



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08K 3/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0086700

(43) 공개일자 2007년08월27일

(21) 출원번호 10-2007-7014625

(22) 출원일자 2007년06월27일

심사청구일자 2007년07월10일

번역문 제출일자 2007년06월27일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/041360

(87) 국제공개번호 WO 2006/071382

국제출원일자 2005년11월16일

국제공개일자 2006년07월06일

(30) 우선권주장 11/023,684 2004년12월28일 미국(US)

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

(72) 발명자 매티젠 요하네스 지 엠
네덜란드 엔엘-4724 씨티 와우 베네켄스 12
팅 사이 페이
미국 뉴욕주 12158 셸커크 비터위트 라인 18

(74) 대리인 김창세
장성구

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 충전된 조성물 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 폴리(아릴렌 에테르)를 압출기의 공급 목부에 첨가하는 단계, 폴리아미드를 공급 목부의 압출기 하류에 첨가하는 단계, 폴리아미드 및 카본 블랙을 포함하는 제1의 마스터배치를 공급 목부의 압출기 하류에 첨가하는 단계 및, 폴리아미드 및 무기 충전제를 포함하는 제2의 마스터배치를 공급 목부의 압출기 하류에 첨가하는 단계를 포함하는 열가소성 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기의 방법에 의하여 생성된 폴리(아릴렌 에테르), 폴리아미드, 카본 블랙 및 무기 충전제를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

폴리(아릴렌 에테르) 및 폴리아미드의 상용화된 블렌드;

카본 블랙; 및

무기 충전제를 포함하는 조성물로서,

상기 폴리(아릴렌 에테르)가 폴리아미드 매트릭스중의 입자로서 분산되며, 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 95% 이상이 $2.5 \mu\text{m}^2$ 이하의 단면적을 갖는 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 입자의 95% 이상이 $2.0 \mu\text{m}^2$ 이하의 단면적을 갖는 조성물.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

상기 입자의 95% 이상이 $1.5 \mu\text{m}^2$ 이하의 단면적을 갖는 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 충격 개질제를 더 포함하는 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 카본 블랙의 함량이 조성물의 0.001 내지 5 중량%인 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 무기 충전제가 탈크(talc)를 포함하는 조성물.

청구항 7.

폴리(아릴렌 에테르) 및 폴리아미드의 상용화된 블렌드;

카본 블랙; 및

무기 충전제를 포함하는 조성물로서,

상기 폴리(아릴렌 에테르)가 폴리아미드 매트릭스중의 입자로서 분산되고, 상기 입자가 3.2 μm 이하의 최대 입자 크기를 갖는 조성물.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

상기 최대 입자 크기가 3.0 μm 이하인 조성물.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 최대 입자 크기가 2.8 μm 이하인 조성물.

청구항 10.

제 7 항에 있어서,

상기 조성물이 충격 개질제를 더 포함하는 조성물.

청구항 11.

제 7 항에 있어서,

상기 카본 블랙의 함량이 조성물의 0.001 내지 5 중량%인 조성물.

청구항 12.

제 1 항에 있어서,

상기 무기 충전제가 탈크인 조성물.

청구항 13.

폴리(아릴렌 에테르) 및 폴리아미드의 상용화된 블렌드;

카본 블랙; 및

무기 충전제를 포함하는 조성물로서,

상기 폴리(아릴렌 에테르)가 폴리아미드 매트릭스중의 입자로서 분산되고, 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 95% 이상이 2.5 μm^2 이하의 단면적을 갖고, 상기 입자가 3.2 μm 이하의 최대 입자 크기를 갖는 조성물.

청구항 14.

제 13 항에 있어서,

상기 조성물이 충격 개질제를 더 포함하는 조성물.

청구항 15.

제 13 항에 있어서,

상기 카본 블랙의 함량이 조성물의 0.001 내지 5 중량%인 조성물.

청구항 16.

제 13 항에 있어서,

상기 무기 충전제가 탈크를 포함하는 조성물.

청구항 17.

제 13 항에 있어서,

상기 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 95% 이상이 $2.0 \mu\text{m}^2$ 이하의 단면적을 갖고, 상기 입자가 $3.0 \mu\text{m}$ 이하의 최대 입자 크기를 갖는 조성물.

청구항 18.

상용화된 폴리(아릴렌 에테르)를 압출기의 공급 목부에 첨가하는 단계;

폴리아미드를 상기 공급 목부의 하류에 첨가하는 단계;

폴리아미드 및 카본 블랙을 포함하는 제1의 마스터배치를 상기 공급 목부의 하류에 첨가하는 단계; 및

폴리아미드 및 무기 충전제를 포함하는 제2의 마스터배치를 상기 공급 목부의 하류에 첨가하는 단계를 포함하는,

열가소성 조성물의 제조 방법.

청구항 19.

제 18 항에 있어서,

상기 열가소성 조성물이 폴리(아릴렌 에테르)의 입자를 포함하며, 상기 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 95% 이상이 $2.5 \mu\text{m}^2$ 이하의 단면적을 갖고, 상기 입자가 $3.2 \mu\text{m}$ 이하의 최대 입자 크기를 갖는, 열가소성 조성물의 제조 방법.

청구항 20.

열가소성 조성물의 제조 방법으로서,

폴리(아릴렌 에테르), 상용화제 및 충격 개질제를 포함하는 혼합물을 압출기의 공급 목부에 첨가하는 단계;

폴리아미드 및 카본 블랙을 포함하는 제1의 마스터배취를 상기 공급 목부의 압출기 하류에 첨가하는 단계; 및

폴리아미드 및 탈크를 포함하는 제2의 마스터배취를 공급 목부의 압출기 하류에 첨가하는 단계를 포함하되,

상기 열가소성 조성물이 폴리(아릴렌 에테르)의 입자를 포함하고, 상기 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 95% 이상이 $2.0 \mu\text{m}^2$ 이하의 단면적을 갖고, 상기 입자가 $3.0 \mu\text{m}$ 이하의 최대 입자 크기를 갖는, 열가소성 조성물의 제조 방법.

명세서

배경기술

본 발명은 무기 충전제를 포함하는 폴리(아릴렌 에테르)/폴리아미드 조성물 및 상기 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

무기 충전제를 중합체 물질에 첨가하는 것은 증가된 강도와 같은 개선된 물성을 갖는 물질을 제공하는 것으로 공지되어 있다. 무기물 충전된 중합체 물질을 사출 성형을 비롯한 각종 기법에 의하여 제품으로 성형시킬 수 있다. 성형품을 도색하거나 또는 추가의 공정으로 처리하여 최종 제품을 생성할 수 있다. 기타의 사용은 추가의 비용 발생을 방지하기 위하여 추가의 처리 없이 성형품의 우수한 표면 외관을 필요로 하며, 그에 따라 성형품은 표면 결점 또는 기타의 결함이 없는 것이 바람직하다. 또한, 충전된 중합체 물질은 기계적 응력을 비롯한 통상의 환경 조건하에서 안정한 기계적 강도 및 내충격성을 지녀야만 한다.

내충격성 및 표면 외관의 조합을 갖는 조성물을 생성하고자 하는 여러 시도에도 불구하고, 개선된 충격 강도 및 표면 외관을 갖는 조성물뿐 아니라, 이러한 조성물의 제조 방법에 대한 수요가 여전히 존재하고 있다.

발명의 개요

본 발명은 조성물, 이의 제조 방법뿐 아니라, 이러한 조성물로부터 생성된 제품에 관한 것이다. 한 실시양태에서는, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리아미드, 카본 블랙 및 무기 충전제를 포함하며, 상기 폴리(아릴렌 에테르) 입자가 폴리아미드 매트릭스에 분산된 조성물에 관한 것이다. 상기 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 95% 이상은 단면적이 $2.5 \mu\text{m}^2$ 이하이고 및/또는 상기 입자는 최대 입자 크기가 $3.2 \mu\text{m}$ 이하이다.

또다른 실시양태에서, 열가소제의 제조 방법은 폴리(아릴렌 에테르)를 압출기의 공급 목부(feedthroat)에 첨가하는 단계 및, 폴리아미드, 제1의 마스터배취 및 제2의 마스터배취를 공급 목부의 하류에 위치하는 1 이상의 공급포트에서 첨가하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 제1의 마스터배취는 폴리아미드 및 카본 블랙을 포함하며, 제2의 마스터배취는 폴리아미드 및 무기 충전제를 포함한다.

발명의 상세한 설명

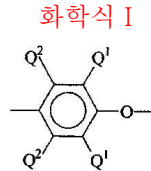
개선된 물성을 갖는 폴리(아릴렌 에테르) 분산 상, 폴리아미드 연속 상, 카본 블랙 및 무기 충전제를 포함하는 조성물은 카본 블랙 마스터배취 및 무기 충전제 마스터배취를 사용하여 생성될 수 있으며, 여기서 상기 마스터배취는 압출기 공급 목부의 하류 위치 또는 위치들에서 함께 또는 별도로 첨가된다. 또한, 폴리아미드의 적어도 일부는 공급 목부의 하류인 위치에서 첨가된다. 폴리아미드는 상기 마스터배취중 어느 하나에 의해, 상기 마스터배취 모두에 의해 또는 독립적으로 첨가될 수 있다. 펠릿화된 조성물을 성형 또는 압출 처리한 후, 폴리(아릴렌 에테르)는 폴리아미드 연속 상 또는 매트릭스를 통하여 분배되고, 폴리(아릴렌 에테르)의 입자 크기는 열가소성 조성물의 제조 방법과 관련이 있다.

한 양태에서, 충전된 중합체 물질의 총 중량을 기준으로 하여 1 중량부 이상의 카본 블랙을 포함하는 충전된 중합체 물질을 포함하는 성형 또는 압출된 제품은 카본 블랙을 포함하지 않는 유사한 조성물을 포함하는 성형품에 비하여 표면 외관이 개선되었다. 충전된 물질이 카본 블랙을 추가로 포함할 경우, 카본 블랙은 외부 윤활제로서 작용하며, 충전된 중합체 물질 용융물 및 저온 몰드면 사이의 마찰력을 감소시켜 스플레이(splay)의 양을 감소시켜 성형품의 표면 미감을 개선시킨다. 추

가로, 카본 블랙의 첨가는 카본 블랙을 별도의 성분으로서 첨가하는 경우가 아니라, 마스터배취로서 분산될 경우 결합율이 낮은 외관을 나타내어 더욱 효과적이다. 카본 블랙 마스터배취는 카본 블랙 및 폴리아미드 희석제를 포함한다. 또한, 조성물은 무기 충전제를 더 포함하며, 이는 첨가되어 마스터배취로서 폴리아미드에 분산될 경우 조성물의 강성도를 증가시킨다.

특정 이론으로 한정시키고자 하는 의도는 아니나, 카본 블랙 마스터배취 및 무기 충전제 마스터배취의 사용은 놀랍게도 최종 제품에서 폴리(아릴렌 에테르) 입자 크기에 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 비교적 작은 입자 크기 및 대략적으로 균일한 분포는 최종 제품에 개선된 충격 강도를 부여한다.

본 명세서에서 사용한 바와 같이, "폴리(아릴렌 에테르)"는 하기 화학식 I의 복수의 구조 단위를 포함한다:



상기 화학식에서, 각각의 구조 단위에서, 각각의 Q¹ 및 Q²는 독립적으로 수소, 할로젠, 1차 또는 2차 저급 알킬(즉, 1 내지 7 개의 탄소 원자를 포함하는 알킬), 페닐, 할로알킬, 아미노알킬, 알케닐알킬, 알키닐알킬, 히드로카르본옥시, 아릴 및 할로히드로카르본옥시이며, 여기서 2 이상의 탄소 원자는 할로젠 및 산소 원자를 분리한다. 특정의 실시양태에서, 각각의 Q¹은 독립적으로 알킬 또는 페닐, 예를 들면 C₁-C₄ 알킬이며, 각각의 Q²는 독립적으로 수소 또는 메틸이다. 폴리(아릴렌 에테르)는 통상적으로 히드록시 기에 대하여 오르토 위치에 위치하는 아미노알킬 함유 말단기(들)을 갖는 분자를 포함할 수 있다. 또한, 통상적으로 테트라메틸 디페닐퀴논 부산물이 존재하는 반응 혼합물로부터 얻은 테트라메틸 디페닐퀴논(TMDQ) 말단기가 종종 존재한다.

폴리(아릴렌 에테르)는 단독중합체; 공중합체; 그래프트 공중합체; 이오노머; 예를 들면 아릴렌 에테르 단위 및, 알케닐 방향족 화합물로부터 유도된 블록을 포함하는 블록 공중합체의 형태; 상기의 것 중 1 이상을 포함하는 조합의 형태가 될 수 있다. 폴리(아릴렌 에테르)의 예로는 임의로 2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위와 조합된 2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위를 포함하는 폴리페닐렌 에테르 등이 있다.

폴리(아릴렌 에테르)는 모노히드록시방향족 화합물(들), 예컨대 2,6-크실레놀 및/또는 2,3,6-트리메틸페놀의 산화성 커플링에 의하여 생성될 수 있다. 촉매계는 일반적으로 상기 커플링에 사용되며, 일반적으로 각종 기타의 물질, 예컨대 2차 아민, 3차 아민, 할로젠화물 또는 상기의 2 이상의 조합물과 조합되는, 중금속 화합물(들), 예컨대 구리, 망간 또는 코발트 화합물을 포함할 수 있다.

폴리(아릴렌 에테르)는 40°C에서의 단분산 폴리스티렌 표준물질, 스티렌 디비닐 벤젠 겔 및 클로로포름 1 ml당 1 mg 농도를 갖는 샘플을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정시 수평균 분자량이 3,000 내지 40,000 g/mol 및/또는 중량 평균 분자량이 약 5,000 내지 약 80,000 g/mol이 될 수 있다. 폴리(아릴렌 에테르)는 25°C에서 클로로포름중에서 측정시 고유 점도가 0.10 내지 0.60 dl/g, 특히 0.29 내지 0.48 dl/g이 될 수 있다. 높은 고유 점도 폴리(아릴렌 에테르) 및 낮은 고유 점도 폴리(아릴렌 에테르)의 조합을 사용할 수 있다. 2 개의 고유 점도를 사용할 경우, 정확한 비를 결정하는 것은 사용한 폴리(아릴렌 에테르)의 정확한 고유 점도 및 필요한 궁극적인 물성에 따라 좌우될 것이다.

조성물은 15 내지 65 중량% 함량의 폴리(아릴렌 에테르)를 포함한다. 이러한 범위내에서, 폴리(아릴렌 에테르)는 30 중량% 이상의 함량으로, 구체적으로는 35 중량% 이상의 함량으로 또는 더욱 구체적으로는 40 중량% 이상의 함량으로 존재할 수 있다. 또한, 상기 범위내에서는, 폴리(아릴렌 에테르)는 60 중량% 이하, 구체적으로는 55 중량% 이하, 보다 구체적으로는 50 중량% 이하의 함량으로 존재할 수 있다. 상기 중량%는 열가소성 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

나일론으로도 공지되어 있는 폴리아미드 수지는 아미드 기(-C(O)NH-)의 존재를 특징으로 하며, 미국 특허 제4,970,272 호에 기재되어 있다. 폴리아미드 수지의 예로는 나일론-6; 나일론-6,6; 나일론-4; 나일론-4,6; 나일론-12; 나일론-6,10; 나일론-6,9; 나일론-6,12; 무정형 폴리아미드 수지; 트리아민 함량이 0.5 중량% 이하인 나일론 6/6T 및 나일론 6,6/6T; 및 상기 폴리아미드의 2 이상의 조합물 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 한 실시양태에서, 폴리아미드 수지는 나일론 6

및 나일론 6,6을 포함한다. 한 실시양태에서, 폴리아미드 수지 또는 폴리아미드 수지의 조합물은 용점(T_m)이 171°C 이상이다. 폴리아미드가 초 강성 폴리아미드, 즉 고무-강화 폴리아미드를 포함할 경우, 조성물은 별도의 충격 개질제를 포함할 수 있거나 또는 그렇지 아닐 수 있다.

폴리아미드 수지는 미국 특허 제2,071,250호, 제2,071,251호, 제2,130,523호, 제2,130,948호, 제2,241,322호, 제2,312,966호 및 제2,512,606호에 기재된 것과 같은 다수의 공지된 공정에 의하여 얻을 수 있다. 폴리아미드 수지는 광범위한 공급처로부터 입수 가능하다.

폴리아미드 수지는 ISO 307에 의하여 96 중량% 황산중의 0.5 중량% 용액에서 측정시 고유 점도가 400 ml/g 이하인 것, 구체적으로 점도가 90 내지 350 ml/g인 것, 보다 구체적으로는 점도가 110 내지 240 ml/g인 것을 사용할 수 있다.

폴리아미드는 상대 점도가 6 이하, 구체적으로는 1.89 내지 5.43, 보다 구체적으로는 2.16 내지 3.93이 될 수 있다. 상대 점도는 96 중량% 황산중의 1 중량% 용액에서 DIN 53727에 의하여 측정한다.

한 실시양태에서, 폴리아미드 수지는 HCl을 사용한 적정에 의하여 측정시 아민 말단 기 농도가 폴리아미드 1 g당 35 μeq 이상인 폴리아미드를 포함한다. 이러한 범위내에서, 아민 말단 기 농도는 40 $\mu\text{eq/g}$ 이상, 구체적으로는 45 $\mu\text{eq/g}$ 이상이 될 수 있다. 아민 말단 기 함량은 임의로 가열하면서 폴리아미드를 적절한 용매에 용해시켜 측정될 수 있다. 폴리아미드 용액은 적절한 지시 방법을 사용하여 0.01 N 염산(HCl) 용액으로 적정한다. 아민 말단 기의 함량은 샘플에 첨가한 HCl 용액의 부피, 공시험에 사용한 HCl의 부피, HCl 용액의 몰 농도 및 폴리아미드 샘플의 중량을 기준으로 하여 계산한다.

상기 조성물은 30 내지 85 중량%의 함량으로 폴리아미드를 포함한다. 상기의 범위내에서, 폴리아미드는 33 중량% 이상의 함량으로, 구체적으로는 38 중량% 이상의 함량으로, 더욱 구체적으로는 40 중량% 이상의 함량으로 존재할 수 있다. 또한, 상기 범위내에서, 폴리아미드는 60 중량% 이하의 함량으로, 구체적으로는 55 중량% 이하의 함량으로, 더욱 구체적으로는 50 중량% 이하의 함량으로 존재할 수 있다. 중량%는 열가소성 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

용어 "상용화제"를 본 명세서에 사용할 경우, 이는 폴리(아릴렌 에테르), 폴리아미드 수지 또는 둘다와 상호작용하는 다가작용성 화합물을 지칭한다. 이러한 상호작용은 화학적(예, 그라프팅) 및/또는 물리적(예, 분산된 상의 표면 특징에 영향을 미침)이 될 수 있다. 상기의 경우에서, 생성된 상용화된 폴리(아릴렌 에테르)/폴리아미드 조성물은 특히 개선된 충격 강도, 몰드 니트 라인 강도 및/또는 연신에 의하여 입증된 바와 같이 개선된 상용성을 나타내는 것으로 보인다. 본 명세서에서 사용한 바와 같이, 용어 "상용화된 폴리(아릴렌 에테르)" 또는 "상용화된 폴리(아릴렌 에테르)/폴리아미드 블렌드"라는 것은 전술한 제제를 사용하여 물리적 및/또는 화학적으로 상용화시킨 조성물뿐 아니라, 미국 특허 제3,379,792호에 개시된 바와 같이, 상기 제제를 사용하지 않고 물리적 상용성을 갖는 조성물을 지칭한다.

사용 가능한 각종 상용화제의 예로는 액체 디엔 중합체, 에폭시 화합물, 산화된 폴리올레핀 왁스, 퀴논, 오르가노실란 화합물, 다가작용성 화합물, 작용화된 폴리(아릴렌 에테르) 및 상기 중 1 이상을 포함하는 조합 등이 있다. 상용화제는 미국 특허 제5,132,365 및 6,593,411호뿐 아니라, 미국 특허 출원 제2003/0166762호에 추가로 설명되어 있다.

한 실시양태에서, 상기 상용화제는 다가작용성 화합물을 포함한다. 상용화제로서 사용할 수 있는 다가작용성 화합물에는 3 가지의 유형이 있다. 제1의 유형의 다가작용성 화합물은 분자내에서 (a) 탄소-탄소 이중 결합 또는 탄소-탄소 삼중 결합 및 (b) 1 이상의 카르복실산, 무수물, 아마이드, 에스테르, 이미드, 아미노, 에폭시, 오르토에스테르 또는 히드록시 기 모두를 갖는 것이다. 상기 다가작용성 화합물의 예로는 말레산; 말레산 무수물; 푸마르산; 글리시딜 아크릴레이트, 이타콘산; 아코니트산; 말레이미드; 말레산 히드라지드; 디아민 및 말레산 무수물, 말레산, 푸마르산 등으로부터 생성된 반응 생성물; 디클로로말레산 무수물; 말레산 아마이드; 불포화 디카르복실산(예, 아크릴산, 부텐산, 메타크릴산, t-에틸아크릴산, 펜텐산); 데센산, 운데센산, 도데센산, 리놀레산 등); 상기 불포화 카르복실산의 에스테르, 산 아마이드 또는 무수물; 불포화 알콜(예, 알킬 알콜, 크로틸 알콜, 메틸 비닐 카비놀, 4-펜텐-1-올, 1,4-헥사디엔-3-올, 3-부텐-1,4-디올, 2,5-디메틸-3-헥센-2,5-디올 및, 화학식 $C_nH_{2n-5}OH$, $C_nH_{2n-7}OH$ 및 $C_nH_{2n-9}OH$ 의 알콜(여기서 n은 30 이하의 양의 정수임); 상기 불포화 알콜의 -OH 기(들)를 NH_2 기로 대체하여 생성된 불포화 아민; 작용화된 디엔 중합체 및 공중합체; 및 상기 것 중 1 이상의 조합물 등이 있다. 한 실시양태에서, 상용화제는 말레산 무수물 및/또는 푸마르산을 포함한다.

제2의 유형의 다가작용성 상용화제는 (a) 화학식 (OR)[여기서 R은 수소 또는 알킬, 아릴, 아실 또는 카보닐 디옥시 기임]으로 나타낸 기 및 (b) 각각 카르복실산, 산 할로겐화물, 무수물, 산 할로겐화물 무수물, 에스테르, 오르토에스테르, 아마이드, 이미드, 아미노 및 이의 각종 염으로부터 선택된 동일하거나 또는 상이할 수 있는 2 이상의 기 모두를 갖는 것을 특징으로

로 한다. 상용화제의 상기 군의 통상의 예로는 화학식 $(R^I O)_m R(COOR^{II})_n (CONR^{III}R^{IV})_s$ 로 나타낸 지방족 폴리카르복실산, 산 에스테르 및 산 아미드이며, 여기서 R은 2 내지 20 개, 구체적으로는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 지방족 탄화수소이며, R^I 은 수소 또는, 1 내지 10 개, 구체적으로는 1 내지 6 개, 더욱 구체적으로는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴, 아실, 또는 카보닐 디옥시 기이고; 각각의 R^{II} 은 독립적으로 수소 또는, 1 내지 20 개, 구체적으로는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 아릴 기이며; 각각의 R^{III} 및 R^{IV} 은 독립적으로 수소 또는, 1 내지 10 개, 구체적으로는 1 내지 6 개, 더욱 구체적으로는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 아릴 기이며; m은 1이며, $(n + s)$ 는 2 이상, 구체적으로는 2 또는 3이고, n 및 s는 각각 0 이상이며, (OR^I) 은 카르보닐 기에 대하여 알파 또는 베타이며, 2 이상의 카르보닐 기는 2 내지 6 개의 탄소 원자에 의하여 분리된다. 각각의 치환체가 6 개 미만인 탄소 원자를 가질 경우, R^I , R^{II} , R^{III} 및 R^{IV} 는 아릴이 될 수 없는 것이 명백하다.

폴리카르복실산의 적절한 예로는 구연산, 말산, 아가르산; 이의 각종 시판 형태, 예컨대 무수 및 수화된 산, 상기의 것 중 1 이상을 포함하는 조합물 등이 있다. 한 실시양태에서, 상용화제는 구연산을 포함한다. 본 발명에서 유용한 에스테르의 예로는 아세틸 구연산염, 모노- 및/또는 디스테아릴 구연산염 등이 있다. 본 발명에서 유용한 아미드의 적절한 예로는 N,N'-디에틸 구연산 아미드; N-페닐 구연산 아미드; N-도데실 구연산 아미드; N,N'-디도데실 구연산 아미드; 및 N-도데실 말산 등이 있다. 유도체의 예로는 아민 및 알칼리 및 알칼리 금속 염을 비롯한 염 등이 있다. 적절한 염의 예로는 말산칼슘, 구연산칼슘, 말산칼륨 및 구연산칼륨 등이 있다.

제3의 유형의 다가작용성 상용화제는 (a) 산 할로겐화물 기 및 (b) 1 이상의 카르복실산, 무수물, 에스테르, 에폭시, 오르토 에스테르, 또는 아미드 기 모두를 분자중에 갖는 것을 특징으로 한다. 이러한 군에서의 상용화제의 예로는 트리멜리트산 무수물 산 염화물, 클로로포르밀 숙신산 무수물, 클로로 포르밀 숙신산, 클로로포르밀 글루타르산 무수물, 클로로포르밀 글루타르산, 클로로아세틸 숙신산 무수물, 클로로아세틸숙신산, 트리멜리트산 염화물 및 클로로아세틸 글루타르산 등이 있다. 한 실시양태에서, 상용화제는 트리멜리트산 무수물 산 염화물을 포함한다.

상기 상용화제는 용융 블렌드에 직접 첨가할 수 있거나 또는 개별적으로 또는 조합하여 폴리(아릴렌 에테르) 및 폴리아미드 중 어느 하나뿐 아니라, 조성물의 제조에 사용되는 기타의 수지 물질과 예비반응할 수 있다. 다수의 상기 상용화제, 특히 다가작용성 화합물을 사용하면, 상용화제의 적어도 일부가 적절한 용매의 용액 또는 용융물중에서 폴리(아릴렌 에테르)의 전부 또는 일부와 예비반응할 경우 상용성이 훨씬 더 크게 개선된다는 것을 발견하였다. 이와 같은 예비반응은 상용화제가 중합체와 반응하도록 야기하여 폴리(아릴렌 에테르)를 작용화시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 예를 들면, 폴리(아릴렌 에테르)는 말레산 무수물과 예비반응하여 무수물 작용화된 폴리페닐렌 에테르를 형성할 수 있으며, 이는 비-작용화된 폴리페닐렌 에테르에 비하여 폴리아미드와의 상용성이 개선되었다.

상용화제를 조성물의 제조에 사용하는 경우, 사용한 함량은 선택한 특성의 상용화제 및, 이를 첨가하는 특성의 중합체계에 따라 달라진다.

조성물은 카본 블랙을 추가로 포함한다. 적절한 카본 블랙은 평균 입자 크기가 100 nm 미만, 구체적으로는 75 nm 미만, 보다 구체적으로는 50 nm 미만, 더욱 구체적으로는 약 40 nm 미만인 것이다. 또한, 카본 블랙은 표면적이 약 20 m²/g 초과, 보다 구체적으로는 약 40 m²/g 초과이다. 카본 블랙은 표면적이 175 m²/g 이하, 보다 구체적으로는 165 m²/g 이하, 더욱 구체적으로는 155 m²/g 이하이다. 적절한 카본 블랙은 전기 전도성이 최소이거나 또는 전혀 없는 전도성 카본 블랙과는 상이하다. 시판중인 카본 블랙은 상표명 BLACK PEARLSTM의 건식 처리된 펠릿, 상표명 ELFTEXTM, REGALTM 및 CSXTM의 습식 처리된 펠릿 및 MONARCHTM, ELFTEXTM, REGALTM 및 MOGULTM의 플러피 형태를 비롯한 다수의 각종 형태로 그리고 다양한 상표명으로 시판되며, 이들은 모두 캐벗 코퍼레이션(Cabot Corporation)으로부터 입수 가능하다. 입자 크기가 20 내지 50 nm이고, 표면적이 35 내지 138 m²/g인 카본 블랙이 입수 가능하다. 특히 적절한 카본 블랙의 비제한적인 예로는 캐벗 코퍼레이션으로부터 펠릿 처리된 형태로 입수 가능한 VULCANTM 9A32이다. 한 실시양태에서, 카본 블랙 이외에, 전도성 카본 블랙을 사용할 수 있다. 카본 블랙(들)은 처리 또는 미처리될 수 있다.

카본 블랙은 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.001 내지 약 5.0 중량%의 함량으로 조성물내에 존재한다. 이러한 범위내에서, 약 5.0 중량% 이하, 구체적으로는 약 3.5 중량% 이하, 보다 구체적으로는 약 1.5 중량% 이하의 카본 블랙의 함량을 사용할 수 있다. 또한, 상기 범위내에서 카본 블랙의 함량은 약 0.005 중량% 이상, 구체적으로는 약 0.01 중량% 이상, 보다 구체적으로는 약 0.015 중량% 이상이다.

임의의 특성의 이론으로 한정하고자 하는 의도는 아니나, 카본 블랙은 무기 충전제 함유 중합체 용융물 및 저온 몰드면 사이의 마찰력을 감소시키는 외부 윤활제로서 작용하여 스피레이의 함량을 감소시켜 성형품의 표면 미감을 개선시키는 것으로 밝혀졌다.

조성물은 1 이상의 무기 충전제 및 임의로 비-무기 충전제, 예컨대 비-무기 저-중형비 충전제, 비-무기 섬유상 충전제 및 중합체 충전제를 더 포함한다. 무기 충전제의 비제한적인 예로는 실리카 분말, 예컨대 용융 실리카, 결정질 실리카, 천연 실리카 샌드 및 각종 실란 코팅된 실리카; 질화붕소 분말 및 규산붕소 분말; 알루미늄 및 산화마그네슘(또는 마그네시아); 표면 처리된 규회석을 비롯한 규회석; 황산칼슘(예를 들면 이의 이수화물 또는 삼수화물로서); 종종 98+ % CaCO₃ 및 나머지는 기타의 무기물, 예컨대 탄산마그네슘, 산화철 및 알루미늄실리케이트를 포함하는 분쇄된 미립자 형태인, 백악, 석회석, 대리석 및 합성, 침강 탄산칼슘을 비롯한 탄산칼슘; 표면 처리된 탄산칼슘; 섬유상, 모듈, 침상형 및 라멜라 탈크(talc)를 비롯한 탈크; 경질, 연질, 하소된 카올린 및, 분산 및 상용성을 촉진시키기 위하여 당업계에서 공지된 각종 코팅을 포함하는 카올린을 비롯한 카올린; 금속화 운모 및, 배합된 블렌드에 우수한 물성을 부여하기 위한 아미노실란 또는 아크릴로일실란 코팅으로 표면 처리된 운모를 비롯한 운모; 장식 및 하석 섬강암; 규산염 구체; 연진; 세노스피어; 필라이트(fillite); 실란화 및 금속화 알루미늄실리케이트를 비롯한 알루미늄실리케이트(armospheres); 석영; 석영암; 진주암; 트리폴리암; 규조토; 탄화규소; 폴리브덴 설피드; 아연 설피드; 규산알루미늄(멀라이트); 합성 규산칼슘; 규산지르코늄; 티탄산바륨; 바륨 페라이트; 황산바륨 및 중정석; 미립상 또는 섬유상 알루미늄, 정동, 아연, 구리 및 니켈; 박편 충전제 및 보강물, 예컨대 유리 박편, 박편 탄화규소, 이봉화알루미늄, 알루미늄 박편 및 강철 박편; 가공 미네랄 섬유, 예컨대 규산알루미늄, 산화알루미늄, 산화마그네슘 및 황산칼슘 헤미수화물중 1 이상을 포함하는 블렌드로부터 유도된 것; 직물 유리 섬유, 예컨대 E, A, C, ECR, R, S, D 및 NE 유리를 비롯한 유리 섬유; 및 기상 성장 탄소 섬유 등이 있으며, 이들은 예를 들면 미국 특허 제 4,565,684호 및 제5,024,818호(Tibbetts et al.), 제4,572,813호(Arakawa), 제4,663,230호 및 제5,165,909호(Tennent), 제4,816,289호(Komatsu et al.), 제4,876,078호(Arakawa et al.), 제5,589,152호(Tennent et al.) 및 제 5,591,382호(Nahass et al.) 등에 기재된 바와 같은 평균 직경이 약 3.5 내지 약 500 nm인 것 등이 있다.

무기 충전제의 예로는 평균 입자 크기가 5 mm 이하이고, 중형비가 3 이상인 무기 충전제 등이 있다. 이와 같은 무기 충전제의 예로는 탈크, 고령석, 운모(예, 견운모, 백운모 및 금운모), 녹니석, 몬모릴로나이트, 스멕타이트 및 할로이사이트 등이 있다.

무기 충전제는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 5 내지 약 50 중량%의 함량으로 조성물에 존재한다. 상기 범위내에서, 약 45 중량% 이하, 보다 구체적으로는 약 40 중량% 이하, 더욱 구체적으로는 약 35 중량% 이하의 무기 충전제 함량을 사용할 수 있다. 또한, 상기 범위내에서, 약 10 중량% 이상, 보다 구체적으로는 약 15 중량% 이상, 더욱 구체적으로는 약 20 중량% 이상의 무기 충전제 함량을 사용할 수 있다. 비-무기 충전제는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 95 내지 약 50 중량%의 함량으로 사용될 수 있다.

비-무기 충전제의 비제한적인 예로는 천연 섬유; 폴리에스테르 섬유, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유, 폴리비닐 알콜 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유, 폴리벤즈이미다졸 섬유, 폴리이미드 섬유, 폴리페닐렌 설피드 섬유, 폴리에테르 에테르 케톤 섬유 등을 비롯한 합성 보강 섬유 등이 있다.

마스터배치는 일반적으로 담체, 통상적으로 혼합 공정, 예컨대 배합/압출 공정을 사용하여 형성된 펠릿화 또는 비이드 형태의 입자의 분산물을 지칭한다. 담체는 일반적으로 열가소성 수지이지만, 마스터배치를 사용하게 되는 최종 수지내에서 상용성을 갖는 왁스 또는 유사 담체가 될 수 있다. 마스터블렌드는 일반적으로 분말 담체중의 입자의 분산물을 지칭한다. 이러한 마스터블렌드는 통상적으로 표준의 혼합 장치(예, 블렌더, 혼합기 등)를 사용하여 입자와 담체를 기계적 혼합하여 얻는다. 담체의 예로는 폴리아미드 등이 있으나, 이에 한정되지는 않으며, 이의 예로는 나일론 6,6, 나일론 6, 이의 블렌드 등이 있다. 예시의 카본 블랙 마스터배치는 클라리언트 코퍼레이션(Clariant corporaion)으로부터 R07911로서 입수 가능한 Cabot 카본 블랙의 분산물 20%와 DuPont 프라임 나일론 80%를 포함한다. 예시의 무기 충전제 마스터배치는 탈크와 나일론 6을 포함한다.

상기 조성물은 실온에서 탄성체인 천연 및 합성 중합체 물질을 포함하는 충격 개질제를 더 포함할 수 있다. 충격 개질제는 통상적으로 스티렌 블록인 1 또는 2 개의 알케닐 방향족 블록 A(알케닐 방향족 반복 단위를 갖는 블록) 및 통상적으로 이소프렌 또는 부타디엔 블록인 고무 블록 B를 갖는 알케닐 방향족 반복 단위를 포함하는 블록 공중합체, 예를 들면, A-B 디블록 공중합체 및 A-B-A 트리블록 공중합체가 될 수 있다. 부타디엔 블록은 부분적으로 또는 완전 수소화될 수 있다. 이들 디블록 및 트리블록 공중합체의 혼합물뿐 아니라, 비-수소화 공중합체, 부분 수소화 공중합체, 완전 수소화 공중합체, 상기의 것 중 2 이상이 조합물도 사용할 수 있다.

A-B 및 A-B-A 공중합체의 예로는 폴리스티렌-폴리부타디엔, 폴리스티렌-폴리(에틸렌-프로필렌), 폴리스티렌-폴리이소프렌, 폴리(α -메틸스티렌)-폴리부타디엔, 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌(SBS), 폴리스티렌-폴리(에틸렌-프로필렌)-폴리스티렌, 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌 및 폴리(α -메틸스티렌)-폴리부타디엔-폴리(α -메틸스티렌), 폴리스티렌-폴리(에틸렌-프로필렌-스티렌)-폴리스티렌 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 또한, 전술한 블록 공중합체의 혼합물도 유용하다. 상기 A-B 및 A-B-A 블록 공중합체는 상표명 SOLPRENE의 필립스 피트폴름, 상표명 KRATON의 크라톤 폴리머즈, 상표명 VECTOR의 텍스코, 상표명 TUFTEC의 아사히 가사이, 상표명 FINAPRENE 및 FINACLEAR의 토탈 피트로케미칼즈 및 상표명 SEPTON의 쿠라레이를 비롯한 다수의 공급원로부터 입수 가능하다.

한 실시양태에서, 충격 개질제는 폴리스티렌-폴리(에틸렌-부틸렌)-폴리스티렌, 폴리스티렌-폴리(에틸렌-프로필렌) 또는 상기의 조합물을 포함한다.

또다른 유형의 충격 개질제는 알케닐 방향족 반복 단위를 본질적으로 포함하지 않으며, 카르복실산, 무수물, 에폭시, 옥사졸린 및 오르토에스테르로 구성된 군에서 선택된 1 이상의 잔기를 포함한다. 본질적으로 포함하지 않는다는 것은 알케닐 방향족 단위가 블록 공중합체의 총 중량을 기준으로 하여 5 중량% 미만, 구체적으로는 3 중량% 미만, 더욱 구체적으로는 2 중량% 미만의 함량으로 존재하는 것으로 정의한다. 충격 개질제가 카르복실산 잔기를 포함할 경우, 카르복실산 잔기를 금속 이온, 에컨대 아연 또는 나트륨과 같은 이온으로 중화시킬 수 있다. 이는 알킬렌-알킬(메트)아크릴레이트 공중합체가 될 수 있으며, 상기 알킬렌 기는 2 내지 6 개의 탄소 원자를 가질 수 있으며, 알킬(메트)아크릴레이트의 알킬 기는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 이러한 유형의 중합체는 올레핀, 예를 들면 에틸렌 및 프로필렌을 각종(메트)아크릴레이트 단량체 및/또는 각종 말레(산)계 단량체로 공중합시켜 생성될 수 있다. 용어(메트)아크릴레이트라는 것은 아크릴레이트뿐 아니라, 해당 메타크릴레이트 유사체를 지칭한다. 용어(메트)아크릴레이트 단량체에는 전술한 반응성 잔기 중 1 이상을 포함하는 각종(메트)아크릴레이트 단량체뿐 아니라, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체도 포함된다.

한 실시양태에서, 공중합체는 알킬렌 성분으로서 에틸렌, 프로필렌 또는, 에틸렌과 프로필렌의 혼합물; 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트 또는 프로필 아크릴레이트뿐 아니라, 알킬(메트)아크릴레이트 단량체 성분의 경우 해당 알킬(메틸)아크릴레이트와, 추가의 반응성 잔기(즉, 카르복실산, 무수물, 에폭시)를 제공하는 단량체로서 아크릴산, 말레산 무수물, 글리시딜 메타크릴레이트 또는 이의 조합물로부터 유도된다.

제1의 충격 개질제의 예로는 듀폰(DuPont)으로부터 입수 가능한 ELVALOY PTW, SURLYN 및 FUSABOND을 비롯한 다수의 공급처로부터 입수 가능하다.

전술한 충격 개질제는 단독으로 사용될 수 있거나 또는 조합하여 사용될 수 있다.

조성물은 충격 개질제 또는 충격 개질제들의 조합물을 1 내지 15 중량%의 함량으로 포함할 수 있다. 이러한 범위내에서, 충격 개질제는 1.5 중량% 이상의 함량으로, 보다 구체적으로는 2 중량% 이상의 함량으로, 더욱 구체적으로는 4 중량% 이상의 함량으로 존재할 수 있다. 또한, 상기 범위내에서, 충격 개질제는 13 중량% 이하의 함량으로, 보다 구체적으로는 12 중량% 이하의 함량으로, 더욱 구체적으로는 10 중량% 이하의 함량으로 존재할 수 있다. 중량%는 열가소성 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

또한, 열가소성 조성물은 기타의 첨가제, 에컨대 유동 조절제, 완충제, 열 안정화제, 광 안정화제, 산화방지제, 갈변방지제, 안료, 염료 등을 포함할 수 있다. 본 발명의 개시에서, 적절한 첨가제 및 이의 함량의 결정은 당업자의 재량으로 이루어질 수 있는 것에 유의한다.

한 실시양태에서는, 폴리(아릴렌 에테르), 임의의 충격 개질제 및 상용화제를 포함하는 프리믹스를 생성한다. 그후, 프리믹스를 이축 스크류 압출기의 목부에 공급한다. 또한, 폴리(아릴렌 에테르), 임의의 충격 개질제 및 상용화제는 프리믹스를 형성하기 위하여 블렌딩하지 않고 공급 목부로 첨가할 수 있다.

카본 블랙 마스터배취, 탈크 마스터배취 및 폴리아미드를 압출기에 단독으로 또는 2 이상의 조합으로, 공급 목부의 하류에 위치한 1 이상의 공급포트를 통하여 공급한다. 또다른 실시양태에서, 카본 블랙 마스터배취, 탈크 마스터배취 및 폴리아미드는 하류 공급포트로 첨가하기 이전에 블렌딩시켜 프리믹스를 형성할 수 있다. 압출물을 물 배취내에서 급랭시키고, 절단하여 펠릿을 형성하거나 또는, 적절한 형태로 직접 성형 또는 압출시킨다. 그리하여 생성된 펠릿을 압출물로 절단할 경우 길이는 0.65 cm 이하가 될 수 있다.

공정에서 별도의 압출기를 사용하면서, 각종 성분의 첨가를 돕기 위하여 이의 길이 방향을 따라 다수의 공급 포트를 갖는 단일의 압출기에서의 제조는 이러한 공정을 단순화시킨다. 종종, 조성물중의 휘발성 불순물을 제거하기 위하여 압출기내의 1 이상의 환기 포트를 통하여 용융물에 진공을 가하는 것이 이롭다. 조성물의 제조는 통상적으로 밀접한 블렌드의 형성을 위한 조건하에서 성분을 블렌드하여 실시된다.

놀랍게도, 폴리(아릴렌 에테르), 상용화제 및 기타의 첨가제를 압출기의 공급 목부에 첨가 및, 카본 블랙 마스터배취, 탈크 마스터배취 및 폴리아미드를 압출기의 하류 공급포트에 첨가하는 것은 조성물의 연속 폴리아미드 상에 분산된 상태로 폴리(아릴렌 에테르) 상에서 작고 비교적 균일한 입자 크기를 생성하는 효과를 갖는 것으로 밝혀졌다. 한 실시양태에서, 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 95% 이상, 구체적으로는 97% 이상, 더욱 구체적으로는 99% 이상은 단면적이 $2.5 \mu\text{m}^2$ 이하이다. 한 실시양태에서, 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 95% 이상, 구체적으로는 97% 이상, 보다 구체적으로는 99% 이상은 단면적이 $2.0 \mu\text{m}^2$ 이하이다. 또다른 실시양태에서, 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 95% 이상, 구체적으로는 97% 이상, 보다 구체적으로는 99% 이상은 단면적이 $1.5 \mu\text{m}^2$ 이하이다. 또한, 최대 단면적은 $4.5 \mu\text{m}^2$ 이하, 구체적으로는 $4.0 \mu\text{m}^2$ 이하, 보다 구체적으로는 $3.5 \mu\text{m}^2$ 이하가 될 수 있다.

한 실시양태에서, 폴리(아릴렌 에테르) 입자는 최대 입자 크기가 $3.2 \mu\text{m}$ 이하, 구체적으로는 $3.0 \mu\text{m}$ 이하, 보다 구체적으로는 $2.8 \mu\text{m}$ 이하이다. 한 실시양태에서, 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 95% 이상, 구체적으로는 97% 이상, 보다 구체적으로는 99% 이상은 입자 크기가 $1.8 \mu\text{m}$ 이하이다. 또다른 실시양태에서, 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 95% 이상, 보다 구체적으로는 97% 이상, 보다 구체적으로는 99% 이상은 입자 크기가 $1.6 \mu\text{m}$ 이하이다. 한 실시양태에서, 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 95% 이상, 구체적으로는 97% 이상, 보다 구체적으로는 99% 이상은 입자 크기가 $1.4 \mu\text{m}$ 이하이다. 본 명세서에서 입자 크기는 단면에서의 입자의 직선 치수 중에서 가장 긴 것으로 정의한다.

특정의 단면적 미만의 면적 및 최대 입자 크기를 갖는 입자의 함량에 관한 측정은 하기에서 설명하는 바와 같이 100 이상의 입자의 측정치에 기초한다.

또한, 본 명세서에서 개시된 바와 같이 폴리(아릴렌 에테르)의 분산된 영역은, 분산된 상의 실질적인 상호연결 없이 연속 매트릭스내에서 평활하고 불연속인 경계를 형성하는 실질적으로 규칙적인 형상을 갖는다는 것을 당업자는 숙지할 것이다. 추가로, 한 실시양태에서, 분산된 영역은 열가소성 조성물의 압출 방향과 일치하는 장축을 가질 수 있다는 것을 당업자는 숙지할 것이다. 이와 같은 흐름 방향에 직교하는 실시양태의 압출된 제품의 단면은 형상이 실질적으로 원형인 것으로 나타날 수 있으며, 압출된 제품의 흐름 방향을 따라 취한 단면은 연장된 것으로 보일 수 있다.

입자 면적은 주사 전자 현미경에 의하여 측정될 수 있다. 조성물을 305°C 의 용융 온도와 120°C 의 몰드 온도에서 ASTM 인장 바아에 사출 성형시킨다. 샘플을 몰드에서 조성물 흐름 방향에 직교하는, 사출 게이트와 바아의 단부 사이에서 바아의 중간점 주위에서 절단한다. 23번 매스 면도날을 사용하여 샘플의 절단 단부를 피라미드 형상으로 성형하고, 여기서 샘플의 코어를 노출시키기 위하여 충분한 물질을 제거한다. 그후, 성형된 샘플을 Leica-Reichert Ultra-cut S 마이크로톰 칩에 장착하고, Microstar Ultra Cut 다이아몬드 나이프를 사용하여 실온에서 절단하여 화상 형성을 위한 평평한 마이크로톰 처리한 표면을 생성하였다.

폴리(아릴렌 에테르)는 저극성 유기 용매, 예컨대 톨루엔중에서 가용성이어서 연속 상과 분산된 상 사이의 더 큰 콘트라스트를 제공하기 위하여 불용성 샘플 매트릭스로부터 추출될 수 있다. 그후, 샘플을 겹자를 사용하여 15 초간 4 온스의 톨루엔 병에 넣어 Branson 모델 2200 초음파 세정기에서 초음파 처리하여 폴리(아릴렌 에테르)를 제거하였다. 샘플을 톨루엔으로부터 제거하고, 저-미립자 공기의 흐름하에 건조시켜 마이크로톰 처리된 표면으로부터 임의의 잔류 톨루엔을 증발시켰다. 알루미늄 SEM 스테브에 샘플을 장착하는 것은 자동 점착 접착제 탭을 사용하여 실시하고, 샘플의 기부 및 측면은 전도성 탄소 접착제로 도색 처리하였다. 장착시킨 샘플을 50 초간 Pelco 모델 3 스퍼터 코팅기 91000를 사용하여 금으로 스퍼터 코팅하여 SEM 콘트라스트 및 하전 손실을 위한 충분한 양의 표면 금을 제공하였다. 샘플을 15 kV의 Amray 18301 주사 전자 현미경에 넣고, Semi-caps 디지털 수집 소프트웨어를 사용하여 300 배, 500배, 1,000 배, 2,000 배 및 5,000 배의 배율에서 화상을 수집하였다. 비교를 위하여, 모든 SEM 화상에 대한 단일 배율을 사용하였다. 본 발명에서 측정된 입자의 크기 범위에 대한 특정의 유용한 배율은 2,000 배의 배율이다.

도면의 수집한 SEM 화상을 살펴보면, 가장 어두운 부위 또는 하향경사(예를 들면, 도 1의 "A", 도 2의 "B" 및 도 3의 "C")는 폴리(페닐렌 에테르) 입자의 추출후 잔존하는 공극에 해당하며, 이는 폴리(아릴렌 에테르) 입자 크기에 따른다. 화상을 축적 바아를 참조하여 보정하고, 폴리(아릴렌 에테르) 입자는 콘트라스트를 강조하여 더욱 뚜렷하게 구별된다. 그후, 입자 크기 분포를 적절한 화상 분석 소프트웨어, 예컨대 Clemex Vision PE로 분석하여 입자 면적 및 입자 크기를 결정한다.

전술한 열가소성 조성물은 통상의 열가소성 공정, 예컨대 필름 및 시이트 압출, 사출 성형, 기계 보조 사출 성형, 압출 성형, 압축 성형 및 취입 성형을 이용하여 제품으로 전환시킬 수 있다. 필름 및 시이트 압출 공정의 예로는 용융 주조, 취입 필름 압출 및 캘린더링 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 공압출 및 적층 공정을 사용하여 복합 다층 필름 또는 시이트를 형성할 수 있다. 코팅의 단층 또는 다층은 추가의 성질, 예컨대, 내굽힘성, 자외선 내성, 미적 호소력 등을 부여하기 위하여 단층 또는 다층 기재에 추가로 적용할 수 있다. 코팅은 표준의 적용 기법, 예컨대 롤링, 분무, 침지, 브러쉬 처리 또는 유동 코팅에 의하여 적용할 수 있다. 또는, 본 발명의 필름 및 시이트를 기재, 벨트 또는 롤에 적절한 용매중의 조성물의 용액 또는 현탁액을 주조한 후, 용매를 제거하여 생성시킬 수 있다.

배향 필름은 취입 필름 압출에 의하여 또는, 통상의 연신 기법을 사용하여 열 변형 온도 부근에서 주조 또는 캘린더링 필름을 연신시켜 생성될 수 있다. 예를 들면, 방사상 연신 팬터그래프를 다축 동시 연신에 사용할 수 있으며, x-y 방향 연신 팬터그래프는 평면 x-y 방향에서 동시 또는 순차적 연신에 사용할 수 있다. 또한, 순차적 단축 연신 구역을 갖는 장치, 예컨대 기계 방향으로의 연신을 위한 차동 속도 롤의 구역 및 횡방향으로의 연신을 위한 텐터 프레임 구역이 구비된 기기를 사용하여 단축 및 이축 연신을 실시할 수 있다.

조성물은 제1의 시이트 및 제2의 시이트를 포함하는 다중벽 시이트로 전환시킬 수 있으며, 상기 제1의 시이트는 제1의 면 및 제2의 면을 갖고, 열가소성 중합체를 포함하며, 제1의 시이트의 제1의 면은 복수의 리브의 제1의 면에 배치되고, 상기 제2의 시이트는 제1의 면 및 제2의 면을 갖고, 열가소성 중합체를 포함하며, 상기 제2의 시이트의 제1의 면은 복수의 리브의 제2의 면에 배치되며, 복수의 리브의 제1의 면은 상기 복수의 리브의 제2의 면에 대향한다.

전술한 필름 및 시이트는 열성형, 진공 성형, 가압 성형, 사출 성형 및 압축 성형을 비롯한 성형 및 주형 공정에 의하여 성형품으로 추가로 열가소성 처리될 수 있다. 또한, 다층 성형품은 하기에서 설명하는 바와 같이 열가소성 수지를 단층 또는 다층 필름 또는 시이트에 사출 성형하여 형성될 수 있다:

1. 예를 들면 스크린 프린팅 또는 전사 염료를 사용하여 표면에 임의로 1 이상의 색을 갖는 단층 또는 다층 열가소성 기재를 제공한다.
2. 상기 기재를 몰드 구조로, 예를 들면 성형 및 기재를 3차원 형상으로 다듬어 합치시키고, 기재의 3차원 형상에 합치되는 면을 갖는 몰드로 기재를 맞춘다.
3. 열가소성 수지를 기재 뒤의 몰드 공동으로 사출시켜 (i) 3차원 생성물을 영구 접합시킨 1-피스를 생성하거나 또는 (ii) 인쇄된 기재로부터 패턴 또는 미적 효과를 사출 수지로 전사시키고, 인쇄된 기재를 제거하여 성형된 수지에 미적 효과를 부여한다.

또한, 당업자는 열 경화, 텍스처링, 엠보싱, 코로나 처리, 화염 처리, 플라즈마 처리 및 진공 증착을 비롯한(이에 한정되지는 않음) 통상의 경화 및 표면 개질 공정이 상기 제품에 추가로 적용되어 제품에 표면 외관을 변경시키고, 추가의 작용성을 부여할 수 있다는 것을 숙지할 것이다.

따라서, 또다른 실시양태는 상기 조성물로부터 생성된 제품, 시이트 및 필름에 관한 것이다.

하기의 비제한적인 실시에는 본 명세서에서 설명한 각종 실시양태를 추가로 예시한다.

실시예

조성물

하기 표 1에 제시된 성분 및 비율은 하기의 실시예 각각에서 제조한 조성물에 사용한다.

[표 1]

성분 번호	물질	중량%
성분 1*	폴리(페닐렌 에테르)	23.26%
성분 2 ⁴	SEBS(충격 개질제)	5.82%
성분 3	광유	0.97%
성분 4	구연산	0.68%
성분 5	열 안정화제	0.29%
성분 6	33% KI 수용액	0.15%
성분 7	CuI	0.01%
성분 8 ¹	나일론 6,6	17.47%
성분 9 ²	CB-나일론 MB	9.69%
성분 10 ³	탈크-나일론 MB	41.68%

* 실시예에서 사용한 폴리(아릴렌 에테르)는 폴리(페닐렌 에테르) 또는 PPE임

¹ 나일론 6,6은 로디아(Rhodia) 나일론 6,6임

² CB-나일론 MB는 클라리언트가 공급하는 바와 같은 20% 카본 블랙(캐벗)/80% 나일론 66(듀폰 프라임 나일론) 마스터배취임

³ 탈크-나일론 MB는 클라리언트가 공급하는 바와 같은 45% 탈크/55% 나일론 66(로디아) 및 나일론 6(로디아) 마스터배취임

⁴ SEBS는 크라톤 폴리머즈가 Kraton G 1651로 공급하는 폴리스티렌-폴리(에틸렌-부텐)-폴리스티렌 블록 공중합체임

공정 조건

모든 실시예는 350 rpm의 스크류 속도에서, 1 시간당 22.7 kg의 공급 속도 및 290°C의 최대 온도에서 작동하는 30 mm의 Werner & Pfleider 이축 스크류 압출기를 사용하여 용융 혼합으로 제조하였다. 압출기에 대한 온도 및 배럴의 배치에 대한 추가의 정보 및 공정 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[표 2]

온도 프로파일	배럴	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	다이
	온도(°C)	260	280	280	290	290	290	290	290	290	290	290
rpm: 350												
속도: 22.7 kg/h												

비교예 1

성분 1 내지 10을 30 mm Werner & Pfleider 이축 스크류 압출기의 공급 목부에서 첨가하고, 표 2에 기재된 조건에 의하여 용융 혼합하였다. 생성된 열가소성 조성물을 압출시키고, 이를 약 ¼" 길이의 펠릿으로 절단하고, 상기 펠릿을 사출 성형에 의하여 바아로 성형하고, 노치 Izod 충격 강도에 대하여 테스트하였다.

비교예 2

성분 1 내지 9를 30 mm Werner & Pfleider 이축 스크류 압출기의 공급 목부에서 첨가하였다. 성분 10(탈크 마스터배취)을 압출기의 하류 공급포트에 첨가하고, 전체를 표 2에 기재된 조건에 의하여 용융 혼합하였다. 생성된 열가소성 조성물을 압출시키고, 이를 약 ¼" 길이의 펠릿으로 절단하고, 상기 펠릿을 사출 성형에 의하여 바아로 성형하고, 노치 Izod 충격 강도에 대하여 테스트하였다.

실시예 1

성분 1 내지 7을 30 mm Werner & Pfleider 이축 스크류 압출기의 공급 목부에서 첨가하였다. 성분 8(폴리아미드), 성분 9(카본 블랙 마스터배취) 및 성분 10(탈크 마스터배취)을 압출기의 하류 공급포트에 첨가하고, 전체를 표 2에 기재된 조건에 의하여 용융 혼합하였다. 생성된 열가소성 조성물을 압출시키고, 이를 약 1/4" 길이의 펠릿으로 절단하고, 상기 펠릿을 사출 성형에 의하여 바아로 성형하고, 노치 Izod 충격 강도에 대하여 테스트하였다.

모든 테스트 샘플은 ISO 시험체이며, Van Dorn 85T 프레스로 성형시켰다. 용융 온도: 298℃ 및 몰드 온도: 88℃. 성형 이전에 상기 물질을 4 시간 동안 230°F의 온도에서 건조시켰다. 노치 Izod 충격 강도는 23℃ 및 -30℃에서 ASTM D256에 의하여 평가하였다. Dynatup 테스트는 Dynatup 8250을 사용하여 23℃ 및 -30℃에서 ASTM D3763에 의하여 실시하고, 결과를 주울(J) 단위로 제시하였다. 인장 항복 강도(TYS)는 MTS 5/G를 사용하여 ISO 527에 의하여 측정하였다. 인장 연신(TE)은 ISO 527에 의하여 측정하였다. Vicat B120 측정은 ISO 306 표준물질을 사용하여 측정하였다. 용융물 부피 비율은 5 kg의 하중하에 300℃에서 실시하는 용융물 부피 비율 테스트 ISO 1133을 사용하여 측정하였다. 폴리페닐렌 에테르 입자 크기의 평가는 사출 성형 Izod 바아의 단면으로부터 툴루엔을 사용하여 폴리페닐렌 에테르를 추출하여 실시하였다. 생성된 공극에 의하여 정의되는 바와 같은 PPE 입자 크기는 소프트웨어(Clemex Vision)를 사용하여 도 1 내지 도 3의 SEM 화상(비교를 위하여 각각 2,000 배의 배율로)에서의 PPE/PA 조성물의 공동을 계수 및 계산하여 측정한다.

하기 표 3에는 비교예 1 및 2 그리고 실시예 1에 의하여 각종 공급물을 사용하고, 표 1의 성분 및 비율을 사용하여 생성된 19% 탈크 충전된 PPE/PA 조성물의 물성 및 흐름 특성을 요약하였다. Vicat B120 측정에 대한 값은 ℃ 단위로 기재하였다. Izod(노치 및 비노치) 테스트에 대한 값은 kJ/m² 단위로 기재하였다. Dynatup 값은 J 단위로 기재하였다. 인장 항복 강도(TYS)는 MPa 단위로 기재하였다. 인장 연신(TE)은 % 단위로 기재하였다. 용융물 부피 비율은 cm³/10 분 단위로 기재하였다.

[표 3]

	Vicat B120	Izod 비노치 23℃	Izod 노치 23℃	Izod 노치 -30℃	23℃에 서의 Dynatup	-30℃에 서의 Dynatup	TYS	TE	약 280℃/5 kg 에서의 MVR
비교예 1	199	41	2.1	2.1	2.0	1.8	58	4	17.2
비교예 2	198	56	3.8	3.5	4.5	3.3	58	7	16.3
실시예 1	204	66	5.0	4.6	12.6	6.1	61	10	12.4

실시예 1의 물성은 거의 모든 카테고리에서 비교예 1 및 2의 물성에 비하여 개선된 것으로 나타났다. 비교예 1 및 2 모두에 비하여 실시예 1의 23℃ 및 -30℃ 모두에서의 노치 Izod 테스트에서의 증가는 폴리아미드, 카본 블랙 마스터배취 및 탈크 마스터배취를 폴리(아릴렌 에테르)의 하류에 첨가하는 압출기를 사용하여 조성물의 인장 강도에서의 놀라운 증가를 예시한다.

하기 표 4는 비교예 1 및 2 그리고 실시예 1에 의한 각종 공급물에 의하여 생성된 전술한 19% 탈크 충전된 PPE/PA 조성물의 최대 폴리(아릴렌 에테르) 입자 크기를 요약한다. 마찬가지로, 표 5는 비교예 2 그리고 실시예 1에서 형성된 전술한 조성물에 대한 최대 단면적을 요약한다. 표 4 및 표 5로부터의 데이터의 모든 설정에서, 각각의 유동성 측정에 의하여 입자 크기에서의 유의적인 감소는 비교예 1 및 2에 비하여 실시예 1에서 나타난다.

[표 4]

	PPE 입자 크기(μm)
	최대치
비교예 1	12.0
비교예 2	3.4
실시예 1	2.1

[표 5]

	PPE 입자 면적(μm^2)
	최대치
비교예 1	---
비교예 2	9.1
실시에 1	3.5

* 비교예 1에서 형상의 높은 불규칙성 및 PPE 입자의 크기의 커다란 편차로 인하여, 최대 단면적을 이 샘플에서는 정량화 할 수 없었음

도면을 살펴보면, 도 1은 모든 성분만을 압출기의 공급 목부에 공급하여 생성된 제1의 비교예에서의 분산된 폴리(아릴렌 에테르) 상의 2,000 배 배율에서의 주사 전자 현미경사진(SEM) 화상을 도시한다. 이러한 경우에서 폴리페닐렌 에테르의 추출후 남은 공극(도 1의 "A"는 공극의 예를 나타냄)은 형상이 불규칙적이며, PPE 분산된 상의 최대 입자 크기는 표 4로부터의 데이터에서 알 수 있는 바와 같이 12 μm 를 나타낸다. 최대 단면적은 이러한 비교예에서는 얻을 수 없다(상기에서는 * 참조).

도 2는 압출기의 공급 목부에 탈크 마스터배치를 제외한 모든 성분을 공급하고, 탈크 마스터배치는 하류 공급포트에 공급하여 생성된 비교예 2에서의 분산된 폴리(아릴렌 에테르) 상의 2,000 배 배율에서의 주사 전자 현미경사진(SEM) 화상을 도시한다. 이러한 비교예의 경우 폴리(아릴렌 에테르)의 추출로부터 생성된 공극(도 2의 "B"는 공극의 예를 나타냄)서 측정된 최대 폴리(아릴렌 에테르) 입자 크기는 표 4로부터의 데이터에서 알 수 있는 바와 같이 3.4 μm 를 나타내며, 최대 단면적은 표 5로부터의 데이터에서 알 수 있는 바와 같이 9.1 μm^2 이다. 입자 크기는 적어도 도 1에 비하여 실질적으로 감소되었으며, 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 비교예 1의 조성물은 23°C 노치 Izod 충격 강도가 2.1 kJ/m²이고, 비교예 2의 조성물은 3.8 kJ/m²이어서 더 높다.

도 3은 폴리아미드, 탈크 마스터배치 및 카본 블랙 마스터배치를 압출기의 하류 공급포트에 공급하고, 나머지 성분은 압출기의 공급 목부에 공급하여 생성된 실시예 1의 분산된 폴리(페닐렌 에테르) 상의 2,000 배 배율에서의 주사 전자 현미경사진(SEM) 화상을 도시한다. 실시예 1에서 측정된 최대 입자 크기는 표 4의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이 2.1 μm 로서 비교예들보다 더욱 감소되었으며, 표 5의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 입자의 최대 단면적은 3.5 μm^2 이다. 표 3의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 비교예 1의 조성물은 23°C 노치 Izod 충격 강도가 2.1 kJ/m²이고, 실시예 1의 조성물은 5 kJ/m²이어서 더 높다.

도 4는 비교예 2의 입자 크기 분포를 나타내며, 도 5는 실시예 1의 입자 크기 분포를 나타낸다. 데이터에서 알 수 있는 바와 같이, 97.6% 초과 입자가 1.2 μm 미만의 크기를 갖는 실시예 1보다, 88.3% 초과 입자가 1.2 μm 미만의 입자 크기를 갖는 비교예 1이 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 전체 분포가 더 넓다.

유사하게, 도 6은 비교예 2의 입자 단면적 분포를 나타내며, 도 7은 실시예 1의 입자 단면적 분포를 나타낸다. 데이터에서 알 수 있는 바와 같이, 99.1%의 입자가 1.5 μm^2 미만의 단면적을 갖는 실시예 1보다, 92.2% 초과 입자가 1.5 μm^2 미만의 단면적을 갖는 비교예 1이 폴리(아릴렌 에테르) 입자의 전체 단면적 분포가 더 넓다.

본 발명은 각종 실시양태를 참조하여 설명하였으나, 당업자라면, 각종의 변형예가 본 발명의 범위로부터 벗어남이 없이 이의 구성을 대체할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 또한, 다수의 수정예는 본 발명의 필수적인 범위로부터 벗어남이 없이 본 발명의 교시 내용에 특정의 상황 또는 물질을 변경시킬 수 있다. 그러므로, 본 발명은 본 발명을 실시하기 위하여 최선의 방식으로 개시된 특정의 실시양태로 한정되지 않으며, 본 발명은 첨부한 청구의 범위에 포함되는 모든 실시양태를 포함시키고자 한다. 인용한 모든 특허 문헌은 본 명세서에서 참고로 인용하고자 한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 제1의 비교예에서의 분산된 폴리(아릴렌 에테르) 상의 주사 전자 현미경사진(SEM) 화상을 도시한다.

도 2는 제2의 비교예에서의 분산된 폴리(아릴렌 에테르) 상의 주사 전자 현미경사진(SEM) 화상을 도시한다.

도 3은 제1의 실시예에서의 분산된 폴리(아릴렌 에테르) 상의 주사 전자 현미경사진(SEM) 화상을 도시한다.

도 4는 비교예에서의 분산된 폴리(아릴렌 에테르) 상의 입자 크기 분포를 도시한다.

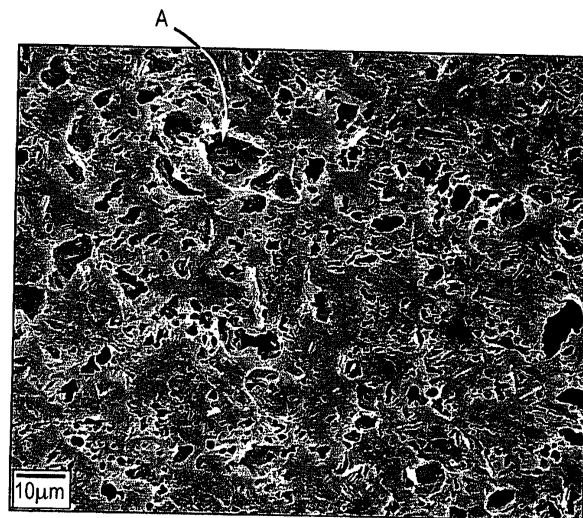
도 5는 제1의 실시예에서의 분산된 폴리(아릴렌 에테르) 상의 입자 크기 분포를 도시한다.

도 6은 비교예에서의 분산된 폴리(아릴렌 에테르) 상의 단면적 분포를 도시한다.

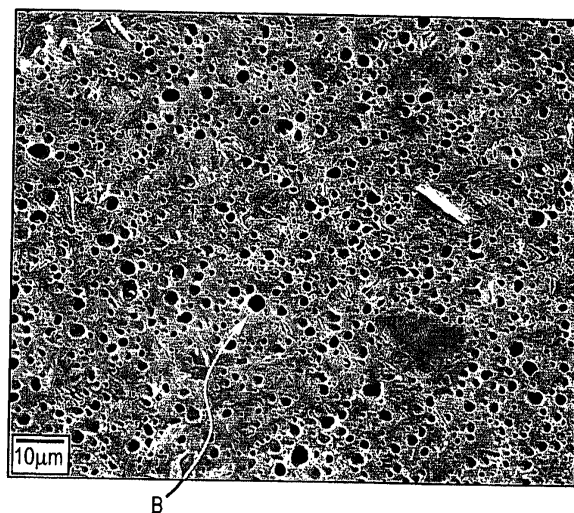
도 7은 제1의 실시예에서의 분산된 폴리(아릴렌 에테르) 상의 단면적 분포를 도시한다.

도면

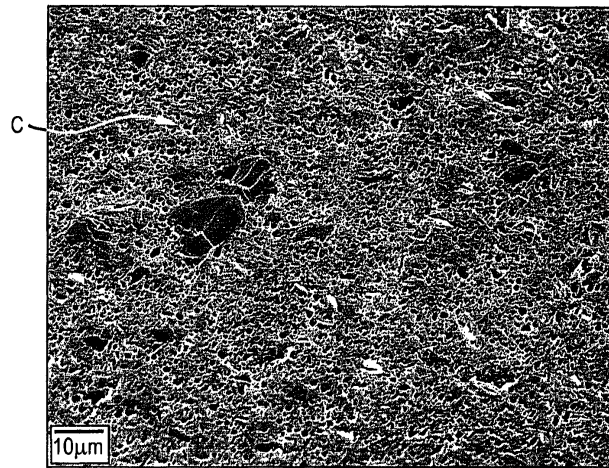
도면1



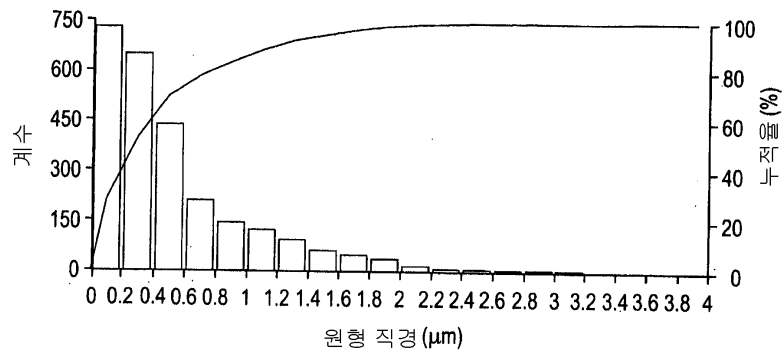
도면2



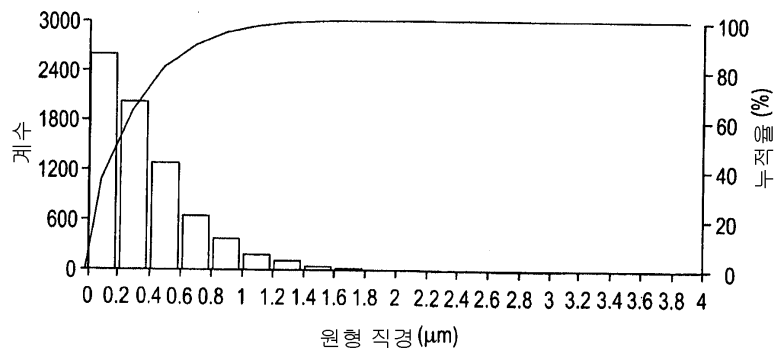
도면3



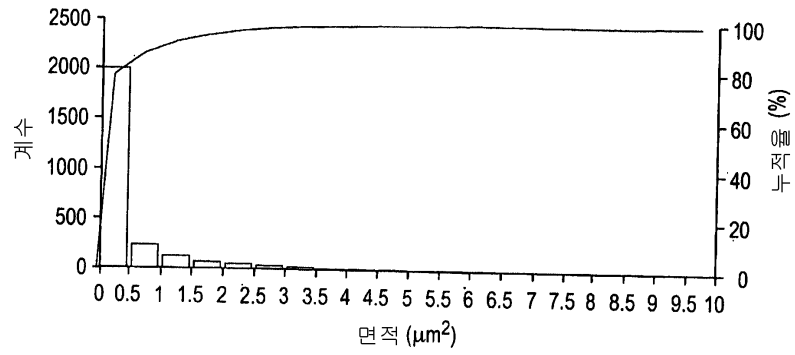
도면4



도면5



도면6



도면7

