



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0132018
C08L 71/12 (2006.01) (43) 공개일자 2006년12월20일

(21) 출원번호	10-2006-7022366(분할)		
(22) 출원일자	2006년10월26일		
심사청구일자	2006년11월01일		
번역문 제출일자	2006년10월26일		
(62) 원출원	특허10-2001-7012560		
	원출원일자 : 2001년09월29일	심사청구일자	2003년12월03일
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/007170	(87) 국제공개번호	WO 2000/60008
국제출원일자	2000년03월17일	국제공개일자	2000년10월12일

(30) 우선권주장 09/285,419 1999년04월02일 미국(US)

(71) 출원인 제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕, 셰넥테디, 원 리버 로우드

(72) 발명자 아데데지 아데인카
미국 뉴욕주 12209 올바니 불러바드 헤케트 114
호산 로버트
미국 뉴욕주 12054-1328 델마 요크셔 레인 34
페카 윌리엄 유진
미국 뉴욕주 12047 코호에스 웨스턴 애비뉴 54
팅 사이-페이
미국 뉴욕주 12159 슬링저랜즈 비터스위트 레인 18

(74) 대리인 김창세
장성구

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 폴리페닐렌 에테르 열가소성 수지 조성물의 제조 방법 및그로부터 제조된 제품

(57) 요약

본 발명은 폴리페닐렌 에테르 수지 및 선택적으로 스티렌 수지를 포함하는 열가소성 조성물의 제조 방법으로서, 크기가 약 75 마이크론 미만인 입자를 약 5 중량% 미만, 바람직하게는 약 2 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 미만으로 갖고, 가장 바람직하게는 본질적으로 전혀 갖지 않는 미립자 형태의 폴리페닐렌 에테르 수지를 포함하는 방법에 관한 것이다. 상기 미립자 형태는 폴리페닐렌 에테르 수지 분말을 사용하여 얻어지는 물리적 성질과 실질적으로 동일한 물리적 성질이 얻어지게 하면서, 분진 발화의 위험을 실질적으로 감소시켜 폴리페닐렌 에테르 수지의 취급을 용이하게 한다. 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 제조된 조성물로 형성된 제품에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

a) 1종 이상의 폴리페닐렌 에테르 수지 및 b) 선택적으로 1종 이상의 폴리스티렌 수지를 함유하는 열가소성 조성물의 제조 방법으로서,

50 중량% 이상이 3mm×3mm 미만의 입자 크기를 갖고 5 중량% 미만이 75 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 1종 이상의 폴리페닐렌 에테르 수지를, 선택적으로 1종 이상의 폴리스티렌 수지와 함께 용융 혼합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

1종 이상의 폴리스티렌 수지를 포함하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

1종 이상의 폴리페닐렌 에테르 수지의 50 중량% 이상이 3mm×3mm 미만의 입자 크기를 갖는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

폴리페닐렌 에테르 수지의 2 중량% 미만이 75 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

폴리페닐렌 에테르 수지의 1 중량% 미만이 75 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

75 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 폴리페닐렌 에테르 수지가 본질적으로 존재하지 않는 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

1종 이상의 폴리페닐렌 에테르 수지가 폴리페닐렌 에테르 수지 및 폴리스티렌 수지를 포함하는 농축물의 형태인 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

농축물이 50 중량% 이상의 폴리페닐렌 에테르 수지를 포함하는 방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

폴리페닐렌 에테르 수지가 전체 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 70 중량%로 존재하는 방법.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

안정화제, 염료, 안료 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 첨가제를 추가로 포함하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리페닐렌 에테르 수지 및 선택적으로 스티렌 수지를 포함하는 열가소성 조성물의 제조 방법으로서, 약 3mm×3mm 미만의 입자 크기를 갖고, 크기가 약 75 마이크론 미만인 입자를 약 5 중량% 미만, 바람직하게는 약 2 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 미만으로 갖고, 가장 바람직하게는 본질적으로 전혀 갖지 않는 미립자 형태의 폴리페닐렌 에테르 수지를 포함하는 방법에 관한 것이다. 상기 미립자 형태는 폴리페닐렌 에테르 수지 분말을 사용하여 얻어지는 물리적 성질과 실질적으로 동일한 물리적 성질이 얻어지게 하면서, 분진 발화의 위험을 실질적으로 감소시켜 폴리페닐렌 에테르 수지의 취급을 용이하게 한다.

본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 제조된 조성물로 형성된 제품에 관한 것이다.

폴리(페닐렌 에테르) 수지(이하, "PPE"라 함)는 물리적, 화학적 및 전기적 특성의 특유한 조합으로 인해 상업적으로 관심을 끄는 물질이다. 상업적으로, 대부분의 PPE는 주로 내충격성 폴리스티렌 수지와 블렌드로서 판매되고 있다. PPE는 모든 비율로 폴리스티렌 수지와 혼화될 수 있고, PPE의 매우 높은 유리전이온도로 인해 PPE와 폴리스티렌 수지의 블렌드는 폴리스티렌 수지 단독의 내열성보다 높은 내열성을 갖는다. 또한, PPE와 내충격성 폴리스티렌 수지를 조합하면 높은 유동성 및 연성과 같은 추가의 총체적 특성이 얻어진다. 상기 블렌드의 예는 특허 미국 특허 제 3,383,435 호, 제 4,097,550 호, 제 4,113,800 호, 제 4,101,503 호, 제 4,101,504 호, 제 4,101,505 호, 제 4,128,602 호, 제 4,139,574 호 및 제 4,154,712 호에서 찾아볼 수 있다. 이들 블렌드의 특성은 충격성 개량제, 난연제, 광 안정화제, 가공 안정화제, 열 안정화제, 산화방지제 및 충전제와 같은 다양한 첨가제의 첨가에 의해 더 향상될 수 있다.

시판중인 PPE는 크기가 약 75 마이크론 미만인 미세 입자를 전형적으로는 10 중량% 이상, 종종 20 중량% 이상으로 갖는 비교적 미세한 분말 형태로서 제조된다. 크기가 약 75 마이크론 미만인 입자는 분진 폭발 위험이 있는 것으로 여겨지고 있다. 따라서, 상기 분말은 이들 분말과 관련된 분진 발화 및 잠재적인 불꽃 발화 위험을 조절하기 위해 특별한 취급 절차를 요한다. 이러한 취급 절차는 장비의 기초 지식 및 산소를 차단하기 위한 불활성 기체 블랭킷의 사용을 포함한다. PPE를 전세계 여러 장소로 수송하여 현지 시장 수요를 충족시킬 수지 조성물로 배합할 수 있는 것이 상업적으로 유리하다. 그러나,

상기한 바와 같은 취급 절차는 장비 개량을 위해 상당한 투자를 필요로 하며, 결과적으로 이러한 배합 유연성을 위해 상업적인 이용가능성이 제한된다. PPE 분말과 관련된 문제에 대한 해결책으로서, 표준 배합 압출기를 사용하여 PPE 분말을 전환시키고, 이어서 압출물을 펠렛화하여 약 3mm×3mm의 크기를 갖는 펠렛을 얻는 방법이 시도되어 왔다. 공교롭게도, 펠렛을 사용하여 제조된 많은 수지 조성물의 물리적 성질은 PPE 분말을 사용하여 제조된 조성물에 비하여 열등하다. 결과적으로, PPE 펠렛에 대한 접근의 유용성이 제한되어 왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, PPE를 함유하는 수지 조성물의 개선된 제조 방법이 계속 요구되고 있음은 자명하다.

상기 요구는, a) 1종 이상의 PPE 및 b) 선택적으로 1종 이상의 폴리스티렌 수지를 함유하는 열가소성 조성물의 제조 방법으로서, 약 3mm×3mm 미만의 입자 크기를 갖는 1종 이상의 PPE를 포함하고, PPE의 5 중량% 미만이 약 75 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 방법을 발견함으로써 일반적으로 충족되었다. 이 방법에 사용되는 상기 입자 크기를 갖는 PPE는 용융 배합된 PPE로부터 분쇄된 PPE인 것이 바람직하다. 한 실시태양에서, 상기 조성물로 제조된 시험편은 PPE 분말을 사용하여 제조된 대조구 조성물의 노치 아이조드 충격 강도의 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상을 갖는다.

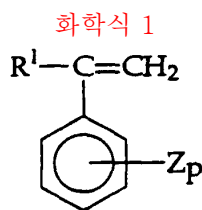
발명의 구성

이하, 본 발명에 관하여 더 상세히 설명한다.

PPE는 종종 폴리페닐렌 옥사이드 수지로 불리는 잘 알려진 화합물류이다. 적합한 PPE 및 그 제조 방법의 예는, 예를 들어 미국 특허 제 3,306,874 호, 제 3,306,875 호, 제 3,257,357 호 및 제 3,257,358 호에서 찾아볼 수 있다. 본 발명의 조성물은 페놀 화합물의 산화 커플링에 의해 얻어지는 단독 중합체, 공중합체 및 그래프트 공중합체를 포함한다. 본 발명의 조성물에 사용되는 바람직한 PPE는 2,6-디메틸 페놀로부터 유도된다. 또한 2,6-디메틸 페놀 및 2,3,6-트리메틸 페놀로부터 유도된 PPE 공중합체도 고려된다.

유용한 PPE로는 톨루엔중에서 25℃에서 측정시 고유 점도(I.V.)가 약 0.10 내지 약 0.60 dl/g이고, 농도가 100ml 당 0.6g인 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르) 수지를 들 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시태양에서, PPE는 톨루엔중에서 25℃에서 측정시 고유 점도(I.V.)가 약 0.25 내지 약 0.50 dl/g이고, 농도가 100ml 당 0.6g이다.

본 발명의 조성물은 알케닐 방향족 화합물(즉, 폴리스티렌 수지)의 비엘라스토머성 중합체 1종 이상을 선택적으로 함유한다. 이러한 유형에 적합한 중합체는 벌크, 현탁 및 유화 중합을 포함하여 당 기술분야에 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 이들은 일반적으로 하기 화학식 1의 알케닐 방향족 단량체로부터 유도된 구조 단위 약 25 중량% 이상을 함유한다.



상기 식에서,

R¹은 수소, 저급 알킬 또는 할로젠이고;

Z는 비닐, 할로젠 또는 저급 알킬이고;

p는 0 내지 5이다.

이들 수지로는 스티렌, 클로로스티렌 및 비닐톨루엔의 단독 중합체; 아크릴로니트릴, 부타디엔, α-메틸스티렌, 에틸비닐벤젠, 디비닐벤젠 및 말레산 무수물로 예시되는 1종 이상의 단량체와 스티렌의 랜덤 공중합체; 및 블렌드 및 그래프트를 포함한 고무-개질된 폴리스티렌(여기서, 고무는 스티렌 단량체 약 98 내지 68%와 디엔 단량체 약 2 내지 32%의 고무상 공중합체 또는 폴리부타디엔임)을 들 수 있다. 상기 고무-개질된 폴리스티렌으로는 내충격성 폴리스티렌(통상적으로 HIPS

라 함)을 들 수 있다. 선형 블록, 방사형 블록 또는 테이퍼 블록 공중합체 구조를 갖는, 스티렌 및 부타디엔의 비엘라스토머성 블록 공중합체 조성물도 또한 사용될 수 있다. 이들은 예를 들어 피나 오일(Fina Oil)로부터 피나클리어(FINACLEAR)라는 상품명으로, 필립스(Phillips)로부터 케이-레진스(K-RESINS)라는 상품명으로 상업적으로 입수가능하다.

비엘라스토머성 알케닐 방향족 화합물의 중합체의 총량은 요구되는 최종 특성에 따라 광범위하게 변화될 수 있다. 일반적으로, 비엘라스토머성 알케닐 방향족 화합물은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 95 중량%의 범위로 사용된다. 바람직한 범위는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 내지 약 70 중량%이고, 가장 바람직한 범위는 총 중량을 기준으로 약 35 내지 약 60 중량%이다.

본 발명의 방법에 사용되는 PPE의 물리적 형태는 중요하다. PPE의 입자 크기는 분말과 관련된 문제를 극복하기에 충분할 만큼 커야 하지만, PPE 함유 조성물의 물리적 성질은 제조시 PPE 분말을 사용하여 얻어지는 물리적 성질에 매우 유사하기에 충분할 만큼 작아야 한다. 매우 유사하다는 말은 노치 아이조드 충격 강도 특성이 제조시 PPE 분말을 사용하여 제조된 동일한 조성물의 충격 강도 특성의 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상임을 의미한다.

제조된 상태에서 PPE 분말에 용융 배합을 실시하여 그 압출물을 수거하고 목적하는 입자 크기로 분쇄할 수 있다. 압출물을 분쇄하기 전에 다양한 크기의 펠렛으로 절단하는 것이 종종 유리하다. 전형적인 펠렛은 약 3mm×약 3mm의 치수를 갖는다. 이어서, 펠렛을 연속식으로 또는 별도의 조작으로 분쇄한다. 분쇄된 PPE는 50 중량% 이상의 PPE가 불규칙적인 입자 형상으로 약 3mm×3mm 미만, 바람직하게는 약 1mm×3mm 미만의 입자 크기를 갖는다. 불규칙적인 입자 형상은 조성물의 배합 조작시에 PPE를 용융 및 분산시키는데 도움을 주는 것으로 여겨진다.

본 발명의 중요한 양태는 미세 분말, 즉 크기가 약 75 마이크론 미만인 분말의 양을 감소시키는 것이다. 크기가 약 75 마이크론 미만인 PPE 입자는 전형적으로 제조시 PPE 분말의 분진 폭발 특성에 중요한 역할을 하는 것으로 여겨진다. 본 발명의 PPE는 크기가 약 75 마이크론 미만인 입자를 약 5 중량% 미만, 바람직하게는 약 2 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 미만으로 갖고, 가장 바람직하게는 본질적으로 전혀 갖지 않는 미립자 형태로 포함한다.

PPE 분말의 용융 배합시, 전술한 바와 같은 비엘라스토머성 알케닐 방향족 화합물 1종 이상을 선택적으로 첨가하여 PPE 농축물을 제조할 수 있다. 농축물중 PPE의 양은 다량, 바람직하게는 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 60 중량% 이상, 가장 바람직하게는 70 중량% 이상이 되어 최대 값이 PPE 농축물을 통해 가해지도록 하는 것이 바람직하다. PPE 농축물에 소량의 PPE를 사용하면, 최종 PPE 조성물의 제조에 너무 많은 농축물이 사용됨에 따라 비용상의 이점이 감소된다.

본 발명의 조성물은 또한 1종 이상의 충격성 개량제를 함유할 수도 있다. 충격성 개량제는 최종 조성물의 제조시 하나의 성분으로서 가해질 수 있거나, 또는 PPE 농축물에 비엘라스토머성 알케닐 방향족 화합물과 함께 사용될 수 있다. 충격성 개량제로는 알케닐 방향족 화합물과 디엔의 블록(전형적으로는 이블록, 삼블록 또는 방사형 텔레블록) 공중합체를 들 수 있다. 가장 흔하게는, 하나 이상의 블록은 스티렌으로부터 유도되고 하나 이상의 블록은 부타디엔 및 이소프렌중 적어도 하나로부터 유도된다. 특히 바람직한 것은 폴리스티렌 블록 및 디엔 유도 블록을 포함하되 지방족 불포화가 수소화에 의해 우선적으로 제거된 삼블록 및 이블록 공중합체이다. 다양한 공중합체들의 혼합물도 때로는 유용하다. 충격성 개량제의 중량 평균 분자량은 전형적으로는 약 50,000 내지 300,000의 범위내에 있다. 이러한 유형의 블록 공중합체는 다수의 공급원으로부터, 예를 들어 필립스 페트로리움(Phillips Petroleum)으로부터 솔프렌(SOLPRENE)이라는 상품명으로, 셸 케미칼 캄파니(Shell Chemical Co.)로부터 크라톤(KRATON)이라는 상품명으로, 및 쿠라레이(Kuraray)로부터 셉톤(SEPTON)이라는 상품명으로 상업적으로 입수가능하다.

전술한 충격성 개량제의 다양한 혼합물도 또한 때로는 유용하다. 일반적으로 존재하는 충격성 개량제의 양은, 1종을 사용하는 경우, 충격성 개량제를 함유하지 않는 동일한 조성물과 비교하여 조성물의 물리적 성질, 예를 들어 연성을 개선시키는데 효과적인 양이다. 연성 개선은 충격 강도 증가, 파단시 인장 연신율 증가, 또는 충격 강도 증가와 파단시 인장 연신율 증가 둘다에 의해 확인될 수 있다. 일반적으로, 충격성 개량제를 사용하는 경우 이는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20 중량%의 범위로 사용된다. 바람직한 범위는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 3 내지 약 15 중량%이고, 가장 바람직한 범위는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5 내지 약 12 중량%이다. 사용되는 충격성 개량제의 정확한 양과 유형 또는 조합은 최종 블렌드 조성물에 요구되는 필요 조건에 일부 좌우된다.

본 발명의 조성물은 또한 예를 들어 폴리올레핀, 폴리에테르이미드, 폴리에테르설폰, 폴리설폰, 폴리아미드, 폴리에스테르 및 폴리아릴렌 설파이드와 같은 열가소성 수지, 상용화제, 충격성 개량제, 산화방지제, 난연제, 적하 지연제, 결정화 핵생성제, 염료, 안료, 착색제, 보강제, 충전제, 안정화제 및 정전기 방지제로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 유효량의 첨가

제를 포함할 수 있다. 이들 첨가제는 당 기술분야에 공지되어 있으며, 그 유효량 및 혼입 방법도 마찬가지이다. 상기 첨가제의 유효량은 광범위하게 변화될 수 있지만, 첨가제는 일반적으로 전체 조성물의 중량을 기준으로 약 60 중량% 이상까지의 양으로 존재한다.

본 발명의 PPE 블렌드는 재료들을 배합에 필요한 추가의 첨가제와 함께 친밀하게 혼합함을 포함하는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 적합한 방법으로는 용액 블렌딩 및 용융 블렌딩을 들 수 있다. 시판중인 중합체 가공 설비에서 용융 블렌딩 장비를 이용할 수 있기 때문에, 용융 가공법이 일반적으로 바람직하다. 이러한 용융 배합 방법에 사용되는 장비의 예로는 공동 회전 및 역회전 압출기, 단축 압출기, 디스크-팩 가공기 및 다양한 다른 유형의 압출 장비를 들 수 있다. 몇몇 경우에는, 배합된 물질이 다이내의 작은 출구 구멍을 통해 압출기로부터 나오고, 얻어지는 용융된 수지의 스트랜드는 수욕을 통과시킴으로써 냉각될 수 있다. 냉각된 스트랜드는 포장 및 추가의 취급을 위해 펠렛으로 절단될 수 있다(분쇄를 포함). 시판중인 분쇄 장비는 당 기술분야에 공지되어 있고, 흔히 입자 크기를 목적하는 치수로 감소시키기 위한 회전 날개를 포함하고 있다.

모든 성분들을 가공 시스템에 초기에 가할 수 있거나, 또는 특정 첨가제를 서로 예비 배합할 수 있다. 또한, 공급구 사이의 각 부분에 하나 이상의 통기구를 사용하여 용융물의 통기(대기압 또는 진공)를 허용하는 것도 때로는 유리하다. 당 기술분야의 숙련자는 부적합한 추가의 실험 없이 성분의 첨가 위치 및 순서뿐만 아니라 블렌딩 시간 및 온도를 조절할 수 있다.

또한, 본 발명의 조성물로부터 제조된 개선된 성형 제품이 본 발명의 추가 실시태양을 나타낸 명백하다.

참고로 인용된 모든 특허는 본원에 참고로 인용된다.

하기 실시예는 본 발명의 몇몇 실시태양을 예시하기 위해 제공된 것이다. 이들 실시예는 어떤 식으로든 본 발명을 제한하고자 하는 것이 아니다. 모든 백분율은 달리 언급하지 않는 한, 전체 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율이다.

실시예

하기 실시예에 의해 본 발명의 조성물을 예시한다.

(1) 분말 형태(대조구), (2) 약 1mm×약 3mm 미만의 입자 크기로 분쇄된 형태, (3) 약 1mm×약 3mm의 크기를 갖는 펠렛(소형) 형태 및 (4) 3mm×3mm의 크기를 갖는 펠렛(규칙적) 형태의 PPE를 비교함으로써 조성물을 평가하였다. PPE로의 에너지 투입량은 11 배럴 이축 압출기의 첫 번째 배럴에 PPE를 가함으로써 "높음(high)"으로, 또는 11 배럴 이축 압출기의 일곱 번째 배럴에 PPE를 가함으로써 "낮음(low)"으로 변화시켰다. PPE의 I.V.는 0.33, 0.40 및 0.46 사이에서 변화하였다. 표준 배합은 다음과 같았다(모두 중량부): PPE: 41.75; HIPS: 37.22; 테트라페닐 레조르시놀 디포스페이트: 17.6; 폴리스티렌-폴리(부타디엔)-폴리스티렌 블록 공중합체: 1.7; LLDPE: 1.1; 트리데실포스파이트: 0.39; ZnO: 0.1; ZnS: 0.1; 및 TSAN: 0.2.

조성물을, 배합 동안 용융물에 가해지는 진공하에 워너-플라이더러(Werner-Pfleiderer) 이축 압출기상에서 약 280 내지 320℃의 온도에서 압출하였다. 농축물의 경우, 진공 수준은 전형적으로 낮는데, 예를 들어 0 내지 약 3인치이다. 최종 조성물의 경우, 진공 수준은 전형적으로 높는데, 예를 들어 3 내지 약 30인치이다. 얻어진 조성물을 약 275 내지 300℃의 설정 온도 및 80 내지 110℃의 성형 온도를 사용하는 반 도른(Van Dorn) 사출성형기를 사용하여 성형하였다. 또한, 조성물의 시료에 대해 ASTM D256(2.5인치×0.5인치×0.125인치의 시료 크기를 사용함)에 따른 노치 아이조드 충격 강도, ASTM D3763(4인치 직경×0.125인치 디스크를 사용함)에 따른 다이내믹(Dynatup)(과파 에너지, 낙추 충격 시험(falling dart test)) 강도, ASTM D790(6인치×0.5인치×0.25인치의 시료 크기를 사용함)에 따른 굽힘 탄성률 및 굽힘 강도, 및 ASTM D638에 따른 파단시 인장 항복 및 인장 연신율을 측정하였다.

[표 1]

시험	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
에너지 투입량	높음	낮음	높음	낮음	높음	낮음	높음	낮음	높음	낮음	높음	낮음	
PPE/IV	0.33	0.33	0.4	0.4	0.46	0.46	0.33	0.33	0.4	0.4	0.46	0.46	
펠렛 유형 1	R	R	R	R	R	R	M	M	M	M	M	M	
특성													
264 psi에서의 HDT	°F	172.3	170.8	170.7	168.5	168	168.6	171.3	170.5	171.8	167.2	171.2	170
노치 아이조드, 73°F	ft-lb/in	1.87	2.18	3.5	4.23	3.43	3.6	1.89	2	3.22	4.48	4.04	3.37
	표준 편차	0.038	0.198	0.684	0.847	0.292	0.153	0.112	0.098	0.14	0.589	0.438	0.191
노치 아이조드, -20°F	ft-lb/in	1.36	1.5	1.62	1.62	1.61	1.45	1.34	1.4	1.55	1.71	1.52	1.65
	표준 편차	0.045	0.113	0.136	0.125	0.127	0.058	0.166	0.038	0.144	0.127	0.128	0.139
파괴 에너지, 73°F	ft-lb	8.93	10.27	11.62	9.47	7.99	12.42	8.41	11.6	14.07	11.03	10.31	9.38
	표준 편차	2.5	3.65	4.56	3.19	2.74	2.61	4.58	2.47	2.82	1.36	3.8	4.17
총 에너지, 73°F	ft-lb	12.01	14.57	17.68	18.93	12.97	15.45	14.49	12.81	19.77	19.11	15.99	13.7
	표준 편차	3.79	4.68	3.81	1.54	0.95	1.49	2.04	3.44	2.79	2.1	0.88	1.22
파괴 에너지, -20°F	ft-lb	1.92	1.58	2.66	2.71	3.74	3.16	1.78	2.12	2.36	1.77	2.29	2.54
	표준 편차	0.45	0.48	0.87	1.87	1.85	2.39	0.56	0.48	0.63	0.33	0.99	0.81
총 에너지, -20°F	ft-lb	2.18	1.93	2.89	3.41	5	3.82	2.02	2.27	2.55	2.14	2.75	4.88
	표준 편차	0.38	0.46	0.72	2.02	1.89	2.13	0.56	0.49	0.58	0.41	0.72	1.91
균열 탄성률, 73°F	kpsi	346	347	343	343	344	342	347	341	348	344	347	343
	표준 편차	4.6	1.5	3.2	0.9	1.6	0.7	4.9	4.2	4.7	1.7	2.9	2.2
항복시 균열 강도, 73°F	psi	11020	10930	11110	11040	10970	10920	10910	10880	11210	11200	11320	11080
	표준 편차	189	43	20	47	34	60	37	107	185	42	147	56
파단시 균열 연신율, 73°F	lb-in	0.46	0.8	0.99	0.84	0.38	0.66	0.62	0.45	0.78	0.87	0.41	0.47
	표준 편차	0.46	0.8	0.99	0.84	0.38	0.66	0.62	0.45	0.78	0.87	0.41	0.47
항복시 인장 강도, 73°F	psi	7936	7757	7826	7877	7750	7765	7725	7666	7930	7906	7930	7885
	표준 편차	20	34	63	63	31	15	42	103	20	15	72	80
파단시 인장 강도, 73°F	psi	6498	6591	6705	6824	6893	6969	6432	6343	6809	6674	7032	7175
	표준 편차	169	50	85	106	90	60	134	286	134	193	101	92
파단시 인장 연신율, 73°F	%	28.47	25.92	25	23.64	20.21	17.18	29.88	29.92	23.86	25.62	19.03	14.85
	표준 편차	1.93	1.25	2.21	3.86	1.24	1.44	2.29	4.54	2.49	2.23	2.29	1.46

R = 3mm X 3mm의 펠렛, M = 1mm X 3mm의 펠렛, G = 1mm X 3mm 미만으로 분쇄된 입자; P = 분말 - 대조구

1 R = 3mm X 3mm의 펠렛; M = 1mm X 3mm의 펠렛; G = 1mm X 3mm 미만으로 분쇄된 입자; P = 분말 - 대조구

[표 2]

시험	13	14	15	16	17	18	19	20	21
에너지 투입량	높음	낮음	높음	낮음	높음	낮음	높음	높음	높음
PPE IV	0.33	0.33	0.4	0.4	0.46	0.46	0.33	0.4	0.46
펠렛 유형 ¹	G	G	G	G	G	G	P	P	P
특성									
264 psi에서의 HDT									
노치 아이조드, 73°F	1.95	2.22	4.29	4.77	4.91	5.02	2	3.81	5.77
	0.118	0.067	0.812	0.135	0.246	0.282	0.064	0.791	0.236
노치 아이조드, -20°F	1.27	1.45	1.63	1.69	1.72	1.63	1.45	1.72	1.85
	0.036	0.079	0.106	0.056	0.06	0.12	0.094	0.148	0.139
파괴 에너지, 73°F	15.38	13.72	22.56	21.03	19.71	25.3	20.74	36.1	31.3
	4.21	3.47	1.95	6.76	6.38	1.86	8.73	2.62	7.8
총 에너지, 73°F	17.61	17.17	26.14	25.83	24.54	32.53	24.73	36.4	34.76
	3.48	1.86	4.87	7.7	5.9	1.48	3.73	2.6	5.65
파괴 에너지, -20°F	2.79	3.91	3.24	3	3.46	3.62	4.75	7.99	8.55
	0.96	1.38	0.84	1.12	0.94	0.82	1.02	3.68	4.94
총 에너지, -20°F	2.95	4.01	3.4	3.15	3.69	4.19	4.83	8.1	8.66
	0.87	1.31	0.72	1.03	0.78	0.35	0.95	3.59	4.89
금속 탄성률, 73°F	338	343	346	345	348	349	336	332	336
	1.6	1.6	1.3	0.5	1.5	2.1	2.7	1.2	3.1
항복시 금속 강도, 73°F	10670	10950	11200	11110	11290	11350	10780	10820	11150
	8	12	31	34	27	89	39	9	29
파단시 금속 연신율, 73°F	33.58	34.77	35.37	34.89	35.71	35.85	34.05	34.16	35.56
	0.42	0.17	0.44	0.21	0.46	0.91	0.66	0.58	0.42
항복시 인장 강도, 73°F	7542	7766	7960	7905	7986	7975	7592	7748	7880
	9	21	9	15	9	18	35	14	84
파단시 인장 강도, 73°F	6108	6345	6257	6244	6724	6382	5957	6042	6170
	125	235	27	76	280	152	114	10	86
파단시 인장 연신율, 73°F	32.69	27.95	32.43	29.31	24.65	31.15	32.69	31.94	37.7
	1.97	4.15	2.61	1.24	3.07	3.96	2.57	1.17	9.09

¹ R = 3mm X 3mm의 펠렛; M = 1mm X 3mm의 펠렛; G = 1mm X 3mm 미만으로 분쇄된 입자; P = 분말 - 대조구

표 1 및 2에서 조성이 동일하되 PPE의 형태가 다른 조성물들을 비교하였다. 시료 19 내지 21은 PPE의 I.V.를 변화시켰지만 상업적으로 단리되고 입수가 가능한 분말 형태의 PPE를 사용한 대조구를 예시한다. 이들 조성물을 사용하여 얻어진 물리적 성질은, 동일한 방법 또는 새로운 방법에서 PPE가 단리된 분말에 대한 대체 형태로 사용되는 경우 요구될 목표 값을 나타낸다. 시료 1 내지 6은 PPE의 I.V.를 변화시켰지만 PPE가 약 3mm×약 3mm의 평균 크기를 갖는 펠렛 형태인 동일한 조성물에 대해 얻어진 물리적 성질을 나타낸다. 동일한 PPE의 I.V.를 갖는 시료 1 및 2와 대조구 시료 19; 시료 3 및 4와 대조구 시료 20; 또는 시료 5 및 6과 대조구 시료 21에 대해 특성을 비교하면, 약 3mm×약 3mm의 평균 크기를 갖는 펠렛을 사용하는 경우 실질적으로 더 불량한 충격 강도, 특히 다이내믹 닥트 충격 강도가 얻어짐이 입증된다. 마찬가지로, 동일한 PPE의 I.V.를 갖는 시료 7 및 8과 대조구 시료 19; 시료 9 및 10과 대조구 시료 20; 또는 시료 11 및 12와 대조구 시료 21에 대해 특성을 비교하면, 약 1mm×약 3mm의 평균 크기를 갖는 소형 펠렛을 사용하는 경우 실질적으로 더 불량한 충격 강도, 특히 다이내믹 닥트 충격 강도가 얻어짐이 입증된다.

펠렛 또는 소형 펠렛을 사용한 결과와는 달리, 동일한 PPE의 I.V.를 갖는 시료 13 및 14와 대조구 시료 19; 시료 15 및 16과 대조구 시료 20; 또는 시료 17 및 18과 대조구 시료 21에 대해 특성을 비교하면, 분쇄된 물질을 사용하는 경우 실질적으로 더 양호한 물리적 성질이 얻어질 수 있음이 입증된다. 물리적 성질, 특히 다이내믹 닥트 충격 강도가 PPE의 입자 크기에 의해 영향을 받음은 예기치 못한 것이었다. 표준 3mm×3mm 펠렛보다 작은 PPE 입자 및/또는 불규칙적 형상의 분쇄된 입자를 사용하면, 배합 조작중에 적은 전단 열을 제공하여 재료의 열 및 전단 열화가 적게 되는 것으로 여겨진다.

발명의 효과

본 발명은 PPE 공정의 분진 폭발 경향을 감소시키면서, 73°F에서 측정시 노치 아이조드 충격 강도가 PPE 분말을 사용하여 제조된 대조구 조성물의 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상인 PPE 조성물의 제조 방법을 제공함이 명백하다.