

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0056470 (43) 공개일자 2017년05월23일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08L 73/00</i> (2006.01) <i>C08G 67/02</i> (2006.01) <i>C08K 3/00</i> (2006.01) <i>C08K 3/32</i> (2006.01) <i>C08K 5/5313</i> (2006.01) <i>C08K 7/02</i> (2006.01)		(71) 출원인 이엠에스-패턴트 에이지 스위스, 체하-7013 도맷/이엠에스, 비아 이노바티바 1
(52) CPC특허분류 <i>C08L 73/00</i> (2013.01) <i>C08G 67/02</i> (2013.01)		(72) 발명자 스토펠만, 헤아 게오르크 스위스, 보나두츠 체하-7402, 가짜 사블레운 2
(21) 출원번호	10-2016-0151183	(74) 대리인 특허법인 정안
(22) 출원일자	2016년11월14일	
심사청구일자	없음	
(30) 우선권주장 15194563.1 2015년11월13일 유럽특허청(EPO)(EP)		

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **향상된 성질을 갖는 폴리케톤 성형 화합물, 이로부터 제조되는 성형체 및 이들의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 부분 결정질, 지방족 폴리케톤을 기반으로 하는 폴리케톤 성형 화합물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 바람직하게는 포스핀산 또는 이들의 염을 소량으로 포함하는 지방족 폴리케톤을 기반으로 하는 섬유-강화 성형 화합물에 관한 것이다. 성형 화합물은 향상된 기계적 성질 및 사출 성형에서 우수한 가공성을 특징으로 한다. 상기 성형 화합물은 예를 들어, 하우징, 하우징 성분 또는 커넥터와 같은 전기 및 전자 산업용 박벽(thin-walled) 성형체의 제조에 적합하다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/0033 (2013.01)

C08K 3/32 (2013.01)

C08K 5/5313 (2013.01)

C08K 7/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 25 내지 99.9중량%의 하나 이상의 지방족 폴리케톤;

(B) 0 내지 70중량%의 충전 물질 또는 강화 물질;

(C) 0.1 내지 6중량%의 하나 이상의 인-함유 화합물;

여기서, 상기 (C)는 (C1) 0 내지 6중량%의 하나 이상의 포스핀산 또는 하나 이상의 디포스핀산, 이들의 금속염 및/또는 유기 유도체;

(C2) 0 내지 2중량%의 하나 이상의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

하나 이상의 인-함유 화합물 (C1) 및 (C2)는 폴리케톤 성형 화합물에 존재하여 인-함유 화합물 (C1) 및 (C2)의 함이 적어도 0.1중량%가 되도록 하며,

(D) 0 내지 20중량%의 하나 이상의 첨가제를 포함하거나 이들로 이루어지는 폴리케톤 성형 화합물로서,

성분 (A) 내지 (D)의 중량%의 합이 100%이고, (A) 내지 (D)의 양으로써 각각 성형 화합물 또는 (A) 내지 (D)의 함에 대한 (C1) 및 (C2)를 포함하며, 바람직하게는 성형 화합물이 성분 (A) 내지 (D)로만 이루어지는, 폴리케톤 성형 화합물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

(A) 32 내지 89.7중량%, 바람직하게는 41 내지 84.5중량% 및 매우 특히 바람직하게는 44 내지 79.5 또는 49 내지 69.5중량%의 하나 이상의 지방족 폴리케톤,

(B) 10 내지 60중량%, 바람직하게는 15 내지 55중량% 또는 20 내지 50중량% 사이 및 매우 특히 바람직하게는 30 내지 45중량%의 충전 물질 또는 강화 물질,

(C) 0.2 내지 4중량%, 바람직하게는 0.3 내지 3중량% 및 매우 특히 바람직하게는 0.8 내지 3중량%의 하나 이상의 인-함유 화합물, 및

(D) 0.1 내지 6중량%, 바람직하게는 0.2 내지 3중량%의 하나 이상의 첨가제의 양이 각각 서로 독립적이거나 서로 조합되는 것을 특징으로 하는, 폴리케톤 성형 화합물.

청구항 3

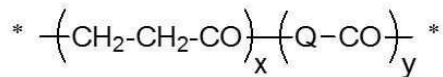
제 1항 또는 제 2항에 있어서,

하나 이상의 폴리케톤 (A)가 일산화탄소의 폴리머 및 하나 이상의 올레핀계 불포화 화합물, 바람직하게는 에텐 및 바람직하게는 3개 이상 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 추가의 올레핀계 불포화 화합물, 예를 들어, 프로펜, 1-부텐, 이소부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-도데센, 스티렌, p-메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-이소프로필스티렌 및 이의 혼합물 또는 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되고; 특히 바람직하게는 일산화탄소 및 에텐의 폴리머 또는 일산화탄소, 에텐 및 프로펜 또는 1-부텐의 터폴리머(terpolymer)인 것을 특징으로 하는, 폴리케톤 성형 화합물.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 폴리케톤 (A)가 하기 일반식의 터폴리머이며,



Q는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 올레핀계 불포화 화합물로부터 유도되는 2가기(divalent group)이고, y:x의 몰비가 0.5 이하, 바람직하게는 0.2 미만, 특히 0.1 이하, 특히 0.01 내지 0.1인 것을 특징으로 하는, 폴리케톤 성형 화합물.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 지방족 폴리케톤이

- a) 20K/분의 가열 속도에서 ISO 11357-3에 따른 DSC 수단으로 측정된, 바람직하게는 180℃ 내지 280℃ 범위의 용융점, 특히 200℃ 내지 240℃ 범위의 용융점을 갖는 부분 결정질 폴리케톤이고,
- b) 240℃에서 2.16kg의 하중으로 ISO 1133에 따라 측정된, 5 내지 200cm³/10분 범위의 용융점도(MVR, 용융-체적 유량률), 특히 10 내지 100cm³/10분 범위, 매우 특히 바람직하게는 20 내지 80cm³/10분 범위의 용융점도를 가지며,
- c) 모세관점도계로 20℃에서 100mℓ m-크레졸에 용해된 0.5g 폴리케톤 용액상에서 측정된, 1.5 내지 2.5의 상대 점도, 바람직하게는 1.6 내지 2.2의 상대점도를 가지고/가지거나,
- d) PMMA 기준에 대해 헥사플루오로이소프로판올에서 GPC 수단으로 측정된, 20,000 내지 100,000g/mol 범위의 수-평균 물질량(number-average molar mass), 특히 30,000 내지 60,000g/mol의 수-평균 물질량을 가지는 것을 특징으로 하는, 폴리케톤 성형 화합물.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,

충진 물질 또는 강화 물질이 바람직하게는 크기 및/또는 점착성을 갖춘 섬유질 또는 미립자 충전 물질 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 폴리케톤 성형 화합물.

청구항 7

제 6항에 있어서,

섬유질 충전 물질이

- a) 유리섬유, 탄소섬유, 금속섬유, 아라미드섬유(aramide fibres), 현무암섬유(basalt fibres) 및 위스커(whisker) 및 이들의 혼합물 또는 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되고,
- b) 무한가닥 형태 및/또는 절단 형태, 특히 짧은 유리섬유(컷유리; cut glass) 형태로 존재하고/존재하거나,
- c) 원형 횡단면 또는 비-원형 횡단면, 또한 이러한 시스템이 사용될 수 있는 혼합물을 갖는 것을 특징으로 하는, 폴리케톤 성형 화합물.

청구항 8

제 6항에 있어서,

미립자 충전 물질이 미네랄 미립자 충전 물질, 바람직하게는 탈크(talc), 운모(mica), 실리케이트(silicate), 석영(quartz), 티타늄 디옥사이드(티타늄 디옥사이드), 규회석(wollastonite), 카올린(kaolin), 비결정질 실리시익산(silicic acid), 마그네슘 카보네이트, 마그네슘 하이드록사이드, 초크(chalk), 석회, 장석(feldspar), 고체- 또는 중공 유리볼 또는 간유리(ground glass), 유리 플레이트, 영구 자성 또는 자성 금속 화합물 및/또는 합금, 안료, 특히 바륨 설페이트, 티타늄 디옥사이드, 징크 옥사이드, 징크 셀파이드, 아이언 옥사이드, 구리 크로마이트(copper chromite), 금속분말, 특히, 철분말 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는

것을 특징으로 하는, 폴리케톤 성형 화합물.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 인-함유 화합물이

0.1 내지 6중량%의 하나 이상의 포스핀산(phosphinic acid), 하나 이상의 디포스핀산 및 상기 포스핀산(성분 C1)의 금속염, 또는

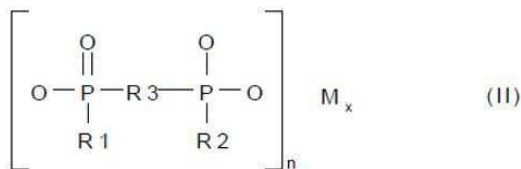
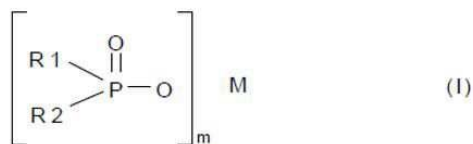
0.1 내지 2중량%의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트(성분 C2), 또는

0.1 내지 6중량%의 포스핀산 또는 디포스핀산 또는 포스핀산(성분 C1)의 금속염의 혼합물 및 유기 포스파이트 또는 포스포나이트(성분 C2)의 혼합물로부터 선택되며, 혼합물이 0.05 내지 2중량% 이하의 성분 C2 및 0.05 내지 5.95중량% 이하의 성분 C1로 구성되는, 폴리케톤 성형 화합물.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 포스핀산 및 이로부터 유도되는 금속염이 하기 도시된 일반식 I을 가지거나, 또한 하나 이상의 디포스핀산 및 이로부터 유도되는 금속염이 하기 도시된 일반식 II를 가지며,



여기서,

R1, R2는 동일하거나 상이하며, 바람직하게는 C1-C8 알킬, 직쇄형 또는 분지형, 포화, 불포화 또는 부분 불포화 및/또는 아릴이고;

R3은 C1-C10 알킬렌, 직쇄형 또는 분지형, 포화, 불포화 또는 부분 불포화, C6-C10 아릴렌, 알킬아릴렌 또는 아릴알킬렌이며;

M은 수소이온(양성자) 또는 주기율표에서 두 번째 또는 세 번째 주족(main group) 또는 부족(subsidiary group)의 금속이온, 바람직하게는 알루미늄, 바륨, 칼슘, 마그네슘 및/또는 징크이고; m=2 또는 3; n=1 또는 3; x=1 또는 2인, 폴리케톤 성형 화합물.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 유기 포스파이트 및 포스포나이트(성분 C2)가 트리페닐포스파이트, 디페닐알킬포스파이트, 페닐디알킬포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴포스파이트, 트리옥타데실포스파이트, 디스테아릴펜타에리스리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스-(tert-부틸페닐))펜타에리스리톨 디포스파이트, 트리스테아릴솔비톨 트리포스

파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-tert-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-tert-부틸-12-메틸디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)메틸포스포이트 및 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)에틸포스포이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하며, 특히, 트리스[2-tert-부틸-4-티오(2'-메틸-4'-하이드록시-5'-tert-부틸)페닐-5-메틸]페닐포스포이트 및 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스포이트가 바람직한 것을 특징으로 하는, 폴리케톤 성형 화합물.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 첨가제(성분 D)가 안정제, 특히 열-, UV- 및/또는 광 안정제, 항산화제, 가공보조제, 지방족 폴리케톤과 상이한 폴리머, 특히 폴리올레핀, 산- 또는 안하이드라이드-변형 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 특히 지방족 폴리아미드, 충격 조절제(충격 modifiers), 점착제, 결정화 촉진제 또는 지연제, 유동 보조제(flow aid), 윤활제, 성형-이형제(mould-release agent), 가스제, 라디칼 콜렉터(radical collector), 대전방지제, 색상 및 마킹 물질, 층판(lamellar) 형태의 나노입자, 층상 실리케이트, 전도성 첨가제, 예컨대 카본블랙, 흑연 분말 또는 탄소 나노섬유, 중합공정에서의 잔여물, 예컨대 촉매, 염 및 이들의 유도체, 산소-, 질소- 또는 황-함유 금속 화합물 및 조절제(regulator), 예를 들어, 모노산 또는 모노아민 및 이의 혼합물 또는 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 폴리케톤 성형 화합물.

청구항 13

제 1항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따른 폴리케톤 성형 화합물로부터 제조되는 성형체로써, 하우스링 형태, 펌프, 트랜스미션, 밸브, 수량계, 스로틀 밸브(throttle valve), 실린더, 피스톤, 헤드라이트 하우스링, 반사체, 밴드-라이트 조정(bend-light adjustment), 톱니 바퀴, 엔진 및 트랜스미션 베어링(transmission bearing)용 기능부품, 플러그-인 커넥션(plug-in connection), 커넥터(connector), 프로파일(profile), 포일 또는 다층 포일의 층, 섬유, 전자 성분, 특히 휴대용 전자 기기용 성분, 전자 성분용 하우스링, 커넥터, 휴대전화 하우스링, LED 하우스링용 성분, 개인 컴퓨터, 특히 노트북 하우스링용 하우스링 또는 하우스링 부품, 튜브, 복합 재료, 유체-전도성 파이프 및 용기, 특히 자동차 분야에서 구모양(sphere)의 매끈한(smooth) 파형(corrugated)의 모노- 또는 다층 파이프, 파이프 섹션, 커넥션 피스, 연결 호스용 부속품, 파형 파이프, 및 미디어-전도성 파이프, 다층 파이프(내부-, 외부- 또는 중간층) 성분, 다층 용기내에 개별층, 유압 파이프, 브레이크 파이프, 클러치 파이프, 냉각수 파이프, 브레이크 액 용기 형태인, 성형체.

청구항 14

제 1항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 따른 성형체의 제조방법으로써, 사출 성형, 압출 또는 블로우 성형에 의한, 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 부분 결정질, 지방족 폴리케톤을 기반으로 하는 폴리케톤 성형 화합물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 바람직하게는 포스포산 또는 이들의 염을 소량으로 포함하는 지방족 폴리케톤을 기반으로 하는 섬유-강화 성형 화합물에 관한 것이다. 성형 화합물은 향상된 기계적 성질 및 사출 성형에서 우수한 가공성을 특징으로 한다. 상기 성형 화합물은 예를 들어, 하우스링, 하우스링 성분 또는 커넥터와 같은 전기 및 전자 산업용 박벽(thin-walled) 성형체의 제조에 적합하다.

배경 기술

[0002] 지방족 폴리케톤은 오래전부터 알려져 있으며, 10 및 100℃ 사이에서 거의 일정한 기계적 성질, 매우 우수한 가수분해 저항성, 높은 열 치수 안정성, 우수한 마모저항성 및 연료에 대한 우수한 장벽을 특징으로 한다.

[0003] 반면에, 지방족 폴리케톤은 충분히 우수한 성질로 열가소성 물질을 대표하지만, 이들은 화학적 분해, 특히 분자간 및 분자내 알돌축합(aldol condensation) 반응이 가해지는 근접한 온도에서 상대적으로 높은 용융점을 갖는다는 단점이 있다. 반면, 폴리케톤 성형 화합물은 일반 공정 기술이 사용될 때 용융 공정에서 어려움이 있다는

문제가 있으며, 반면에, 이러한 성형 화합물의 성질은 공정 시 유도되는 분해 및 가교 반응에 의해 유해한 영향을 받을 수 있다.

[0004] 상기 문제점을 극복하기 위해서, 여러 가능한 해결책이 문헌에 제안되어 있다. 예를 들어, EP213671 및 EP257663은 일산화탄소, 에텐 및 일산화탄소와 에텐으로만 형성되는 상응하는 폴리케톤 코폴리머에 비해 낮은 용융점을 갖는 하나 이상의 추가의 올레핀계 불포화 모노머를 기반으로 하는 지방족 폴리케톤이 기재되어 있다. 예시로 나타나는 터폴리머는 열 분해 및 가교가 더욱 천천히 진행되는 온도보다 20 내지 30℃ 더 낮은 온도에서 가공될 수 있다. 따라서, 이러한 터폴리머는 더 큰 공정 윈도우(processing window)를 갖는다. DE2626272는 폴리케톤과 일차 모노아민, 모노- 또는 디티올을 갖는 폴리케톤의 폴리머-유사 전환과 동일한 목적을 추구하며, 기존 폴리케톤의 용융점이 80℃까지 감소될 수 있다.

[0005] 상기 해결 방식은 문제를 어느 정도는 완화시키지만, 폴리케톤의 용융 공정에서의 모든 문제를 해결하지는 않는다. 따라서, 폴리케톤 성형 화합물을 추가적으로 향상시키기 위해서, 폴리아미드 또는 폴리올레핀과 같은 다른 폴리머의 첨가, 가소제의 첨가 또는 특수 첨가제의 사용을 기반으로 하는 조성물이 기재되어 있다. 그러나, 추가의 폴리머의 사용은 상대적으로 이들의 많은 양을 필요로 하며, 따라서 특히 열적 및 기계적 성질이 전반적으로 손상된다는 단점을 갖는다. 첨가된 폴리머의 기능으로써, 형성된 성형 화합물의 성질이 낮은 수준이 되는 결과로 추가의 원하지 않는 폴리케톤과의 반응이 발생할 수 있다. 반면에, 연성(flexible)의 성형 화합물을 필요로 하는 경우에는, 가소제만이 실질적인 해결책을 나타낸다.

[0006] 알루미늄-산소 화합물의 첨가가 EP310166 및 EP326224에 기재되어 있다. 예를 들어, 알루미늄 하이드록사이드는 폴리케톤의 유동 거동(flow behaviour)이 향상되도록 하는 것을 의도하며, 이는 공정 온도에서 가교가 첨가제에 의해 지연되고, 또한 공정 기간에 걸쳐 더욱 천천히 진행되기 때문이다.

[0007] EP629663 또는 EP896021에 따르면, 폴리케톤의 용융 공정은 0.01 내지 10%의 유사베마이트(pseudoboehmite)의 첨가에 의해 추가적으로 향상될 수 있다. 따라서, 유사베마이트는 폴리케톤의 용융점 보다 20K 초과된 공정 온도에서 용융점도의 모든 급격한 증가를 방지한다.

[0008] JP11-181080에 따르면, 알루미늄- 또는 마그네슘 옥사이드와 같은 첨가제는 공정 동안 유동 거동을 실제로 향상시킬 수 있지만, 폴리케톤의 분해로 인한 휘발성 화합물의 발생을 방지하지는 않는다. 탈기의 감소 또는 방지를 위해, 암모니아 또는 일차 아민으로 폴리케톤의 처리가 제안된다.

[0009] DE19808938은 폴리카보네이트의 안정제 중에서도, 산화, 열 및 광-유도 분해에 대한 폴리에스테르 및 폴리케톤에 관한 것이며, 추가의 안정제는 폴리머, 또한 벤조퓨란-2-온 화합물, 특히 포스파이트 및 포스페이트에 첨가될 수 있다.

[0010] 유동성(flowability)뿐 아니라 폴리케톤의 색상 및 결정화도가 공정 이후에도 유지되도록 의도된 경우에, EP896021은 알루미늄 하이드록사이드 및 폴리올의 조합의 첨가를 권장한다.

[0011] EP322959에는 섬유-강화 폴리케톤 성형 화합물, 특히 유리섬유로 강화된 성형 화합물 및 폴리케톤 용액으로부터 이러한 성형 화합물을 제조하기 위한 방법이 기재되어 있다. 이의 목적은 성형 화합물의 강도 및 탄성계수를 증가시키는 것이다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 특히 강화 섬유 및 포스핀산 또는 이들의 염을 포함하는 부분 결정질, 지방족 폴리케톤을 기반으로 하는 성형 화합물을 제공하는 것이며, 향상된 기계적 성질 및 사출성형 공정에서 우수한 가공성을 특징으로 한다. 특히, 파단강도, 파단연신율 및 충격 강도가 최첨단기술에 비하여 향상되도록 한다. 또한, 성형 화합물은 박벽의 성형 부품이라 하더라도 우수한 품질로 제조하기 위한 충분한 유동성을 가져야 한다.

[0013] 본 목적은 본 발명에 따라 제 1항에 따른 폴리케톤 성형 화합물에 의해 달성된다. 제 13항에 따라, 본 발명에 따른 폴리케톤 성형 화합물로부터 수득되는 성형체가 제공된다. 제 14항은 본 발명에 따른 성형체의 제조방법에 관한 것이다. 그로부터 각각의 종속항은 유리한 계량에 관한 것이다.

[0014] 따라서, 본 발명은

[0015] (A) 25 내지 99.9중량%의 하나 이상의 지방족 폴리케톤;

- [0016] (B) 0 내지 70중량%의 충전 물질 또는 강화 물질;
- [0017] (C) 0.1 내지 6중량%의 하나 이상의 인-함유 화합물;
- [0018] 여기서, 상기 (C)는 (C1) 0 내지 6중량%의 하나 이상의 포스핀산 또는 하나 이상의 디포스핀산, 이들의 금속염 및/또는 유기 유도체;
- [0019] (C2) 0 내지 2중량%의 하나 이상의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트로 이루어지는 군으로부터 선택되고,
- [0020] 하나 이상의 인-함유 화합물 (C1) 및 (C2)는 폴리케톤 성형 화합물에 존재하여 인-함유 화합물 (C1) 및 (C2)의 함이 적어도 0.1중량%가 되도록 하며,
- [0021] (D) 0 내지 20중량%의 하나 이상의 첨가제를 포함하거나 이들로 이루어지는 폴리케톤 성형 화합물로서,
- [0022] 성분 (A) 내지 (D)의 중량%의 합이 100%이고, (A) 내지 (D)의 양으로써 각각 성형 화합물 또는 (A) 내지 (D)의 함에 대한 (C1) 및 (C2)를 포함하며, 바람직하게는 성형 화합물이 성분 (A) 내지 (D)로만 이루어지는 폴리케톤 성형 화합물에 관한 것이다.
- [0023] 성분 A 내지 D의 중량%의 합이 100%이고, 바람직하게는 최종적으로 전체 폴리케톤 성형 화합물을 형성한다.
- [0024] 본원에 나타나는 하기 농도 또는 농도 범위는 각각 성형 화합물이 개방("포함하는")되어 배합되는 경우에서의 성분 A 내지 D의 함 또는 성형 화합물이 폐쇄("이루어지는")되어 배합되는 경우에서의 전체 성형 화합물 중 하나에 관한 것이다. 후자의 경우에, 성형 화합물은 성분 A 내지 D로만 이루어진다.
- [0025] 바람직한 실시예는 본 발명에 따른 폴리케톤 성형 화합물의 경우,
- [0026] (A) 32 내지 89.7중량%, 바람직하게는 41 내지 84.5중량% 및 매우 특히 바람직하게는 44 내지 79.5 또는 49 내지 69.5중량%의 하나 이상의 지방족 폴리케톤,
- [0027] (B) 10 내지 60중량%, 바람직하게는 15 내지 55중량% 또는 20 내지 50중량% 사이 및 매우 특히 바람직하게는 30 내지 45중량%의 충전 물질 또는 강화 물질,
- [0028] (C) 0.2 내지 4중량%, 바람직하게는 0.3 내지 3중량% 및 매우 특히 바람직하게는 0.8 내지 3중량%의 하나 이상의 인-함유 화합물, 및
- [0029] (D) 0.1 내지 6중량%, 바람직하게는 0.2 내지 3중량%의 하나 이상의 첨가제의 양이 각각 서로 독립적이거나 서로 조합되는 것을 제공한다.
- [0030] 성분 (A)-지방족 폴리케톤
- [0031] 본 발명에 따라 사용되는 지방족 폴리케톤은 불포화 탄화수소 분자 당 실질적으로 하나의 일산화탄소 분자를 포함하는 선형 교차 구조(linear alternating structure)를 갖는 열가소성 폴리머에 관한 것이다. 적합한 불포화 탄화수소는 특히 20개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 10개 이하의 탄소 원자를 갖는 올레핀, 예를 들어, 에텐 및 프로펜, 1-부텐, 이소부텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 1-도데센을 포함하는 다른 α-올레핀이다. 또한, 아릴 치환기를 갖는 올레핀계 불포화 화합물, 예를 들어, 스티렌, p-메틸스티렌, p-에틸스티렌 및 m-이소프로필스티렌이 모노머로써 적합하다.
- [0032] 본 발명의 의미에 있어서 바람직한 지방족 폴리케톤은 일산화탄소 및 에텐으로 제조되는 교차 코폴리머 또는 일산화탄소, 에텐 및 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 이차 에틸렌계 불포화 탄화수소, 특히 α-올레핀, 예컨대 프로펜 또는 1-부텐으로 제조되는 터폴리머이다.
- [0033] 특히, 본 발명에 따른 하나 이상의 폴리케톤 (A)는 하기 일반식의 터폴리머에 관한 것이며,
- $$* \left(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO} \right)_x \left(\text{Q-CO} \right)_y *$$
- [0034]
- [0035] Q는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 올레핀계 불포화 화합물로부터 유도되는 2가기(divalent group)이고, y:x의 몰비가 0.5 이하, 바람직하게는 0.2 미만, 특히 0.1 이하, 특히 0.01 내지 0.1이다. 특히 Q는 프로펜으로부터 유도되는 이가 단위 -CH₂-CH(CH₃)-이다.
- [0036] 바람직한 구현예에 따르면, 하나 이상의 지방족 폴리케톤은 20K/분의 가열 속도에서 ISO 11357-3에 따른 DSC 수

단으로 측정된, 바람직하게는 180℃ 내지 280℃ 범위의 용융점, 바람직하게는 200℃ 내지 240℃ 범위의 용융점을 갖는 부분 결정질 폴리케톤이다.

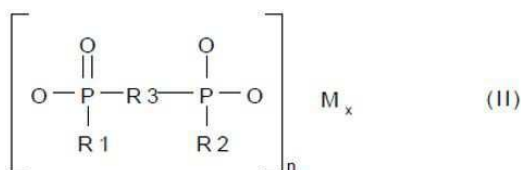
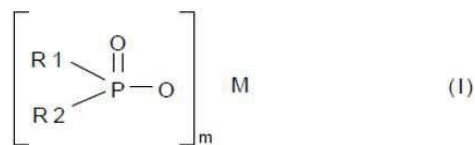
- [0037] 더욱 바람직하게는, 지방족 폴리케톤은 240℃에서 2.16kg의 오버레이(overlay)로 ISO 1133에 따라 측정된, 5 내지 200cm³/10분 범위의 용융점도(MVR, 용융-체적유량률), 특히 10 내지 100cm³/10분 범위, 매우 특히 바람직하게는 20 내지 80cm³/10분 범위의 용융점도를 가진다.
- [0038] 또한, 모세관점도계로 20℃에서 100mℓ m-크레졸에 용해된 0.5g 폴리머의 폴리머 농도에서 측정된, 1.5 내지 2.5의 상대점도, 바람직하게는 1.6 내지 2.2의 상대점도를 가질 수 있다.
- [0039] 앞서 언급된 지방족 폴리케톤의 성질은 대안적으로 또는 점증적으로 나타날 수 있다.
- [0040] 또한, 지방족 폴리케톤은 PMMA 기준에 대해 헥사플루오로이소프로판올에서 GPC 수단으로 측정된, 20,000 내지 100,000g/mol 범위의 바람직한 수-평균 물질량(number-average molar mass), 특히 30,000 내지 60,000g/mol의 수-평균 물질량을 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 바람직하게는 사용가능한 지방족 폴리케톤 폴리머는 그 자체로 공지되어 있다. 예를 들어, US 4,880,903은 일산화탄소, 에텐 및 다른 올레핀계 불포화 탄화수소, 특히 프로펜으로 제조되는 선형 교차 폴리케톤-터폴리머가 기재되어 있다. 지방족 폴리케톤의 제조방법에 있어서, 일반적으로 VIII족 금속 화합물로 제조되는 촉매 조성물의 사용이 제공되며, 팔라듐, 코발트 또는 니켈, 할로젠산에 속하지 않는 강산의 음이온 및 두자리(bidentate) 인-, 비소- 또는 안티몬(antimony) 리간드로부터 선택된다. US 4,843,144에, 일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀계 불포화 탄화수소로 제조되는 선형 교차 폴리케톤 폴리머의 제조방법이 기재되어 있으며, 사용되는 촉매는 팔라듐 화합물, 할로젠산에 속하지 않는 6 미만의 pKa 값을 갖는 산의 음이온 및 두자리 인 리간드(bidentate phosphorus ligand)를 포함한다. 중합은 예를 들어, 동시에 개시제 및 연쇄 이동(chain transfer) 기능을 하는 것으로 보여지는 메탄올에서 수행되어, 이런 방법으로 제조되는 케톤이 케토- 및 에스테르기의 전형적인 말단기 패턴을 갖도록 한다. 본 명세서에 기재된 모든 폴리케톤은 본 발명의 목적에 바람직하게 적합하다. 따라서, 앞서 언급된 US 특허에 기재된 내용은 또한 본원에 공동으로 포함된다.
- [0042] 성분 (B)-충진 물질 및 강화 물질
- [0043] 본 발명의 목적에 적합하는 바람직한 충진 물질 또는 강화 물질은 섬유질 또는 미립자 충진 물질 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 크기 및/또는 점착성을 갖춘다.
- [0044] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 폴리케톤 성형 화합물은 추가의 충진 물질 및 강화 물질(성분 B), 특히 강화 물질만을 포함한다.
- [0045] 성분 (B)로써, 본 발명에 따른 성형 화합물은 10 내지 60중량%, 바람직하게는 15 내지 55중량% 또는 20 내지 50 중량% 사이 및 매우 특히 바람직하게는 30 및 45중량% 사이의 충진 물질 또는 강화 물질 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0046] 강화섬유로도 명명되는 강화 물질은 일반적으로 바람직하게는 유리섬유, 탄소섬유(탄소섬유, 흑연섬유), 금속섬유, 아라미드섬유(p- 또는 m-아라미드섬유(예를 들어, Kevlar[®] 또는 Nomex[®], DuPont)), 현무암섬유(basalt fibres) 및 위스커(whisker), 예를 들어, 포타슘 티타네이트 위스커 및 이들의 혼합물 또는 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0047] 충진 물질로써 사용되는 유리섬유는 바람직하게는 무한가닥(로빙; roving) 형태 또는 절단 형태, 특히 짧은 유리섬유(컷유리; cut glass) 형태로 존재한다.
- [0048] 폴리케톤과의 용합성(compatibility)을 향상시키기 위해서, 충진 물질, 특히 섬유, 예를 들어, 유리섬유가 바람직하게는 크기 및/또는 점착성을 갖춘다.
- [0049] 바람직하게는, E-유리로 제조되는 유리섬유는 성분 (B)의 충진 물질로써 사용된다.
- [0050] 일반적으로, 성분 (B)의 섬유는 원형 횡단면 또는 비-원형 횡단면을 가지며, 또한 이러한 시스템의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0051] 바람직하게는, 원형섬유의 경우, 5 내지 20μm, 바람직하게는 6 내지 15μm 및 특히 바람직하게는 7 내지 12μm의 직경이 사용된다.

- [0052] 평면섬유의 경우, 서로 직교하는 횡단면 축의 비율이 2 이상, 특히 2.8 내지 4.5 범위가 바람직하며, 이들의 작은 횡단면 축은 $\geq 4\mu\text{m}$ 의 길이를 갖는다.
- [0053] 유리섬유는 바람직하게는 E-유리로 이루어진다. 그러나, 또한 유리섬유의 모든 다른 종류, 예를 들어 A-, C-, D-, M-, S-, R-유리섬유, 또는 이들의 임의의 혼합물 또는 E-유리섬유와의 혼합물이 사용될 수 있다. 이에 따라, 유리섬유는 무한섬유 또는 컷유리섬유로써 첨가될 수 있으며, 섬유는 예를 들어, 실란, 아미노실란 또는 에폭시실란을 기반으로 하는 적합한 크기 시스템 및 점착성 또는 점착 시스템을 갖출 수 있다. 바람직하게는, 이른바 E- 또는 S-유리로 제조되는 짧은 유리섬유인 컷유리가 사용된다. 극성 크기가 바람직하며, 이는 또한 폴리에스테르 또는 폴리아미드에 사용된다.
- [0054] 바람직하게는, 유리섬유 (B)는 하기로 이루어지는 군으로부터 선택된다:
- [0055] ● E-유리섬유(ASTM D578-00에 따라, 52 내지 62%의 실리콘 디옥사이드, 12 내지 16% 알루미늄 옥사이드, 16 내지 25% 칼슘 옥사이드, 0 내지 10% 보락스(borax), 0 내지 5% 마그네슘 옥사이드, 0 내지 2% 알칼리 옥사이드, 0 내지 1.5% 티타늄 디옥사이드 및 0 내지 0.3% 아이언 옥사이드로 이루어지며; 바람직하게는, 밀도 $2.58 \pm 0.04\text{g/cm}^3$, 인장탄성계수(modulus of elasticity in tension) 70 내지 75GPa, 인장강도 3,000 내지 3,500MPa 및 인열연신율(tearing elongation) 4.5 내지 4.8%를 가짐),
- [0056] ● A-유리섬유(63 내지 72% 실리콘 디옥사이드, 6 내지 10% 칼슘 옥사이드, 14 내지 16% 소듐- 및 포타슘 옥사이드, 0 내지 6% 알루미늄 옥사이드, 0 내지 6% 보론 옥사이드, 0 내지 4% 마그네슘 옥사이드),
- [0057] ● C-유리섬유(64 내지 68% 실리콘 디옥사이드, 11 내지 15% 칼슘 옥사이드, 7 내지 10% 소듐- 및 포타슘 옥사이드, 3 내지 5% 알루미늄 옥사이드, 4 내지 6% 보론 옥사이드, 2 내지 4% 마그네슘 옥사이드),
- [0058] ● D-유리섬유(72 내지 75% 실리콘 디옥사이드, 0 내지 1% 칼슘 옥사이드, 0 내지 4% 소듐- 및 포타슘 옥사이드, 0 내지 1% 알루미늄 옥사이드, 21 내지 24% 보론 옥사이드), 현무암섬유(52% SiO_2 , 17% Al_2O_3 , 9% CaO , 5% MgO , 5% Na_2O , 5% 아이언 옥사이드 및 추가의 금속 옥사이드에 근사한 조성을 갖는 미네랄섬유),
- [0059] ● AR-유리섬유(55 내지 75% 실리콘 디옥사이드, 1 내지 10% 칼슘 옥사이드, 11 내지 21% 소듐- 및 포타슘 옥사이드, 0 내지 5% 알루미늄 옥사이드, 0 내지 8% 보론 옥사이드, 0 내지 12% 티타늄 디옥사이드, 1 내지 18% 지르코늄 옥사이드, 0 내지 50% 아이언 옥사이드),
- [0060] ● S-, HS- 또는 T-유리섬유(58 내지 70중량%의 실리콘 디옥사이드(SiO_2), 15 내지 30중량%의 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3), 5 내지 15중량%의 마그네슘 옥사이드(MgO), 0 내지 10중량%의 칼슘 옥사이드(CaO) 및 0 내지 2중량%의 추가의 옥사이드, 예를 들어, 지르코늄 디옥사이드(ZrO_2), 보론 옥사이드(B_2O_3), 티타늄 디옥사이드(TiO_2) 또는 리튬 옥사이드(Li_2O) 및 이들의 혼합물).
- [0061] 대안적으로 및 바람직하게는, 유리섬유는 또한 무한섬유로써 존재할 수 있으며, 이러한 무한섬유는 또한 기술적으로 로빙이라고 명명된다. 바람직하게는, 무한섬유는 원형 횡단면을 가지고, 10 내지 $20\mu\text{m}$ 범위, 특히 12 내지 $17\mu\text{m}$ 범위의 직경을 갖는다. 또한, 무한섬유 및 짧은 섬유 모두를 함유하는 구현예가 가능하다.
- [0062] 또한, 바람직하게는 섬유, 바람직하게는 비-원형 횡단면(평면 유리섬유)을 갖는 유리섬유, 특히 계란형(oval), 타원형(elliptical), 코쿤(cocoon)-유사(2개 이상의 원형 유리섬유가 종방향으로 결합됨) 또는 직사각형 또는 거의 직사각형 유리섬유가 본 발명에 따른 성형 화합물에 사용될 수 있다.
- [0063] 비-원형 횡단면(평면 유리섬유)을 갖는 유리섬유는 바람직하게는 10 내지 $35\mu\text{m}$ 범위, 특히 18 내지 $32\mu\text{m}$ 범위의 주 횡단면 축 치수를 가지며, 3 내지 $15\mu\text{m}$ 범위, 특히 4 내지 $10\mu\text{m}$ 범위의 부 횡단면 축 길이를 갖는다.
- [0064] 이러한 성형 화합물은 성형 화합물로부터 제조되는 성형품의 경우, 특히 횡방향(transverse direction)에서 강성 및 강도에 대하여 장점을 보인다. 바람직하게는, 사용되는 평면 유리섬유(성분 (B))는 평면 모양 및 비-원형 횡단면 영역을 갖는 짧은 유리섬유(컷유리)이며, 서로 직교하는 횡단면 축의 비율이 2 이상이고, 이들의 작은 횡단면 축은 $\geq 4\mu\text{m}$ 의 길이를 갖는다. 특히, 횡단면이 가급적 직사각형인 유리섬유가 바람직하다. 유리섬유는 2 내지 50mm의 길이를 갖는 컷유리 형태로 존재한다. 이러한 유리섬유는 바람직하게는 4 내지 $10\mu\text{m}$ 의 작은 횡단면의 직경 및 8 내지 $30\mu\text{m}$ 의 큰 횡단면의 직경을 가지며, 서로 직교하는 횡단면 축의 비율(부 횡단면 축에 대한 주 횡단면 축의 비율)이 2 및 6 사이, 바람직하게는 2.5 및 5 사이 및 매우 특히 바람직하게는 2.8 내지 4.5 사

이다.

- [0065] 유리 섬유는 위스커로 부분적 또는 전체적으로 대체될 수 있다. 이는 일반적으로 다각(polygonal)의 횡단면을 갖는 침상 결정(needle-shaped crystal), 특히 금속, 옥사이드, 보라이드(boride), 카바이드(carbide), 니트라이드(nitride), 폴리티타네이트, 탄소 등으로 제조되는 단결정의 위스커, 예를 들어, 포타슘 티타네이트-, 알루미늄 옥사이드-, 실리콘 옥사이드 위스커로 이해되어야 한다. 일반적으로 위스커는 0.1 내지 10 μ m의 직경 및 mm 내지 cm 범위의 길이를 갖는다. 동시에, 이들은 높은 인장 강도를 갖는다. 위스커는 고체(VS 메카니즘)에서 기체상으로부터의 증착 또는 삼상계(three-phase system)(VLS 메카니즘)로부터의 증착에 의해 제조될 수 있다.
- [0066] 또한, 본 발명에 따른 성형 화합물은 단독 또는 다른 강화섬유와 함께 탄소섬유를 포함한다. 탄소섬유는 열분해(pyrolysis)(산화 및 탄화)에 의해 흑연-유사-배치 탄소로 전환되는 탄소-함유 개시물질로 제조되는 상업적으로 생산되는 강화섬유이다. 이방성 탄소 섬유는 축 방향으로 낮은 판단연신율과 동시에 높은 강도 및 강성을 나타낸다.
- [0067] 일반적으로, 탄소 섬유는 폴리아크릴리트릴, 피치(pitch) 또는 레이온(rayon)으로 제조되는 적합한 폴리머 섬유에 의해 생성되며, 온도 및 환경의 상호적인 제어 조건이 실시된다. 예를 들어, 탄소섬유는 200 내지 300 $^{\circ}$ C에서 산화 환경에서 PAN 실(thread) 또는 PAN 직물(woven fabric)의 안정화 이후 600 $^{\circ}$ C 초과 불활성 환경에서의 탄화에 의해 제조될 수 있다. 이러한 방법은 최신 기술로써 예를 들어 H. Heißler, "Verstärkte Kunststoffe in der Luft- und Raumfahrt"("Reinforced Plastic Materials in Aviation and Space Travel"), W. Kohlhammer Press, Stuttgart. 1986에 기재되어 있다.
- [0068] 수백 내지 십만개의 탄소섬유로 이루어진 탄소섬유 번들(bundle)로, 이른바 개별 필라멘트이며, 이는 직경 5 내지 9 μ m, 인장강도 1,000 내지 7,000MPa 및 탄성계수 200 내지 700GPa를 갖는다. 일반적으로, 1,000 내지 24,000개의 필라멘트는 결합하여 감겨진 다섬유방사(multifilament yarn)(무한 탄소섬유 번들, 로빙)를 형성한다. 방직 반제품(textile semi-finished product), 예를 들어, 직물(woven fabric), 플레이티드 패브릭(plaited fabric) 또는 다축 플랫 패브릭(multiaxial flat fabric)을 형성하기 위한 추가의 공정은 직기(weaving machine), 플레이팅기(plaiting machine) 또는 다축 편물기(multiaxial knitting machines) 또는 섬유-강화 플라스틱 물질의 제조 분야에서 직접적으로 프리프레그 유닛(epreg unit), 스트랜드-드로잉 유닛(인발 성형 유닛) 또는 와인딩기(winding machine)에서 실시된다. 짧은 절단 섬유로써, 폴리케톤이 혼합되고, 압출 및 사출 성형 유닛을 통해 가공되어 플라스틱 물질 성분을 형성할 수 있다.
- [0069] 성분 (B)의 미립자 충전 물질은 바람직하게는 미네랄 기반, 특히 바람직하게는 탈크(talc), 운모(mica), 실리케이트(silicate), 석영(quartz), 티타늄 디옥사이드(티타늄 디옥사이드), 규회석(wollastonite), 카올린(kaolin), 비결정질 실리시익산(silicic acid), 마그네슘 카보네이트, 마그네슘 하이드록사이드, 초크(chalk), 석회, 장석(feldspar), 고체- 또는 중공 유리볼 또는 간유리(ground glass), 유리 플레이크, 영구 자성 또는 자성 금속 화합물 및/또는 합금, 안료, 특히 바륨 설페이트, 티타늄 디옥사이드, 징크 옥사이드, 징크 셀파이드, 아이언 옥사이드, 구리 크로마이트(copper chromite) 또는 이들의 혼합물을 기반으로 하여 선택된다. 또한, 충전 물질은 표면-처리될 수 있다.
- [0070] 성분 (C):
- [0071] 또한, 본 발명에 따른 성형 화합물은 0.1 내지 6중량%, 바람직하게는 0.2 내지 4중량%, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 3중량% 및 특히 0.8 내지 3중량%의 인-함유 화합물을 성분 (C)로써 포함한다.
- [0072] 성분 (C)는 바람직하게는 성형 화합물 내에 0.10 내지 6.00중량% 이하를 함유하며, 바람직하게는
- [0073] 0.10 내지 6.00중량%의 포스핀산 또는 디포스핀산 또는 상기 포스핀산(성분 C1)의 금속염, 또는
- [0074] 0.10 내지 2.00중량%의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트(성분 C2), 또는
- [0075] 0.10 내지 6.00중량%의 포스핀산 또는 디포스핀산 또는 상기 포스핀산(성분 C1)의 금속염의 혼합물 및 유기 포스파이트 또는 포스포나이트(성분 C2)의 혼합물 중 하나로 이루어지며,
- [0076] 혼합물은 0.05 내지 2중량% 이하의 성분 C2 및 0.05 내지 5.95중량% 이하의 성분 C1로 구성된다.
- [0077] 성분 (C)가 유기 포스파이트 또는 포스포나이트(성분 (C2))로만 이루어지는 경우에, 전체에서 성분 (C)의 총 함량의 상한치는 2중량%로 제한된다.
- [0078] 바람직한 구현예에서, 성형 화합물 내에서 성분 (C)는 0.20 내지 4.00중량% 이하를 함유하며, 바람직하게는

- [0079] 0.20 내지 4.00중량%의 포스핀산 또는 디포스핀산 또는 상기 포스핀산(성분 C1)의 금속염, 또는
- [0080] 0.20 내지 2.00중량%의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트(성분 C2), 또는
- [0081] 0.20 내지 4.00중량%의 포스핀산 또는 디포스핀산 또는 상기 포스핀산(성분 C1)의 금속염의 혼합물 및 유기 포스파이트 또는 포스포나이트(성분 C2)의 혼합물 중 하나로 이루어지며,
- [0082] 혼합물은 0.10 내지 2.00중량% 이하의 성분 C2 및 0.05 내지 5.95중량% 이하의 성분 C1로 구성된다.
- [0083] 추가의 바람직한 구현예에서, 성분 (C)는 0.30 내지 3.00중량% 이하를 함유하며, 바람직하게는
- [0084] 0.30 내지 3.00중량%의 포스핀산 또는 디포스핀산 또는 상기 포스핀산(성분 C1)의 금속염, 또는
- [0085] 0.30 내지 1.00중량%의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트(성분 C2), 또는
- [0086] 0.30 내지 3.00중량%의 포스핀산 또는 디포스핀산 또는 상기 포스핀산(성분 C1)의 금속염의 혼합물 및 유기 포스파이트 또는 포스포나이트(성분 C2)의 혼합물 중 하나로 이루어지며,
- [0087] 혼합물은 0.10 내지 1.00중량% 이하의 성분 C2 및 0.20 내지 2.90중량% 이하의 성분 C1로 구성된다.
- [0088] 특히 추가의 바람직한 구현예에서, 성분 (C)는 0.80 내지 3.00중량% 이하를 함유하며, 바람직하게는
- [0089] 0.80 내지 3.00중량%의 포스핀산 또는 디포스핀산 또는 상기 포스핀산(성분 C1)의 금속염, 또는
- [0090] 0.80 내지 3.00중량%의 포스핀산 또는 디포스핀산 또는 상기 포스핀산(성분 C1)의 금속염의 혼합물 및 유기 포스파이트 또는 포스포나이트(성분 C2)의 혼합물 중 하나로 이루어지며,
- [0091] 혼합물은 0.10 내지 1.00중량% 이하의 성분 C2 및 0.70 내지 2.90중량% 이하의 성분 C1로 구성된다.
- [0092] C, C1 및 C2에 대해 언급한 모든 농도 데이터는 각각 폴리케톤 성형 화합물 또는 A 내지 D의 합에 관한 것이다.
- [0093] 바람직한 구현예에 따르면, 성분 (C1)는 일반식 (I) 및/또는 일반식 (II)의 포스핀산 ($M=H^+$) 또는 포스핀산 염 (M =금속 양이온) 및/또는 이들의 폴리머이며,



- [0094]
- [0095] 여기서,
- [0096] R1, R2는 동일하거나 상이하며, 바람직하게는 C1-C8 알킬, 직쇄형 또는 분지형, 포화, 불포화 또는 부분 불포화 및/또는 아릴이고;
- [0097] R3은 C1-C10 알킬렌, 직쇄형 또는 분지형, 포화, 불포화 또는 부분 불포화, C6-C10 아릴렌, 알킬아릴렌 또는 아릴알킬렌이며;
- [0098] M은 수소이온(양성자) 또는 주기율표에서 두 번째 또는 세 번째 주족(main group) 또는 부족(subsidiary group)의 금속이온, 바람직하게는 알루미늄, 바륨, 칼슘, 마그네슘 및/또는 징크이고; m=2 또는 3; n=1 또는 3; x=1 또는 2이다. 알루미늄 및 징크는 바람직하게는 금속이온 M으로써 사용된다.
- [0099] 바람직하게는, 금속이온 M으로써 알루미늄, 바륨, 칼슘, 마그네슘 및 징크가 사용된다.
- [0100] 본 발명에 따른 성분 (C1)으로써 포스핀산 및 포스핀산 염(성분 C1)의 제조에 적합한 포스핀산은 예를 들어, 디메

틸포스핀산, 에틸메틸포스핀산, 디에틸포스핀산, 메틸-n-프로필포스핀산, 메탄디(메틸포스핀산), 에탄-1,2-디(메틸포스핀산), 헥산-1,6-디(메틸포스핀산), 벤젠-1,4-디(메틸포스핀산), 메틸페닐포스핀산, 디페닐포스핀산이다. 포스핀산 염은 예를 들어, 포스핀산이 수용액에서 금속 카보네이트, 금속 하이드록사이드 또는 금속 옥사이드로 전환되어 제조될 수 있으며, 반응 조건에 따라 실질적으로 모노머, 또한 임의의 폴리머 포스핀산 염이 제조된다.

[0101] 특히 바람직하게는, 성분 C1은 상기 나타난 포스핀산의 알루미늄-, 칼슘- 및 징크염이다. 알루미늄-트리스-디에틸포스피네이트가 특히 바람직하다.

[0102] 바람직한 유기 포스파이트 및 포스포나이트는 트리페닐포스파이트, 디페닐알킬포스파이트, 페닐디알킬포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴포스파이트, 트리옥타데실포스파이트, 디스테아릴펜타에리스리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스-(tert-부틸페닐))펜타에리스리톨 디포스파이트, 트리스테아릴솔비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-tert-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-tert-부틸-12-메틸디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)메틸포스파이트 및 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)에틸포스파이트이다. 특히, 트리스[2-tert-부틸-4-티오(2'-메틸-4'-하이드록시-5'-tert-부틸)페닐-5-메틸]페닐포스파이트 및 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트가 바람직하다.

[0103] 특히, 비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트, 트리스[2-tert-부틸-4-티오(2'-메틸-4'-하이드록시-5'-tert-부틸)페닐-5-메틸]페닐포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 및 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트(Clariant에서 제조되는 Sandostab P-EPQ")가 바람직하다.

[0104] 성분 (D)

[0105] 성분 (D)로써, 성형 화합물은 0 내지 20중량%, 바람직하게는 0 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 6중량% 및 특히 바람직하게는 0.2 내지 3중량%의 하나 이상의 첨가제 또는 가공보조제를 포함한다.

[0106] 성분 (D)의 첨가제가 다른 성분 (A) 내지 (C)와 상이하다는 것이 강조되어야 한다.

[0107] 성형 화합물은 안정제(열- 및 광 안정제, 항산화제), 가공보조제 및 추가의 폴리머, 특히 폴리올레핀, 산- 또는 안하이드라이드-변형 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 특히 지방족 폴리아미드, 충격 조절제 및 추가의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0108] 성분 (D)는 보통 일반적으로 예를 들어, 다음의 군으로부터 선택되는 첨가제 및/또는 추가의 폴리머에 관한 것이다: 충격 조절제, 점착제, 결정화 촉진제 또는 지연제, 유동보조제, 윤활제, 성형-이형제, 가소제, 안정제, 특히 UV 및 열안정제, 항산화제, 라디칼 콜렉터(radical collector), 가공보조제, 대전방지제, 색상 및 마킹 물질, 층판(lamellar) 형태의 나노입자, 실리케이트층, 전도성 첨가제, 예컨대 카본블랙, 흑연 분말 또는 탄소 나노섬유, 중합공정에서의 잔여물, 예컨대 촉매, 염 및 이들의 유도체, 산소-, 질소- 또는 황-함유 금속 화합물 및 조절제, 예를 들어, 모노산 또는 모노아민.

[0109] 성분 (D) 내에 바람직한 산소-, 질소- 또는 황-함유 금속 화합물은 금속 알루미늄, 칼슘, 마그네슘 및 징크에 주로 기반된다. 적합한 화합물은 옥사이드, 하이드록사이드, 카보네이트, 실리케이트, 보레이트, 포스페이트, 스테네이트 및 상기 화합물의 조합 또는 화합물, 예를 들어, 옥사이드-하이드록사이드 또는 옥사이드-하이드록사이드-카보네이트이다. 예를 들어, 마그네슘 옥사이드, 칼슘 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 징크 옥사이드, 알루미늄 하이드록사이드, 베마이트(boehmite), 유사베마이트(pseudoboehmite), 바이어라이트(bayerite), 디하이드로탈사이트(dihydroxycalcite), 하이드로칼루마이트(hydroxycalciumite), 칼슘 하이드록사이드, 칼슘 하이드록실아파타이트(hydroxylapatite), 틴 옥사이드 하이드레이트(tin oxide hydrate), 징크 하이드록사이드, 징크 보레이트, 징크 철파이트, 징크 포스페이트, 칼슘 카보네이트, 칼슘 포스페이트, 마그네슘 카보네이트, 염기성 징크 실리케이트, 징크 스테네이트, 마그네슘 스테아레이트, 포타슘 팔미테이트, 마그네슘 베헤네이트(behenate)가 있다.

[0110] 바람직하게는, 본 발명에 따른 성형 화합물은 말레산무수물-그래프트 PE 및/또는 PP 점착제를 함유하지 않는다.

[0111] 바람직한 폴리케톤 성형 화합물은

- [0112] (A) 38 내지 89.2중량%의 하나 이상의 지방족 폴리케톤;
- [0113] (B) 10 내지 60중량%의 유리섬유, 탄소섬유 또는 이들의 혼합물;
- [0114] (C) 0.8 내지 6중량%의 하나 이상의 인-함유 화합물;
- [0115] 여기서, 상기 (C)는 (C1) 0 내지 6중량%의 하나 이상의 포스핀산 또는 하나 이상의 디포스핀산, 이들의 금속염 및/또는 유기 유도체;
- [0116] (C2) 0 내지 2중량%의 하나 이상의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트로 이루어지는 군으로부터 선택되고,
- [0117] 하나 이상의 인-함유 화합물 (C1) 및 (C2)는 폴리케톤 성형 화합물에 존재하여 인-함유 화합물 (C1) 및 (C2)의 합이 적어도 0.8중량%가 되도록 하며,
- [0118] (D) 0.1 내지 6중량%의 하나 이상의 첨가제로 이루어지고,
- [0119] 각각 성형 화합물 또는 (A) 내지 (D)의 합에 대한 (C1) 및 (C2)를 포함하는 (A) 내지 (D)의 함량 데이터로써, 성분 (A) 내지 (D)의 중량%의 합이 100%이다.
- [0120] 성분 (C)가 0.80 내지 6.00중량%의 포스핀산 또는 디포스핀산 또는 상기 포스핀산(성분 C1)의 금속염, 또는
- [0121] 0.80 내지 6.00중량%의 포스핀산 또는 디포스핀산 또는 상기 포스핀산(성분 C1)의 금속의 혼합물 및 유기 포스파이트 또는 포스포나이트(성분 C2)의 혼합물 중 하나로 이루어지며, 혼합물은 0.10 내지 2.00중량%, 특히 0.10 내지 1.00중량% 이하의 성분 C2 및 0.70 내지 5.90중량% 이하의 성분 C1로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0122] 또한, 본 발명은 성형체, 열가소성으로 가공 가능한 성형체 및 본 발명에 따른 조성물로부터 수득 가능한 성형체의 제조를 위한 상기 기재된 성형 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0123] 이러한 성형체의 예시로는 다음을 포함한다: 펌프, 트랜스미션, 밸브, 수량계, 스로틀 밸브(throttle valve), 실린더, 피스톤, 헤드라이트 하우징, 반사체, 밴드-라이트 조정(bend-light adjustment), 톱니 바퀴, 엔진 및 트랜스미션 베어링(transmission bearing)용 하우징 및 기능부품, 플러그-인 커넥션(plugin connection), 커넥터(connector), 프로파일(profile), 포일 또는 다층 포일의 층, 섬유, 전자 성분, 특히 휴대용 전자 기기용 성분, 전자 성분용 하우징, 커넥터, 휴대전화 하우징, LED 하우징용 성분, 개인 컴퓨터, 특히 노트북 하우징용 하우징 또는 하우징 부품, 튜, 복합 재료, 유체-전도성 파이프 및 용기, 특히 자동차 분야에서 구모양(sphere)의 매끈한(smooth) 파형(corrugated)의 모노- 또는 다층 파이프, 파이프 섹션, 커넥션 피스, 연결 호스용 부속품, 파형 파이프, 및 미디어-전도성 파이프, 다층 파이프(내부-, 외부- 또는 중간층) 성분, 다층 용기내에 개별 층, 유압 파이프, 브레이크 파이프, 클러치 파이프, 냉각수 파이프, 브레이크 액 용기 등. 성형체는 사출 성형, 압출 또는 블로우-성형(blow-moulding) 방법으로 제조 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0124] 본 발명의 바람직한 구현예는 예시로써 주어진 하기 실시예가 참고되며, 이는 설명을 위해 제공될 뿐 제한적으로 해석되어서는 안된다.
- [0125] 폴리케톤 성형 화합물의 제조:
- [0126] 사전에 성분 (A), (C) 및 (D)의 원료를 혼합하고 중량 측정으로 하여 타입 ZSK25(Werner and Pfleiderer)의 이중압출기(twin-screw extruder)의 공급원료(feed)로 계량하였다. 성분 (B)를 배출구 앞에 위치한 측부 공급기를 통해 4개의 하우징 유닛으로 용융물 내로 계량하였다. 상기 공정을 200 내지 270℃의 실린더 온도로 200rpm의 스크류 회전 속도에서 10kg/h의 처리량으로 수행하였다. 화합물을 노즐을 통해 배출시키고, 스트랜드를 냉각시켜 과립화하였다. 이후에, 진공에서 100℃로 24시간 동안 건조시켰다.
- [0127] 성형체의 제조:
- [0128] 성형체의 제조를 Arburg Allrounder 420C-1000-250의 사출 성형기로, 200 내지 270℃ 범위로 상승하는 실린더 온도 프로파일 및 1,000 내지 1,800bar의 사출 압력으로 실시하였다. 성형 온도는 80℃이다. 성형체의 형상은 해당 검사 기준의 사양과 상응한다.
- [0129] 하기 물질을 사용하였다:
- [0130] PK-EP(LV): 일산화탄소, 에틸렌 및 프로필렌으로 제조되는 220℃의 용융점을 갖는 저-점성 지방족 폴리케톤,

60g/10분의 MFR(240℃, 2.16kg), Hyosung Co. Ltd

- [0131] PK-EP (HV): 일산화탄소, 에틸렌 및 프로필렌으로 제조되는 220℃의 용융점을 갖는 고점성 지방족 폴리케톤, 6g/10분의 MFR(240℃, 2.16kg), Hyosung Co. Ltd.
- [0132] PA12: 폴리아미드 PA12, 용액 점도 $\eta_{rel}=1.95(100ml \text{ m-크레졸에 용해된 } 0.5g \text{ 폴리머, } 20^{\circ}C)$, 용융점 178℃, EMS-CHEMIE AG.
- [0133] Polybond 3002: 말레산무수물-변형 폴리프로필렌, BP Performance Polymers Inc
- [0134] Exolit OP1230: 알루미늄-트리스-디에틸포스피네이트, Clariant, CH
- [0135] Magnefin H10 IV: 고순도 마그네슘 하이드록사이드, Albemarle
- [0136] 유리섬유: 폴리아미드 원형 횡단면 유리섬유, 섬유 길이 4.5mm, 직경 10 μ m, Vetrotex
- [0137] Sandostab P-EPQ: 테트라키스(2,4-디-*t*-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트(CAS: 38613-77-3), Clariant
- [0138] 안정제: Irganox 1010, 입체장애 페놀릭 항산화제(BASF SE)
- [0139] 본 발명에 따른 성형 화합물의 조성 및 이로부터 제조되는 성형체의 성질을 표 1에 기재하였고, 비교예를 표 2에 나타내었다.

표 1

- [0140] 본 발명에 따른 실시예 E1 내지 E6:

		E1	E2	E3	E4	E5	E6
PK-EP(LV)	중량%	69.3	68.3	48.45	38.45	64.3	67.3
유리섬유	중량%	30.0	30.0	50.0	60.0	30.0	30.0
Sandostab P-EPQ	중량%	0.2	0.2	0.15	0.15	0.2	0.2
Exolit OP1230	중량%		1.0	1.0	1.0	5.0	2.0
Irganox 1010	중량%	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5
성질							
탄성계수	MPa	8,400	8,500	13,800	16,300	9,000	8,400
과단강도	MPa	135	136	175	173	137	139
과단연신율	%	3.5	5	3.2	3.1	5.2	5.3
충격 23℃	kJ/m^2	72	93	77	65	85	95
충격 -30℃	kJ/m^2	66	87	64	64	84	85
노치 충격 23℃	kJ/m^2	16	14	18	17	14	17
노치 충격 -30℃	kJ/m^2	11	11	14	12	10	12
HDT A(1.80 MPa)	℃	207	204	212	212	205	208
HDT C(8.00 MPa)	℃	158	143	185	183	155	164
MVR(250℃/21.6kg)	$cm^3/10분$	152	126	78	5	86	115

- [0141] 중량%=퍼센트 중량

표 2

- [0142] 비교예 CE1 내지 CE7

		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7
PK-EP(LV)	중량%	69.5	49.5	68.5	64.5	34.7	64.6	64.0
PK-EP(HV)	중량%					34.8		
Polybond 3002	중량%						5.0	
PA12	중량%							5.0
유리섬유	중량%	30.0	50.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Exolit OP1230	중량%							
Magnifin H10 IV	중량%			1	5			

안정제	중량%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5
성질								
탄성계수	MPa	8,500	13,700	8,500	8,600	8,200	8,300	6,700
파단강도	MPa	112	105	110	105	99	96	103
파단연신율	%	2.6	1.3	2.8	3.0	2.4	2.8	5.8
충격 23℃	kJ/m^2	52	34	50	55	40	32	84
충격 -30℃	kJ/m^2	40	30	40	39	39	28	82
노치 충격 23℃	kJ/m^2	12	11	11	11	13	11	17
노치 충격 -30℃	kJ/m^2	9	9	9	9	9	9	11
HDT A(1.80 MPa)	℃	204	212	204	201	205	155	207
HDT C(8.00 MPa)	℃	162	183	160	141	137	103	149
MVR(250℃/21.6kg)	$\text{cm}^3/10\text{분}$	326	98	253	235	97	590	65

- [0143] 중량%=퍼센트 중량
- [0144] 측정을 하기 기준 및 건조 상태에서 다음의 시험편에 따라 수행하였다. 이는 시험편이 테스트를 위해 공급되기 이전에, 사출 성형 후 48시간 이상 동안 실온에서 실리콘겔 건조 환경에서 보관하는 것을 의미한다.
- [0145] 열적 거동(용점 (TM), 용융 엔탈피(ΔH_m), 유리 전이 온도(T_g))을 과립으로 ISO 표준 11357(유리 전이 온도에 대해 11357-2, 용융점 및 용융 엔탈피에 대해 11357-3)로 측정하였다. 시차 주사 열량계(DSC)를 20℃/분의 가열 속도로 수행하였다. 상대점도(η_{rel})를 20℃의 온도에서 100ml m-크레졸에 용해된 0.5g의 폴리머 용액상에서 DIN EN ISO 307에 따라 측정하였다. 과립이 시료로써 사용된다.
- [0146] 인장탄성계수(Modulus of elasticity in tension), 파단강도(breaking strength) 및 파단연신율(breaking elongation): 인장탄성계수, 파단강도 및 파단연신율을 ISO 527에 따라 인장속도 1mm/분(인장탄성계수) 또는 인장속도 5mm/분(파단강도, 연신율)에서 ISO 시험바(test bar), 표준 ISO/CD 3167, 타입 AI, 170x20/10x4mm로 23℃의 온도에서 측정하였다.
- [0147] 샤르피(Charpy)에 따른 충격 강도 및 노치 충격 강도를 ISO 179/keU 또는 ISO 179/keA에 따라 ISO 시험바, 표준 ISO/CD 3167, 타입 B1, 80x10x4mm로 23℃의 온도에서 측정하였다.
- [0148] MVR(용융-체적유량률)을 모세관 유량계로 ISO 1133에 따라 측정하였고, 물질(과립)을 250℃의 온도에서 가열 가능한 실린더 내에서 용융시키고 정의된 노즐(모세관)을 통해 21.6kg의 오버레이(overlay) 부하에 의해 생성된 압력을 가하였다. 폴리머 용융물의 생성 부피(emerging volume)를 시간 함수로써 결정하였다.
- [0149] HDT A(1.80MPa) 및 HDT C(8.00MPa) 형태의 열 치수 안정성을 ISO 75-1 및 ISO 75-2에 따라 치수 80x10x4mm(평면-배치 위치에서의 시험편)의 충격바(충격 bar)로 측정하였다.
- [0150] 본 발명에 따른 성분 (C)를 사용하여, 기계적 성질, 특히 파단강도, 파단연신율 및 충격- 및 노치 충격 강도가 유의하게 향상될 수 있었다.
- [0151] 일반 점착제, 예를 들어, 말레산무수물-그래프트(grafted) 폴리올레핀(CE6)을 사용하는 경우에 비하여, 유의하게 높은 성질 향상을 달성하였다. 지방족 폴리아미드, 예를 들어, PA12의 첨가에 의해, 강도 및 파단연신율이 실제로 증가하였으나, 이와 동시에, 강성 및 파단강도가 감소하였다(CE7). 본 발명에 따른 성분 C의 사용만이 강성을 감소시키지 않으면서, 동시에 강도, 파단연신율 및 파단강도를 향상시킨다.