

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C08G 65/00

(45) 공고일자 1990년03월09일  
(11) 공고번호 특1990-0001376

(21) 출원번호	특1986-0003848	(65) 공개번호	특1987-0011170
(22) 출원일자	1986년05월17일	(43) 공개일자	1987년12월21일
(71) 출원인	재단법인한국화학연구소    채영복 충청남도 대덕군 탄동면 장동리 100번지		
(72) 발명자	이서봉 대전직할시 중구 도룡동 산 6-14 김진봉 대전직할시 중구 태평동 삼부아파트 23-47 이명수 대전직할시 중구 도마 2동 328-4		
(74) 대리인	신용길, 이준구		

심사관 : 김능균 (책자공보 제1788호)

(54) 반응사출 성형에 의한 나일론-폴리에테르 블록 공중합체의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

반응사출 성형에 의한 나일론-폴리에테르 블록 공중합체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 반응사출 성형용으로 응용할 수 있는 나일론-폴리에테르 블록 공중합체의 제조방법에 관한 것이다. 좀더 상세히 설명하면 폴리에테르 블록 말단기에 개시제를 결합시켜서 프리폴리머를 제조하고 이 프리폴리머를 개시제로해서 락탐을 음이온 중합시켜 나일론 블록 공중합체를 제조하는 방법이다.

락탐의 음이온 중합은 알카리금속을 촉매로하여 개시제를 이용하면 중합속도가 상당히 빨라지는 것은 잘 알려진 사실이다. 이러한 개시제로는 에스테르, N-아실락탐, 카르보네이트, 락톤, 디아실아민, 이소시아네이트, 요소, 우레탄 등이 있다. 락탐의 음이온 중합에 이러한 개시제를 사용하면 중합시간이 단축되고 중합온도가 최종 중합체의 녹는점 이하에서 중합이 진행된다. 그러나 위에서 언급된 일반적인 개시제를 이용하여 락탐 중합을 시킬 때는 고기능을 요하는 고분자량의 중합체를 얻는데는 많은 제한이 따른다. 따라서 이러한 문제를 해결하고 나일론의 물성을 개선하는 방법은 강도가 큰 나일론에 연질(soft)의 폴리에테르를 화학적으로 결합시킴으로서 원하는 물성을 가진 중합체를 얻을 수 있는 것이다.

실제로 폴리에테르와 아실락탐을 반응시켜서 락탐 중합에 응용할 수 있는 마크로 개시제를 사용한 예가 미합중국 제2682526에 있다. 그러나 이 방법은 폴리에테르와 아실락탐 반응시간이 상당히 길고 실제로 이 방법으로 제조한 마크로 개시제를 사용하

본 발명의 목적은 이러한 결점을 해소할 수 있도록 폴리알킬렌글리콜과 폴리아실락탐을 특정 반응조건을 이용하여 폴리에테르 블록의 말단기에 아실락탐이 결합되어 이 프리폴리머를 제조하여 이 프리폴리머를 개시제로 하여 반응사출 성형에 적합한 나일론 폴리에테르 블록 공중합체를 용이하게 제조하는 것이다. 락탐의 음이온 촉매 중합에서 개시제로 아실락탐을 사용한 예는 많이 있다.

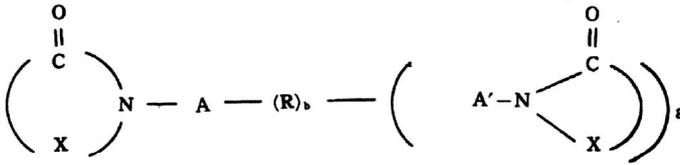
본 발명에서는 폴리올과 폴리아실락탐 과량을 반응시켜서 생성물의 말단기에 아실락탐의 결합된 프리폴리머로 락탐 음이온 중합의 개시제로 사용하는 것이다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 폴리올은 적어도 두개 혹은 그 이상의 수산기를 갖는 것을 말한다. 그 예를 들면 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 헥실렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-헥산디올, 1,5-펜탄디올, 부틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 이사이클로펜타디엔글리콜, 헨타에틸렌글리콜과 같은 알킬렌글리콜 등이 있고 또한 글리세롤, 펜타에리트리톨, 1,2,6-헥산트리올과 같은 두개이상의 수산기를 가진 폴리올 또한 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시프로필렌글리콜, 캐스터오일, 폴리부타디엔글리콜, 폴리에스테르 글리콜과 같은 폴리에테르폴리올 그리고 2,4-디클로로부틸렌글리콜처럼 다른 원소가 치환된 글리콜 등을 사용할 수

위에 열거된 수산기 화합물을 포함하여 산소 대신 황원자를 가진 티오 화합물을 사용한 결과 동일한 결

과를 얻었다. 그 몇가지 예는 히드록시에틸티오글리콜레이트, 에틸렌글리콜비스-(티오글리콜레이트), 펜타에리트릴테트라키스-(티오글리콜레이트)등이 있다. 만일 사용하는 폴리올이 고분자라면 폴리올의 분자량은 어떠한 것이라도 사용할 수가 있다. 공업적으로 이용할 수 있는 고분자량 폴리올 화합물은 분자량이 200에서 5000까지를 사용할 수 있으나 사용예에 따라서 그밖의 분자량을 갖는 고분자량 폴리올도 이용할 수가 있다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 폴리아실락탐의 일반식은 다음과 같다.

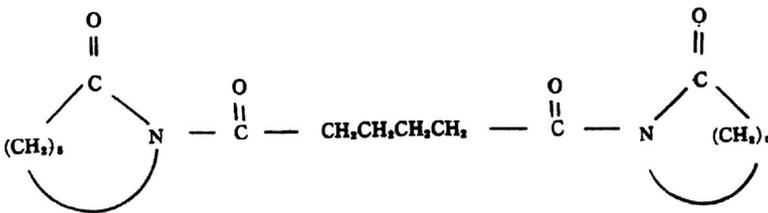


여기서 R기는 결합할 수 있는 아실락탐의 수만큼 붙을 수 있는 탄화수소기이다. 탄화수소기는 어떠한 크기도 이용할 수 있으나 바람직한 것은 탄소수가 10개 이하인 것이다. R기에 적당한 것으로는 페닐렌, 바이페닐렌, 메틸렌, 부틸렌, 헥실렌, 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 그리고 아실기와 결합하기 적당한 2개 이상의 작용기를 가질 수 있는 탄화수소 등이다.

A와 A'는 카르보닐, 티오카르보닐, 술폰릴, 포스포릴 등이다. X는 탄소원자가 3개에서 14 혹은 그 이상의 알킬렌 사슬을 나타내며 적당한 것은 4개에서 10개의 소수를 갖는 알킬렌 사슬이다.

본 발명에 따른 프리폴리머 제조에서 특히 바람직한 것은 A와 A'가 카르보닐이

이와 같은 것을 대표적인 것으로는 아래 나타난 화학식에서 보는 것처럼 아디포일비스-카프로락탐이 있다.



그밖에 폴리아실락탐의 예로는 옥살릴비스카프로락탐, 이소프탈로일비스카프로락탐, 테레프탈로일비스카프로락탐, 말로닐비스피롤리돈, 숙신온일비스피롤리돈, 글루타로일비스피롤리돈, 글루타코노일비스피롤리돈, 2-에틸-2-페닐-글루타로일비스-발레로락탐, 2,3-디에틸숙신오일비스-카프로락탐, 피델로일비스-카프로락탐, 세바실비스-카프로락탐, 프탈로일비스-피페리돈, 트리메토일트리스-카프로락탐, 1,2,3,5-벤젠테트라카르보일테트라키스-카프로락탐, 1,2,3,4-나프탈렌테트라카르보일테트라키스-피페리돈, 1,3-벤젠디술폰닐카프로락탐, 포스포릴트리스카프로락탐 그리고 디티오테레프탈로일비스-카프로락탐 등이 있다.

본 발명에서 폴리올과 폴리아실락탐의 몰비를 조정함으로써 다양한 분자량을 가진 프리폴리머를 제조할 수 있다.

특히 아실락탐 개시제가 프리폴리머 말단기에 결합되기 위해서는 아실락탐의 양을 폴리올보다 과량으로 사용해야 되는데 이때 아실락탐의 양은 폴리올의 10몰 퍼센트에서 200몰 퍼센트까지 과량을 사용할 수 있으며 통상은 60~90퍼센트가 적당하다. 폴

본 발명에 따르는 폴리올과 폴리아실락탐의 반응에는 음이온 촉매를 사용하는 것도 바람직하는데 그 대표적인 예는 락탐염의 IA족, IIA족, IIIB족, 그리고 IIIA족, 금속화합물과 알콕시드 그리고 그리나드(Grignard)시약 등이다. 촉매를 사용할 경우 그 양은 폴리올의 10~200몰 퍼센트가 바람직하다.

본 발명은 실질적으로 무소상태에서 가압, 상압, 감압, 어느것으로도 실시 가능하고 일반적으로 상압에서 실시한 것이 편리하나 감압상태에서도 반응이 가능하다. 반응온도로는 -20℃~250℃로서 가장 좋기로는 20℃~200℃이다. 온도가 지나치게 높으면 폴리에테르의 분해, 아실락탐 고리의 분해 등 무반응이 일어나기가 쉽고 또 온도가 너무 낮으면 반응물의 전환율이 저하된다. 반응시간은 0.1초~3시간이며 반응물질에 따라서 달라지는데 대표적인 것은 1분~90분 정도이다. 반응온도와 반응시간은 예를 들어 높은 반응온도를 선택했을 때는 반응시간을 짧게, 낮은 반응온도를 선택했을 때는 반응시간을 길게 잡는 등 적절한 반응조건을 적당히 이용하는 것이 좋다.

본 발명에 따라 얻은 말단기에 아실락탐이 결합된 프리폴리머의 존재하에 락탐을 음이온 중합시켜서 반응사출 성형에 적합한 나일론 폴리에테르 블록 공중합체를 얻을 수 있다. 나일론 폴리에테르 블록 공중합체를 얻기 위한 락탐 중합의 음이온 촉매로

본 발명에 따른 중합온도는 80℃~250℃이며 적당한 중합온도는 120℃~150℃이다.

본 발명에 따른 중합시간은 매우 짧는데 일반적으로 10초~10분 정도의 시간이 소요된다. 중합에 사용되는 락탐은 부티로락탐, 카프로락탐, 라우로락탐, 운데실락탐, 데실락탐 등과 같이 탄소원자 4개에서 16개 가진 락탐을 사용할 수 있는데 적당한 것은 4~8개의 탄소가 있는 락탐을 사용하는 것이다.

최종적인 나일론-폴리에테르 블록 공중합체의 물성은 중합에 사용한 반응물, 폴리에테르의 분자량, 폴리에테르의 함량에 따라서 달라지므로 적당히 선택해서 채용하는 것이 좋다.

이와 같이 본 발명의 장점을 폴리올과 폴리아실락탐을 반응시켜서 프리폴리머를 제조하고 이를 락탐 중합의 개시제로 사용하여 나일론과 폴리에테르를 화학적으로 결합시켜 종래의 나일론에서 볼 수 없는 우수한 중합체를 제조할 수 있는데 있고, 또한 폴리올의 분자량이나 락탐에 대한 폴리올의 상대적인 양에 따라 다양한 물성을 가진 중합체

다음에 실시예를 설명한다.

#### [실시예 1]

아디프산 1몰과 티오닐클로라이드 3몰을 상온에서 혼합한 후 50°C 물 중탕 위에서 4시간동안 반응시킨 다음 70°C의 물 중탕 위에서 감압하에 과량의 티오닐클로라이드를 제거하여 아디필클로라이드를 얻었다. 여기서 얻어진 아디필클로라이드를 피리딘 3몰에 ε-카프로락탐 2.2몰이 녹아 있는 용액에 서서히 가하고 반응온도를 90°C로 유지하여 4시간동안 반응시켜 생성물을 얻은 후 0.1N HCl H<sub>2</sub>O로 씻은 다음 다시 벤젠-헥산 혼합용매로 재결정시켜 융점이 72°C ~ 75°C인 순수한 N,N'-아디포일비스-카프로락탐을 얻었다. 다음에 폴리에틸렌글리콜(분자량 : 2000) 10g과 위에서 얻어진 N,N'-아디포일비스-카프로락탐 2g을 카프로락탐 28g에 혼합해서 85°C에서 진공을 걸어줘 수분을 제거한 후 이 용액을 그리나드 시약 (5m/1 THF) 이 40g의 카프로락탐에 녹아있는 용액에 부었다. 이렇게 혼합된 카프로락탐 용액을 진공상태에서 160°C 까지 서서히 가열하여 나일론 폴리에테르 블록 공중합체를 얻었다.

IR : 3300cm<sup>-1</sup>(N-H), 1720cm<sup>-1</sup>(에스테르의 카르보닐기), 1650cm<sup>-1</sup>(아미드의 카르보닐기), 1540cm<sup>-1</sup>(아미드 II), 1115cm<sup>-1</sup>(폴리에테르의 C-O)

#### [실시예 2]

나트륨 글리콜 촉매의 용액을 폴리옥시프로필렌글리콜(MW : 2000)20g과 나트륨히드라이드 0.05g(60%/미네랄오일)을 혼합한 후 진공하에 가열하여 얻었다. 이 용액

#### [실시예 3]

N,N'-테레프탈로일비스-카프로락탐 15.3g과 폴리디메틸실록산 20g을 둥근 바닥 플라스크에 넣고 감압하에 130°C에서 90분동안 반응시킨 후 이 혼합물에 카프로락탐 98g과 6.5g의 카프로락탐브로모마그네슘을 넣은후 질소 기류하에 140°C까지 가열하여 나일론 폴리에테르 공중합체를 얻었다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

반응사출 성형에 의한 나일론 블록 공중합체를 제조함에 있어서, 상압이 아닌 압력과 20°C ~ 300°C의 온도하에서 2개 혹은 그 이상의 수산기를 가진 폴리올과 2개 이상의 아실락탐기를 가진 폴리아실락탐과 반응시킨 프리폴리머를 제조한 후, 이 프리폴리머를 사용하여 80°C ~ 150°C에서 10초 ~ 10분의 조건하에서 락탐을 중합시킴을 특징으로 하는 나일론 블록 공중합체를 제조하는 방법.