



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월17일

(11) 등록번호 10-1513112

(24) 등록일자 2015년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/24 (2006.01) C08K 7/02 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7027510

(22) 출원일자(국제) 2012년06월20일

심사청구일자 2014년02월28일

(85) 번역문제출일자 2013년10월18일

(65) 공개번호 10-2014-0024870

(43) 공개일자 2014년03월03일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/065701

(87) 국제공개번호 WO 2012/176788

국제공개일자 2012년12월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-140689 2011년06월24일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

WO2012081455 A1

WO2011081080 A1

JP2010095613 A

JP2008231237 A

(73) 특허권자

도레이 카부시키가이샤

일본국 도요교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1

(72) 발명자

이마이 나오키치

일본 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자 쓰쓰이 1515 도레이 카부시키가이샤 에히메 지교바내

쓰치야 아쓰키

일본 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자 쓰쓰이 1515 도레이 카부시키가이샤 에히메 지교바내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 39 항

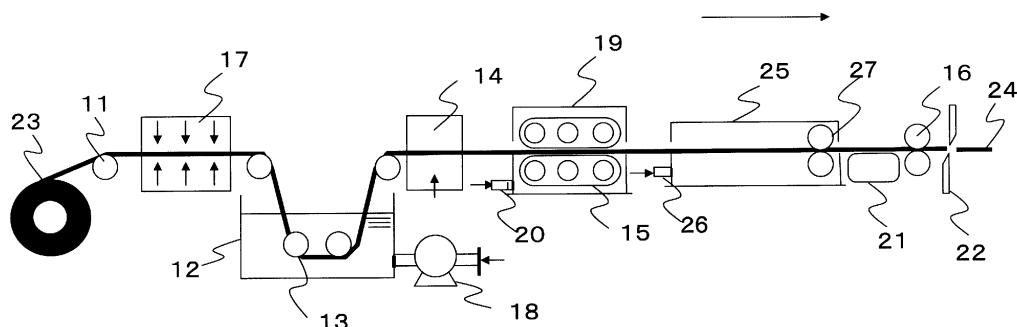
심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 성형 재료 및 그것을 사용한 성형 방법, 성형 재료의 제조 방법 및 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법

(57) 요약

연속된 강화 섬유 다발(A) 1~50 중량%와, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 0.1~20 중량%로 이루어지는 복합체에, 열가소성 수지(C) 30~98.9 중량%가 접착되어 이루어지고, 상기 성분(B)의 용점이 270℃ 이하인 성형 재료. 상기 성형 재료의 성형 방법. 상기 성형 재료의 제조 방법. 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법. 성형 재료를 제조하는 과정에서의 경제성, 생산성을 손상시키지 않고, 또한 높은 내열성과 역학적 특성을 가지는 성형품을 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 섬유 강화 복합 재료를, 보다 용이하게, 양호한 생산성으로 제조할 수 있다.

대표도 - 도13



(72) 발명자

혼마 마사토

일본 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자 쓰쓰이
1515 도레이 카부시카이가이사 에히메 지교바내

야마시타 고헤이

일본 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쵸 9반치1
도레이 카부시카이가이사 나고야 지교바내

호리우치 슌스케

일본 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쵸 9반치1
도레이 카부시카이가이사 나고야 지교바내

야마우치 고지

일본 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쵸 9반치1
도레이 카부시카이가이사 나고야 지교바내

(30) 우선권주장

JP-P-2011-140690	2011년06월24일	일본(JP)
JP-P-2011-140691	2011년06월24일	일본(JP)
JP-P-2011-140692	2011년06월24일	일본(JP)
JP-P-2011-140693	2011년06월24일	일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

연속된 강화 섬유 다발(A) 1~50 중량%와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 0.1~20 중량%로 이루어지는 복합체에, 열가소성 수지(C) 30~98.9 중량%가 접착되어 이루어지는 성형 재료로서, 상기 성분(B)의 용점이 270℃ 이하인, 성형 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 성분(B)이 환식(環式) 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 60 중량% 이상 포함하는, 성형 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 성분(B)이 상이한 반복수 m 을 가지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 혼합물인, 성형 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복합체가 또한, 상기 성분(B) 중의 에테르에테르케톤 구성 단위 1 몰에 대하여 0.001~20 몰%의 중합 촉매(D)를 포함하는, 성형 재료.

청구항 5

연속된 강화 섬유 다발(A) 1~50 중량%와 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B') 0.1~30 중량%로 이루어지는 복합체에, 열가소성 수지(C) 20~98.9 중량%가 접착되어 이루어지는 성형 재료로서, 상기 성분(B')이, 용점이 270℃ 이하인 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 중합 촉매(D)로 중합시켜 얻어지는 폴리페닐렌에테르에테르케톤인, 성형 재료.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 성분(B')의 DSC에 의한 결정 용해 엔탈피 ΔH 가 40 J/g 이상인, 성형 재료.

청구항 7

제1항 또는 제5항에 있어서,

상기 성분(A)이, 탄소 섬유의 단섬유(single fiber)를 적어도 10,000개 함유하여 이루어지는, 성형 재료.

청구항 8

제1항 또는 제5항에 있어서,

상기 성분(C)이, 폴리아미드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌술폰 수지로부터 선택되는 적어도 1종인, 성형 재료.

청구항 9

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 성분(D)이 알칼리 금속염인, 성형 재료.

청구항 10

제1항, 제2항, 제4항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 강화 섬유 다발(A)의 장축의 축선과, 성형 재료의 장축의 축선 간의 각도의 어긋남이 20° 이하로 평행하게 배열되어 있고, 또한 성형 재료의 전체 길이의 50% 이하의 길이의 강화 섬유(A)의 함유량이 30 중량% 이하인, 성형 재료.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 복합체가 코어(core) 구조이며, 상기 성분(C)이 상기 복합체의 주위를 피복한 코어 쉬스(core-sheath) 구조인, 성형 재료.

청구항 12

제11항에 있어서,

성형 재료의 형태가, 장섬유(長纖維) 펠릿(pellet)인, 성형 재료.

청구항 13

강화 섬유 기재(基材)(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)로 이루어지는 성형 재료로서 상기 성분(B)의 용점이 270°C 이하인, 성형 재료.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 성분(B)이 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 60 중량% 이상 포함하는, 성형 재료.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서,

상기 성분(B)이 상이한 반복수 m 을 가지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 혼합물인, 성형 재료.

청구항 16

제13항 또는 제14항 항에 있어서,

상기 성분(A')이, 탄소 섬유인, 성형 재료.

청구항 17

제13항 또는 제14항 항에 있어서,

상기 성분(A')의 함유량이 30 중량% 이상인, 성형 재료.

청구항 18

제13항 또는 제14항 항에 있어서,

상기 성분(D)의 함유량이, 상기 성분(B) 중의 에테르에테르케톤 구성 단위 1 몰에 대하여 0.001~20 몰%인, 성형 재료.

청구항 19

제13항 또는 제14항 항에 기재된 성형 재료를, 금형을 사용하여 프레스 성형하는, 성형 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 금형 내에서 상기 성분(B)을 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 중합시키는, 성형 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 성분(B)을 상기 성분(B')으로 중합시킬 때의, 상기 금형의 표면 온도가 상기 성분(B')의 용점 이하인, 성형 방법.

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 금형 내에서 상기 성분(B)을 상기 성분(B')으로 중합시킨 후, 금형을 냉각시키지 않고 탈형(脫型)하여 성형품을 인출하는, 성형 방법.

청구항 23

강화 섬유 기재(A')를 인출하고, 연속적으로 공급하는 공정(I);

상기 성분(A')에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 복합화하여 복합체를 얻는 공정(II);

상기 성분(B)을 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 중합시키는 공정(III); 및

상기 성분(A'), 상기 성분(B')으로 이루어지는 복합체를 냉각시키고 거두어 들이는 공정(IV);

을 포함하는 성형 재료의 제조 방법으로서,

상기 성분(B)의 용점이 270℃ 이하인, 성형 재료의 제조 방법.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 성분(B)이 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 60 중량% 이상 포함하는, 성형 재료의 제조 방법.

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서,

상기 성분(B)은 상이한 반복수 m 을 가지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 혼합물인, 성형 재료의 제조 방법.

청구항 26

제23항 또는 제24항에 있어서,

상기 공정(II)에 있어서, 또한 중합 촉매(D)를 복합화시키는, 성형 재료의 제조 방법.

청구항 27

제23항 또는 제24항에 있어서,

상기 공정(I)~공정(IV)이 온라인으로 실시되어 이루어지는, 성형 재료의 제조 방법.

청구항 28

제23항 또는 제24항에 있어서,

상기 공정(IV)의 거두어 들이는 속도가 1~100 m/분인, 성형 재료의 제조 방법.

청구항 29

제23항 또는 제24항에 있어서,

상기 공정(II)에 있어서, 가열 용융시킨 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 부여하여 복합화시키는, 성형 재료의

제조 방법.

청구항 30

제23항 또는 제24항에 있어서,

상기 공정(II)에 있어서, 입자상(粒子狀), 섬유상(纖維狀), 플레이크(flake)상(狀)으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 형태의 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 부여하여 복합화시키는, 성형 재료의 제조 방법.

청구항 31

제23항 또는 제24항에 있어서,

상기 공정(II)에 있어서, 필름상, 시트상, 부직포상으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 형태의 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 부여하여 복합화시키는, 성형 재료의 제조 방법.

청구항 32

강화 섬유 기재(A')를 성형형(成形型)에 배치하는 공정(I-1);

폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 공정(II-1);

상기 공정(I-1)의 성형형에 상기 공정(II-1)에서 얻어진 용융액을 주입하여, 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 함침(含浸)시키는 공정(III-1); 및

상기 성분(B)을 가열 중합시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 만드는 공정(IV-1);

을 포함하는 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법으로서,

상기 공정(II-1)에서 사용되는 상기 성분(B)의 용점이 270℃ 이하인, 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법.

청구항 33

강화 섬유 기재(A')를 인출하고, 연속적으로 공급하는 공정(I-2);

폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 함침조(含浸槽) 내에서 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 공정(II-2);

상기 공정(II-2)의 함침조에 상기 성분(A')을 연속적으로 통과시켜, 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 함침시켜, 얻어진 복합체를 맨드릴(mandrel)에 권취하는 공정(III-2); 및

상기 성분(B)을 가열 중합시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 만드는 공정(IV-2);

을 포함하는 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법으로서,

상기 공정(II-2)에서 사용되는 상기 성분(B)의 용점이 270℃ 이하인, 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법.

청구항 34

강화 섬유 기재(A')를 인출하고, 연속적으로 공급하는 공정(I-3);

폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 함침조 내에서 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 공정(II-3);

상기 공정(II-3)의 함침조에 상기 성분(A')을 연속적으로 통과시켜, 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 함침시킨 복합체를 얻는 공정(III-3); 및

얻어진 복합체를 금형에 통과시켜 연속적으로 인발(drawing) 성형함으로써, 상기 성분(B)을 가열 중합시키는 것에 의해, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 만드는 공정(IV-3);

을 포함하는 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법으로서,

상기 공정(II-3)에서 사용되는 상기 성분(B)의 용점이 270℃ 이하인, 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법.

청구항 35

제32항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(B)이 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 60 중량% 이상 포함하는, 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법.

청구항 36

제32항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(B)은 상이한 반복수 m 을 가지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 혼합물인, 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법.

청구항 37

제32항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분(B)의 용융액에, 또한 중합 촉매(D)를 첨가하는, 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법.

청구항 38

제32항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정(II-1), 상기 공정(II-2) 또는 상기 공정(II-3)에 있어서, 상기 성분(B)으로 이루어지는 용융액의 용융 점도를 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이하로 조정하는, 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법.

청구항 39

제32항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정(IV-1), 상기 공정(IV-2) 또는 상기 공정(IV-3)에 있어서, $160^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 의 온도에서 상기 가열 중합을 행하는, 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 생산성, 취급성 및 성형성이 우수하며, 얻어지는 성형품의 역학적 특성도 우수한 성형 재료와 그것을 사용한 성형 방법, 및 그 제조 방법, 및 경제성 및 생산성이 우수한 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

연속된 강화 섬유 다발과 열가소성 수지를 매트릭스로 하는 성형 재료로서, 열가소성의 프리프레그, 실(yarn), 유리 매트(GMT) 등의 다종 다양한 형태가 공지이다. 이와 같은 성형 재료는, 열가소성 수지의 특성을 살려 성형이 용이하거나 열경화성 수지와 같은 저장성 부하를 필요로 하지 않고, 또한 얻어지는 성형품의 인성(靱性)이 높고, 리사이클성이 우수한 특징이 있다. 특히, 펠릿(pellet)상(狀)으로 가공한 성형 재료는, 사출 성형이나 스탬핑(stamping) 성형 등의 경제성, 생산성이 우수한 성형법에 적용할 수 있어, 공업 재료로서 유용하다.

[0003]

그러나, 성형 재료를 제조하는 과정에서, 열가소성 수지를 연속된 강화 섬유 다발에 함침(含浸)시키려면, 경제성, 생산성의 면에서 문제가 있으므로, 그다지 널리 이용되지 않고 있는 실정이다. 예를 들면, 수지의 용융 점도가 높을수록 강화 섬유 다발로의 함침은 곤란한 것은 잘 알려져 있다. 인성이나 신장도 등의 역학적 특성이 우수하여 열가소성 수지는, 특히 고분자량체이며, 열경화성 수지에 비해 점도가 높고, 또한 프로세스 온도도 보다 고온을 필요로 하기 때문에, 성형 재료를 용이하게, 또한 양호한 생산성으로 제조하는 것에는 적합하지 않았다.

[0004]

한편, 함침의 용이성으로부터 저분자량의, 즉 저점도의 열가소성 수지를 매트릭스 수지에 사용하면, 얻어지는 성형품의 역학적 특성이 대폭 저하되는 문제가 있다.

[0005]

또한, 섬유 강화 복합 재료를 보다 가혹한 환경에서 사용할 수 있게 되어, 매트릭스 수지에는 보다 높은 내열성이 요구되고 있다.

- [0006] 이러한 상황에서는, 용점이 낮은, 저분자량의 열가소성 수지의 존재는, 고온 조건 하에서의 성형품의 변형의 원인이 되므로 바람직하지 않았다. 따라서, 함침성과 내열성이 우수한 열가소성 수지를 사용한 성형 재료가 요망되고 있다.
- [0007] 또한, 강화 섬유와 매트릭스 수지로 이루어지는 섬유 강화 복합 재료는, 경량이며 우수한 강도 특성을 부여할 수 있는 것과, 섬유 배향을 제어함으로써 임의의 강도 설계가 가능한 것에 의해, 골프 샤프트, 낚싯대 등의 스포츠 용도를 비롯하여 항공기 부품, 인공 위성 부품 등의 항공 우주 용도, 자동차·선박, 전기 전자 기기 하우징, 로봇 부품, 풍차, 탱크류, 육조, 헬멧 등의 일반 산업용도 등에 널리 사용되고 있다. 또한, 섬유 강화 복합 재료를 제조하는데 있어서, 강화 섬유에 사전에 매트릭스 수지를 함침시킨 프리프레그를 중간 기재(基材)로서 사용하고, 프리프레그를 적층하여 적층체로 만드는 제조 방법은, 일반적으로 섬유 함유율을 높이기 쉽고, 취급이 비교적 용이하므로 널리 행해지고 있다. 프리프레그에 있어서, 강화 섬유에 함침시키는 매트릭스 수지로서는, 불포화 폴리에스테르수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지가, 섬유 다발로의 함침의 용이성으로 인해 사용되는 경우가 많지만, 열경화성 수지는, 경화에 의해 3차원 메쉬 구조의 불용(不溶)·불용(不融)의 폴리머가 되어, 리사이클이 어렵고, 폐기의 문제가 보다 심각하게 된다.
- [0008] 한편, 프리프레그에 사용되는 열가소성 매트릭스 수지는, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카보네이트 등 많은 수지가 사용되지만, 항공 우주 용도 등의 고성능을 요구되는 용도에서는 내열성이나 내약품성, 기계적 특성의 점에서 있어서 우수한 폴리에테르에테르케톤이나 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌술피드 등이 바람직하게 사용된다.
- [0009] 그러나, 이들 열가소성 수지 프리프레그는, 섬유 다발에 매트릭스 수지를 함침시키는 제조 공정에 있어서, 열경화성 수지에 비해 분자량이 높으므로 고온·고압을 필요로 하며, 섬유 함유율이 높은 프리프레그의 제조가 곤란하고, 또한, 제조한 프리프레그에 미함침이 많고, 기계적 특성을 충분히 얻을 수 없는 등의 문제가 있었다.
- [0010] 또한, 연속된 강화 섬유 기재와 매트릭스 수지로 이루어지는 섬유 강화 복합 재료는, 경량이며 우수한 역학적 특성을 가지고, 스포츠 용품 용도, 항공 우주 용도 및 일반 산업용도 등에 널리 사용되고 있다. 특히 강화 섬유에 탄소 섬유를 사용한 복합 재료(CFRP)는, 금속 재료를 상회하는 비강도(比強度), 비강성(比剛性)을 가지고, 우주 항공 용도를 중심으로 사용량이 증대하고 있다. 지금까지 강화 섬유 기재에 대한 함침성이 양호하므로, 매트릭스 수지에는 열경화성 수지가 즐겨 이용되어 왔다. 열가소성 수지는, 고분자량체이며, 열경화성 수지에 비해 점도가 높고, 또 프로세스 온도도 보다 고온을 필요로 하기 때문에, 성형 재료를 용이하게, 또한 양호한 생산성으로 제조하는 것에는 적합하지 않았다.
- [0011] 그러나, 단시간으로 성형 가공이 가능한 점이나, 얻어지는 성형품이 리사이클 가능한 점, 열접착, 열교정 등의 후가공성이 우수한 점 등의 이유에 의해, 최근 들어, 열가소성 수지를 매트릭스 수지로 하는 복합 재료가 각광을 받게 되었다.
- [0012] 또한, 강화 섬유와 매트릭스 수지로 이루어지는 섬유 강화 복합 재료는, 강화 섬유와 매트릭스 수지의 이점을 살린 재료 설계를 할 수 있으므로, 항공 우주 분야를 비롯하여 수송기기·산업 기계 분야, 토목·건축 분야, 스포츠·레저 분야 등으로 널리 용도가 확대되고 있다.
- [0013] 강화 섬유로서는, 유리 섬유, 아라미드 섬유(aramid fiber), 탄소 섬유, 보론 섬유 등이 사용된다. 매트릭스 수지로서는, 열경화성 수지, 열가소성 수지 모두 사용되지만, 강화 섬유로의 함침이 용이한 열경화성 수지가 사용되는 경우가 많다. 그러나, 열경화성 수지를 사용한 섬유 강화 복합 재료에서는, 열 경화에 시간을 요하기 때문에, 생산성이 낮고, 프리프레그의 가사 시간(pot life)에 제약을 받는 문제가 있었다.
- [0014] 이에 비해, 열가소성 수지를 매트릭스로서 사용하는 섬유 강화 복합 재료는, 경화 반응이 불필요하기 때문에 생산성이 높고, 또한 용접, 보수, 리사이클 등이 용이한 점으로 인해 실용화되어 있다.
- [0015] 특허 문헌 1에는, 연속된 강화 섬유 다발에 열가소성 수지를 용이하게 함침시키기 위하여, 저분자량의 열가소성 수지를 함침시킨 후에, 고분자량의 열가소성 수지로 일체화하는 성형 재료의 제조 방법에 대하여 개시하고 있다.
- [0016] 특허 문헌 2에는, 폴리아릴렌술피드 프리폴리머와 연속된 강화 섬유로 이루어지는 복합체에, 고분자량의 열가소성 수지가 겹쳐서 배치되어 이루어지는 성형 재료에 대하여 개시하고 있다. 폴리아릴렌술피드 프리폴리머는 강화 섬유 다발에 용이하게 함침하기 때문에, 성형 재료의 생산성을 높이고, 또한, 성형 공정에 있어서 매트릭스 수지에 용이하게 분산 혹은 상용(相溶)함으로써 강화 섬유의 성형품으로의 분산을 높이는 우수한 재료이다.

- [0017] 특허 문헌 3에는, 고분자량 폴리아릴렌술피드와 연속된 강화 섬유로 이루어지는 복합체에, 고분자량의 열가소성 수지가 접하도록 배치되어 이루어지는 성형 재료에 대하여 개시하고 있다. 여기서는, 용융 점도가 낮은 폴리아릴렌술피드 프리폴리머를 강화 섬유에 함침시킨 후에 중합시켜, 고분자량 폴리아릴렌술피드로 만드는, 생산성이 우수한 성형 재료의 제조 방법에 대하여 기재하고 있다. 또한, 성형 재료 중의 폴리아릴렌술피드가 고분자량이므로, 얻어지는 성형품의 내열성도 우수한 성형 재료이다.
- [0018] 특허 문헌 4에는, 환식(環式) 폴리(아릴에테르) 올리고머, 그 제조 방법, 및 환식 폴리(아릴에테르) 올리고머의 중합 방법에 대하여 개시하고 있다.
- [0019] 특허 문헌 5에는, 폴리아릴렌술피드류를 분산매 중에서 슬러리상으로 만들어 유리 섬유 매트에 함침시키기 쉽게 하여 프리프레그를 제조하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 또한, 특허 문헌 6에는, 비교적 저분자량의 폴리아릴렌술피드를 시트상으로 만들어 섬유 기재와 함께 적층하고, 프리프레그를 통하지 않고 적층체를 제조하는 방법에 대하여 개시하고 있다.
- [0020] 특허 문헌 7에는, 저분자량의 환식 폴리아릴렌술피드를 강화 섬유에 함침시킨 프리프레그에 대하여 개시하고 있다. 이 방법은, 환식 폴리아릴렌술피드가 함침성이 우수하기 때문에, 프리프레그의 생산성이 우수하고, 또한 성형 시에 환식 폴리아릴렌술피드를 가열 중합함으로써 기계적 특성이 우수한 적층체를 얻을 수 있다.
- [0021] 특허 문헌 8에는, 연속된 강화 섬유로 이루어지는 시트상의 기재의 표면 및 배면에 결정성 열가소성 수지 필름을 배치하고, 수지의 용점보다 150℃나 높은 온도에서, 5~30 kg/cm²(약 0.5~3 MPa)의 압력으로 가압하여, 열가소성 수지를 강화 섬유 다발에 함침시키는 방법에 대하여 제안하고 있다.
- [0022] 특허 문헌 9에는, 연속된 강화 섬유 다발에 저분자량의 환식 폴리아릴렌술피드를 복합화하고, 또한 200~450 ℃에서 가열하여 환식 폴리아릴렌술피드를 고분자량의 폴리아릴렌술피드로 중합시키는 섬유 강화 성형 기재의 제조 방법에 대하여 개시하고 있다.
- [0023] 특허 문헌 10에는, 용융 점도가 300~2,000 Pa·s이며, 또한 인장 파단 신장도가 10% 이상인 폴리아릴렌술피드를 사전에 시트상으로 성형하고, 이 시트와 강화 섬유 기재를 교대로 적층하고, 300~350 ℃의 온도에서, 0.98~9.8 MPa의 압력으로 압축하여 폴리아릴렌술피드를 강화 섬유 기재에 함침하여 섬유 강화 복합 재료를 제조하는 방법에 대하여 개시하고 있다.
- [0024] 특허 문헌 11에는, 폴리아릴렌술피드 프리폴리머를 200~300 ℃에서 가열 용융하여 용융 점도가 10 Pa·s 이하인 용융액으로 만들고, 강화 섬유 기재에 함침시킨 후 300~400 ℃에서 가열하여 폴리아릴렌술피드 프리폴리머를 중합하는 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법에 대하여 개시하고 있다. 이 방법은, 강화 섬유 기재와 고분자량의 폴리아릴렌술피드로 이루어지는 섬유 강화 복합 재료를, 용이하게, 또한 양호한 생산성으로 제조할 수 있는 우수한 제조 방법이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0025] (특허문헌 0001) 일본 특허출원 공개번호 평 10-138379호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허출원 공개번호 2008-231291호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허출원 공개번호 2008-231292호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허출원 공개번호 평 3-88828호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허출원 공개번호 평 5-39371호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허출원 공개번호 평 9-25346호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허출원 공개번호 2008-231237호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허출원 공개번호 평 8-118489호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허출원 공개번호 2008-231289호 공보
- (특허문헌 0010) 일본 특허 제3598510호 공보

(특허문헌 0011) 일본 특허출원 공개번호 2008-231236호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0026] 특허 문헌 1에 개시된 방법은, 저분자량의 열가소성 수지를 사용하면 함침성은 만족하지만, 한편으로는, 성형 재료의 취급성이 불충분하고, 또한 성형품의 특성을 충분히 높이는 것이 곤란한 과제를 제시하는 것이다.
- [0027] 특허 문헌 2에 개시된 성형 재료는, 폴리아릴렌술피드 프리폴리머를 사용하고 있으므로, 내열성이 우수하다. 그러나, 섬유 강화 복합 재료에 대한 요구가 다양해지고 있어, 다양한 열가소성 수지가 매트릭스 수지에 선택되는 상황에 있어서, 매트릭스 수지와 상용성의 관점에서, 폴리아릴렌술피드 프리폴리머 이외에도 높은 내열성을 가지는 함침 분산 조제가 필요하게 된다.
- [0028] 특허 문헌 3에 개시된 성형 재료는, 고분자량의 폴리아릴렌술피드를 사용하고 있으므로, 내열성과 역학적 특성이 우수하다. 그러나, 섬유 강화 복합 재료에 대한 요구가 다양해지고 있어, 다양한 열가소성 수지가 매트릭스 수지에 선택되는 중에, 매트릭스 수지와 상용성의 관점에서, 폴리아릴렌술피드 이외에도 높은 내열성을 가지는 열가소성 수지를 사용한 성형 재료가 필요하게 되었다.
- [0029] 특허 문헌 4에 개시된 방법에서는, 얻어지는 환식 폴리(아릴에테르) 올리고머의 용점이 340℃ 이상으로 높고, 성형 재료의 제조에 고온에서의 가열 프로세스를 필요로 하는 문제가 있었다. 따라서, 공업적인 경제성 및 생산성의 관점에서, 보다 저온에서, 용이하게 제조 가능한 성형 재료가 요망되고 있다.
- [0030] 특허 문헌 5에 개시된 방법에서는, 분산매의 건조에 설비와 시간을 요할 뿐만 아니라, 분산매를 완전히 제거하는 것이 곤란하며, 적층 성형 시에 분산매의 휘발에 의해 발생하는 보이드(void)로 인해 기계적 특성을 충분히 얻을 수 없는 문제가 있다. 또한, 특허 문헌 6에 개시된 방법에서는, 고온·고압의 성형 조건이 필요하며, 미함침 등의 불량에 의해, 마찬가지로 기계적 특성을 불충분하게 되는 문제가 있었다.
- [0031] 특허 문헌 7에 개시된 프리프레그는, 폴리아릴렌술피드 프리폴리머를 사용하고 있으므로, 내열성이 우수하다. 그러나, 섬유 강화 복합 재료에 대한 다양한 요구에 의해, 폴리아릴렌술피드 이외에도 높은 내열성을 가지는 열가소성 수지, 예를 들면, 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 사용한 성형 재료가 필요하게 되었다.
- [0032] 특허 문헌 8에 개시된 방법에서는, 열가소성 수지의 함침에 가혹한 온도를 필요로 하기 때문에, 수지의 열분해를 일으켜, 성형품의 특성을 충분히 높일 수 없고, 또한, 성형 재료를 경제적으로 양호한 생산성으로 제조하는 것은 곤란하다.
- [0033] 특허 문헌 9에 개시된 방법은, 연속된 강화 섬유 다발과 고분자량의 폴리아릴렌술피드로 이루어지는 성형 재료를, 용이하게, 또한 양호한 생산성으로 제조할 수 있는 우수한 제조 방법이다. 그러나, 열가소성 수지를 사용한 섬유 강화 복합 재료에 대한 요구가 다양해지고 있어, 폴리아릴렌술피드 이외에도 높은 내열성을 가지는 열가소성 수지, 예를 들면, 폴리에테르에테르케톤을 사용한 성형 재료가 필요해지고 있다.
- [0034] 특허 문헌 10에 개시된 방법에서는, 사용되는 폴리아릴렌술피드의 용융 점도가 10 Pa·s보다 크기 때문에, 강화 섬유 기재로의 함침이 불충분하게 되며, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 보이드가 생겨 높은 기계적 강도를 얻을 수 없고, 또한, 강화 섬유로의 함침에 있어서 높은 압력이 필요하므로, 주입 장치나 성형형에 많은 비용이 필요로 하는 점 등의 문제가 있었다.
- [0035] 특허 문헌 11에 개시된 방법은, 폴리아릴렌술피드 프리폴리머를 사용하고 있으므로, 내열성이 우수하다. 그러나, 섬유 강화 복합 재료에 대한 요구가 다양해지고 있어, 폴리아릴렌술피드 이외에도 고내열인 열가소성 수지, 예를 들면, 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 사용한 섬유 강화 복합 재료가 필요해지고 있다.
- [0036] 본 발명은, 전술한 종래 기술의 문제점의 개선을 시도하여, 연속된 강화 섬유 다발과 열가소성 수지로 이루어지는 성형 재료에 있어서, 용해 특성을 개선한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머를 사용함으로써, 생산성, 취급성 및 성형성이 우수하고, 얻어지는 성형품의 역학적 특성도 우수한 성형 재료와, 이 성형 재료를 사용한 생산성 및 성형성이 우수한 성형 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0037] 또한, 본 발명은, 전술한 문제점을 해결하여, 강화 섬유 기재와 폴리페닐렌에테르에테르케톤으로 이루어지는 성형 재료 및 섬유 강화 복합 재료를, 보다 용이하게, 또한 양호한 생산성으로 제조하는 방법을 제공하는 것을 과

제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0038] 이러한 과제를 해결하기 위해 본 발명의 성형 재료는, 하기의 구성을 가진다.
- [0039] 즉, 연속된 강화 섬유 다발(A) 1~50 중량%와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 0.1~20 중량%로 이루어지는 복합체에, 열가소성 수지(C) 30~98.9 중량%가 접착되어 이루어지는 성형 재료로서, 상기 성분(B)의 용점이 270℃ 이하인 성형 재료이다.
- [0040] 본 발명의 성형 방법은, 다음의 구성을 가진다.
- [0041] 즉, 상기 성형 재료를, 금형을 사용하여 프레스 성형하는 성형 방법, 이다.
- [0042] 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은, 하기의 구성을 가진다.
- [0043] 즉, 강화 섬유 기재(A')를 인출하고, 연속적으로 공급하는 공정(I), 상기 성분(A')에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 복합화하여 복합체를 얻는 공정(II), 상기 성분(B)을 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 중합시키는 공정(III), 및 상기 성분(A'), 상기 성분(B')으로 이루어지는 복합체를 냉각하고 거두어들이는 공정(IV)을 가지고 이루어지는 성형 재료의 제조 방법으로서, 상기 성분(B)의 용점이 270℃ 이하인 성형 재료의 제조 방법이다.
- [0044] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, 하기의 (1)~(3) 중 어느 하나의 구성을 가진다.
- [0045] 즉,
- [0046] (1) 강화 섬유 기재(A')를 성형형에 배치하는 공정(I-1), 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 공정(II-1), 상기 공정(I-1)의 성형형에 상기 공정(II-1)에서 얻어진 용융액을 주입하여, 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 함침시키는 공정(III-1), 상기 성분(B)을 가열 중합시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 만드는 공정(IV-1)을 가지고 이루어지는 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법으로서, 상기 공정(II-1)에서 사용되는 상기 성분(B)의 용점이 270℃ 이하인 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법, 또는
- [0047] (2) 강화 섬유 기재(A')를 인출하고, 연속적으로 공급하는 공정(I-2), 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 함침조(含浸槽) 내에서 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 공정(II-2), 상기 공정(II-2)의 함침조에 상기 성분(A')을 연속적으로 통과시키고, 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 함침시켜, 얻어진 복합체를 맨드릴(mandrel)에 권취하는 공정(III-2), 상기 성분(B)을 가열 중합시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 만드는 공정(IV-2)을 가지고 이루어지는 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법으로서, 상기 공정(II-2)에서 사용되는 상기 성분(B)의 용점이 270℃ 이하인 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법, 또는
- [0048] (3) 강화 섬유 기재(A')를 인출하고, 연속적으로 공급하는 공정(I-3), 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 함침조 내에서 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 공정(II-3), 상기 공정(II-3)의 함침조에 상기 성분(A')을 연속적으로 통과시키고, 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 함침시킨 복합체를 얻는 공정(III-3), 얻어진 복합체를 금형에 통과시키고 연속적으로 인발(drawing) 성형함으로써, 상기 성분(B)을 가열 중합시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 만드는 공정(IV-3)을 가지고 이루어지는 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법으로서, 상기 공정(II-3)에서 사용되는 상기 성분(B)의 용점이 270℃ 이하인 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법이다.
- [0049] 그리고, 본 발명의 성형 재료는, 상기 성분(B)이 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 60 중량% 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명의 성형 재료는, 상기 성분(B)이 상이한 반복수 m 을 가지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0051] 본 발명의 성형 재료는, 상기 복합체가 또한, 상기 성분(B) 중의 에테르에테르케톤 구성 단위 1 몰에 대하여 0.001~20 몰%의 중합 촉매(D)를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 성형 재료는, 연속된 강화 섬유 다발(A) 1~50 중량%와 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B') 0.1~30 중량%로 이루어지는 복합체에, 열가소성 수지(C) 20~98.9 중량%가 접착되어 이루어지는 성형 재료로서, 상기 성분(B')이, 용점이 270℃ 이하인 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 중합 촉매(D)로 중합시켜 얻어지는

폴리페닐렌에테르에테르케톤인 것이 바람직하다.

- [0053] 본 발명의 성형 재료는, 상기 성분(B')의 DSC에 의한 결정 용해 엔탈피 ΔH 가 40 J/g 이상인 것이 바람직하다.
- [0054] 본 발명의 성형 재료는, 상기 성분(A)이, 탄소 섬유(d)를 적어도 10,000개 함유하여 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0055] 본 발명의 성형 재료는, 상기 성분(C)이, 폴리아미드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌술폰 수지로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 성형 재료는, 상기 성분(D)이 알칼리 금속염인 것이 바람직하다.
- [0057] 본 발명의 성형 재료는, 상기 성분(A)이 중심 방향으로 대략 평행하게 배열되어 있고, 또한 상기 성분(A)의 길이가 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일한 것이 바람직하다.
- [0058] 본 발명의 성형 재료는, 상기 복합체가 코어(core) 구조이며, 상기 성분(C)이 상기 복합체의 주위를 피복한 코어 쉬스(core-sheath) 구조인 것이 바람직하다.
- [0059] 본 발명의 성형 재료는, 성형 재료의 형태가, 장섬유(長纖維) 펠릿인 것이 바람직하다.
- [0060] 본 발명의 성형 재료는, 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)로 이루어지는 성형 재료로서 상기 성분(B)의 용점이 270℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0061] 본 발명의 성형 재료는, 상기 성분(B)이 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 60 중량% 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- [0062] 본 발명의 성형 재료는, 상기 성분(B)이 상이한 반복수 m을 가지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0063] 본 발명의 성형 재료는, 상기 성분(A')이, 탄소 섬유인 것이 바람직하다.
- [0064] 본 발명의 성형 재료는, 상기 성분(A')의 함유량이 30 중량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 성형 재료는, 상기 성분(D)의 함유량이, 상기 성분(B) 중의 에테르에테르케톤 구성 단위 1 몰에 대하여 0.001~20 몰%인 것이 바람직하다.
- [0066] 본 발명의 성형 방법은, 상기 금형 내에서 상기 성분(B)을 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 중합시키는 것이 바람직하다.
- [0067] 본 발명의 성형 방법은, 상기 성분(B)을 상기 성분(B')으로 중합시킬 때의, 상기 금형의 표면 온도가 상기 성분(B')의 용점 이하인 것이 바람직하다.
- [0068] 본 발명의 성형 방법은, 상기 금형 내에서 상기 성분(B)을 상기 성분(B')으로 중합시킨 후, 금형을 냉각시키지 않고 탈형(脫型)하여 성형품을 인출하는 것이 바람직하다.
- [0069] 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은, 상기 성분(B)이 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 60 중량% 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- [0070] 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은, 상기 성분(B)이 상이한 반복수 m을 가지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0071] 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은, 상기 공정(II)에 있어서, 또한 중합 촉매(D)를 복합화시키는 것이 바람직하다.
- [0072] 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은, 상기 공정(I)~공정(IV)이 온라인으로 실시되어 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0073] 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은, 상기 공정(IV)의 거두어 들이는 속도가 1~100 m/분인 것이 바람직하다.
- [0074] 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은, 상기 공정(II)에 있어서, 가열 용융시킨 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 부여하여 복합화시키는 것이 바람직하다.
- [0075] 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은, 상기 공정(II)에 있어서, 입자상, 섬유상, 플레이크상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 형태의 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 부여하여 복합화시키는 것이 바람직하다.

다.

- [0076] 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은, 상기 공정(II)에 있어서, 필름상, 시트상, 부직포상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 형태의 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 부여하여 복합화시키는 것이 바람직하다.
- [0077] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, 상기 성분(B)이 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 60 중량% 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- [0078] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, 상기 성분(B)이 상이한 반복수 m 을 가지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0079] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, 상기 성분(B)의 용융액에, 또한 중합 촉매(D)를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0080] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, 상기 공정(II-1), 공정(II-2) 또는 공정(II-3)에 있어서, 상기 성분(B)으로 이루어지는 용융액의 용융 점도를 10 Pa·s 이하로 조정하는 것이 바람직하다.
- [0081] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, 상기 공정(IV-1), 공정(IV-2) 또는 공정(IV-3)에 있어서, 160℃ ~ 330℃의 온도에서 상기 가열 중합을 행하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0082] 본 발명의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 사용하는 성형 재료를 사용함으로써, 경제성 및 생산성이 우수한 성형 재료의 사용에 있어서, 역학적 특성이 우수한 성형품을 용이하게 제조할 수 있다.
- [0083] 본 발명의 강화 섬유 기재(A')를 사용하는 성형 재료는, 취급성, 성형성이 뛰어나고 동시에 섬유 함유율을 높일 수 있고, 기계적 특성이 우수한 성형품을 제공할 수 있다. 또한, 성형 재료를 저온에서, 단시간에 가열함으로써 섬유 강화 복합 재료로 성형할 수 있으므로, 경제성, 생산성, 취급성이 우수하다.
- [0084] 본 발명의 성형 재료의 제조 방법에 의하면, 강화 섬유 기재에 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 용이하게 복합화시킬 수 있으므로, 거두어 들이는 속도를 높이는 등 생산성의 향상이나 프로세스 온도의 억제와 같은 경제성의 향상이 가능하며, 프리프레그, 세미프레그, 페브릭 등의 성형 재료의 제조에 바람직하게 사용된다.
- [0085] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법에 의하면, 강화 섬유 기재에 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 용이하게 복합화시킬 수 있으므로, 함침성의 향상에 의한 생산성의 향상이나 프로세스 온도의 억제와 같은 경제성의 향상이 가능하며, 섬유 강화 복합 재료의 제조에 바람직하게 사용된다.

도면의 간단한 설명

- [0086] 도 1은 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 이루어지는 복합체의 형태의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 성형 재료의 바람직한 태양의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 성형 재료의 바람직한 태양의, 축심 방향 단면의 형상의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 성형 재료의 바람직한 태양의, 축심 방향 단면의 형상의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 5는 본 발명의 성형 재료의 바람직한 태양의, 축심 방향 단면의 형상의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 6은 본 발명의 성형 재료의 바람직한 태양의, 축심 방향 단면의 형상의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 7은 본 발명의 성형 재료의 바람직한 태양의, 직교 방향 단면의 형상의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 8은 본 발명의 성형 재료의 바람직한 태양의, 직교 방향 단면의 형상의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 9는 본 발명의 성형 재료의 바람직한 태양의, 직교 방향 단면의 형상의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 10은 본 발명의 성형 재료의 바람직한 태양의, 직교 방향 단면의 형상의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 11은 본 발명의 성형 재료의 바람직한 태양의, 직교 방향 단면의 형상의 일례를 나타낸 개략도이다.

도 12는 드레이프(drape)성을 평가하는 지그의 사시도이다.

도 13은 본 발명에 따른 성형 재료의 제조 방법에 사용되는 제조 장치의 일례이다. 화살표는, 섬유 강화 성형 기재를 거두어들이는 방향을 나타낸다.

도 14는 본 발명에 따른 성형 재료의 제조 방법에 사용되는 제조 장치의 일례이다. 화살표는, 섬유 강화 성형 기재를 거두어들이는 방향을 나타낸다.

도 15는 본 발명에 따른 성형 재료의 제조 방법에 사용되는 제조 장치의 일례이다. 화살표는, 섬유 강화 성형 기재를 거두어들이는 방향을 나타낸다.

도 16은 본 발명에 의해 얻어지는 프로펠러 샤프트의 일례를 나타낸 개략 단면도이다.

도 17은 본 발명에 의해 얻어지는 섬유 강화 복합 재료제 본체통의 구성의 일례를 나타낸 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0087] 본 발명의 성형 재료는, 연속된 강화 섬유 다발(A) 또는 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B), 열가소성 수지(C)로 구성된다. 또한, 본 발명의 성형 재료는, 복합체에 중합 촉매(D)를 더 포함할 수도 있고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 중합 촉매(D) 존재 하에서 가열 중합됨으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')로 전환(convert)시키는 것이 가능하다. 먼저 각 구성 요소에 대하여 설명한다.
- [0088] <강화 섬유>
- [0089] 본 발명의 연속된 강화 섬유 다발(A) 또는 강화 섬유 기재(A')에 사용되는 강화 섬유로서는, 특별히 한정되지 않지만, 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 보론 섬유, 알루미늄 섬유, 광물 섬유, 탄화 규소 섬유 등을 사용할 수 있고, 이들 섬유를 2종 이상 혼재시킬 수도 있다.
- [0090] 특히, 탄소 섬유는 비강도, 비강성이 우수하여 성형품의 역학적 특성을 향상시키는 관점에서 바람직하다. 이들 중에서도, 경량이며, 또한 고강도, 고탄성율의 성형품을 얻는 관점에서, 탄소 섬유를 사용하는 것이 바람직하고, 특히 인장 탄성률이 200~700 GPa인 탄소 섬유를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 탄소 섬유나, 금속을 피복한 강화 섬유는, 높은 도전성을 가지므로, 성형품의 도전성을 향상시키는 효과가 있으므로, 예를 들면, 전자파 차폐성이 요구되는 전자 기기 등의 하우징 용도에 특히 바람직하다.
- [0091] 또한, 탄소 섬유의 보다 바람직한 태양으로서, X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 섬유 표면의 산소(O)와 탄소(C)의 원자수의 비인 표면 관능기량(O/C)이, 0.05~0.4의 범위에 있는 것을 예로 들 수 있다. O/C가 높을수록, 탄소 섬유 표면의 관능기량이 많고, 매트릭스 수지와와의 접착성을 높일 수 있다. 한편, O/C가 지나치게 높으면, 탄소 섬유 표면의 결정 구조의 파괴가 우려된다. O/C가 바람직한 범위 내에서, 역학적 특성의 밸런스가 특히 우수한 성형품을 얻을 수 있다.
- [0092] 표면 관능기량(O/C)은, X선 광전자 분광법에 의해, 하기와 같은 수순에 의해 구해진다. 먼저, 용매로 사이즈제(sizing agent) 등을 제거한 탄소 섬유를 컷하여 구리제의 시료 지지대 상에 펼쳐서 배열한 후, 광전자 탈출 각도를 90°로 하고, X선원으로서는 $MgK_{\alpha 1,2}$ 를 사용하고, 시료 챔버 내를 1×10^{-8} Torr로 유지한다. 측정 시의 대전에 따른 피크의 보정으로 C1S의 주피크의 운동 에너지 값(K.E.)을 969 eV로 맞춘다. C1S 피크 면적은, K.E.로서 958~972 eV의 범위에서 직선의 베이스라인을 그어서 구한다. O1S 피크 면적은, K.E.로서 714~726 eV의 범위에서 직선의 베이스라인을 그어서 구한다. 여기서 표면 관능기량(O/C)이란, 상기 O1S 피크 면적과 C1S 피크 면적의 비로부터, 장치 고유의 감도 보정값을 사용하여 원자수비로서 산출한다.
- [0093] 본 발명의 성형 재료에 사용되는, 연속된 강화 섬유 다발(A)이란, 단섬유가 한쪽 방향으로 배열된 강화 섬유 다발이 길이 방향에 걸쳐서 연속된 상태인 것을 의미하지만, 강화 섬유 다발의 단섬유 모두가 전체 길이에 걸쳐서 연속되어 있을 필요는 없으며, 일부 단섬유가 도중에 분단되어 있어도 된다. 이와 같은 연속된 강화 섬유 다발로서는, 일방향성 섬유 다발, 2방향성 섬유 다발, 다방향성 섬유 다발 등을 예시할 수 있지만, 성형 재료를 제조하는 과정에서의 생산성의 관점에서, 일방향성 섬유 다발을 보다 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0094] 본 발명에 있어서의 강화 섬유 다발(A)은, 강화 섬유의 단사수(單絲數)가 많을수록 경제성 면에서 유리하므로, 단 섬유는 10,000개 이상이 바람직하다. 한편, 강화 섬유의 단사수가 많을수록 매트릭스 수지의 함침성이 불리하게 되는 경향이 있으므로, 강화 섬유 다발(A)로서 탄소 섬유 다발을 사용하는 경우, 경제성과 함침성의 양립을 도모하는 관점에서, 15,000개 이상 100,000개 이하가 보다 바람직하고, 20,000개 이상 50,000개 이하를 특히

바람직하게 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 효과인, 성형 재료를 제조하는 과정에서의 열가소성 수지의 함침성이 우수한 점, 사출 성형을 행할 때 강화 섬유와 성형품중으로의 분산성이 양호한 점은, 보다 섬유 수가 많은 강화 섬유 다발에 대하여 매우 적합하다.

[0095] 또한, 단섬유를 강화 섬유 다발로 형성할 목적으로, 본 발명의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와는 별도로, 집속제(集束劑)를 사용할 수도 있다. 이는, 강화 섬유 다발에 집속제를 부착시킴으로써, 강화 섬유의 이송 시의 취급성이나, 성형 재료를 제조하는 과정에서의 프로세스성을 높일 목적이며, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 아크릴 수지나 각종 열가소성 수지 등의 사이즈제를 1종으로 사용할 수도 있고 또는 2종 이상 병용할 수도 있다.

[0096] 본 발명에서 사용되는 강화 섬유 기재(A')의 형태 및 배열로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 연속된 강화 섬유를 한쪽 방향으로 배열시킨 기재(이하, 간단히 일방향 배열 기재라고도 함), 직물(클로스), 부직포, 매트, 편물, 땀은 끈, 실(yarn), 토우(tow) 등이 사용된다. 그 중에서도, 적층 구성에 의해 강도 특성을 용이하게 설계 가능하므로, 일방향 배열 기재를 사용하는 것이 바람직하고, 곡면에도 용이하게 부형(賦形)할 수 있는 점에서 직물이 바람직하고, 두께 방향으로 용이하게 성형할 수 있는 점에서는 부직포 및 매트가 바람직하게 사용된다. 그리고, 여기서 일방향 배열 기재란, 복수의 강화 섬유를 평행하게 배열시킨 기재이다. 이러한 일방향 배열 기재는, 예를 들면, 복수의 전술한 강화 섬유 다발(A)을 한쪽 방향으로 혼합하여 시트상으로 만드는 방법 등에 의해 얻어진다.

[0097] 강화 섬유 기재(A')가 일방향 배열 기재, 직물, 부직포, 매트인 경우에는, 강화 섬유의 단섬유 수는, 특별히 한정되지 않는다.

[0098] 또한, 강화 섬유 기재(A')에는, 단섬유의 탈락을 억제할 목적으로, 본 발명에 있어서의 성분(B)과는 별도로, 결합제를 사용할 수도 있다. 이는, 강화 섬유 기재(A')에 결합제를 부착시킴으로써, 강화 섬유 기재(A')의 이송 시의 취급성이나, 성형 재료를 제조하는 과정에서의 프로세스성을 높일 목적이며, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 아크릴 수지나 각종 열가소성 수지 등의 바인더를 1종을 사용할 수도 있고 또는 2종 이상 병용할 수도 있다.

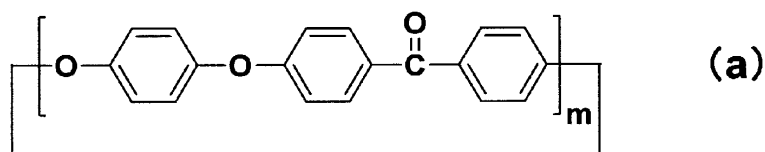
[0099] <폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)>

[0100] 본 발명에서 사용되는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 융점이 270℃ 이하이며, 나아가서는 250℃ 이하인 것이 바람직하고, 230℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 200℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 180℃ 이하인 것이 특히 바람직한 것으로 예시할 수 있다. 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 융점이 낮을수록 가공 온도를 낮출 수 있고, 프로세스 온도를 낮게 설정 가능하므로 가공에 필요한 에너지를 저감시킬 수 있는 관점에서 유리하게 된다. 또한, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 융점이 낮을수록, 성형 온도를 낮출 수 있고, 성형 가공에 필요한 에너지를 저감하고, 또한 구성 성분의 열에 의한 열화를 저감시킬 수 있다. 또한, 프로세스 온도를 낮게 설정할 수 있으므로, 예를 들면, 후술하는 중합 촉매(D)와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 용융시켜 혼합하는 공정에 있어서, 용융 혼련의 온도를 중합 온도보다 충분히 낮게 설정할 수 있게 된다. 이러한 효과에 의해, 성형 재료의 제조 프로세스에 있어서, 저장중이나 강화 섬유 다발(A) 또는 강화 섬유 기재(A')로의 함침 전에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합이 진행되어 용융 점도가 증가하는 것과 같은 바람직하지 않은 반응을 억제할 수 있다. 그리고, 여기서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 융점은 시차 주사형 열량 측정 장치를 사용하여 흡열 피크 온도를 관측함으로써 측정할 수 있다.

[0101] 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 60 중량% 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 조성물인 것이 바람직하고, 65 중량% 이상 포함하는 조성물인 것이 보다 바람직하고, 70 중량% 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하고, 75 중량% 이상 포함하는 조성물인 것이 더 한층 바람직하다.

[0102] 본 발명에 있어서의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤이란, 파라페닐렌케톤, 및 파라페닐렌에테르를 반복 구조 단위로 가지는, 하기 일반식(a)으로 표시되는 환식 화합물이다.

[0103] [화학식 1]



[0104]

[0105] 식(a)에 있어서의 반복수 m 의 범위는 2~40이며, 2~20이 보다 바람직하고, 2~15가 더욱 바람직하고, 2~10이 특히 바람직한 범위로서 예시할 수 있다. 반복수 m 이 커지면 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점이 높아지는 경향이 있으므로, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 저온에서 용융해(熔融解)시키는 관점에서, 반복수 m 을 전술한 범위로 하는 것이 바람직하다.

[0106]

또한, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 상이한 반복수 m 을 가지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 혼합물인 것이 바람직하고, 적어도 상이한 3개 이상의 반복수 m 으로 이루어지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 혼합물인 것이 보다 바람직하고, 4개 이상의 반복수 m 으로 이루어지는 혼합물인 것이 더욱 바람직하고, 5개 이상의 반복수 m 으로 이루어지는 혼합물인 것이 특히 바람직하다. 또한, 이들 반복수 m 인 연속하는 것이 특히 바람직하다. 단일 반복수 m 을 가지는 단독 화합물과 비교하여 상이한 반복수 m 으로 이루어지는 혼합물의 용점은 낮아지는 경향이 있고, 또한 2종류의 상이한 반복수 m 으로 이루어지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 혼합물과 비교하여, 3 종류 이상의 반복수 m 으로 이루어지는 혼합물의 용점은 더욱 낮아지는 경향이 있고, 또한 불연속 반복수 m 으로 이루어지는 혼합물보다 연속하는 반복수 m 으로 이루어지는 혼합물 쪽이 용점이 더욱 낮아지는 경향이 있다. 그리고, 여기서, 각 반복수 m 을 가지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤은 고속 액체 크로마토그래피에 의한 성분 분할에 의해 분석이 가능하고, 또한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 조성, 즉 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에 포함되는 각 반복수 m 을 가지는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 중량분율은, 고속 액체 크로마토그래피에 있어서의 각각의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 피크 면적 비율로부터 산출할 수 있다.

[0107]

폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에 있어서의 불순물 성분, 즉 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 이외의 성분으로서는 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 주로 예로 들 수 있다. 이 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤은 용점이 높으므로, 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 중량분율이 높아지면 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점이 높아지는 경향이 있다. 따라서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에 있어서의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 중량분율이 전술한 범위에 있으면, 용점이 낮은 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 되는 경향이 있다.

[0108]

전술한 바와 같은 특징을 가지는 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 환원 점도(η)로서는, 0.1 dL/g 이하인 것을 바람직하게 예시할 수 있고, 0.09 dL/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.08 dL/g 이하인 것이 더욱 바람직하게 예시할 수 있다. 그리고, 본 발명에 있어서의 환원 점도는, 특별히 언급하지 않는 한, 농도 0.1 g/dL(폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중량/98 중량%의 진한 황산의 용량)의 진한 황산 용액에 대하여, 숄폰화의 영향을 최소로 하기 위해 용해 완료 직후에, 25℃에 있어서 오스트발트(Ostwald)형 점도계를 사용하여 측정한 값이다. 또한, 환원 점도의 계산은 하기 식에 의해 행하였다.

[0109]

$$\eta = \{(t/t_0) - 1\} / C$$

[0110]

(여기서, t 는 샘플 용액의 통과 초(sec)수, t_0 는 용매(98 중량%의 진한 황산)의 통과 초수, C 는 용액의 농도를 나타낸다).

[0111]

본 발명에서 사용되는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 얻는 방법으로서, 예를 들면, 하기의 [B1]~[B3] 방법이 있다.

[0112]

[B1] 적어도 디할로젠화 방향족 케톤 화합물, 디하이드록시 방향족 화합물, 염기, 및 유기 극성 용매를 포함하는 혼합물을 가열하여 반응시키는 것에 의한 제조 방법.

[0113]

[B2] 적어도 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤, 디할로젠화 방향족 케톤 화합물, 디하이드록시 방향족 화합물, 염기 및 유기 극성 용매를 포함하는 혼합물을 가열하여 반응시키는 것에 의한 제조 방법.

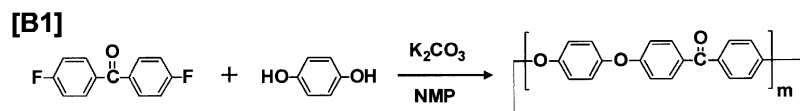
[0114]

[B3] 적어도 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤, 알칼리성 화합물, 유기 극성 용매를 포함하는 혼합물을 가열하

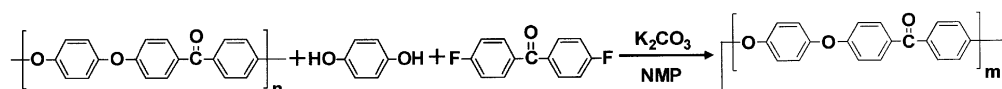
여 반응시키는 것에 의한 제조 방법을 이용하는 것이 강하게 요구된다.

[0115] 이상 설명한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 제조 방법 [B1]~[B3]의 대표적인 반응식을 하기에 나타낸다.

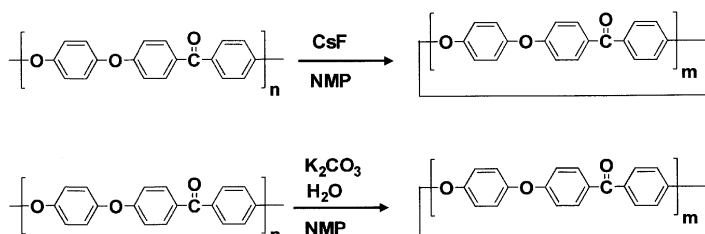
[0116] [화학식 2]



[B2]



[B3]



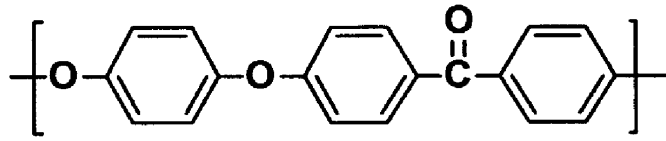
[0117]

[0118] <중합 촉매(D)>

[0119] 본 발명에 있어서, 중합 촉매(D)는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로의 가열 중합을 가속시키는 효과가 있는 화합물이면 특별히 제한은 없고, 광중합 개시제, 라디칼 중합 개시제, 양이온 중합 개시제, 음이온 중합 개시제, 전이 금속 촉매 등 공지의 촉매를 사용할 수 있지만, 그 중에서도 음이온 중합 개시제가 바람직하다. 음이온 중합 개시제로서는, 무기 알칼리 금속염 또는 유기 알칼리 금속염 등의 알칼리 금속염을 예시할 수 있고, 무기 알칼리 금속염으로서는 불화 나트륨, 불화 칼륨, 불화 세슘, 염화 리튬 등의 알칼리 금속 할로겐화물을 예시할 수 있고, 또한 유기 알칼리 금속염으로서는, 나트륨메톡시드, 칼륨메톡시드, 나트륨에톡시드, 칼륨에톡시드, 나트륨 tert-부톡시드, 칼륨 tert-부톡시드 등의 알칼리 금속 알콕시드 또는, 나트륨페녹시드, 칼륨페녹시드, 나트륨-4-페노키페녹시드, 칼륨-4-페노키페녹시드 등의 알칼리 금속 페녹시드, 아세트산 리튬, 아세트산 나트륨, 아세트산 칼륨 등의 알칼리 금속 아세트산 염을 예시할 수 있다. 또한, 이들 음이온 중합 개시제는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 구핵(求核) 공격함으로써 촉매 작용을 발현하고 있는 것으로 추측하고 있다. 따라서, 이들 음이온 중합 개시제와 동등한 구핵 공격능을 가지는 화합물을 촉매로서 사용할 수도 있으며, 이와 같은 구핵 공격능을 가지는 화합물로서는, 음이온 중합성 말단을 가지는 폴리머를 예로 들 수 있다. 이들 음이온 중합 개시제는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 가열 중합을 이들 바람직한 촉매의 존재 하에 행함으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')이 단시간에 얻어지는 경향이 있으며, 구체적으로는 가열 중합의 가열 시간으로서, 2시간 이하, 또한 1시간 이하, 0.5시간 이하를 예시할 수 있다.

[0120] 사용하는 촉매의 양은, 목적으로 하는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 분자량 및 촉매의 종류에 따라 상이하지만, 통상, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 주요 구성 단위인 하기 식의 반복 단위 1 몰에 대하여, 0.001~20 몰%, 바람직하게는 0.005~15 몰%, 더욱 바람직하게는 0.01~10 몰%이다. 이 바람직한 범위의 촉매량을 첨가함으로써 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 가열 중합이 단시간에 진행되는 경향이 있다.

[0121] [화학식 3]



[0122]

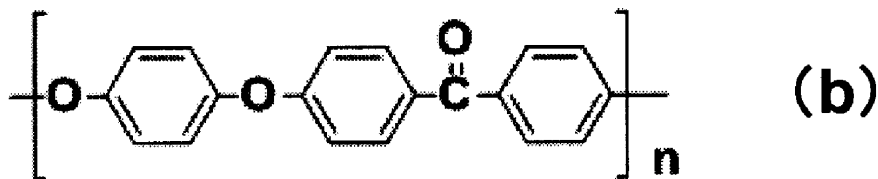
[0123] 중합 촉매(D)의 첨가 방법은, 특별히 제한은 없지만, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)로 이루어지는 혼합물을 사전에 조제하고, 이 혼합물을 강화 섬유와 복합화시키는 방법 등을 예시할 수 있다.

[0124] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)와의 혼합물을 얻는 방법은, 특별히 제한은 없지만, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에 중합 촉매(D)를 첨가한 후, 균일하게 분산시키는 것이 바람직하다. 균일하게 분산시키는 방법으로서, 예를 들면, 기계적으로 분산시키는 방법, 용매를 사용하여 분산시키는 방법 등이 있다. 기계적으로 분산시키는 방법으로서, 구체적으로는 분쇄기, 교반기, 혼합기, 진탕기, 유발(乳鉢)을 사용하는 방법 등을 예시할 수 있다. 용매를 사용하여 분산시키는 방법으로서, 구체적으로는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 적절한 용매에 용해 또는 분산하고, 여기에 중합 촉매(D)를 가한 후, 용매를 제거하는 방법 등을 예시할 수 있다. 또한, 중합 촉매(D)의 분산 시에는, 중합 촉매(D)가 고체인 경우, 보다 균일한 분산이 가능하도록 중합 촉매(D)의 평균 입경은 1 mm 이하인 것이 바람직하다.

[0125] <폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')>

[0126] 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')은 중합 촉매(D) 존재하에서 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 중합하는 것에 의해 전환함으로써 얻어진다. 그리고, 여기서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')은, 파라페닐렌케톤, 및 파라페닐렌에테르를 반복 구조 단위로 가지는, 하기 일반식(b)으로 표시되는 선형 화합물이다.

[0127] [화학식 4]



[0128]

[0129] 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 환원 점도(η)에 특별히 제한은 없지만, 바람직한 범위로서 0.1~2.5 dL/g, 보다 바람직하게는 0.2~2.0 dL/g, 더욱 바람직하게는 0.3~1.8 dL/g을 예시할 수 있다. 전술한 바람직한 점도 범위로 조정함으로써, 성형성과 성형품의 역학적 특성이 우수한 성형 재료를 얻을 수 있다.

[0130] 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 용점은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 조성이나 분자량, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에 포함되는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 중량 분율, 그리고 가열 시의 환경에 따라 변화되므로, 일의적으로 나타낼 수는 없지만, 바람직한 범위로서 270~450 °C, 보다 바람직하게는 280~400 °C, 더욱 바람직하게는 300~350 °C를 예시할 수 있다. 전술한 바람직한 온도 범위로 조정함으로써, 성형성과 내열성이 우수한 성형 재료를 얻을 수 있다. 그리고, 여기서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 용점은, 본 발명의 성형 재료로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')에 해당되는 부위를 물리적으로 인출하고, 이 샘플로부터 시차 주사형 열량 측정 장치를 사용하여 흡열 피크 온도를 관측함으로써 측정할 수 있다.

[0131] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 중합하는 것에 의해 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 전환할 때의 가열 온도는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점 이상인 것이 바람직하고, 이와 같은 온도 조건이면 특별히 제한은 없다. 가열 온도가 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점 미만에서는 가열 중합에 의해 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 얻는데 장시간이 필요하게 되며, 또는 가열 중합이 진행하지 않고 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 얻을 수 없게 되는 경향이 있다. 가열 온도의 하한으로서, 160 °C 이상을 예시할 수 있고, 바람직하게는 200 °C 이상, 보다 바람직하게는 230 °C 이상, 더욱 바람직하게는 270 °C 이상이다. 전술한 온도 범위에서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 용융하고, 단시간에 폴리페닐렌에

테르에테르케톤(B')을 얻을 수 있는 경향이 있다.

[0132] 한편, 가열 중합의 온도가 지나치게 높으면 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 사이, 가열에 의해 생성된 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 사이, 및 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 사이 등에서의 가교 반응이나 분해 반응으로 대표되는 바람직하지 않은 부반응(side reaction)이 쉽게 일어나는 경향이 있어, 얻어지는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 특성이 저하되는 경우가 있으므로, 이와 같은 바람직하지 않은 부반응이 현저하게 일어나는 온도는 회피하는 것이 바람직하다. 가열 온도의 상한으로서는, 450℃ 이하를 예시할 수 있고, 바람직하게는 400℃ 이하, 보다 바람직하게는 350℃ 이하, 더욱 바람직하게는 300℃ 이하이다. 전술한 온도 범위 이하에서는, 바람직하지 않은 부반응에 의해 얻어지는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 특성에 대한 악영향을 억제할 수 있는 경향이 있다. 공지의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머를 사용한 경우, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머의 용점이 높으므로, 전술한 바람직한 온도 범위에서는 가열 중합에 장시간이 필요하거나, 또는 가열 중합이 진행하지 않고 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 얻을 수 없는 경향이 있는데 비해, 용점이 270℃ 이하의 특징을 가지는, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 전술한 바람직한 온도 범위에 있어서, 효율적으로 가열 중합이 진행하고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 얻을 수 있다.

[0133] 또한, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 얻어지는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 용점 이하의 온도에서, 가열 중합시킬 수도 있다. 이러한 중합 조건에서 얻어진 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')은, 공지의 폴리페닐렌에테르에테르케톤에 비해, 용해 엔탈피, 나아가서는 결정화도가 높아지는 경향이 있다. 이는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 가열 중합과 중합에 의해 얻어진 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 결정화가 동시에 진행되는 현상, 이른바 결정화 중합이 진행되기 때문인 것으로 여겨지고 있다. 결정화 중합에 의해 얻어진 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 용해 엔탈피의 하한으로서는, 40 J/g 이상을 예시할 수 있고, 바람직하게는 45 J/g 이상, 보다 바람직하게는 50 J/g 이상이다. 그리고, 여기서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 용해 엔탈피는, 본 발명의 성형 재료로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')에 해당되는 부위를 물리적으로 인출하고, 이 샘플로부터 시차 주사형 열량 측정 장치를 사용하여 흡열 피크 면적을 관측함으로써 측정할 수 있다.

[0134] 이와 같은 결정화 중합이 일어나는 가열 온도 범위는, 사용하는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에 있어서의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 중량분율이나 조성비, 가열 중합 방법 등의 조건에 따라 상이하므로 일의적으로 규정할 수는 없지만, 160~330℃, 바람직하게는 200~300℃의 범위를 예시할 수 있다.

[0135] 반응 시간은, 사용하는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에 있어서의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 중량분율이나 조성비, 가열 온도나 가열 중합 방법 등의 조건에 따라 상이하므로 일의적으로 규정할 수는 없지만, 전술한 가교 반응 등의 바람직하지 않은 부반응이 일어나지 않도록 설정하는 것이 바람직하고, 0.001~100 시간의 범위를 예시할 수 있고, 0.005~20시간이 바람직하고, 0.005~10시간이 보다 바람직하다. 이들 바람직한 반응 시간으로 하는 것에 의해, 가교 반응 등의 바람직하지 않은 부반응의 진행에 의한 얻어지는 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 특성에 대한 악영향을 억제할 수 있는 경향이 있다.

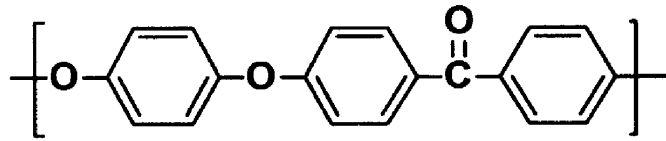
[0136] <열가소성 수지(C)>

[0137] 본 발명에 사용되는 열가소성 수지(C)는, 특별히 한정은 없고, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 수지, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT) 수지, 폴리에틸렌나프탈레이트(PENp) 수지, 액정 폴리에스테르 등의 폴리에스테르계 수지나, 폴리에틸렌(PE) 수지, 폴리프로필렌(PP) 수지, 폴리부틸렌 수지 등의 폴리올레핀 수지나, 스티렌계 수지, 우레탄 수지 외에, 폴리옥시메틸렌(POM) 수지, 폴리아미드(PA) 수지, 폴리카보네이트(PC) 수지, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 수지, 폴리염화비닐(PVC) 수지, 폴리페닐렌술폰(PPS) 수지, 폴리페닐렌에테르(PPE) 수지, 변성 PPE 수지, 폴리아미드(PI) 수지, 폴리아미드이미드(PAI) 수지, 폴리에테르이미드(PEI) 수지, 폴리스ulfon(PSU) 수지, 변성 PSU 수지, 폴리에테르sulfon(PES) 수지, 폴리케톤(PK) 수지, 폴리에테르케톤(PEK) 수지, 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 수지, 폴리에테르케톤케톤(PEKK) 수지, 폴리알릴레이트(PAR) 수지, 폴리에테르니트릴(PEN) 수지, 페놀계 수지, 페녹시 수지, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지, 이들의 공중합체, 변성체, 및 2 종류 이상 블렌드한 수지 등이라도 된다.

[0138] 그 중에서도, 폴리아미드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌술폰 수지와 같은 엔지니어 플라스틱, 또는 슈퍼 고성능 플라스틱이 바람직하게 사용되고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와의 상용성이 우수하고, 섬유 분산성이 양호하고, 외관이 우수한 성형품을 얻기 위해 폴리에테르에테르케톤 수지가 특히 바람직하게 사용된다.

- [0139] 이러한 열가소성 수지(C)를 사용함으로써, 본 발명에 있어서의 성형품의 역학적 특성의 개선 효과를 더 한층 높일 수 있다.
- [0140] 또한, 본 발명에서 사용되는 열가소성 수지(C)의 분자량은, 성형 재료를 성형하여 얻어지는 성형품의 역학적 특성의 관점에서, 중량 평균 분자량으로 바람직하게는 10,000 이상이며, 보다 바람직하게는 20,000 이상이며, 특히 바람직하게는 30,000 이상이다. 이는, 중량 평균 분자량이 클수록, 매트릭스 수지의 강도나 신장도가 높아지는 관점에서 유리하다. 한편, 중량 평균 분자량의 상한에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 성형 시의 유동성의 관점에서 바람직하게는 1,000,000 이하이며, 보다 바람직하게는 500,000 이하를 예시할 수 있다. 그리고, 상기 중량 평균 분자량은 상기 SEC(사이즈 배제 크로마토그래피) 등의 일반적인 GPC(겔 투과 크로마토그래피)를 사용하여 구할 수 있다.
- [0141] 전술한 군에서 예시된 열가소성 수지(C)는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 섬유 강화제, 일래스터머 또는 고무 성분 등의 내충격성 향상제, 다른 충전재나 첨가제를 함유할 수도 있다. 이들의 예로서는, 무기 충전제, 난연제, 도전성 부여제, 결정핵제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 제진제, 향균제, 방충제, 방취제, 착색 방지제, 열안정제, 이형제, 대전 방지제, 가소제, 윤활제, 착색제, 안료, 염료, 발포제, 제포제, 또는 커플링제를 들 수 있다.
- [0142] <성형 재료>
- [0143] 본 발명의 성형 재료의 제1 바람직한 형태는, 강화 섬유 다발(A), 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 및 열가소성 수지(C)로 구성된다.
- [0144] 이 중, (A), (B), (C)의 각 구성 성분의 합계를 100 중량%로 했을 때의, 강화 섬유 다발(A)은 1~50 중량%, 바람직하게는 5~45 중량%, 보다 바람직하게는 10~40 중량%이다. 강화 섬유 다발(A)이 1 중량% 미만에서는, 얻어지는 성형품의 역학적 특성이 불충분해지는 경우가 있고, 50 중량%를 초과하면 사출 성형 시에 유동성이 저하되는 경우가 있다.
- [0145] 또한, (A), (B), (C)의 각 구성 성분의 합계를 100 중량%로 했을 때의, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 0.1~20 중량%, 바람직하게는 1~18 중량%, 보다 바람직하게는 5~15 중량%이다. 전술한 범위 내에서 사용함으로써, 성형성과 취급성이 우수한 성형 재료를 얻을 수 있다.
- [0146] 또한, (A), (B), (C)의 각 구성 성분의 합계를 100 중량%로 했을 때의, 열가소성 수지(C)는 30~98.9 중량%, 바람직하게는 37~94 중량%, 보다 바람직하게는 45~85 중량%이며, 전술한 범위 내에서 사용함으로써, 성형성과 취급성이 우수한 성형 재료를 얻을 수 있다.
- [0147] 본 발명의 성형 재료의 제2 바람직한 형태는, 강화 섬유 다발(A), 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B'), 열가소성 수지(C) 및 중합 촉매(D)로 구성된다.
- [0148] 이 중, (A), (B'), (C)의 각 구성 성분의 합계가 100 중량%로 했을 때의, 강화 섬유 다발(A)은 1~50 중량%, 바람직하게는 5~45 중량%, 보다 바람직하게는 10~40 중량%이다. 강화 섬유 다발(A)이 1 중량% 미만에서는, 얻어지는 성형품의 역학적 특성이 불충분해지는 경우가 있고, 50 중량%를 초과하면 사출 성형 시에 유동성이 저하되는 경우가 있다.
- [0149] 또한, (A), (B'), (C)의 각 구성 성분의 합계를 100 중량%로 했을 때의, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')은 0.1~30 중량%, 바람직하게는 1~18 중량%, 보다 바람직하게는 5~15 중량%이다. 전술한 범위 내에서 사용함으로써, 성형성과 취급성이 우수한 성형 재료를 얻을 수 있다.
- [0150] 또한, (A), (B'), (C)의 각 구성 성분의 합계를 100 중량%로 했을 때의, 열가소성 수지(C)는 20~98.9 중량%, 바람직하게는 37~94 중량%, 보다 바람직하게는 45~85 중량%이며, 전술한 범위 내에서 사용함으로써, 성형성과 취급성이 우수한 성형 재료를 얻을 수 있다.
- [0151] 또한, 중합 촉매(D)는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 주요 구성 단위인 하기 식의 반복 단위 1 몰에 대하여, 0.001~20 몰%, 바람직하게는 0.005~15 몰%, 보다 바람직하게는 0.01~10 몰%이다.

[0152] [화학식 5]



[0153]

[0154] 본 발명의 성형 재료는, 연속된 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 이루어지는 복합체에 열가소성 수지(C)가 접착하도록 배치되어 구성되는 성형 재료이다.

[0155] 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')은, 상기 2개에 의해 복합체가 형성된다. 이 복합체의 형태는 도 1에 나타난 바와 같으며, 강화 섬유 다발(A)의 각 단섬유 사이에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')이 충전되어 있다. 즉, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 바다에, 강화 섬유(A)가 섬유와 같이 분산되어 있는 상태이다. 또한, 중합 촉매(D)는, 그 역할로부터, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 해중(海中), 및/또는 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')과의 계면에 존재하는 것이 바람직하다.

[0156] 본 발명의 성형 재료에 있어서, 내열성이 우수한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')이 강화 섬유 다발(A)에 양호하게 함침한 복합체로 형성함으로써, 열가소성 수지(C)와 접착되어 있어도, 예를 들면, 본 발명의 성형 재료를 사출 성형하면 사출 성형기의 실린더 내에서 용융 혼련된, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')이 열가소성 수지(C)에 확산되고, 강화 섬유 다발(A)이 열가소성 수지(C)에 분산되는 것을 돕는다. 또한, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')은, 열가소성 수지(C)와 용이하게 대체됨으로써 강화 섬유 다발(A)을 보다 용이하게 분산시킬 수 있도록 하고 있다. 이러한 효과로부터, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')은, 이른바 함침 조제·분산 조제로서의 역할을 가진다.

[0157] 본 발명의 제1 및 제2 성형 재료에 있어서의 바람직한 태양으로서는, 도 2에 나타난 바와 같이, 강화 섬유 다발(A)이 성형 재료의 축심 방향으로 대략 평행하게 배열되고, 또한 강화 섬유 다발(A)의 길이는 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일한 길이이다.

[0158] 여기서 말하는, 「대략 평행하게 배열되어」 있는 것으로는, 강화 섬유 다발의 장축의 축선과, 성형 재료의 장축의 축선이, 동일한 방향을 지향하고 있는 상태를 나타내고, 축선끼리의 각도의 어긋남은, 바람직하게는 20° 이하이며, 보다 바람직하게는 10° 이하이며, 보다 바람직하게는 5° 이하이다. 또한, 「실질적으로 동일한 길이」란, 예를 들면, 펠릿상의 성형 재료에 있어서, 펠릿 내부의 도중에 강화 섬유 다발이 절단되어 있지 않고, 펠릿의 전체 길이보다 유의(有意)하게 짧은 강화 섬유 다발이 실질적으로 포함되어 있지 않은 것이다. 특히, 이 펠릿 전체 길이보다 짧은 강화 섬유 다발의 양에 대하여 규정되어 있는 것은 아니지만, 펠릿 전체 길이의 50% 이하의 길이의 강화 섬유의 함유량이 30 중량% 이하인 경우에는, 펠릿 전체 길이보다 유의하게 짧은 강화 섬유 다발이 실질적으로 포함되지 않은 것으로 평가한다. 또한, 펠릿 전체 길이의 50% 이하의 길이의 강화 섬유의 함유량은 20 중량% 이하인 것이 바람직하다. 그리고, 펠릿 전체 길이는 펠릿 중의 강화 섬유 배향 방향의 길이이다. 강화 섬유 다발(A)이 성형 재료와 동등한 길이를 가짐으로써, 성형품 중의 강화 섬유 길이를 길게 할 수 있으므로, 우수한 역학적 특성을 얻을 수 있다.

[0159] 도 3~6은, 본 발명의 성형 재료의 축심 방향 단면의 형상의 예를 모식적으로 나타낸 것이며, 도 7~10은, 본 발명의 성형 재료의 직교 방향 단면의 형상의 예를 모식적으로 나타낸 것이다.

[0160] 성형 재료의 단면의 형상은, 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 이루어지는 복합체에, 열가소성 수지(C)가 접착하도록 배치되어 있으면 도면에 나타난 것으로 한정되지 않으며, 바람직하게는 축심 방향 단면인 도 3~5에 나타난 바와 같이, 복합체가 심재(芯材)로 되어 열가소성 수지(C)에서 층상(層狀)으로 끼워져 배치되어 있는 구성이 바람직하다.

[0161] 또한, 직교 방향 단면인 도 7~9에 나타난 바와 같이, 복합체를 심에 대하여, 열가소성 수지(C)가 주위를 피복하는 코어 쉬스 구조로 배치되어 있는 구성이 바람직하다. 도 11에 나타난 바와 같은 복수의 복합체를 열가소성 수지(C)가 피복하도록 배치하는 경우, 복합체의 수는 2~6 정도가 바람직하다.

- [0162] 복합체와 열가소성 수지(C)의 경계는 접촉되고, 경계 부근에서 부분적으로 열가소성 수지(C)가 상기 복합체의 일부에 들어가, 복합체 중의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')과 상용하고 있는 상태, 또는 강화 섬유에 함침하고 있는 상태로 되어 있어도 된다.
- [0163] 성형 재료의 축심 방향은, 대략 동일한 단면 형상을 유지하고 연속하면 된다. 성형 방법에 따라서는 이와 같은 연속 성형 재료를 소정의 길이로 컷해도 된다.
- [0164] 본 발명의 성형 재료는, 예를 들면, 사출 성형이나 프레스 성형 등의 방법에 의해 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 이루어지는 복합체에, 열가소성 수지(C)를 혼련하여 최종적인 성형품을 제조할 수 있다. 성형 재료의 취급성 면에서, 복합체와 열가소성 수지(C)는 성형이 행해질 때까지는 분리하지 않고, 전술한 바와 같은 형상을 유지하고 있는 것이 중요하다. 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 저분자량이므로, 상온에 있어서는 통상 비교적 무르고 파쇄되기 쉬운 고체인 경우가 많다. 그러므로, 열가소성 수지(C)를, 복합체를 보호하도록 배치하고, 성형할 때까지의 재료의 운반, 취급 시의 쇼크, 찰과 등에 의해, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 파쇄되어 비산하지 않도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 복합체와 열가소성 수지(C)는, 형상(사이즈, 어스펙트비), 비중, 중량이 상이하므로, 성형할 때까지의 재료의 운반, 취급 시, 성형 공정에서의 재료 이송 시에 분리되어, 성형품의 역학적 특성에 불균일이 생기거나, 유동성이 저하되어 금형 막힘을 일으키거나 성형 공정에서 블로킹하는 경우가 있다.
- [0165] 그러므로, 도 7~9에 예시된 바와 같이, 강화 섬유인 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 이루어지는 복합체에 대하여, 열가소성 수지(C)가 상기 복합체의 주위를 피복하도록 배치되어, 즉 강화 섬유인 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 이루어지는 복합체가 코어 구조이며, 열가소성 수지(C)가 상기 복합체의 주위를 피복한 코어 쉬스 구조로 하는 것이 바람직하다.
- [0166] 전술한 바와 같이 배치되면, 고분자량의 열가소성 수지(C)가 파쇄되기 쉬운 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 에워싸거나, 찰과되기 쉬운 면에 배치되어 있으므로, 성형 재료로서 형상이 유지되기 쉬워, 복합체와 열가소성 수지(C)를 견고하게 복합화할 수 있다. 또한, 열가소성 수지(C)가 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 이루어지는 복합체의 주위를 피복하도록 배치되는 것, 복합체와 열가소성 수지(C)가 층상으로 배치되는 것 중, 어느 쪽이 유리한지에 대해서는, 제조의 용이성과 재료의 취급의 용이성을 고려하여, 열가소성 수지(C)가 복합체의 주위를 피복하도록 배치되는 것이 보다 바람직하다.
- [0167] 전술한 바와 같이, 강화 섬유 다발(A)은 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')에 의해 완전하게 함침되어 있는 것이 바람직하나, 현실적으로 그것은 곤란하고, 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 이루어지는 복합체에는 어느 정도의 보이드가 존재한다. 특히, 강화 섬유 다발(A)의 함유율이 큰 경우에는 보이드가 많아지지만, 어느 정도의 보이드가 존재하는 경우에도 본 발명의 함침·섬유 분산 촉진의 효과는 나타난다. 다만, 보이드율이 40%를 초과하면 함침·섬유 분산 촉진의 효과가 현저하게 작아지므로, 보이드율은 0~40 %의 범위가 바람직하다. 보다 바람직한 보이드율의 범위는 20% 이하이다. 보이드율은, 복합체의 부분을 ASTM D2734(1997) 시험법에 의해 측정한다.
- [0168] 본 발명의 성형 재료는, 바람직하게는 1~50 mm의 범위의 길이로 절단하여 사용된다. 전술한 길이로 조제함으로써, 성형 시의 유동성, 취급성을 충분히 높일 수 있다. 이와 같이 적절한 길이로 절단된 성형 재료로서 특히 바람직한 태양은, 사출 성형용의 장섬유 펠릿을 예시할 수 있다.
- [0169] 또한, 본 발명의 성형 재료는, 연속, 장척인 상태에서도 성형법에 따라서는 사용 가능하다. 예를 들면, 열가소성 얇은 프리프레그(yarn prepreg)로 만들고, 가열하면서 맨드릴에 권취하여, 롤상의 성형품을 얻을 수 있다. 이와 같은 성형품의 예로서는, 액화 천연가스 탱크 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 성형 재료를, 복수를 한쪽 방향으로 혼합하여 가열·융착시킴으로써 일방향 열가소성 프리프레그를 제조할 수도 있다. 이와 같은 프리프레그는, 높은 강도, 탄성률, 내충격성이 요구되는 분야, 예를 들면, 항공기 부재 등에 적용이 가능하다.
- [0170] <성형 재료의 제조 방법>
- [0171] 본 발명의 성형 재료의 제2 바람직한 형태는, 강화 섬유 다발(A), 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B'), 열가소성 수지(C) 및 중합 촉매(D)로 구성되며, 전술한 형상을 용이하게 제조할 수 있는 관점에서, 하기의 [i]~[iii]의 공정을 거쳐 제조하는 것이 바람직하다.

- [0172] 공정[i]: 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 및 중합 촉매(D)로 이루어지는 혼합물을 얻는 공정.
- [0173] 공정[ii]: 상기 혼합물을 연속된 강화 섬유 다발(A)에 함침시킨 복합체를 얻는 공정.
- [0174] 공정[iii]: 상기 복합체를 열가소성 수지(C)와 접착시키는 공정.
- [0175] <공정[i]>
- [0176] 공정[i]에 있어서, 혼합물을 얻는 장치는, 투입한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)를 혼합시키는 기구(機構)를 구비한 것이면 특별히 제한은 없지만, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)를 균일하게 혼합시키는 관점에서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 용융시키기 위한 가열원을 구비하는 것이 바람직하다. 또한, 용융 혼합물을 얻은 후에, 신속하게 공정[ii]으로 옮기기 위하여, 송액(送液) 기구를 구비하는 것이 보다 바람직하다. 송액의 구동 방식으로서, 자중식, 압공식, 스크류식, 및 펌프식 등을 예시할 수 있다.
- [0177] 공정[i]에 있어서, 용융 혼합물을 얻을 때는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 가열 중합이 가능한 일어나지 않도록 온도나 시간을 설정하는 것이 바람직하다. 용융 혼합물을 얻을 때의 온도는 160~340 ℃, 바람직하게는 180~320 ℃, 보다 바람직하게는 200~300℃, 특히 바람직하게는 230~270 ℃이다. 전술한 바람직한 온도 범위에서 용융 혼합물을 얻는 경우에는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 단시간에 용융할 수 있고, 한편, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 가열 중합을 억제할 수 있으므로 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 생성에 의한 점도 상승이 일어나기 어렵다.
- [0178] 공정[i]에 있어서, 용융 혼합물을 얻을 때의 시간은, 특별히 제한은 없지만, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합이 진행되어, 증점되는 것을 회피하기 위하여, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)를 가열한 후 가능한 신속하게 공정[ii]으로 이행하는 것이 바람직하다. 걸리는 시간의 범위는, 0.01~300 분, 바람직하게는 0.1~60 분, 보다 바람직하게는 0.3~30 분, 더욱 바람직하게는 0.5~10 분이다. 전술한 바람직한 가열 시간으로 하면 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)로의 중합 촉매(D)의 분산이 충분하게 되며, 한편, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 가열 중합을 억제할 수 있다.
- [0179] 또한, 가열 시의 분위기는 비산화성 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하고, 감압 조건 하에서 행하는 것도 바람직하다. 여기서, 비산화성 분위기관, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것을 말한다. 또한, 감압 조건 하는 게 내가 대기압보다 낮은 것을 말하며, 예를 들면, 0.1 kPa~50 kPa의 범위를 바람직한 범위로서 예시할 수 있다. 이로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 사이, 가열에 의해 생성된 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 사이, 및 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 사이 등에서 가교 반응이나 분해 반응 등의 바람직하지 않은 부반응이 일어나는 것을 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0180] <공정[ii]>
- [0181] 공정[ii]에 있어서, 사용하는 장치는, 공정[i]에 있어서 얻어진 혼합물을 연속된 강화 섬유 다발(A)에 함침시키는 기구를 구비한 것이면 특별히 제한은 없고, 용융 혼합물을 T다이 나 슬릿 다이 등의 금형 다이에 공급하면서 상기 금형 다이 중에 강화 섬유 다발을 통과시키는 장치나, 용융 혼합물을 기어 펌프에 의해 용융 베스에 공급하고, 상기 용융 베스 내에서 강화 섬유 다발(A)을 바깥 당기면서 통과시키는 장치나, 용융 혼합물을 플런저 펌프로 키스 코터에 공급하고, 강화 섬유 다발(A)에 도포하는 장치나, 용융 혼합물을 가열한 회전 롤 상에 공급하고, 이 롤 표면에 강화 섬유 다발(A)을 통과시키는 방법을 예시할 수 있다. 이들 장치는, 함침성을 향상시킬 목적으로, 조합하여 사용할 수도 있고, 또한 얻어진 복합체를 루프시켜, 동일한 장치에 복수회 통과시킬 수도 있다.
- [0182] 공정[ii]에 있어서, 용융 혼련물을 함침시킬 때의 온도는 160~450 ℃, 바람직하게는 200~400 ℃, 보다 바람직하게는 230~350 ℃, 특히 바람직하게는 270~300℃이다. 용융 혼련물을 함침시킬 때의 온도가 전술한 바람직한 범위 내이면, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 응고, 증점 또는 고체화하기 어렵고, 함침성을 우수하게 할 수 있는 한편, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 사이, 가열에 의해 생성된 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 사이, 및 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 사이 등에서 가교 반응이나 분해 반응 등의 바람직하지 않은 부반응이 일어나기 어렵다.
- [0183] 공정[ii]에 있어서, 용융 혼련물을 함침시킬 때의 시간은, 특별히 제한은 없지만, 용융 혼련물이 강화 섬유 다발(A)에 충분히 함침할 수 있는 만큼의 시간을 확보하는 것이 바람직하다. 걸리는 시간의 범위로서는, 0.001~

1,000 분, 바람직하게는 0.01~300 분, 보다 바람직하게는 0.1~60 분, 더욱 바람직하게는 0.3~30 분, 특히 바람직하게는 0.5~10 분이다. 함침 시간이 전술한 바람직한 범위 내이면, 용융 혼련물의 강화 섬유 다발(A)로의 함침이 충분한 한편, 성형 재료의 생산도 효율적으로 행할 수 있다.

[0184] <공정[iii]>

[0185] 공정[iii]에 있어서, 사용하는 장치는, 공정[ii]에서 얻어진 복합체에 열가소성 수지(C)를 접착시키는 기구를 구비한 것이면 특별히 제한은 없고, 용융시킨 열가소성 수지(C)를 T 다이나 슬릿 다이 등의 금형 다이에 공급하면서 상기 금형 다이 중에 복합체를 통과시키는 장치나, 용융시킨 열가소성 수지(C)를 기어 펌프에 의해 용융 배스에 공급하고, 상기 용융 배스 내에 복합체를 통과시키는 장치나, 용융시킨 열가소성 수지(C)를 플런저 펌프로 키스 코터에 공급하고, 복합체에 도포하는 장치나, 용융시킨 열가소성 수지(C)를 가열한 회전 롤 상에 공급하고, 이 롤 표면에 복합체를 통과시키는 방법을 예시할 수 있다.

[0186] 공정[iii]에 있어서, 복합체와 열가소성 수지(C)를 접착시킬 때의 온도는, 사용하는 열가소성 수지(C)의 분자구조나 분자량, 조성과 같은 각종 특성에 따라 상이하므로 일률적인 것은 아니지만, 하한으로서는, 사용하는 열가소성 수지(C)의 용점을 예시할 수 있다. 상한으로서는 상기 용점에 대하여 80℃, 바람직하게는 50℃, 보다 바람직하게는 30℃, 더욱 바람직하게는 20℃ 만큼 높은 온도를 예시할 수 있다. 전술한 온도 범위에 있어서, 열가소성 수지(C)는, 복합체와의 접착이 용이하게 행해지고, 또한 열가소성 수지(C)가 열분해되는, 제조상 바람직하지 않은 현상을 억제할 수 있다. 그리고, 여기서, 열가소성 수지(C)의 용점은 시차 주사형 열량 측정 장치를 사용하여 흡열 피크 온도를 관측함으로써 측정할 수 있다.

[0187] 공정[iii]에 있어서, 복합체가, 복합체와 열가소성 수지를 접착시키는 장치를 통과하는 시간으로서는, 특별히 제한은 없지만, 0.0001~120 분, 바람직하게는 0.001~60 분, 보다 바람직하게는 0.01~10 분을 예시할 수 있다. 복합체의 상기 접착 장치를 통과하는 시간이 전술한 바람직한 범위 내이면, 복합체와 열가소성 수지와의 접착이 용이한 한편, 성형 재료의 생산도 효율적으로 행할 수 있다.

[0188] 본 발명의 성형 재료의 제조 공정에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 전환시키는 것은, 공정[i]~공정[iii]의 어느 공정에서 행해도 되지만, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 강화 섬유 다발(A)로의 함침을 양호한 효율로 행하기 위해서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 공정[ii]과 동시에 및 그 이후에 선택적으로 중합시키는 것이 바람직하다. 이러한 요건을 만족시키기 위해서도, 상기 공정[i]~공정[iii]의 장치, 온도, 및 시간과 같은 조건이 바람직하다.

[0189] 또한, 공정[i]~공정[iii]을 거친 후, 160~450 ℃, 바람직하게는 200~400 ℃, 보다 바람직하게는 230~350 ℃, 특히 바람직하게는 270~300 ℃에서 더욱 열처리하여, 성형 재료 중에 잔존한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 중합시키는 것도 의미가 있다. 160℃보다 낮은 온도에서 열처리 한 경우, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합이 진행되지 않아, 장시간이 필요한 경우가 있다. 450℃보다 고온에서 열처리 한 경우에는, 열가소성 수지(C)가 단시간에 용융되어, 성형 재료의 형태가 붕괴되는 경우가 있다.

[0190] <성형품의 제조 방법>

[0191] 본 발명의 성형 재료의 제1 바람직한 형태는, 강화 섬유 다발(A), 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 및 열가소성 수지(C)로 구성되며, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 용점이 낮기 때문에, 강화 섬유 다발(A)로의 함침 프로세스성이 우수하고, 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)로 이루어지는 복합체를 용이하게 제조할 수 있으므로, 성형 재료의 생산성 향상에 효과가 있다. 또한, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 유동성도 우수하므로, 예를 들면, 본 발명의 성형 재료를 사출 성형하면 사출 성형기의 실린더 내에서 용융 혼련된, 유동성이 양호한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 열가소성 수지(C)로 확산되어, 강화 섬유 다발(A)이 열가소성 수지(C)에 분산되는 것을 돕는다. 또한, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 열가소성 수지(C)와 용이하게 대체됨으로써 강화 섬유 다발(A)을 보다 용이하게 분산시키는 것을 가능하게 하고 있다. 이러한 효과로부터, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 이른바 함침 조제·분산 조제로서의 역할을 가진다.

[0192] 또한, 본 발명에 있어서, 중합 촉매(D)는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 가열에 의한 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로의 전환을 촉진하는, 이른바 중합 촉매로서의 역할을 가진다. 또한, 강화 섬유 다발(A), 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B), 열가소성 수지(C) 및 중합 촉매(D)로 이루어지는 본 발명의 성형 재료를 성형하여 성형품을 제조할 때, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 중합 촉매(D) 존재 하에서 가열함으로써 중합시켜 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 전환시킬 수 있다. 이러한 중합 촉매(D)의 효과에

의해, 예를 들면, 중합 촉매(D)를 포함한 본 발명의 성형 재료를 사출 성형하면 사출 성형 공정에 있어서의 실린더 내 및 금형 내에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로의 중합이 진전되어, 역학적 특성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

[0193] 본 발명의 성형 재료는, 가열함으로써 용융시켜 소정의 형상으로 성형할 수 있다. 성형 재료를 용융시키는 온도는, 선택하는 원료에 따라 상이하지만, 바람직한 범위로서 160℃~450℃, 보다 바람직하게는 230℃~430℃, 더욱 바람직하게는 270℃~400℃를 예시할 수 있다. 160℃보다 낮은 온도에서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B') 및/또는 열가소성 수지(C)가 용융되지 않아 성형성에 문제가 생기는 경우가 있다. 450℃보다 높은 온도에서는, 열가소성 수지(C)가 열분해되어 성형품 물성의 저하나 보이드가 생기는 경우가 있다.

[0194] 또한, 본 발명의 성형 재료는, 성형 전에 예열할 수도 있다. 성형 재료를 예열하는 온도는, 선택하는 원료에 따라 상이하지만, 160℃~450℃, 보다 바람직하게는 230℃~400℃, 보다 바람직하게는 270℃~400℃를 예시할 수 있다. 전술한 온도 범위에서 예열함으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')로의 가열 중합이 진행되어, 성형품의 역학적 특성의 향상에 효과가 있는 경우가 있다. 그리고, 생산성의 관점에서, 이러한 예열 공정을 거친 성형 재료를 직접 성형기에 투입할 수도 있다.

[0195] 또한, 본 발명의 성형 재료는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 상기 예열 공정과는 별도로, 전처리를 행할 수도 있다. 이러한 예로서는, 건조, 탈지, 탈기(degassing), 재단(裁斷), 부형(賦形), 적층, 배열, 또는 접착을 들 수 있다.

[0196] 본 발명의 성형 재료는, 각종 성형 방법에 의해 최종적인 형상의 성형품으로 가공할 수 있다. 성형 방법으로는 프레스 성형, 스탬퍼블 성형, 트랜스퍼 성형, 사출 성형이나, 이들의 조합 등을 예로 들 수 있다.

[0197] 본 발명의 성형 재료는 리브, 보스, 기어와 같은 복잡한 형상의 성형품이나 평판, 각판, 환판과 같은 폭이 넓은 성형품 등의 다양한 형상으로 성형할 수 있다. 복잡한 형상의 성형품의 경우, 사출 성형 및 트랜스퍼 성형이 바람직하게 사용되고, 생산성의 면에서는 사출 성형이 보다 바람직하게 사용된다. 폭이 넓은 성형품에는 프레스 성형, 스탬핑 성형이 바람직하게 사용된다.

[0198] 본 발명의 성형 재료를 사출 성형에 사용하는 경우에는, 펠릿 형상으로 만든 성형 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 사출 성형에 있어서는, 펠릿상의 성형 재료를 가소화할 때, 온도, 압력, 혼련이 가해지므로, 본 발명에 따르면, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')이 함침 분산 조제로서 큰 효과를 발휘한다. 이 경우에, 통상의 인라인 스크류형 사출 성형기를 사용할 수 있고, 예를 들어, 압축비가 낮은 형상의 스크류를 사용하거나, 재료 가소화 시의 배압(背壓)을 낮게 설정하거나 하여, 스크류에 의한 혼련 효과가 약한 경우에도, 강화 섬유가 매트릭스 수지 중에 양분산(良分散)하여, 섬유로의 수지의 함침이 양호한 성형품을 얻을 수 있다.

[0199] 또한, 본 발명의 성형 재료를 성형하여 얻어진 성형품을 더욱 가열 처리할 수도 있다. 성형품을 가열하는 온도는, 성형 재료에 사용한 원료에 따라 상이하지만, 160℃~450℃, 보다 바람직하게는 230℃~430℃, 더욱 바람직하게는 270℃~400℃를 예시할 수 있다. 전술한 온도 범위에서 가열 처리함으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로의 가열 중합이 진행되어, 성형품의 역학적 특성의 향상에 효과가 있는 경우가 있다.

[0200] 또한, 본 발명에서 얻어지는 성형품은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 상기 가열 공정과는 별도로, 후처리를 행할 수도 있다. 이들 예로서는, 어닐링, 연마, 재단, 연삭, 접착, 또는 도장(塗裝)을 들 수 있다.

[0201] <프리프레그>

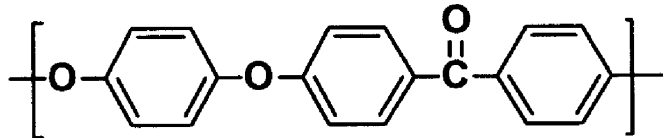
[0202] 본 발명의 성형 재료의 제3의 바람직한 형태는 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)로 구성된다. 본 발명의 성형 재료의 형태에 특별히 제한은 없지만, 생산성과 취급성의 관점에서, 강화 섬유 기재(A')로 이루어지는 기재에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 및 중합 촉매(D)를 함침시켜서 이루어지는 프리프레그의 형태를 바람직하게 예시할 수 있다.

[0203] 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 합계를 100 중량%로 했을 때의, 강화 섬유 기재(A')의 함유량은 30 중량% 이상이 바람직하고, 50 중량% 이상이 보다 바람직하고, 60 중량% 이상이 더욱 바람직하고, 70 중량% 이상이 특히 바람직하다. 강화 섬유 기재(A')가 30 중량% 미만에서는, 얻어지는 성형품의 역

학적 특성이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 강화 섬유 기재(A')의 함유량의 상한에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 90 중량% 이하가 바람직하고, 80 중량% 이하가 보다 바람직하고, 70 중량% 이하가 더욱 바람직하다. 강화 섬유 기재(A')가 90 중량%보다 큰 경우, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 강화 섬유 기재(A')로의 함침이 곤란해지는 경우가 있다. 그리고, 본 발명의 성형 재료에 있어서의, 강화 섬유 기재(A')의 함유량은, 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 공급량을 제어함으로써 조절할 수 있다.

[0204] 또한, 중합 촉매(D)의 함유량은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 주요 구성 단위인 하기 식의 반복 단위 1 몰에 대하여, 0.001~20 몰%, 바람직하게는 0.005~15 몰%, 보다 바람직하게는 0.01~10 몰%이다.

[0205] [화학식 6]



[0206] 또한, 본 발명의 성형 재료에서는, 용법이나 목적에 따라, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 함침율이 상이한 성형 재료를 제조할 수 있다. 예를 들면, 보다 함침성을 높인 프리프레그나, 반함침에서의 세미프레그, 함침성이 낮은 페브릭 등이다. 일반적으로, 함침성이 높은 성형 재료일수록, 단시간의 성형으로 역학적 특성이 우수한 성형품을 얻을 수 있는 경향이 있다. 한편, 함침성이 비교적 낮은 성형 재료에서는, 드레이프성이 우수하여 곡면 형상 등으로의 부형이 우수한 경향이 있다.

[0208] 따라서, 본 발명의 성형 재료에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 함침율에 대한 제1 바람직한 태양은, 이러한 함침율이 80% 이상 100% 이하인 성형 재료이다. 이것은, 보다 단순한 평면 형상의 성형품을 양호한 생산성으로 제조하는 관점에서 우수하다.

[0209] 또한, 본 발명의 성형 재료에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 함침율에 대한 제2 바람직한 태양은, 이러한 함침율이 20% 이상 80% 미만인 성형 재료이다. 이것은, 드레이프성이 우수한 성형 재료로서, 성형 재료를 성형형에 맞추어 사전에 부형할 수 있으므로, 곡면 형상과 같은 비교적 복잡한 성형품을 양호한 생산성으로 제조하는 관점에서 우수하다.

[0210] 그리고, 여기서 말하는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 함침율이란, 성형 재료의 단면을, 광학 현미경을 사용하여 관찰하고, 함침하고 있는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 면적을, 이 함침하고 있는 면적과 공극(보이드)의 면적을 합계하여 나눈셈한 비율(%)에 의해 표시된다.

[0211] 함침율을 제어하는 방법으로서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 강화 섬유 기재(A')에 복합화할 때의 온도나 가압력 등을 예상할 수 있다. 통상, 상기 온도나 가압력이 높을수록, 함침율을 높이는 효과가 있다. 또한, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용융 점도가 낮을수록 함침성을 높일 수 있다.

[0212] 본 발명의 성형 재료의 제3 바람직한 형태에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 각종 열가소성 수지의 폴리머, 올리고머, 각종 열경화성 수지, 일래스터머 또는 고무 성분 등의 내충격성 향상제, 무기 충전제, 난연제, 도전성 부여제, 결정핵제, 자외선 흡수제, 산화방지제, 제진제, 향균제, 방충제, 방취제, 착색 방지제, 열안정제, 이형제, 대전 방지제, 가소제, 윤활제, 착색제, 안료, 염료, 발포제, 제포제, 또는 커플링제 등을 첨가할 수도 있다.

[0213] 열가소성 수지의 구체로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 수지, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT) 수지, 폴리에틸렌나프탈레이트(PENp) 수지, 액정 폴리에스테르 등의 폴리에스테르계 수지나, 폴리에틸렌(PE) 수지, 폴리프로필렌(PP) 수지, 폴리부틸렌 수지 등의 폴리올레핀 수지나, 스티렌계 수지, 우레탄 수지 외에, 폴리옥시메틸렌(POM) 수지, 폴리아미드(PA) 수지, 폴리카보네이트(PC) 수지, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 수지, 폴리염화비닐(PVC) 수지, 폴리페닐렌술폰(PPS) 수지, 폴리페닐렌에테르(PPE) 수지, 변성 PPE 수지, 폴리아미드(PI) 수지, 폴리아미드이미드(PAI) 수지, 폴리에테르이미드(PEI) 수지, 폴리술폰(PSU) 수지, 변성 PSU 수지, 폴리에테르술폰(PES) 수지, 폴리케톤(PK) 수지, 폴리에테르케톤(PEK) 수지, 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 수지, 폴리에테르케톤(PEKK) 수지, 폴리알릴레이트(PAR) 수지, 폴리에테르니트릴(PEN) 수지, 페놀계 수지, 페녹시 수지, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지, 이들의 공중합체, 변성체, 및 2 종류 이상 블렌드한 수지를 들 수 있다.

- [0214] 열경화성 수지의 구체에로서는, 불포화 폴리에스테르수지, 비닐 에스테르 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지 등을 들 수 있다.
- [0215] 또한, 성형 재료의 적층을 용이하게 하기 위해 점착 부여제를 배합하는 것도 바람직하다. 점착 부여제로서는 연화점 150℃ 이하에서 분자 내에 극성기를 가지는 화합물이 바람직하게 사용된다. 연화점은, JIS K 7206-1999에 규정되는 비카트연화점(Vicat Softening Temperature)을 의미하고, 연화점이 150℃ 이하인 것은 분자량이 비교적 작으므로 유동성이 양호하고, 성형 재료의 적층 시의 점착성이 향상되고, 분자 내에 극성기를 가지는 것도 수소 결합 등의 약한 결합을 유도하여, 성형 재료의 적층 시의 점착성이 향상되므로 바람직하다. 구체적으로는, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-비닐아크릴레이트 공중합체, 테르펜 중합체, 테르펜 페놀 공중합체, 폴리우레탄 일래스터머, 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(NBR) 등이 바람직하게 사용된다.
- [0216] <프리프레그의 제조 방법>
- [0217] 본 발명의 성형 재료의 제3 바람직한 형태는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)를 용매에 용해 또는 분산시켜 저점도화하여, 강화 섬유 기재(A')에 함침시키는 웨트법, 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)로 이루어지는 혼합물을 가열에 의해 저점도화하여, 강화 섬유 기재(A')에 함침시키는 핫멜트법 등에 의해 제조할 수 있다.
- [0218] 웨트법은, 강화 섬유 기재(A')를 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)의 용액 또는 분산액에 침지한 후, 끌어올려 오븐 등을 사용하여 용매를 증발시켜 성형 재료를 얻는 방법이다.
- [0219] 핫멜트법은, 가열에 의해 저점도화된 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)의 용융 혼합물을 직접 강화 섬유 기재(A')에 부착시키고, 또한 가열 가압함으로써 함침시키는 방법, 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)의 용융 혼합물을 이형(離形) 용지 등의 위에 코팅한 수지 필름을 제조해 두고, 다음으로, 강화 섬유 기재(A')의 양쪽, 또는 한쪽으로부터 그 필름을 중첩시키고, 가열 가압함으로써 함침시키는 방법 등에 의해, 성형 재료를 얻는 방법이다. 핫멜트법에서는 용제를 사용하지 않으며, 강화 섬유 기재(A')로의 함침 공정에서 수지 점도를 어느 정도 낮게 할 필요가 있지만, 성형 재료 중에 잔류되는 용매가 실질적으로 전혀 없기 때문에 바람직하다.
- [0220] 본 발명의 성형 재료를 핫멜트법으로 제조하는 경우에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)를 용융 혼합물로 만드는 공정 및 이 용융 혼합물을 강화 섬유(A)에 함침시키는 공정은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 가열 중합을 가능한 한 일으키지 않도록 온도나 시간을 설정하는 것이 바람직하다. 용융 혼합물을 얻는 공정 및 용융 혼합물을 함침시키는 공정의 온도는 160~340 ℃, 바람직하게는 180~320 ℃, 보다 바람직하게는 200~300 ℃, 특히 바람직하게는 230~270 ℃이다. 전술한 바람직한 온도에서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 단시간에 용융할 수 있는 한편, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 생성에 의한 점도 상승이 일어나기 어렵다.
- [0221] 용융 혼합물을 얻는 공정 및 용융 혼합물을 함침시키는 공정에 걸리는 시간은, 특별히 제한은 없지만, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합이 진행되어, 증점되는 것을 회피하기 위하여, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)를 가열한 후 가능한 신속하게 다음 공정으로 이행하는 것이 바람직하다. 걸리는 시간의 범위로서는, 0.01~300 분, 바람직하게는 0.1~60 분, 보다 바람직하게는 0.3~30 분, 더욱 바람직하게는 0.5~10 분이다. 가열 시간이 전술한 바람직한 범위 내이면, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)로의 중합 촉매(D)의 분산이 충분한 한편, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 생성에 의한 점도 상승이 일어나기 어렵다.
- [0222] 또한, 가열 시의 분위기는 비산화성 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하고, 감압 조건 하에서 행하는 것도 바람직하다. 여기서, 비산화성 분위기관, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것을 말한다. 또한, 감압 조건 하란 게 내가 대기압보다 낮은 것을 말하고, 예를 들면, 0.1 kPa~50 kPa의 범위를 바람직한 범위로서 예시할 수 있다. 이로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 사이, 가열에 의해 생성된 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 사이, 및 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 사이 등에서 가교 반응이나 분해 반응 등의 바람직하지 않은 부반응이 일어나는 것을 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0223] 본 발명의 성형 재료에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 함침율이 높고, 성형품의 역학적 특성이 높은 성형 재료를 얻기 위해서는, 용융 혼합물을 함침시키는 공정에 있어서, 가압력을 부여하는 것이 바람직하다. 이러한 가압력의 범위로서는 0.1~10 MPa가 바람직하고, 0.2~5 MPa를 보다 바람직한 범위로서 예시할

수 있다.

- [0224] 본 발명의 성형 재료에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 함침율을 비교적 저하시켜, 성형성이 우수한 성형 재료를 얻기 위해서는, 용융 혼합물을 함침시키는 공정에 있어서, 가압력을 거의 부여하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 가압력의 범위로서는 0~0.1 MPa가 바람직하고, 0.01~0.05 MPa를 보다 바람직한 범위로서 예시할 수 있다. 또한, 한 번 가압력을 부여한 후, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 냉각 고체화되기 전에 가압력을 제거하는 방법도 바람직하게 사용할 수 있다. 그리고, 가압력을 부여하기 위해 사용하는 가압 장치에는 특별히 제한은 없고, 프레스기나 롤러 등을 예시할 수 있다.
- [0225] <프리프레그의 성형 방법>
- [0226] 본 발명의 성형 재료의 제3 바람직한 형태는, 임의의 구성에서 1장 이상 적층한 후, 열 및 압력을 부여하면서 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 중합시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 매트릭스 수지로 한 성형품을 얻을 수 있다.
- [0227] 열 및 압력을 부여하는 방법으로서, 임의의 구성에서 적층한 성형 재료를 형내 또는 프레스판 상에 설치한 후, 형 또는 프레스판을 닫고 가압하는 프레스 성형법, 임의의 구성에서 적층한 성형 재료를 오토클레이브(autoclave) 내에 투입하여 가압·가열하는 오토클레이브 성형법, 임의의 구성에서 적층한 성형 재료를 필름 등으로 에워싸고, 내부를 감압하고 대기압으로 가압하면서 오븐 중에서 가열하는 백 성형법(bag molding method), 임의의 구성에서 적층한 성형 재료에 장력을 인가하면서 테이프를 권취하고, 오븐 내에서 가열하는 랩핑 테이프법, 임의의 구성에서 적층한 성형 재료를 형 내에 설치하고, 마찬가지로 형 내에 설치된 중자(core) 내에 기체나 액체 등을 주입하여 가압하는 내압 성형법 등이 사용된다. 특히, 얻어지는 성형품 내의 보이드가 적고, 외관 품질도 우수한 성형품을 얻을 수 있으므로, 금형을 사용하여 프레스하는 성형 방법을 바람직하게 예시할 수 있다.
- [0228] 성형 시의 가열 온도의 하한으로서, 160℃ 이상을 예시할 수 있고, 바람직하게는 200℃ 이상, 보다 바람직하게는 230℃ 이상, 더욱 바람직하게는 270℃ 이상이다. 전술한 온도 범위에서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 용융되어, 단시간에 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 얻을 수 있는 경향이 있다.
- [0229] 한편, 성형 시의 가열 온도의 상한으로서, 450℃ 이하를 예시할 수 있고, 바람직하게는 400℃ 이하, 보다 바람직하게는 350℃ 이하, 더욱 바람직하게는 300℃ 이하이다. 전술한 온도 범위 이하에서는, 바람직하지 않은 부반응에 의한 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 특성에 대한 악영향을 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0230] 또한, 본 발명의 성형 재료는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 용점 이하의 온도에서 성형하는 것이 바람직하다. 이는, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 결정화 중합을 살린 성형 방법이며, 성형 중에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 가열 중합과 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 결정화가 동시에 진행함으로써, 통상의 열가소성 수지 프리프레그의 성형 시에는 필요한, 금형의 냉각 공정을 단축하여, 성형품의 탈형이 가능한 점에서 우수한 성형 방법이다.
- [0231] 그리고, 여기서의 성형 시의 가열 온도의 측정 방법은, 예를 들면, 금형을 사용하여 성형을 행하는 성형 방법의 경우에는, 금형의 표면 온도를 열전대(thermo couple) 등의 온도계로 측정하는 방법을 예시할 수 있다.
- [0232] 성형 시의 압력의 범위로서는, 0.1~10 MPa가 바람직하고, 0.2~5 MPa를 보다 바람직한 범위로서 예시할 수 있다. 성형 시의 압력이 전술한 바람직한 범위 내이면, 얻어지는 성형품 중에 다수의 보이드가 발생하지는 않으며, 한편, 강화 섬유(A)의 배열이 크게 흐트러지지도 않는다.
- [0233] 성형 시에 가열 가압하는 시간의 범위로서는, 특별히 제한은 없지만, 0.001~1,000분, 바람직하게는 0.01~300분, 보다 바람직하게는 0.1~60분, 더욱 바람직하게는 0.3~30분, 특히 바람직하게는 0.5~10분이 된다. 함침 시간이 전술한 바람직한 범위 내이면, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로의 중합이 충분히 일어나는 한편, 성형 재료의 생산도 효율적으로 행할 수 있다.
- [0234] <성형 재료의 제조 방법>
- [0235] 본 발명의 성형 재료의 제4 바람직한 형태는 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')과 중합 촉매(D)로 구성된다. 이 성형 재료의 제조 방법은, 적어도 하기의 공정으로 구성된다.
- [0236] 공정[I]: 강화 섬유 기재(A')를 인출하고, 연속적으로 공급한다.
- [0237] 공정[II]: 강화 섬유 기재(A')에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 복합화하여 복합체를 얻는다.

- [0238] 공정[III]: 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 중합시킨다.
- [0239] 공정[IV]: 강화 섬유 기재(A'), 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 이루어지는 복합체를 생각하여 꺼낸다.
- [0240] 또한, 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은, 공정[II]에 있어서 사용하는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점이 270℃ 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0241] 또한, 생산성의 관점에서는, 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은, 공정[II]에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에 중합 촉매(D)를 첨가하고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로의 중합을 촉진하는 것이 바람직하다.
- [0242] 각 공정은, 오프라인으로 실시할 수도 있지만, 경제성, 생산성의 면에서, 공정[I]~공정[IV]을 온라인으로 행하는 것이 바람직하다.
- [0243] 여기서, 공정[I]~공정[IV]을 온라인으로 행하면, 공정[I]~공정[IV] 모두를 일련의 제조 라인(예를 들면, 도 13~도 15 참조)에서 연속적 내지는 간헐적으로 행하는 것을 의미한다.
- [0244] 각 공정에 대하여, 각각 설명한다.
- [0245] <공정[I]>
- [0246] 공정[I]은, 강화 섬유 기재(A')를 제조 라인에 공급하는 공정이다. 여기서, 양호한 경제성과 생산성으로 성형 재료를 제조할 목적으로, 강화 섬유 기재(A')를 연속적으로 공급하는 것이 바람직하다. 연속적이란, 원료가 되는 강화 섬유 기재(A')를 완전하게 절단하지 않고 지속적으로 공급하는 것을 의미하고, 공급 속도는 일정할 수도 있고, 간헐적으로 공급과 정지를 반복할 수도 있다. 또한, 얻어지는 성형 재료의 부형성을 높일 목적으로, 강화 섬유 기재(A')에 슬릿(새김눈)을 형성하기 위해, 그 일부를 절단하는 공정을 포함해도 된다.
- [0247] 또한, 공정[I]에서는, 강화 섬유 기재(A')를 인출하고, 소정의 배열로 배치하는 목적도 포함한다. 즉, 공급되는 강화 섬유 기재(A')는, 실(yarn)모양이 될 수도 있고, 한쪽 방향으로 혼합한 시트형이 될 수도 있으며, 사전에 형상을 부여한 프리 폼 형상이 될 수도 있다. 구체적으로는, 복수의 강화 섬유 다발을 한쪽 방향으로 배열시켜 시트형으로 만들고, 또한 롤 바를 통과시켜 제조 라인에 공급하는 방법이나, 사전에 직물이나 부직포, 매트 등의 형태로 롤형으로 만든 강화 섬유 기재(A')를 크릴(creele)에 걸치고, 인출하고, 롤러를 통과시켜 제조 라인에 공급하는 방법 등을 예로 들 수 있다. 여기서, 한번에 대량의 성형 재료를 제조 가능하기 때문에, 롤을 사용한 방법이 바람직하게 사용된다. 또한, 소정의 형상이 되도록 배치된 복수의 롤 바를 통과시켜 제조 라인에 공급하는 방법 등을 예시할 수 있다. 또한, 강화 섬유 기재(A')가 평면형으로 가공되어 있는 경우에는, 지그재그로 된 상태 등으로부터, 직접 제조 라인에 공급할 수도 있다. 그리고, 각종 롤러나 롤 바에 구동 장치를 설치하면, 공급 속도의 조정 등을 행할 수 있고, 생산관리 면에서 보다 바람직하다.
- [0248] 또한, 공정[I]에서는, 강화 섬유 기재(A')를 50~500℃, 바람직하게는 80~400℃, 보다 바람직하게는 100~300℃로 가열하는 공정을 포함하는 것이, 생산 면에서 바람직하다. 강화 섬유 기재(A')를 가열함으로써, 공정[II]에 있어서 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 강화 섬유 기재(A')로의 정착성(定着性)을 향상시킬 수 있다. 또한, 강화 섬유 기재(A')에 부착되어 있는 사이즈제 등을 연화시켜 개섬(開纖)시킬 수도 있다. 가열 방법에 대해서는, 특별히 제한은 없으며, 열풍이나 적외선 히터에 의한 비접촉 가열, 파이프 히터나 전자 유도에 의한 접촉 가열 등의 방법을 예시할 수 있다.
- [0249] 또한, 공정[I]에 있어서, 예를 들면, 강화 섬유 기재(A')가 일방향 배열 기재인 경우, 개섬 조작을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 개섬은, 수축(收束)된 강화 섬유 다발을 분섬(分纖)시키는 조작이며, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 함침성을 더욱 높이는 효과를 기대할 수 있다. 개섬에 의해, 강화 섬유 기재(A')의 두께는 얇아지며, 개섬 전의 강화 섬유 다발의 폭을 w1(mm), 두께를 t1(μm), 개섬 후의 강화 섬유 다발의 폭을 w2(mm), 두께를 t2(μm)로 한 경우, 개섬비=(w2/t2)/(w1/t1)는 2.0 이상이 바람직하고, 2.5 이상이 보다 바람직하다.
- [0250] 강화 섬유 기재(A')의 개섬 방법으로서, 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 요철 롤을 교대로 통과시키는 방법, 드럼형 롤을 사용하는 방법, 축 방향 진동에 장력 변동을 가하는 방법, 수직으로 왕복 운동하는 2개의 마찰체에 의한 강화 섬유 기재(A')의 장력을 변동시키는 방법, 강화 섬유 기재(A')에 에어를 분출하는 방법을 이용할 수 있다.
- [0251] <공정[II]>

- [0252] 공정[II]은, 강화 섬유 기재(A')에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 복합화하는 공정이다. 복합화하는 방법은, 특별히 제한은 없지만, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 형태에 따라, 이하의 [C1]~[C3]의 3가지 방법을 바람직하게 예시할 수 있다.
- [0253] [C1] 입자상, 섬유상, 플레이크상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 형태의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 강화 섬유 기재(A')에 부여하여 복합화하는 방법이다. 이 방법에 있어서, 복합화를 행하는 경우, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 기상중 또는 액상중에서 분산되어 있는 것이 바람직하다.
- [0254] 기상중에 분산시킨 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용하는 방법과는, 즉 입자상, 섬유상, 플레이크상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 형태의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 기상에 살포시켜, 상기 기상 중에 강화 섬유 기재(A')를 통과시키는 방법이다. 구체적으로는, 유동상(流動床) 등에서 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 살포된 중에, 강화 섬유 기재(A')를 통과시키는 방법이나, 강화 섬유 기재(A')에 직접 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 살포하는 방법이나, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 하전(荷電)시켜, 강화 섬유 기재(A')에 정전적으로 부착시키는 방법 등을 예로 들 수 있다.
- [0255] 액상중에 분산시킨 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용하는 방법은, 즉 입자상, 섬유상, 플레이크상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 형태의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 액상에 분산 또는 용해시켜, 상기 액상중에 강화 섬유 기재(A')를 통과시키는 방법이다. 그리고, 여기서 분산이란, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 2차 응집하여 1 mm 이상의 조대 응집체를 형성하지 않고, 후술하는 각 형태에서의 바람직한 사이즈의 범위 내를 유지하는 것을 의미한다. 이러한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 액상에 분산 또는 용해시키는 방법에는, 특별히 제한은 없으며, 교반 장치를 사용하는 방법, 진동 장치를 사용하는 방법, 초음파 발생 장치를 사용하는 방법, 기류 장치를 사용하는 방법 등을 예시할 수 있다. 그리고, 분산 상태 또는 용해 상태를 유지하는 관점에서, 강화 섬유 기재(A')를 통과시키는 액상에서도, 이들 방법을 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0256] 여기서 사용하는 액상은, 물 또는 유기용매를 예로 들 수 있지만, 경제성, 생산성의 관점에서, 순수 또는 공업용수를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 분산을 보조할 목적으로, 음이온성, 양이온성, 비이온성의 각종 계면활성제를 병용할 수도 있다. 계면활성제의 사용량은, 특별히 제한은 없지만, 0.01~5 중량%를 바람직한 범위로서 예시할 수 있다.
- [0257] 또한, 액상을 사용한 복합화의 방법에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 특히 바람직한 형태는, 에멀전 또는 디스퍼전(dispersion)이다. 이 때의 분산성의 관점에서, 평균 입경은 0.01~100 μm 가 바람직하고, 0.05~50 μm 가 보다 바람직하고, 0.1~20 μm 가 더욱 바람직하다.
- [0258] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 입자상인 경우, 입자의 가공성과 취급성의 관점에서, 그 평균 입경은 50~300 μm 가 바람직하고, 80~250 μm 가 보다 바람직하고, 100~200 μm 가 더욱 바람직하다. 또한, 섬유상인 경우, 마찬가지로, 평균 섬유 직경은 0.5~50 μm 가 바람직하고, 1~30 μm 가 보다 바람직하고, 5~20 μm 가 더욱 바람직하다. 평균 섬유 길이는 특별히 제한은 없지만, 1~10 mm를 바람직한 범위로서 예시할 수 있다.
- [0259] 또한, 플레이크상인 경우, 상기 입자상과 동일한 두께를 가지고, 두께의 5~100 배의 길이를 가지는 것이 바람직하다.
- [0260] 그리고, 평균 입경은, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 등을 사용하여 측정할 수 있다. 평균 섬유 직경, 평균 섬유 길이나 플레이크상의 두께나 길이는 광학 현미경을 사용하여 측정할 수 있다. 그리고, 광학 현미경을 사용하여, 평균 섬유 직경, 평균 섬유 길이나 플레이크상의 두께나 길이의 측정을 행하는데 있어서, 20~100 배로 확대하여, 임의의 400점에 대하여 측정한 평균값을 구하면 된다.
- [0261] 또한, 액상에 유기용매를 사용하는 경우, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 가열에 의한 중합의 저해나, 생성되는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 분해나 가교 등의 바람직하지 않은 부반응을 실질적으로 일으키지 않는 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 디메틸에테르, 디프로필에테르, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름, 염화 메틸렌, 트리클로로에틸렌, 2염화 에틸렌, 디클로로에탄, 테트라클로로에탄, 클로로벤젠, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜타올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 페놀, 크레졸, 폴리에틸렌글리콜, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등이 있다. 또한, 이산화탄소, 질소, 물 등의 무기 화합물을 초임계 유체 상태로 만들어 용매로 사용하는

것도 가능하다. 이들 용매는 1 종류 또는 2 종류 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

- [0262] 구체적으로는, 수조중에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 에멀전이나 디스퍼전을 공급하고, 상기 수조중에 강화 섬유 기재(A')를 통과시키는 방법이나, 또한 상기 수조중에 분류(噴流)를 사용하면서 강화 섬유 기재(A')를 통과시키는 방법이나, 강화 섬유 기재(A')에 직접, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 에멀전이나 디스퍼전을 분무하는 방법 등을 예로 들 수 있다.
- [0263] 또한, 액상을 사용한 복합화의 방법에서는, 강화 섬유 기재(A')를 통과시킨 후, 사용한 물 또는 유기용매를 제거(탈액)하는 것이, 생산 면에서, 보다 바람직하다. 예를 들면, 에어 블로우, 열풍 건조, 흡인 여과 등의 방법을 예시할 수 있다. 이 때, 복합체의 물 또는 유기용매의 탈액율은, 특별히 제한은 없지만, 50~100 %가 바람직하고, 70~100 %가 보다 바람직하고, 90~100 %가 더욱 바람직하다. 또한, 탈액 후의 액상은, 회수 순환되어 재이용되는 것이, 생산 면 및 환경 면에서, 특히 바람직하다. 여기서, 탈액율은, 탈액 조작 전후의 복합체의 질량 차이에 의해 용이하게 구할 수 있다.
- [0264] [C2] 필름상, 시트상, 부직포상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 형태의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를, 강화 섬유 기재(A')에 부여하여 복합화하는 방법이다. 여기서, 필름상이란, 평균 두께가 200 μ m 이하의 두께를 가지는 것을 말하여, 시트상이란 평균 두께가 200 μ m를 초과하는 것을 말한다. 부직포상이란, 섬유 시트상, 웹(web)상이며, 섬유가 일방향 또는 랜덤으로 배향하고 있으며, 교락(交絡), 융착, 접착 중 어느 하나에 의해 섬유 사이가 결합된 것을 말한다. 그리고, 평균 두께는, 시트 또는 필름을 복수개 중첩하여 임의의 10점을 노기스로 측정하고, 얻어진 두께를 중첩한 매수로 나눈셈함으로써 구할 수 있다.
- [0265] 구체적으로는, 강화 섬유 기재(A')를 컨베이어에 이동시키고, 그 한쪽 면 또는 양면에 필름상의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 핫 롤러로 적층하는 방법이나, 부직포상의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 편칭으로 고정하는 방법이나, 강화 섬유 기재(A')와 부직포상의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 에어 제트로 락합(絡合)하는 방법 등을 예시할 수 있다.
- [0266] 또한, 경제성, 생산성의 관점에서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 필름상, 시트상, 부직포상의 어느 형태라 하더라도 롤 가공되어 있는 것이 바람직하다. 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 단독으로 롤 가공이 곤란한 경우, 각 형태로 가공한 후에 이형지(離型紙) 상에 도포하여, 롤 가공하는 것을, 바람직한 방법의 하나로서 예시할 수 있다.
- [0267] [C3] 가열 용융시킨 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 강화 섬유 기재(A')에 부여하여 복합화하는 방법이다. 여기서 가열 용융에는, 압출기, 용융 베스 등의 장치를 사용할 수 있지만, 스크류, 기어 펌프, 플런저 등의 용융된 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 이송하는 기능을 구비하고 있는 것이 바람직하다.
- [0268] 구체적으로는, 압출기를 사용하여 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 용융시키면서, T 다이나 슬릿 다이 등의 금형 다이에 공급하고, 상기 금형 다이 중에 강화 섬유 기재(A')를 통과시키는 방법이나, 마찬가지로 기어 펌프에 의해 용융 베스에 공급하고, 상기 용융 베스 내에서 강화 섬유 기재(A')를 스퀴징(squeezing)하면서 통과시키는 방법이나, 플런저 펌프로 용융시킨 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 키스 코터에 공급하고, 강화 섬유 기재(A')에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용융물을 도포하는 방법이나, 마찬가지로, 가열한 회전 롤 상에 용융시킨 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 공급하고, 이 롤 표면에 강화 섬유 기재(A')를 통과시키는 방법을 예시할 수 있다.
- [0269] 또한, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 용융시키는 공정에서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 가열 중합을 가능한 한 일으키지 않는 온도를 설정하는 것이 바람직하다. 용융 혼합물을 얻는 공정 및 용융 혼합물을 함침시키는 공정의 온도는 160~340 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 180~320 $^{\circ}$ C, 보다 바람직하게는 200~300 $^{\circ}$ C, 특히 바람직하게는 230~270 $^{\circ}$ C이다. 이 바람직한 온도에서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 단시간에 용융할 수 있는 한편, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 생성에 의한 점도 상승이 일어나기 어렵다.
- [0270] 또한, 공정[II]에서는, 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)로 이루어지는 복합체를 160~340 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 180~320 $^{\circ}$ C, 보다 바람직하게는 200~300 $^{\circ}$ C, 특히 바람직하게는 230~270 $^{\circ}$ C로 가열하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 이 가열 공정에 의해, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 연화 또는 용융되어, 강화 섬유 기재(A')에 의해 견고하게 정착될 수 있어 생산성을 높이는 데 유리하다. 이 바람직한 가열 온도에서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 단시간에 용융할 수 있는 한편, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 생성에 의한 점도 상승이 일어나기 어렵다.
- [0271] 또한, 가열 공정과 동시에, 또는 직후에 가압력을 부여함으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 강

화 섬유 기재(A')에 함침하는 효과를 얻을 수 있어, 특히 바람직하다. 이 때의 가압력은, 생산성의 관점에서, 0.1~5 MPa가 바람직하고, 0.3~4 MPa가 보다 바람직하고, 0.5~3 MPa가 더욱 바람직하다.

[0272] 구체적으로는, 가열한 챔버 내에 복수의 가압 롤러를 배치하고 복합체를 통과시키는 방법이나, 마찬가지로 캘린더 롤을 상하에 배치하고 복합체를 통과시키는 방법이나, 핫 롤러를 사용하여 가열과 가압을 동시에 행하는 방법을 예시할 수 있다.

[0273] 또한, 중합 촉매(D)를 사용하는 경우, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)로의 분산성의 관점에서, 공정 [II]에 있어서 중합 촉매(D)를 첨가하는 것이 바람직하다. 이 때, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)로 이루어지는 혼합물을, 전술한 입자상, 섬유상, 플레이크상, 필름상, 시트상, 부직포상 및 가열 용융시킨 상태로 가공하여 사용하면 된다.

[0274] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)의 혼합물을 얻는 방법에, 특별히 제한은 없지만, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에 중합 촉매(D)를 첨가한 후, 균일하게 분산시키는 것이 바람직하다. 균일하게 분산시키는 방법으로서, 예를 들면, 기계적으로 분산시키는 방법이 있다. 기계적으로 분산시키는 방법으로서, 구체적으로는 분쇄기, 교반기, 혼합기, 진탕기, 유발(乳鉢)을 사용하는 방법 등을 예시할 수 있다. 또한, 중합 촉매(D)의 분산 시에, 보다 균일한 분산이 가능하므로, 중합 촉매(D)의 평균 입경은 1 mm 이하인 것이 바람직하다.

[0275] <공정 [III]>

[0276] 공정 [III]은, 상기 공정 [II]에서 얻어진 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)로 이루어지는 복합체를 가열하여, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 중합시키는 공정이다. 특히, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 중합 촉매(D) 존재 하에서 가열함으로써 중합시켜, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')로 전환시키는 것이 바람직하다.

[0277] 가열 중합 시의 온도의 하한으로서는, 160℃ 이상을 예시할 수 있으며, 바람직하게는 200℃ 이상, 보다 바람직하게는 230℃ 이상, 더욱 바람직하게는 270℃ 이상이다. 이 온도 범위에서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 용융하여, 단시간에 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 얻을 수 있는 경향이 있다.

[0278] 한편, 가열 중합 시의 온도의 상한으로서는, 450℃ 이하를 예시할 수 있고, 바람직하게는 400℃ 이하, 보다 바람직하게는 350℃ 이하, 더욱 바람직하게는 300℃ 이하이다. 전술한 온도 범위 이하에서는, 바람직하지 않은 부반응에 의한 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 특성에 대한 악영향을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0279] 또한, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 중합에 의해 얻어지는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 용점 이하의 온도에서 중합하는 것도 가능하다. 전술한 온도 범위에서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 결정화 중합함으로써, 통상에 비해 결정화도, 나아가서는 용해 엔탈피가 큰 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 매트릭스 수지로 하는 성형 재료를 얻을 수 있다.

[0280] 공정 [III]에서의 중합이 완결될 때까지의 반응 시간은, 짧을수록, 공정 길이를 짧게 할 수 있거나, 또는 거두어들이는 속도를 높일 수 있는 등, 생산성, 경제성이 우수하기 때문에 바람직하다. 반응 시간으로서는 60분 이하가 바람직하며, 10분 이하를 보다 바람직한 예로 들 수 있다. 반응 시간의 하한에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 0.05분 이상을 예시할 수 있다.

[0281] 또한, 공정 [III]에서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합에 있어서, 가교 반응이나 분해 반응 등의 바람직하지 않은 부반응의 발생을 억제하는 관점에서, 비산화성 분위기 하에서 가열하는 것이 바람직하다. 여기서, 비산화성 분위기는, 산소 농도가 5 체적% 이하, 바람직하게는 2 체적% 이하, 보다 바람직하게는 산소를 함유하지 않은 분위기, 즉 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것을 지칭하고, 이 중에서도 특히 경제성 및 취급의 용이성의 면에서, 질소 분위기가 바람직하다.

[0282] 마찬가지로, 공정 [III]에서는, 감압 하에서 가열하는 것이 바람직하다. 여기서는, 반응계 내의 분위기를 한번 비산화성 분위기로 만든 후에, 감압 조건으로 조정하는 것이 보다 바람직하다. 여기서의 감압 하는, 반응계 내가 대기압보다 낮은 것을 지칭하고, 바람직하게는 0.1~50 kPa이며, 0.1~10 kPa가 보다 바람직하다.

[0283] 또한, 공정 [III]에서는, 가열시키는 동시에, 또는 가열시킨 후에 가압력을 부여하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 이는, 강화 섬유 기재(A')로의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 및 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 함침을 보다 높일 수 있으므로, 바람직하다. 여기서의 가압력으로서, 함침성과 생산성의 밸런스의 관점에서, 0.1~10 MPa가 바람직하고, 0.2~5 MPa가 보다 바람직하고, 2~6 MPa가 더욱 바람직하다. 압력이 전

술한 바람직한 범위 내이면, 성형 재료중, 나아가서는 얻어지는 성형품 중에 다수의 보이드가 발생하지 않게 되고, 한편 강화 섬유 기재(A')의 배열이 크게 흐트러지지 않게 된다.

[0284] 구체적으로는, 질소 치환된 게 내에서, 더블 벨트 프레스에 의해 상하로부터 가압력을 부여하면서 복합체를 통과시키는 방법이나, 질소 치환된 가열로 내에서, 복수개 배치된 캘린더 롤에 복합체를 가압하면서 통과시키는 방법이나, 복합체를 고온의 프레스형에 배치하고, 프레스형 사이를 밀봉하여 가압함과 동시에 형내를 질소 치환하고, 그리고, 감압 조건으로서 중합 완료 후에 프레스형 사이를 개방하여 복합체를 뽑아내는 방법을 예시할 수 있다. 또한, 이들 장치는, 함침성을 향상시킬 목적으로, 조합하여 사용할 수도 있고, 길이를 줄일 목적으로 라인 방향을 지그재그로 할 수도 되고, 또한 장치를 통과한 복합체를 리턴시켜서 사용하고, 복수회 동일한 장치를 루프시킬 수도 있다.

[0285] <공정[IV]>

[0286] 공정[IV]은, 상기 공정[III]에서 얻어진 복합체를 냉각하고, 거두어들이는 공정이다. 냉각시키는 방법은, 특별히 제한은 없고, 에어를 분사하여 냉각시키는 방법이나, 냉각수를 분무하는 방법이나, 냉각 버스를 통과시키는 방법이나, 냉각판 위를 통과시키는 방법 등을 사용할 수 있다.

[0287] 성형 재료의 제조를 온라인으로 행하는 경우, 거두어 들이는 속도는, 경제성, 생산성에 직접 영향을 미치므로, 높을수록 바람직하다. 거두어 들이는 속도는, 1~100 m/분이 바람직하고, 5~100 m/분이 보다 바람직하고, 10~100 m/분이 더욱 바람직하다.

[0288] 구체적으로는, 닢 롤러로 인출하는 방법이나, 드럼 와인더로 권취하는 방법이나, 고정 지그로 기재를 파지하여 지그마다 거두어들이는 방법을 예시할 수 있다. 또한, 거두어들이는 때, 기재를 슬릿터에 통과시켜 일부를 절단할 수도 되고, 기요틴 커터 등으로 소정의 길이로 시트 가공해도 되고, 스트랜드 커터 등으로 일정 길이로 절단해도 되고, 롤 형상으로 해도 된다.

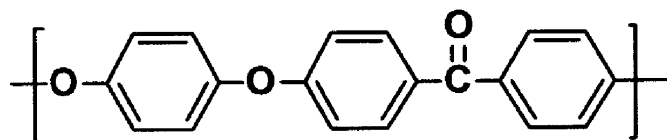
[0289] 그리고, 본 발명의 성형 재료의 제조 방법에는, 그 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서, 다른 공정을 조합하는 것이 가능하다. 예를 들면, 전자선 조사 공정, 플라즈마 처리 공정, 강자장 부여 공정, 표피재 적층 공정, 보호 필름의 부착 공정, 애프터 큐어 공정 등이 있다.

[0290] 본 발명의 성형 재료의 제조 방법에 의해 얻어지는 성형 재료는, 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)로 구성된다.

[0291] 이 중에서, 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 합계를 100 중량%로 했을 때의, 강화 섬유 기재(A')의 함유량은 10 중량% 이상이 바람직하고, 30 중량% 이상이 보다 바람직하고, 60 중량% 이상이 더욱 바람직하고, 70 중량% 이상이 특히 바람직하다. 강화 섬유 기재(A')가 10 중량% 미만에서는, 얻어지는 성형품의 역학적 특성이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 강화 섬유 기재(A')의 함유량의 상한에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 90 중량% 이하가 바람직하고, 80 중량% 이하가 보다 바람직하고, 70 중량% 이하가 더욱 바람직하다. 강화 섬유 기재(A')가 90 중량%보다 큰 경우, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 강화 섬유 기재(A')로의 함침이 곤란해지는 경우가 있다. 그리고, 본 발명의 성형 재료에 있어서의, 강화 섬유 기재(A')의 함유량은, 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 공급량을 제어함으로써 조절할 수 있다.

[0292] 또한, 중합 촉매(D)를 포함하는 경우, 그 함유량은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 주요 구성 단위인 하기 식의 반복 단위 1 몰에 대하여, 0.001~20 몰%, 바람직하게는 0.005~15 몰%, 더욱 바람직하게는 0.01~10 몰%이다.

[0293] [화학식 7]



[0294]

[0295] 이들 비율은, 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 공급량을 제어함으로써 용이하게 실시할 수 있다. 예를 들면, 강화 섬유 기재(A')의 공급량은, 공정[IV]에서의 거두어 들이는 속도로 조절할 수 있고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 공급량은, 공정[II]에서 정량 피더 등을 사용하여 공급량

을 조정할 수 있다. 또한, 중합 촉매(D)의 공급량은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)로의 첨가량을 조정함으로써, 성형 재료 중의 첨가량도 조정할 수 있다.

[0296] 또한, 본 발명의 제조 방법에서는, 성형 재료의 용법이나 목적에 따라, 함침율이 상이한 성형 재료를 제조할 수 있다. 예를 들면, 보다 함침성을 높인 프리프레그나, 반함침에서의 세미프레그, 함침성이 낮은 페브릭 등이다. 일반적으로, 함침성이 높은 성형 재료일수록, 단시간의 성형으로 역학적 특성이 우수한 성형품을 얻을 수 있는 경향이 있다. 한편, 함침성이 비교적 낮은 성형 재료에서는, 드레이프성이 우수하고, 곡면 형상 등으로의 부형(shaping)이 우수한 경향이 있다.

[0297] 따라서, 본 발명에서 얻어지는 성형 재료에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 함침율에 대한 제1 바람직한 태양은, 이러한 함침율이 80% 이상, 100% 이하인 성형 재료이다. 이는, 보다 단순한 평면 형상의 성형품을 양호한 생산성으로 제조하는 관점에서 우수하다.

[0298] 또한, 본 발명에서 얻어지는 성형 재료에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 함침율에 대한 제2 바람직한 태양은, 이러한 함침율이 20% 이상, 80% 미만인 성형 재료이다. 이는, 드레이프성이 우수한 성형 재료로서, 성형 재료를 성형형에 맞추어 사전에 부형할 수 있으므로, 곡면 형상과 같은 비교적 복잡한 성형품을 양호한 생산성으로 제조하는 관점에서 우수하다.

[0299] 그리고, 여기서 말하는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 함침율이란, 성형 재료의 단면을, 광학 현미경을 사용하여 관찰하고, 함침하고 있는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 면적을, 상기 면적과 보이드(공극)의 면적의 합계로 나눈셈한 비율(%)에 의해 표시된다.

[0300] 그리고, 광학 현미경을 사용하여, 각각의 면적의 측정을 행하는데 있어서, 20~100 배로 확대하여, 임의의 20개의 상(像)에 대하여 측정한 평균값을 구하면 된다.

[0301] 함침율을 제어하는 방법으로서, 공정[II]에서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 복합화할 때의 온도나 가압력, 공정[III]에서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 중합시킬 때의 온도나 가압력 등을 예시할 수 있다. 통상, 상기 온도나 가압력이 높을수록, 함침율을 높이는 효과가 있다. 또한, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 형태가 보다 미세화할수록 함침성을 높일 수 있다.

[0302] <성형 재료의 성형 방법>

[0303] 본 발명에 의해 얻어진 성형 재료는, 임의의 구성에서 1장 이상 적층 후, 열 및 압력을 부여하면서 성형함으로써 성형품을 얻을 수 있다.

[0304] 열 및 압력을 부여하는 방법으로서, 임의의 구성에서 적층한 성형 재료를 형내 또는 프레스판 상에 설치한 후, 형 또는 프레스판을 닫고 가압하는 프레스 성형법, 임의의 구성에서 적층한 성형 재료를 오토클레이브 내에 투입하여 가압·가열하는 오토클레이브 성형법, 임의의 구성에서 적층한 성형 재료를 필름 등으로 감싸고, 내부를 감압으로 만들고 대기압으로 가압하면서 오픈 내에서 가열하는 백 성형법, 임의의 구성에서 적층한 성형 재료에 장력을 인가하면서 테이프를 권취하고, 오픈 내에서 가열하는 랩핑 테이프법, 임의의 구성에서 적층한 성형 재료를 형 내에 설치하고, 마찬가지로 형 내에 설치한 내부 용기 내에 기체나 액체 등을 주입하여 가압하는 내압 성형법 등이 사용된다. 특히, 얻어지는 성형품 내의 보이드가 적고, 외관 품질도 우수한 성형품을 얻을 수 있으므로, 금형을 사용하여 프레스하는 성형 방법을 바람직하게 예시할 수 있다.

[0305] 성형 시의 가열 온도의 범위로서는, 160~450 ℃, 보다 바람직하게는 230~430 ℃, 더욱 바람직하게는 270~400 ℃를 예시할 수 있다. 성형 시의 가열 온도가 전술한 바람직한 범위 내이면, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')이 쉽게 용융되는 한편, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 열 열화가 진행되기 어렵다.

[0306] 그리고, 여기서 성형 시의 가열 온도의 측정 방법은, 예를 들면, 금형을 사용하여 성형을 행하는 성형 방법의 경우에는, 금형의 표면 온도를 열전대 등의 온도계로 측정하는 방법을 예시할 수 있다.

[0307] 성형 시의 압력의 범위로서는, 0.1~10 MPa가 바람직하고, 0.2~5 MPa가 보다 바람직한 범위로서 예시할 수 있다. 성형 시의 압력이 전술한 바람직한 범위 내이면, 성형 재료 중, 나아가서는 얻어지는 성형품 중에 다수의 보이드가 발생하지 않게 되는 한편, 강화 섬유 기재(A')의 배열이 크게 흐트러지지 않게 된다.

[0308] 성형 시에 가열 가압하는 시간의 범위로서는, 특별히 제한은 없지만, 0.001~1,000 분, 바람직하게는 0.01~300 분, 보다 바람직하게는 0.1~60 분, 더욱 바람직하게는 0.3~30 분, 특히 바람직하게는 0.5~10 분이다. 함침

시간이 전술한 바람직한 범위 내이면, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')이 충분히 용융되는 한편, 성형 재료도 효율적으로 생산할 수 있다.

[0309] 본 발명에 의해 얻어진 성형 재료는, 인서트 성형, 아웃 서트 성형 등의 일체화 성형도 용이하게 실시할 수 있다. 또한, 성형 후에도 가열에 의한 교정 처리나, 열 용착, 진동 용착, 초음파 용착 등의 생산성이 우수한 접착 공법을 활용할 수도 있다.

[0310] <성형품>

[0311] 본 발명에 의해 얻어진 성형 재료를 사용한 성형품은, 내열성, 기계적 특성, 난소성, 내약품성 등이 우수하다. 또한, 매트릭스 수지가 열가소성 수지이므로, 가열 등에 의해 수지를 가소화할 수 있으므로 리사이클이나 리페어가 용이한 성형품이 된다. 성형품으로서, 스트러트와서, 오일필터, 시일(seal), 베어링, 기어, 실린더 헤드 커버, 베어링 리테이너, 인테이크 매니폴드, 페달 등의 자동차 부품, 실리콘 웨이퍼 캐리어, IC 칩 트레이, 전해 컨덴서 트레이, 절연 필름 등의 반도체·액정 제조 장치 부품, 펌프, 밸브, 시일 등의 콤프레서 부품이나 항공기의 캐빈 내장 부품과 같은 산업 기계 부품, 멸균 기구, 컬럼, 배관 등의 의료 기구 부품이나 식품·음료 제조 설비 부품을 예로 들 수 있다. 또한, 본 발명의 성형 재료는, 유동성이 뛰어나기 때문에 성형품의 두께가 0.5~2 mm의 얇은 성형품을 비교적 용이하게 얻을 수 있다. 이와 같은 얇은 성형이 요구되는 것으로서는, 예를 들면, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화기 등에 사용되는 하우징이나, 퍼스널 컴퓨터의 내부에서 키보드를 지지하는 부재인 키보드 지지체로 대표되는 전기·전자 기기용 부재가 있다. 이와 같은 전기·전자 기기용 부재에서는, 강화 섬유에 도전성을 가지는 탄소 섬유를 사용한 경우에, 전자파 차폐성이 부여되므로 보다 바람직하다.

[0312] <제1 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법>

[0313] 본 발명의 제1 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, RTM(Resin Transfer Molding)법이며, 강화 섬유 기재(A')를 성형형에 배치하는 공정(I-1), 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 공정(II-1), 상기 공정(I-1)의 성형형에 상기 공정(II-1)에서 얻어진 용융액을 주입하여, 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 함침시키는 공정(III-1), 상기 성분(B)을 가열 중합시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 만드는 공정(IV-1)을 가지고, 또한 공정(II-1)에 있어서 사용하는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점이 270℃ 이하인 것을 특징으로 한다.

[0314] 여기서, 공정(I-1)은, 강화 섬유 기재(A')를 성형형에 배치하는 공정이다. 성형형은 강체로 이루어지는 클로우즈드 몰드(closed mold)를 사용하는 것이 바람직하다. 성형형의 재료로서는, 금속(스틸, 알루미늄, 인바(INVAR) 등), 섬유 강화 복합 재료 등 기존의 각종 재료가 사용된다.

[0315] 여기서, 강화 섬유 기재(A')는 부형성의 관점에서, 직물(클로스), 부직포, 매트, 편직물이 바람직하게 사용된다. 강화 섬유 기재(A')의 형상은, 평면형일 수도 있고, 요철 형상을 가지고 있어도 되고, 이들을 단독으로 배치할 수도 있고, 또는 복수를 조합하여 배치할 수도 있다. 특히, 요철 형상을 가지는 섬유 강화 복합 재료를 목적으로 하는 경우에는, 강화 섬유 기재(A')를 성형형의 디자인면에 맞추어 부형한 프리폼(preform)이 바람직하게 사용된다.

[0316] 공정(II-1)은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 공정이다. 여기서 가열 용융에는, 용융 배스 등의 장치를 사용할 수 있지만, 스크류, 기어 펌프, 플런저 등의 용융된 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 이송하는 기능을 구비하고 있는 것이 바람직하다.

[0317] 공정(III-1)은, 공정(I-1)의 성형형에 공정(II-1)에서 얻어진 용융액을 주입하여, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 강화 섬유 기재(A')에 함침시키는 공정이다.

[0318] 강체로 이루어지는 클로우즈드 몰드를 사용하는 경우에는, 가압에 의해 형체결한 성형형에, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용융액을 가압하여 주입하는 것이 통상적으로 행해진다. 이 때, 주입구와는 별도로 흡인구를 설치하고, 진공 펌프 등의 수단에 의해 흡인할 수도 있다. 흡인을 행하고, 특별한 가압 수단을 이용하지 않고, 대기압만으로 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용해액을 주입할 수도 있다.

[0319] 공정(IV-1)은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 중합시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 만드는 공정이다.

[0320] 가열 중합 시의 온도로서는, 상기한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로의 중합 온도가 바람직하게 사용된다. 특히, 중합 후에 성형품을 탈형할 때, 성형형의 냉각 공정을 간략화할 수 있으므로, 상기 결정화 중합이 일어나는 조건이 바람직하게 사용된다. 그리고, 여기서의 가열 온도

의 측정 방법은, 예를 들면, 성형형의 표면 온도를 열전대 등의 온도계로 측정하는 방법을 예시할 수 있다.

[0321] 공정(IV-1)에서의 중합이 완결될 때까지의 반응 시간은 짧을수록, 생산성, 경제성이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 반응 시간으로서는 60분 이하가 바람직하고, 10분 이하를 보다 바람직한 것으로 예시할 수 있다. 반응 시간의 하한에 대해서는, 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 0.05분 이상을 예시할 수 있다.

[0322] 그리고, 전술한 것은 RTM법의 일례를 나타낸 것이며, 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0323] 또한, 본 발명의 제1 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법에서는, 성형형 내에, 강화 섬유 기재(A') 이외에, 폼 코어, 허니컴 코어, 금속 부품 등을 설치하고, 이들과 일체화시킨 섬유 강화 복합 재료를 얻을 수도 있다. 특히 폼 코어나 허니컴 코어의 양면에 강화 섬유 기재(A')를 배치하여 성형하여 얻어지는 샌드위치 구조체는, 경량이며, 휨 강성이 우수하므로 유용하다.

[0324] 또한, 강화 섬유 기재(A')를 성형형 내로 배치하기에 앞서, 성형형의 표면에 겔 코트를 도포할 수도 있다.

[0325] <제2 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법>

[0326] 본 발명의 제2 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, 이른바 필라멘트 와인딩 성형법이며, 강화 섬유 기재(A')를 인출하고, 연속적으로 공급하는 공정(I-2), 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 함침조 내에서 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 공정(II-2), 상기 공정(II-2)의 함침조에 상기 성분(A')을 연속적으로 통과시키고, 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 함침시켜, 얻어진 복합체를 맨드릴에 권취하는 공정(III-2), 상기 성분(B)을 가열 중합시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 만드는 공정(IV-2)을 가지고, 또한 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B)의 용점이 270℃ 이하인 것을 특징으로 한다.

[0327] 여기서, 공정(I-2)은, 강화 섬유 기재(A')를 인출하고, 연속적으로 공급하는 공정이다. 연속적이란, 원료로 되는 강화 섬유 기재(A')를 완전하게는 절단하지 않고 지속적으로 공급하는 것을 의미하고, 공급 속도는 일정할 수도 있고, 간헐적으로 공급과 정지를 반복할 수도 있다.

[0328] 여기서, 강화 섬유 기재(A')는 생산성의 관점에서, 강화 섬유 다발이 바람직하게 사용된다. 또한, 강화 섬유 기재(A')를 개설키어 공급하는 것이 보다 바람직하다. 여기서 말하는, 개설키어란 수축(收束)된 강화 섬유 기재(A')를 분섬(分纖)시키는 조작이며, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 함침성을 더욱 높이는 효과를 기대할 수 있다. 강화 섬유 기재(A')의 개설키어 방법으로는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 요철 롤을 교대로 통과시키는 방법, 드럼형 롤을 사용하는 방법, 축 방향 진동에 장력 변동을 인가하는 방법, 수직으로 왕복 운동하는 2개의 마찰체에 의해 강화 섬유 기재(A')의 장력을 변동시키는 방법, 강화 섬유 기재(A')에 에어를 분출하는 방법을 이용할 수 있다.

[0329] 공정(II-2)은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 함침조 내에서 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 공정이다. 여기서의 함침조는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 용융하여 용융액으로 만들고, 또한 소정 시간 저장하기 위한 가열원을 구비하고, 및 강화 섬유 기재(A')를 용융액에 침지시키고, 거두어들이는 조작을 연속적으로 행할 수 있는 기구를 구비하는 것이 바람직하다.

[0330] 공정(III-2)은, 공정(II-2)의 함침조에 강화 섬유 기재(A')를 연속적으로 통과시키고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 강화 섬유 기재(A')에 함침시켜, 얻어진 복합체를 맨드릴에 권취하는 공정이다. 여기서 얻어진 복합체는, 맨드릴에 그 축 방향에 대하여 다양한 각도로 나선형으로 권취한다. 다음으로, 표면을 표층재 등으로 권취하고, 잉여의 수지를 짜낼 수도 있다.

[0331] 공정(IV-2)은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 중합시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 만드는 공정이다. 가열 장치로서는, 오븐 등을 바람직하게 사용할 수 있고, 공정(III-2)에 있어서 복합체를 권취한 맨드릴을 가열하고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 중합시키는 방법을 바람직하게 예시할 수 있다.

[0332] 가열 중합 시의 온도로서는, 상기한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로의 중합 온도가 바람직하게 사용된다. 그리고, 여기서의 가열 온도의 측정 방법은, 예를 들면, 오븐 내의 분위기 온도를 열전대 등의 온도계로 측정하는 방법을 예시할 수 있다.

[0333] 공정(IV-2)에서의 중합이 완결될 때까지의 반응 시간은 짧을수록, 생산성, 경제성이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 반응 시간으로서는 60분 이하가 바람직하고, 10분 이하를 보다 바람직한 것으로 예시할 수 있다. 반응 시

간의 하한에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 0.05분 이상을 예시할 수 있다.

[0334] 그리고, 전술한 것은 필라멘트 와인딩법의 일례를 나타낸 것이며, 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0335] 또한, 본 발명의 제2 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법에서는, 원통형의 섬유 강화 복합 재료를 용이하게 얻을 수 있다. 따라서, 자동차용 프로펠러 샤프트, CNG 탱크, 플라이휠을 비롯한 각종 산업용도 기계 부품이나, 골프 샤프트와 낚시대 등의 스포츠·레저 제품에 매우 적합하다.

[0336] <제3 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법>

[0337] 본 발명의 제3 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, 이른바 인발(引拔) 성형법이며, 강화 섬유 기재(A')를 인출하고, 연속적으로 공급하는 공정(I-3), 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 함침조 내에서 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 공정(II-3), 상기 공정(II-3)의 함침조에 상기 성분(A')을 연속적으로 통과시키고, 상기 성분(B)을 상기 성분(A')에 함침시킨 복합체를 얻는 공정(III-3), 얻어진 복합체를 금형에 통과시키고 연속적으로 인발 성형함으로써, 상기 성분(B)을 가열 중합시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 만드는 공정(IV-3)을 가지고, 또한 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B)의 용점이 270℃ 이하인 것을 특징으로 한다.

[0338] 여기서, 공정(I-3)은, 강화 섬유 기재(A')를 인출하고, 연속적으로 공급하는 공정이다. 연속적이란, 원료가 되는 강화 섬유 기재(A')를 완전하게는 절단하지 않고 지속적으로 공급하는 것을 의미하고, 공급 속도는 일정할 수도 있고, 간헐적으로 공급과 정지를 반복할 수도 있다.

[0339] 여기서, 강화 섬유 기재(A')는 생산성의 관점에서, 일방향 배열 기재(基材)가 바람직하게 사용된다. 구체적으로는, 복수의 강화 섬유 다발을 한쪽 방향으로 배열시켜 시트상으로 만들고, 또한 롤 바를 통과시켜 제조 라인에 공급하는 방법 등이 바람직하게 사용된다.

[0340] 또한, 강화 섬유 기재(A')를 개입시켜 공급하는 것이 보다 바람직하다. 여기서 말하는, 개입이란 수속된 강화 섬유 기재(A')를 분섬시키는 조작이며, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 함침성을 더욱 높이는 효과를 기대할 수 있다. 강화 섬유 기재(A')의 개입 방법으로서, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 요철 롤을 교대로 통과시키는 방법, 드럼형 롤을 사용하는 방법, 축 방향 진동에 장력 변동을 인가하는 방법, 수직으로 왕복 운동하는 2개의 마찰체에 의하여 강화 섬유 기재(A')의 장력을 변동시키는 방법, 강화 섬유 기재(A')에 에어를 분출하는 방법을 이용할 수 있다.

[0341] 공정(II-3)은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 함침조 내에서 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 공정이다. 여기서의 함침조는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 용융하여 용융액으로 만들고, 또한 소정 시간 저장하기 위한 가열원을 구비하고, 및 강화 섬유 기재(A')를 용융액에 침지시키고, 거두어들이는 조작을 연속적으로 행할 수 있는 기구를 구비하는 것이 바람직하다.

[0342] 공정(III-3)은, 공정(II-3)의 함침조에 강화 섬유 기재(A')를 연속적으로 통과시키고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 강화 섬유 기재(A')에 함침시킨 복합체를 얻는 공정이다.

[0343] 또한, 공정(II-3)에서 얻어진 복합체는, 공정(III-3)의 금형에 들어보내기 전에, 스퀴즈 다이를 통과할 수도 있다. 여기서 말하는, 스퀴즈 다이란, 함침조를 통과한 후의 강화 섬유 기재(A')로부터 과잉의 용융액을 긁어내기 위한 지그이다. 스퀴즈 다이의 형상은 과잉의 용융액을 긁어낼 수 있으면 특별히 제한은 없지만, 인발 방향에 대하여 수직인 단면의 형상이 원형, 직사각형, 정사각형 등을 예로 들 수 있다. 스퀴즈 다이의 재질에 특별히 제한은 두지 않지만, 금속, 플라스틱, 세라믹 등이 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0344] 공정(IV-3)은, 얻어진 복합체를 금형에 통과시켜 연속적으로 인발 성형함으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 가열 중합시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 만드는 공정이다.

[0345] 여기서 사용되는 금형으로서, 그 형상이 최종적으로 원하는 섬유 강화 복합 재료의 형상에 대응한 단면 형상이면, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 단면 형상이 원형, 타원형, 직사각형, 정사각형, L자, U자 등이 있다. 또한, 금형의 재질로서는, 스틸, 알루미늄, 인바 등을 예로 들 수 있다.

[0346] 가열 중합 시의 온도로서는, 상기한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로의 중합 온도가 바람직하게 사용된다. 그리고, 여기서 가열 온도의 측정 방법은, 예를 들면, 금형의 표면 온도를 열전대 등의 온도계로 측정하는 방법을 예시할 수 있다.

[0347] 공정(IV-3)에서의 중합이 완결될 때까지의 반응 시간은 짧을수록, 생산성, 경제성이 뛰어나기 때문에 바람직하

다. 반응 시간으로서는 60분 이하가 바람직하고, 10분 이하가 보다 바람직한 것으로 예시할 수 있다. 반응 시간의 하한에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 0.05분 이상을 예시할 수 있다.

[0348] 본 발명에 있어서 얻어지는 섬유 강화 복합 재료를 인발하는 방법으로서, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 님 롤러나 벨트 컨베이어에 의해 인출하는 방법이나, 드럼 와인더로 권취하는 방법 등을 예시할 수 있다.

[0349] 또한, 상기한 인발 조작 전에, 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 냉각시켜 두는 것이 바람직하다. 냉각 방법은, 특별히 제한은 없지만, 냉각 장치를 구비한 롤러에 접촉시키면서 통과시키는 방법이나, 냉각관에 접촉시키면서 통과시키는 방법이나, 냉각 버스 중을 통과시키는 방법을 예시할 수 있다. 특히 가압력을 부여할 수 있기 때문에, 냉각 장치를 구비한 롤러에 접촉시키면서 통과시키는 방법이 바람직하게 사용된다.

[0350] 그리고, 전술한 것은 인발 성형법의 일례를 나타낸 것이며, 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0351] 또한, 본 발명의 제3 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법에서는, 장척의 섬유 강화 복합 재료를 용이하게 얻을 수 있다. 따라서, 건축물이나 차량, 항공기의 보강재로서 바람직하게 사용된다.

[0352] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법에는, 그 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서, 다른 공정을 조합할 수도 있다. 예를 들면, 전자선 조사 공정, 플라즈마 처리 공정, 강자장 부여 공정, 표피재 적층 공정, 보호 필름의 부착 공정, 애프터 큐어 공정 등이 있다.

[0353] <폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 용융액으로 만드는 공정>

[0354] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법에 있어서, 공정(II-1), 공정(II-2) 또는, 공정(II-3)에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 가열 용융에 의해 용융액으로 만들어질 필요가 있다. 가열 용융시켜 용융액으로 만드는 온도는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 가열 중합을 가능한 한 일으키지 않는 온도를 설정하는 것이 바람직하다. 전술한 온도의 범위로서는, 160~340 ℃, 바람직하게는 180~320 ℃, 보다 바람직하게는 200~300 ℃, 특히 바람직하게는 230~270 ℃를 예시할 수 있다. 또한, 전술한 온도 범위 내에서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용융 점도를 10 Pa·s 이하로 조정할 수 있고, 강화 섬유 기재(A')로의 함침이 용이하게 된다. 전술한 바람직한 온도 범위 내에서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 단시간에 용융할 수 있는 한편, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 생성에 의한 점도 상승이 일어나기 어렵다.

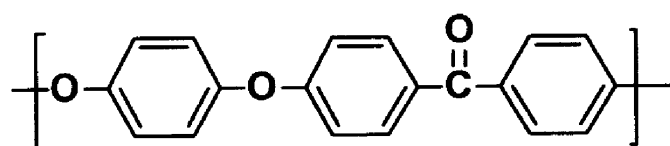
[0355] <섬유 강화 복합 재료>

[0356] 본 발명에 있어서 얻어지는 섬유 강화 복합 재료는, 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)로 구성된다.

[0357] 이 중에서, 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 합계가 100 중량%가 될 때의, 강화 섬유 기재(A')의 함유량은 10 중량% 이상이 바람직하고, 30 중량% 이상이 보다 바람직하고, 60 중량% 이상이 더욱 바람직하고, 70 중량% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 강화 섬유 기재(A')의 함유량의 상한에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 90 중량% 이하가 바람직하고, 80 중량% 이하가 보다 바람직하고, 70 중량% 이하가 더욱 바람직하다. 강화 섬유 기재(A')의 함유량이 전술한 바람직한 범위 내에서는, 얻어지는 성형품의 역학적 특성이 충분하고, 한편 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 강화 섬유 기재(A')로의 함침이 용이하게 된다. 그리고, 본 발명에서 얻어지는 섬유 강화 복합 재료에 있어서의, 강화 섬유 기재(A')의 함유량은, 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 공급량을 제어함으로써 조절할 수 있다.

[0358] 또한, 중합 촉매(D)를 포함하는 경우, 그 함유량은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 주요 구성 단위인 하기 식의 반복 단위 1 몰에 대하여, 0.001~20 몰%, 바람직하게는 0.005~15 몰%, 더욱 바람직하게는 0.01~10 몰%이다.

[0359] [화학식 8]



[0360]

- [0361] 중합 촉매(D)의 공급량은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)로의 첨가량을 조정함으로써, 섬유 강화 복합 재료 중의 첨가량도 조절할 수 있다.
- [0362] 본 발명에 있어서 얻어지는 섬유 강화 복합 재료는, 보이드율이 작은 것이 바람직하다. 보이드율로서는, 0~20%를 바람직한 범위로서 예시할 수 있다. 전술한 범위로 함으로써, 역학적 특성이 우수한 섬유 강화 복합 재료를 얻을 수 있다.
- [0363] 그리고, 여기서 말하는 섬유 강화 복합 재료의 보이드율이란, 섬유 강화 복합 재료의 단면을, 광학 현미경을 사용하여 관찰하고, 보이드(공극)의 면적을, 관찰한 면적의 합계에 의해 나눈셈한 비율(%)에 의해 표시된다.
- [0364] 그리고, 광학 현미경을 사용하여, 각각의 면적의 측정을 행하는데 있어서, 20~100 배로 확대하여, 임의의 20개의 상에 대하여 측정한 평균값을 구하면 된다.
- [0365] 또한, 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법에 있어서, 공정(IV-1), 공정(IV-2) 또는, 공정(IV-3)에 있어서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로의 중합 반응을 160~330℃, 바람직하게는 200~300℃의 온도 범위에서 행함으로써, 전술한 결정화 중합을 진행시킬 수 있게 된다. 전술한 조건으로 조정함으로써, 섬유 강화 복합 재료의 냉각 공정을 단축할 수 있는 등, 생산성의 면에서 바람직하다.
- [0366] 본 발명에 있어서 얻어지는 섬유 강화 복합 재료는, 인서트 성형, 아웃 서트 성형 등의 일체화 성형에 사용할 수 있다. 또한, 가열에 의한 교정 처치나, 열 용착, 진동 용착, 초음파 용착 등의 생산성이 우수한 접착 공법을 활용할 수도 있다.
- [0367] 본 발명에 있어서 얻어지는 섬유 강화 복합 재료는, 매트릭스 수지가 폴리페닐렌에테르에테르케톤이므로, 내열성, 기계적 특성, 난소성, 내약품성 등이 우수하게 된다. 또한, 매트릭스 수지가 열가소성 폴리페닐렌에테르에테르케톤이므로, 가열 등에 의해 수지를 가소화할 수 있으므로, 리사이클이나 리페어가 용이한 성형품이 된다.
- [0368] 용도로서는, 스러스트 와셔, 오일필터, 시일, 베어링, 기어, 실린더 헤드 커버, 베어링 리테이너, 인테이크 매니폴드, 페달 등의 자동차 부품, 실리콘 웨이퍼 캐리어, IC 칩 트레이, 전해 콘덴서 트레이, 절연 필름 등의 반도체·액정 제조 장치 부품, 펌프, 밸브, 시일 등의 압축기 부품이나 항공기의 캐빈 내장 부품과 같은 산업 기계 부품, 멸균 기구, 컬럼, 배관 등의 의료 기구 부품이나 식품·음료 제조 설비 부품을 예로 들 수 있다.
- [0369] [실시예]
- [0370] 이하에서 실시예를 나타내어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0371] 본 발명에 사용한 평가 방법은 하기와 같다.
- [0372] (1) 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 정량
- [0373] 고속 액체 크로마토그래피에 의해, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 중의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 정량을 행하였다. 측정 조건은 하기와 같다.
- [0374] 장치: 시마즈가부시킴이샤 제조 1C-10Avp 시리즈
- [0375] 컬럼: Mightysil RP-18GP150-4.6
- [0376] 검출기: 포토 다이오드 어레이 검출기(UV=270 nm를 사용)
- [0377] 컬럼 온도: 40℃
- [0378] 샘플: 0.1 중량%의 THF 용액
- [0379] 이동상: THF/0.1 w%의 트리플루오로아세트산 수용액.
- [0380] (2) 시차 주사형 열량 측정 장치
- [0381] JIS K 7121(1987)에 준거하여, 시차 주사형 열량 측정 장치, DSC 시스템 TA3000(메트라스사 제조)을 사용하고, 승온(昇溫) 속도 10℃ / 분으로 측정하고, 용해 피크 온도를 용점으로 하고, 용해 피크 면적으로부터 용해 엔탈피를 구하였다.
- [0382] (3) 적외 분광 분석 장치

- [0383] 하기 조건에 의해, 적외 분광에 있어서의 흡수 스펙트럼을 측정하였다.
- [0384] 장치: Perkin Elmer System 2000 FT-IR
- [0385] 샘플 조제: KBr법.
- [0386] (4) 점도 측정
- [0387] 하기 조건에 의해, 환원 점도의 측정을 행하였다.
- [0388] 점도계: 오스트발트(Ostwald)형 점도계
- [0389] 용매: 98 중량%의 황산
- [0390] 샘플 농도: 0.1 g/dL(샘플 중량/용매 용량)
- [0391] 측정 온도: 25℃ 환원 점도
- [0392] 계산식: $\eta = \{(t/t_0) - 1\} / C$
- [0393] t: 샘플 용액의 통과초수
- [0394] t_0 : 용매의 통과초수
- [0395] C: 용액의 농도
- [0396] (5) 성형 재료의 생산성 평가
- [0397] 얻어진 성형 재료의 형상을 육안 관찰에 의해 관찰하여, 불량품(수지의 갈라짐, 강화 섬유 탈락(dropout))을 측정하였다. 측정은, 얻어진 성형 재료로부터 20 g을 무작위로 추출하고, 그 내의 불량품의 총수에 해당되는 불량품율을 판단 기준으로 하고, 이하의 3 단계로 평가하여, fair 이상을 합격으로 하였다.
- [0398] good: 불량품율이 1개/20 g 미만이다. 성형 재료의 생산성이 특별히 우수하다.
- [0399] fair: 불량품율이 1개/20 g 이상, 5개/20 g 미만이다. 성형 재료의 생산성이 우수하다.
- [0400] bad : 불량품율이 5개/20 g 이상이다. 성형 재료의 생산성이 뒤떨어진다.
- [0401] (6) 성형 재료를 사용하여 얻어진 성형품에 포함되는 강화 섬유의 평균 섬유 길이
- [0402] 성형품의 일부를 잘라내고, 400℃에서 가열 프레스하여, 30 μ m 두께의 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 광학 현미경에 의해 150배로 확대 관찰하고, 필름 내에서 분산한 섬유를 관찰했다. 그 길이를 1 μ m 단위까지 측정하여, 하기 식에 의해 중량 평균 섬유 길이(L_w) 및 수평균 섬유 길이(L_n)를 구하였다.
- [0403] 중량 평균 섬유 길이(L_w)= $\Sigma(L_i \times W_i / 100)$
- [0404] 수평균 섬유 길이(L_n)= $(\Sigma L_i) / N_{total}$
- [0405] L_i : 측정된 섬유 길이($i=1, 2, 3, \dots, n$)
- [0406] W_i : 섬유 길이 L_i 의 섬유의 중량분율($i=1, 2, 3, \dots, n$)
- [0407] N_{total} : 섬유 길이를 측정한 총 개수.
- [0408] (7) 성형 재료를 사용하여 얻어진 성형품의 밀도
- [0409] JIS K 7112(1999)의 5에 기재된 A법(수중 치환법)에 준거하여 측정하였다. 성형품으로부터 1 cm×1 cm의 시험편을 잘라내어, 내열성 유리 용기에 투입하고, 이 용기를 80℃의 온도에서 12시간 진공 건조하고, 흡습하지 않도록 데시케이터로 실온까지 냉각하였다. 침지액에는 에탄올을 사용하였다.
- [0410] (8) 성형 재료를 사용하여 얻어진 성형품의 외관 평가
- [0411] 사출 성형에 의해 얻어진 폭 150 mm×길이 150 mm×두께 1.2 mm의 얇은 평판 성형품의 표면을 육안 관찰하여, 강화 섬유의 분산성 불량 결함(들뜸, 부풀기)을 측정하였다. 측정은, 20 샘플에 대하여 행하였고, 분산 불량 결함 개소의 총수를 샘플수에 의해 나눈 샘플 평균 결함수를 판단 기준으로 하고, 이하의 4 단계로 평가하고,

good 이상을 합격으로 하였다.

[0412] excellent: 전체 성형품에 분산 불량 결함을 전혀 관찰할 수 없다. 표면 외관에 특별히 우수하다.

[0413] good: 평균 결함수가 0개 보다 많고, 0.1개/장 미만. 표면 외관이 우수하다.

[0414] fair: 평균 결함수가 0.1개/장 이상, 0.5개/매 미만이다. 표면 외관이 약간 뒤떨어진다.

[0415] bad: 평균 결함수가 0.5개/장 이상이다. 표면 외관이 뒤떨어진다.

[0416] (9) 성형 재료 중의 강화 섬유 기재(A')의 함유량의 측정

[0417] 성형 재료를 가로 20 mm × 세로 20 mm로 잘라내고, 80℃, 100 g의 클로로포름으로 5시간에 걸쳐 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 속슬렛 추출(S Soxhlet extraction)했다. 남은 잔사(殘渣)를 건조시켜, 추출 전후의 중량 차이로부터 섬유 중량 함유율을 산출하였다. 측정수 n은 3으로 하였다.

[0418] (10) 성형 재료 중의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 함침율의 평가

[0419] 성형 재료의 두께 방향 단면을 하기와 같이 관찰하여 측정하였다. 성형 재료를 에폭시 수지로 포매(包埋)한 샘플을 준비하고, 성형 재료의 두께 방향 단면을 양호하게 관찰할 수 있게 될 때까지, 상기 샘플을 연마하였다. 여기서 얻어진 샘플을 사용하여, 성형 재료의 두께 × 폭 500μm의 범위를 초심도(超深度) 컬러 3D 형상 측정 현미경 VK-9500(컨트롤러부)/VK-9510(측정부)((주)키엔스 제조)을 사용하여 확대 배율 400배로 촬영하였다. 촬영 화상에 있어서, 수지가 차지하는 부위의 면적 및 공극(보이드)이 되어 있는 부위의 면적을 구하고, 하기 식에 의해 함침율을 산출하였다.

[0420] $\text{함침율}(\%) = 100 \times (\text{수지가 차지하는 부위의 총 면적}) / \{(\text{수지가 차지하는 부위의 총 면적}) + (\text{공극으로 되어 있는 부위의 총 면적})\}$

[0421] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 함침율의 평가는, 이 함침율을 판단 기준으로 하여, 이하의 3 단계로 평가하였고, fair 이상을 합격으로 하였다.

[0422] good: 함침율이 80% 이상, 100% 이하이다.

[0423] fair: 함침율이 20% 이상, 80% 미만이다.

[0424] bad: 함침율이 20% 미만이다.

[0425] (11) 성형 재료의 드레이프성(drape property)의 평가

[0426] 본 발명에서의 드레이프성이란, 성형 재료를 형을 따라 변형시켰을 경우에, 성형 재료의 파괴나 섬유의 파손을 수반하지 않고, 성형 재료가 형에 유연하게 추종하는 정도를 나타내는 것이다. 본 발명에 있어서는, 도 12에 나타내는 평가 지그(5)를 사용하여 평가를 행하였다. 지그(5)는, 길이 a가 100 mm, 높이 b가 100 mm, 블록 코너 각도 d가 90° 였다. 얻어진 프리프레그를 길이 100 mm × 폭 10 mm로 잘라서, 시험 샘플(6)로 하였다. 여기서, 샘플의 길이 방향과, 강화 섬유 기재(A')의 길이 방향을 나란히 맞추었다. 도 12에 나타낸 바와 같이 샘플의 한쪽 끝에 200 g의 추(7)를 달고, 다른 한쪽의 끝과 중간점을 지그(12)의 클램프(8)에 고정하고(고정 부분 c의 길이 50 mm), 추(7)가 정지한 상태에서의 성형 재료를 관찰하였다. 각 샘플의 드레이프성을 하기 기준에 따라 4단계로 평가를 행하였다.

[0427] excellent: 성형 재료의 파괴, 강화 섬유의 파손이 없고, 90°의 각도를 이루는 블록면에 실질적으로 접한다(드레이프성에 특별히 우수하다).

[0428] good: 성형 재료의 파괴, 강화 섬유의 파손이 없고, 90°의 각도를 이루는 블록 코너에서 굴절하고 있다. 또한, 힘을 가하면 프리프레그의 파괴, 강화 섬유의 파손을 수반하지 않고, 강제적으로 블록면에 접할 수 있다(드레이프성이 우수하다).

[0429] fair: 성형 재료의 파괴, 강화 섬유의 파손이 없고, 90°의 각도를 이루는 블록 코너에서 굴절하고 있다. 또한, 힘을 가해도, 강제적으로 블록면에 접할 수가 없거나, 또는 성형 재료의 파괴, 강화 섬유의 파손을 수반한다(드레이프성이 약간 뒤떨어진다).

[0430] bad: 90°의 각도를 이루는 블록 코너에서 굴절하지만, 프리프레그의 파괴, 강화 섬유의 파손을 수반한다. 또는, 90°의 각도를 이루는 블록 코너에서 굴절하지 않는다(드레이프성이 뒤떨어진다).

- [0431] (12) 성형 재료를 사용하여 얻어진 성형품 또는 섬유 강화 복합 재료의 보이드율 평가
- [0432] 성형품 또는 섬유 강화 복합 재료의 두께 방향 단면을 하기와 같이 관찰하여 측정하였다. 성형품 또는 섬유 강화 복합 재료를 에폭시 수지로 포매 한 샘플을 준비하고, 성형품 또는 섬유 강화 복합 재료의 두께 방향 단면이 양호하게 관찰할 수 있도록 될 때까지, 상기 샘플을 연마하였다. 여기서 얻어진 샘플을 사용하여, 성형품 또는 섬유 강화 복합 재료의 두께×폭 500 μ m의 범위를 초심도 컬러 3D 형상 측정 현미경 VK-9500(컨트롤러부)/VK-9510(측정부)((주)키엔스 제조)을 사용하여 확대 배율 400배로 촬영하였다. 촬영 화상에 있어서, 공극(보이드)으로 되어 있는 부위의 면적을 구하고, 하기 식에 의해 함침율을 산출하였다.
- [0433] 보이드율(%)=100×(공극으로 되어 있는 부위의 총 면적)/(성형품 또는 섬유 강화 복합 재료의 관찰 부위의 총 면적)
- [0434] 성형품의 보이드율 평가는, 이 보이드율을 판단 기준으로 하여, 이하의 3단계로 평가하였고, 성형 재료를 사용하여 얻어진 성형품은 fair 이상을 합격으로 하였고, 섬유 강화 복합 재료에 대해서는 good을 합격으로 하였다.
- [0435] good: 보이드율이 0% 이상, 20% 이하이다. 물성 불균일이 매우 작다.
- [0436] fair: 보이드율이 20%보다 크고, 40% 이하이다. 물성 불균일이 작다.
- [0437] bad : 보이드율이 40%보다 크다. 물성 불균일이 크다.
- [0438] (13) 용융 점도 측정
- [0439] 용융 점도는, 동적 점탄성 측정 장치에 의해 하기의 조건에서 측정하였다.
- [0440] 장치: 티·에이·인스트루먼트사에서 제조한 ARES
- [0441] 플레이트: 패럴렐 플레이트 직경 40 mm
- [0442] (14) 섬유 강화 복합 재료 중의 강화 섬유 기재(A')의 함유량
- [0443] 섬유 강화 복합 재료 중의 강화 섬유 기재(A')의 함유량은, 섬유 강화 복합 재료의 제조에 사용한 강화 섬유 기재(A')의 중량과 얻어진 섬유 강화 복합 재료의 중량으로부터, 하기 식에 의해 구하였다.
- [0444] 강화 섬유 기재(A')의 함유량(중량%)=100×(사용한 강화 섬유 기재(A')의 중량)/(얻어진 섬유 강화 복합 재료의 중량)
- [0445] <폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 조제>
- [0446] (참고예 1) 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 제조 방법[B1]
- [0447] 교반기, 질소 분사관, 딤·스타크 장치, 냉각관, 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 4,4'-디플루오로벤조페논 2.40 g(11 mmol), 하이드로퀴논 1.10 g(10 mmol), 무수 탄산 칼륨 1.52 g(11 mmol), 디메틸술폭시드 100 mL, 톨루엔 10 mL를 투입하였다. 혼합물 중의 벤젠환 성분 1.0 몰에 대한 디메틸술폭시드의 양은 3.13리터이다. 질소를 흐르게 하면서 140℃까지 승온시키고, 140℃에서 1시간 유지하였고, 그 후 160℃까지 승온시키고 160℃에서 4시간 유지하여 반응을 행하였다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하여 반응 혼합물을 조제했다.
- [0448] 얻어진 반응 혼합물을 약 0.2 g 칭량하였고, THF 약 4.5 g으로 희석시키고, 여과에 의해 THF 불용 성분을 분리 제거함으로써 고속 액체 크로마토그래피 분석 샘플을 조제하고, 반응 혼합물의 분석을 행하였다. 그 결과, 반복수 m=2~6의 연속하는 5종류의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 생성을 확인하였고, 하이드로퀴논에 대한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 수율은 15.3%였다.
- [0449] 이와 같이 하여 얻어진 반응 혼합물 50 g을 분취하여, 1 중량%의 아세트산 수용액 150 g을 가하였다. 교반하여 슬러리상으로 만든 후, 70℃로 가열하고 30분간 교반을 계속했다. 슬러리를 유리 필터(평균 공경(孔徑) 10~16 μ m)로 여과하여 고형분을 얻었다. 얻어진 고형분을 탈 이온수 50 g에 분산시키고 70℃에서 30분간 유지하고 여과하여 고형분을 얻는 조작을 3회 반복하였다. 얻어진 고형분을 70℃에서 하룻밤 진공 건조하여, 건조 고체 약 1.24 g을 얻었다.
- [0450] 또한, 전술한 바와 같이 얻어진 건조 고체 1.0 g을 클로로포름 100 g을 사용하여, 욕은 80℃에서 5시간 속슬렛 추출을 행하였다. 얻어진 추출액으로부터 증발기(evaporator)를 사용하여 클로로포름을 제거하여 고형분을 얻었다. 이 고형분에 클로로포름 2 g을 가한 후, 초음파 세정기를 사용하여 분산액으로 만들고, 메탄올 30 g에 적하하였다. 이렇게 하여 생긴 석출 성분을 평균 포어 사이즈 1 μ m의 여과지를 사용하여 여과한 후, 70℃에서 3

시간 진공 건조하여, 백색 고체를 얻었다. 얻어진 백색 고체는 0.14 g이며, 반응에 사용한 하이드로퀴논에 대한 수율은 14.0%였다.

[0451] 이 백색 분말은 적외 분광 분석에 있어서의 흡수 스펙트럼로부터 페닐렌에테르케톤 단위로 이루어지는 화합물인 것을 확인하였고, 또한 고속 액체 크로마토그래피에 의해 성분 분할한 매스 스펙트럼 분석(장치; 히타치에서 제조한 M-1200H), 또한 MALDI-TOF-MS에 의한 분자량 정보에 의해, 이 백색 분말은 반복수 m 이 2~6의 연속하는 5 종류의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 혼합물을 주요 성분으로 하는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)인 것을 알았다. 또한, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 중에 있어서의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 혼합물의 중량분율은 81%였다. 그리고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에 있어서의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 이외의 성분은 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머였다.

[0452] 이와 같은 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점을 측정한 결과, 163℃의 용점을 가지는 것을 알았다. 또한, 환원 점도를 측정한 결과, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 0.02 dL/g 미만의 환원 점도를 가지고 있는 것을 알았다.

[0453] 또한, 상기 속슬렛 추출에 의한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 회수에 있어서의, 클로로포름 불용의 고형 성분을 70℃에서 하룻밤 진공 건조하여 오프화이트(off-white)색의 고형분 약 0.85 g을 얻었다. 분석 결과, 적외 분광 분석에 있어서의 흡수 스펙트럼로부터 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤인 것을 확인하였다. 또한, 환원 점도의 측정을 행한 결과, 이 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤은 0.45 dL/g의 환원 점도를 가지고 있는 것을 알았다.

[0454] 또한, 용융 점도 측정을 행한 결과, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 230℃에 있어서의 용융 점도는 0.034 Pa · s였다.

[0455] (참고예 2) 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 제조 방법[B2]

[0456] 여기서는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 제조 방법에 의해 부생하는 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 사용한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 제조 방법에 대하여 기재한다.

[0457] 교반기를 구비한 100 mL의 오토클레이브에 4,4'-디플루오로벤조페논 0.22 g(1 mmol), 하이드로퀴논 0.11 g(1 mmol), 무수 탄산 칼륨 0.14 g(1 mmol), 참고예 1에 기재된 방법에 의해 얻어진 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤(환원 점도; 0.45 dL/g) 1.15 g(4 mmol), N-메틸-2-피롤리돈 50 mL를 투입하였다. 혼합물 중의 벤젠환 성분 1.0 몰에 대한 N-메틸-2-피롤리돈의 양은 3.33리터이다.

[0458] 반응 용기를 실온·상압 하에서 질소 가스 하에 밀폐한 후, 400 rpm으로 교반하면서, 실온으로부터 140℃까지 승온하여 140℃에서 1시간 유지하였고, 그 후 180℃까지 승온하여 180℃에서 3시간 유지하였고, 이어서, 230℃까지 승온하여 230℃에서 5시간 유지하여 반응을 행하였다.

[0459] 얻어진 반응 혼합물을 약 0.2 g 칭량하여, THF 약 4.5 g으로 희석시키고, 여과에 의해 THF 불용 성분을 분리 제거함으로써 고속 액체 크로마토그래피 분석 샘플을 조제하고, 반응 혼합물의 분석을 행하였다. 그 결과, 반복수 $m=2\sim 8$ 의 연속하는 7종류의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 생성을 확인하였고, 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 혼합물의 수율은 8.3%였다.

[0460] 또한, 참고예 1에 기재된 방법에 의해 상기 반응 혼합물로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 회수한 결과, 수율 8.0%로 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 얻었다. 얻어진 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 분석을 행한 결과, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 중에 있어서의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 혼합물의 중량분율은 77%이며, 165℃의 용점을 가지는 것을 알았다. 또한, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 환원 점도는 0.02 dL/g 미만인 것도 알았다.

[0461] 또한, 용융 점도 측정을 행한 결과, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 230℃에 있어서의 용융 점도는 0.030 Pa · s였다.

[0462] (참고예 3) 여기서는, 일본 특허출원 공표번호 2007-506833호 공보의 실시예에 기재된 일반적인 방법에 의한 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 제조 방법에 준한 합성에 대하여 기재한다.

[0463] 교반기, 질소 분사관, 던·스타크 장치, 냉각관, 온도계를 구비한 4구 플라스크에 4,4'-디플루오로벤조페논 22.5 g(103 mmol), 하이드로퀴논 11.0 g(100 mmol), 및 디페닐술포 49 g을 투입하였다. 혼합물 중의 벤젠환 성분 1.0 몰에 대한 디페닐술포의 양은 약 0.16리터이다. 질소를 흐르게 하면서 140℃까지 승온한 바, 거의 무

색의 용액을 형성하였다. 이 온도에서 무수 탄산 나트륨 10.6 g(100 mmol) 및 무수 탄산 칼륨 0.28 g(2 mmol)을 가하였다. 온도를 200℃로 높여 1시간 유지하고, 250℃로 높여 1시간 유지하고, 이어서, 315℃로 높여 3시간 유지하였다.

[0464] 얻어진 반응 혼합물을 고속 액체 크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 하이드로퀴논에 대한 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 혼합물의 수율은 1% 미만으로 흔적량이었다.

[0465] 반응 혼합물을 방랭하고 분쇄하고, 물 및 아세톤으로 세정함으로써, 부생염 및 디페닐술포를 세정 제거하였다. 얻어진 폴리머를 열풍 건조기 중에서, 120℃에서 건조시켜 분말을 얻었다.

[0466] 얻어진 분말 약 1.0 g을, 클로로포름 100 g을 사용하여 욕온 80℃에서 5시간 속슬렛 추출을 행하였다. 얻어진 추출액으로부터 증발기를 사용하여 클로로포름을 제거하여 소량의 클로로포름 가용 성분을 얻었다. 이 회수한 클로로포름 가용 성분의, 반응에 사용한 하이드로퀴논에 대한 수율은 1.2%였다. 고속 액체 크로마토그래피에 의해, 회수한 클로로포름 가용 성분의 분석을 행한 결과, 이 클로로포름 가용 성분 중에는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 및 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머가 포함되어 있는 것을 알았다. 이 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머는 용제 용해성 등의 특성이 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤과 유사하여, 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤으로부터 분리하기 곤란한 화합물이다. 또한, 상기 회수한 클로로포름 가용 성분 중에 포함되는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 혼합물은, 반복수 $m=4$, 5로 이루어지고, 또한 반복수 $m=4$ 의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 중량분율이 80% 이상을 차지하는 것이었다. 또한, 이 회수한 클로로포름 가용 성분의 융점은 약 320℃였다. 이는, 이 방법에 의해 얻어진 클로로포름 가용 성분을 차지하는 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 4량체($m=4$)의 함유율이 높은 것에 기인하는 것으로 추측하고 있다.

[0467] 또한, 상기한 속슬렛 추출에 있어서, 클로로포름에 불용의 고형 성분을 70℃에서 하룻밤 진공 건조하여 오프 화이트색의 고형분 약 0.98 g을 얻었다. 분석 결과, 적외 분광 분석에 있어서의 흡수 스펙트럼으로부터 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤인 것을 확인하였다. 또한, 환원 점도의 측정을 행한 결과, 이 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤은 0.75 dL/g의 환원 점도를 가지고 있는 것을 알았다.

[0468] 또한, 용융 점도 측정을 행한 결과, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 350℃에 있어서의 용융 점도는 0.15 Pa · s였다.

[0469] (참고예 4) 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 제조 방법[B3]

[0470] 여기서는, 참고예 3에 의한 방법으로 얻어진 선형 폴리페닐렌에테르에테르케톤(환원 점도; 0.75 dL/g)을 사용한 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 제조 방법에 대하여 기재한다.

[0471] 교반기를 구비한 1리터의 오토클레이브에 참고예 3에 기재된 방법에 의해 얻어진 폴리페닐렌에테르에테르케톤 14.4 g(50 mmol), 불화 세슘 1.52 g(10 mmol), N-메틸-2-피롤리돈 500 mL를 투입하였다. 혼합물 중의 벤젠환 성분 1.0 몰에 대한 N-메틸-2-피롤리돈의 양은 3.33리터이다.

[0472] 반응 용기를 실온·상압 하에서 질소 가스 하에 밀폐한 후, 400 rpm으로 교반하면서, 실온으로부터 140℃까지 승온하고 140℃에서 1시간 유지하고, 그 후 180℃까지 승온하고 180℃에서 3시간 유지하고, 이어서, 230℃까지 승온하고 230℃에서 5시간 유지하여 반응을 행하였다.

[0473] 얻어진 반응 혼합물을 약 0.2 g 칭량하고, THF 약 4.5 g로 희석시켰고, 여과에 의해 THF 불용 성분을 분리 제거함으로써 고속 액체 크로마토그래피 분석 샘플을 조제하고, 반응 혼합물의 분석을 행하였다. 그 결과, 반복수 $m=2\sim8$ 의 연속하는 7종류의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 혼합물의 생성을 확인한 바, 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 혼합물의 수율은 13.7%였다(여기서의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 혼합물의 수율은, 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 생성량과 반응에 사용한 폴리페닐렌에테르에테르케톤의 양의 비교에 의해 산출하였다).

[0474] 또한, 참고예 1에 기재된 방법에 의해 상기 반응 혼합물로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 회수를 행한 결과, 수율 13.7%로 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 얻었다. 얻어진 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 중에 있어서의 환식 폴리페닐렌에테르에테르케톤 혼합물의 중량분율은 79%이며, 165℃의 융점을 가지는 것을 알았다. 또한, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 0.02 dL/g 미만인 것도 알았다.

[0475] 또한, 용융 점도 측정을 행한 결과, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 230℃에 있어서의 용융 점도는 0.036 Pa · s였다.

- [0476] <성형 재료>
- [0477] (실시예 1)
- [0478] 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 230℃의 용융 배스 중 용융시켜, 기어 펌프에 의해 키스 코터에 공급하였다. 230℃로 가열된 롤 상에 키스 코터로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 도포하여, 피막을 형성하였다.
- [0479] 이 롤 상에 탄소 섬유 "토레이카(TORAYCA)"(등록상표) T700S-24K(도레이(주) 제조)를 접촉시키면서 통과시켜, 강화 섬유 다발(A)의 단위 길이당 일정량의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 부착시켰다.
- [0480] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 부착된 탄소 섬유를, 230℃로 가열된 베어링으로 자유롭게 회전하는, 일직선 상에 상하 교대로 배치된 10개의 롤(φ50 mm) 사이로 통과시켜, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 강화 섬유 다발(A)에 충분히 함침시켰다.
- [0481] 이어서, 열가소성 수지(C)로서 VICTREX "PEEK"(등록상표) 151G(비크트렉스·엠씨(주) 제조, 폴리메테르에테르케톤 수지, 용점 343℃)를 400℃에서 단축 압출기에 의해 용융시켜, 압출기의 선단에 장착한 크로스 헤드 다이 중에 밀어넣고 동시에, 얻어진 복합체도 상기 크로스 헤드 다이 중에 연속적으로 공급함으로써, 용융된 열가소성 수지(C)를 복합체에 피복하였다. 이 때, 열가소성 수지(C)의 토출량을 조정하였고, 강화 섬유 다발(A)의 함유율을 소정값으로 조정하였다.
- [0482] 전술한 방법에 의해 얻어진 스트랜드를, 냉각시킨 후, 커터에 의해 7 mm의 길이로 절단하여 코어 쉬스(core-sheath) 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 얻었다. 얻어진 장섬유 펠릿은 운반에 의한 플러핑(fluffing)도 없고, 양호한 취급성을 나타낸다.
- [0483] 얻어진 장섬유 펠릿을 150℃에서, 5시간 이상 진공 하에서 건조시켰다. 건조시킨 장섬유 펠릿을, 일본 제강소(주)에서 제조한 J150EII-P형 사출 성형기를 사용하여, 각 시험편용의 금형을 사용하여 성형을 행하였다. 조건은 모두, 사출 성형 온도: 400℃, 금형 온도: 160℃, 냉각 시간 30초로 하였다. 성형 후, 진공 하에서 80℃, 12시간의 건조를 행하였고, 또한 테스케이터 중 실온에서 3시간 보관한 건조 상태의 시험편에 대하여 평가를 행하였다. 얻어진 성형품의 굴곡 시험은, ASTM D790(1997)에 준거하여, 3점 굴곡 시험 지그(압자(indenter) 10 mm, 지점(fulcrum) 4 mm)를 사용하여 지지 스펠을 100 mm로 설정하고, 크로스 헤드 속도 2.8 mm/분의 시험 조건에 의해 굴곡 강도 및 굴곡 탄성율을 측정하였다. 시험기로서 "인스트론"(등록상표) 만능 시험기 4201형(인스트론사 제조)을 사용하였다. 얻어진 성형품의 아이조드 충격 시험은, ASTM D256 (1993)에 준거하여, 몰드 노치 부착 아이조드 충격 시험을 행하였다. 사용한 시험편의 두께는 3.2 mm, 시험편의 수분 비율 0.1 중량% 이하에 있어서, 아이조드 충격 강도(J/m)를 측정하였다. 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0484] (실시예 2)
- [0485] 참고예 2에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용한 점 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0486] (비교예 1)
- [0487] 참고예 3에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용하였고, 용융 배스 온도, 롤 온도 및 베어링 온도를 340℃로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0488] (실시예 3)
- [0489] 참고예 4에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용한 점 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0490] 실시예 1~3의 결과에 의하면, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 제조 방법에 관계없이, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점을 270℃ 이하로 함으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 연속된 강화 섬유 다발(A)에 대한 함침성이 우수하고, 성형 재료의 제조가 용이하게 이루어지는 것이 밝혀졌다. 얻

어진 성형 재료를 사용한 성형품은, 역학적 특성 및 외관 품질이 우수하다.

- [0491] 비교예 1에 의하면, 용점이 270℃보다 큰 폴리페닐렌에테르에테르케톤 조성물을 사용한 경우, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 조성물의 용융이 곤란하게 되므로, 연속된 강화 섬유 다발(A)에 대한 함침성이 뒤떨어지는 것이 밝혀졌다. 또한, 이 성형 재료는, 성형 시의 섬유 분산성도 뒤떨어져, 이 성형 재료를 사용한 성형품에서는, 외관에 결함을 확인할 수 있었다.
- [0492] (실시예 4)
- [0493] 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 양을 18 중량%로 변경하였고, 열가소성 수지(C)의 양을 62 중량%로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0494] (비교예 2)
- [0495] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 및 용융 배스를 사용하지 않고, 열가소성 수지(C)의 양을 80 중량%로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)의 제조를 시도한 바, 다수의 성형 재료가 불량품이 되었다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 사출 성형을 시도한 바, 스크류로의 물림 불량(poor bite) 불량에 의해 성형할 수 없었다. 각 프로세스 조건을 표 1에 기재했다.
- [0496] (비교예 3)
- [0497] 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 양을 30 중량%로 변경하였고, 열가소성 수지(C)의 양을 50 중량%로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0498] 실시예 4에서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 양을 18 중량%로 하더라도, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 연속된 강화 섬유 다발(A)에 대한 함침성이 우수하며, 성형 재료의 제조가 용이한 것이 밝혀졌다. 얻어진 성형 재료를 사용한 성형품은, 외관 품질이 우수하다.
- [0499] 비교예 2에서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 이용하지 않는 경우에는, 고점도의 열가소성 수지(C)에서는 연속된 강화 섬유 다발(A)로의 함침이 불충분하기 때문에, 성형 재료의 생산성 및 성형성이 크게 뒤떨어지는 것이 밝혀졌다.
- [0500] 비교예 3에서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 양을 30 중량%로 한 경우, 성형 재료의 생산성은 뛰어나지만, 얻어진 성형 재료를 사용한 성형품의 역학적 특성이 크게 뒤떨어지는 것이 밝혀졌다.
- [0501] (실시예 5)
- [0502] 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 양을 3 중량%로 변경하였고, 열가소성 수지(C)의 양을 87 중량%로 변경하였고, 강화 섬유 다발(A)의 양을 10 중량%로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0503] (실시예 6)
- [0504] 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 양을 15 중량%로 변경하였고, 열가소성 수지(C)의 양을 55 중량%로 변경하였고, 강화 섬유 다발(A)의 양을 30 중량%로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0505] 실시예 5 및 6으로부터, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점을 270℃ 이하로 함으로써, 성형 재료의 섬유 함유량을 10 중량% 및 30 중량%로 하더라도, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 연속된 강화 섬유 다발(A)에 대한 함침성이 우수하고, 성형 재료의 생산성이 우수하며, 성형 재료의 제조가 용이하게 이루어

지는 것이 밝혀졌다. 얻어진 성형 재료를 사용한 성형품은, 역학적 특성 및 외관 품질이 우수하다.

[0506] (실시예 7)

[0507] 열가소성 수지(C)로서 폴리페닐렌에테르에테르케톤 대신 "아밀란(AMILAN)"(등록상표) CM3001(도레이(주) 제조, 나일론 66 수지, 용점 265℃)을 사용하였고, 성형 재료 제조시의 열가소성 수지(C)의 압출 온도를 280℃로 한 점 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 사출 성형 온도를 300℃, 금형 온도를 80℃로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.

[0508] (실시예 8)

[0509] 열가소성 수지(C)로서 폴리페닐렌에테르에테르케톤 대신 "토렐리나(TORELINA)"(등록상표) A900(도레이(주) 제조, 폴리페닐렌술퍼드 수지, 용점 278℃)를 사용하였고, 성형 재료 제조시의 열가소성 수지(C)의 압출 온도를 330℃로 한 점 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 사출 성형 온도를 320℃, 금형 온도를 150℃로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.

[0510] 실시예 7 및 8로부터, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점을 270℃ 이하로 함으로써, 얻어지는 성형 재료의 성형 온도를 낮출 수 있고, 열가소성 수지(C)에 나일론 66 수지 및 PPS 수지와 같은, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 수지 이외의 수지를 선택 가능한 것이 밝혀졌다. 얻어진 성형 재료는, 성형시의 섬유 분산성이 우수하고, 역학적 특성 및 외관 품질이 우수하다.

[0511] (실시예 9)

[0512] 중합 촉매(D)로서, 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 주요 구성 단위인 식 -(O-Ph-O-Ph-CO-Ph)-의 반복 단위에 대하여 5 몰%의 불화 세습을 용융 베스에 첨가한 점 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.

[0513] 실시예 9로부터, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점을 270℃ 이하로 하고, 본 발명의 성형 재료에 중합 촉매(D)를 첨가함으로써, 얻어지는 성형 재료를 사용한 성형품의 역학적 특성 및 외관 품질이 우수한 것이 밝혀졌다.

[0514] [표 1]

		실시예 1	실시예 2	비교예 1	실시예 3	실시예 4	비교예 2	비교예 3	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
(조성물)													
성분 (A): 탄소 섬유	중량%	20	20	20	20	20	20	20	10	30	20	20	20
성분 (B): 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머	종류	참고예 1	참고예 2	참고예 3	참고예 4	참고예 1	.	참고예 1	참고예 1	참고예 1	참고예 1	참고예 1	참고예 1
	중량%	5	5	5	5	18		30	3	15	5	5	5
성분 (C): 열가소성 수지	종류	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	나일론 75	PPS	PEEK
	중량%	75	75	75	75	62	80	50	87	55		75	75
성분 (D): 중합 촉매	종류	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	CsF 5
(프로세스 조건)													
용융 베스 온도	℃	230	230	340	230	230	-	230	230	230	230	230	230
몰 온도	℃	230	230	340	230	230	230	230	230	230	230	230	230
베어링 온도	℃	230	230	340	230	230	230	230	230	230	230	230	230
압출 온도	℃	400	400	400	400	400	400	400	400	400	280	330	400
사출 성형 온도	℃	400	400	400	400	400	400	400	400	400	300	320	400
금형 온도	℃	160	160	160	160	160	160	160	160	160	80	150	160
(성형 재료의 생산성)													
성형 재료의 생산성 평가	-	good	good	bad	good	good	bad	fair	good	good	good	good	good
(성형품 특성)													
수평균 섬유 길이	mm	0.50	0.45	0.40	0.45	0.55	-	0.55	0.60	0.40	0.50	0.50	0.45
중량평균 섬유 길이	mm	0.70	0.60	0.55	0.60	0.75	-	0.80	0.75	0.60	0.65	0.65	0.60
밀도	g/cm ³	1.37	1.37	1.36	1.37	1.37	-	1.37	1.34	1.41	1.23	1.41	1.37
굴곡 탄성률	GPa	15	15	15	15	15	-	13	10	20	14	16	15
굴곡 강도	MPa	260	255	235	260	220	-	130	200	330	320	240	265
아이조드 충격	J/m	120	115	95	120	110	-	30	90	140	100	85	120
외관 평가	-	excellent	excellent	fair	excellent	excellent	-	excellent	excellent	excellent	good	good	excellent

[0515]

[0516] (실시예 10)

[0517] 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에, 중합 촉매(D)로서 불화 세습을 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 주요 구성 단위인 식 -(O-Ph-O-Ph-CO-Ph)-의 반복 단위에 대하여 5 몰%로 되도록 첨가하고, 230℃의 용융 베스 중에서 용융시켜 용융 혼합물을 얻었다. 얻어진 용융 혼합물을 기어 펌프에 의해 키스 코터에 공급하였다. 230℃로 가열된 롤 상에 키스 코터로부터 용융 혼합물을 도포하여, 피막을 형성하였

다.

- [0518] 이 물 상에 탄소 섬유 "토레이카"(등록상표) T700S-24K(도레이(주) 제조)를 접촉시키면서 통과시켜, 강화 섬유 다발(A)의 단위 길이당 일정량의 용융 혼합물을 부착시킨 복합체를 얻었다.
- [0519] 이 복합체를, 300℃로 가열된 노(爐) 내로 공급하고, 베어링으로 자유롭게 회전하는, 일직선 상에 상하 교대로 배치된 10개의 물(φ50 mm) 사이로 통과시키고, 또한 지그재그로 노 내에 설치된 10개의 물 바(φ200 mm)를 복수회 루프시켜 통과시켜, 함께 30분간에 걸쳐 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 강화 섬유 다발(A)에 충분히 함침시키면서 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 전환시켰다.
- [0520] 이어서, 열가소성 수지(C)로서 VICTREX "PEEK"(등록상표) 151G(비크트렉스·엠씨(주) 제조, 폴리에테르에테르케톤 수지, 용점 343℃)를 400℃에서 단축 압출기에 의해 용융시키고, 압출기의 선단에 장착한 크로스 헤드 다이 중에 밀어넣고 동시에, 얻어진 복합체도 상기 크로스 헤드 다이 중에 연속적으로 공급함으로써, 용융된 열가소성 수지(C)를 복합체에 피복하였다. 이 때, 열가소성 수지(C)의 토출량을 조정하였고, 강화 섬유 다발(A)의 함유율을 소정값으로 조정하였다.
- [0521] 전술한 방법에 의해 얻어진 스트랜드를, 냉각시킨 후, 커터에 의해 7 mm의 길이로 절단하여 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 얻었다. 얻어진 장섬유 펠릿은 운반에 의한 플러핑도 없고, 양호한 취급성을 나타낸다.
- [0522] 얻어진 장섬유 펠릿으로부터, 열가소성 수지(C)의 피복을 박리하고, 또한 강화 섬유(A)를 제거함으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 분리하였다. 여기서 얻어진 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 용점 측정 및 점도 측정에 제공했다.
- [0523] 얻어진 장섬유 펠릿을 150℃에서, 5시간 이상 진공하에서 건조시켰다. 건조시킨 장섬유 펠릿을, 일본 제강소(주)에서 제조한 J150EII-P형 사출 성형기를 사용하여, 각 시험편용의 금형을 사용하여 성형을 행하였다. 조건은 모두 사출 성형 온도: 400℃, 금형 온도: 160℃, 냉각 시간 30초로 하였다. 성형 후, 진공하에서 80℃, 12시간의 건조를 행하고, 또한 데시케이터 중 실온에서 3시간 보관한 건조 상태의 시험편에 대하여 평가를 행하였다. 얻어진 성형품의 굴곡 시험은, ASTM D790(1997)에 준거하여, 3점 굴곡 시험 지그(압자 10 mm, 지점 4 mm)를 사용하여 지지 스패를 100 mm로 설정하고, 크로스 헤드 속도 2.8 mm/분의 시험 조건에서 굴곡 강도 및 굴곡 탄성율을 측정하였다. 시험기로서 "인스트론"(등록상표) 만능 시험기 4201형(인스트론사 제조)을 사용하였다. 얻어진 성형품의 아이조드 충격 시험은, ASTM D256(1993)에 준거하여, 몰드 노치 부착 아이조드 충격 시험을 행하였다. 사용한 시험편의 두께는 3.2 mm, 시험편의 수분 비율 0.1 중량% 이하에 있어서, 아이조드 충격 강도(J/m)를 측정하였다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 2에 기재했다.
- [0524] (실시에 11)
- [0525] 참고예 2에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용한 점 이외는, 실시예 10과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 동일한 방법으로, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 분리하여, 용점 측정 및 점도 측정에 제공했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 2에 기재했다.
- [0526] (비교예 4)
- [0527] 참고예 3에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용하고, 용융 베스 온도, 물 온도 및 노 내 온도를 350℃로 변경한 점 이외는, 실시예 10과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)의 제조를 시도한 바, 다수의 성형 재료가 불량품이 되었다. 이는, 용융 베스 내에서 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합이 진행되어, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')이 됨으로써, 연속된 강화 섬유 다발(A)로의 함침이 곤란하게 되었기 때문이다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 동일한 방법으로, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 분리하여, 용점 측정 및 점도 측정에 제공했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 마찬가지로 사출 성형을 시도한 바, 스크류로의 물림 불량에 의해 성형할 수 없었다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 2에 기재했다.
- [0528] (실시에 12)
- [0529] 참고예 4에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용한 점 이외는, 실시예 10과 동일한 방법으

로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다.

- [0530] 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 동일한 방법으로, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 분리하여, 용점 측정 및 점도 측정에 제공했다.
- [0531] 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다.
- [0532] 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 2에 기재했다.
- [0533] 실시예 10~12의 결과에 의하면, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 제조 방법에 관계없이, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점을 270℃ 이하로 함으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 연속된 강화 섬유 다발(A)에 대한 함침성이 우수하여 성형 재료의 제조가 용이하게 이루어지는 것이 밝혀졌다. 얻어진 성형 재료 중에서는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 중합되어 있고, 이 성형 재료를 사용한 성형품은, 역학적 특성이 우수하다.
- [0534] 비교예 4로부터, 용점이 270℃보다 큰 폴리페닐렌에테르에테르케톤 조성물을 사용한 경우, 프로세스 온도를 높게 설정할 필요가 있고, 용융 배스 내에서 폴리페닐렌에테르에테르케톤 조성물의 중합이 진행되어, 강화 섬유 다발(A)에 대한 함침성이 크게 저하되는 것이 밝혀졌다. 이 성형 재료는, 생산성과 성형성이 크게 뒤떨어질 뿐만 아니라, 프로세스 온도를 높게 설정할 필요가 있으므로, 경제성의 면에서도 뒤떨어지는 것이 밝혀졌다.
- [0535] (실시예 13)
- [0536] 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 양을 18 중량%로 변경하였고, 열가소성 수지(C)의 양을 62 중량%로 변경한 점 이외는, 실시예 10과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 동일한 방법으로, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 분리하여, 용점 측정 및 점도 측정에 제공했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 2에 기재했다.
- [0537] (실시예 14)
- [0538] 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 양을 30 중량%로 변경하였고, 열가소성 수지(C)의 양을 50 중량%로 변경한 점 이외는, 실시예 10과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 동일한 방법으로, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 분리하여, 용점 측정 및 점도 측정에 제공했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 2에 기재했다.
- [0539] (비교예 5)
- [0540] 중합 촉매(D)로서의 불화 세슘을 이용하지 않은 점 이외는, 실시예 14와 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 동일한 방법으로, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 분리하여, 용점 측정 및 점도 측정에 제공했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 2에 기재했다.
- [0541] (비교예 6)
- [0542] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B), 중합 촉매(D)로서의 불화 세슘 및 용융 배스를 사용하지 않고, 열가소성 수지(C)의 양을 80 중량%로 변경한 점 이외는, 실시예 10과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)의 제조를 시도한 바, 다수의 성형 재료가 불량품이 되었다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 마찬가지로 사출 성형을 시도한 바, 스크류로의 물림 불량에 의해 성형할 수 없었다. 각 프로세스 조건을 표 2에 기재했다.
- [0543] 실시예 13 및 14로부터, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 양을 18 중량% 및 30 중량%로 하더라도, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 연속된 강화 섬유 다발(A)에 대한 함침성이 우수하고, 성형 재료의 제조가 용이한 것이 밝혀졌다. 얻어진 성형 재료 중에서는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 중합되어 있고, 이 성형 재료를 사용한 성형품은, 역학적 특성이 우수하다.
- [0544] 비교예 5 및 실시예 14의 비교로부터 이하의 것이 밝혀졌다. 비교예 5는 중합 촉매(D)로서의 불화 세슘을 이용하지 않기 때문에, 얻어진 성형 재료 중에서는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가 폴리페닐렌에테르에

테르케톤(B')으로 중합되어 있지 않은 것이 밝혀졌다. 또한, 비교예 5는 실시예 14에 비해 역학적 특성이 크게 뒤떨어지는 것이 밝혀졌다.

[0545] 비교예 6으로부터, 폴리페닐렌에테르테르케톤 올리고머(B) 및 중합 촉매(D)를 이용하지 않는 경우에는, 고점도의 열가소성 수지(C)에서는 연속된 강화 섬유 다발(A)로의 함침이 불충분하므로, 성형 재료의 생산성 및 성형성이 크게 뒤떨어지는 것이 밝혀졌다.

[0546] (실시예 15)

[0547] 노 내 온도를 350℃로 변경하였고, 노 내 시간을 10분으로 변경한 점 이외는, 실시예 10과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 동일한 방법으로, 폴리페닐렌에테르테르케톤(B')을 분리하여, 용점 측정 및 점도 측정에 제공했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 2에 기재했다.

[0548] (실시예 16)

[0549] 노 내 온도를 400℃로 변경하였고, 노 내 시간을 10분으로 변경한 점 이외는, 실시예 10과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 동일한 방법으로, 폴리페닐렌에테르테르케톤(B')을 분리하여, 용점 측정 및 점도 측정에 제공했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 2에 기재했다.

[0550] 실시예 15 및 16으로부터, 노 내 온도를 350℃ 및 400℃로 하더라도, 폴리페닐렌에테르테르케톤 올리고머(B)의 연속된 강화 섬유 다발(A)에 대한 함침성이 우수하고, 성형 재료의 제조가 용이한 것이 밝혀졌다. 얻어진 성형 재료 중에서는 폴리페닐렌에테르테르케톤 올리고머(B)는 폴리페닐렌에테르테르케톤(B')으로 중합되어 있고, 이 성형 재료를 사용한 성형품은, 역학적 특성이 우수하다. 또한, 이 조건에서 제조된, 성형 재료 중의 폴리페닐렌에테르테르케톤(B')의 용해 엔탈피는 40 kJ/g 미만이며, 공지의 폴리페닐렌에테르테르케톤과 동등하다.

[0551] (실시예 17)

[0552] 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르테르케톤 올리고머(B)의 양을 3 중량%로 변경하였고, 열가소성 수지(C)의 양을 87 중량%로 변경하였고, 강화 섬유 다발(A)의 양을 10 중량%로 변경한 점 이외는, 실시예 10과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 동일한 방법으로, 폴리페닐렌에테르테르케톤(B')을 분리하여, 용점 측정 및 점도 측정에 제공했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 2에 기재했다.

[0553] (실시예 18)

[0554] 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르테르케톤 올리고머(B)의 양을 15 중량%로 변경하였고, 열가소성 수지(C)의 양을 55 중량%로 변경하였고, 강화 섬유 다발(A)의 양을 30 중량%로 변경한 점 이외는, 실시예 10과 동일한 방법으로, 코어 쉬스 구조의 기동형 펠릿(장섬유 펠릿)을 제조했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 동일한 방법으로, 폴리페닐렌에테르테르케톤(B')을 분리하여, 용점 측정 및 점도 측정에 제공했다. 얻어진 장섬유 펠릿을 사용하여, 실시예 10과 마찬가지로 사출 성형을 행하여, 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 2에 기재했다.

[0555] 실시예 17 및 18로부터 성형 재료의 섬유 함유량을 10 중량% 및 30 중량%로 하더라도, 폴리페닐렌에테르테르케톤 올리고머(B)의 연속된 강화 섬유 다발(A)에 대한 함침성이 우수하고, 성형 재료의 제조가 용이한 것이 밝혀졌다. 얻어진 성형 재료 중에서는 폴리페닐렌에테르테르케톤 올리고머(B)는 폴리페닐렌에테르테르케톤(B')으로 중합되어 있고, 이 성형 재료를 사용한 성형품은, 역학적 특성이 우수하다.

[표 2]

		실시에 10	실시에 11	비교예 4	실시에 12	실시에 13	실시에 14	비교예 5	비교예 6	실시에 15	실시에 16	실시에 17	실시에 18
(조성물)													
성분 (A): 탄소 섬유	중량%	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	10	30
성분 (B): 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머	종류	참고예 1	참고예 2	참고예 3	참고예 4	참고예 1	참고예 1	참고예 1	.	참고예 1	참고예 1	참고예 1	참고예 1
	중량%	5	5	5	5	18	30	30		5	5	3	15
성분 (C): 열가소성 수지	종류	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK
	중량%	75	75	75	75	62	50	50	80	75	75	87	55
성분 (D): 중합 촉매	종류	CsF	CsF	CsF	CsF	CsF	CsF	-	-	CsF	CsF	CsF	CsF
	몰%	5	5	5	5	5	5			5	5	5	5
(폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 특성)													
융점	°C	347	349	334	349	348	350	278	-	332	330	347	347
용해 엔탈피	J/g	54	51	30	53	55	56	-	-	38	36	54	54
환원 점도	dL/g	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5		-	-	0.6	0.7	0.5	0.5
(프로세스 조건)													
용융 베스 온도	°C	230	230	350	230	230	230	230	-	230	230	230	230
몰 온도	°C	230	230	350	230	230	230	230	230	230	230	230	230
노내 온도	°C	300	300	350	300	300	300	300	230	350	400	300	300
노내 시간	min	30	30	30	30	30	30	30	30	10	10	30	30
안출 온도	°C	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
사출 성형 온도	°C	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
금형 온도	°C	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
(성형 재료의 생산성)													
성형 재료의 생산성 평가	-	good	good	bad	good	good	good	good	bad	fair	fair	good	good
(성형품 특성)													
수평관 섬유 길이	mm	0.45	0.45	-	0.40	0.45	0.45	0.55	-	0.40	0.40	0.60	0.40
중량평균 섬유 길이	mm	0.65	0.60	-	0.65	0.65	0.65	0.75	-	0.60	0.55	0.75	0.55
밀도	g/cm ³	1.37	1.37	-	1.37	1.37	1.37	1.37	-	1.37	1.37	1.34	1.41
굴곡 탄성률	GPa	15	15	-	15	15	15	13	-	15	15	10	20
굴곡 강도	MPa	270	270	-	275	265	260	130	-	275	280	210	335
아이즈트 충격	J/m	120	120	-	115	110	110	30	-	120	125	95	140

[0557]

[0558]

(실시에 19)

[0559]

참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에, 중합 촉매(D)로서 불화 세습을 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 주요 구성 단위인 식 $-(O-Ph-O-Ph-CO-Ph)-$ 의 반복 단위에 대하여 5 몰%로 되도록 첨가하고, 230℃의 용융 베스 중 용융시켜 용융 혼합물을 얻었다. 용융 혼합물을, 나이프 코터를 사용하여 230℃에서 이형지 상에 소정의 두께에 도포하여, 수지 필름을 제작하였다.

[0560]

다음으로, 시트상으로 한쪽 방향으로 정렬시킨 탄소 섬유 "토레이카"(등록상표) T700S-24K(도레이(주) 제조)에 수지 필름 2장을 탄소 섬유의 양면으로부터 중첩시키고, 230℃로 가열한 물을 사용하고, 물 압력 0.2 MPa로 가압하여 용융 혼합물을 함침시켜, 일방향 프리프레그를 제작하였다. 얻어진 일방향 프리프레그를 소정의 치수로 잘라내어, 강화 섬유 기재(A')의 함유량 평가, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 함침율 평가, 성형 재료의 드레이프성 평가에 제공했다.

[0561]

얻어진 일방향 프리프레그의 섬유 방향을 맞추고, 성형품의 두께가 2 ± 0.4 mm로 되도록 적층한 후, 프레스 성형기를 사용하여, 금형 표면 온도 300℃, 성형 압력 0.5 MPa, 가열 시간 30분으로 가열 가압하여 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 전환시켰다. 가열 가압 후, 바로 프레스 성형기를 열고, 성형품을 탈형하여, 본 발명의 성형 재료를 사용한 적층판을 얻었다. 여기서 얻어진 적층판으로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 물리적으로 분리하여, 융점 측정, 용해 엔탈피 측정 및 점도 측정에 제공했다. 또한, 얻어진 적층판을 소정의 치수로 잘라내어, 굴곡 시험 및 성형품의 보이드율 평가에 제공했다. 성형품의 굴곡 시험은, 섬유 방향을 한쪽 방향으로 맞추어서 성형 재료를 적층하고, 두께 2 ± 0.4 mm로 성형한 성형품으로부터, 섬유 축 방향을 장변으로 하고, JIS K 7074-1988에 따른 치수의 시험편을 잘라내었다. 시험기로서 "인스트론"(등록상표) 만능 시험기 4201형(인스트론사 제조)을 사용하여 3점 굴곡 시험을 행하고, 0° 굴곡 탄성률 및 0° 굴곡 강도를 산출하였다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 3에 기재했다.

[0562]

(실시에 20)

[0563]

참고예 2에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용한 점 이외는, 실시에 19와 동일한 방법으로, 일방향 프리프레그를 제조했다. 얻어진 일방향 프리프레그를 사용하여, 실시에 19와 동일한 방법으로, 성형 재료의 평가를 행하였다.

[0564]

얻어진 일방향 프리프레그를 사용하여, 실시에 19와 동일한 방법으로 프레스 성형을 행하여, 얻어진 적층판을 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 3에 기재했다.

[0565]

(비교예 7)

[0566]

참고예 3에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용하고, 수지 용융 온도, 필름 화 온도 및 섬유 함침 온도를 350℃로 변경하였고, 섬유 함침 물 압력을 0.5 MPa로 변경한 점 이외는, 실시에 19와 동일한

방법으로, 일방향 프리프레그의 제조를 시도한 바, 수지가 강화 섬유 기재(A')의 내부까지 함침하지 않았다. 이는, 프로세스 온도가 높기 때문에, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합이 진행되어, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')이 됨으로써, 강화 섬유 기재(A')로의 함침이 곤란하게 되었기 때문이다. 얻어진 일방향 프리프레그를 사용하여, 실시예 19와 동일한 방법으로, 성형 재료의 평가를 행하였다.

[0567] 얻어진 일방향 프리프레그를, 금형 표면 온도 400℃로 변경하였고, 가열 가압 후에 금형을 10℃ / 분으로 150℃까지 냉각한 후, 성형품을 탈형한 점 이외는, 실시예 19와 동일한 방법으로 프레스 성형을 행하여, 얻어진 적층판을 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 3에 기재했다.

[0568] (실시예 21)

[0569] 참고예 4에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용한 점 이외는, 실시예 19와 동일한 방법으로, 일방향 프리프레그를 제조했다. 얻어진 일방향 프리프레그를 사용하여, 실시예 19와 동일한 방법으로, 성형 재료의 평가를 행하였다.

[0570] 얻어진 일방향 프리프레그를 사용하여, 실시예 19와 동일한 방법으로 프레스 성형을 행하여, 얻어진 적층판을 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 3에 기재했다.

[0571] 실시예 19~21의 결과로부터, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 제조 방법에 관계없이, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 용점을 270℃ 이하로 함으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 강화 섬유 기재(A')에 대한 함침성이 우수하고, 성형 재료의 제조가 용이하게 이루어지는 것이 밝혀졌다. 얻어진 성형 재료 중에서는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 중합되어 있고, 이 성형 재료를 사용한 성형품은, 역학적 특성이 우수하다.

[0572] 비교예 7에서, 용점이 270℃보다 큰 폴리페닐렌에테르에테르케톤 조성물을 사용한 경우, 프로세스 온도를 높게 설정할 필요가 있고, 용융 베스 내 등에서 폴리페닐렌에테르에테르케톤 조성물의 중합이 진행되어, 강화 섬유 기재(A')에 대한 함침성이 크게 저하되는 것이 밝혀졌다. 또한, 이 성형 재료는, 프로세스 온도를 높게 설정할 필요가 있으므로, 경제성의 면에서도 뒤떨어지고, 얻어지는 성형품의 역학적 특성도 뒤떨어지는 것이 밝혀졌다.

[0573] (비교예 8)

[0574] 중합 촉매(D)로서의 불화 세슘을 사용하지 않는 점 이외는, 실시예 19와 동일한 방법으로, 일방향 프리프레그를 제조했다. 얻어진 일방향 프리프레그를 사용하여, 실시예 19와 동일한 방법으로, 성형 재료의 평가를 행하였다.

[0575] 얻어진 일방향 프리프레그를, 프레스기에서의 가열 가압 후에 금형을 10℃ / 분으로 150℃까지 냉각한 후, 성형품을 탈형한 점 이외는, 실시예 19와 동일한 방법으로 프레스 성형을 행하였다. 얻어진 적층판을 용점 측정에 제공한 바, 용점이 276℃로 낮은 상태로 있는 것을 알 수 있었다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 3에 기재했다.

[0576] 비교예 8로부터, 중합 촉매(D)를 첨가하고 있지 않은 성형 재료는, 성형 중에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로의 중합이 진행되고 있지 않은 것이 밝혀졌다.

[0577] (비교예 9)

[0578] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 대신, VICTREX "PEEK"(등록상표) 151G(비크트렉스·엠피씨(주) 제조, 폴리에테르에테르케톤 수지, 용점 343℃)를 사용하고, 수지 용융 온도, 필름화 온도 및 섬유 함침 온도를 400℃로 변경하고, 섬유 함침 물 압력을 0.5 MPa로 변경한 점 이외는 실시예 19와 동일한 방법으로, 일방향 프리프레그의 제조를 시도한 바, 수지의 점도가 높고 강화 섬유 기재(A')의 내부까지 함침하지 않았다. 얻어진 일방향 프리프레그를 사용하여, 실시예 19와 동일한 방법으로, 성형 재료의 평가를 행하였다.

[0579] 얻어진 일방향 프리프레그를, 비교예 7과 동일한 방법으로 프레스 성형을 행하고, 얻어진 적층판을 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 3에 기재했다.

[0580] 비교예 9로부터, 고분자량의 폴리에테르에테르케톤 수지를 사용한 경우, 강화 섬유 기재(A')로의 함침이 곤란하며, 성형 재료의 생산성이 뒤떨어지는 것이 밝혀졌다. 이 성형 재료는, 프로세스 온도를 높게 설정할 필요가 있으므로, 경제성 면에서도 뒤떨어지고, 얻어지는 성형품의 역학적 특성도 뒤떨어지는 것이 밝혀졌다.

[0581] (실시예 22)

- [0582] 실시예 19와 동일한 방법으로 일방향 프리프레그를 제조하고, 성형 재료의 평가를 행하였다.
- [0583] 얻어진 일방향 프리프레그를, 금형 표면 온도 350℃로 변경하고, 가열 시간을 10분으로 변경하고, 가열 가압 후에 금형을 10℃ / 분으로 150℃까지 냉각한 후, 성형품을 탈형한 점 이외는, 실시예 19와 동일한 방법으로 프레스 성형을 행하여, 얻어진 적층판을 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 3에 기재했다.
- [0584] (실시예 23)
- [0585] 실시예 19와 동일한 방법으로 일방향 프리프레그를 제조하고, 성형 재료의 평가를 행하였다.
- [0586] 얻어진 일방향 프리프레그를, 금형 표면 온도 400℃로 변경하고, 가열 시간을 10분으로 변경하고, 가열 가압 후에 금형을 10℃ / 분으로 150℃까지 냉각한후, 성형품을 탈형한 점 이외는, 실시예 19와 동일한 방법으로 프레스 성형을 행하여, 얻어진 적층판을 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 3에 기재했다.
- [0587] 실시예 22 및 23으로부터, 금형 표면 온도 350℃ 및 400℃에서 성형하고, 금형을 냉각한 후에 성형품을 탈형하는 성형 방법에 의해 얻어진 성형품도 역학적 특성이 우수하다. 이 성형품 중에서도 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 중합되어 있었다. 또한, 이 조건으로 제조된, 성형 재료 중의 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 용해 엔탈피는 40 kJ/g 미만으로, 공지의 폴리페닐렌에테르에테르케톤과 동등하였다.
- [0588] (실시예 24)
- [0589] 강화 섬유 기재(A')의 함유량이 76 중량%로 되도록, 원료의 공급량을 조정하여 사용한 점 이외는, 실시예 19와 동일한 방법으로, 일방향 프리프레그를 제조했다. 얻어진 일방향 프리프레그를 사용하여, 실시예 19와 동일한 방법으로, 성형 재료의 평가를 행하였다.
- [0590] 얻어진 일방향 프리프레그를 사용하여, 실시예 19와 동일한 방법으로 프레스 성형을 행하여, 얻어진 적층판을 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 3에 기재했다.
- [0591] 실시예 24로부터, 강화 섬유(A)의 함유량을 76 중량%로 해도, 성형 재료의 생산성이 우수하며, 얻어지는 성형품의 역학적 특성이 우수한 것이 밝혀졌다.
- [0592] (실시예 25)
- [0593] 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에, 중합 촉매(D)로서 불화 세슘을 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 주요 구성 단위인 식-(O-Ph-O-Ph-CO-Ph)-의 반복 단위에 대하여 5 몰%로 되도록 첨가하고, 230℃의 용융 배스 중에서 용융시켜 용융 혼합물을 얻었다. 용융 혼합물을, 나이프 코터를 사용하여 230℃에서 이형지 상에 소정의 두께에 도포하여, 수지 필름을 제작하였다.
- [0594] 다음으로, 시트상으로 한쪽 방향으로 정렬시킨 탄소 섬유 "토레이카"(등록상표) T700S-24K(도레이(주) 제조)에 수지 필름 2장을 탄소 섬유의 양면으로부터 중첩하고 230℃로 가열한 물을 사용하고, 물 압력 0 MPa로 용융 혼합물을 함침시켜, 일방향 프리프레그를 제작하였다. 얻어진 일방향 프리프레그를 소정의 치수로 잘라내고, 강화 섬유 기재(A')의 함유량 평가, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 함침을 평가, 성형 재료의 드레이프성 평가에 제공했다.
- [0595] 얻어진 일방향 프리프레그의 섬유 방향을 나란히 맞추고, 성형품의 두께가 2 ± 0.4 mm로 되도록 적층한 후, 프레스 성형기를 사용하여, 금형 표면 온도 300℃, 성형 압력 0.5 MPa, 가열 시간 30분으로 가열 가압하여 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')로 전환시켰다. 가열 가압 후, 즉시 프레스 성형기를 열고, 성형품을 탈형하여, 본 발명의 성형 재료를 사용한 적층판을 얻었다. 여기서 얻어진 적층판으로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 물리적으로 분리하여, 용점 측정, 용해 엔탈피 측정 및 점도 측정에 제공했다. 또한, 얻어진 적층판을 JIS K 7074-1988에 따른 굴곡 시험 및 성형품의 보이드율 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 3에 기재했다.
- [0596] (실시예 26)
- [0597] 실시예 25와 동일한 방법으로 일방향 프리프레그를 제조하고, 성형 재료의 평가를 행하였다.
- [0598] 얻어진 일방향 프리프레그를, 금형 표면 온도 400℃로 변경하고, 가열 시간을 10분으로 변경하고, 가열 가압 후에 금형을 10℃ / 분으로 150℃까지 냉각한 후, 성형품을 탈형한 점 이외는, 실시예 25와 동일한 방법으로 프레스 성형을 행하고, 얻어진 적층판을 각 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 3에 기재했다.

[0599]

(비교예 10)

[0600]

실시에 25와 동일한 방법으로 일방향 프리프레그를 제조하고, 성형 재료의 평가를 행하였다.

[0601]

얻어진 일방향 프리프레그를, 금형 표면 온도 400℃로 변경하고, 가열 시간을 10분으로 변경한 점 이외는, 실시예 25와 동일한 방법으로 프레스 성형을 행한 바, 탈형 시에 적층이 벗겨져 건전한 성형품위를 얻을 수 없었다.

[0602]

실시에 25 및 26로부터, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 함침율이 20% 이상, 80% 미만인 성형 재료는 드레이프성이 우수하여 얻어진 성형 재료 중에서는 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)가, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')으로 중합되어 있고, 이 성형 재료를 사용한 성형품은, 역학적 특성이 우수하다.

[0603]

비교예 10로부터, 금형 표면 온도 400℃에서 성형하고, 금형 냉각을 행하지 않고 성형품을 탈형한 경우, 적층이 박리되어, 온전한 성형품을 얻을 수 없는 것을 알 수 있다.

[0604]

[표 3]

		실시에 19	실시에 20	비교예 7	실시에 21	비교예 8	비교예 9	실시에 22	실시에 23	실시에 24	실시에 25	실시에 26	비교예 10
(조성물)													
성분 (B): 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머	종류	참고예 1	참고예 2	참고예 3	참고예 4	참고예 1	고분자량 PEEK	참고예 1	참고예 1	참고예 1	참고예 1	참고예 1	참고예 1
	중량%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
성분 (D): 중합 촉매	종류	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5	-	-	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5
(성형 재료의 제조 조건)													
수지 용해 온도	℃	230	230	350	230	230	400	230	230	230	230	230	230
필름화 온도	℃	230	230	350	230	230	400	230	230	230	230	230	230
섬유 함침 온도	℃	230	230	350	230	230	400	230	230	230	230	230	230
섬유 함침률 압력	MPa	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0	0	0
(성형 재료의 특성)													
성분 (A')의 함침률	중량%	64	64	64	64	64	64	64	64	76	64	64	64
성분 (B)의 함침율	-	good	good	bad	good	good	bad	good	good	good	fair	fair	fair
드레이프성	-	fair	fair	good	fair	fair	good	fair	fair	bad	excellent	excellent	excellent
(성형 재료를 사용한 성형 조건)													
금형 표면 온도	℃	300	300	400	300	300	400	350	400	300	300	400	400
성형 압력	MPa	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
가열 시간	min	30	30	30	30	30	30	10	10	30	30	10	10
금형 냉각 시간	min	-	-	25	-	15	25	20	25	-	-	25	-
(폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 특성)													
융점	℃	347	346	335	344	276	343	330	329	347	346	330	330
융해 엔탈피	J/g	53	52	32	53	-	-	36	38	54	54	36	36
현열 정도	dL/g	0.5	0.5	0.6	0.5	-	-	0.6	0.7	0.5	0.5	0.7	0.7
(성형품 특성)													
0° 굴곡 탄성률	GPa	120	120	100	120	-	95	120	120	140	120	120	-
0° 굴곡 강도	MPa	1700	1750	1100	1700	-	1000	1650	1700	2000	1550	1600	-
성형품의 보이드율	-	good	good	bad	good	-	bad	good	good	good	fair	fair	-

[0605]

[0606]

(실시에 27)

[0607]

도 13에 도시된 장치를 사용하여, 성형 재료의 제조 방법에 대하여 설명한다. 그리고, 이 제조 방법에서 사용하는 장치 구성을 (E1)으로 한다.

[0608]

공정(I): 탄소 섬유 "토틀리카"(등록상표) T700S-12K(도레이(주) 제조)를 강화 섬유 다발 간격이 1~5 mm로 되도록, 폭 100 mm 사이에 복수개를 끌어서 나란히 하여 제조 라인에 제공한다. 롤 바(11)에 강화 섬유 다발을 걸쳐 시트상으로 나란히 하고, 함침 베스(12)에 피딩하고, 상기 함침 베스 중의 회전 롤러(13)를 통과시킨 후, 열풍 건조로(14)를 통과하고, 또한 더블 벨트 프레스(15), 가열 챔버(25), 핫 롤러(27)의 순서로 통과시키고, 넘 롤러(16)로 장력을 인가하고 거두어 들였다.여기서 거두어 들이는 속도를 3 m/분으로 설정하였고, 공정이 안정된 후, 예열용 적외선 히터(17)에 의해 강화 섬유 다발을 150℃로 가열한다.

[0609]

공정(II): 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에, 중합 촉매(D)를 소정량 첨가한 것을 디스퍼전(dispersion)으로 만들고, 펌프(18)에 의해 함침 베스에 공급하였다. 회전 롤러가 디스퍼전에 침지됨으로써, 강화 섬유 다발에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)가 부착된다. 이 때의, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)의 부착량을, 섬유 중량 함율(Wf)이 64%로 되도록, 강화 섬유 다발을 침지시키는 길이를 조정한다. 또한, 열풍 건조로(14)를 140℃로 조정하여, 강화 섬유 다발로부터 수분의 90% 이상을 제거하고, 강화 섬유 기재(A'), 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B), 및 중합 촉매(D)로 이루어지는 복합체를 얻었다.

[0610]

라인 방향으로 4 m의 길이를 가지는 더블 벨트 프레스를, 온도 230℃, 압력 3 MPa의 조건에서 사용하고, 복합체를 가열 프레스하면서 통과시키고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 강화 섬유 기재(A')에 가열 함침시켜, 강화 섬유 기재(A')와 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)로 이루어지는 함침체를 얻었다. 이 때, 더블 벨트 프레스를 둘러싸는 챔버(19)의 흡기구(20)로부터 질소 퍼징을 행하고, 챔버 중의 산

소 농도를 1 체적% 이하로 조정하였다.

- [0611] 공정(III): 라인 방향으로 30 m의 길이를 가지는 가열 챔버(25)를, 온도 400℃의 조건에서 사용하고, 함침체를 가열하면서 통과시켜, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 중합시킨다. 또한, 핫 롤러(27)를 사용하여, 400℃, 압력 1 MPa의 조건에서 성형하여, 강화 섬유 기재(A'), 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B'), 및 중합 촉매(D)로 이루어지는 중합체를 얻었다. 이 때, 가열 챔버(25)의 흡기구(26)로부터 질소 퍼징을 행하고, 챔버 중의 산소 농도를 1 체적% 이하로 조정하였다.
- [0612] 공정(IV): 온도 50℃의 냉각관(21)에 중합체를 통과시키고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 고화(固化)시키고, 님 롤로 거두어 들인 후, 기요틴 커터(22)로 길이 1 m마다 커팅하여, 폭 100 mm의 시트상의 성형 재료로 만들었다.
- [0613] 전술한 공정은 모두 온라인으로 실시되며, 연속적으로 성형 재료를 제조할 수 있다. 얻어진 성형 재료로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 물리적으로 분리하여, 용점 측정, 용해 엔탈피 측정 및 점도 측정에 제공했다.
- [0614] 얻어진 성형 재료의 섬유 방향을 나란히 맞추고, 성형품의 두께가 2 ± 0.4 mm로 되도록 적층한 후, 프레스 성형기를 사용하여, 금형 표면 온도 400℃, 성형 압력 3 MPa로 3분간 가열 가압한 후, 금형을 냉각하고, 성형품을 탈형함으로써 적층판을 얻었다. 얻어진 적층판으로부터, 섬유 축 방향을 장변으로 하여, JIS K 7074-1988에 따른 치수의 시험편을 잘라내고, 시험기로서 "인스트론"(등록상표) 만능 시험기 4201형(인스트론사 제조)을 사용하여 3점 굴곡 시험을 행하고, 0° 굴곡 탄성을 및 0° 굴곡 강도를 산출하였다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 4에 기재했다.
- [0615] (실시에 28)
- [0616] 공정(III)에 있어서의 가열 챔버 온도를 300℃로 변경하고, 강화 섬유 기재(A')의 거두어 들이는 속도를 1 m/분으로 변경한 점 이외는 실시예 27과 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 27과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 성형 재료는 실시예 27보다, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 용점, 및 용해 엔탈피가 높은 특징이 있다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 4에 기재했다.
- [0617] (비교예 11)
- [0618] 참고예 3에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용한 점 이외는, 실시예 27과 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 27과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 성형 재료는 실시예 27에 비해, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 함침율이 낮고, 얻어지는 성형품도 보이드가 많고, 역학적 특성이 낮았다. 이는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 강화 섬유 기재(A')로의 함침이 불충분하기 때문인 것으로 여겨진다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 4에 기재했다.
- [0619] (비교예 12)
- [0620] 공정(II)에 있어서의, 더블 벨트 프레스의 온도를 350℃로 변경한 점 이외는, 비교예 11과 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 27과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 성형 재료는, 비교적 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 함침율이 높았지만, 함침 공정의 온도가 높고, 장치 부하가 크기 때문에, 경제적으로 바람직한 방법은 아니었다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 4에 기재했다.
- [0621] (비교예 13)
- [0622] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 대신, VICTREX "PEEK"(등록상표) 151G(비크트렉스·엠씨(주) 제조, 폴리에테르에테르케톤 수지, 용점 343℃)를 사용하고, 공정(II)에 있어서의, 더블 벨트 프레스의 온도를 400℃로 변경한 점 이외는 실시예 27과 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 27과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 성형 재료는 실시예 27에 비해, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 함침율이 낮고, 얻어지는 성형품도 보이드가 많고, 역학적 특성이 낮았다. 또한, 함침 공정의 온도가 높고, 장치 부하가 크기 때문에, 경제적으로 바람직한 방법은 아니었다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 4에 기재했다.

[0623] [표 4]

		실시에 27	실시에 28	비교예 11	비교예 12	비교예 13
(조성물)						
성분 (A): 섬유 강화 기재	중량%	64	64	64	64	64
성분 (B): 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머	종류	참고예 1	참고예 1	참고예 3	참고예 3	고분자량 PEEK
	중량%	36	36	36	36	36
성분 (D): 중합 촉매	종류	CsF	CsF	CsF	CsF	-
	몰%	5	5	5	5	-
(성형 재료의 제조 조건)						
장치 구성	-	(E1)	(E1)	(E1)	(E1)	(E1)
<공정 (I)>						
예열 온도	°C	150	150	150	150	150
<공정 (II)>						
열풍 건조로의 온도	°C	140	140	140	140	140
더블 벨트 프레스의 온도	°C	230	230	230	350	400
더블 벨트 프레스의 압력	MPa	3	3	3	3	3
<공정 (III)>						
가열 챔버의 온도	°C	400	300	400	400	400
가열 시간	min	10	30	10	10	10
<공정 (IV)>						
거두어 들이는 속도	m/min	3	1	3	3	3
(성형 재료의 특성)						
성분 (B)의 함침율	-	good	good	bad	fair	bad
<폴리페닐렌에테르에테르케톤(B)의 특성>						
융점	°C	328	346	335	325	343
융해 엔탈피	J/g	39	55	31	35	-
환원 정도	dL/g	0.7	0.5	0.6	0.7	-
(성형 재료를 사용한 성형 조건)						
금형 표면 온도	°C	400	400	400	400	400
성형 압력	MPa	3	3	3	3	3
가열 시간	min	3	3	3	3	3
(성형품 특성)						
0° 굴곡 탄성률	GPa	120	120	90	110	95
0° 굴곡 강도	MPa	1650	1700	1000	1400	950
성형품의 보이드율	-	good	good	bad	fair	bad

[0624]

[0625]

표 4의 실시예 및 비교예에 의해 이하의 사실이 밝혀졌다. 실시예 27 및 28의 성형 재료의 제조 방법은, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용하므로, 비교예 11~13에 비해 성형 재료의 제조에 있어서의 프로세스 온도 및 함침성이 우수하며, 또한, 이 성형 재료를 사용한 성형품의 역학적 특성이 우수한 것이 밝혀졌다.

[0626]

(실시예 29)

[0627]

도 14에 도시된 장치를 사용하여, 성형 재료의 제조 방법에 대하여 설명한다. 그리고, 이 제조 방법에서 사용하는 장치 구성을 (E2)로 한다.

[0628]

공정(I): 탄소 섬유 "토레이카"(등록상표) T700S-12K(도레이(주) 제조)를 강화 섬유 다발의 간격이 1~5 mm로 되도록, 폭 100 mm의 사이에 복수개를 끌어서 나란히 하여 제조 라인에 제공한다. 롤 바(31)에 강화 섬유 다발을 걸쳐 시트상으로 나란히 하고, 벨트 컨베이어(32)에 피딩하고, 또한 상하가 쌍으로 된 핫 롤러(33)에 끼우고, 님 롤러(34)에 의해 장력을 인가하고 드림 와인더(35)에 의해 거두어 들었다. 여기서의 거두어 들이는 속도를 5 m/분으로 설정하고, 공정이 안정된 후, 예열용 적외선 히터(36)에 의해 강화 섬유 다발을 150℃로 가열한다.

[0629]

공정(II): 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)로 이루어지는 혼합물을 230℃에서 용융시켜, 얻어진 용융물을, 나이프 코터를 사용하여 이형지 상에 소정의 두께로 도포하여, 필름을 제조했다. 이 필름을 풀어내기 와인더(37)에 걸고, 이형지와 함께, 230℃, 1 MPa의 조건에서 핫 롤러(38)에 공급하고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 강화 섬유 기재(A')에 가열 함침시켜, 강화 섬유 기재(A'), 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B), 및 중합 촉매(D)로 이루어지는 함침체를 얻었다. 그리고, 이형지는 권취 와인더(39)에 의해 권취함으로써 제거하였다. 이 때, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 부착량을 측정한 결과, 섬유 중량함율(Wf)이 64%였다.

[0630]

공정(III): 라인 방향으로 50 m의 길이를 가지는 가열 챔버(40)의 온도를 400℃로 하고, 핫 롤러(33)를 압력 0.1 MPa의 조건에서, 함침체를 통과시켜, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 중합시킴으로써 중합체를 얻었다. 이 때, 가열 챔버(40)의 흡기구(41)로부터 질소 퍼징을 행하고, 가열 챔버 중의 산소 농도를 1 체적% 이하로 조정하였다.

[0631]

공정(IV): 온도 50℃의 냉각관(42)에 중합체를 통과시켜, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 고화시키고, 님 롤

에 의해 거두어 들인 후, 드럼 와인더로 권취하여, 폭 100 mm의 성형 재료로 만들었다.

[0632] 전술한 공정은 모두 온라인으로 실시되며, 연속적으로 성형 재료를 제조할 수 있다. 얻어진 성형 재료로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 물리적으로 분리하여, 용점 측정, 용해 엔탈피 측정 및 점도 측정에 제공했다.

[0633] 얻어진 성형 재료의 섬유 방향을 나란히 맞추고, 성형품의 두께가 2 ± 0.4 mm로 되도록 적층한 후, 프레스 성형기를 사용하여, 금형 표면 온도 400℃, 성형 압력 3 MPa로 3분간 가열 가압한 후, 금형을 냉각하고, 성형품을 탈형함으로써 적층판을 얻었다. 얻어진 적층판으로부터, 섬유 축 방향을 장변으로 하여, JIS K 7074-1988에 따른 치수의 시험편을 잘라내고, 시험기로서 "인스트론"(등록상표) 만능 시험기 4201형(인스트론사 제조)을 사용하여 3점 굴곡 시험을 행하고, 0° 굴곡 탄성을 및 0° 굴곡 강도를 산출하였다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 5에 기재했다.

[0634] (실시에 30)

[0635] 공정(III)에 있어서의 가열 챔버 온도를 300℃로 변경하고, 강화 섬유 기재(A')의 거두어 들이는 속도를 1.7 m/분로 변경한 점 이외는 실시예 29와 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 29와 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 성형 재료는 실시예 29보다, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 용점, 및 용해 엔탈피가 높은 특징이 있다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 5에 기재했다.

[0636] (비교예 14)

[0637] 참고예 3에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용하고, 공정(II)에 있어서의, 필름 화 온도, 및 핫 롤러의 온도를 350℃로 변경한 점 이외는, 실시예 29와 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 29와 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 성형 재료는 실시예 29에 비해, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 함침율이 낮고, 얻어지는 성형품도 보이드가 많고, 역학적 특성이 낮았다. 이는, 필름화의 시점에서, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 중합이 진행되고, 강화 섬유 기재(A')로의 함침이 불충분하였기 때문으로 여겨진다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 5에 기재했다.

[0638] (비교예 15)

[0639] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 대신, VICTREX "PEEK"(등록상표) 151G(비크트렉스·엠피(주) 제조, 폴리에테르에테르케톤 수지, 용점 343℃)를 사용하고, 공정(II)에 있어서의, 필름화 온도, 및 핫 롤러의 온도를 400℃로 변경한 점 이외는, 실시예 29와 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 29와 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 성형 재료는 실시예 29에 비해, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 함침율이 낮고, 얻어지는 성형품도 보이드가 많고, 역학적 특성이 낮았다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 5에 기재했다.

[0640] [표 5]

		실시에 29	실시에 30	비교예 14	비교예 15
(조성물)					
성분 (A): 섬유 강화 기재	중량%	64	64	64	64
성분 (B): 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머	종류	참고예 1	참고예 1	참고예 3	고분자량 PEEK
	중량%	36	36	36	36
성분 (D): 중합 촉매	종류	CsF	CsF	CsF	-
	몰%	5	5	5	-
(성형 재료의 제조 조건)					
장치 구성	-	(E2)	(E2)	(E2)	(E2)
<공정 (I)>					
예열 온도	°C	150	150	150	150
<공정 (II)>					
필름화 온도	°C	230	230	350	400
핫 롤러의 온도	°C	230	230	350	400
핫 롤러의 압력	MPa	1	1	1	1
<공정 (III)>					
가열 챔버의 온도	°C	400	300	400	400
가열 시간	min	10	30	10	10
핫 롤러의 압력	MPa	0.1	0.1	0.1	0.1
<공정 (IV)>					
거두어 들이는 속도	m/min	5	1.7	5	5
(성형 재료의 특성)					
성분 (B')의 함침율	-	good	good	bad	bad
<폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 특성>					
융점	°C	329	347	335	343
용해 엔탈피	J/g	38	52	32	-
환원 점도	dL/g	0.7	0.5	0.6	-
(성형 재료를 사용한 성형 조건)					
금형 표면 온도	°C	400	400	400	400
성형 압력	MPa	3	3	3	3
가열 시간	min	3	3	3	3
(성형품 특성)					
0° 굴곡 탄성률	GPa	120	120	100	95
0° 굴곡 강도	MPa	1600	1650	1050	1000
성형품의 보이드율	-	good	good	bad	bad

[0641]

[0642]

표 5의 실시예 및 비교예에 의해 이하의 사실이 밝혀졌다. 실시예 29, 및 30의 성형 재료의 제조 방법은, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용하므로, 비교예 14, 및 15에 비해 성형 재료의 제조에 있어서의 프로세스 온도 및 함침성이 우수하며, 또한, 이 성형 재료를 사용한 성형품의 역학적 특성이 우수한 것이 밝혀졌다.

[0643]

(실시예 31)

[0644]

도 15에 도시된 장치를 사용하여, 성형 재료의 제조 방법에 대하여 설명한다. 그리고, 이 제조 방법에서 사용하는 장치 구성을 (E3)로 한다.

[0645]

공정(I): 탄소 섬유 "토틀리카"(등록상표) T700S-12K(도레이(주) 제조)를 강화 섬유 다발의 간격이 1~5 mm로 되도록, 폭 100 mm의 사이에 복수개를 끌어서 나란히 하여 제조 라인에 제공한다. 롤 바(51)에 강화 섬유 다발을 걸쳐 시트상으로 나란히 하고, 캘린더 롤(52)에 피딩하고, 님 롤러(53)에 의해 장력을 인가하고 드럼 와인더(54)에 의해 거두어 들인다. 여기서의 거두어 들이는 속도를 10 m/분으로 설정하고, 공정이 안정된 후, 예열용 적외선 히터(55)에 의해 강화 섬유 다발을 150℃로 가열한다.

[0646]

공정(II): 참고예 1에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)에, 중합 촉매(D)를 소정량 첨가한 것을 분쇄에 의해 입자화했다. 이 입자를, 정량 분체 공급기(56)로부터, 섬유 중량 함율(Wf)이 64%로 되도록, 강화 섬유 다발에 살포하고, 또한 적외선 히터(62)로 230℃의 온도로 가열함으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)와 중합 촉매(D)를 강화 섬유 기재(A')에 용착시킨 복합체를 얻었다.

[0647]

공정(III): 가열 챔버(57)의 온도를 400℃로 하고, 복합체를, 캘린더 롤러(52)에 의해 장력을 인가하면서, 라인 길이로서 100 m의 거리를 통과시킴으로써, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 중합시킨 중합체를 얻었다. 이 때, 가열 챔버(57)의 흡기구(58)로부터 질소 퍼징을 행하고, 가열 챔버 중의 산소 농도를 1 체적% 이하로 조정하였다.

[0648]

공정(IV): 온도 50℃의 냉각판(59)에 중합체를 통과시키고, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 고화시키고, 님 롤에 의해 거두어 들인 후, 드럼 와인더로 권취하여, 폭 100 mm의 성형 재료로 만들었다. 상기 공정은 모두 온 라인으로 실시되며, 연속적으로 성형 재료를 제조할 수 있다. 얻어진 성형 재료로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 물리적으로 분리하여, 융점 측정, 용해 엔탈피 측정 및 점도 측정에 제공했다.

[0649]

얻어진 성형 재료의 섬유 방향을 나란히 하고, 성형품의 두께가 2±0.4 mm로 되도록 적층한 후, 프레스 성형기

를 사용하여, 금형 표면 온도 400℃, 성형 압력 3 MPa로 3분간 가열 가압한 후, 금형을 냉각하고, 성형품을 탈형함으로써 적층판을 얻었다. 얻어진 적층판으로부터, 섬유 축 방향을 장변으로 하여, JIS K 7074-1988에 따른 치수의 시험편을 잘라내고, 시험기로서 "인스트론"(등록상표) 만능 시험기 4201형(인스트론사 제조)을 사용하여 3점 굴곡 시험을 행하고, 0° 굴곡 탄성을 및 0° 굴곡 강도를 산출하였다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 6에 기재했다.

[0650] (실시예 32)

[0651] 참고예 2에서 조제한 폴리페닐렌에테르테트라케톤 올리고머(B)를 사용한 점 이외는, 실시예 31과 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 31과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 6에 기재했다.

[0652] (비교예 16)

[0653] 참고예 3에서 조제한 폴리페닐렌에테르테트라케톤 올리고머(B)를 사용하고, 공정(II)에 있어서의, 용착 공정의 온도를 350℃로 변경한 점 이외는, 실시예 31과 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 31과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 성형 재료는 실시예 31에 비해, 폴리페닐렌에테르테트라케톤(B')의 함침율이 낮고, 얻어지는 성형품도 보이드가 많으며, 역학적 특성이 낮았다. 이는, 용착 공정의 시점에서, 폴리페닐렌에테르테트라케톤 올리고머(B)의 중합이 진행되고, 강화 섬유 기재(A')로의 함침이 불충분하기 때문으로 여겨진다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 6에 기재했다.

[0654] (실시예 33)

[0655] 참고예 4에서 조제한 폴리페닐렌에테르테트라케톤 올리고머(B)를 사용한 점 이외는, 실시예 31과 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 31과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 6에 기재했다.

[0656] (비교예 17)

[0657] 폴리페닐렌에테르테트라케톤 올리고머(B) 대신, VICTREX "PEEK"(등록상표) 151G(비크트렉스·엠씨(주) 제조, 폴리에테르테트라케톤 수지, 용점 343℃)를 사용하고, 공정(II)에 있어서의, 용착 공정의 온도를 400℃로 변경한 점 이외는, 실시예 31과 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 31과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 성형 재료는 실시예 31~33에 비해, 폴리페닐렌에테르테트라케톤(B')의 함침율이 낮고, 얻어지는 성형품도 보이드가 많고, 역학적 특성이 낮았다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 6에 기재했다.

[0658] (실시예 34)

[0659] 공정(III)에 있어서의 가열 챔버 온도를 350℃로 변경한 점 이외는 실시예 31과 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 31과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 6에 기재했다.

[0660] (실시예 35)

[0661] 공정(III)에 있어서의 가열 챔버 온도를 300℃로 변경하고, 강화 섬유 기재(A')의 거두어 들이는 속도를 3.3 m/분으로 변경한 점 이외는 실시예 31과 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 31과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 성형 재료는 실시예 31보다, 폴리페닐렌에테르테트라케톤(B')의 용점, 및 용해 엔탈피가 높은 특징이 있다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 6에 기재했다.

[0662] (실시예 36)

[0663] 강화 섬유 기재(A')의 함유량을 76 중량%로 하고, 참고예 1의 폴리페닐렌에테르테트라케톤 올리고머(B)의 함유량을 24 중량%로 변경한 점 이외는, 실시예 31과 동일한 방법으로 성형 재료를 제조했다. 얻어진 성형 재료를 실시예 31과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 6에 기재했다.

[0664] [표 6]

		실시예 31	실시예 32	비교예 16	실시예 33	비교예 17	실시예 34	실시예 35	실시예 36
(조성물)									
성분 (A'): 섬유 강화 기재	중량%	64	64	64	64	64	64	64	76
성분 (B): 폴리페닐렌에테르테트라케톤 올리고머	종류	참고예 1	참고예 2	참고예 3	참고예 4	고분자량 PEEK	참고예 1	참고예 1	참고예 1
	중량%	36	36	36	36	36	36	36	24
성분 (D): 중합 촉매	종류	CsF 5	CsF 5	CsF 5	CsF 5	-	CsF 5	CsF 5	CsF 5
(성형 재료의 제조 조건)									
장치 구성	-	(E3)	(E3)	(E3)	(E3)	(E3)	(E3)	(E3)	(E3)
<공정 (I)>									
예열 온도	°C	150	150	150	150	150	150	150	150
<공정 (II)>									
용착 공정의 온도	°C	230	230	350	230	400	230	230	230
<공정 (III)>									
가열 챔버의 온도	°C	400	400	400	400	400	350	300	400
가열 시간	min	10	10	10	10	10	10	30	10
<공정 (IV)>									
거두어 들이는 속도	m/min	10	10	10	10	10	10	3.3	10
(성형 재료의 특성)									
성분 (B')의 함침율	-	good	good	bad	good	bad	good	good	good
<폴리페닐렌에테르테트라케톤(B')의 특성>									
융점	°C	330	331	327	332	343	330	347	329
융해 엔탈피	J/g	38	34	32	36	-	36	53	36
환원 점도	dL/g	0.7	0.7	0.6	0.7	-	0.6	0.5	0.7
(성형 재료를 사용한 성형 조건)									
금형 표면 온도	°C	400	400	400	400	400	400	400	400
성형 압력	MPa	3	3	3	3	3	3	3	3
가열 시간	min	3	3	3	3	3	3	3	3
(성형품 특성)									
0° 굴곡 탄성률	GPa	120	120	100	120	90	120	120	140
0° 굴곡 강도	MPa	1600	1650	1050	1650	900	1650	1650	2050
성형품의 보이드율	-	good	good	bad	good	bad	good	good	good

[0665]

[0666]

표 6의 실시예 및 비교예에 의해 이하의 사실이 밝혀졌다. 실시예 31~33의 결과로부터, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르테트라케톤 올리고머(B)는 그 제조 방법에 관계없이, 비교예 16, 및 17에 비해 성형 재료의 제조에 있어서의 프로세스 온도 및 함침성이 우수하며, 또한 이 성형 재료를 사용한 성형품의 역학적 특성이 우수한 것이 밝혀졌다.

[0667]

실시예 34 및 35로부터, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르테트라케톤 올리고머(B)는, 350℃ 및 300℃에서도 양호하게 중합시키는 것이 가능하며, 이들 방법이, 성형 재료의 제조에 있어서 프로세스 온도가 우수한 방법인 것이 밝혀졌다.

[0668]

실시예 36으로부터, 본 발명의 성형 재료의 제조 방법에 의하면, 강화 섬유 기재(A')의 함유량을 76 중량%로 해도, 성형 재료의 제조에 있어서의 프로세스 온도 및 함침성이 우수하며, 또한 이 성형 재료를 사용한 성형품의 역학적 특성이 우수한 것이 밝혀졌다.

[0669]

<RTM법에 따른 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법>

[0670]

(실시예 37)

[0671]

공정(I-1): 길이 300 mm×폭 300 mm×두께 2 mm의 판형 캐비티를 가지는 성형형 내에 강화 섬유 기재(A')로서 "토레이카"(등록상표) BT70-30(도레이(주) 제조탄소 섬유 직물, T700S-12K, 조직: 평직, 단위 면적당 사용 중량: 300 g/m²)을 8장 적층하고, 프레스 장치에서 형 체결을 행하였다.

[0672]

공정(II-1): 참고예 1에서 얻어진 폴리페닐렌에테르테트라케톤 올리고머(B)를 230℃에서 30분간 가열 용해시켜 용융액으로 만들었다. 또한, 소정량의 중합 촉매(D)를 용융액에 첨가하고, 혼련함으로써 분산시켰다.

[0673]

공정(III-1): 성형형의 표면 온도를 300℃로 유지하고, 형 내를 진공 펌프에 의해 대기압로부터 0.1 MPa로 내려갈 때까지 감압했다. 이 성형형 내에, 수지 주입기를 사용하여 용융액을 주입하여, 폴리페닐렌에테르테트라케톤 올리고머(B)를 강화 섬유 기재(A')에 함침시켰다.

[0674]

공정(IV-1): 용융액 주입 완료 후, 또한 성형형의 표면 온도가 300℃인 상태에서, 30분간 가열을 계속하여, 폴리페닐렌에테르테트라케톤 올리고머(B)를 폴리페닐렌에테르테트라케톤(B')으로 중합시켰다.

[0675]

상기 공정(I-1)~공정(IV-1) 완료 후, 성형형을 열고, 탈형하여, 섬유 강화 복합 재료를 얻었다.

[0676]

수지 버(burr)를 제거하고, 얻어진 섬유 강화 복합 재료의 중량을 측정하였다. 이 섬유 강화 복합 재료의 중량

과 사용한 강화 섬유 기재(A')의 중량으로부터, 강화 섬유 기재(A')의 함유율을 계산했다.

[0677] 얻어진 섬유 강화 복합 재료로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 물리적으로 분리하여, 용점 측정, 용해 엔탈피 측정 및 점도 측정에 제공했다.

[0678] 또한, 얻어진 섬유 강화 복합 재료로부터, 사용한 강화 섬유 기재(A')의 날실 방향을 장변으로 하여, JIS K 7074-1988에 따른 치수의 시험편을 잘라냈다. 시험기로서 "인스트론"(등록상표) 만능 시험기 4201형(인스트론 사 제조)을 사용하여 3점 굴곡 시험을 행하고, 굴곡 강도를 산출하였다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 7에 기재했다.

[0679] (실시에 38)

[0680] 참고예 2에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용한 점 이외는, 실시예 37과 동일한 방법으로 섬유 강화 복합 재료를 제조했다. 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 실시예 37과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 7에 기재했다.

[0681] (비교예 18)

[0682] 참고예 3에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용하고, 공정(II-1)에 있어서의 가열 용융 온도를 350℃로 변경하고, 공정(III-1) 및 공정(IV-1)에 있어서의 성형형의 표면 온도를 400℃로 변경하고, 공정(IV-1)에 있어서의 가열 시간을 10분으로 변경하고, 또한 성형형의 표면 온도를 400℃로부터 150℃까지 25분 걸쳐 냉각시킨 후, 섬유 강화 복합 재료의 탈형을 행한 점 이외는, 실시예 37과 동일한 방법으로 섬유 강화 복합 재료를 제조했다. 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 실시예 37과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 섬유 강화 복합 재료는 실시예 37에 비해, 보이드가 많고, 얻어진 섬유 강화 복합 재료는 매우 취약하였다. 이는, 강화 섬유 기재(A')로의 함침 전에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합이 일어나기 때문인 것으로 여겨진다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 7에 기재했다.

[0683] (실시에 39)

[0684] 참고예 4에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용한 점 이외는, 실시예 37과 동일한 방법으로 섬유 강화 복합 재료를 제조했다. 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 실시예 37과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 7에 기재했다.

[0685] (비교예 19)

[0686] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 대신, VICTREX "PEEK"(등록상표) 151G(비크트렉스·엠펜(주) 제조, 폴리에테르에테르케톤 수지, 용점 343℃, 400℃에 있어서의 용융 점도 150 Pa·s)를 사용하고, 공정(II-1)에 있어서의 가열 용융 온도를 400℃로 변경하고, 공정(III-1) 및 공정(IV-1)에 있어서의 성형형의 표면 온도를 400℃로 변경하고, 공정(IV-1)에 있어서의 가열 시간을 10분으로 변경하고, 또한 성형형의 표면 온도를 400℃로부터 150℃까지 25분 걸쳐 냉각시킨 후, 섬유 강화 복합 재료의 탈형을 행한 점 이외는, 실시예 37과 동일한 방법으로 섬유 강화 복합 재료를 제조했다. 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 실시예 37과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 섬유 강화 복합 재료는 실시예 37에 비해, 보이드가 많고, 얻어진 섬유 강화 복합 재료는 매우 취약하였다. 이는, 강화 섬유 기재(A')로의 함침 전에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합이 일어났기 때문인 것으로 여겨진다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 7에 기재했다.

[0687] (실시에 40)

[0688] 공정(III-1) 및 공정(IV-1)에 있어서의 성형형의 표면 온도를 350℃로 변경하고, 공정(IV-1)에 있어서의 가열 시간을 10분으로 변경하고, 또한 성형형의 표면 온도를 350℃로부터 150℃까지 20분 걸쳐 냉각시킨 후, 섬유 강화 복합 재료의 탈형을 행한 점 이외는, 실시예 7과 동일한 방법으로 섬유 강화 복합 재료를 제조했다. 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 실시예 37과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 7에 기재했다.

[0689] (실시에 41)

[0690] 공정(III-1) 및 공정(IV-1)에 있어서의 성형형의 표면 온도를 400℃로 변경하고, 공정(IV-1)에 있어서의 가열 시간을 10분으로 변경하고, 또한 성형형의 표면 온도를 400℃로부터 150℃까지 25분 걸쳐 냉각시킨 후, 섬유 강화 복합 재료의 탈형을 행한 점 이외는, 실시예 37과 동일한 방법으로 섬유 강화 복합 재료를 제조했다. 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 실시예 37과 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를

표 7에 기재했다.

[표 7]

		실시에 37	실시에 38	비교예 18	실시에 39	비교예 19	실시에 40	실시에 41
(조성물)								
성분 (B): 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머	종류	참고예 1	참고예 2	참고예 3	참고예 4	고분자량 PEEK	참고예 1	참고예 1
	중량%	100	100	100	100	100	100	100
성분 (D): 중합 촉매	종류	CsF	CsF	CsF	CsF	-	CsF	CsF
	몰%	5	5	5	5	-	5	5
(섬유 강화 복합 재료의 제조 조건)								
<공정 (II-1)>								
가열 용융 온도	°C	230	230	350	230	400	230	230
성분 (B)의 용융 점도	Pa · s	0.034	0.030	0.15	0.036	150	0.034	0.034
<공정 (III-1)>								
금형 표면 온도	°C	300	300	400	300	400	350	400
<공정 (IV-1)>								
금형 표면 온도	°C	300	300	400	300	400	350	400
가열 시간	min	30	30	10	30	10	10	10
금형 냉각 시간	min	-	-	25	-	25	20	25
(폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 특성)								
융점	°C	347	346	335	344	343	330	329
용해 엔탈피	J/g	53	52	32	53	-	36	38
환원 점도	dL/g	0.5	0.5	0.6	0.5	-	0.6	0.7
(섬유 강화 복합 재료의 특성)								
굴곡 강도	MPa	850	800	-	800	-	800	850
성분 (A')의 함유량	중량%	58	58	-	58	-	58	58
섬유 강화 복합 재료의 보이드율	-	good	good	fair	good	bad	good	good

표 7의 실시예 및 비교예에 의해 이하의 사실이 밝혀졌다. 실시예 37~39의 결과로부터, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는 그 제조 방법에 관계없이, 비교예 18, 및 19에 비해 섬유 강화 복합 재료의 제조에 있어서의 프로세스 온도를 낮게 억제하는 것이 가능하며, 강화 섬유 기재(A')에 대한 함침성이 우수하며, 또한 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중의 보이드가 저감 가능한 것이 밝혀졌다. 또한, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 역학적 특성이 우수한 것이 밝혀졌다.

실시예 40 및 41로부터, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 350℃ 및 400℃에서도 양호하게 중합시키는 것이 가능하며, 이들 방법이, 중합 속도에 있어서 우수한 방법인 것이 밝혀졌다.

<필라멘트 와인딩법에 따른 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법>

(실시예 42)

도 16 및 도 17을 참조하면서 설명한다.

공정(I-2): 강화 섬유 기재(A')로서 "토레이카"(등록상표) T700S-24K(도레이(주) 제조, 탄소 섬유)를 연속적으로 인출하여, 3개를 끝어서 나란히 하였다.

공정(II-2): 참고예 1에서 얻어진 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B), 및 중합 촉매(D)를 함침조에 공급하고, 230℃에서 가열 용해시켜 용융액으로 만들었다.

공정(III-2): 공정(I-2)에서 혼합한 강화 섬유 기재(A')를 공정(II-2)의 함침조에 공급하고, 용융액을 강화 섬유 기재(A')에 함침시킨 복합체를 얻었다. 얻어진 복합체를 필라멘트 와인딩법에 따라, $\phi 70$ mm의 맨드릴에 그 축 방향에 대하여 내층에 85°의 나선 권취층(72a)으로서 0.2 mm를 형성한 후, 주층(72b)으로서 $\pm 12^\circ$ 로 두께 1 mm를 나선 권취한 후, $\pm 45^\circ$ 로 두께 0.5 mm, 또한 $\pm 12^\circ$ 로 두께 1 mm를 나선 권취한 후, 가장 바깥층을 85°의 나선 권취층(72c)의 두께 0.2 mm를 실시하였다. 주층은 합계 2.9 mm로 구성된다. 그리고, 이음매의 장착 부가 되는, 본체통의 양 단부(端部)의 110 mm의 길이에 상당하는 부분에는, 이음매와의 접합 강도를 향상시키기 위하여, 축 방향에 대하여, $\pm 83^\circ$ 로 구성되는, 두께 2.5 mm로 이루어지는 보강층(72d)을 형성하였다. 보강층(72d)은, 두께 2.5 mm, 축 방향 길이 60 mm의 스트레이트부 및 축 중앙 방향으로 향한 길이가 50 mm인 테이퍼부에 의해 형성되어 있다.

공정(IV-2): 공정(III-2)에서 복합체를 권취한 맨드릴을 오븐에 의해 300℃에서 30분간 가열하여, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 중합시켰다.

또한, 공정(IV-2)을 거친 맨드릴을 오븐으로부터 인출하고, 공냉함으로써, 섬유 강화 복합 재료제의 원통체(7

2)를 얻었다. 또한, 원통체(72)의 양 단부에 금속제 이음매(73)을 압입 접합하여, 프로펠러 샤프트(71)로 만들었다.

[0703] 얻어진 섬유 강화 복합 재료제의 원통체(72)로부터 맨드릴을 제외한 중량과, 사용한 강화 섬유 기재(A')의 중량으로부터, 강화 섬유 기재(A')의 함유량을 계산했다.

[0704] 얻어진 섬유 강화 복합 재료로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 물리적으로 분리하여, 용점 측정, 용해 엔탈피 측정 및 점도 측정에 제공했다. 또한, 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 8에 기재했다.

[0705] (실시에 43)

[0706] 공정(IV-2)에 있어서의 오븐에 의한 가열 조건을 400℃에서 10분간으로 변경한 점 이외는, 실시예 42와 동일한 방법으로 섬유 강화 복합 재료를 제조했다. 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 실시예 42와 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 8에 기재했다.

[0707] (비교예 20)

[0708] 참고예 3에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용하고, 공정(II-2)에 있어서의 가열 용융 온도를 350℃로 변경하고, 공정(IV-2)에 있어서의 오븐에 의한 가열 조건을 400℃에서 10분간으로 변경한 점 이외는, 실시예 42와 동일한 방법으로 섬유 강화 복합 재료를 제조했다. 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 실시예 42와 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 섬유 강화 복합 재료는 실시예 42에 비해, 보이드가 많았다. 이는, 강화 섬유 기재(A')로의 함침 전에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합이 일어났기 때문인 것으로 여겨진다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 8에 기재했다.

[0709] (비교예 21)

[0710] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 대신, VICTREX "PEEK"(등록상표) 151G(비크트렉스·엠씨(주) 제조, 폴리에테르에테르케톤 수지, 용점 343℃, 400℃에 있어서의 용융 점도 150 Pa·s)를 사용하고, 공정(II-2)에 있어서의 가열 용융 온도를 400℃로 변경하고, 공정(IV-2)에 있어서의 오븐에 의한 가열 조건을 400℃에서 10분간으로 변경한 점 이외는, 실시예 42와 동일한 방법으로 섬유 강화 복합 재료를 제조했다. 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 실시예 42와 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 섬유 강화 복합 재료는 실시예 42에 비해, 보이드가 많았다. 이는, 강화 섬유 기재(A')로의 함침 전에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합이 일어났기 때문인 것으로 여겨진다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 8에 기재했다.

[0711] [표 8]

		실시에 42	실시에 43	비교예 20	비교예 21
(조성물)					
성분 (B): 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머	종류	참고예 1	참고예 1	참고예 3	고분자량 PEEK
	중량%	100	100	100	100
성분 (D): 중합 촉매	종류	CsF	CsF	CsF	-
	몰%	5	5	5	-
(섬유 강화 복합 재료의 제조 조건)					
<공정 (II-2)>					
가열 용융 온도	℃	230	230	350	400
성분 (B)의 용융 점도	Pa·s	0.034	0.034	0.15	150
<공정 (IV-2)>					
오븐의 온도	℃	300	400	400	400
가열 시간	min	30	10	10	10
(폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 특성)					
용점	℃	346	331	333	343
용해 엔탈피	J/g	51	37	31	-
환원 점도	dL/g	0.5	0.7	0.6	-
(섬유 강화 복합 재료의 특성)					
성분 (A')의 함유량	중량%	73	74	-	-
섬유 강화 복합 재료의 보이드율	-	good	good	fair	bad

[0712] 표 8의 실시예 및 비교예에 의해 이하의 사실이 밝혀졌다. 실시예 42와, 비교예 20, 및 비교예 21을 비교한 결과, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용함으로써, 섬유 강화 복합 재료의 제조에 있어서의 프로세스 온도를 낮게 억제하는 것이 가능하며, 강화 섬유 기재(A')에 대한 함침성이 우수하며, 또한 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중의 보이드가 저감 가능한 것이 밝혀졌다.

[0714] 실시예 43으로부터, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 400℃에서도 양호하게 중

합시키는 것이 가능하며, 이 방법이, 중합 속도에 있어서 우수한 방법인 것이 밝혀졌다.

[0715] <인발 성형법에 따른 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법>

[0716] (실시예 44)

[0717] 공정(I-3): 강화 섬유 기재(A')로서 "토레이카"(등록상표) T700S-24K(도레이(주) 제조, 탄소 섬유) 112개를 연속적으로 인출하였다.

[0718] 공정(II-3): 참고예 1에서 얻어진 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B), 및 중합 촉매(D)를 함침조에 공급하고, 230℃에서 가열 용해시켜 용융액으로 만들었다.

[0719] 공정(III-3): 공정(I-3)에서 인출한 강화 섬유 기재(A')를 공정(II-3)의 함침조에 공급하고, 용융액을 강화 섬유 기재(A')에 함침시키고, 또한 스퀴즈 다이에 통과시켜 여분의 용융액을 제거한 복합체를 얻었다.

[0720] 공정(IV-3): 공정(III-3)에서 얻어진 복합체를, 섬유 강화 복합 재료의 폭이 100 mm, 두께가 1.4 mm로 되도록 구멍이 뚫린 금형에 통과시키고, 이 금형 내에서 300℃, 30분간 가열하여, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 중합시켰다.

[0721] 공정(IV-3)을 거친 복합체를 150℃의 냉각 물에 접촉시킴으로써 고화시키고, 또한 벨트 컨베이어로 인출함으로써, 섬유 강화 복합 재료를 연속적으로 얻었다.

[0722] 얻어진 섬유 강화 복합 재료의 중량과, 사용한 강화 섬유 기재(A')의 중량으로부터, 강화 섬유 기재(A')의 함유량을 계산했다.

[0723] 얻어진 섬유 강화 복합 재료로부터 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 물리적으로 분리하여, 용점 측정, 용해 엔탈피 측정 및 점도 측정에 제공했다. 또한, 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 9에 기재했다.

[0724] (실시예 45)

[0725] 공정(IV-3)에 있어서의 금형에 의한 가열 조건을 400℃에서 10분간으로 변경한 점 이외는, 실시예 44와 동일한 방법으로 섬유 강화 복합 재료를 제조했다. 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 실시예 44와 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 9에 기재했다.

[0726] (비교예 22)

[0727] 참고예 3에서 조제한 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용하고, 공정(II-3)에 있어서의 가열 용융 온도를 350℃로 변경하고, 공정(IV-3)에 있어서의 금형에 의한 가열 조건을 400℃에서 10분간으로 변경한 점 이외는, 실시예 44와 동일한 방법으로 섬유 강화 복합 재료를 제조했다. 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 실시예 44와 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 섬유 강화 복합 재료는 실시예 44에 비해, 보이드가 많았다. 이는, 강화 섬유 기재(A')로의 함침 전에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합이 일어났기 때문인 것으로 여겨진다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 9에 기재했다.

[0728] (비교예 23)

[0729] 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 대신, VICTREX "PEEK"(등록상표) 151G(비크트렉스·엠씨(주) 제조, 폴리에테르에테르케톤 수지, 용점 343℃, 400℃에 있어서의 용융 점도 150 Pa·s)를 사용하고, 공정(II-3)에 있어서의 가열 용융 온도를 400℃로 변경하고, 공정(IV-3)에 있어서의 금형에 의한 가열 조건을 400℃에서 10분간으로 변경한 점 이외는, 실시예 44와 동일한 방법으로 섬유 강화 복합 재료를 제조했다. 얻어진 섬유 강화 복합 재료를 실시예 44와 마찬가지로 각종 평가에 제공했다. 여기서 얻어진 섬유 강화 복합 재료는 실시예 44에 비해, 보이드가 많았다. 이는, 강화 섬유 기재(A')로의 함침 전에 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)의 중합이 일어났기 때문인 것으로 여겨진다. 각 프로세스 조건 및 평가 결과를 표 9에 기재했다.

[표 9]

		실시에 44	실시에 45	비교예 22	비교예 23
(조성물)					
성분 (B): 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머	종류	참고예 1	참고예 1	참고예 3	고분자량 PEEK
	중량%	100	100	100	100
성분 (D): 중합 촉매	종류	CsF	CsF	CsF	-
	몰%	5	5	5	-
(섬유 강화 복합 재료의 제조 조건)					
<공정 (II-3)>					
가열 용융 온도	°C	230	230	350	400
성분 (B)의 용융 점도	Pa · s	0.034	0.034	0.15	150
<공정 (IV-3)>					
금형 표면 온도	°C	300	400	400	400
가열 시간	min	30	10	10	10
(폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')의 특성)					
융점	°C	345	329	332	343
융해 엔탈피	J/g	52	38	35	-
환원 점도	dL/g	0.5	0.7	0.6	-
(섬유 강화 복합 재료의 특성)					
성분 (A')의 함유량	중량%	76	76	-	-
섬유 강화 복합 재료의 보이드율	-	good	good	fair	bad

- [0731]
- [0732] 표 9의 실시예 및 비교예에 의해 이하의 사실이 밝혀졌다. 실시예 44와, 비교예 22, 및 비교예 23을 비교한 결과, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용함으로써, 섬유 강화 복합 재료의 제조에 있어서의 프로세스 온도를 낮게 억제하는 것이 가능하며, 강화 섬유 기재(A')에 대한 함침성이 우수하며, 또한 얻어지는 섬유 강화 복합 재료 중의 보이드가 저감 가능한 것이 밝혀졌다.
- [0733] 실시예 45로부터, 본 발명에 있어서의 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)는, 400℃에서도 양호하게 중합시키는 것이 가능하며, 이 방법이, 중합 속도에 있어서 우수한 방법인 것이 밝혀졌다.
- [0734] [산업상 이용가능성]
- [0735] 본 발명의 성형 재료의 제1 바람직한 형태는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B)를 사용하므로, 경제성, 생산성이 우수하고 성형 재료의 사용에 있어서, 역학적 특성이 우수한 성형품을 용이하게 제조할 수 있다.
- [0736] 본 발명의 성형 재료의 제2 바람직한 형태는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')을 사용하므로, 역학적 특성과 내열성이 우수한 성형품을 용이하게 제조할 수 있다.
- [0737] 본 발명의 성형 재료의 제3 바람직한 형태는, 성형 재료를 저온에서, 단시간에 가열함으로써 섬유 강화 복합 재료로 성형하는 것이 가능하므로, 경제성, 생산성, 취급성이 우수하다.
- [0738] 본 발명의 성형 재료의 제조 방법은, 강화 섬유 기재와 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 용이하게 복합화시킬 수 있으므로, 경제성, 생산성을 높일 수 있어, 성형 재료의 제조에 유용하다.
- [0739] 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은, 강화 섬유 기재와 폴리페닐렌에테르에테르케톤을 용이하게 복합화시킬 수 있으므로, 경제성, 생산성을 높일 수 있어, 섬유 강화 복합 재료의 제조에 유용하다.

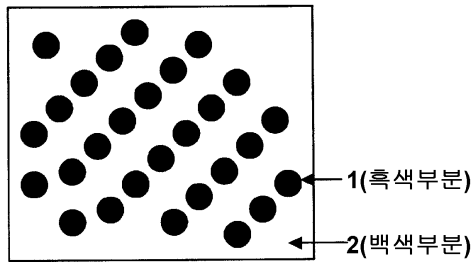
부호의 설명

- [0740] 1: 강화 섬유 다발(A)
- 2: 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는, 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B') 및 중합 촉매(D)
- 3: 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는, 강화 섬유 다발(A)과 폴리페닐렌에테르에테르케톤 올리고머(B) 또는 폴리페닐렌에테르에테르케톤(B')과 중합 촉매(D)로 이루어지는 복합체
- 4: 열가소성 수지(C)
- 5: 드레이프성을 평가하기 위한 지그
- 6: 드레이프성을 평가하기 위한 샘플
- 7: 추

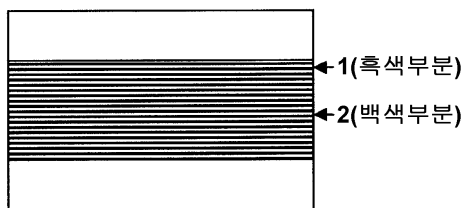
- 8: 샘플을 고정하기 위한 클램프
- 11, 31, 51: 롤 바
- 12: 함침 베스
- 13: 회전 롤러
- 14: 열풍 건조로
- 15: 더블 벨트 프레스
- 16, 34, 53: 닢 롤러
- 17, 36, 55, 62: 적외선 히터
- 18: 펌프
- 19: 챔버
- 20, 26, 41, 58: 흡기구
- 21, 42, 59: 냉각판
- 22: 기요틴 커터
- 23, 43, 60: 강화 섬유 다발
- 24, 44, 61: 성형 재료
- 32: 벨트 컨베이어
- 35, 54: 드럼 와인더
- 37: 인출 와인더
- 27, 33, 38: 핫 롤러
- 39: 권취 와인더
- 25, 40, 57: 가열 챔버
- 52: 캘린더 롤
- 56: 정량 분체 공급기
- 71: 프로펠러 샤프트
- 72: 섬유 강화 복합 재료제의 원통체
- 72a: 내층
- 72b: 주층
- 72c: 외층
- 72d: 보강층
- 73: 금속제 이음매

도면

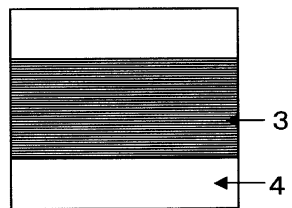
도면1



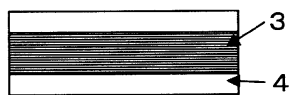
도면2



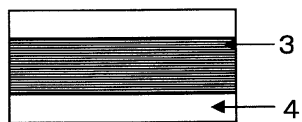
도면3



도면4



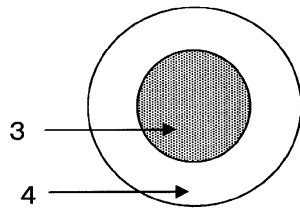
도면5



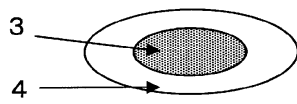
도면6



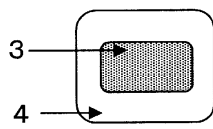
도면7



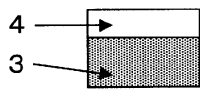
도면8



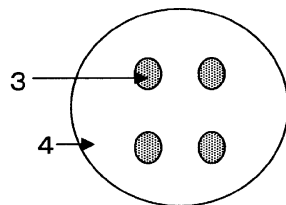
도면9



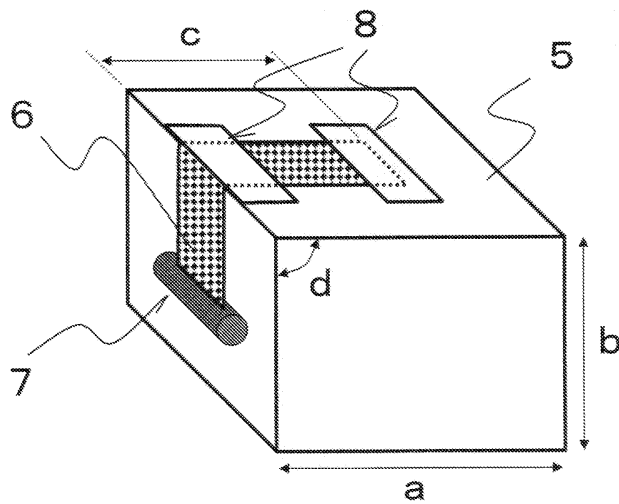
도면10



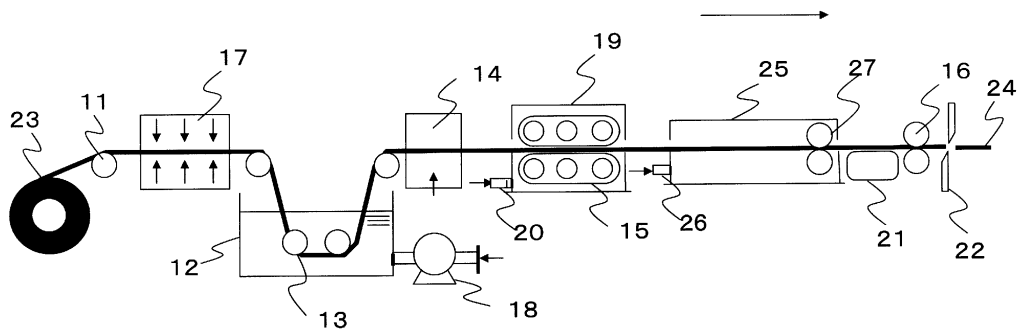
도면11



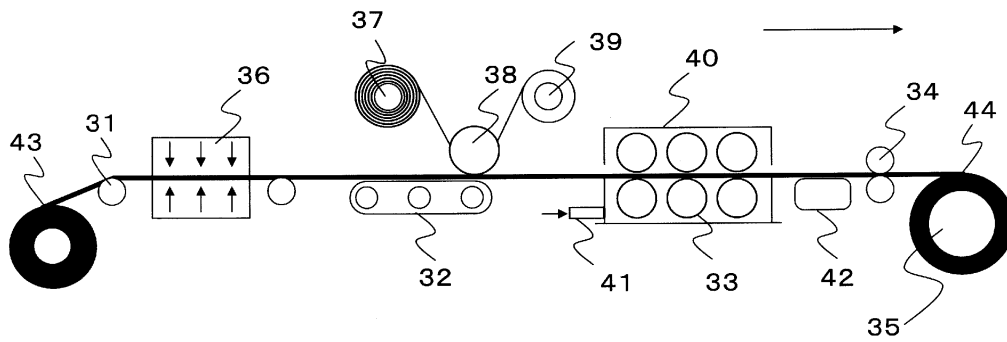
도면12



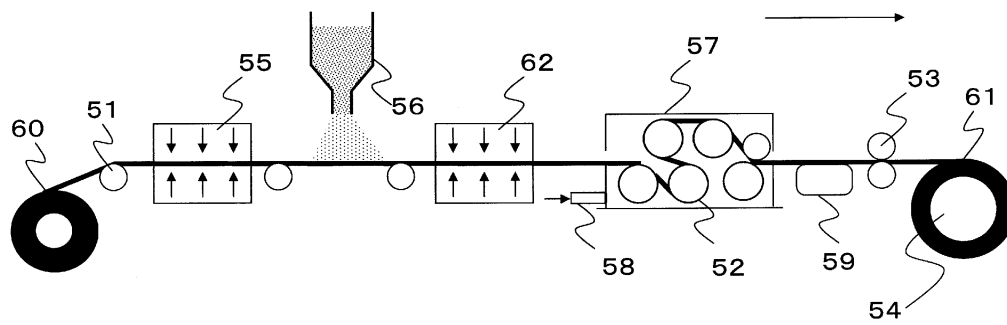
도면13



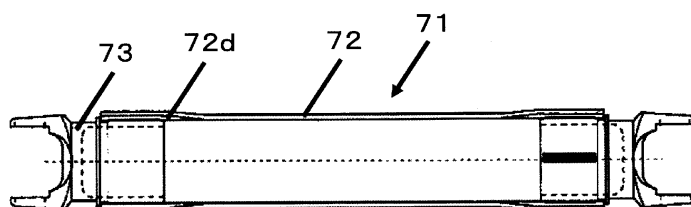
도면14



도면15



도면16



도면17

