해도로 이어질 수 있고, 기계적 강도를 보유하기에 충분히 높은 중합체 분자량을 수득하는 데 있어서 도전과제를 줄 수 있다. 또한, 합성 동안에, 저분자량 중합체는 반응 혼합물로부터 침전될 수 있고 추가의 중합을 방해할 수 있다. 매우 강성인 쇠를 갖는 중합체는 또한 불용용성일 수 있고 처리가 어려울 수 있기 때문에, 가공하기가 어렵다. 이러한 방식으로, 내열성 중합체를 합성하는 데에는, 더 우수한 용해도 및 가공 특성을 달성하기 위해, 최대 강성도를 갖는 중합체 쇠의 형성에서 벗어나는 것이 요구될 수 있다.

[0025] 중합체의 용해도와 가공성 사이의 타협을 달성하는 한 가지 방법은 결합의 가요성화를 도입시키는 것이며, 본 개시내용과 관련하여, 본 발명자들은, 아미노 결합을 중합체 주쇄 내로 도입시키면 강성도의 충분한 감소를 제공하여 중합체의 가공성이 용이해진다는 것을 밝혀내었다. 본 중합체는 내열성과 가공성 사이에 예상외의 타협을 이룬 것으로 밝혀졌는데, 여기서 내열성은 상대적으로 우수하지만 중합체는 실질적으로 종래의 방식으로 가공될 수 있다.

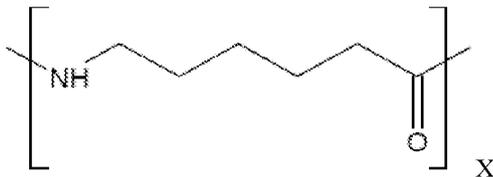
[0026] 전형적으로, 폴리아미드 6 공중합체를 용융 가공성으로 만들기 위해서는, 약 300℃의 용융 온도 (Tm)를 수득하도록 적어도 약 33 wt.%의 카프로락탐 단량체 함량이 필요하며, 이는 33 wt.%의 방향족 단량체 (테레프탈산 단량체)의 함량에 상응한다. 그러나, 카프로락탐 단량체 수준을 증가시키면, 용점이 더욱 낮아지며, 약 50 wt.%의 카프로락탐 함량이 초과되면, 용점은 원하는 온도보다 더 낮아질 수 있다. 한 예에서, 본 중합체는 31 내지 39 wt., 32 내지 38 wt.%, 또는 33 wt.%의 테레프탈산 단량체, 및 22 내지 38 wt.% 또는 25 내지 35 wt.%의 카프로락탐 단량체를 가질 수 있다.

[0027] 본 폴리아미드 6 공중합체에 있어서, 카프로락탐 단량체는, 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로, 단량체의 총 중량의, 적게는 25 wt.%, 30 wt.%, 35 wt.%, 40 wt.%, 50 wt.% 정도, 또는 많게는 60 wt.%, 65 wt.%, 또는 70 wt.% 정도를 구성하거나, 상기 값들 중 임의의 둘 사이에서 한정된 임의의 범위 내에, 예컨대, 예를 들어 25 wt.% 내지 50 wt.%, 40 wt.% 내지 50 wt.%, 30 wt.% 내지 33 wt.%, 또는 32 wt.% 내지 34 wt.%의 범위 내에 존재할 수 있다.

[0028] 본 폴리아미드 6 공중합체에 있어서, 테트라메틸렌 디아민 및 테레프탈산 단량체는, 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로, 단량체의 총 중량의, 적게는 25 wt.%, 30 wt.%, 35 wt.%, 40 wt.% 정도, 또는 많게는 60 wt.%, 65 wt.%, 70 wt.%, 75 wt.%를 구성하거나, 상기 값들 중 임의의 둘 사이에서 한정된 임의의 범위 내에, 예컨대, 예를 들어 30 wt.% 내지 70 wt.%, 30 wt.% 내지 35 wt.%, 65 wt.% 내지 70 wt.%, 또는 35 wt.% 내지 65 wt.%의 범위 내에 존재할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "4T 염"은 테트라메틸렌 디아민과 테레프탈산의 염을 의미한다. 4T 염은, 상기 성분을 물에 용해시키고, 이소프로판올을 첨가함으로써 결정화시키고, 염을 약 0.5% 미만의 수분 함량으로 건조시킴으로써, 제조될 수 있다.

[0029] 본 폴리아미드 6 공중합체에 있어서, 이소프탈산 단량체는, 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로, 단량체의 총 중량의, 적게는 0 wt.%, 0.5 wt.%, 1 wt.%, 2 wt.%, 또는 3 wt.%를 구성하거나, 상기 값들 중 임의의 둘 사이에서 한정된 임의의 범위 내에, 예컨대, 예를 들어 0-3 wt.%의 범위 내에 존재할 수 있다.

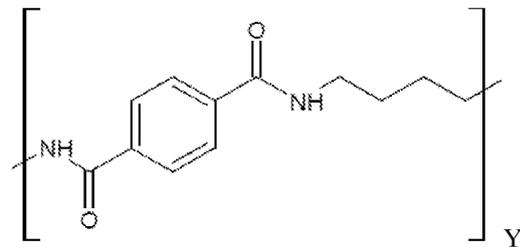
[0030] 폴리아미드 6 공중합체는 하기 화학식



[0031]

[0032] 의 카프로락탐 단량체; 및

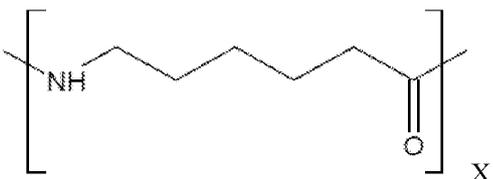
[0033] 테트라메틸렌 디아민 및 테레프탈산, 또는 4T 염인, 하기 화학식



[0034]

[0035] 의 단량체를 포함할 수 있고, 상기 식에서, X는 50 내지 300이고 Y는 50 내지 300이다. 다양한 실시양태에서, X는 100이고, Y는 150인 반면에, 다른 실시양태에서, X는 200이고 Y는 300이다.

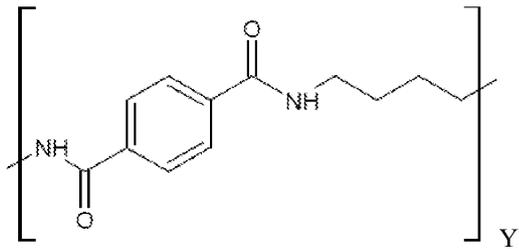
[0036] 또 다른 예에서, 폴리아미드 6 공중합체는 하기 화학식



[0037]

[0038] 의 카프로락탐 단량체;

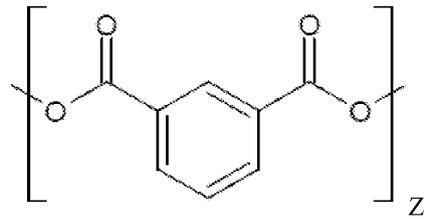
[0039] 테트라메틸렌 디아민 및 테레프탈산, 또는 4T 염인, 하기 화학식



[0040]

[0041] 의 단량체; 및

[0042] 하기 화학식



[0043]

[0044] 의 이소프탈산 단량체를 포함할 수 있고, 상기 식에서, X는 50 내지 300이고 Y는 50 내지 300이고, Z는 0 내지 10다. 다양한 실시양태에서, X는 100이고, Y는 150이고, Z는 0인 반면에, 다른 실시양태에서, X는 100이고 Y는 150이고 Z는 8이다.

[0045] 본 폴리아미드 6 공중합체를 형성하기 위해, 우선 동물량의 테트라메틸렌 디아민 및 테레프탈산을 물에 첨가하고, 진한 용액을 형성하고, 그것을 냉각시킴으로써 4T 염을 제조한다. 냉각 후에는, 이소프로판올을 상기 용액에 첨가하여 염을 침전시킨다. 이어서 이러한 4T 염을 카프로락탐, 및 임의로, 이소프탈산과의 중합을 위해 사용한다. 4T 염을 다양한 비의 카프로락탐, 물, 및 임의로 이소프탈산과 함께 반응기에 충전한다. 다양한 실시양태에서, 산화방지제, 및/또는 과량의 디아민을 또한 반응기에 첨가할 수 있다.

[0046] 이어서 반응 혼합물을 반응기에서 가열하는데, 여기서 온도는 낮게는 200°C 정도, 또는 높게는 240°C 정도, 더 특히 225°C 내지 235°C일 수 있다. 가열 단계를 또한 단일 단계에서 또는 여러 단계에서 수행할 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물을 주어진 시간 기간 동안 단일 온도에서 가열할 수 있거나, 반응 혼합물을 제1 시간 기간 동안 제1 온도에서 및 제2 시간 기간 동안 제2 온도에서 가열할 수 있다.

[0047] 더욱이, 반응 혼합물의 가열 동안에, 용기 압력이 주어진 시간 기간 동안에 약 400 psi로 상승하도록 반응 혼합물을 배기시키지 않을 수 있다. 다양한 실시양태에서, 용기 압력을 주어진 시간 기간보다 더 오래 또는 더 짧게 특정 압력에서 유지할 수 있다. 또한, 특정 압력을 일정하게 또는 주어진 범위 내에서, 예를 들어 300 psi 내지 500 psi, 더 특히 350 psi 내지 450 psi에서 유지할 수 있거나, 특정 압력을 주어진 시간 기간 동안 다양한 시기 동안 다양하게 할 수 있다. 예를 들어, 용기 압력을 전체 시간 기간 동안 제1 압력 또는 그것을 포함하는 범위에서 유지할 수 있거나, 용기 압력을 시간 기간의 제1 부분 동안 제1 압력에서 유지한 후에 시간 기간의 제2 부분 동안 제2 용기 압력으로 변경할 수 있다.

[0048] 반응 혼합물이 원하는 압력 및 온도에 도달한 후에는, 혼합물의 물을 플래싱하고, 질소 퍼징을 개시한다. 질소를 일반적으로 약 5 mL/min 내지 10 mL/min, 더 특히 7 mL/min 내지 8 mL/min의 속도로 반응기 내로 퍼징하였다. 물을 플래싱하고 혼합물을 질소로 스위핑한 후에는, 반응기 및 혼합물을 특정 시간 기간 동안 가열하는데, 여기서 온도는 낮게는 235°C 정도, 또는 높게는 250°C 정도, 더 특히 240°C 내지 245°C일 수 있다.

[0049] 혼합물을 특정 시간 기간 동안 가열한 후에는, 후속적으로 실온으로 냉각시키고, 반응기 내의 상부 공간을 질소로 꼼꼼하게 스위핑함으로써 배기시킨다. 이어서 반응기의 내용물을 회수한다.

[0050] 예비중합체 형태일 수 있는 반응기 내용물을 고체 상태화시켜 공중합체의 분자량을 증가시킬 수 있다. 반응기 내용물을 짧게는 12시간 정도, 또는 길게는 72시간 정도, 더 특히 48시간 내지 60시간의 시간 기간 동안 낮게는 250°C 정도, 또는 높게는 280°C 정도, 더 특히 260°C 내지 265°C의 온도에 노출시킴으로써 고체 상태화를 수행

할 수 있다.

- [0051] 고체 상태화 후에, 유리 섬유 및/또는 난연제를 용융 가공 동안에 임의로 반-방향족 폴리아미드 6 공중합체에 첨가하여 공중합체를 강화시키거나 생성된 제조 물품을 향상시킬 수 있다.
- [0052] 하나의 특정 예에서, 초기에, 동몰량의 테트라메틸렌 디아민 및 테레프탈산을 물에 첨가하여, 그것의 진한 용액을 형성하고, 상기 용액을 냉각시킴으로써, 테트라메틸렌 디아민과 테레프탈산의 4T 염을 제조한다. 냉각 후에는, 이소프로판올을 첨가하여 4T 염을 침전시킨다. 이어서 4T 염, 카프로락탐, 물, 이르가녹스(Irganox) 1010 계면활성제, 하이포인산, 과량의 디아민, 및 임의로 이소프탈산을 터빈형 임펠러가 장착되어 있는 600 mL 파르(Parr) 반응기에 충전함으로써, 4T 염을 카프로락탐과의 중합에 사용한다. 반응기를 초기에 약 210°C로 가열하고, 그 온도에서 약 2시간 동안 유지하는데, 그 후에 반응기의 내용물은 약 400 psi의 압력 및 약 210°C의 온도에 도달한다. 원하는 압력에 도달한 후에는, 반응기 내의 물을 플래싱하고 질소 퍼징을 약 50 mL/min의 속도로 개시한다. 이어서 반응기를 약 230°C로 가열하고 그 온도에서 약 30분 동안 유지한다. 후속적으로, 반응기를 실온으로 냉각시키고, 반응기 내의 상부 공간을 질소로 꼼꼼하게 스워핑함으로써 배기시킨다. 이어서, 반응기의 내용물을 회수한다. 반응기로부터 내용물을 회수한 후에는, 예비중합체를 약 24시간의 기간 동안 약 250°C의 온도에 노출시킴으로써 고체 상태화를 달성한다. 생성된 공중합체는 반-방향족 폴리아미드이다.
- [0053] II. 폴리아미드 6 공중합체 및 그로부터 제조된 물품의 특성
- [0054] 본 개시내용의 폴리아미드 6 공중합체는, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정 시, 헥사플루오로 이소프로판올 용매를 사용한 폴리스티렌 보정에 기초하여, 낮게는 12,000 달톤, 15,000 달톤, 또는 20,000 달톤 정도, 또는 높게는 25,000 달톤, 30,000 달톤, 또는 33,000 달톤 정도, 또는 상기 값들 중 임의의 둘 사이에서 한정된 임의의 범위, 예컨대, 예를 들어 12,000 내지 33,000 달톤, 15,000 내지 30,000 달톤, 또는 20,000 내지 25,000 달톤의 범위 내의 중량 평균 분자량 (Mw)을 가질 수 있다.
- [0055] 폴리아미드 6 공중합체 및/또는 그로부터 제조된 제조 물품은, 시차 주사 열량분석법 (DSC)에 의해 ASTM D3418에 따라 측정 시, 낮게는 260°C, 270°C, 또는 280°C 정도, 또는 높게는 300°C, 310°C, 또는 315°C 정도, 또는 상기 값들 중 임의의 둘 사이에서 한정된 임의의 범위, 예컨대, 예를 들어 260°C 내지 315°C, 270°C 내지 310°C, 또는 280°C 내지 300°C의 범위 내의 제2 가열 용점을 갖는다.
- [0056] 폴리아미드 6 공중합체 및/또는 그로부터 제조된 제조 물품은, ASTM D570을 사용하여 측정시, 카프로락탐 단량체로부터 제조된 폴리아미드 6 중합체에 비해 상대적으로 낮은 평형 시 물-흡수율을 갖는다. 특히, 폴리아미드 6 공중합체 및/또는 그로부터 제조된 제조 물품은 3.5% 이하, 3% 이하, 또는 2.5% 이하, 더 바람직하게는 1% 이하의 평형 시 물-흡수율을 가질 수 있다. 다양한 실시양태에서, 평형 시 물-흡수율은 낮게는 0%, 0.2%, 0.4%, 0.5%, 또는 1% 정도, 또는 높게는 2.5%, 3%, 또는 3.5% 정도일 수 있거나, 그 사이에서 한정된 임의의 범위 내, 예컨대, 예를 들어 0.2-3.5%, 0.5-3%, 또는 0.5-1%의 범위 내일 수 있다.
- [0057] 본 내열성 중합체는 자동차 부품 및 소비자 전자 장치를 포함하는 최종 사용 용도에서 사용될 수 있고, 여기서 본 내열성 중합체의 유리한 특성은, 금속 물건을 대체하는 데 있어서 중량을 감소시킨다는 것뿐만 아니라, 종래의 중합체에 있어서 통상적으로 사용되는 가공 방법을 통해 중합체를 다양한 성형 형태로 가공하기에 용이하다는 것을 포함한다. 상대적으로 가벼운 본 중합체는 휴대폰 케이스, 자동차 엔진에서의 흡기 다기관, 화학 설비 및 발전소를 위한 부품 및 구조적 부속품 같은 다양한 용도에서 목적하는 사용을 위한 높은 강도 및 내열성을 제공한다.
- [0058] 본 내열성 중합체는 유리 섬유 충전제, 예를 들어 적게는 5 wt.%, 10 wt.%, 또는 15 wt.% 정도, 또는 많게는 30 wt.%, 35 wt.%, 또는 40 wt.% 정도, 또는 상기 값들 중 임의의 둘 사이에서 한정된 임의의 범위 내의, 예컨대, 예를 들어 5 wt.% 내지 40 wt.%, 10 wt.% 내지 35 wt.%, 또는 15 wt.% 내지 30 wt.%의 범위 내의 부하량으로서 중합체에 존재하는 유리 섬유의 사용에 의해 더욱 경성화될 수 있다.
- [0059] 본원에서 사용되는 문구 "상기 값들 중 임의의 둘 사이에서 한정된 임의의 범위 내의"는 문자 그대로, 그 값이 목록의 하위에 있는지 또는 목록의 상위에 있는지에 상관없이, 임의의 범위가 이러한 문구에 앞서 열거된 값들 중 임의의 둘로부터 선택될 수 있다는 것을 의미한다. 예를 들어, 한 쌍의 값은 두 개의 더 낮은 값들, 두 개의 더 높은 값들, 또는 한 개의 더 낮은 값 및 한 개의 더 높은 값으로부터 선택될 수 있다.
- [0060] 실시예
- [0061] 예시적인 배합물을, ASTM D3418에 따라 제2 가열 용점 (T_m)을 결정하기 위해, 시차 주사 열량분석법을 사용하여

시험하였다.

[0062] 실시예 1

[0063] 터빈형 임펠러가 장착되어 있는 600 mL 파르 반응기에, 4T 염 약 50그램, 카프로락탐 약 25그램, 물 약 35그램, 단량체를 기준으로 약 0.5%의 이르기락스 1010, 단량체를 기준으로 약 30 ppm의 하이포인산, 초기 아민 함량을 기준으로 약 3%의 과량의 디아민을 충전하였다. 반응기를 초기에 210°C로 가열하고, 그 온도에서 약 2시간 동안 유지하였는데, 그 후에 반응기의 내용물은 약 400 psi의 압력 및 약 210°C의 온도에 도달하였다. 원하는 압력에 도달한 후에는, 반응기 내의 물을 플래싱하고 질소 퍼징을 약 50 mL/min의 속도로 개시하였다. 이어서 반응기를 약 230°C로 가열하고 그 온도에서 약 30분 동안 유지하였다. 후속적으로, 반응기를 실온으로 냉각시키고, 반응기 내의 상부 공간을 질소로 꼼꼼하게 스위핑함으로써 배기시켰다. 이어서 반응기의 내용물을 회수하였다. 이어서, 내용물을 약 24시간의 기간 동안 248°C의 온도에 노출시킴으로써 고체 상태화를 달성하였다. 생성된 조성물은 33 wt.%의 카프로락탐을 가졌다.

[0064] 형성된 중합체의 경우에 제2 가열 용점 온도 T_m 는 307°C였다.

[0065] 실시예 2

[0066] 터빈형 임펠러가 장착되어 있는 600 mL 파르 반응기에, 4T 염 약 50그램, 카프로락탐 약 32그램, 물 약 35그램, 단량체를 기준으로 약 0.5%의 이르기락스 1010, 단량체를 기준으로 약 30 ppm의 하이포인산, 초기 아민 함량을 기준으로 약 3%의 과량의 디아민, 및 약 0.5그램의 이소프탈산을 충전하였다. 반응기를 초기에 210°C로 가열하고, 그 온도에서 약 2시간 동안 유지하였는데, 그 후에 반응기의 내용물은 약 400 psi의 압력 및 약 210°C의 온도에 도달하였다. 원하는 압력에 도달한 후에는, 반응기 내의 물을 플래싱하고 질소 퍼징을 약 50 mL/min의 속도로 개시하였다. 이어서 반응기를 약 230°C로 가열하고 그 온도에서 약 30분 동안 유지하였다. 후속적으로, 반응기를 실온으로 냉각시키고, 반응기 내의 상부 공간을 질소로 꼼꼼하게 스위핑함으로써 배기시켰다. 이어서 반응기의 내용물을 회수하였다. 이어서, 내용물을 약 24시간의 기간 동안 248°C의 온도에 노출시킴으로써 고체 상태화를 달성하였다. 생성된 조성물은 39 wt.%의 카프로락탐을 가졌다.

[0067] 형성된 중합체의 경우에 제2 가열 용점 온도 T_m 는 311°C였다.

[0068] 본 개시내용은 예시적인 디자인에 대해 기술되었지만, 본 개시내용은 본 개시내용의 진의 및 범위 내에서 추가로 변경될 수 있다. 추가로, 본 출원은 이와 같이 본 개시내용으로부터 벗어나지만 본 개시내용에 관한 관련 기술분야에 공지되어 있거나 통상적인 관행에 따르는 것을 포함하도록 의도된다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

제1항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 25 내지 70 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유하는 것인 중합체성 베이스 조성물.

【변경후】

제1항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 25 내지 70 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3

【변경전】

제1항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 35 내지 60 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유하는 것인 중합체성 베이스 조성물.

【변경후】

제1항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 35 내지 60 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

제1항에 있어서, 반응 혼합물이 이소프탈산 단량체를 추가로 포함하는 것인 중합체성 베이스 조성물.

【변경후】

제1항에 있어서, 반응 혼합물이 이소프탈산 단량체를 추가로 포함하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5

【변경전】

제4항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 2 wt.%의 이소프탈산 단량체를 함유하는 것인 중합체성 베이스 조성물.

【변경후】

제4항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 폴리아미드 6 공중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 2 wt.%의 이소프탈산 단량체를 함유하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

【직권보정 5】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

제1항에 있어서, 유리 섬유, 산화방지제, 및 난연제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 중합체성 베이스 조성물.

【변경후】

제1항에 있어서, 유리 섬유, 산화방지제, 및 난연제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

【직권보정 6】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

제7항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 35 내지 60 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유하는 것인 중합체성 베이스 조성물.

【변경후】

제7항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 35 내지 60 wt.%의 카프로락탐 단량체를 함유하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

【직권보정 7】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

제7항에 있어서, 반응 혼합물이 이소프탈산 단량체를 추가로 포함하는 것인 중합체성 베이스 조성물.

【변경후】

제7항에 있어서, 반응 혼합물이 이소프탈산 단량체를 추가로 포함하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

【직권보정 8】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 10

【변경전】

제9항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 0.5 내지 2 wt.%의 이소프탈산 단량체를 함유하는 것인 중합체성 베이스 조성물.

【변경후】

제9항에 있어서, 적어도 하나의 폴리아미드 6 공중합체가 0.5 내지 2 wt.%의 이소프탈산 단량체를 함유하는 것인 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.

【직권보정 9】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 11

【변경전】

제7항에 있어서, 유리 섬유, 산화방지제, 및 난연제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 중합체성 베이스 조성물.

【변경후】

제7항에 있어서, 유리 섬유, 산화방지제, 및 난연제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 반-방향족 중합체성 베이스 조성물.