(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08L 101/00

(45) 공고일자 1999년07월01일
(11) 등록번호 10-0206398
(24) 등록일자 1999년04월08일

(21) 출원번호 10-1992-0002771
(22) 출원일자 1992년02월24일
(65) 공개번호 특1992-0016557
(43) 공개일자 1992년09월25일

(30) 우선권주장 7/660,461 1991년02월26일 미국(US)
(73) 특허권자 더 다우 케미칼 캄파니 리챠드 지. 워터맨
미합중국 미시간 48674 미들랜드 애보트 로오드 다우 센터 2030
(72) 발명자 이-빈 후앙
미합중국 미시간 48640 미들랜드 월브릿지 레인 5405
브루스 피.틸
미합중국 미시간 48640 미들랜드 버링톤 드라이브 2103
(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 권오식

(54) 피복된 부가제를 함유하는 열가소성 수지

요약

본 발명은 열가소성수지 25 내지 99중량부, 및 극성 그룹-작용화된 폴리아릴렌 에테르 표면 피복제를 함유하는 고체 보강제 75 내지 1중량%를 포함하는 물질의 조성물에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

피복된 부가제를 함유하는 열가소성 수지

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 표면이 개질제로 피복된 부가제를 함유하는 열가소성 수지에 관한 것이다. 표면 피복은 부가제와 열가소성 수지 사이의 혼화성을 증가시킨다.

1989년 5월 29일에 공개된 일본국 공개특허공보 제1-135868호에는 (a) 무기충진제 및 (b) 말레산 무수물-개질된 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르를 포함하는 폴리페닐렌 에테르형 수지를 함유하는 특정 수지 조성물이 기술되어 있다. 이 수지는 전기부재로 유용하다.

본 발명에 따라, (A) 열가소성 수지 25 내지 99중량부 및 (B) 극성 그룹-작용화된 폴리아릴렌 에테르 표면 피복물을 함유하는 유리, 세라믹, 중합체성 물질 또는 탄소 보강제 75 내지 1중량부를 포함하는 조성물이 제공된다.

극성 그룹-작용화된 폴리아릴렌 에테르는 극성 그룹-함유 반응물을 폴리아릴렌 에테르와 접촉시켜 제조한 공지된 화합물들이다. 상기 반응은 일반적으로 승온, 바람직하게는 폴리아릴렌 에테르의 용융온도에서 작용화제가 균일하게 혼입되도록 하는 조건하에 수행한다. 적합한 온도는 150℃ 내지 300℃이다. 폴리아릴렌 에테르는 미합중국 특허 제3,306,874호, 제3,306,875호, 제3,257,357호, 제3,257,358호 등에 이미 기술되어 있는 공지된 중합체이다. 폴리아릴렌 에테르는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 바람직하다. 폴리페닐렌 에테르는 일반적으로 상응하는 비스페놀 화합물을 산화성 커플링 반응시켜 제조한다.

적합한 극성 그룹에는 산 무수물, 산 할라이드, 산 아미드, 설폰, 옥사졸린, 에폭시드, 이소시아네이트 및 아미노 그룹이 포함된다. 극성 그룹-함유 반응물로는 목적하는 극성 그룹의 작용성과 함께, 에틸렌계 환 불포화도 또는 지방족 환 불포화도와 같은 반응성 불포화도를 갖는 탄소수 20 이하의 화합물이 바람직하다. 특히 바람직한 극성 그룹-함유 반응물은 디카복실산 무수물이며, 말레산 무수물이 가장 바람직하다. 통상적으로, 극성 그룹-작용화된 반응물의 사용량은 폴리아릴렌 에테르의 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 20중량%, 바람직하게는 0.5 내지 15중량%, 가장 바람직하게는 1 내지 10중량%이다. 이 반응은 필요할 경우, 유기 과산화물 또는 과산화수소 반응제와 같은 유리 라디칼 생성제의 존재하에서 수행할 수 있다. 극성 그룹-작용화된 폴리아릴렌 에테르는 미합중국 특허 제3,375,228호, 제4,771,096호 및 제4,654,405호에 기술되어 있는 방법으로 제조한다.

극성 그룹-작용화된 폴리아릴렌 에테르를 수득하기 위한 일반적인 방법은 상기에 명시한 바와 같이 에틸렌계 불포화도 및 목적하는 극성 그룹을 모두 함유하는 반응물을 접촉시키는 것이다. 일반적으로, 극성 그룹-함유 반응물 0.01중량% 미만을 사용할 경우, 보강제와 열가소성 수지 사이의 혼화성은 목적하는 바 미만으로 수득된다. 상기 반응물을 20중량% 이상 사용할 경우, 중합체의 특성상의 잇점은 월등하지 못하다.

유리, 세라믹, 중합체성 물질 또는 탄소 보강제는 직경에 대한 길이의 비(L/D)가 5 이상인 섬유형이거나 L/D가 5 미만인 입자형일 수 있다. 입자 직경은 0.1㎛ 내지 1㎜인 것이 바람직하다. 적합한 보강제에는 유리 소구체, 유리섬유, 세라믹 위스커(ceramic whisker), 탄소 섬유 스트랜드(carbon fiber strands), 질화 붕소 섬유, 아라미드 섬유 등이 포함된다. 길이가 0.1 내지 10㎜이고, L/D가 5 내지 100인 유리 섬유, 유리 조방 섬유 또는 절단된 유리 섬유가 바람직하다. 이와 같이 적합한 유리 섬유중 하나는 오웬스 코닝 화이버글라스(Owens Corning Fibrglas)사에 의해 OCF 414™ 상표명으로 시판되는 것이다.

보강제는, 기타 작용중에서도, 보강제와 극성 그룹-작용화된 폴리아릴렌 에테르 사이의 접착성을 증진시킬 수 있는 가호제(sizing agent) 또는 이와 유사한 피복물이 포함될 수 있다. 적합한 가호제에는 아민, 아미노실란 및 아미노포스핀-작용성 커플링제가 함유될 수 있다. 3-아미노프로필트리메톡시실란과 같은 아미노실란 커플링제가 바람직하다.

본 발명에서 적합하게 이용되는 열가소성 수지에는 비닐 방향족 단량체의 단독중합체 및 공중합체, 특히 스티렌의 단독중합체 및 공중합체가 포함된다. 적합한 공단량체에는 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, N-페닐말레이미드 등이 포함된다. 이와 같은 공단량체 하나 이상을 5 내지 50중량% 함유하는 공중합체가 바람직하다. 또한, 고충격 폴리스티렌-함유 부타디엔 또는 스티렌 부타디엔-기본 탄성중합체와 같은 비닐 방향족 단량체의 고무-개질화된 단독중합체 및 공중합체, 특히 고충격 폴리스티렌 및 ABS 수지가 포함된다. 고도로 신디오택틱(syndiotactic)한 입체규칙 구조를 갖는 비닐방향족 중합체가 바람직하다. 추가의 적합한 열가소성 수지에는 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리비닐클로라이드, 폴리에스테르, 폴리이미드, 및 폴리아릴렌 에테르가 포함된다. 더우기, 상술한 모든 열가소성 수지의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

열가소성 수지로는 고도의 신디오택틱성을 제공하는 조건하에 스티렌 단량체의 배위 중합 반응으로 제조된 신디오택틱 폴리스티렌이 가장 바람직하다. 라세미삼합체(racemic triad)의 신디오택틱도가 50% 이상인 중합체가 가장 바람직하다. 이러한 중합체는 전술된 미합중국 특허 제4,680,353호, 제4,959,435호, 제4,950,724호, 제4,774,301호 등에 공지되어 있다.

본 발명의 조성물은 보강제가 균일하게 분산되도록 하는 조건하에 각각의 성분을 혼합함으로써 제조한다. 보강제를 극성 그룹-작용화된 폴리아릴렌 에테르 용액과 접촉시킴으로써 표면 피복물을 보강제에 적절히 피복시킨다. 극성 그룹-작용화된 폴리아릴렌 에테르를 용해시키는 적합한 용매에는 염화메틸렌, 트리클로로메탄, 트리클로로에틸렌, 트리클로로에탄 등이 포함된다. 용액중 극성 그룹-작용화된 폴리아릴렌 에테르의 농도는 0.1 내지 20중량%가 바람직하며, 0.5 내지 2중량%가 더욱 바람직하다. 보강제를 피복시킨 후, 용액을 증발, 휘발, 진공건조 등에 의해 제거한다.

생성된 표면 피복물은, 피복되지 않은 보강제 중량의 0.001 내지 10중량%인 것이 바람직하다. 열가소성 수지 및 피복된 보강제를 압출기, 리본 혼합기와 같은 기계적 혼합 장치, 또는 용액 혼합 또는 다른 적합한 기술로 균질하게 혼합시킨다. 바람직한 조성물은 열가소성 수지 5 내지 95중량부 및 보강제 49 내지 5중량부를 함유하는 조성물이다.

또한, 충전제, 탄성중합체, 발포제, 압출 보조제, 산화방지제, 안료, 가소화제, 안정화제, 윤활제 등과 같은 추가의 부가제를 또한 50중량% 이하, 바람직하게는 25중량% 이하의 양으로 조성물내에 포함시킬 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명하기 위한 것이며, 이로 제한하려는 것은 아니다. 달리 기술하지 않는한, 부 및 백분율은 중량을 기준으로 한다.

[실시예 1]

폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르로 충전되어 있고 수지를 용융 가소화시키는 조건하에 작동시키는 0.8(2.0Cm) 웰딩 엔지니어스 쌍축 압출기(Welding Engineers Twin Screw extruder)내로, 목적하는 함량의 말레산 무수물을 제공하기 위한 적절한 비율로 말레산 무수물을 주입시킴으로써 말레산 무수물 3중량%를 함유하는 말레산 무수물-개질된 폴리 페닐렌 옥사이드 수지(MAPPO)를 제조한다. 생성물을 압출시켜 과립으로 잘게 절단한다. 생성된 MAPPO의 트리클로로에틸렌 용매중 1중량% 용액을 제조한다. 유리 섬유(참조; Owens Corning Fiverglas 414™ 섬유; 염화메틸렌 처리로 발호화시킴)를 하기 방법으로 용액과 접촉시킨다: 개개의 섬유를 에폭시 수지를 사용하여 섬유의 하나의 말단을 알루미늄 탭(tab)에 접착시킨다. 이어서, 유리된 섬유 말단을 약 1초동안 용액에 침지시킨 다음, 분리시켜, 약 50℃의 진공오븐내에서 밤새동안 건조시킨다. 목적하는 열가소성 수지의 용융된 소적을 단섬유 어플리케이터(single fiber applicator)의 말단부로 수거한 다음, 용융되는 상태에서, 어플리케이터 섬유(applicator fiber)를 시험 섬유를 가로질러 연신시킴으로써 가열된 시험 섬유로 이동시킨다. 이어서, 섬유상에서 개개의 접착력을 측정하여 수지와 섬유사이에 수득되는 접착도를 측량한다. 상기 기술은 마이크로본드 풀아웃 기술(microbond pullout technique)로 칭명되며 문헌에 기술되어 있다[참조: B. Miller 등, A Microbond Method for Determination of the Shear Strength of a Fiber/Resin Interface, Composites Science and technology, 28, 17-32(1987)].

말레산 무수물-개질될 폴리아릴렌 에테르로 처리하지 않은 개개의 섬유상에서 비교시험을 수행한다. 다양한 열가소성 수지의 특성을 시험하여 시험 결과를 표 1에 나타내었다. 그 결과는 개개의 섬유 15개의 시험 결과의 평균이다.

[표 1]

표면 피복물	열가소성 수지	계면전단력 psi(kPa x 10^3)
-	SPS[1]	1700 (12)
MAPPO	SPS	2300 (16)
-	SPS/MAPPO[2]	3500 (24)
MAPPO	SPS/MAPPO	5000 (34)

신디오택틱 폴리스티렌, Mw 360,000, 신디오택틱 95% 이상

SPS 및 MAPPO의 블렌드, MAPPO 2.5중량%

상기 결과는, 보강제와 열가소성 수지 사이의 혼화성이 본 발명의 표면-피복된 보강제를 사용함으로써 증가됨을 나타낸다. 이 결과로써 피복된 보강제가 혼입된 수지 혼합물은 혼화성이 증가되므로 연장강도 및 요곡강도와 같은 강도 특성이 증가됨을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

A) 열가소성 수지 25 내지 99중량부, 및 B) 극성 그룹-작용화된 폴리아릴렌 에테르 표면 피복물을 함유하는 유리, 세라믹, 중합체성 물질 또는 탄소 보강제 75 내지 1중량부를 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 보강제가 유리 섬유인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 보강제가 그 표면상에 가호 조성물을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 가호 조성물이 아민, 아미노실란 및 아미노포스핀 작용성 커플링제로 이루어진 그룹중에서 선택된 커플링제를 포함하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 극성 그룹-작용화된 폴리아릴렌 에테르가 디카복실산 무수물-개질된 폴리아릴렌 에테르인 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 디카복실산 무수물-개질된 폴리아릴렌 에테르가 말레산 무수물-개질된 폴리아릴렌 에테르인 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 말레산 무수물-개질된 폴리아릴렌 에테르가, 폴리아릴렌 에테르를 용융시키고, 용융된 폴리아릴렌 에테르를 말레산 무수물 0.5 내지 15중량%와 접촉시키고, 생성물을 회수함으로써 제조된 것인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 보강제를 용매중의 극성 그룹-작용화된 폴리아릴렌 에테르 용액으로 피복시킨 후, 용매를 제거함으로써 제조되는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 폴리아릴렌 에테르가 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 열가소성 수지가 비닐방향족 단량체의 단독중합체 및 공중합체, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리아릴렌 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택된 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 열가소성 수지가 신디오택틱(syndiotactic) 폴리스티렌, 또는 신디오택틱 폴리스티렌과 폴리아릴렌 에테르의 혼합물인 조성물.