

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶		(45) 공고일자	1999년09월01일
C08K 5/15		(11) 등록번호	10-0218035
C08L 67/02		(24) 등록일자	1999년06월08일
(21) 출원번호	10-1993-0700816	(65) 공개번호	특 1993-0702439
(22) 출원일자	1993년03월 18일	(43) 공개일자	1993년09월09일
번역문제출일자	1993년03월 18일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP 95/03054	(87) 국제공개번호	WO 96/05193
(86) 국제출원일자	1995년07월29일	(87) 국제공개일자	1996년02월22일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 대한민국		
(30) 우선권주장	732,222 1991년07월 18일 미국(US)		
(73) 특허권자	제너럴 일렉트릭 캠페니 제이 엘. 차스킨 미합중국 뉴욕 셰넬데디 윈 리버 로우드제너럴 일렉트릭 캠페니 버나드 스나이더 미합중국 뉴욕 셰넬데디 윈 리버 로우드제너럴 일렉트릭 캠페니 아더 엠. 킹 미합중국 뉴욕 셰넬데디 윈 리버 로우드		
(72) 발명자	린다 하몬 넬슨 미합중국 인디애나 47712 에반스빌 드렉셀 드라이브 720 에일린 바바라 월쉬 미합중국 인디애나 47712 에반스 빌멜스 드라이브 601		
(74) 대리인	김영, 김창세, 장성구		

심사관 : 백영란

(54) 에폭시 화합물을 사용한 무기 충전된 폴리에스테르의 안정화

요약

본 발명은 선형 폴리에스테르 수지, 에폭시 화합물, 무기 충전제 및 촉매를 포함하는 신규 폴리에스테르 조성물을 제공하는 것이다. 상기 신규 폴리에스테르 조성물은 탁월한 가수분해 안정성 및 세라믹과 같은 품질을 갖는다.

명세서

[발명의 명칭]

에폭시 화합물을 사용한 무기 충전된 폴리에스테르의 안정화

[관련 특허출원에 대한 설명]

본원은 촉매와 함께 에폭시 화합물을 사용하는 폴리에스테르의 안정화라는 발명의 명칭으로 자 출원된 미합중국 특허 출원 제 호 (대리인 참고번호 336-2281(8CT-5313))에 관련된 것이다.

본 발명은 또한 1990년 10월 15일자로 출원된 미합중국 특허출원 제 07/597,849호 ; 1990년 10월 15일자로 출원된 제 07/597,712호 ; 1990년 10월 15일자로 출원된 제 07/595,710호 ; 1990년 10월 15일자로 출원된 제 07/597,703호 ; 1989년 10월 20일자로 출원된 제 07/424,888호 ; 및 1989년 10월 20일자로 출원된 제 07/424,543호와 관련된 것이다.

[발명의 분야]

본 발명은 폴리에스테르 조성물에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 개선된 가수분해 안정성 및 용융 점도 안정성을 가진 폴리에스테르 조성물에 관한 것이다. 가장 특히, 본 발명은 에폭시 화합물로 안정화시킨 무기 충전된 선형 폴리에스테르 수지에 관한 것이다.

[발명의 배경]

폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 또는 PET 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 또는 PBT와 같은 선형 폴리에스테르들은 사출성형과 같은 성형 방법에 의해 성형품 제조에 널리 사용된다. 화학약품 안정성, 내용매성 및 기체에 대한 저투과성을 비롯한 대부분의 이들의 특성은 이들을 취입 성형, 프로필 압출 및 열성형과 같은 성형 조작에 적합하게 한다. 그러한 조작에 있어서의 하나의 문제점은 폴리에스테르의 비교적 낮은 용융 점도인데, 이 때문에 성형된 제품이 성형 직후 냉각되기 전에 형태를 적합하게 유지하지 못 한다. 또 다른 문제점은 폴리에스테르의 가수분해 안정성 부족이다.

최근 들어, 그러한 폴리에스테르의 용융점도 및 용융 강도를 증대시킬 뿐만 아니라 폴리에스테르의 가수분해 안정성을 향상시키기 위한 다양한 방법들이 개발되었다.

코다마(Kodama)등의 미합중국 특허 제 4,141,882호에는 80몰%이상의 에틸렌 테레프탈레이트 단위를 포함하는 폴리에스테르와, (1)(A) 이소시아누르산 구조의 에폭시 화합물 및 (B) 상기 에폭시 화합물(A)와 반응할 수 있는 하나 이상의 유기 화합물, 또는 (2)상기 에폭시 화합물(A)와 상기 유기 화합물(B)의 용융 반응 생성물을 블렌딩 함으로써 고 용융점도를 가진 폴리에스테르 조성물을 수득하는 방법이 기술되어 있다.

블라쉬크(Blaschke)등의 영국 특허 제 2,098,231호에는 트리글리시딜 이소시아누레이트(TGIC) 또는 비스옥사졸린으로 안정화시킨 폴리테트라메틸렌 테레프탈레이트로부터 성형된 성형체가 기술되어 있다.

요시하라(Yoshihara)의 미합중국 특허 제4,795,771호에는 저온에서 결정화를나타내고 높은 열변형 온도 및 우수한 치수 안정성을 갖는 폴리에스테르가 기술되어 있다. 기술된 폴리에스테르 조성물은 80%가 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)인 폴리에스테르, 폴리알킬렌 글리콜의 카복실산 에스테르, 폴리옥시알킬렌을 갖는 에폭시 화합물 및 활석과 같은 무기 충전제로 이루어져 있다.

로우링스(Rawlins)의 미합중국 특허 제4,533,679호에는 폴리에스테르수지, 2개이상의 에폭사이드 작용기를 가진 폴리에폭시 및 보강제로 이루어진 강화 폴리에스테르가 기술되어 있다.

보만(Borman)등의 미합중국 특허 제 4,020,122호에는 선형 고분자량 폴리에스테르의 용융탄성도 또는 점도를 증대 시키는 방법이 기술되어 있다. 특허권자들은 폴리에스테르에 분자당 2개이상의 에폭사이드기를 가진 유기 폴리에폭사이드를 가하는 것을 제시하고 있다.

코버(Korver)의 미합중국 특허 제 4,071,504호에는 저 카복실함량의 폴리에스테르 섬유가 기술되어 있다. 이 섬유는 폴리에스테르와 촉매, 예를 들면 알칼리금속염을 용융 압출시키고 일작용성 에폭사이드를 거기에 가하여 반응시킴으로써 제조된다. 브라운(Brown) 등의 미합중국 특허 제 4,904,746호에는 개선된 용융점도 특성을 가진 분지형 폴리에스테르의 제조방법이 개시되어 있다. 이 개선된 방법은 (A) 트리글리시딜 이소시아누레이트와 (B) 에스테르기 및 자유 카복실기를 가진 선형 중합체를 반응시킴으로써 반응 농축물을 형성시키는 것을 포함한다. 이 반응 농축물은 이어서 (C) 자유 카복실기를 가진 선형 폴리에스테르와 용융 블렌딩된다.

맥크랙켄(McCracken) 등의 미합중국 특허 제 4,933,429호에는 고 용융점도의 분지형 폴리에스테르의 제조방법이 기술되어 있다. 기술된 분지형 폴리에스테르는 (A) 상당량의 자유 카복실기를 가진 폴리에스테르, (B) 바람직하게는 3개 이상의 에폭시 작용기를 가진 폴리에폭시 화합물, 및 (C) 지방족 카복실산의 염 및 일급 알킬아민중에서 선택된 촉매들을 반응시킴으로써 제조된다.

코메타니(Kometani)등의 미합중국 특허 제 4,246,378호에는 또한, 개선된 용융 안정성을 가진 폴리에스테르가 기술되어 있다.

특허권자들은 폴리에스테르 100중량부, 에폭시 화합물 0.1내지 40중량부 및 유기 술폰산염 및 유기 황산염 0.001 내지 10중량부를 포함하는 조성물을 제조하는 것을 개시하고 있다.

보만등의 미합중국 특허 제3,886,104호에는 폴리에스테르 수지에, 2개 이상의 에폭사이드 작용기를 가진 내부 다작용성 에폭사이드를 포함하는 안정제를 가함으로써 고분자량 폴리에스테르 수지를 안정화하는 것이 개시되어 있다. 유용하다고 기술된 에폭사이드 함유 안정제는 에폭시화된 폴리불포화 트리글리세리드이다.

1990년 3월 17일자로 출원된 미합중국 특허출원 제 07/526,579호에는 향상된 용융 점도를 가진 분지형 폴리에스테르가 기술되어 있다. 이 특허원은 TGIC 분지제로 분지된 폴리에스테르 수지에 무기 보강제를 가하는 것을 기술하고 있다.

그러나, 상술한 폴리에스테르 조성물은 세라믹과 같은 느낌을 갖거나 보강제를 사용하지 않는 고밀도 열가소성 수지에 대한 것이 아니다.

놀랍게도, 본 발명자들은 선형 폴리에스테르, 하나 이상의 에폭사이드 화합물 및 무기 충전제를 포함하는 조성물이 탁월한 가수분해 안정성 및 세라믹과 같은 느낌 둘다를 갖는 조성물을 제공함을 발견하였다.

[발명의 개요]

본 발명에 따르면, (a) 폴리에스테르 수지 ; (b) 모노 - 또는 폴리에폭시 화합물 ; 및 (c) 무기 충전제를 포함하는 열가소성 수지 조성물이 제공된다. 바람직하게, 본 발명의 조성물은 추가로 (d) 촉매 화합물 및/또는 (e) 장래된 페놀 산화방지제를 포함한다.

폴리에스테르 성분(a)는 바람직하게는 폴리(1,4-부틸렌테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-시클로헥산 디메탄올 테레프탈레이트) 및 이들의 블렌드로 이루어진 군중에서 선택되며, 총 조성물 중량의 약 15내지 약 80%범위의 양으로 존재한다.

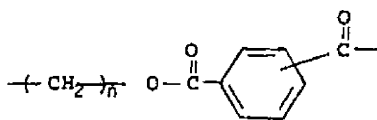
바람직한 에폭시 화합물(b)는 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥실카복실레이트 또는 단일 에폭시기함유 화합물이다. 바람직한 무기 충전제(c)는 황산 바륨이다. 바람직한 촉매 화합물(d)는 지방족 카복실산의 염이다.

본 발명에 따르면 또한, 본 발명의 폴리에스테르 조성물로부터 제조된 성형품이 제공된다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 성분(a)는 선형 폴리에스테르 수지를 포함한다. 본 발명에 사용되는 폴리에스테르는 일반적으로 탄소수 2내지 약 10의 지방족 또는 지환족 디올, 또는 그의 혼합물 및 적어도 하나의 방향족 디카복실산으로부터 유도된다. 바람직한 폴리에스테르는 지방족 디올 및 방향족 디카복실산으로부터 유도되며, 하기 일반식의 반복단위를 갖는다 :

화학식 1



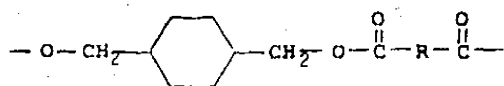
상기식에서, n은 2내지 6의 정수이다.

가장 바람직한 폴리에스테르는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 테레프탈레이트) 및 이들의 혼합물이다.

또한 코폴리에스테르를 형성하기 위해 지방족 산 및/또는 지방족 폴리올로부터 유도된 단위를 소량, 예를 들어 0.5내지 약 5중량%로 갖는 상기 폴리에스테르들도 본 발명의 범위로 간주된다. 상기 지방족 폴리올에는 폴리(에틸렌 글리콜)과 같은 글리콜이 있다. 상기 모든 폴리에스테르들은 예를 들어 미합중국 특허 제 2,465,319호 및 제 3,047,539호의 개시내용에 따라 제조할 수 있다.

지환족 디올 및 방향족 디카복실산으로부터 유도된 폴리에스테르는 예를 들어, 하기 일반식의 반복단위를 갖는 폴리에스테르를 제조하기 위해서 예를 들어 1,4-사이클로헥산디메탄올의 시스-또는 트랜스 이성체(또는 이들의 혼합물)와 방향족 디카복실산을 축합시킴으로써 제조된다 :

화학식 2

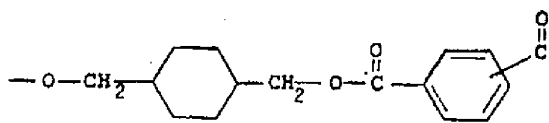


상기식에서, 사이클로헥산 고리는 그의 시스 - 및 트랜스-이성체중에서 선택되고, R은 탄소수 6내지 20의 아릴 라디칼을 나타내며, 방향족 디카복실산으로부터 유도된 탈카복실화된 잔기이다.

탈카복실화된 잔기 R로 나타내는 방향족 디카복실산의 예로는 이소프탈산 또는 테레프탈산, 1,2-디-(p-카복시페닐)에탄, 4,4'-디카복시디페닐 에테르 등과 이들의 혼합물들이 있다. 상기 산들은 모두 적어도 하나의 방향족 핵을 함유한다. 융합된 고리를 갖는 산, 예를 들어 1,4-또는 1,5-나프탈렌디카복실산도 존재할 수 있다. 바람직한 디카복실산은 테레프탈산, 또는 테레프탈산과 이소프탈산의 혼합물이다.

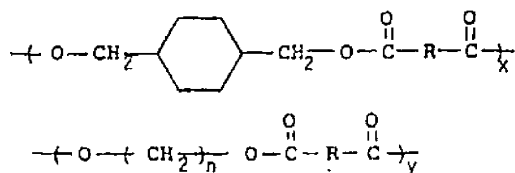
또다른 바람직한 폴리에스테르는 1,4-사이클로헥산디메탄올의 시스-또는 트랜스-이성체(또는 이들의 혼합물)를 이소프탈산과 테레프탈산의 혼합물과 반응시킴으로써 유도할 수도 있다. 이러한 폴리에스테르는 하기 일반식의 반복단위를 갖는다 :

화학식 3



또다른 바람직한 폴리에스테르는 사이클로헥산디메탄올, 알킬렌 글리콜 및 방향족 디카복실산으로부터 유도된 코폴리에스테르이다. 상기 코폴리에스테르는 하기 일반식의 단위들을 갖는 코폴리에스테르를 제조하기 위해서, 예를 들면 1,4-사이클로헥산디메탄올의 시스-또는 트랜스-이성체(또는 이들의 혼합물) 및 알킬렌 글리콜을 방향족 디카복실산과 축합시킴으로써 제조한다 :

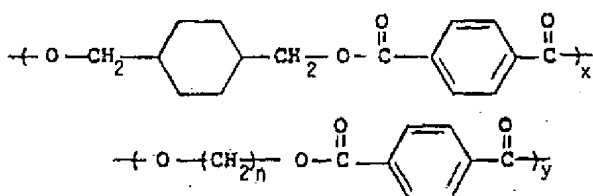
화학식 4



상기식에서, 사이클로헥산 고리는 그의 시스-및 트랜스-이성체중에서 선택되고, R은 상기 정의한 바와 같고, n은 2내지 6의 정수이고, x단위는 약 10내지 약 90 중량%로 포함되고, y단위는 약 90내지 약 10중량%로 포함된다.

바람직한 코폴리에스테르는 1,4-사이클로헥산디메탄올의 시스-또는 트랜스-이성체(또는 이들의 혼합물) 및 에틸렌 글리콜을 테레프탈산과 1 : 2 : 3의 몰비로 반응시켜 유도할 수 있다. 상기 코폴리에스테르는 하기 일반식의 반복 단위들을 갖는다 :

화학식 5



상기식에서, x 및 y는 상기 정의한 바와 같다. 또한, 단량체의 최소한 일부가 폴리(옥시에틸렌) 또는 폴리(옥시부틸렌)과 같은 연질 세그먼트 라디칼을 포함하는 중합체도 포함된다. 그러한 중합체는, 폴리에틸렌 글리콜, 카프로락톤 또는 디카복실산 함유 폴리옥시알킬렌 세그먼트와 같은 화합물을 중합반응에 도입함으로써 제조할 수도 있으며, 전형적으로 탄성체성이다. 이 유형의 예시적인 폴리에스테르는 듀폰트(Dupont) 및 제네럴 일렉트릭(General Electric)에서 각각 HYTREL 및 LOMOD라는 상표명으로 시판하고 있다.

본원에 개시된 폴리에스테르는 상업적으로 입수하거나 또는 당해분야에 잘 공지된 방법, 예를 들어 미합중국 특허 제 2,901,466호에 열거된 방법으로 제조할 수 있다.

본원에 사용된 폴리에스테르는 23내지 30°C에서 60 : 40의 페놀/테트라클로로에탄 혼합물 또는 유사용매로 측정시, 약 0.4내지 약 2.0dl/g의 고유점도를 갖는다.

폴리에스테르 수지 성분의 양은 광범위하게 변화시킬 수 있다. 바람직하게, 상기 폴리에스테르 수지 성분은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 약 15내지 약 80중량% 범위의 양으로 존재한다. 보다 바람직하게, 상기 폴리에스테르 수지 성분은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 약 30내지 약 70중량% 범위의 양으로 존재한다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)와 폴리(1,4-부틸렌 테레프탈레이트)의 블렌드를 사용하는 경우, 상기 폴리에스테르 수지 성분은 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)와 폴리(1,4-부틸렌 테레프탈레이트)의 합 100 중량부를 기준으로 약 1내지 약 99중량부의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 약 99내지 약 1중량부의 폴리(1,4-부틸렌 테레프탈레이트)를 포함할 것이다. 그러나, 다른 폴리에스테르 블렌드도 또한 본 발명의 범위내에 드는 것으로 간주된다.

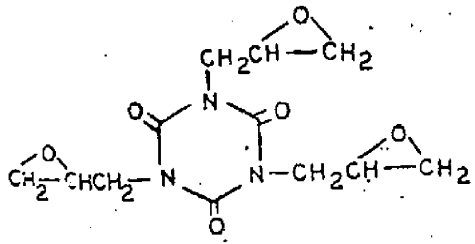
성분(b)는 하나이상의 에폭시 화합물이다. 상기 에폭시 화합물은 일-, 이- 또는 삼- 및 다-작용성 에폭사이드 화합물을 포함할 수 있다. 일- 및 이-작용성 에폭사이드 화합물이 가장 바람직하다. 바람직하게는, 상기 화합물은 탄소, 수소 및 산소만을 함유할 수 있다. 상기 화합물은 바람직하게는 폴리에스테르 수지와 블렌딩을 용이하게 하기 위해 약 1000이하의 분자량을 가질 것이다. 많은 유형의 에폭시 화합물이 당해 분야에 공지되어 있으며, 이들 모두 본 발명에 사용될 수 있다. 이들에는 비스페놀디글리시딜 에테르, 에폭시 노볼락, 아민 및 아마이드의 글리시딜 부가물, 카복실산의 글리시딜 부가물, 불포화 에폭사이드의 중합체 및 디엔 또는 폴리엔의 에폭시화에 의해 제조된 화합물이 포함된다. 바람직한 폴리에폭시 화합물은 보통 하나의 비-에폭시 환형 잔기를 함유하는 폴리(0- 또는 N-에폭시알킬-치환된)환형 아마이드, 아마이드 및 이미네이트이지만, 결합되거나 융합된 잔기를 가진 화합물도 포함한다.

가장 바람직하게 에폭시 화합물(b)는 에폭시알킬기가 산소 또는 질소 원자에 직접 결합된 화합물이다. 그러나, 2-카보글리시딜옥시에틸 화합물과 같이 삼입구조의 화합물도 또한 사용될 수 있다. 분자당 하나 이상의 에폭시기를 갖는 것이 필수적이다.

성분(b)내에 존재할 수 있는 환형 핵의 예로는 트리아진, 바비투레이트, 히단토인, 우라실, 파이로멜리틱

디아미드, 피페라지딘디온 및 파라바네이트환계가 있다. 전술한 바와 같이, 에폭시-함유작용기들은 산소 또는 질소원자상에 치환체로서 존재할 수 있으며, 질소원자가 주로 바람직하다. 가장 적합한 화합물은 트리글리시딜시아누레이드 및 트리글리시딜 이소시아누레이드(TGIC)를 비롯한 트리아진 유도체이다. TGIC가 구입이 용이하므로 특히 바람직하다. TGIC는 하기 구조를 갖는다.

화학식 6



바람직한 이작용성 에폭시 화합물은 시클로헥산 고리상에 하나이상의 에폭사이드기를 갖는다. 바람직한 이작용성 에폭시 화합물의 예로는 3,4-에폭시사이클로헥실-3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트, 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트, 비닐사이클로헥센 디에폭사이드, 비스페놀 디글리시딜 에테르, 아민 및 아미드의 디글리시딜 부가물, 카복실산의 디글리시딜 부가물 등이 있다. 3,4-에폭시사이클로헥실-3,4-에폭시사이클로헥실 카복실레이트가 특히 바람직하다.

이작용성 에폭사이드 화합물은 당해 분야의 전문가들에게 잘 알려진 기법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 상응하는 α , β -디하이드록시 화합물을 탈수시켜 에폭사이드기를 생성시키거나, 달리 상응하는 불포화 화합물을 잘 알려진 방법으로 퍼아세트산과 같은 과산으로 처리함으로써 에폭시화할 수 있다.

에폭시 화합물(b)는 효과적인 양, 바람직하게는 소량, 예를 들면 약 0.1내지 약 5중량%의 양으로 사용할 수 있다. 그러나, 특히 바람직한 범위는 약 0.1내지 약 3.5중량%이다. 더욱 바람직한 범위는 약 0.5내지 약 2중량%이다. 이 특히 바람직한 범위내에서, 약 1내지 약 1.5중량%의 이작용성 폴리에폭시 화합물을 특정 조성물에 사용하는 것이 유리함을 발견하였다. 모든 %들은 폴리에스테르 성분과 유기 에폭사이드 성분을 합한량을 기준으로 한 것이다.

본 발명에 유용한 무기 충전제(c)는 다양한 시판충전제 중에서 선택될 수 있으며, 예를 들면 황산 바륨, 산화 아연, 탄산 칼슘, 운모, 활석 및 이들의 혼합물이 포함될 수 있다. 황산 바륨이 특히 바람직하다.

무기 충전제는 임의의 양으로 가할 수 있다. 바람직하게는, 무기충전제는 총 조성물의 약 20내지 약 85중량부, 더욱 바람직하게는 약 30내지 약 75중량부를 차지한다.

본 발명의 성분(d)는 촉매 화합물이다. 바람직한 촉매는 직접적인 탄소-인 결합이 없고 알칼리 금속 양이온 및 알칼리토금속 양이온중 하나 이상과 할라이드 음이온을 함유하는 염이다. 이러한 부류에는 많은 화합물이 포함된다. 예를 들면, 알칼리금속 할라이드, 알칼리금속 카복실레이트, 알칼리 금속 에놀레이트, 아민 하이드로할라이드, 알칼리금속 카보네이트 및 4급 암모늄 할라이드가 있다. 이들 군내에 드는 화합물의 예로는 불소화 리튬, 요오드화 리튬, 브롬화 칼륨, 요오드화 칼륨, 인산이수소 나트륨, 아세트산 나트륨, 벤조산 나트륨, 카프로산 나트륨, 스테아르산 나트륨, 아스코르브산 나트륨 및 브롬화 도데실 트리메틸암모늄이 있다.

약 18개 이상의 탄소원자를 함유하는 지방족 카르복실산의 염, 특히 알칼리금속 스테아르산염 및, 바람직하게는 스테아르산나트륨이 본 발명에 따르는 다른 촉매에 비해 특정 잇점을 가지므로 가장 바람직하다. 일차적으로, 이들을 사용하면 이들이 없을 때보다 폴리에스테르-이작용성 에폭사이드 조성물을 상당히 빠른 공급속도로 압출할 수 있다. 이차적으로, 이들은 촉매로 사용된 특성의 다른 화합물, 특히 아민에 비해 조성물에 냄새가 덜 나게 한다.

촉매 성분은 본 발명의 조성물에 효과적인 양으로 존재할 수 있다. 바람직하게는 상기 촉매는 수지 조성물의 총 중량은 기준으로 약 0.01내지 약 1중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.03내지 약 0.1중량%범위의 양으로 존재한다.

경우에 따라, 본 발명은 추가로 성분(e) 장애된 페놀성 산화방지제를 포함한다. 본 분야의 전문가들에게 알려진 임의의 장애된 페놀을 본 발명에 사용할 수 있으며, 이들은 다양하게 시판되고 있다.

장애된 페놀은 입체적으로 장애된 페놀성기가 있는 유형, 특히 페놀성 애기에 대해 오르토위치에 t-부틸기를 가진 것이 일반적이다. 그러한 화합물의 예는 많다. 바람직하게는 테트라키스(메틸렌-3-(3', 5'-디-3급 부틸-4'-히드록시페닐) 프로피오네이트)메탄 ; 옥타데실-3-(3', 5'-디-3급 부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트 ; 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스-(3,5,-디-3급 부틸-4-히드록시벤질)벤젠 ; 4,4-(2,2-디페닐프로필)디페닐아민 ; 에톡시화 아릴 페놀의 에스테르 ; 2,2-티오디에틸비스(3-(3,5-디-3급 부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트) ; 옥타데실-3,5-디-3급 부틸-4-히드록시하이드로신나메이트 및 이들의 혼합물이 있다. IRGANOX 1076으로 시판하는 옥타데실-3,5-디-3급 부틸-4-히드록시하이드로신나메이트 및 IRGANOX 1010으로 시판하는 테트라키스(메틸렌-3-(3', 5'-디-3급 부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트)메탄이 가장 바람직하다.

본 발명의 조성물을 또한 많은 통상적인 첨가제, 예를 들면 염료, 안료, 안정제, 가소제, 보강제, 난연제, 적하방지제, 핵형성제, 고무상 충격완화제들을 포함할 수 있다. 바람직하다면 통상 사용되는 그

들의 목적을 위해 이들을 첨가한다. 난연제의 예들은 미합중국 특허 제 3,833,685호 ; 제 3,342,254호 ; 제 3,915,926호 및 제 3,671,487호에 기술되어 있다. 기타의 난연제들은 미합중국 특허 제 3,681,281호 ; 제 3,557,053호 ; 제 3,830,771호 및 영국 특허 제 1,358,080호에 나와 있다.

일반적으로, 더욱 중요한 난연성 화합물은 난연성을 부여하는 능력을 위해 사용된 화학원소, 예를 들면 브롬, 염소, 안티몬, 인 및 질소를 함유한다. 난연제가 할로겐화(브롬화 또는 염화) 유기 화합물 ; 인 화합물 또는 인-질소 결합을 함유하는 화합물 또는 전술한 화합물 둘 이상의 혼합물과 혼합된 할로겐화 유기 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

난연제의 사용량은 조성물에 소량 존재하기만 하면 본 발명에 있어서 중요하지 않으나, 다량 존재하는 것은 물리적 특성에 나쁜 영향을 미치며, 폴리에스테르 수지를 비연소성 또는 자가 소화성으로 만드는 양이면 충분하다. 본 기술분야에 숙련된 자라면 상기 양이 수지의 특성 및 첨가제의 효능을 변화시킨다는 것을 잘 알 것이다. 그러나, 일반적으로 첨가제의 양은 수지 100부당 0.5내지 50중량부이다.

바람직한 범위는 수지 100부당 난연제 약3내지 약 25부, 특히 바람직한 범위는 약 8내지 약 12부이다. 난연성에 주로 영향을 미치는 원소가 고농도에 들어있는 화합물은 소량이면 충분할 것이다. 예를 들면, 적색 인 원소는 수지 100부당 0.5내지 2.0중량부가 바람직한 반면, 트리페닐 포스페이트 형태의 인은 수지 100부당 포스페이트 25 부등으로 사용한다. 할로겐화 방향족 물질은 수지 100중량부당 8내지 12부로 사용되며, 상승제, 예를 들면 산화안티몬은 약2내지 약 5중량부로 사용된다.

또한, 본 발명의 조성물은 적하방지제를 포함할 수 있다. 이들은 미합중국 특허 제 3,671,487호에 기재되어 있다. 일반적으로, 적하방지제는 통상적으로 시판하고 있거나 또는 공지 방법에 의해 제조될 수 있는 폴리테트라플루오로에틸렌 수지를 포함한다. 이들은 수성 매질중에서 테트라플루오로에틸렌을 100내지 1,000psi 및 0내지 200°C, 바람직하게는 20내지 100°C에서 유리 라디칼 촉매, 예를 들면 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 퍼옥시디설페이트와 중합시킴으로써 수득된 백색 고형물이다. 부르베이커(Brubaker)의 미합중국 특허 제 2,393,967호를 참조하시오.

가장 바람직한 보강제에는 유리 충전제가 포함된다. 유리충전제는 필라멘트상 유리 섬유 또는 유리 박편의 형태가 바람직하다. 이들은 본 기술분야에 숙련된 자라면 누구나 알 수 있으며, 많은 제조회사에서 다양하게 시판하고 있다. 궁극적으로 전기적 용도로 사용하는 조성물에 대해서는 비교적 나트륨이 없는 석회석-알루미늄 보로실리케이트로 구성된 섬유상 유리필라멘트를 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 E 유리로서 알려져 있다. 그러나, 기타 유리 조성물도 유용하다. 특히, K 필라멘트 유리(직경 약 14 μ), G 필라멘트 유리(직경 약 10 μ) 및 D 필라멘트 유리(직경 약 7 μ)가 바람직하다. 이러한 모든 유리들은 본 발명의 범주에 속하는 것으로 간주된다. 필라멘트는 표준 공정, 예를 들면 증기 또는 공기 취입 성형, 화염 취입성형 및 기계적 인발 공정에 의해 제조된다. 플라스틱 강화에 대해 바람직한 필라멘트는 기계적 인발 공정에 의해 제조된다. 필라멘트 직경은 약 0.00012 내지 약 0.00075인치의 범위가 바람직하지만, 본 발명에서는 이러한 범위에 국한되지 않는다. 그러나, 보다 작은 직경의 필라멘트 또한 그와 함께 처리된 플라스틱의 강도를 증가시킨다는 것은 본 기술분야에 숙련된 자들에게 공지되어 있다.

유리 필라멘트의 길이, 및 이들 필라멘트를 다발로 하여 섬유를 만들고 이 섬유를 다시 안, 로프 또는 로빙(roving)으로 만들거나 상기 섬유를 직조하여 매트로 만드는 것 등이 본 발명에 결정적인 영향을 미치는 것은 아니다. 그러나, 본 발명의 성형 조성물의 제조시, 필라멘트상 유리를 약 1/8내지 약 2인치 길이의 절단된 스트랜드 형태로 사용하는 것이 편리하다. 다른 한편으로, 본 조성물로부터 성형된 제품에 있어서는, 훈련중에 상당한 단편화가 일어나기 때문에, 보다 짧은 길이를 갖게 될 것이다.

본 발명의 방법은 많은 처리 가공공정에 의해 수행할 수 있다. 그 한가지 방식으로서는 에폭사이드 화합물을 무수폴리에스테르, 무기 충전제 및 촉매 화합물과 함께 압출 훈련기에 넣고, 그 블렌드를 승온, 예를 들면 450내지 550°F으로 가열한 다음 압출시켜 성형 필렛을 만드는 것이다. 에폭사이드 화합물은 폴리에스테르 수지, 무기 충전제 및 촉매에 분산되고, 용융점도는 공정중에 상승된다. 또다른 처리공정으로는 에폭사이드 화합물을 폴리에스테르 수지, 무기 충전제 및 촉매 훈련물과 함께 평상 온도에서 혼합시킨 다음, 그 훈련물을 밀(mill)상에서 융합시키고 450내지 550°F으로 가열하고 냉각시켜 절단하는 것이다. 또한, 에폭사이드 화합물을 분말상 또는 과립상 폴리에스테르, 무기 충전제 및 촉매와 함께 혼합하고, 그 혼합물을 가열한 다음, 훈련 성형기를 사용하여 직접 성형 제품으로 형성시킬 수 있다. 또다른 처리 공정으로 에폭시 화합물을 폴리에스테르 수지 제조공정의 최종단계에서 배합할 수도 있다.

본 발명의 바람직한 양태로서는 폴리에스테르, 에폭사이드 화합물 및 촉매를 훈련한 후에 무기 충전제를 그 조성물에 가하는 것이다. 이는 폴리에스테르, 에폭사이드 화합물 및 촉매를 제1압출기 내에서 훈련시킨 다음, 그 압출물을 제2압출기내에서 무기 충전제와 추가로 훈련시킴으로써 효과적으로 수행될 수 있다. 이외에도, 훈련은 폴리에스테르, 에폭사이드 화합물 및 촉매를 압출기의 상부 공급구에서 가한 다음, 무기 충전제를 압출기의 하부공급구에 가함으로써 단일 압출기내에서도 수행할 수 있다.

훈련은 온도가 조심스럽게 제어되게 수행해야 하며, 약 530°F이하로 유지시키는 것이 바람직하다. 훈련은 수지, 무기 충전제, 촉매 및 에폭사이드 화합물간의 균질 훈련물이 얻어질 때까지 계속하는 것이 바람직하다.

전술한 기타 첨가제들은 본 기술분야에 숙련된 자들에게 널리 공지된 바와 같이 상기 훈련물에 대한 목적하는 특성을 부여하도록 훈련도중에 첨가할 수 있다.

본 발명의 조성물은 다양한 제품으로 형성될 수 있다. 바람직하게, 훈련된 수지는 제품으로 사출성형되거나, 또는 사이트로 압출된 다음, 각종 제품으로 열변형된다. 또한, 본 조성물은 프로필 압출성형, 주형 및 보편적인 시스템보다 더욱 높은 용융강도를 필요로 하는 본 기술분야에 숙련된 자들에게 알려져 있는 기타 다른 공정에 적합하다. 예를 들면, 문헌[Modern Plastics Encyclopedia '89, McGraw Hill, 제65권, No. 11, 페이지 215-308]을 참조하시오.

[바람직한 실시태양의 설명]

다음과 같은 특정 실례는 본 발명의 예시하는 것이다. 그러나, 이들 실례가 어떠한 방식으로라도 특허청

구범위를 제한하는 것은 아니다.

[실시에 1]

각각의 성분들은 텀블 블렌딩하고 2.5인치의 단일 스크류 HPM 증발식 압출기에서 배합함으로써 폴리에스테르 조성물을 제조하였다. 압출기 변수는 배럴 고정온도 510내지 520°F, 스크류 속도 80내지 110rpm이었다. 250°F에서 4시간동안 건조한 후, 배럴고정온도 490내지 510°F, 성형온도 150내지 180°F, 사출시간 12초, 체류시간 13초 및 역압100psi를 사용하여 블렌드를 시험 시편으로 사출성형 하였다.

블렌드의 용융점도를 티니우스 올센(Tinius Olsen)점도계로 측정하였다. 수지 블렌드를 266°C에서 0.0825 인치의 오리피스를 통해 8내지 10g의 부하량으로 압출시켰다. 비교를 위해, 촉매와 에폭사이드 화합물의 첨가 없이 시편을 제조하였다. 수지 블렌드 조성물에 따른 결과는 하기 표 1에 나와 있다.

[표 1]

실시예	A*	1
조성 (중량%)		
폴리에스테르 ¹	36.7	35.85
무기 충전제 ²	63.0	63.0
에폭사이드 ³	-	1.0
촉매 ⁴	-	0.05
PE-18 ⁵	0.2	0.2
Irganox 1010	0.1	0.1

용융점도 (포이즈)

초기 ⁶	5320	6870
최종 ⁶	220	752
보유 %	4.1	10.9

주) * : 비교실시예

a : 폴리(1,4-부틸렌테레프탈레이트), 제네탈 임팩트릭 사의

"VALOX" 295

b : 광산 바륨, Huberbrite 7

c : 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥실

카복실레이트, 유니온 카바이드사(Union Carbide Company)의

"BAXELITE" ERL 4221

d : 스테아르산 나트륨

e : 펜타에리스리톨 메트릭스텍마메이트, 헨켈(Henkel)사 제품

f : 266°F 에서 4400g 을 사용

g : 120°F 의 압력 쿠커에서 17 시간후, 100% 상대습도

상기 표 1에서 명확히 알 수 있듯이, 에폭사이드 화합물로 처리된 무기 충전된 폴리에스테르 조성물은 에폭사이드 화합물 처리되지 않은 무기 충전된 폴리에스테르 수지에 비해 노화후 훨씬 개선된 용융점도 특성을 나타낸다.

[실시에 2 내지 5]

블렌드 조성을 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1의 공정에 따랐다. 조성 데이터에 따른 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

실시예	B'	2	3	4	5
조성 (중량%)					
PBT*	23.9	23.9	23.9	23.9	23.9
PET*	11.7	11.7	11.6	11.6	11.6
ERL 4221*	1.0	--	1.0	--	1.0
ECN 1299*	--	1.0	--	1.0	--
BaSO ₄	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0
촉매*	--	--	0.1	0.1	--
안정제*	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Bu(ph), P* Br*	--	--	--	--	0.1

특성

굴곡 모듈러스 (kpsi)

초기	8323	9123	9297	9795	9780
최종	3980	6370	4060	7220	4720
보유%	48	70	44	74	48

굴곡강도 보유 (psi)

초기	8323	8890	7020	7980	7900
최종	8470	8800	7500	10390	8400
보유%	58	56	59	66	59

인장강도 (psi)

초기	8239	8954	7085	7969	7957
최종	3625	3940	3330	5190	3660
보유%	44	44	47	64	46

[표 2a]

주) * : 비교실시예

a : 폴리 (1,4-부틸렌테레프탈레이트) 제네랄 일렉트릭 사의

"VALOX" 295,

b : 폴리에틸렌 테레프탈레이트, ICI X5202

c : 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥실

카복실레이트, 유니온 카바이드사 (Union Carbide Company)의

"BAKELITE" ERL 4221

d : 에폭시 크레졸 노볼락 수지, 시바가이거사 제품

e : 스테아르산 나트륨

f : 장애된 돼놀 산화방지제, 시바가이거사의 "IRGANOX" 1010

g : 브롬화 (부틸)트리페닐포스포늄, 알드리취 (Aldrich) 제품

상기 표 2에서 자명하듯이, 에폭시 화합물, 촉매 및 무기 충전제와 용융 블렌딩된 폴리에스테르 조성물은 에폭사이드 화합물 없는 폴리에스테르에 비해 노화후 훨씬 우수한 굴곡 모듈러스, 굴곡 강도 및 인장강도

보유를 나타내었다.

[실시예 6 및 7]

예비 압출법으로 블렌드를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1의 공정을 따랐다. 우선, 폴리에스테르, 에폭사이드 및 촉매를 6인치의 단일 스크류 압출기에서 배럴 고정온도 500°F, 스크류 속도 84rpm으로 예비압출시켰다. 이 압출물을 이어서 실시예 1에서와 같은 변수하에 작동하는 압출기에서 황산 바륨과 더 배합하였다. 조성 데이터에 따른 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 3]

실시예	C*	6	7
조성 (중량%)			
폴리에스테르*	37	35.94	34.94
BaSO ₄ *	63.00	63.00	63.00
ERL 4221*	-	1.0	2.0
Na 스테아레이트	-	0.06	0.06
특성			
용융점도 (포이즈)*			
초기	14680	21200	19260
최종	4760	12040	16040
보유%	32	57	83

주) a : 폴리(1,4-부틸렌테레프탈레이트) 제네랄 일렉트릭사의

"VALOX" 295,

b : Huberbrite 7

c : 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥실

카복실레이트, 유니온 카바이드사의 "BAKELITE"

d : 255°C 에서

상기 표 3은 본 발명의 조성물이 폴리에스테르 단독보다 가수분해 안정성이 상당히 개선되었음을 입증하는 것이다. 전술한 특허 및 특허원들은 모두 본 명세서에 참고로 인용한 것이다.

전술 내용에 비추어 본 분야의 숙련 가들은 본 발명의 변형을 제시할 수 있을 것이다. 예를 들면, 폴리(1,4-부틸렌테레프탈레이트)대신에, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-사이클로헥산디메탄올 테레프탈레이트) 또는 이들의 혼합물과 같은 기타의 폴리에스테르 수지를 사용할 수도 있다. 또한, 비닐사이클로헥센 디에폭사이드, 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트, 트리글리시딜 이소시아누레이트, N-메틸-N' 이소시아누레이트, N-디글리시딜 이소시아누레이트 및 트리글리시딜 시아누레이트 또는 이들의 혼합물과 같은 기타 다른 많은 에폭사이드 화합물을 효과적으로 사용할 수도 있다. 또한, 본 발명에는 촉매 화합물로서 브롬화 칼륨, 요드화 리튬, 불소화 리튬, 아세트산 나트륨, 요드화 칼륨, 카프로산 나트륨, 벤조산 나트륨, 아스코르브산 나트륨, 인산이소소 나트륨 및 이들의 혼합물을 사용할 수도 있다. 본 분야의 전문가들에게 공지된 기타 무기 충전제들을 사용할 수도 있다. 예로는 운모, 석면, 규회석, 점토, 활석, 탄소, 세라믹, 탄산염 및 이들의 혼합물이 있으며, 이에 국한되지 않는다. 또한, 폴리에스테르 조성물에 임의의 공지된 장애된 페놀뿐만 아니라 다양한 통상의 첨가제, 예를 들면 난연제 및 낙하방지제(이에 국한되지 않음)를 가할 수 있다. 또한, 보강제, 특히 유리 섬유 및 유리 박편으로 본 발명의 조성물을 보강하는 것도 본 발명의 범위내에 든다. 그러한 모든 변형이 첨부된 특허청구범위의 전 범위내에 든다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 폴리에스테르 수지 약 15내지 80중량% ; (b) 조성물의 전체 중량을 기준으로, 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트 ; 비닐사이클로헥센 디에폭사이드 ; 3,4-에폭시사이클로헥실-3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트 ; 비스페놀 디글리시딜 에테르 ; 카복실산의 디글리시딜 부가물 ; 트리글리시딜 이소시아누레이트 및 이들 중 임의의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 에폭시 화합물 약0.1내지 약 3.5중량% ; (c) 황산 바륨, 산화 아염, 탄산 칼슘, 운모, 활석, 석면, 규회석, 점토, 탄소, 세라믹, 티탄산염 및 이들중 임의의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 무기 충전제 약20내지 약 85중량부 ; 및 (d) 탄소-인 직접 결합이 없고 알칼리 금속 양이온 및 알칼리 토금속 양이온중 하나 이상과 할라이드 음이온을 함유하는 염을 포함하는 촉매 화합물 약 0.1내지 약 1중량%를 포함하고, 먼저 폴리에스테르, 에폭사이드 화합물 및 촉매를 혼련하여 혼련 혼합물을 형성한 다음 혼련 혼합물을 충전제와 혼련함으로써 제조되는, 개선된 가수분해 안정성 및 용융점도 안정성을 갖는 열가소성 폴리에스테르/에폭사이드 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 성분(a) 폴리에스테르 수지가 지방족 디올, 지환족 디올 또는 이러한 디올의 혼합물, 및 방향족 이산의 단위를 포함하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 성분(a)가 폴리(1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-사이클로헥산디메탄올 테레프탈레이트) 및 이들의 블렌드로 이루어진 그룹중에서 선택된 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 성분(a)가 폴리(1,4-부틸렌 테레프탈레이트)를 포함하는 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 폴리에스테르가 폴리(옥시알킬렌)으로부터 유도된 연질 세그먼트 단위를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 성분(a) 폴리에스테르 수지가, 25℃에서 페놀과 트리클로로에탄의 60 : 40 혼합물 중에서 측정했을 때 약 0.4dℓ /g 이상의 극한 점도를 갖는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 에폭시 화합물이 3,4-에폭시사이클로헥실-3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트를 포함하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 무기 충전제가 황산 바륨을 포함하는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 촉매 화합물(d)가 브롬화 칼륨, 요오드화 칼륨, 요오드화 리튬, 불소화 리튬, 아세트산 나트륨, 카프로산 나트륨, 벤조산 나트륨, 스테아르산 나트륨, 아스코르브산 나트륨, 인산 이수소 나트륨, 브롬화 도데실트리메틸암모늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 촉매 성분이 스테아르산 나트륨을 포함하는 조성물.