



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0097535
(43) 공개일자 2012년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)	(71) 출원인 바스프 에스이 독일 데-67056 루드비히afen
<i>C08L 71/12</i> (2006.01) <i>C08L 81/02</i> (2006.01)	
<i>C08K 7/00</i> (2006.01) <i>C08G 65/00</i> (2006.01)	
(21) 출원번호 10-2012-7018522	(72) 발명자 베버, 마르틴 독일 67487 마이кам퍼 디데스펠더 스트라세 26
(22) 출원일자(국제) 2010년12월14일	마레츠코, 크리스티안 독일 67122 알트리프 루돌프-비르호브-스트라세
심사청구일자 없음	8 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2012년07월16일	
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/069644	(74) 대리인 위혜숙, 양영준
(87) 국제공개번호 WO 2011/073196	
국제공개일자 2011년06월23일	
(30) 우선권주장 09179646.6 2009년12월17일 유럽특허청(EPO)(EP)	

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 폴리아릴렌 에테르 및 폴리아릴렌 슬퍼드의 개선된 블렌드

(57) 요 약

본 발명은

- (A) 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르,
- (B) 1종 이상의 폴리아릴렌 슬퍼드,
- (C) DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중의 1 중량% 용액 중에서 측정한 점도수가 45 내지 65 mL/g인 카르복실 기를 포함하는 1종 이상의 관능화된 폴리아릴렌 에테르,
- (D) 1종 이상의 섬유상 또는 입자상 충전제 및
- (E) 임의로 추가의 첨가제 및/또는 가공 보조제

를 포함하는 열가소성 성형 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 열가소성 성형 화합물의 제조 방법, 성형품의 제조를 위한 그의 용도, 및 파단 신율을 증가시키고 충격 강도를 개선시키기 위한 DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중의 1 중량% 용액 중에서 측정한 점도수가 45 내지 65 mL/g인 카르복실 기를 포함하는 관능화된 폴리아릴렌 에테르의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

지허, 수잔네

독일 67071 루드비히afen 알베르트-하우아이젠-링 3

벨켈, 마르크

독일 68526 라덴부르크 알멘드백 11아

컨테르베르크, 노르베르트

독일 67346 스파이어 나흐티갈렌백 44

블룸, 뤼디거

독일 67117 림부르게르호프 알베르트-아인스타인
-알레 39

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르,
 (B) 1종 이상의 폴리아릴렌 술피드,
 (C) DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중의 1 중량% 농도 용액 중에서 측정한 점도수가 45 내지 65 mL/g인 카르복실 기를 포함하는 1종 이상의 관능화된 폴리아릴렌 에테르,
 (D) 1종 이상의 섬유상 또는 입자상 충전체 및
 (E) 임의로 추가의 첨가제 및/또는 가공 보조제
 를 포함하는 열가소성 성형 재료.

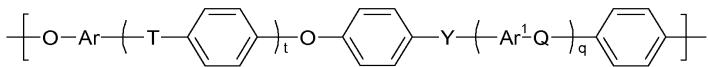
청구항 2

제1항에 있어서, 20 내지 79 중량%의 성분 (A), 5 내지 64 중량%의 성분 (B), 1 내지 15 중량%의 성분 (C), 15 내지 70 중량%의 성분 (D) 및 0 내지 40 중량%의 성분 (E)를 포함하며, 성분 (A) 내지 (E)의 중량%의 합이 100 중량%인 열가소성 성형 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (A)의 폴리아릴렌 에테르가 하기 화학식 I의 빌딩 블록으로 이루어진 것인 열가소성 성형 재료.

<화학식 I>



상기 식에서,

부호 t, q, Q, T, Y, Ar 및 Ar^1 은 하기의 의미를 갖는다:

t, q는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

Q, T, Y는 서로 독립적으로 각각의 경우에서 화학 결합이거나 또는 -O- , -S- , -SO_2- , S=O , C=O , -N=N- 및 $\text{-CR}^a\text{R}^b-$ 로부터 선택된 기이며, 여기서 R^a 및 R^b 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 서로 독립적으로 각각 수소 원자 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알콕시 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -아릴 기이고, Q, T 및 Y 중 적어도 하나는 -SO_2- 이고,

Ar, Ar^1 은 서로 독립적으로 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기이다.

청구항 4

제3항에 있어서, 화학식 I에서의 Q, T 및 Y가 서로 독립적으로 -O- 및 -SO_2- 로부터 선택되며, Q, T 및 Y 중 적어도 하나가 -SO_2- 인 열가소성 성형 재료.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 화학식 I에서의 Ar 및 Ar^1 이 서로 독립적으로 1,4-페닐렌, 1,3-페닐렌, 나프틸렌 및 4,4'-비스페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 열가소성 성형 재료.

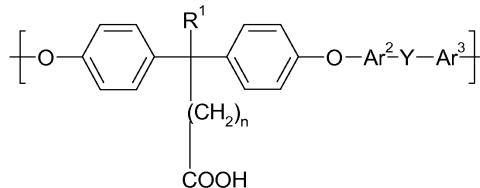
청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A)의 폴리아릴렌 에테르 및 성분 (C)의 관능화된 폴리아릴렌 에테르가 각각의 경우에서 화학식 I의 동일한 빌딩 블록을 포함하는 것인 열가소성 성형 재료.

청구항 7

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 카르복실 기를 포함하는 관능화된 폴리아릴렌 에테르가 화학식 I의 빌딩 블록 및 하기 화학식 II의 빌딩 블록을 포함하는 것인 열가소성 성형 재료.

<화학식 II>



상기 식에서,

n 은 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이고,

R^1 은 수소, $\text{C}_1\text{--C}_6$ -알킬 기 또는 $-(\text{CH}_2)_n\text{--COOH}$ 이고,

Ar^2 및 Ar^3 은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 서로 독립적으로 $\text{C}_6\text{--C}_{18}$ -아릴렌 기이고,

Y 는 화학 결합을 나타내거나 또는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, S=O , C=O , $-\text{N}=\text{N}-$ 및 $-\text{CR}^a\text{R}^b$ -로부터 선택된 기를 나타내며, 여기서 R^a 및 R^b 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 서로 독립적으로 각각 수소 원자 또는 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -알킬, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -알콕시 또는 $\text{C}_6\text{--C}_{18}$ -아릴 기이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 화학식 I 및 화학식 II에 따른 빌딩 블록의 합을 기준으로 하여 화학식 II에 따른 빌딩 블록의 비율이 0.5 내지 3 몰%, 바람직하게는 0.6 내지 2 몰%인 열가소성 성형 재료.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, n 이 2이고, R^1 이 메틸인 열가소성 성형 재료.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, Ar^2 및 Ar^3 이 1,4-페닐렌이고, Y 가 SO_2 인 열가소성 성형 재료.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B)의 폴리아릴렌 술피드가 30 내지 100 중량%의 화학식 $-\text{Ar}-\text{S}-$ (여기서, $-\text{Ar}-$ 은 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기임)에 따른 반복 단위로 이루어진 것인 열가소성 성형 재료.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B)가 폴리페닐렌 술피드, 바람직하게는 폴리(1,4-페닐렌 술피드)인 열가소성 성형 재료.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (D)가 유리 섬유로 이루어진 것인 열가소성 성형 재료.

청구항 14

사용되는 성분을 고온에서 혼합하는 것을 포함하는, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 성형 재료의 제조 방법.

청구항 15

파단 신율을 증가시키거나 또는 충격 강도를 개선시키기 위한 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르 및 1종 이상의 폴리아릴렌 술피드를 포함하는 조성물에서의 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중의 1 중량% 농도 용액 중에서 측정한 점도수가 45 내지 65 mL/g인 카르복실 기를 포함하는 관능화된 폴리아릴렌 에테르의 용도.

청구항 16

성형품의 제조를 위한 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 성형 재료의 용도.

명세서**기술분야**

- [0001] 본 발명은
- [0002] (A) 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르,
- [0003] (B) 1종 이상의 폴리아릴렌 술피드,
- [0004] (C) DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중의 1 중량% 농도 용액 중에서 측정한 점도수가 45 내지 65 mL/g인 카르복실 기를 포함하는 1종 이상의 관능화된 폴리아릴렌 에테르,
- [0005] (D) 1종 이상의 섬유상 또는 입자상 충전제 및
- [0006] (E) 임의로 추가의 첨가제 및/또는 가공 보조제
- [0007] 를 포함하는 열가소성 성형 재료에 관한 것이다.
- [0008] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 열가소성 성형 재료의 제조 방법, 성형품의 제조를 위한 용도, 및 파단 신율을 증가시키고 충격 강도를 개선시키기 위한 DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중의 1 중량% 농도 용액 중에서 측정한 점도수가 45 내지 65 mL/g인 카르복실 기를 포함하는 관능화된 폴리아릴렌 에테르의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [0009] 폴리아릴렌 에테르는 고 성능 열가소제로 이루어진 군에 속하며, 그의 높은 열 변형 내성 및 내화학성으로 인하여 높은 응력으로 처리되는 적용예에 사용된다. 폴리아릴렌 에테르는 무정형이며, 그리하여 종종 공격적인 매체에 대하여 불충분한 내성을 갖는다. 또한, 폴리아릴렌 에테르는 또한 높은 용융 점도를 가지며, 특히 사출 성형에 의하여 커다란 성형품을 생성하는 가공시의 불리한 효과를 갖는다. 높은 용융 점도는 높은 충전제 또는 섬유 부하를 갖는 성형 재료의 제조에서 특히 이롭지 않다.
- [0010] EP-A 673 973에는 폴리아릴렌 에테르 및 폴리페닐렌 술피드의 중합체 블렌드가 개선된 유동성 및 우수한 내화학성을 갖는 것으로 개시되어 있다.
- [0011] EP-A 855 428에는 카르복실 기를 포함하는 관능화된 폴리아릴렌 에테르를 포함하며 인성 및 내화학성을 개선시키고자 하는 고무-함유 폴리아릴렌 에테르가 개시되어 있다.
- [0012] EP-A 903 376은 폴리아릴렌 에테르, 폴리아릴렌 술피드 및 고무를 포함하며, 마찬가지로 관능화된 폴리아릴렌 에테르를 추가로 포함하는 열가소성 성형 재료에 관한 것이다. 그러나, EP-A 903 376에 사용된 관능화된 폴리아릴렌 에테르는 종종 보강된 성형 재료에 대한 적합성에 관하여서는 부적절하다. 충전된, 특히 섬유-보강된 성형 재료에서의 상기 생성물의 사용은 종종 부적절한 기계적 성질, 특히 부적절한 인성 및 인장 강도 및 기계적 성질의 부적절한 온도 안정성을 초래한다.

발명의 내용

- [0013] 따라서, 본 발명은 우수한 가공성을 갖는 폴리아릴렌 에테르에 기초하며, 전술한 단점을 갖지 않거나 또는 보다 적게 갖는 열가소성 성형 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 특히, 열가소성 성형 재료는 우수한 기계

적 성질, 특히 높은 인성, 높은 충격 강도, 높은 인장 강도 및 높은 탄성율과 조합된 우수한 가공성, 특히 우수한 유동성을 가져야만 한다. 전술한 성질은 열 노화면에서 가능한 한 안정하여야만 한다.

[0014] 전술한 목적은 본 발명에 따른 열가소성 성형 재료, 그의 제조 방법, 및 DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중의 1 중량% 농도 용액 중에서 측정한 점도수가 45 내지 65 ml/g인 카르복실 기를 포함하는 관능화된 폴리아릴렌 에테르의 용도에 의하여 달성된다. 바람직한 실시양태는 특허청구범위 및 하기의 상세한 설명에 기재되어 있다. 바람직한 실시양태의 조합은 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않는다.

[0015] 본 발명에 따른 열가소성 성형 재료는

[0016] (A) 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르,

[0017] (B) 1종 이상의 폴리아릴렌 술피드,

[0018] (C) DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중의 1 중량% 농도 용액 중에서 측정한 점도수가 45 내지 65 ml/g인 카르복실 기를 포함하는 1종 이상의 관능화된 폴리아릴렌 에테르,

[0019] (D) 1종 이상의 섬유상 또는 입자상 충전제 및

[0020] (E) 임의로 추가의 첨가제 및/또는 가공 보조제

[0021] 를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 성분 (A)의 폴리아릴렌 에테르는 바람직하게는 성분 (C)의 것과는 상이하며, 특히 이들은 카르복실 기로 관능화되지 않는다.

[0023] 본 발명에 따른 열가소성 성형 재료는 바람직하게는 20 내지 79 중량%의 성분 (A), 5 내지 64 중량%의 성분 (B), 1 내지 15 중량%의 성분 (C), 15 내지 70 중량%의 성분 (D) 및 0 내지 40 중량%의 성분 (E)를 포함하며, 성분 (A) 내지 (E)의 중량%의 합은 100 중량%이다.

[0024] 본 발명에 따른 열가소성 성형 재료는 특히 바람직하게는 20 내지 69 중량%의 성분 (A), 5 내지 54 중량%의 성분 (B), 1 내지 10 중량%의 성분 (C), 25 내지 65 중량%의 성분 (D) 및 0 내지 30 중량%의 성분 (E)를 포함하며, 성분 (A) 내지 (E)의 중량%의 합은 100 중량%이다.

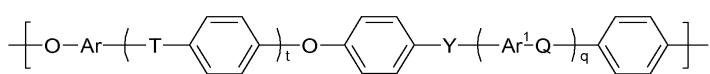
[0025] 각각의 성분은 하기에서 보다 구체적으로 설명된다.

성분 A

[0027] 폴리아릴렌 에테르는 당업자에게 중합체 유형으로서 공지되어 있다. 원칙적으로, 당업자에게 공지되어 있으며 및/또는 공지의 방법에 의하여 생성될 수 있는 모든 폴리아릴렌 에테르는 성분 (A)의 구성원으로서 적절하다.

[0028] 성분 (A)에 바람직한 폴리아릴렌 에테르는 하기 화학식 I의 빌딩 블록으로 이루어진다.

[0029] <화학식 I>



[0030] [0031] 상기 식에서, 부호 t, q, Q, T, Y, Ar 및 Ar¹은 하기와 같은 의미를 갖는다:

[0032] t, q는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

[0033] Q, T, Y는 서로 독립적으로 각각의 경우에서 화학 결합이거나 또는 -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- 및 -CR^aR^b-로부터 선택된 기이고, 여기서 R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 각각 수소 원자이거나 또는 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₁₂-알콕시 또는 C₆-C₁₈-아릴 기이고, Q, T 및 Y 중 적어도 하나는 -SO₂-이며,

[0034] Ar, Ar¹은 서로 독립적으로 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기이다.

[0035] 전술한 예비조건하에서 Q, T 또는 Y가 화학 결합인 경우, 이는 좌측에서 인접한 기 및 우측에서 인접한 기가

서로 화학 결합에 의하여 직접 연결되어 존재하는 것을 의미하는 것으로 이해하여야 한다.

[0036] 그러나, 화학식 I에서의 Q, T 및 Y는 서로 독립적으로 바람직하게는 $-O-$ 및 $-SO_2-$ 로부터 선택되지만, 단 Q, T 및 Y로 이루어진 군 중 적어도 하나는 $-SO_2-$ 이다.

[0037] Q, T 또는 Y가 $-CR^aR^b-$ 인 경우, R^a 및 R^b 는 서로 독립적으로 각각 수소 원자이거나 또는 C_1-C_{12} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시 또는 C_6-C_{18} -아릴 기이다.

[0038] 바람직한 C_1-C_{12} -알킬기는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 및 분지쇄, 포화 알킬기를 포함한다. 특히, 하기 라디칼을 언급할 수 있다: C_1-C_6 -알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, sec-부틸, 2- 또는 3-메틸펜틸 및 장쇄 라디칼, 예컨대 직쇄 햅틸, 옥틸, 노닐, 테실, 운데실, 라우릴 및 그의 단일 또는 다중 분지쇄 유사체.

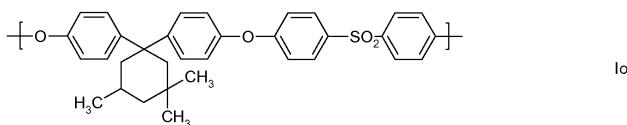
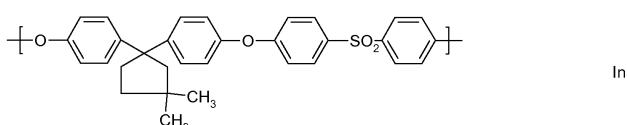
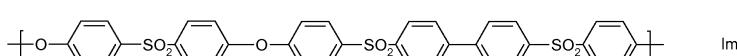
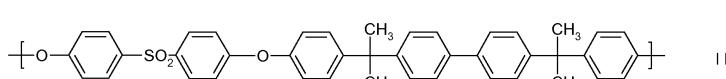
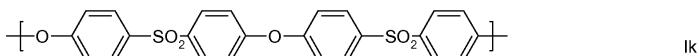
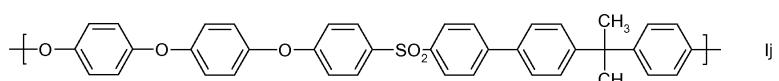
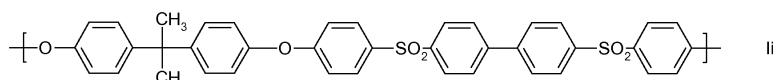
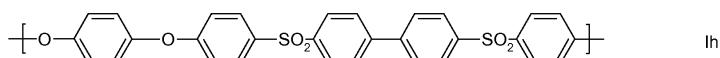
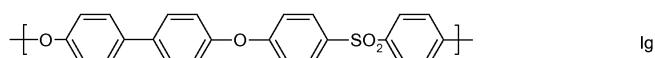
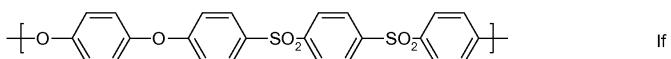
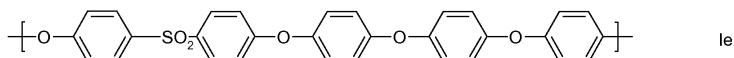
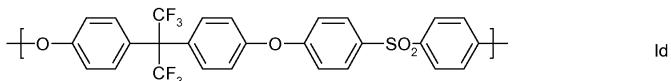
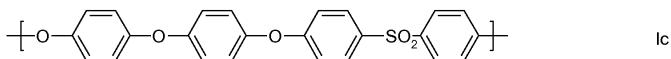
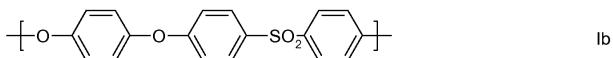
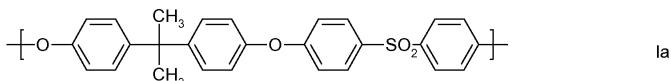
[0039] 사용 가능한 전술한 C_1-C_{12} -알콕시 기에서의 적절한 알킬 라디칼은 상기에서 추가로 정의된 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. 바람직하게는 사용 가능한 시클로알킬 라디칼은 특히 C_3-C_{12} -시클로알킬 라디칼, 예를 들면 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로프로필메틸, 시클로프로필에틸, 시클로프로필프로필, 시클로부틸메틸, 시클로부틸에틸, 시클로펜틸에틸, -프로필, -부틸, -펜틸, -헥실, 시클로헥실메틸, -디메틸 및 -트리메틸을 포함한다.

[0040] Ar 및 Ar^1 은 서로 독립적으로 C_6-C_{18} -아릴렌기이다. 하기에서 추가로 설명된 출발 물질로부터 출발하여 Ar은 바람직하게는 쉽게 친전자적으로 공격될 수 있는 전자-풍부 방향족 물질로부터 유래하며, 바람직하게는 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시나프탈렌, 특히 2,7-디히드록시나프탈렌 및 4,4'-비스페놀로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, Ar^1 은 비치환 C_6- 또는 $C_{12}-$ 아릴렌기이다.

[0041] 적절한 C_6-C_{18} -아릴렌기 Ar 및 Ar^1 은 특히 폐닐렌기, 예컨대 1,2-, 1,3- 및 1,4-폐닐렌, 나프틸렌기, 예컨대 1,6-, 1,7-, 2,6- 및 2,7-나프틸렌, 및 안트라센, 폐난트렌 및 나프타센으로부터 유래된 아릴렌기이다.

[0042] 화학식 I에 따른 바람직한 실시양태에서, Ar 및 Ar^1 은 서로 독립적으로 바람직하게는 1,4-폐닐렌, 1,3-폐닐렌, 나프틸렌, 특히 2,7-디히드록시나프틸렌 및 4,4'-비스페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0043] 성분 (A)에 바람직하게 존재하는 빌딩 블록은 하기 화학식 Ia 내지 화학식 Io의 반복 구조 단위 중 하나 이상을 포함하는 것이다.



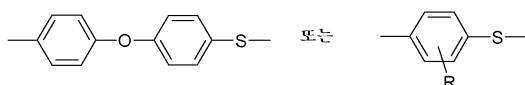
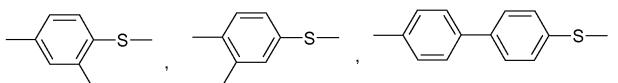
[0044]

바람직하게 존재하는 화학식 Ia 내지 화학식 Io의 빌딩 블록 이외에, 히드로퀴논으로부터 유래하는 하나 이상의 1,4-페닐렌 단위가 래조르시놀으로부터 유래하는 1,3-페닐렌 단위 또는 디히드록시나프탈렌으로부터 유래하는 나프틸렌 단위로 치환되는 빌딩 블록이 또한 바람직하다.

[0047]

화학식 I의 빌딩 블록으로서 화학식 Ia, Ig 및 Ik의 빌딩 블록이 특히 바람직하다. 또한, 성분 (A)의 폴리아릴렌 에테르가 화학식 I의 빌딩 블록, 특히 화학식 Ia, Ig 및 Ik로부터 선택된 빌딩 블록 중 하나의 유형으로 실질적으로 이루어지는 경우 특히 바람직하다.

- [0048] 특히 바람직한 실시양태에서, Ar은 1,4-페닐렌이고, t는 1이고, q는 0이고, T는 화학 결합이고, Y는 SO_2 이다. 전술한 반복 단위로 이루어진 특히 바람직한 폴리아릴렌 에테르 술폰은 폴리페닐렌 술폰(PPSU)으로 지칭한다.
- [0049] 추가의, 특히 바람직한 실시양태에서, Ar은 1,4-페닐렌이고, t는 1이고, q는 0이고, T는 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 이고, Y는 SO_2 이다. 전술한 반복 단위로 이루어진 특히 바람직한 폴리아릴렌 에테르 술폰은 폴리술폰(PSU)으로 지칭한다.
- [0050] 추가의, 특히 바람직한 실시양태에서, Ar은 1,4-페닐렌이고, t는 1이고, q는 0이고, T 및 Y는 SO_2 이다. 전술한 반복 단위로 이루어진 특히 바람직한 폴리아릴렌 에테르 술폰은 폴리에테르 술폰(PESU)으로 지칭한다. 이러한 실시양태가 매우 특히 바람직하다.
- [0051] 약어, 예컨대 PPSU, PESU 및 PSU는 본 발명과 관련하여 DIN EN ISO 1043-1:2001에 해당한다.
- [0052] 일반적으로, 바람직한 폴리아릴렌 에테르 (A)는 평균 분자량 M_n (수평균)이 5,000 내지 60,000 g/mol 범위내이며, 상대 점도는 0.20 내지 0.95 dL/g이다. 폴리아릴렌 에테르의 상대 점도는 DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸피롤리돈 용액 중의 1 중량% 농도 용액 중에서 측정한다.
- [0053] 본 발명의 폴리아릴렌 에테르 (A)는 바람직하게는 표준물로서 좁은 분포를 갖는 폴리메틸 메타크릴레이트에 대하여 용매 디메틸아세트아미드 중에서의 젤 투과 크로마토그래피에 의하여 측정한 10,000 내지 150,000 g/mol, 특히 15,000 내지 120,000 g/mol, 특히 바람직하게는 18,000 내지 100,000 g/mol의 중량 평균 분자량 M_w 를 갖는다.
- [0054] 전술한 폴리아릴렌 에테르를 초래하는 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌 [Herman F. Mark, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", third edition, volume 4, 2003, on pages 2 to 8] 및 [Hans R. Kricheldorf, "Aromatic Polyethers", Handbook of Polymer Synthesis, second edition, 2005, on pages 427 to 443]에 기재되어 있다.
- [0055] 비양성자성 극성 용매 중에서 무수 알칼리 금속 탄산염, 특히 나트륨, 칼륨, 칼슘 탄산염 또는 그의 혼합물의 존재하에서 2개의 할로겐 치환기를 갖는 1종 이상의 방향족 화합물, 및 전술한 할로겐 치환기에 대하여 반응성을 갖는 2개의 관능기를 갖는 1종 이상의 방향족 화합물의 반응이 특히 바람직하며, 탄산칼륨이 매우 특히 바람직하다. 특히 적절한 조합은 용매로서 N-메틸피롤리돈 및 염기로서 탄산칼륨이다.
- [0056] 성분 (A)의 폴리아릴렌 에테르가 실질적으로 유리 OH 기를 갖지 않을 경우 바람직하다. 바람직하게는, 폴리아릴렌 에테르는 OH 또는 폐놀레이트 말단기를 적절한 에테르화제와 반응시켜 얻을 수 있는, 할로겐 말단기, 특히 염소 말단기, 또는 에테르화된 말단기, 특히 알킬 에테르 말단기를 갖는다.
- [0057] 적절한 에테르화제의 예로는 일관능성 알킬 또는 아릴 할로겐화물, 예를 들면 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물, 바람직하게는 메틸 염화물, 또는 벤질 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물 또는 그의 혼합물을 들 수 있다. 성분 (A)의 폴리아릴렌 에테르에서의 바람직한 말단기로는 할로겐, 특히 염소, 알콕시, 특히 메톡시, 아릴옥시, 특히 폐녹시 또는 벤질옥시를 들 수 있다.
- [0058] 성분 B
- [0059] 본 발명에 따른 성형 재료는 성분 (B)로서 1종 이상의 폴리아릴렌 술퍼드를 포함한다. 원칙적으로, 모든 폴리아릴렌 술퍼드가 성분 (B)로서 적절하다.
- [0060] 바람직하게는, 성분 (B)의 폴리아릴렌 술퍼드는 화학식 $-\text{Ar}-\text{S}-$ (여기서, $-\text{Ar}-$ 은 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기임)에 따른 반복 단위 30 내지 100 중량%를 포함한다.
- [0061] 모든 반복 단위의 총 중량을 기준으로 하여 30 중량% 이상, 특히 70 중량% 이상의 하기 화학식 III의 반복 단위를 포함하는 폴리아릴렌 술퍼드가 바람직하다.
- [0062] <화학식 III>
- [0063]
- [0064] 적절한 추가의 반복 단위는 특히



[0065]

이며, 여기서 R은 C_1-C_{10} -알킬, 바람직하게는 메틸이다. 폴리아릴렌 술피드는 단독중합체, 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있으며, 단독중합체 (동일한 반복 단위)가 바람직하다. 매우 특히 바람직한 폴리아릴렌 술피드는 화학식 III에 의한 100 중량%의 반복 단위로 이루어진다. 그러므로, 성분 (B)는 특히 바람직하게는 폴리페닐렌 술피드, 특히 폴리(1,4-페닐렌 술피드)이다.

[0066]

본 발명에 따라서 사용되는 폴리아릴렌 술피드의 적절한 말단기는 특히 할로겐, 티올 또는 히드록시, 바람직하게는 할로겐이다.

[0067]

성분 (B)의 폴리아릴렌 술피드는 분지쇄 또는 직쇄일 수 있다. 바람직하게는, 성분 (B)의 폴리아릴렌 술피드는 직쇄이며, 즉 분지쇄는 아니다.

[0068]

성분 (B)의 폴리아릴렌 술피드는 바람직하게는 중량 평균 분자량이 5,000 내지 100,000 g/mol이다.

[0069]

이러한 폴리아릴렌 술피드는 그 자체로서 공지되어 있으며, 공지된 방법에 의하여 생성될 수 있다. 해당 제조 방법은 예를 들면 문헌 [Hans R. Kricheldorf, "Aromatic Polyethers", *Handbook of Polymer Synthesis*, second edition, 2005, on pages 486 to 492]에 기재되어 있다.

[0070]

이들은 특히 US 2,513,188에 기재된 바와 같이 할로방향족을 황 또는 금속 술피드와 반응시켜 생성될 수 있다. 또한, 할로겐으로 치환된 티오페놀의 금속 염을 가열할 수 있다(GB-B 962 941 참조). 폴리아릴렌 술피드의 바람직한 합성은 예를 들면 US 3,354,129에 기재된 바와 같이 용액 중에서 알칼리 금속 술피드와 할로방향족과의 반응을 포함한다. 추가의 방법은 US 3,699,087 및 US 4,645,826에 기재되어 있다.

[0071]

성분 C

[0072]

본 발명에 따라서, 열가소성 성형 재료는 DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸-2-페롤리돈 중의 1 중량% 농도 용액 중에서 측정한 점도수가 45 내지 65 mL/g인 카르복실 기를 포함하는 1종 이상의 관능화된 폴리아릴렌 에테르를 포함한다. 성분 (C)의 관능화된 폴리아릴렌 에테르의 DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸-2-페롤리돈 중의 1 중량% 농도 용액 중에서 측정한 점도수는 바람직하게는 46 mL/g 이상, 특히 바람직하게는 47 mL/g 이상, 특히 48 mL/g 이상이다.

[0073]

다른 한편으로, DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸-2-페롤리돈 중의 1 중량% 농도 용액 중에서 측정한 점도수가 65 mL/g을 초과하는 카르복실 기를 포함하는 폴리아릴렌 에테르의 사용은 얻게 되는 기계적 성질에서 추가의 개선 없이 유동성의 불리한 감소를 초래한다. 따라서, 성분 (C)의 폴리아릴렌 에테르의 DIN EN ISO 1628-1에 따른 점도수는 상한을 가지며, 본 발명에 의하면 각각의 경우에서 25°C에서 N-메틸-2-페롤리돈 중의 1 중량% 농도 용액 중에서 측정하여 65 mL/g 이하, 바람직하게는 61 mL/g 이하, 특히 57 mL/g 이하이다.

[0074]

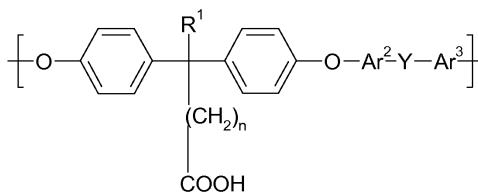
입자상 또는 섬유상 충전제를 포함하는 폴리아릴렌 에테르 및 폴리아릴렌 술피드에 기초한 열가소성 성형 재료에서 명시된 범위내의 점도수는 본 발명에 따른 개선된 기계적 성질과 동시에 우수한 가공성을 초래한다. 이에 의하여 한정하고자 하는 의도는 아니나, 성분 (C)의 관능화된 폴리아릴렌 에테르는 그의 화학적 구조 및 정의된 점도수로 인하여 충전제, 특히 유리 섬유와 상승적으로 상호작용하는 것으로 밝혀졌다.

[0075]

바람직하게는, 본 발명에 따른 열가소성 성형 재료는 성분 (C)로서 상기 정의된 바와 같은 화학식 I의 빌딩 블록 및 하기 화학식 II의 빌딩 블록을 포함하는 1종 이상의 관능화된 폴리아릴렌 에테르를 포함한다.

[0076]

<화학식 II>



[0077]

상기 식에서,

[0079]

n은 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이고,

[0080]

 R^1 은 수소, C_1C_6 -알킬 기 또는 $-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 이고;

[0081]

 Ar^2 및 Ar^3 은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 서로 독립적으로 C_6C_{18} -아릴렌 기이고,

[0082]

Y는 화학 결합을 나타내거나 또는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, S=O , C=O , $-\text{N}=\text{N}-$ 및 $-\text{CR}^a\text{R}^b$ -로부터 선택된 기를 나타내며, 여기서 R^a 및 R^b 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 서로 독립적으로 각각 수소 원자이거나 또는 C_1C_{12} -알킬, C_1C_{12} -알콕시 또는 C_6C_{18} -아릴 기이다.

[0083]

바람직하게는, 화학식 I 및 화학식 II에 따른 빌딩 블록의 합을 기준으로 하여 화학식 II에 따른 빌딩 블록의 비율은 0.5 내지 3 몰%, 바람직하게는 0.6 내지 2 몰%, 특히 바람직하게는 0.7 내지 1.5 몰%이다.

[0084]

본 발명에서, 화학식 I 및 화학식 II에 따른 빌딩 블록의 합을 기준으로 하여 화학식 II에 따른 빌딩 블록의 비율은 원칙적으로 내부 표준물로서 소정량의 1,3,5-트리메톡시벤젠을 사용하는 $^1\text{H-NMR}$ 분광학에 의하여 측정한다. 중량%를 몰%로 전환시키는 것은 당업자에게 공지되어 있다.

[0085]

화학식 II에서, n은 바람직하게는 2이고, R^1 은 바람직하게는 메틸이다.

[0086]

또한, 화학식 II에서, 바람직하게는 Ar^2 및 Ar^3 은 1,4-페닐렌이고, Y는 $-\text{SO}_2-$ 이다.

[0087]

본 발명에 따른 성형 재료에 사용된 관능화된 폴리아릴렌 에테르(성분 C)는 그 자체로서 공지되어 있는 화합물이거나 또는 공지의 방법에 의하여 생성될 수 있다.

[0088]

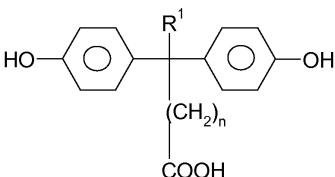
예를 들면, 성분 (C)의 관능화된 폴리아릴렌 에테르는 EP-A-0 185 237에 기초하여 문헌 [I.W. Parsons et al., *Polymer*, 34, 2836 (1993)] 및 [T. Koch, H. Ritter, *Macromol. Phys.* 195, 1709 (1994)]에 기재된 방법에 의하여 얻을 수 있다.

[0089]

따라서, 폴리아릴렌 에테르는 특히 화학식 IV의 화합물에 대하여 반응성을 갖는 1종 이상의 추가의 방향족 화합물, 예컨대 특히 4,4'-디클로로디페닐 술폰 및 임의로 추가의 히드록시-관능화된 화합물, 예를 들면 비스페놀 A 및/또는 비스페놀 S 및/또는 4,4'-디히드록시비페닐을 사용한 하기 화학식 IV의 화합물의 축중합에 의하여 얻을 수 있다.

[0090]

<화학식 IV>



[0091]

상기 식에서, R^1 및 n은 전술한 의미를 갖는다.

[0093]

적절한 반응물은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있다.

[0094]

성분 (C)의 관능화된 폴리아릴렌 에테르의 제조의 경우, 또한 원칙적으로 성분 (A)의 폴리아릴렌 에테르에 사

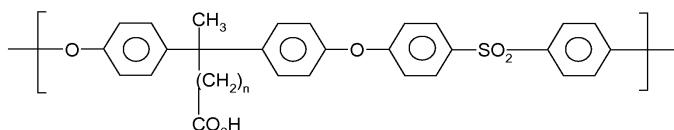
용되는 방법을 사용할 수 있으며, 양극성 비양성자성 용매 중에서 염기의 작용하에서 용액 중합이 마찬가지로 바람직하다.

[0095] 화학식 I의 바람직한 구조 요소에 대하여 성분 (A)에 관한 설명은 해당 방식으로 성분 (C)의 관능화된 폴리아릴렌 에테르에도 적용된다.

[0096] 특히, 성분 (A) 및 (C)의 폴리아릴렌 에테르가 특히 동일한 단량체 빌딩 블록에 기초하여 구조적으로 유사하며 성분 (C)에서 화학식 II의 빌딩 블록에 대하여서만 상이한 경우 바람직하다. 성분 (A) 및 성분 (C) 둘 다가 상기 정의한 바와 같은 타입 PESU의 빌딩 블록에 기초할 경우 또는 성분 (A) 및 성분 (C) 둘 다가 상기 정의한 바와 같은 타입 PPSU의 빌딩 블록에 기초할 경우 또는 성분 (A) 및 성분 (C) 둘 다가 상기 정의한 바와 같은 타입 PSU의 빌딩 블록에 기초할 경우 특히 바람직하다. 이와 관련하여, "기초하는"이라는 것은 성분 (A) 및 성분 (C) 둘 다가 동일한 빌딩 블록으로 이루어지며, 성분 (C)가 추가로 관능화되며, 바람직하게는 상기 정의된 바와 같은 화학식 II의 단량체 빌딩 블록을 포함하는 것만이 상이하다는 의미로서 이해한다. 특히 바람직하게는, 성분 (A)의 폴리아릴렌 에테르 및 성분 (C)의 관능화된 폴리아릴렌 에테르 각각은 화학식 I의 동일한 빌딩 블록을 포함한다.

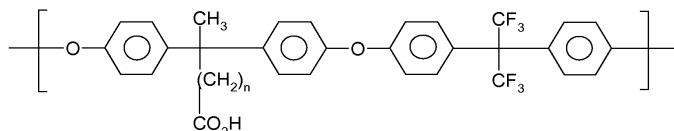
[0097] 화학식 II의 골격 내에서 적절한 빌딩 블록은 특히 하기와 같다.

[0098] <화학식 V>



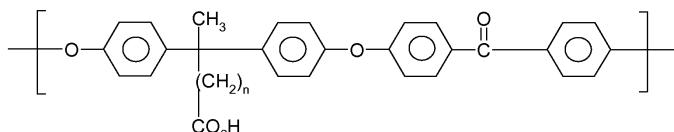
[0099]

[0100] <화학식 VI>



[0101]

[0102] <화학식 VII>



[0103]

[0104] 상기 식에서, n 은 각각의 경우에서 정수 0 내지 4이다. 빌딩 블록 V가 특히 바람직하다.

[0105] 성분 D

[0106] 본 발명의 열가소성 성형 재료는 성분 (A) 내지 (E)의 총 100 중량%를 기준으로 하여 성분 (D)로서 1종 이상의 섬유상 또는 입자상 충전제를 특히 15 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 70 중량%, 특히 25 내지 65 중량%의 양으로 포함한다.

[0107] 본 발명에 따른 성형 재료는 특히 입자상 또는 섬유상 충전제를 포함할 수 있으며, 섬유상 충전제가 특히 바람직하다.

[0108] 바람직한 섬유상 충전제는 탄소 섬유, 티탄산칼륨 휘스커, 아라미드 섬유, 특히 바람직하게는 유리 섬유이다. 유리 섬유를 사용할 경우, 이는 매트릭스 물질, 바람직하게는 폴리우레탄 사이즈(size) 및 접착 촉진제와의 더 우수한 적합성을 위하여 사이즈로 처리될 수 있다. 일반적으로, 사용한 탄소 섬유 및 유리 섬유는 직경이 6 내지 20 μm 범위내이다. 그러므로, 성분 (D)는 특히 바람직하게는 유리 섬유로 이루어진다.

[0109] 유리 섬유의 투입은 유리 단섬유의 형태 및 로빙의 형태로 모두 실시될 수 있다. 최종 사출 성형품에서, 유리 섬유의 평균 길이는 바람직하게는 0.08 내지 0.5 mm 범위내이다.

[0110] 탄소 섬유 또는 유리 섬유는 또한 직조물, 매트 또는 유리 로빙의 형태로 사용될 수 있다.

- [0111] 적절한 입자상 충전제로는 무정형 실리카, 탄산염, 예컨대 탄산마그네슘(초크), 분말 석영, 운모, 매우 다양한 규산염, 예컨대 점토, 백운모, 흑운모, 수조이트(suzoite), 주석 말레타이트(maletite), 탈크, 녹니석, 플로고파이트(phlogophite), 장석, 규산칼슘, 예컨대 규화석 또는 규산알루미늄, 예컨대 카올린, 특히 소성 카올린을 들 수 있다.
- [0112] 바람직한 입자상 충전제는 입자의 95 중량% 이상, 바람직하게는 98 중량% 이상이 최종 생성물에 대하여 측정한 직경(기하학적 중심을 통한 최대 직경)이 $45 \mu\text{m}$ 미만, 바람직하게는 $40 \mu\text{m}$ 미만이고, 이른바 최종 생성물에 대하여 측정한 이의 종횡비는 1 내지 25 범위내, 바람직하게는 2 내지 20 범위내인 것이다. 종횡비는 두께에 대한 입자 직경(각각의 경우에서 기하 중심을 통한 최소 치수에 대한 최대 치수)의 비이다.
- [0113] 입자 직경은 예를 들면 중합체 혼합물의 얇은 박편의 전자 현미경 사진을 기록하고 평가를 위하여 25개 이상, 바람직하게는 50개 이상의 충전제 입자를 사용하여 측정할 수 있다. 마찬가지로, 입자 직경의 측정은 문헌 [Transactions of ASAE, page 491 (1983)]에 따라서 침전 분석을 통하여 실시될 수 있다. 직경이 $40 \mu\text{m}$ 미만인 충전제의 중량 비율은 또한 체 분석에 의하여 측정될 수 있다.
- [0114] 탈크, 카올린, 예컨대 소성 카올린 또는 규화석 또는 이들 충전제 중 2종 또는 전부의 혼합물이 입자상 충전제로서 특히 바람직하다. 이들 중에서, 입자의 95 중량% 이상의 비율이, 각각의 경우에서 최종 생성물에 대하여 측정한 직경이 $40 \mu\text{m}$ 미만이고 종횡비가 1.5 내지 25인 탈크가 특히 바람직하다. 카올린은 바람직하게는 입자의 95 중량% 이상의 비율이 각각의 경우에서 최종 생성물에 대하여 측정한 직경이 $20 \mu\text{m}$ 미만이고 종횡비가 1.2 내지 20이다.
- [0115] 또한, 열가소성 성형 재료는 추가의 첨가제 및/또는 가공 보조제를 성분 E로서 포함할 수 있다.
- [0116] 성분 E
- [0117] 본 발명에 따른 성형 재료는 보조제, 특히 가공 보조제, 안료, 안정화제, 방염제 또는 상이한 첨가제의 혼합물을 성분 (E)의 구성원으로서 포함할 수 있다. 통상의 첨가제는 예를 들면 또한 산화방지제, 열 안정화제 및 UV 안정화제, 윤활제 및 이형제, 염료 및 가소제를 들 수 있다.
- [0118] 본 발명에 따른 성형 재료에서의 성분 (E)의 비율은 특히 성분 (A) 내지 (E)의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 0 내지 20 중량%, 특히 0 내지 15 중량%이다. 성분 E가 안정화제를 포함할 경우, 이들 안정화제의 비율은 일반적으로 성분 (A) 내지 (E)의 중량%의 합을 기준으로 하여 2 중량% 이하, 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%, 특히 0.01 내지 0.5 중량%이다.
- [0119] 안료 및 염료는 일반적으로 성분 (A) 내지 (E)의 중량%의 합을 기준으로 하여 0 내지 6 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%, 특히 0.1 내지 3 중량%의 양으로 존재한다.
- [0120] 열가소제의 착색을 위한 안료는 일반적으로 예를 들면 문헌 [R. Gaechter and H. Mueller, *Taschenbuch der Kunststoffadditive*, Carl Hanser Verlag, 1983, pages 494 to 510]에 공지되어 있다. 화이트 안료, 예컨대 산화아연, 아연 술피드, 납 화이트 [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$], 리토폰, 안티몬 화이트 및 이산화티탄은 안료의 제1의 바람직한 군으로서 언급할 수 있다. 이산화티탄의 가장 흔하게 사용되는 결정 변형 2종(루틸 및 아나타제 타입) 중에서, 특히 루틸 형태는 본 발명에 따른 성형 재료에 화이트 색상을 부여하기 위하여 사용된다. 본 발명에 따라서 사용될 수 있는 블랙 착색된 안료로는 산화철 블랙(Fe_3O_4), 스페넬 블랙 [$\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$], 망간 블랙(이산화망간, 이산화규소 및 산화철의 혼합물), 코발트 블랙 및 안티몬 블랙, 특히 바람직하게는 일반적으로 퍼니스 블랙 또는 가스 블랙의 형태로 사용되는 카본 블랙을 들 수 있다. 이와 관련하여, 문헌 [G. Benzing, *Pigmente fuer Anstrichmittel*, Expert-Verlag (1988), pages 78 ff]을 참조한다.
- [0121] 특정 색조를 설정하기 위하여, 무기 착색된 안료, 예컨대 산화크롬 그린 또는 유기 착색 안료, 예컨대 아조 안료 또는 프탈로시아닌을 사용할 수 있다. 이러한 안료는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0122] 본 발명에 따른 열가소성 성형 재료에 첨가될 수 있는 산화방지제 및 열 안정화제의 예로는 원소 주기율표의 I족 금속의 할로겐화물, 예를 들면 나트륨, 칼륨 및 리튬 할로겐화물, 예를 들면 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물을 들 수 있다. 또한, 불소화아연 및 염화아연을 사용할 수 있다. 또한, 입체 힌더드 페놀, 히드로퀴논, 이러한 군의 치환된 대표예, 2차 방향족 아민(임의로 인-함유 산 또는 그의 염과 조합됨) 및 이들 화합물의 혼합물은 성분 (A) 내지 (E)의 중량%의 합을 기준으로 하여 바람직하게는 1 중량% 이하의 농도로 사용될 수 있다.
- [0123] UV 안정화제의 예로는 일반적으로 2 중량% 이하의 양으로 사용되는 각종 치환된 레조르시놀, 살리실레이트,

벤조트리아졸 및 벤조페논을 들 수 있다.

[0124] 대개는 성분 (A) 내지 (E)의 중량%의 합을 기준으로 하여 1 중량% 이하의 양으로 첨가되는 윤활제 및 이형제로는 스테아릴 알콜, 알킬 스테아레이트 및 스테아르아미드, 및 펜타에리트리톨과 장쇄 지방산과의 에스테르를 들 수 있다. 또한, 디알킬 케톤, 예를 들면 디스테아릴 케톤을 사용할 수 있다.

[0125] 바람직한 성분으로서, 본 발명에 따른 성형 재료는 (성분 (A) 내지 (E)의 중량%의 합을 기준으로 하여) 0.1 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.75 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 특히 0.1 내지 0.9 중량%의 스테아르산 및/또는 스테아레이트를 포함한다. 원칙적으로, 기타의 스테아르산 유도체, 예컨대 스테아르산의 에스테르를 또한 사용할 수 있다.

[0126] 스테아르산은 바람직하게는 지방의 가수분해에 의하여 생성된다. 얻은 생성물은 일반적으로 스테아르산 및 팔미트산의 혼합물이다. 그러므로, 이러한 생성물은 생성물의 조성에 의존하여 넓은 연화점 범위, 예를 들면 50°C 내지 70°C를 갖는다. 20 중량% 초과, 특히 바람직하게는 25 중량% 초과의 스테아르산의 비율을 갖는 생성물이 바람직하게 사용된다. 또한, 순수한 스테아르산(>98%)을 사용할 수도 있다.

[0127] 또한, 성분 (E)는 또한 스테아레이트를 포함할 수 있다. 스테아레이트는 해당 나트륨 염을 금속 염 용액(예를 들면 CaCl_2 , MgCl_2 , 알루미늄 염)과 반응시키거나 또는 지방산을 금속 수산화물과 직접 반응시켜 생성될 수 있다. 예를 들면 문헌 [Baerlocher Additives, 2005]을 참조한다. 삼스테아르산알루미늄이 바람직하게 사용된다.

[0128] 이른바 핵 생성제, 예를 들면 탈크도 또한 추가의 첨가제로서 적절하다.

[0129] 성분 (A) 내지 (E)를 혼합하는 순서는 임의로 한다.

[0130] 본 발명에 따른 성형 재료는 그 자체로서 공지된 방법, 예를 들면 압출에 의하여 생성될 수 있다. 본 발명에 따른 성형 재료는 예를 들면 출발 성분을 통상의 혼합 장치, 예컨대 스크류 압출기, 바람직하게는 이축 스크류 압출기, 브라벤더(Brabender) 혼합기, 밴버리(Banbury) 혼합기 또는 혼련기로 혼합한 후, 압출을 실시하여 생성될 수 있다. 압출후, 압출물을 냉각시키고, 분쇄한다. 성분의 혼합 순서는 변경될 수 있다. 따라서, 2종 또는 2종 초과의 성분을 예비혼합할 수는 있으나, 또한 모든 성분을 함께 혼합할 수도 있다.

[0131] 가능한 한 균질한 혼합물을 얻기 위하여 강력 혼합이 이롭다. 이를 위하여, 일반적으로 평균 혼합 시간은 290°C 내지 380°C, 바람직하게는 300°C 내지 370°C의 온도에서 0.2 내지 30 분이 필요하다. 압출후, 압출물을 대개는 냉각시키고, 분쇄한다.

[0132] 본 발명에 따른 열가소성 성형 재료는 이롭게는 성형품의 제조를 위하여 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 성형 재료는 특히 가정용 물품, 전기 또는 전자 부품을 위한 성형품의 제조 및 차량 부문, 특히 자동차 부문을 위한 성형품의 제조에 적절하다.

[0133] 본 발명은 추가로 파단 신율을 증가시키거나 또는 충격 강도를 개선시키기 위하여 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르 및 1종 이상의 폴리아릴렌 슬퍼드를 포함하는 조성물 중에서 DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중의 1 중량% 농도 용액 중에서 측정한 점도수가 45 내지 65 mL/g 인 카르복실 기를 포함하는 관능화된 폴리아릴렌 에테르의 용도에 관한 것이다.

[0134] 하기 실시예는 본 발명을 한정하지 않으면서 보다 구체적으로 설명한다.

실시예

[0136] 샘플의 탄성을, 인장 강도 및 파단 신율은 ISO 527에 따른 인장 테스트로 덤벨 상에서 측정하였다.

[0137] 생성물의 충격 강도는 ISO 바아상에서 ISO 179 1eU에 의하여 측정하였다.

[0138] 유동성은 용융 점도에 기초하여 평가하였다. 용융 안정성은 모세관 유량계에 의하여 측정하였다. 여기서, 350°C에서의 겉보기 점도는 30 mm 길이, 0.5 mm 반경 및 180°의 노즐 유입 각도를 갖는 원형 모세관, 12 mm 의 용융물 저장소 용기 직경 및 5 분의 예열 시간을 갖는 모세관 점도계(Goettfert capillary viscometer Rheograph 2003)에서 전단율에 대하여 측정하였다. 1,000 Hz에서 측정한 값을 제시한다.

[0139] 또한, 생성물의 열 노화를 조사하였다. 이를 위하여, 인장 테스트 바아를 순환 공기 캐비넷에서 180°C에서 500 시간의 기간 동안 보관한 후, 테스트하였다.

[0140] 폴리아릴렌 에테르의 점도수는 DIN EN ISO 1628-1에 따라서 25°C에서 N-메틸피롤리돈 중의 1 중량% 농도 용액

중에서 측정하였다.

성분 A1

[0142] 점도수가 55.4 mL/g 인 타입 PESU의 폴리에테르 술품[울트라손(Ultrason)® E 2010, 바스프 에스이(BASF SE)]을 성분 A1으로서 사용하였다. 사용한 제품은 0.16 중량%의 Cl 말단기 및 0.21 중량%의 OCH_3 말단기를 갖는다.

성분 B1

[0144] 330°C에서의 용융 점도가 145 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 이고, 전단율이 1,000 Hz인 폴리페닐렌 술피드를 성분 B1으로서 사용하였다.

성분 C1

[0146] 하기와 같이 생성된 관능화된 폴리에테르 술품을 성분 C1으로서 사용하였다.

[0147] 질소 대기하에서, 577.03 g의 디클로로디페닐 술품, 495.34 g의 디히드록시디페닐 술품 및 5.73 g의 4,4'-비스히드록시페닐발레르산("DPA")을 1,053 mL의 NMP에 용해시키고, 297.15 g의 무수 탄산칼륨을 첨가하였다. 반응 혼합물을 190°C로 가열하고, 상기 온도에서 6 시간 동안 유지하였다. 그후, 배치를 1,947 mL의 NMP로 희석하였다. $T < 80^\circ\text{C}$ 로 냉각시킨 후, 혼탁액을 버렸다. 그후, 불용성 성분을 여과로 분리 제거하였다. 얻은 용액을 물에 침전시켰다. 얻은 백색 분말을 고온의 물로 여러번 추출시킨 후, 140°C에서 감압하에 건조시켰다. DPA 단위의 비율은 내부 표준물로서 1,3,5-트리메톡시벤젠을 사용하는 $^1\text{H-NMR}$ 분광학에 의하여 0.9 몰%에서 측정하였으며, 생성물의 점도수는 46.9 mL/g 이었다.

성분 C2

[0149] 하기와 같이 생성된 폴리에테르 술품을 성분 C2로서 사용하였다.

[0150] 574.16 g의 디클로로디페닐 술품, 487.83 g의 디히드록시디페닐 술품 및 14.32 g의 4,4'-비스히드록시페닐발레르산("DPA")을 1,053 mL의 NMP에 질소 대기하에서 용해시키고, 290.24 g의 무수 탄산칼륨을 첨가하였다. 반응 혼합물을 190°C로 가열하고, 상기 온도를 7 시간 동안 유지하였다. 그후, 배치를 1,947 mL의 NMP로 희석하였다. $T < 80^\circ\text{C}$ 로 냉각시킨 후, 혼탁액을 버렸다. 그후, 불용성 성분을 여과로 분리 제거하였다. 얻은 용액을 물에 침전시켰다. 얻은 백색 분말을 고온의 물로 여러번 추출시킨 후, 140°C에서 감압하에 건조시켰다. DPA 단위의 비율은 1.1 몰%에서 측정하였으며, 생성물의 점도수는 37.1 mL/g 이었다.

성분 C3

[0152] 하기와 같이 생성된 폴리에테르 술품을 성분 C3로서 사용하였다.

[0153] 579.90 g의 디클로로디페닐 술품, 492.83 g의 디히드록시디페닐 술품 및 8.59 g의 4,4'-비스히드록시페닐발레르산("DPA")을 1,053 mL의 NMP에 질소 대기하에서 용해시키고, 297.15 g의 무수 탄산칼륨을 첨가하였다. 반응 혼합물을 190°C로 가열하고, 상기 온도를 6 시간 동안 유지하였다. 그후, 배치를 1,947 mL의 NMP로 희석하였다. $T < 80^\circ\text{C}$ 로 냉각시킨 후, 혼탁액을 버렸다. 그후, 불용성 성분을 여과로 분리 제거하였다. 얻은 용액을 물에 침전시켰다. 얻은 백색 분말을 고온의 물로 여러번 추출시킨 후, 140°C에서 감압하에 건조시켰다. DPA 단위의 비율은 1.3 몰%에서 측정하였으며, 생성물의 점도수는 44.4 mL/g 이었다.

성분 D1

[0155] 폴리우레탄 사이즈가 제공되며, 스테이플 길이가 4.5 mm 이고, 섬유 직경이 10 μm 인 절단 유리 섬유를 성분 D1로서 사용하였다.

[0156]

<표 1>

폴리아릴렌 에테르 및 폴리아릴렌 슬피드의 블렌드의 성질
(열가소성 성형 물질의 조성은 중량부로 제시함)

실험	C1	C2	C3	C4	5	6	C7	8
성분 A1	70	41	36	36	36	33.5	36	31
성분 B1	-	14	14	14	14	14	19	19
성분 C1	-	-	-	-	5	7.5	-	5
성분 C2	-	-	5	-	-	-	-	-
성분 C3	-	-	-	5	-	-	-	-
성분 D	30	45	45	45	45	45	45	45
탄성율(GPa)	9.40	16.5	16.5	16.3	16.4	16.5	17.0	16.9
파단 신율 (%)	2.3	1.4	1.6	1.5	1.9	1.9	1.3	1.6
인장 강도 (MPa)	134	148	148	152	162	167	156	171
ISO 179 1eU (kJ/m ²)	47	42	45	48	52	54	38	46
1,000Hz에서의 점도(350°C)	684	552	532	540	553	536	482	492
500 h/180°C후 테스트: 탄성율(GPa)	9.5	16.7	16.3	16.4	16.6	16.6	17.1	17.3
인장 강도 (MPa)	112	118	120	121	151	154	126	158

[0157]

[0158]

본 발명에 따른 성형 재료는 바람직한 가공성과 동시에 우수한 기계적 성질을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 성형 재료는 특히 높은 인장 강도를 갖는다. 개선된 인장 강도는 특히 열 노화후 필적하는, 특히 바람직한 값으로 나타난다.