



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0019396
 (43) 공개일자 2013년02월26일

- | | |
|---|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 71/10 (2006.01) C08L 81/04 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7027451
(22) 출원일자(국제) 2011년03월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년10월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/054132
(87) 국제공개번호 WO 2011/117153
국제공개일자 2011년09월29일
(30) 우선권주장
10157281.6 2010년03월23일
유럽특허청(EPO)(EP) | (71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
(72) 발명자
베버, 마르틴
독일 67487 마이캄머 디데스펠더 스트라세 26
마레츠코, 크리스티안
독일 67122 알트리프 루돌프-비르호브-스트라세 8
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위혜숙, 양영준 |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아릴렌 에테르와 폴리아릴렌 술폰드의 개선된 블렌드**

(57) 요약

본 발명은 하기 성분을 포함하는 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다: (A1) 중합체 사슬당 평균 0.5개 이하의 페놀계 말단기를 갖는 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르, (A2) 임의로, 중합체 사슬당 평균 1.5개 이상의 페놀계 말단기를 갖는 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르, (B) 1종 이상의 폴리아릴렌 술폰드, (C) 과분지형 폴리카르보네이트 및 과분지형 폴리에스테르로부터 선택되는 1종 이상의 과분지형 중합체, (D) 임의로, 카르복시기를 포함하는 1종 이상의 관능화 폴리아릴렌 에테르, (E) 임의로, 1종 이상의 섬유상 또는 미립자 충전제, 및 (F) 임의로, 첨가제의 첨가제 및/또는 가공 보조제. 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물의 제조 방법, 성형물, 섬유, 발포체 또는 필름의 제조를 위한 그의 용도, 및 이러한 방식으로 수득가능한 성형물, 섬유, 발포체 및 필름에 관한 것이다.

(72) 발명자

지허, 수잔네

독일 67071 루트빅샤펜 알베르트-하우아이젠-링 3

빌켈, 마르크

독일 68526 라덴부르크 알멘드백 11아

귄데르베르크, 노르베르트

독일 67346 스파이어 나흐티갈렌백 44

블롬, 튀디거

독일 67117 림부르케르호프 알베르트-아인스타인-알레 39

브루흐만, 베른트

독일 67251 프라인샤임 반호프스트라세 58

특허청구의 범위

청구항 1

하기 성분:

- (A1) 중합체 사슬당 평균 0.5개 이하의 페놀계 말단기를 갖는 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르,
 - (A2) 임의로, 중합체 사슬당 평균 1.5개 이상의 페놀계 말단기를 갖는 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르,
 - (B) 1종 이상의 폴리아릴렌 술폰이드,
 - (C) 과분지형 폴리카르보네이트 및 과분지형 폴리에스테르로부터 선택되는 1종 이상의 과분지형 중합체,
 - (D) 임의로, 카르복시 기를 포함하는 1종 이상의 관능화 폴리아릴렌 에테르,
 - (E) 임의로, 1종 이상의 섬유상 또는 미립자 충전제, 및
 - (F) 임의로, 추가의 첨가제 및/또는 가공 보조제
- 를 포함하는 열가소성 성형 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (A1) 20 내지 89.9 중량%, 성분 (A2) 0 내지 10 중량%, 성분 (B) 5 내지 65 중량%, 성분 (C) 0.1 내지 5 중량%, 성분 (D) 0 내지 15 중량%, 성분 (E) 5 내지 70 중량%, 및 성분 (F) 0 내지 40 중량%를 포함하고, 여기서, 성분 (A) 내지 (F)에 대한 중량% 값의 합계는 성분 (A) 내지 (F)의 총량을 기준으로 하여 100 중량%인 열가소성 성형 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (A1) 20 내지 83.9 중량%, 성분 (A2) 1 내지 10 중량%, 성분 (B) 5 내지 65 중량%, 성분 (C) 0.1 내지 5 중량%, 성분 (D) 0 내지 15 중량%, 성분 (E) 10 내지 70 중량%, 및 성분 (F) 0 내지 40 중량%를 포함하고, 여기서, 성분 (A) 내지 (F)에 대한 중량% 값의 합계는 성분 (A) 내지 (F)의 총량을 기준으로 하여 100 중량%인 열가소성 성형 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아릴렌 에테르 (A1)은 중합체 사슬당 평균 0.1개 이하의 페놀계 말단기를 갖고, 폴리아릴렌 에테르 (A2)는 중합체 사슬당 평균 1.8개 이상의 페놀계 말단기를 갖는 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (C)가 폴리카르보네이트 g당 1 내지 600 mg KOH의 DIN 53240에 따른 OH가를 갖는 1종 이상의 과분지형 폴리카르보네이트를 포함하는 것인 열가소성 성형 조성물.

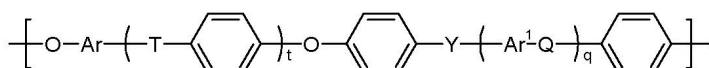
청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (C)가 A_xB_y 유형의 1종 이상의 과분지형 폴리에스테르를 포함하고, 여기서 x는 1 이상이며 y는 2 이상인 열가소성 성형 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A1) 및 임의로 (A2)의 폴리아릴렌 에테르가 서로 독립적으로 하기 화학식 I의 단위로 이루어진 것인 열가소성 성형 조성물.

<화학식 I>



상기 식에서, 기호의 정의는 하기와 같다.

t, q는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

Q, T, Y는 서로 독립적으로 각 경우에 화학 결합이거나 또는 -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- 및 -CR^aR^b-로부터 선택되는 기이고, 여기서 R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 각 경우에 수소 원자이거나 또는 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₁₂-알콕시 또는 C₆-C₁₈-아릴 기이고, 여기서 Q, T 및 Y 중 적어도 하나는 -SO₂-이고,

Ar, Ar¹은 서로 독립적으로 C₆-C₁₈-아릴렌 기이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 폴리아릴렌 에테르 (A1) 및 (A2)가 화학식 I에 따른 동일한 단위로 이루어진 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 화학식 I에서 Q, T 및 Y가 서로 독립적으로 -O- 및 -SO₂-로부터 선택되고, 여기서 Q, T 및 Y 중 적어도 하나가 -SO₂-인 열가소성 성형 조성물.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I에서 Ar 및 Ar¹이 서로 독립적으로 1,4-페닐렌, 1,3-페닐렌, 나프틸렌 및 4,4'-비페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 열가소성 성형 조성물.

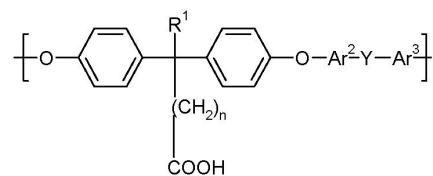
청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (D)로서, 25℃에서 N-메틸-2-피롤리돈 중 1 중량% 농도의 용액 중에서 측정시 DIN EN ISO 1628-1에 따른 고유 점도가 45 내지 65 ml/g인 카르복시 기를 포함하는 1중 이상의 관능화 폴리아릴렌 에테르를 포함하는 열가소성 성형 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 카르복시 기 함유 관능화 폴리아릴렌 에테르가 제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 단위 및 또한 하기 화학식 IV의 단위를 포함하는 것인 열가소성 성형 조성물.

<화학식 IV>



상기 식에서,

n은 0 내지 6의 정수이고,

R¹은 H, C₁ 내지 C₆-알킬 또는 -(CH₂)_n-COOH이고,

Ar² 및 Ar³은 서로 독립적으로 C₆-C₁₈-아릴렌 기이고,

Y는 화학 결합이거나 또는 -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- 및 -CR^aR^b-로부터 선택되는 기이고, 여기서 R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 각 경우에 수소 원자이거나 또는 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₁₂-알콕시 또는 C₆-C₁₈-아릴 기이다.

청구항 13

제12항에 있어서, 화학식 IV에 따른 단위의 비율이 화학식 I 및 화학식 IV에 따른 단위 전체를 기준으로 하여 0.5 내지 2 몰%, 바람직하게는 0.7 내지 1.5 몰%인 열가소성 성형 조성물.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, $n = 2$ 이고, $R^1 =$ 메틸인 열가소성 성형 조성물.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, $Ar^2 = Ar^3 = 1,4$ -페닐렌이고, $Y = -SO_2-$ 인 열가소성 성형 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B)의 폴리아릴렌 술피드가 화학식 -Ar-S-의 반복 단위 30 내지 100 중량%로 이루어지고, 여기서 -Ar-은 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기인 열가소성 성형 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B)가 폴리페닐렌 술피드, 바람직하게는 폴리(1,4-페닐렌 술피드)인 열가소성 성형 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (D)가 유리 섬유로 이루어진 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 19

혼합 장치에서 성분 (A) 내지 (F)를 혼합하는 것을 포함하는, 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 성형 조성물의 제조 방법.

청구항 20

성형물, 섬유, 발포체 또는 필름의 제조를 위한 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 성형 조성물의 용도.

청구항 21

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 성형 조성물을 포함하는 성형물, 섬유, 발포체 또는 필름.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 하기 성분:
- [0002] (A1) 중합체 사슬당 평균 0.5개 이하의 페놀계 말단기를 갖는 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르,
- [0003] (A2) 임의로, 중합체 사슬당 평균 1.5개 이상의 페놀계 말단기를 갖는 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르,
- [0004] (B) 1종 이상의 폴리아릴렌 술피드,
- [0005] (C) 과분지형 폴리카르보네이트 및 과분지형 폴리에스테르로부터 선택되는 1종 이상의 과분지형 중합체,
- [0006] (D) 임의로, 카르복시기를 포함하는 1종 이상의 관능화 폴리아릴렌 에테르,
- [0007] (E) 임의로, 1종 이상의 섬유상 또는 미립자 충전제, 및
- [0008] (F) 임의로, 추가의 첨가제 및/또는 가공 보조제

[0009] 을 포함하는 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

[0010] 또한, 본 발명은 본 발명의 열가소성 성형 조성물의 제조 방법, 성형물, 섬유, 발포체 또는 필름의 제조를 위한 그의 용도, 및 그로부터 수득되는 성형물, 섬유, 발포체 및 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0011] 폴리아릴렌 에테르는 엔지니어링 열가소성 수지이며, 이 물질의 높은 내열성과 화학물질 내성으로 인해 수요가 매우 큰 용도에 사용되고 있다. 폴리아릴렌 에테르는 무정형이므로, 공격적인 용매에 대해서는 내성이 부적합한 경우가 많다. 또한, 폴리아릴렌 에테르는 높은 용융 점도를 가지며, 이는 특히 사출 성형에 의해서 대형 성형물을 제공하기 위한 가공에는 불리하다. 이와 같이 높은 용융 점도는 충전제 하중량 또는 섬유 하중량이 높은 성형 조성물을 제조하는데 특히 불리하다.

[0012] 내열성 폴리아릴렌 에테르와 폴리아릴렌 술피드의 혼합물은 자체로서 공지된 것이며, 그 각각의 성분과 비교하여 예를 들면 개선된 기계적 특성 및 더 높은 화학물질 내성을 갖는다.

[0013] EP-A 673 973은 0.03 중량% 이상의 OH 말단기를 갖는 폴리아릴렌 에테르, 0.03 중량% 미만의 OH 말단기를 갖는 폴리아릴렌 에테르, 및 폴리페닐렌 술피드를 포함하는, 유리 섬유가 충전된 중합체 혼합물을 개시하고 있다. EP-A 673 973의 열가소성 성형 조성물의 기계적 특성이 모든 용도에 대하여 적절한 것은 아니며, 특히 과단 인장 변형율, 최종 인장 강도, 및 내충격성, 그리고 탄성 모듈러스 면에서 그러하다. 특히 유동성이 불충분하다.

[0014] EP-A 855 428은 카르복시 기 함유 관능화 폴리아릴렌 에테르를 포함하는 고무-함유 폴리아릴렌 에테르를 개시하고 있다. EP-A 855 428의 열가소성 성형 조성물의 기계적 특성이 모든 용도에 대해 적합한 것은 아니다. 특히, 유동성이 불충분하다.

[0015] EP-A 903 376은 폴리아릴렌 에테르, 폴리아릴렌 술피드, 및 고무를 포함하는 열가소성 성형 조성물에 관한 것이며, 이 조성물은 관능화 폴리아릴렌 에테르도 포함한다. EP-A 903 376에 사용된 관능화 폴리아릴렌 에테르는 강화된 성형 조성물에 대한 적합성 면에서 부적절한 경우가 많다. 당해 제품을 충전된, 특히 섬유-강화된 성형 조성물에 사용할 경우 부적절한 기계적 특성, 특히 부적절한 인성 및 최종 인장 강도, 그리고 부적절한 유동성이 유발되는 경우가 많다.

[0016] 종래 기술의 다른 특징은 많은 용도에 대하여 강성도가 불충분하고, 강성도(탄성 모듈러스)에 대한 비등방성이 높다는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 그러므로, 본 발명의 목적은 폴리아릴렌 에테르를 기재로 하고, 전술한 바와 같은 단점을 갖지 않거나 비교적 적은 정도로만 갖는 열가소성 성형 조성물을 제공하는데 있다. 특히, 이러한 열가소성 성형 조성물은 개선된 유동성을 가져야 한다. 동시에, 상기 열가소성 성형 조성물은 우수한 기계적 특성, 특히 높은 강성도(탄성 모듈러스), 높은 내충격성, 높은 과단 인장 변형율, 및 높은 최종 인장 강도를 가져야 한다. 또한, 강성도에 대한 비등방성의 개선이 있어야 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 전술한 바와 같은 목적이 본 발명의 열가소성 성형 조성물에 의해 달성된다. 바람직한 실시양태가 이하의 특허 청구의 범위 및 상세한 설명에 개시되어 있다. 바람직한 실시양태들의 조합도 본 발명의 범주 내에 있다.

[0019] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 하기 성분:

[0020] (A1) 중합체 사슬당 평균 0.5개 이하의 페놀계 말단기를 갖는 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르,

[0021] (A2) 임의로, 중합체 사슬당 평균 1.5개 이상의 페놀계 말단기를 갖는 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르,

[0022] (B) 1종 이상의 폴리아릴렌 술피드,

[0023] (C) 과분지형 폴리카르보네이트 및 과분지형 폴리에스테르로부터 선택되는 1종 이상의 과분지형 중합체,

[0024] (D) 임의로, 카르복시 기를 포함하는 1종 이상의 관능화 폴리아릴렌 에테르,

- [0025] (E) 임의로, 1종 이상의 섬유상 또는 미립자 충전제, 및
- [0026] (F) 임의로, 추가의 첨가제 및/또는 가공 보조제
- [0027] 을 포함한다.
- [0028] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 바람직하게는 하기 성분:
- [0029] (A1) 중합체 사슬당 평균 0.5개 이하의 페놀계 말단기를 갖는 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르,
- [0030] (A2) 임의로, 중합체 사슬당 평균 1.5개 이상의 페놀계 말단기를 갖는 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르,
- [0031] (B) 1종 이상의 폴리아릴렌 술폰드,
- [0032] (C) 과분지형 폴리카르보네이트 및 과분지형 폴리에스테르로부터 선택되는 1종 이상의 과분지형 중합체,
- [0033] (D) 임의로, 카르복시기를 포함하는 1종 이상의 관능화 폴리아릴렌 에테르,
- [0034] (E) 1종 이상의 섬유상 또는 미립자 충전제, 및
- [0035] (F) 임의로, 추가의 첨가제 및/또는 가공 보조제
- [0036] 을 포함한다.
- [0037] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 성분 (A1) 90 내지 99.9 중량% 및 성분 (C) 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 것이 바람직하며, 여기서 성분 (A) 및 (C)에 대한 중량% 값의 합계는 성분 (A) 및 (C)의 총량을 기준으로 하여 100 중량%이다.
- [0038] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 특히 바람직하게는 하기 성분:
- [0039] - 성분 (A1) 20 내지 89.9 중량%, 특히 20 내지 79.5 중량%,
- [0040] - 성분 (A2) 0 내지 10 중량%,
- [0041] - 성분 (B) 5 내지 65 중량%, 특히 5 내지 45 중량%,
- [0042] - 성분 (C) 0.1 내지 5 중량%, 특히 0.5 내지 3 중량%,
- [0043] - 성분 (D) 0 내지 15 중량%, 특히 0 내지 10 중량%,
- [0044] - 성분 (E) 5 내지 70 중량%, 특히 15 내지 70 중량%, 및
- [0045] - 성분 (F) 0 내지 40 중량%, 특히 0 내지 20 중량%
- [0046] 을 포함하며,
- [0047] 여기서 성분 (A) 내지 (F)에 대한 중량% 값의 합계는 성분 (A) 내지 (F)의 총량을 기준으로 하여 100 중량%이다.
- [0048] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 매우 특히 바람직하게는 하기 성분:
- [0049] - 성분 (A1) 20 내지 83.9 중량%, 특히 20 내지 73.5 중량%,
- [0050] - 성분 (A2) 1 내지 10 중량%,
- [0051] - 성분 (B) 5 내지 65 중량%, 특히 5 내지 45 중량%,
- [0052] - 성분 (C) 0.1 내지 5 중량%, 특히 0.5 내지 3 중량%,
- [0053] - 성분 (D) 0 내지 15 중량%, 특히 0 내지 10 중량%,
- [0054] - 성분 (E) 10 내지 70 중량%, 특히 20 내지 70 중량%, 및
- [0055] - 성분 (F) 0 내지 40 중량%, 특히 0 내지 20 중량%
- [0056] 을 포함하며,
- [0057] 여기서 성분 (A) 내지 (F)에 대한 중량% 값의 합계는 성분 (A) 내지 (F)의 총량을 기준으로 하여 100 중량%이다.

[0058] 이하에서는 각각의 성분을 더욱 상세히 설명한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 성분 A1 및 A2

[0060] 본 발명에서, 열가소성 성형 조성물은 중합체 사슬당 평균 0.5개 이하의 페놀계 말단기를 갖는 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르 (A1)를 포함하고, 한 바람직한 실시양태에서는 중합체 사슬당 평균 1.5개 이상의 페놀계 말단기를 갖는 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르 (A2)를 더 포함한다. 여기서 "평균"이라는 표현은 수치 평균을 의미한다. 성분 (A1)과 (A2)를 함께 성분 (A)로 명명한다.

[0061] 당업자에게 자명한 바와 같이, 페놀계 말단기는 반응성이며, 적어도 어느 정도는 열가소성 성형 조성물 내에 반응된 형태로 존재할 수 있다. 열가소성 성형 조성물은 배합, 즉, 유동 가능한 조건에서의 성분의 혼합을 통해 제조되는 것이 바람직하다. 따라서, "유동성 성분을 포함하는 열가소성 성형 조성물"이라는 용어는 "유동성 성분의 배합을 통해 얻을 수 있는 열가소성 성형 조성물"과 대등한 것으로 간주하는 것이 바람직하다.

[0062] 본 발명에 있어서, 페놀계 말단기는 방향족 고리에 결합된 히드록시 기이며, 임의로 탈양성자화된 형태로 존재할 수 있다. 당업자가 알고 있는 바와 같이, 페놀계 말단기는 염기에 노출된 결과로서 양성자가 해리됨으로써 페놀레이트 말단기로서 알려진 형태로 존재할 수도 있다. 그러므로, 페놀계 말단기라는 용어는 방향족 OH 기 뿐만 아니라 페놀레이트 기도 포함하는 표현이다.

[0063] 페놀계 말단기의 비율은 전위차 적정을 통해 측정되는 것이 바람직하다. 이를 위해서, 중합체를 디메틸포름아미드에 용해시키고, 톨루엔/메탄올 중의 테트라부틸암모늄 히드록시드 용액으로 적정한다. 종말점은 전위차법으로 결정한다. 할로겐 말단기의 비율은 원자 분광분석법에 의해 측정되는 것이 바람직하다.

[0064] 당업자는 공지의 방법을 사용하여, 엄밀하게 선형인 중합체 사슬이라는 가정 하에, 중합체의 총 중량을 기준으로 한 페놀계 말단기의 중량 비율(m^{OH}) 및 수평균 분자량(M_n^p)에서 출발하여 식 $n^{OH} = m^{OH} (\text{중량\% 단위}) / 100 * M_n^p (\text{g/몰 단위}) * 1/17$ 을 사용해서 중합체 사슬당 페놀계 말단기의 평균 수(n^{OH})를 결정할 수 있다.

[0065] 다른 방법으로서, 중합체 사슬당 페놀계 말단기의 평균 수(n^{OH})는, Cl 말단기의 중량 비율(m^{Cl})을 동시에 알 경우에는, 존재하는 말단기가 전적으로 OH 기 및 Cl 기라는 가정 및 엄밀하게 선형인 중합체 사슬이라는 가정 하에, 하기와 같이 계산할 수 있다: $n^{OH} = 2 / (1 + (17/35.45 * m^{Cl} / m^{OH}))$. 당업자는 Cl 이외의 말단기가 존재할 경우 계산법을 조정하는 방법을 잘 알고 있다.

[0066] 어떤 식으로도 제한하려는 의도는 아니지만, 성분 (A2)에 고함량의 반응성 페놀계 말단기가 존재하면 성분 (A2)가 성분 (A) 내지 (E)에 대한 상용화제로서 작용하게 되는 것으로 생각된다. 또한, 고함량의 불활성 말단기를 갖는 성분 (A1)은 본 발명의 열가소성 성형 조성물의 특성 양상을 일층 개선하게 되며, 그 결과 한편으로는 페놀계 말단기를 갖는 폴리아릴렌 에테르의 존재 및 다른 한편으로는 불활성 말단기를 갖는 폴리아릴렌 에테르의 존재가 성분 (C) 및 (D)와 함께 상승 효과를 갖는다.

[0067] 말단기들을 동시에 제어하여 폴리아릴렌 에테르를 제조하는 방법이 당업자에게 알려져 있으며, 이하에 더욱 상세히 설명되어 있다. 공지의 폴리아릴렌 에테르는 일반적으로 할로겐 말단기, 특히 -F 또는 -Cl, 또는 페놀계 OH 말단기 또는 페놀레이트 말단기를 가지며, 여기서 후자의 말단기는 그 자체 그대로 또는 반응된 형태로, 특히 -OCH₃ 말단기의 형태로 존재할 수 있다.

[0068] 폴리아릴렌 에테르 (A1)은 성분 (A1)의 중량을 기준으로 하여 페놀계 말단기를 0.01 중량% 이하, 특히 0.005 중량% 이하로 갖는 것이 바람직하다. 폴리아릴렌 에테르 (A2)는 성분 (A2)의 중량을 기준으로 하여, 각 경우에 OH의 중량의 형태로 계산해서, 페놀계 말단기를 0.15 중량% 이상, 특히 0.18 중량% 이상, 특히 0.2 중량% 이상으로 갖는 것이 바람직하다.

[0069] 각 경우에, 각 성분 (A1) 및 (A2) 내의 페놀계 말단기의 함량에 대한 상한치는 분자당 이용가능한 말단기의 수 (선형 폴리아릴렌 에테르의 경우에는 2) 및 수평균 사슬 길이의 함수이다. 당업자라면 상응하는 계산법을 잘 알 것이다.

[0070] 중합체 사슬당 성분 (A1)의 페놀계 말단기의 평균 수는 0 내지 0.2, 특히 0 내지 0.1, 특히 0 내지 0.05, 매우

특히 0 내지 0.02, 특히 0.01 이하인 것이 바람직하다.

[0071] 본 발명의 열가소성 성형 조성물이 폴리아릴렌 에테르 (A2)를 포함할 경우에, 성분 A1 대 성분 A2의 중량비는 50:1 내지 2:1, 특히 25:1 내지 5:1인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 20:1 내지 10:1이다.

[0072] 중합체 사슬당 성분 (A2)의 페놀계 말단기의 평균 수는 1.6 내지 2, 특히 1.7 내지 2, 특히 1.8 내지 2, 매우 특히 1.9 내지 2인 것이 바람직하다.

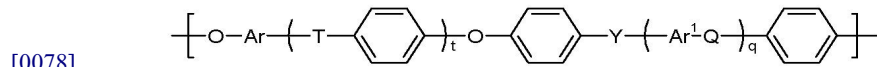
[0073] 본 발명에 의한 폴리아릴렌 에테르 (A1) 및 (A2)는, 말단기를 제외하고는, 그들이 완전한 상호 혼화성을 보유하는 한, 동일한 것이거나 상이한 단위로 이루어질 수 있고/있거나, 상이한 분자량을 가질 수 있다.

[0074] 본 발명의 열가소성 성형 조성물이 폴리아릴렌 에테르 (A2)를 포함할 경우, 구성 요소 (A1) 및 (A2)가 구조상 실질적으로 유사하고, 특히 동일한 단위로 이루어지며, 유사한 분자량을 갖고, 특히 성분 중 하나의 수평균 분자량이 다른 한 성분의 분자량보다 최대 30% 더 큰 것이 바람직하다.

[0075] 폴리아릴렌 에테르는 당업자에게 잘 알려진 부류의 중합체이다. 이론적으로, 당업계의 업자들에게 알려지고/알려지거나 공지의 방법에 의해 제조될 수 있는 임의의 폴리아릴렌 에테르를 성분 (A1) 및 임의로 (A2)의 구성요소로서 사용할 수 있다. 상응하는 방법들이 이하에 설명되어 있다.

[0076] 바람직한 폴리아릴렌 에테르 (A1) 및 (A2)는 서로 독립적으로 하기 화학식 I의 단위로부터 선택되는 것이다.

[0077] <화학식 I>



[0079] 상기 식에서, 기호 t, q, Q, T, Y, Ar 및 Ar¹의 정의는 하기와 같다.

[0080] t, q는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

[0081] Q, T, Y는 서로 독립적으로 각 경우에 화학 결합이거나 또는 -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- 및 -CR^aR^b-로부터 선택되는 기이고, 여기서 R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 각 경우에 수소 원자이거나 또는 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₁₂-알콕시 또는 C₆-C₁₈-아릴 기이며, 여기서 Q, T 및 Y 중 적어도 하나는 -SO₂-이고,

[0082] Ar, Ar¹은 서로 독립적으로 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기이다.

[0083] 전술한 바와 같은 전제 조건 내에서, Q, T 또는 Y가 화학 결합일 경우에, 이것은 좌측상의 인접한 기와 우측상의 인접한 기가 서로 화학 결합을 통해 직접 연결된 상태로 존재함을 의미한다.

[0084] 그러나, 화학식 I에서 Q, T 및 Y는 서로 독립적으로 -O- 및 -SO₂-로부터 선택되는 것이 바람직하고, 단, Q, T 및 Y로 이루어진 군 중 적어도 하나가 -SO₂-라는 것을 조건으로 한다.

[0085] Q, T 또는 Y가 -CR^aR^b-일 경우에, R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 각 경우에 수소 원자이거나 또는 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₁₂-알콕시 또는 C₆-C₁₈-아릴 기이다.

[0086] 바람직한 C₁-C₁₂-알킬 기는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 및 분지형, 포화 알킬 기를 포함한다. 특히 다음과 같은 모이어티(moiety)들을 들 수 있다: C₁-C₆-알킬 모이어티, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 2- 또는 3-메틸펜틸, 및 장쇄 모이어티, 예컨대 비분지형 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 라우릴, 및 그의 단일 분지형 또는 다분지형 유사체.

[0087] 사용 가능한 상기 C₁-C₁₂-알콕시 기에 사용될 수 있는 알킬 모이어티는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는, 앞서 정의된 알킬 기들이다. 특히 바람직하게 사용될 수 있는 시클로알킬 모이어티는 C₃-C₁₂-시클로알킬 모이어티, 예컨대 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로프로필메틸, 시클로프로필에틸, 시클로프로필프로필, 시클로부틸메틸, 시클로부틸에틸, 시클로펜틸에틸, 시클로펜틸프로필, 시클로펜틸부틸, 시클로펜틸펜틸, 시클로펜틸헥실, 시클로헥실메틸, 시클로헥실디메틸 및 시클로헥실트리메틸을 포

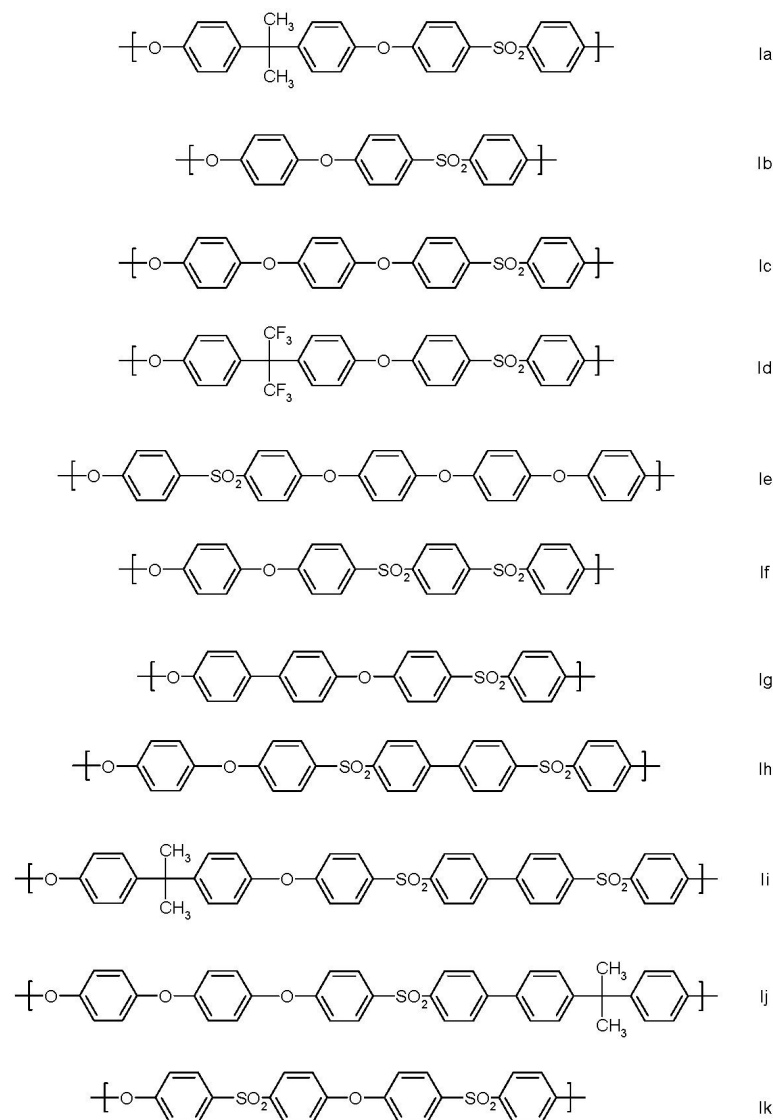
함한다.

[0088] Ar 및 Ar¹은 서로 독립적으로 C₆-C₁₈-아릴렌 기이다. 이하에서 후기 단계에 설명하는 출발 물질을 기준으로 하여, Ar은 친전자성 공격에 매우 민감한 전자농후 방향족 물질로부터 유도되는 것이 바람직하며, 이러한 물질은 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시나프탈렌, 특히 2,7-디히드록시나프탈렌, 및 4,4'-비스페놀로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. Ar¹은 비치환된 C₆- 또는 C₁₂-아릴렌 기인 것이 바람직하다.

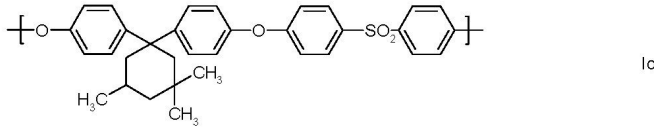
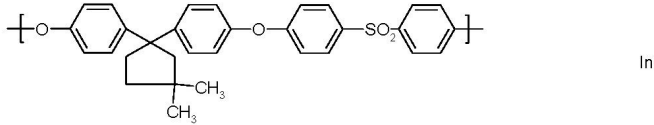
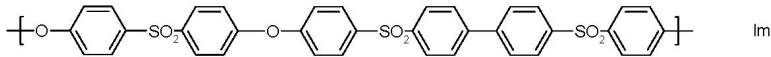
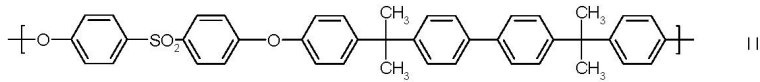
[0089] 사용될 수 있는 구체적인 C₆-C₁₈-아릴렌 기 Ar 및 Ar¹은 페닐렌 기, 예컨대 1,2-, 1,3- 및 1,4-페닐렌, 나프틸렌 기, 예컨대 1,6-, 1,7-, 2,6- 및 2,7-나프틸렌, 및 안트라센, 페난트렌 및 나프타센으로부터 유도되는 아릴렌 기이다.

[0090] 화학식 I에 의한 바람직한 실시양태에서, Ar 및 Ar¹은 서로 독립적으로 1,4-페닐렌, 1,3-페닐렌, 나프틸렌, 특히 2,7-디히드록시나프탈렌 및 4,4'-비스페닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0091] 바람직한 폴리아릴렌 에테르 (A1) 및 (A2)는 하기 반복 단위 Ia 내지 Io 중 적어도 하나를 포함하는 것이다.



[0092]



[0093]

[0094]

바람직한 단위 Ia 내지 Io 이외에도, 다른 바람직한 단위는 히드로퀴논으로부터 유도된 하나 이상의 1,4-페닐렌 단위가 레조르시놀로부터 유도된 1,3-페닐렌 단위에 의해서, 또는 디히드록시나프탈렌으로부터 유도된 나프틸렌 단위에 의해서 치환된 것이다.

[0095]

화학식 I의 특히 바람직한 단위는 단위 Ia, Ig 및 Ik이다. 또한, 성분 (A1) 및 임의로 (A2)의 폴리아릴렌 에테르가 본질적으로 화학식 I의 한 유형의 단위로, 특히 Ia, Ig 및 Ik로부터 선택되는 한 단위로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.

[0096]

특히 바람직한 한 실시양태에서, Ar = 1,4-페닐렌이고, t = 1이며, q = 0이고, T는 화학 결합이며, Y = SO₂이다. 상기 반복 단위로 이루어지는 특히 바람직한 폴리아릴렌 에테르 술폰 (A1) 및 (A2)는 각각 폴리페닐렌 술폰 (PPSU)으로 명명된다.

[0097]

특히 바람직한 다른 실시양태에서, Ar = 1,4-페닐렌이고, t = 1이며, q = 0이고, T = C(CH₃)₂이며, Y = SO₂이다. 상기 반복 단위로 이루어지는 특히 바람직한 폴리아릴렌 에테르 술폰 (A1) 및 (A2)는 각각 폴리술폰 (PSU)으로 명명된다.

[0098]

특히 바람직한 또 다른 실시양태에서, Ar = 1,4-페닐렌이고, t = 1이며, q = 0이고, T = Y = SO₂이다. 상기 반복 단위로 이루어지는 특히 바람직한 폴리아릴렌 에테르 술폰 (A1) 및 (A2)는 각각 폴리에테르 술폰 (PESU)으로 명명된다. 이러한 실시양태가 매우 특히 바람직하다.

[0099]

본 발명에 있어서, PPSU, PESU 및 PSU와 같은 약어는 DIN EN ISO 1043-1:2001에 따른 것이다.

[0100]

바람직한 폴리아릴렌 에테르 (A1) 및 임의로 (A2)의 평균 몰 질량 M_n (수평균)은 일반적으로 5000 내지 60,000 g/몰 범위이고, 상대 점도는 0.20 내지 0.95 dl/g이다. 폴리아릴렌 에테르의 상대 점도는 DIN EN ISO 1628-1에 따라 25°C에서 1 중량% 농도의 N-메틸피롤리돈 용액 중에서 측정한다.

[0101]

본 발명의 폴리아릴렌 에테르 (A1) 및 임의로 (A2)의 중량 평균 몰 질량 M_w는 용매인 디메틸아세트아미드 중에서 좁은 분포의 폴리메틸 메타크릴레이트를 표준물질로 하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정하였을 때 10,000 내지 150,000 g/몰, 특히 15,000 내지 120,000 g/몰, 특히 바람직하게는 18,000 내지 100,000 g/몰인 것이 바람직하다.

[0102]

전술한 폴리아릴렌 에테르를 생성하는 제조 방법은 그 자체로서 당업자에게 잘 알려져 있으며, 예를 들면 문헌 [Herman F. Mark, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", third edition, volume 4, 2003, "Polysulfones" chapter, pages 2 to 8], 및 [Hans R. Kricheldorf, "Aromatic Polyethers" in: Handbook of Polymer Synthesis, second edition, 2005, pages 427 to 443]에 설명되어 있다.

[0103]

비양성자성 극성 용매 중에서 무수 알칼리 금속 탄산염, 특히 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘 또는 그의 혼합물, 매우 특히 바람직하게는 탄산칼륨의 존재하의, 2개의 할로젠 치환기를 갖는 1종 이상의 방향족 화합물과 전술한 할로젠 치환기에 대하여 반응성인 2개의 관능기를 갖는 1종 이상의 방향족 화합물 사이의 반응이 특히 바람직하다. 특히 적당한 한 가지 조합은 용매인 N-메틸피롤리돈과 염기인 탄산칼륨이다.

- [0104] 폴리아릴렌 에테르 (A1)은 할로겐 말단기, 특히 염소 말단기, 또는 에테르화된 말단기, 특히 알킬 에테르 말단기를 갖는 것이 바람직하며, 이는 OH 또는 페놀레이트 말단기와 적당한 에테르화제의 반응을 통해서 수득가능하다.
- [0105] 적당한 에테르화제의 예로서는, 일관능성 알킬 또는 아릴 할라이드, 예컨대 C₁-C₆-알킬 클로라이드, C₁-C₆-알킬 브로마이드 또는 C₁-C₆-알킬 아이오다이드, 바람직하게는 메틸 클로라이드, 또는 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 또는 벤질 아이오다이드, 또는 그의 혼합물을 들 수 있다. 성분 (A1)의 폴리아릴렌 에테르에 사용하기 위해 바람직한 말단기는 할로겐, 특히 염소, 알콕시, 특히 메톡시, 아릴옥시, 특히 페녹시, 또는 벤질옥시이다.
- [0106] 폴리아릴렌 에테르 (A2)의 제조법은 아래와 같다. 성분 (A2)의 폴리아릴렌 에테르를 제조하는 바람직한 방법은 이하에 설명되어 있으며, 하기 단계들을 a-b-c의 순서로 포함한다.
- [0107] (a) 용매 (S)의 존재 하에 1종 이상의 폴리아릴렌 에테르 (A2^{*})를 제공하는 단계(여기서 상기 폴리아릴렌 에테르의 페놀계 말단기의 함량은 소정의 성분 (A2)에 대해 적절하고, 그의 페놀계 말단기는 페놀레이트 말단기의 형태로 존재하며, 상기 폴리아릴렌 에테르는 상기 화학식 I의 단위로 이루어지는 것이 바람직함),
- [0108] (b) 1종 이상의 산, 바람직하게는 1종 이상의 다염기성 카르복실산을 첨가하는 단계, 및
- [0109] (c) 성분 (A2)의 폴리아릴렌 에테르를 고체 형태로 수득하는 단계.
- [0110] 여기서 폴리아릴렌 에테르 (A2^{*})는 용매 (S) 중의 용액 형태로 제공되는 것이 바람직하다.
- [0111] 이론적으로, 폴리아릴렌 에테르 (A2^{*})를 제공하는 여러 가지 방식이 개시되어 있다. 예를 들면, 적절한 폴리아릴렌 에테르 (A2^{*})를 직접 적당한 용매와 접촉시키고, 본 발명의 방법에 직접, 즉, 추가의 반응 없이 사용할 수 있다. 다른 예로서, 폴리아릴렌 에테르의 예비중합체를 사용하고 용매의 존재 하에 반응시키며, 반응시에 상기 폴리아릴렌 에테르 (A2^{*})가 용매의 존재 하에 생성된다.
- [0112] 그러나, 폴리아릴렌 에테르(들)(A2^{*})는 단계 (a)에서 용매 (S) 및 염기 (B)의 존재 하에 구조식 X-Ar-Y의 1종 이상의 출발 화합물 (s1)과 구조식 HO-Ar¹-OH의 1종 이상의 출발 화합물 (s2)의 반응을 통해서 제공되는 것이 바람직하며, 여기서
- [0113] - Y는 할로겐 원자이고,
- [0114] - X는 할로겐 원자 및 OH로부터 선택되며,
- [0115] - Ar 및 Ar¹은 서로 독립적으로 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기이다.
- [0116] 여기서 (s1)과 (s2)의 비율은 목적하는 함량의 페놀계 말단기를 생성하도록 선택된다. 적당한 출발 화합물들이 당업자에게 알려져 있거나, 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0117] 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시나프탈렌, 특히 2,7-디히드록시나프탈렌, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰, 비스페놀 A, 및 4,4'-디히드록시비페닐이 출발 화합물 (s2)로서 특히 바람직하다.
- [0118] 그러나, 삼관능성 화합물을 사용할 수도 있다. 이 경우에, 분지형 구조가 생성된다. 삼관능성 출발 화합물 (s2)를 사용할 경우, 1,1,1-트리스(4-히드록시페닐)에탄이 바람직하다.
- [0119] 사용하고자 하는 정량적인 비율은 원칙적으로 이론적인 양의 염화수소가 분해되면서 진행되는 중축합 반응의 화학양론에 좌우되며, 당업자라면 이를 공지의 방식으로 조정할 수 있을 것이다. 그러나, 페놀계 OH 말단기의 수를 증가시키기 위해서는 과량의 (s2)가 바람직하다.
- [0120] 이러한 실시양태에서, (s2)/(s1) 몰비는 1.005 내지 1.2, 특히 1.01 내지 1.15인 것이 바람직하고, 매우 특히 바람직하게는 1.02 내지 1.1이다.
- [0121] 다른 예로서, X = 할로겐이고 Y = OH인 출발 화합물 (s1)을 사용할 수도 있다. 이 경우에, 출발 화합물 (s2)의 첨가를 통해서 과량의 히드록시 기가 얻어진다. 이 경우에 할로겐에 대하여 사용되는 페놀계 말단기의 비율은 1.01 내지 1.2, 특히 1.03 내지 1.15인 것이 바람직하고, 1.05 내지 1.1인 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0122] 적절하게 높은 분자량을 제공하기 위해서 중축합 반응에서 전환율은 0.9 이상인 것이 바람직하다. 예비중합체

를 폴리아릴렌 에테르의 전구체로서 사용할 경우에, 중합도는 실제 단량체들의 수를 기준으로 한다.

- [0123] 바람직한 용매 (S)는 비양성자성 극성 용매이다. 또한, 적당한 용매의 비점은 80 내지 320°C 범위, 특히 100 내지 280°C 범위, 바람직하게는 150 내지 250°C 범위이다. 적당한 비양성자성 극성 용매의 예로서는 고비점 에테르, 에스테르, 케톤, 비대칭 할로겐화 탄화수소, 아니솔, 디메틸포름아미드, 디메틸 술폰, 술폰산, N-에틸-2-피롤리돈 및 N-메틸-2-피롤리돈을 들 수 있다.
- [0124] 출발 화합물 (s1)과 (s2)의 반응은 전술한 비양성자성 극성 용매 (S)에서, 특히 N-메틸-2-피롤리돈 중에서 일어나는 것이 바람직하다.
- [0125] 출발 화합물 (s1)의 할로겐 치환기에 대한 반응성을 증가시키기 위해서 페놀계 OH 기의 반응을 염기 (B)의 존재 하에 수행하는 것이 바람직하다는 사실 자체가 당업자에게 알려져 있다.
- [0126] 상기 염기 (B)는 무수 염기인 것이 바람직하다. 특히 적당한 염기는 무수 알칼리 금속 탄산염, 바람직하게는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘 또는 그의 혼합물이고, 여기서 탄산칼륨이 매우 특히 바람직하다.
- [0127] 특히 바람직한 조합은 용매 (S)인 N-메틸-2-피롤리돈과 염기 (B)인 탄산칼륨이다.
- [0128] 적당한 출발 화합물 (s1)과 (s2)의 반응은 80 내지 250°C, 바람직하게는 100 내지 220°C의 온도에서 수행하며, 여기서 용매의 비점은 온도에 대한 상한치를 제공한다. 반응은 2 내지 12 시간의 기간 내에, 특히 3 내지 8 시간의 기간 내에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0129] 단계 (a) 이후에 단계 (b)를 수행하기에 앞서, 중합체 용액을 여과하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 이에 의하면 중축합 반응 중에 형성된 염이 제거되고 형성될 수 있는 임의의 겔도 제거된다.
- [0130] 또한, 단계 (a)를 위해서 폴리아릴렌 에테르 (A2*)와 용매 (S)의 혼합물의 총 중량을 기준으로 한 폴리아릴렌 에테르 (A2*)의 양을 10 내지 70 중량%로, 바람직하게는 15 내지 50 중량%로 조정하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0131] 단계 (b)를 위해서, 1종 이상의 산을 첨가하며, 바람직하게는 1종 이상의 다염기성 카르복실산을 단계 (a)로부터 얻은 폴리아릴렌 에테르 (A2*)에, 바람직하게는 용매 (S) 중의 폴리아릴렌 에테르 (A2*)의 용액에 첨가한다.
- [0132] "다염기성"은 2 이상의 염기도를 의미한다. 염기도는 분자 하나당 COOH 기의 수(임의로 평균)이다. 다염기성은 2 이상의 염기도를 의미한다. 본 발명에 있어서, 바람직한 카르복실산은 2염기성 및 3염기성 카르복실산이다.
- [0133] 다염기성 카르복실산을 다양한 방식으로, 특히 고체 또는 액체 형태로, 또는 용액의 형태로, 바람직하게는 용매 (S)와 혼화성인 용매 중의 용액 형태로 첨가할 수 있다.
- [0134] 다염기성 카르복실산의 수평균 몰 질량은 1500 g/몰 이하, 특히 1200 g/몰 이하인 것이 바람직하다. 이와 동시에, 다염기성 카르복실산의 수평균 몰 질량은 90 g/몰 이상인 것이 바람직하다.
- [0135] 특히 적당한 다염기성 카르복실산은 하기 화학식 II로 표시되는 카르복실산이다.
- [0136] <화학식 II>
- [0137] HOOC-R-COOH
- [0138] 상기 식에서, R은 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖고 임의로 추가의 관능기, 바람직하게는 OH 및 COOH로부터 선택되는 관능기를 포함하는 탄화수소 모이어티이다.
- [0139] 바람직한 다염기성 카르복실산은 C₄-C₁₀ 디카르복실산, 특히 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 및 트리카르복실산, 특히 시트르산이다. 특히 바람직한 다염기성 카르복실산은 숙신산 및 시트르산이다.
- [0140] 페놀레이트 말단기의 페놀계 말단기로의 적절한 전환율을 제공하기 위해서, 페놀레이트 말단기의 양에 대하여 사용되는 다염기성 카르복실산(들)의 양을 조정하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0141] 단계 (b)를 위해서, 페놀계 말단기의 몰량을 기준으로 하여 카르복시 기의 양이 25 내지 200 몰%, 바람직하게는 50 내지 150 몰%, 특히 바람직하게는 75 내지 125 몰%가 되도록 다염기성 카르복실산을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0142] 첨가되는 산의 양이 너무 작을 경우, 중합체 용액의 침전 성질이 부적절한 반면, 현저하게 과량으로 첨가할 경우에는 후처리하는 동안에 생성물의 탈색을 일으킬 수 있다.

[0143] 단계 (c)를 위해서, 폴리아릴렌 에테르 (A2)를 고체 형태로 수득한다. 이론적으로, 다양한 방법들을 사용해서 물질을 고체 형태로 수득할 수 있다. 그러나, 중합체 조성물을 침전에 의해 수득하는 것이 바람직하다.

[0144] 바람직한 침전 방법은 특히 용매 (S)와 빈용매(poor solvent)(S')의 혼합을 통해 수행할 수 있다. 빈용매는 중합체 조성물이 불용성인 용매이다. 이러한 빈용매는 비용매(non-solvent)와 용매의 혼합물인 것이 바람직하다. 바람직한 비용매는 물이다. 바람직한 용매와 비용매의 혼합물 (S')는 용매 (S), 특히 N-메틸-4-피롤리돈과 물의 혼합물인 것이 바람직하다. 단계 (b)로부터 얻은 중합체 용액을 빈용매 (S')에 첨가하면, 중합체 조성물이 침전된다. 여기서 과량의 빈용매를 사용하는 것이 바람직하다. 단계 (a)로부터 얻은 중합체 용액을 미세 분산된 형태, 특히 액체입자 형태로 첨가하는 것이 특히 바람직하다.

[0145] 사용된 빈용매 (S')가 용매 (S), 특히 N-메틸-2-피롤리돈과 비용매, 특히 물의 혼합물을 포함할 경우에, 바람직한 용매:비용매의 혼합 비율은 1:2 내지 1:100, 특히 1:3 내지 1:50이다.

[0146] 용매 (S)인 N-메틸-2-피롤리돈과 함께 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)과 물의 혼합물이 빈용매 (S')로서 바람직하다. 특히 1:3 내지 1:50, 특히 1:30 비율의 NMP/물 혼합물이 빈용매 (S')로서 바람직하다.

[0147] 침전 방법은, 용매 (S) 중의 중합체 조성물의 함량이 중합체 조성물과 용매 (S)의 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 내지 35 중량%일 때 특히 효율적이다.

[0148] 성분 (A2)의 칼륨 함량은 600 ppm 이하인 것이 바람직하다. 칼륨 함량은 원자 분광분석법에 의해 측정된다.

[0149] **성분 B**

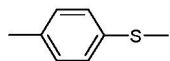
[0150] 본 발명의 성형 조성물은, 성분 (B)로서, 1종 이상의 폴리아릴렌 술피드를 포함한다. 이론적으로, 임의의 폴리아릴렌 술피드를 성분 (B)로서 사용할 수 있다.

[0151] 본 발명의 열가소성 성형 조성물에 존재하는 성분 (B)의 양은, 각각 성분 (A) 내지 (F)의 총량을 기준으로 하여, 5 내지 65 중량%인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 5 내지 45 중량%, 특히 5 내지 30 중량%, 매우 특히 바람직하게는 10 내지 20 중량%이다.

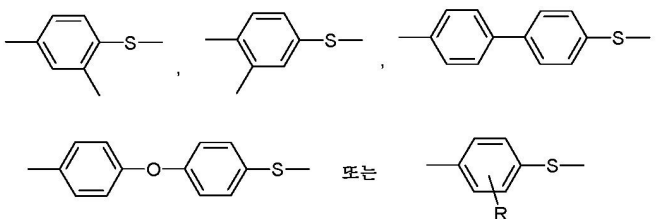
[0152] 성분 (B)의 폴리아릴렌 술피드는 화학식 -Ar-S-로 표시되는 반복 단위 30 내지 100 중량%로 이루어지는 것이 바람직하고, 여기서 -Ar-은 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기이다.

[0153] 모든 반복 단위의 총량을 기준으로 하여 하기 화학식 III의 반복 단위를 30 중량% 이상, 특히 70 중량% 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0154] <화학식 III>



[0156] 특히 적당한 다른 반복 단위는 하기와 같다.



[0157] 상기 식에서, R은 C₁-C₁₀-알킬, 바람직하게는 메틸이다. 폴리아릴렌 술피드는 단독중합체, 랜덤 공중합체, 또는 블록 공중합체일 수 있으며, 여기서는 단독중합체(동일한 반복 단위)가 바람직하다. 매우 특히 바람직한 폴리아릴렌 술피드는 화학식 III의 반복 단위 100 중량%로 이루어진다. 그러므로, 성분 (B)는 폴리페닐렌 술피드, 특히 폴리(1,4-페닐렌 술피드)인 것이 바람직하다.

[0159] 본 발명에 의한 폴리아릴렌 술피드에 사용될 수 있는 말단기는 특히 할로젠, 티올, 또는 히드록시, 바람직하게

는 할로젠이다.

- [0160] 성분 (B)의 폴리아릴렌 술피드는 분지형 또는 비분지형 화합물일 수 있다. 성분 (B)의 폴리아릴렌 술피드는 선형, 즉, 분지형이 아닌 것인 바람직하다.
- [0161] 성분 (B)의 폴리아릴렌 술피드의 중량 평균 몰 질량은 5000 내지 100,000 g/몰인 것이 바람직하다.
- [0162] 이러한 유형의 폴리아릴렌 술피드는 그 자체로서 공지된 것이거나, 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 적절한 제조 방법이 예컨대 문헌 [Hans R. Kricheldorf, "Aromatic Polyethers" in: Handbook of Polymer Synthesis, second edition, 2005, pages 486-492]에 개시되어 있다.
- [0163] 특히, 상기 폴리아릴렌 술피드는 US 2,513,188에 개시된 바와 같이 할로방향족과 황 또는 금속 술피드와의 반응을 통해 제조될 수 있다. 또한, 할로젠-치환된 티오페놀의 금속 염을 가열할 수도 있다(GB-B 962 941 참조). 폴리아릴렌 술피드의 바람직한 합성법 중에는, 예컨대 US 3,354,129에 개시된 바와 같이 알칼리 금속 술피드와 할로방향족을 용액 중에서 반응시키는 방법이 있다. US 3,699,087 및 US 4,645,826은 추가의 방법들을 개시하고 있다.
- [0164] **성분 C**
- [0165] 본 발명에 있어서, 열가소성 성형 조성물은, 성분 (C)로서 과분지형 폴리카르보네이트 및 과분지형 폴리에스테르로부터 선택되는 1종 이상의 과분지형 중합체를 포함한다.
- [0166] 본 발명의 성형 조성물은 성분 (A) 내지 (F)의 총량을 기준으로 하여 성분 (C)를 0.1 내지 10 중량%, 특히 0.1 내지 5 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 3 중량%로 포함한다.
- [0167] 본 발명에 있어서, 용어 "과분지형"의 의미는 관련된 중합체의 분지화도 DB가 $DB(\%) = 100 \times (T+Z)/(T+Z+L)$ (여기서 T는 말단 결합된 단량체 단위의 평균 수이고, Z는 분지형성 시스템을 형성하는 단량체 단위의 평균 수이며, L은 각각의 물질의 거대분자 내의 선형 결합된 단량체 단위의 평균 수이다)로 정의하였을 때 10 내지 99%, 바람직하게는 25 내지 90%, 특히 바람직하게는 30 내지 80%라는 것이다. 본 발명에 있어서, 용어 "과분지형"은 "고도 분지형"과 동의어로 사용된다. 과분지형 중합체를 덴드리머와 혼동하지 않아야 한다. "분지화도"의 정의에 대해서는, 문헌 [H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30]을 참조할 수 있다. 용어 "과분지형"의 정의에 대해서는 문헌 [Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6(14), 2499-2506]을 참조할 수 있다.
- [0168] 덴드리머는 완벽하게 대칭인 구조를 갖는 중합체이며, 중심 분자로부터 출발해서 각각 2 이상의 이관능성 또는 다관능성 단량체를 각각의 이전에 결합된 단량체에 조절된 방식으로 단계적으로 결합시킴으로써 제조될 수 있다. 여기서 각각의 연결 단계는 단량체 말단기의 수(따라서 결합의 수)를 크게 증가시키며, 생성물은 이상적으로는 구형인 나무 모양의 구조를 갖는 중합체이며, 여기서 각각의 분지는 정확히 동일한 수의 단량체 단위를 포함한다. 이러한 완벽한 구조에 의하여, 중합체의 특성은 유리한 경우가 많고, 예컨대 구형체의 표면에서 다수의 관능기에 기인하여 낮은 점도와 높은 반응성이 관찰된다. 그러나, 제조 방법을 복잡하게 하는 요인은 매번의 결합 단계가 보호기의 도입에 이어 보호기의 제거를 필요로 하고, 정제 작업을 요구한다는 것이며, 이러한 이유 때문에 실험실 규모에서만 덴드리머를 제조하는 것이 일반적이다.
- [0169] 그러나, 과분지형 중합체는 대규모의 공업용 공정에 의해 제조될 수 있다. 과분지형 중합체는 완벽한 수지상 구조뿐만 아니라 선형 중합체 사슬과 불균등한 중합체 분지를 갖지만, 이것이 완벽한 덴드리머의 특성에 비해서 당해 중합체의 특성을 현저하게 손상시키는 것은 아니다. 특히, 과분지형 중합체는 AB_2 및 A_x+B_y 로 알려진 두가지 합성 경로에 의해 제조될 수 있다. 여기서 A와 B는 상이한 단량체 단위를 나타내고, 지수 x 및 y는 각각 A 및 B에, 즉 각각 A 및 B의 관능기에 포함된 반응성 관능기의 수를 나타낸다. AB_2 경로에서는, 하나의 반응성 기 A와 2개의 반응성 기 B를 갖는 삼관능성 단량체를 반응시켜서 고도 분지형 또는 과분지형 중합체를 제공한다. A_x 및 B_y 합성에서, A_2+B_3 합성을 예로 들면, 이관능성 단량체 A_2 를 삼관능성 단량체 B_3 과 반응시킨다. 이것은 초기에 평균 하나의 관능기 A와 2개의 관능기 B를 갖는 A와 B로 제조된 1:1 부가물을 제공하며, 이어서 상기 부가물을 마찬가지로 반응시켜서 과분지형 중합체를 제공한다.
- [0170] 본 발명에 사용된 과분지형(비-덴드리머) 중합체는 앞에서 정의된 분지화도 면에서 덴드리머와 상이하다. 본 발명에 있어서, 중합체는 그 분지화도 DB가 99.9 내지 100%일 때 "덴드리머성"이다. 그러므로, 덴드리머는 가능한 최대의 분지점 수를 가지며, 이 수는 고도로 대칭형인 구조에 의해서만 수득가능하다.
- [0171] 바람직한 과분지형 폴리카르보네이트는 폴리카르보네이트 g당 1 내지 600 mg KOH, 바람직하게는 폴리카르보네이

트 g당 10 내지 550 mg KOH, 특히 폴리카르보네이트 g당 50 내지 550 mg KOH의 OH가를 가지며(DIN53240, 파트 2), 이하에서는 이것을 과분지형 폴리카르보네이트 C1)으로 명명한다.

- [0172] 바람직한 과분지형 폴리에스테르는 A_xB_y 유형의 것들이며, 여기서 A와 B는 상이한 단량체 단위를 특징으로 하고, x는 1 이상, 특히 1.1 이상이며, y는 2 이상, 특히 2.1 이상이고, 이하에서는 이것을 과분지형 폴리에스테르 C2)로 명명한다.
- [0173] 본 발명에 있어서, 과분지형 폴리카르보네이트 C1)은 히드록시 및 카르보네이트 기를 갖고 구조적 불균일성과 분자 불균일성을 둘다 갖는 비가교된 거대분자이다. 이것은 첫째로 덴드리머와 유사하게 중심 분자로 이루어질 수 있지만, 분지들의 사슬 길이가 불균일하다. 둘째로, 이들은 측쇄의 관능기 등을 갖는 선형 구조의 것이거나, 2개의 말단이 결합하여 분자의 선형 및 분지형 부분을 가질 수 있다.
- [0174] 바람직한 과분지형 폴리카르보네이트 C1)의 수평균 몰 질량 Mn은 100 내지 15,000 g/몰, 바람직하게는 200 내지 12,000 g/몰, 특히 500 내지 10,000 g/몰(GPC, PMMA 표준)이다. 유리 전이 온도 Tg는 특히 -80℃ 내지 +140℃, 바람직하게는 -60 내지 120℃이다(DSC에 의해 측정, DIN 53765). 23℃에서 점도는 (DIN 53019)에 따라 특히 50 내지 200,000 mPas, 특히 100 내지 150,000 mPas, 매우 특히 바람직하게는 200 내지 100,000 mPas 이다.
- [0175] 과분지형 폴리카르보네이트는 그 자체로서 잘 알려진 것이거나, 자체 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0176] 과분지형 폴리카르보네이트 C1)은 적어도 하기 단계:
- [0177] - 화학식 RO(CO)_nOR로 표시되는 1종 이상의 유기 카르보네이트 (G)와 3개 이상의 OH 기를 갖는 1종 이상의 지방족, 지방족/방향족 또는 방향족 알콜 (H)가 알콜 ROH가 제거되면서 반응하는 선택가능한 aa) 반응에 의해서 1종 이상의 축합생성물 (K)를 수득하는 단계(여기서, 각각의 R은 서로 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 지방족, 방향족/지방족, 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고, 라디칼 R은 서로 결합하여 고리를 형성할 수도 있으며, n은 1 내지 5의 정수임), 또는
- [0178] - 포스젠, 디포스젠 또는 트리포스젠과 상기 알콜 (H)가 염화수소가 제거되면서 반응하는 선택가능한 ab) 반응, 또는 aa)에 후속하는 ab) 반응,
- [0179] - 상기 축합생성물 (K)의 분자내 반응에 의해서 고관능성의 고도 분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트를 제공하는 단계
- [0180] 를 포함하는 방법에 의해 바람직하게 얻어질 수 있으며,
- [0181] 여기서 반응 혼합물 중의 카르보네이트에 대한 OH 기의 정량적인 비율은 상기 축합생성물 (K)가 평균 1개의 카르보네이트 기 및 1개 초과 OH 기 또는 1개의 OH 기 및 1개 초과 카르보네이트 기를 갖도록 선택된다.
- [0182] 사용되는 출발 물질은 포스젠, 디포스젠, 또는 트리포스젠을 포함할 수 있지만, 여기서는 유기 카르보네이트가 바람직하다.
- [0183] 출발 물질로서 사용되고 화학식 RO(CO)_nOR로 표시되는 유기 카르보네이트 (G)의 각각의 라디칼 R은 서로 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 지방족, 방향족/지방족, 또는 방향족 탄화수소 라디칼이다. 또한, 두 라디칼 R이 서로 결합하여 고리를 형성할 수도 있다. 지방족 탄화수소 라디칼이 바람직하고, 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 라디칼, 또는 치환 또는 비치환된 페닐 라디칼이 특히 바람직하다.
- [0184] 특히, 화학식 RO(CO)_nOR의 단순 카르보네이트를 사용하며; n은 1 내지 3, 특히 1인 것이 바람직하다.
- [0185] 상응하는 디알킬 또는 디아릴 카르보네이트는 공지되어 있으며, 예를 들면 지방족, 아르지방족 또는 방향족 알콜, 바람직하게는 노노알콜과 포스젠의 반응으로부터 제조될 수 있다. 또한, 상기 카르보네이트는 귀금속, 산소 또는 NO_x 존재 하에 CO에 의해서 알콜 또는 페놀을 산화성 카르보닐화시킴으로써 제조될 수 있다. 디아릴 또는 디알킬 카르보네이트를 제조하는데 사용되는 방법에 대해서는 문헌 ["Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH]를 참조할 수 있다.
- [0186] 적당한 카르보네이트의 예는 지방족, 방향족/지방족, 또는 방향족 카르보네이트, 예컨대 에틸렌 카르보네이트, 1,2- 또는 1,3-프로필렌 카르보네이트, 디페닐 카르보네이트, 디톨릴 카르보네이트, 디크실릴 카르보네이트, 디

나프틸 카르보네이트, 에틸 페닐 카르보네이트, 디벤질 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트, 디이소부틸 카르보네이트, 디펜틸 카르보네이트, 디헥실 카르보네이트, 디시클로헥실 카르보네이트, 디헵틸 카르보네이트, 디옥틸 카르보네이트, 디데실 카르보네이트, 또는 디도데실 카르보네이트를 포함한다.

[0187] n이 1보다 큰 카르보네이트의 예는 디알킬 디카르보네이트, 예컨대 디(t-부틸) 디카르보네이트, 또는 디알킬 트리카르보네이트, 예컨대 디(t-부틸) 트리카르보네이트를 포함한다. 지방족 카르보네이트, 특히 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 라디칼을 갖는 것들이 바람직하며, 그 예로는 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트 및 디이소부틸 카르보네이트가 있다.

[0188] 유기 카르보네이트 (G)를 3개 이상의 OH 기를 갖는 1종 이상의 지방족 알콜 (H)과, 또는 2종 이상의 상이한 알콜들의 혼합물과 반응시킨다.

[0189] 3개 이상의 OH 기를 갖는 화합물의 예는 글리세롤, 트리메틸올메탄, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올, 트리스(히드록시메틸)아민, 트리스(히드록시에틸)아민, 트리스(히드록시프로필)아민, 펜타에리트리톨, 디글리세롤, 트리글리세롤, 폴리글리세롤, 비스(트리메틸올프로판), 트리스(히드록시메틸)이소시아누레이트, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, 플로로글루시놀, 트리히드록시톨루엔, 트리히드록시디메틸벤젠, 플로로글루시드, 헥사히드록시벤젠, 1,3,5-벤젠트리메탄올, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 또는 당, 예컨대 글루코스, 3 이상의 관능기의 알콜과 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 또는 부틸렌 옥시드를 기재로 하는 삼관능성 또는 다관능성 폴리에테롤, 또는 폴리에스테롤을 포함한다. 여기서, 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올 및 펜타에리트리톨이 특히 바람직하며, 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드를 기재로 하는 폴리에테롤도 특히 바람직하다.

[0190] 상기 다관능성 알콜은, 사용된 모든 알콜의 평균 총합 OH 관능기 수가 2 초과라는 조건 하에, 이관능성 알콜 (H')과의 혼합물로 사용될 수도 있다. 2개의 OH 기를 갖는 적당한 화합물의 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,2-, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,2-, 1,3- 및 1,5-펜탄디올, 헥산디올, 시클로펜탄디올, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄, 비스(4-히드록시시클로헥실)에탄, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판, 1,1'-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 레조르시놀, 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시페닐, 비스(4-비스(히드록시페닐)술폰), 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(히드록시메틸)벤젠, 비스(히드록시메틸)톨루엔, 비스(p-히드록시페닐)메탄, 비스(p-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(p-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로헥산, 디히드록시벤조페논, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드 또는 그의 혼합물을 기재로 하는 이관능성 폴리에테르 폴리올, 폴리테트라히드로푸란, 폴리카프로락톤, 또는 디올 및 디카르복실산을 기재로 하는 폴리에스테롤을 포함한다.

[0191] 상기 디올은 폴리카르보네이트의 특성을 조절하는 기능을 한다. 이관능성 알콜을 사용할 경우에, 이관능성 알콜 H' 대 1종 이상의 삼관능성 알콜 (H)의 비율은 폴리카르보네이트에서 요구되는 특성에 따라서 당업자에 의해 정해진다. 사용되는 알콜(들) (H')의 양은 일반적으로 모든 알콜 (H) 및 (H')의 총량을 기준으로 하여 0 내지 39.9 몰%이다. 그 양은 0 내지 35 몰%인 것이 바람직하고, 0 내지 25 몰%인 것이 특히 바람직하며, 0 내지 10 몰%인 것이 매우 특히 바람직하다.

[0192] 포스젠, 디포스젠 또는 트리포스젠과 알콜 또는 알콜 혼합물의 반응은 염화수소가 제거되면서 일어나며, 카르보네이트와 알콜 또는 알콜 혼합물로부터 본 발명의 고관능성 과분지형 폴리카르보네이트를 제공하는 반응은 카르보네이트 분자로부터 일관능성 알콜 또는 페놀이 제거되면서 일어난다.

[0193] 바람직한 방법에 의해 형성되는 고관능성 과분지형 폴리카르보네이트 C1)은 반응 후에, 즉, 추가의 변형없이 히드록시 기 및/또는 카르보네이트 기를 말단으로 한다. 이들은 다양한 용매 중에서, 예를 들면 물, 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 부탄올, 알콜/물 혼합물, 아세톤, 2-부타논, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 메톡시에틸 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트 중에서 우수한 용해도를 갖는다.

[0194] 본 발명에 있어서, 고관능성 폴리카르보네이트는 중합체의 주쇄 구조를 형성하는 카르보네이트 기 이외에도 3개 이상, 바람직하게는 6개 이상, 보다 바람직하게는 10개 이상의 말단 또는 측쇄 관능기를 더 갖는 생성물이다. 상기 관능기는 카르보네이트 기 및/또는 OH 기이다. 상기 말단 또는 측쇄 관능기의 수는 이론적으로 어떠한 상

한의 제한도 받지 않지만, 매우 큰 수의 관능기를 갖는 생성물은 원치않는 성질, 예컨대 높은 점도 또는 불량한 용해도를 가질 수 있다. 본 발명의 고관능성 폴리카르보네이트는 대개 500개 이하의 말단 또는 측쇄 관능기, 바람직하게는 100개 이하의 말단 또는 측쇄 관능기를 갖는다.

- [0195] 고관능성 폴리카르보네이트 (C1)을 제조함에 있어서, OH 기를 포함하는 화합물 대 포스겐 또는 카르보네이트의 비율은, 그 결과 형성되는 가장 간단한 축합생성물(이하 축합생성물 (K)로 명명함)이 평균 1개의 카르보네이트 기 또는 카르바모일 기 및 1개 초과 OH 기 또는 1개의 OH 기 및 1개 초과 카르보네이트 기 또는 카르바모일 기를 갖도록 설정할 필요가 있다. 여기서 카르보네이트 (G)와 디알콜 또는 폴리알콜로부터 유도되는 축합생성물 (K)의 구조에서 가장 간단한 배열은 XY_n 또는 Y_nX 이고, 여기서 X는 카르보네이트 기이며, Y는 히드록시 기이고, n은 일반적으로 1 내지 6의 수, 바람직하게는 1 내지 4의 수, 특히 바람직하게는 1 내지 3의 수이다. 형성되는 단일의 기인 반응성 기를 이하에서는 일반적으로 "중심 기"로 명명한다.
- [0196] 다양한 반응 비율을 사용하여 임의로 사슬 연장제로서의 추가의 이관능성 화합물의 존재하의 카르보네이트 (G)와 디알콜 또는 폴리알콜의 상응하는 반응은 공지되어 있으며, 예컨대 WO 2008/074687의 13페이지 29행부터 18페이지 12행에 개시되어 있고, 상기 특허공보의 내용은 본원에 참고로 포함된다.
- [0197] 축합생성물 (K)의 특성에 기인하여, 축합 반응은 상이한 구조를 갖는 중축합생성물 (P)들을 제공할 수 있으며, 여기서 이들은 분지 체계를 갖지만 가교결합을 갖지 않는다. 이상적으로, 중축합생성물 (P)는 중심 기인 1개의 카르보네이트 기 및 2개 초과 OH 기 또는 중심 기인 1개의 OH 기 및 2개 초과 카르보네이트 기를 갖는다. 여기서 반응성 기의 수는 사용된 축합생성물 (K)의 속성 및 중축합도의 결과이다.
- [0198] 다른 바람직한 실시양태에서, 바람직한 폴리카르보네이트 (C1)은 반응을 통해서 고유하게 얻어지는 관능기 이외에도 추가의 관능기를 포함할 수 있다. 이러한 관능화는 분자량을 증가시키는 과정에서 또는 차후에, 즉, 실제 중축합 공정의 종결 이후에 일어날 수 있다.
- [0199] 분자량을 증가시키는 공정 이전 또는 도중에, 히드록시 또는 카르보네이트 기 이외에 추가의 관능기를 갖거나, 관능성 원소들을 갖는 성분을 첨가할 경우에, 생성물은 카르보네이트 또는 히드록시 기와는 상이한 불규칙하게 분포된 관능기를 갖는 폴리카르보네이트 중합체이다.
- [0200] 이러한 유형의 효과는 예컨대 중축합 공정 중에 성분의 첨가를 통해서 얻을 수 있으며, 여기서 상기 성분은 히드록시 기, 카르보네이트 기 또는 카르바모일 기뿐만 아니라 추가의 관능기 또는 관능성 원소를 가지며, 그 예로는 메르캅토 기, 1급, 2급 또는 3급 아미노 기, 에테르 기, 실란 기, 실록산 기, 아릴 라디칼 또는 장쇄 알킬 라디칼, 또는 카르복실산의 유도체 또는 술폰산의 유도체 또는 포스폰산의 유도체를 들 수 있다. 카르바메이트 기에 의한 변형에 사용될 수 있는 화합물의 예는 에탄올아민, 프로판올아민, 이소프로판올아민, 2-(부틸아미노)에탄올, 2-(시클로헥실아미노)에탄올, 2-아미노-1-부탄올, 2-(2'-아미노에톡시)에탄올, 또는 암모니아의 고급 알콕시화 생성물, 4-히드록시피페리딘, 1-히드록시에틸피페라진, 디에탄올아민, 디프로판올아민, 디이소프로판올아민, 트리스(히드록시메틸)아미노메탄, 트리스(히드록시에틸)아미노메탄, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민 또는 이소포론디아민이다.
- [0201] 메르캅토 기를 사용하는 변형 공정을 위해서, 예컨대 메르캅토에탄올을 사용할 수 있다. 3급 아미노 기는 예컨대 N-메틸디에탄올아민, N-메틸디프로판올아민, 또는 N,N-디메틸에탄올아민의 혼입을 통해서 제조될 수 있다. 에테르 기는 예컨대 이관능성 또는 다관능성 폴리에테롤을 포함하는 축합 공정을 통해서 생성될 수 있다. 장쇄 알칸디올과의 반응을 사용해서 장쇄 알킬 라디칼을 도입할 수 있으며, 알킬 또는 아릴 디이소시아네이트와의 반응은 알킬, 아릴 및 우레탄 기 또는 우레아 기를 갖는 폴리카르보네이트를 생성한다. 디카르복실산, 트리카르복실산, 또는 예를 들어 디메틸테레프탈레이트 또는 트리카르복실산 에스테르를 첨가하면 에스테르 기를 생성할 수 있다.
- [0202] 후속하는 관능화는, 형성된 고관능성 과분지형 폴리카르보네이트를 적당한 관능화제(OH 및/또는 폴리카르보네이트의 카르보네이트 기 또는 카르바모일 기와 반응할 수 있음)와 반응시키는 추가의 단계(단계 c))를 사용함으로써 수득가능하다.
- [0203] 히드록시 기를 포함하는 고관능성 과분지형 폴리카르보네이트를, 예컨대 산 기를 포함하는 분자의 첨가를 통해 또는 이소시아네이트 기를 포함하는 분자의 첨가를 통해 변형시킬 수 있다. 예를 들면, 산 기를 포함하는 폴리카르보네이트는 무수물 기를 포함하는 화합물과의 반응을 통해서 수득가능하다.
- [0204] 또한, 히드록시 기를 포함하는 고관능성 폴리카르보네이트를 알킬렌 옥시드, 예컨대 에틸렌 옥시드, 프로필렌

옥시드 또는 부틸렌 옥시드와의 반응을 통해서 고관능성 폴리카르보네이트 폴리에테르 폴리올로 전환시킬 수도 있다.

- [0205] 본 발명의 성형 조성물은, 바람직한 과분지형 중합체로서, A_xB_y 유형의 1종 이상의 과분지형 폴리에스테르 C2) (여기서 x 는 1 이상, 특히 1.1 이상, 바람직하게는 1.3 이상, 특히 바람직하게는 2 이상이고, y 는 2 이상, 특히 2.1 이상, 바람직하게는 2.5 이상, 특히 바람직하게는 3 이상임)를 포함할 수 있다.
- [0206] A_xB_y 유형의 폴리에스테르는 x -관능성 분자 A와 y -관능성 분자 B로부터 형성되는 축합생성물이다. 예를 들면, 분자 A($x = 2$)인 아디프산과 분자 B($y = 3$)인 글리세롤로부터 유도되는 폴리에스테르를 언급할 수 있다.
- [0207] 본 발명에 있어서, 과분지형 폴리에스테르 C2)는 히드록시 기 및 카르복시 기를 갖고 구조 불균일성과 분자 불균일성을 둘다 갖는 비가교된 거대분자이다. 첫째로 이것은 덴드리머와 유사하게 중심 분자를 갖지만, 분지들의 사슬 길이가 불균일하다. 둘째로, 이것은 측쇄 관능기를 갖는 선형 구조의 것이거나, 또는 두 말단이 결합하여 분자의 선형 및 분지형 부분을 가질 수 있다.
- [0208] 과분지형 폴리에스테르 C2)의 M_n 은, GPC에 의해 PMMA 표준물질과 디메틸아세트아미드 용리제를 사용하여 측정하였을 때 300 내지 30,000 g/몰, 특히 400 내지 25,000 g/몰, 매우 특히 500 내지 20,000 g/몰이다.
- [0209] 과분지형 폴리에스테르 C2)는 DIN 53240에 준하여 폴리에스테르 g당 0 내지 600 mg KOH, 폴리에스테르 g당 1 내지 500 mg KOH, 특히 폴리에스테르 g당 20 내지 500 mg KOH의 OH가를 갖는 것이 바람직하며, 폴리에스테르 g당 0 내지 600 mg KOH, 바람직하게는 폴리에스테르 g당 1 내지 500 mg KOH, 특히 폴리에스테르 g당 2 내지 500 mg KOH의 COOH가를 갖는다. T_g 는 -50°C 내지 140°C , 특히 -50°C 내지 100°C (DIN 53765에 준하여 DSC에 의해 측정함)인 것이 바람직하다.
- [0210] 특히 OH가 또는 COOH가 중 적어도 하나가 0 초과, 바람직하게는 0.1 초과, 특히 0.5 초과인 과분지형 폴리에스테르 C2)가 특히 바람직하다.
- [0211] 바람직한 과분지형 폴리에스테르 C2)는, 용매 및 임의로 무기, 유기금속, 또는 저분자량 유기 촉매 또는 효소의 존재 하에, (a) 1종 이상의 디카르복실산 또는 1종 이상의 그의 유도체와 1종 이상의 삼관능성 알콜을 반응시키거나, (b) 1종 이상의 트리카르복실산 또는 고급 폴리카르복실산, 또는 1종 이상의 그의 유도체와 1종 이상의 디올을 반응시킴으로써 얻는 것이 바람직하다. 용매 중에서의 반응이 바람직한 제조 방법이다.
- [0212] 본 발명에 있어서, 고관능성 과분지형 폴리에스테르 C2)는 분자 불균일성과 구조 불균일성을 갖는다. 분자 불균일성에 기인하여, 이는 덴드리머와 상이하므로, 제조하기가 상당히 더 쉽다.
- [0213] 변형예 (a)에 의해 반응시킬 수 있는 디카르복실산으로는, 특히 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운테칸- α , ω -디카르복실산, 도데칸- α , ω -디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로hexan-1,2-디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로hexan-1,3-디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로hexan-1,4-디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로hexan-1,2-디카르복실산, 및 시스- 및 트랜스-시클로hexan-1,3-디카르복실산을 들 수 있으며, 여기서 전술한 디카르복실산은 다음으로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼에 의해 치환될 수 있다.
- [0214] - C_1 - C_{10} -알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n -펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n -헥실, 이소헥실, sec-헥실, n -헵틸, 이소헵틸, n -옥틸, 2-에틸헥실, n -노닐 또는 n -데실,
- [0215] - C_3 - C_{12} -시클로알킬 기, 예컨대 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로hexyl, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실, 및 시클로도데실; 바람직하게는 시클로펜틸, 시클로hexyl 및 시클로헵틸;
- [0216] - 알킬렌 기, 예컨대 메틸렌, 또는 에틸리덴, 또는
- [0217] - C_6 - C_{14} -아릴 기, 예컨대 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 1-안트릴, 2-안트릴, 9-안트릴, 1-페난트릴, 2-페난트릴, 3-페난트릴, 4-페난트릴, 및 9-페난트릴, 바람직하게는 페닐, 1-나프틸, 및 2-나프틸, 특히 바람직하게는 페닐.
- [0218] 치환된 디카르복실산의 적당한 예로서는 다음을 들 수 있다: 2-메틸말론산, 2-에틸말론산, 2-페닐말론산, 2-메틸숙신산, 2-에틸숙신산, 2-페닐숙신산, 이타콘산, 3,3-디메틸글루타르산.

- [0219] 또한, 변형예 (a)에 의해 반응시킬 수 있는 디카르복실산으로서는 에틸렌계 불포화 산, 예컨대 말레인산 및 푸마르산, 및 방향족 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산을 들 수 있다. 전술한 예를 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 디카르복실산을 그 자체 그대로 또는 유도체의 형태로 사용할 수 있다.
- [0220] 유도체는 다음과 같은 것이 바람직하다.
- [0221] - 단량체 또는 중합체 형태의 관련 무수물,
- [0222] - 모노알킬 또는 디알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 또는 디메틸 에스테르, 또는 상응하는 모노에틸 또는 디에틸 에스테르, 및 고급 알콜, 예를 들면 n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, n-헥산올로부터 유도된 모노알킬 및 디알킬 에스테르, 및 또한
- [0223] - 모노비닐 및 디비닐 에스테르, 및 또한
- [0224] - 혼합 에스테르, 바람직하게는 메틸 에틸 에스테르.
- [0225] 바람직한 제조 방법에 있어서, 디카르복실산과 1종 이상의 그의 유도체의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 1종 이상의 디카르복실산의 여러 가지 다양한 유도체들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0226] 특히 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 또는 그의 모노메틸 또는 디메틸 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 아디프산을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0227] 반응시킬 수 있는 3가 이상의 알콜의 예는 하기와 같다: 글리세롤, 부탄-1,2,4-트리올, n-펜탄-1,2,5-트리올, n-펜탄-1,3,5-트리올, n-헥산-1,2,6-트리올, n-헥산-1,2,5-트리올, n-헥산-1,3,6-트리올, 트리메틸올부탄, 트리메틸올프로판 또는 디트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨 또는 디펜타에리트리톨; 당 알콜, 예컨대 메조에리트리톨, 트레이톨, 소르비톨, 만니톨 또는 상기 3가 이상의 알콜들의 혼합물. 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 펜타에리트리톨을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0228] 변형예 (b)에 따라 반응시킬 수 있는 트리카르복실산 또는 폴리카르복실산의 예로는 벤젠-1,2,4-트리카르복실산, 벤젠-1,3,5-트리카르복실산, 벤젠-1,2,4,5-테트라카르복실산 및 멜리트산을 들 수 있다. 본 발명에서는 트리카르복실산 또는 폴리카르복실산을 그 자체 그대로 또는 유도체의 형태로 사용할 수 있다.
- [0229] 유도체는 다음과 같은 것이 바람직하다.
- [0230] - 단량체 또는 중합체 형태의 관련 무수물,
- [0231] - 모노알킬, 디알킬 또는 트리알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸, 디메틸 또는 트리메틸 에스테르, 또는 상응하는 모노에틸, 디에틸 또는 트리에틸 에스테르, 또는 고급 알콜, 예를 들면 n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, n-헥산올로부터 유도된 모노에스테르, 디에스테르 및 트리에스테르, 또는
- [0232] - 모노비닐, 디비닐 또는 트리비닐 에스테르, 및
- [0233] - 혼합 에스테르, 바람직하게는 메틸 에틸 에스테르.
- [0234] 본 발명에 있어서, 트리카르복실산 또는 폴리카르복실산과 1종 이상의 그의 유도체로 이루어진 혼합물을 사용할 수도 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 성분 C2)를 얻기 위해서 1종 이상의 트리카르복실산 또는 폴리카르복실산의 2종 이상의 상이한 유도체들의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0235] 바람직한 방법의 변형예 (b)에 사용되는 디올의 예로서는, 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,2-디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 부탄-2,3-디올, 펜탄-1,2-디올, 펜탄-1,3-디올, 펜탄-1,4-디올, 펜탄-1,5-디올, 펜탄-2,3-디올, 펜탄-2,4-디올, 헥산-1,2-디올, 헥산-1,3-디올, 헥산-1,4-디올, 헥산-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헥산-2,5-디올, 헵탄-1,2-디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,2-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,2-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,2-도데칸디올, 1,5-헥사디엔-3,4-디올, 시클로펜탄디올, 시클로헥산디올, 이노시톨 및 유도체, (2)-메틸펜탄-2,4-디올, 2,4-디메틸-펜탄-2,4-디올, 2-에틸헥산-1,3-디올, 2,5-디메틸헥산-2,5-디올, 2,2,4-트리메틸-펜탄-1,3-디올, 피나콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 또는 폴리프로필렌 글리콜 $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 또는 상기 화합물들중 2종 이상의 대표 화합물들의 혼합물을 들 수 있

으며, 여기서 n은 정수이고 n = 4 내지 25이다. 여기서, 전술한 디올에서 하나의 히드록시 기 또는 두 히드록시 기가 SH 기로 치환될 수도 있다. 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 및 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜이 바람직하다.

[0236] 변형예 (a) 및 (b)에서 A_xB_y 폴리에스테르 내의 분자 A 대 분자 B의 몰비는 4:1 내지 1:4, 특히 2:1 내지 1:2이다.

[0237] 상기 방법의 변형예 (a)에 따라 반응시키는 3가 이상의 알콜은 모두 동일한 반응성을 갖는 히드록시 기들을 가질 수 있다. 또한, 여기서 초기에는 OH 기들이 동일한 반응성을 갖지만 하나 이상의 산 기와의 반응이 입체 효과 또는 전자 효과의 결과로서 나머지 OH 기들의 반응성 감소를 유발할 수 있는 3가 이상의 알콜이 바람직하다. 예를 들면, 이는 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨을 사용할 경우에 적용된다.

[0238] 그러나, 변형예 (a)에 따라 반응시키는 3가 이상의 알콜은 2종 이상의 상이한 화학적 반응성을 갖는 히드록시 기들을 가질 수도 있다.

[0239] 여기서, 관능기의 상이한 반응성은 화학적인 원인(예: 1급/2급/3급 OH 기)으로부터 또는 입체적 원인으로부터 유래한 것일 수 있다. 예를 들면, 트리올은 1급 및 2급 히드록시 기를 갖는 트리올을 포함할 수 있으며, 바람직한 예는 글리세롤이다.

[0240] 본 발명의 반응을 변형예 (a)에 따라 수행할 경우, 디올 및 1가 알콜의 부재 하에 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명의 반응을 변형예 (b)에 따라 수행할 경우, 모노카르복실산 또는 디카르복실산의 부재 하에 수행하는 것이 바람직할 수 있다.

[0241] 본 발명에 있어서 바람직한 과분지형 폴리에스테르 C2)의 제조 방법은 공지되어 있으며, 예를 들면 WO2007/074687의 24 페이지 37행 내지 28 페이지 33행에 개시되어 있으며, 상기 특허공보의 내용은 본원에 참고로 포함된다.

[0242] 바람직한 과분지형 폴리에스테르 C2)의 몰 질량 Mw는 500 내지 50,000 g/몰, 바람직하게는 1000 내지 20,000 g/몰, 특히 바람직하게는 1000 내지 19,000 g/몰이다. 다분산도는 1.2 내지 50, 바람직하게는 1.4 내지 40, 특히 바람직하게는 1.5 내지 30이며, 매우 특히 바람직하게는 1.5 내지 10이다. 이들은 일반적으로 우수한 용해도를 가지며, 다시 말해서 테트라히드로푸란(THF), n-부틸 아세테이트, 에탄올, 및 기타 다수의 용매 중에서 육안으로 검출 가능한 겔 입자가 없이 본 발명의 폴리에스테르 50 중량% 이하, 실로 경우에 따라서는 80 중량% 이하까지 투명한 용액을 제조할 수 있다.

[0243] 고관능성 과분지형 폴리에스테르 C2)는 카르복시를 말단으로 하거나, 카르복시 및 히드록시 기를 말단으로 하는 것이 바람직하며, 히드록시 기를 말단으로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0244] 유형 C1) 및 C2)의 과분지형 중합체를 혼합물로 사용할 경우, 성분 C1) 대 C2)의 중량비는 1:20 내지 20:1, 특히 1:15 내지 15:1인 것이 바람직하고, 1:5 내지 5:1인 것이 매우 특히 바람직하다.

[0245] 사용되는 과분지형 폴리카르보네이트 C1) 및 폴리에스테르 C2)는 각각 20 내지 500 nm, 특히 30 내지 400 nm, 매우 특히 바람직하게는 50 내지 300 nm의 크기의 입자들인 것이 바람직하다. 이러한 나노입자들은 중합체 블렌드 내에 미세하게 분산된 상태로 존재하며, 배합된 물질 중에서 입자들의 크기는 20 내지 500 nm, 바람직하게는 50 내지 300 nm이다.

[0246] **성분 D**

[0247] 본 발명에 있어서, 열가소성 성형 조성물은 카르복시 기를 포함하는 1종 이상의 관능화 폴리아릴렌 에테르, 바람직하게는 DIN EN ISO 1628-1에 따른 고유 점도가 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중 1 중량% 농도의 용액에서 측정하였을 때 45 내지 65 ml/g인 것들을 포함한다. 성분 (D)의 관능화 폴리아릴렌 에테르의 DIN EN ISO 1628-1에 따른 고유 점도는 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중 1 중량% 농도의 용액에서 측정하였을 때 46 ml/g 이상인 것이 바람직하고, 47 ml/g 이상, 특히 48 ml/g 이상인 것이 특히 바람직하다. 그러므로, 성분 D는 특히 성분 A와 달리 성분 D가 카르복시 기를 관능기로 함유한다는 점에서 성분 A와는 다르다.

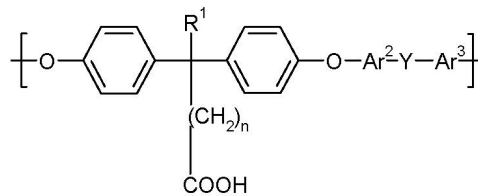
[0248] 한편, DIN EN ISO 1628-1에 따라 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중 1 중량% 농도의 용액에서 측정하였을 때 고유 점도가 65 ml/g 초과인 카르복시 기 함유 폴리아릴렌 에테르를 사용할 경우, 기계적 특성의 추가 개선없이 유동성이 불리하게 감소된다. 따라서, 성분 (D)의 폴리아릴렌 에테르의 DIN EN ISO 1628-1에 따른 고유 점도는 상한치로 제한하는 것이 바람직하며, 25°C에서 N-메틸-2-피롤리돈 중 1 중량% 농도의 용액에서 측정하였을 때 65

ml/g 이하, 특히 바람직하게는 61 ml/g 이하, 특히 57 ml/g 이하이다.

[0249] 본 발명의 성분 (C)와 함께 미립자 또는 섬유상 충전제를 포함하는 폴리아릴렌 에테르 및 폴리아릴렌 술피드를 기재로 하는 열가소성 성형 조성물에서 상기 범위 내의 고유 점도는 우수한 가공성과 함께 본 발명의 기계적 특성의 개선을 제공한다. 어떤 식으로도 제한하려는 의도는 아니지만, 성분 (D)의 관능화 폴리아릴렌 에테르의 화학 구조 및 한정된 고유 점도가 이들과 충전제, 특히 유리 섬유와의 상승 상호작용을 제공하는 것으로 생각된다.

[0250] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은, 성분 (D)로서, 앞에서 성분 (A1) 및 (A2) 각각에 대해 정의된 바와 같은 화학식 I의 단위, 및 하기 화학식 IV의 단위를 포함하는 1종 이상의 관능화 폴리아릴렌 에테르를 포함하는 것이 바람직하다.

[0251] <화학식 IV>



[0252]

[0253] 상기 식에서,

[0254] n은 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이고;

[0255] R¹은 수소, C₁-C₆-알킬 기 또는 -(CH₂)_n-COOH이며;

[0256] Ar² 및 Ar³은 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 C₆-C₁₈-아릴렌 기이며,

[0257] Y는 화학 결합이거나 또는 -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- 및 -CR^aR^b-로부터 선택되는 기이고, 여기서 R^a 및 R^b는 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 각 경우에 수소 원자이거나 또는 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₁₂-알콕시 또는 C₆-C₁₈-아릴 기이다.

[0258] 화학식 IV에 의한 단위의 비율은 화학식 I 및 화학식 IV로 표시되는 단위 전체를 기준으로 하여 0.5 내지 3 몰%, 바람직하게는 0.6 내지 2 몰%, 특히 바람직하게는 0.7 내지 1.5 몰%인 것이 바람직하다.

[0259] 본 발명에 있어서, 화학식 I 및 화학식 IV로 표시되는 단위 전체를 기준으로 한 화학식 IV에 의한 단위의 비율은 이론적으로 ¹H NMR 분광분석법에 의해 정해진 양의 1,3,5-트리메톡시벤젠을 내부 표준물질로 사용하여 측정한다. 당업자라면 중량%를 몰%로 환산하는 방법을 잘 알것이다.

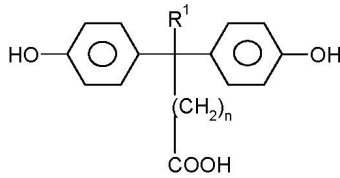
[0260] 화학식 IV에서 n = 2이고 R¹ = 메틸인 것이 바람직하다. 또한, 화학식 IV에서, Ar² = Ar³ = 1,4-페닐렌이고, Y = -SO₂-인 것이 바람직하다.

[0261] 본 발명의 성형 조성물에 사용된 관능화 폴리아릴렌 에테르 (성분 D)는 그 자체로서 공지된 화합물이거나, 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0262] 예를 들면, 성분 (D)의 관능화 폴리아릴렌 에테르는 EP-A-0 185 237에 근거한 방법에 의해서, 또는 문헌 [I. W. Parsons et al., in Polymer, 34, 2836 (1993)] 및 [T. Koch, H. Ritter, in Macromol. Phys. 195, 1709 (1994)]에 개시된 방법에 의해서 수득할 수 있다.

[0263] 따라서, 특히 상기 폴리아릴렌 에테르는 하기 화학식 V의 화합물과 화학식 V의 화합물에 대하여 반응성인 1종 이상의 추가의 방향족 화합물, 특히 예컨대 4,4'-디클로로디페닐 술폰, 및 임의로 추가의 히드록시-관능화 화합물, 예컨대 비스페놀 A 및/또는 비스페놀 S, 및/또는 4,4'-디히드록시비페닐의 중축합을 통해서 수득할 수 있다.

[0264] <화학식 V>



[0265]

[0266] 상기 식에서, R¹ 및 n은 앞에서 정의된 바와 같다. 적당한 반응물질들이 당업자에게 잘 알려져 있다.

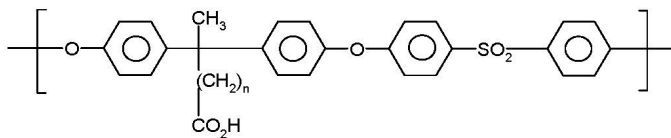
[0267] 또한, 이론적으로 성분 (D)의 관능화 폴리아릴렌 에테르를 제조하기 위해 성분 (A1)의 폴리아릴렌 에테르에 사용된 방법을 사용할 수 있으며, 여기서 염기의 작용하의 쌍극성 비양성자성 용매 중에서의 용액 중합 방법이 바람직하다.

[0268] 화학식 I의 바람직한 구성 요소에 대하여 성분 (A1)에 관해 설명한 내용이 성분 (D)의 관능화 폴리아릴렌 에테르에도 상응하게 적용된다.

[0269] 특히, 성분 (A1) 및 (D)의 폴리아릴렌 에테르들이 구조적으로 유사하고, 특히 동일한 단량체 단위를 기재로 하며, 단지 성분 (D)를 위한 화학식 IV의 단위에 대해서만 상이한 것이 바람직하다. 특히 성분 (A1)과 (D)가 둘 다 전술한 바와 같은 PESU 유형의 단위를 기재로 하거나, 성분 (A1)과 (D)가 둘 다 전술한 바와 같은 PPSU 유형의 단위를 기재로 하거나, 또는 성분 (A1)과 성분 (D)가 둘 다 전술한 바와 같은 PSU 유형의 단위를 기재로 하는 것이 바람직하다. 이러한 맥락에서 "기재로 하는"이란 성분 (A1)과 성분 (D)가 둘 다 동일한 단위로 이루어지고 단지 성분 (D)가 추가의 관능화를 갖는다는 것, 바람직하게는 상기 화학식 IV의 단량체 단위를 포함한다는 것만이 상이함을 의미한다. 특히 성분 (A1)의 폴리아릴렌 에테르 및 성분 (D)의 관능화 폴리아릴렌 에테르가 각각 화학식 I의 동일한 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

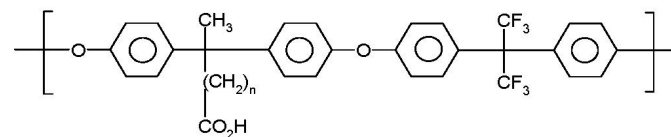
[0270] 화학식 IV에 있어서, 특히 적당한 단위는 하기와 같다.

[0271] <화학식 VI>



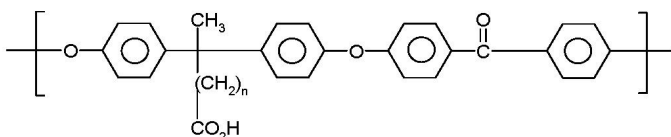
[0272]

[0273] <화학식 VII>



[0274]

[0275] <화학식 VIII>



[0276]

[0277] 상기 식에서, n은 각 경우에 0 내지 4의 정수이다. 화학식 VI의 단위가 매우 특히 바람직하다.

[0278] **성분 E**

[0279] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은, 성분 (E)로서, 1종 이상의 섬유상 또는 미립자 충전제를 포함하며, 그의 바람직한 양은 성분 (A) 내지 (F)의 총 중량 100 중량%를 기준으로 하여 5 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 70 중량%, 특히 15 내지 65 중량%이다.

[0280] 본 발명의 성형 조성물은 특히 미립자 또는 섬유상 충전제를 포함할 수 있으며, 섬유상 충전제가 특히 바람직하다.

- [0281] 바람직한 섬유상 충전제는 탄소 섬유, 칼륨 티타네이트 휘스커(whisker), 아라미드 섬유, 특히 바람직하게는 유리 섬유이다. 유리 섬유를 사용할 경우, 이들은 매트릭스 물질과의 상용성을 개선하기 위해 사이징제(size), 바람직하게는 폴리우레탄 사이징제 및 커플링제를 구비할 수 있다. 사용되는 탄소 섬유 및 유리 섬유의 직경은 일반적으로 6 내지 20 μm 범위이다. 그러므로, 성분 (E)는 유리 섬유로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.
- [0282] 유리 섬유를 혼입시키는 형태는 짧은 유리 섬유의 형태 또는 연속 필라멘트 섬유(로빙(roving))의 형태일 수 있다. 완성된 사출 성형물 내의 유리 섬유의 평균 길이는 0.08 내지 0.5 mm 범위인 것이 바람직하다.
- [0283] 탄소 섬유 또는 유리 섬유를 텍스타일, 매트 또는 유리-실크 로빙의 형태로 사용할 수 있다.
- [0284] 적당한 미립자 충전제는 무정형 실리카, 탄산염, 예컨대 탄산마그네슘 및 초크, 분말 석영, 운모, 다양한 규산염, 예컨대 점토, 무스코사이트, 바이오타이트, 수조이트, 주석 말레타이트, 탈크, 클로라이트, 플로고파이트, 장석, 규산칼슘, 예컨대 월라스토나이트, 또는 규산알루미늄, 예컨대 고령토, 특히 하소 고령토이다.
- [0285] 바람직한 미립자 충전제는 입자의 95 중량% 이상, 바람직하게는 98 중량% 이상이 최종 제품에 대하여 측정하였을 때 45 μm 미만, 바람직하게는 40 μm 미만의 직경(기하학적 중심을 통한 최대 직경)을 갖는 것들이며, 여기서 입자의 종횡비로서 알려진 값은 최종 제품에 대해 측정하여 1 내지 25 범위, 바람직하게는 2 내지 20 범위이다. 종횡비는 입자 직경 대 두께의 비율이다(각 경우에 기하학적 중심을 통한 최대 치수 대 최소 치수의 비율).
- [0286] 입자 직경은 예컨대 중합체 혼합물의 박층의 전자현미경 사진을 기록하고, 25개 이상의 충전제 입자, 바람직하게는 50개 이상의 충전제 입자들을 평가함으로써 측정될 수 있다. 또한, 입자 직경은 문헌 [Transactions of ASAE, page 491 (1983)]에 개시된 바와 같이 침강 분석에 의해 측정할 수도 있다. 또한, 체 분석을 사용하여 직경이 40 μm 미만인 충전제의 중량 비율을 측정할 수 있다.
- [0287] 특히 바람직하게 사용되는 미립자 충전제는 탈크, 고령토, 예컨대 하소 고령토, 또는 월라스토나이트, 또는 상기 충전제들 2종 또는 전체의 혼합물을 포함한다. 이들 중에서도, 직경이 40 μm 보다 작은 입자들의 중량 비율이 95 중량% 이상이고 종횡비가 1.5 내지 25인(각각 최종 제품에 대하여 측정함) 탈크가 특히 바람직하다. 고령토는 직경이 20 μm 보다 작은 입자들의 비율이 95 중량% 이상인 것이 바람직하고, 종횡비가 1.2 내지 20인 것이 바람직하다(각 경우에 최종 제품에 대하여 측정함).
- [0288] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 성분 F로서 추가의 첨가제 및/또는 가공 보조제를 더 포함할 수 있다.
- [0289] **성분 F**
- [0290] 본 발명의 성형 조성물은, 성분 (F)의 구성요소로서, 보조제, 특히 가공 보조제, 안료, 안정화제, 난연제, 또는 다양한 첨가제들의 혼합물을 포함할 수 있다. 통상적인 첨가제의 다른 예로서는 산화 지연제, 열에 의한 분해 및 자외선에 의한 분해에 대한 반작용제, 윤활제, 이형제, 염료 및 가소제를 들 수 있다.
- [0291] 본 발명의 성형 조성물에서 성분 (F)의 비율은 성분 (A) 내지 (E)의 총 중량을 기준으로 하여 특히 0 내지 30 중량% 이하, 바람직하게는 0 내지 20 중량% 이하, 특히 0 내지 15 중량% 이하이다. 성분 E가 안정화제를 포함할 경우에, 상기 안정화제의 비율은 성분 (A) 내지 (E)의 성분에 대한 중량% 값의 합계를 기준으로 하여 일반적으로 2 중량% 이하, 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%, 특히 0.01 내지 0.5 중량%이다.
- [0292] 일반적으로 안료 및 염료로 이루어진 양은 성분 (A) 내지 (F)에 대한 중량% 값의 합계를 기준으로 하여 0 내지 6 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%, 특히 0.1 내지 3 중량%이다.
- [0293] 열가소성 수지의 착색에 사용되는 안료는 잘 알려져 있으며, 예컨대 문헌 [R. Gaechter and H. Mueller, Taschenbuch der Kunststoffadditive [Plastics additives handbook], Carl Hanser Verlag, 1983, pages 494 to 510]을 참조할 수 있다. 바람직한 제1 안료 부류로서는 백색 안료, 예컨대 산화아연, 황화아연, 백납 [2PbCO₃·Pb(OH)₂], 리소폰(lithopone), 안티모니 화이트, 및 이산화티타늄을 들 수 있다. 이산화티타늄의 가장 친숙한 2가지 결정질(루틸 및 아나타제) 중에서, 본 발명의 성형 조성물의 백색 착색에 사용되는 것은 특히 루틸 형태이다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 흑색 착색 안료는 산화철 블랙(Fe₃O₄), 스피넬 블랙[Cu(Cr, Fe)₂O₄], 망가니즈 블랙(이산화망가니즈, 이산화규소 및 산화철의 혼합물), 코발트 블랙, 및 안티모니 블랙, 및 또한 특히 바람직하게는 퍼니스 블랙 또는 가스 블랙의 형태로 주로 사용되는 카본 블랙이다. 이와 관련하여 문헌 [G. Benzing, Pigmente fuer Anstrichmittel [Pigments for paints], Expert-Verlag (1988), pages 78 ff]를 참조할 수 있다.

- [0294] 무기 발색 안료, 예컨대 산화크로뮴 그린, 또는 유기 발색 안료, 예컨대 아조 안료 또는 프탈로시아닌을 사용함으로써 특정한 색조를 달성할 수 있다. 이러한 유형의 안료가 당업자에게 잘 알려져 있다.
- [0295] 본 발명에 의한 열가소성 성형 조성물에 첨가될 수 있는 산화 지연제 및 열 안정화제의 예로서는 원소 주기율표의 I족의 금속 할라이드, 예컨대 나트륨 할라이드, 칼륨 할라이드, 또는 리튬 할라이드를 들 수 있으며, 그 예로는 클로라이드, 브로마이드 또는 아이오다이드가 있다. 플루오린화아연 및 염화아연도 사용할 수 있다. 입체 장애 페놀, 히드로퀴논, 상기 부류의 치환된 예, 2급 방향족 아민을 임의로 인 함유 산과 함께 사용하거나, 또는 그 염, 또는 상기 화합물들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 성분 (A) 내지 (F)에 대한 중량% 값의 합계를 기준으로 하여 1 중량% 이하의 농도로 사용할 수 있다.
- [0296] UV 안정화제의 예로서는 다양한 치환된 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸, 및 벤조페논을 들 수 있으며, 그 사용량은 일반적으로 2 중량% 이하이다.
- [0297] 윤활제 및 이형제의 첨가량은 일반적으로 성분 (A) 내지 (F)에 대한 중량% 값의 합계를 기준으로 하여 1 중량% 이하이며, 그 예로서는 스테아릴 알콜, 알킬 스테아레이트 및 스테아르아미드, 그리고 장쇄 지방산과 펜타에리트리톨의 에스테르를 들 수 있다. 디알킬 케톤, 예컨대 디스테아릴 케톤을 사용할 수 있다.
- [0298] 본 발명의 성형 조성물은, 바람직한 구성요소로서, 스테아르산 및/또는 스테아레이트를 0.1 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.75 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 특히 0.1 내지 0.9 중량%(성분 (A) 내지 (F)에 대한 중량% 값의 합계를 기준으로 함)로 포함한다. 다른 스테아르산 유도체도 이론적으로 사용할 수 있으며, 그 예로는 스테아르산의 에스테르가 있다.
- [0299] 스테아르산은 지방의 가수분해를 통해 제조되는 것이 바람직하다. 이와 같이 얻은 생성물은 일반적으로 스테아르산과 팔미트산으로 이루어진 혼합물이다. 그러므로, 이러한 생성물은 생성물의 구성에 따라서 광범위한 연화점, 예컨대 50 내지 70°C를 갖는다. 스테아르산 함량이 20 중량% 초과, 특히 바람직하게는 25 중량% 초과인 생성물이 바람직하다. 순수한 스테아르산(>98%)을 사용할 수도 있다.
- [0300] 또한, 성분 (F)는 스테아레이트도 포함할 수 있다. 스테아레이트는 상응하는 나트륨염과 금속염 용액(예: CaCl₂, MgCl₂, 알루미늄 염)의 반응을 통해서, 또는 지방산과 금속 수산화물의 직접 반응을 통해서(참조예: Baerlocher Additives, 2005) 제조될 수 있다. 알루미늄 트리스테아레이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0301] 사용 가능한 추가의 첨가제는 핵제로도 알려진 것들이며, 그 예로는 탈크가 있다.
- [0302] 성분 (A) 내지 (F)를 임의의 바람직한 순서로 혼합할 수 있다.
- [0303] 본 발명의 성형 조성물은 그 자체가 알려진 방법, 예컨대 압출에 의해 제조될 수 있다. 본 발명의 성형 조성물은 예컨대 통상의 혼합 장치, 예를 들면 스크루 압출기, 바람직하게는 이축 압출기, 브라벤더(Brabender) 혼합기, 또는 밴버리(Banbury) 혼합기, 또는 다른 혼련기에서 출발 성분을 혼합한 후에, 이들을 압출함으로써 제조될 수 있다. 압출물을 냉각하고 분쇄한다. 성분의 혼합 순서는 다양할 수 있으므로, 2가지 성분 또는 2가지 초과 성분은 먼저 혼합할 수 있지만, 모든 성분을 함께 혼합할 수도 있다.
- [0304] 최대의 균일도를 갖는 혼합물을 얻기 위해서, 집중적이고 철저한 혼합이 유리하다. 이를 위해 필요한 평균 혼합 시간은 일반적으로 290 내지 380°C의 온도에서, 바람직하게는 300 내지 370°C에서 0.2 내지 30분이다. 압출물을 일반적으로 냉각시키고 분쇄한다.
- [0305] 본 발명의 성형 조성물은 성형물, 섬유, 발포체 또는 필름을 제조하는데 유리하게 사용될 수 있다. 본 발명의 성형 조성물은 가정용품용, 또는 전기 또는 전자 부품용 성형물을 제조하는데, 뿐만 아니라 특히 자동차에서, 차량 분야용 성형물을 제조하는데 특히 적당하다.
- [0306] 이하에서는 실시예에 준하여 본 발명을 설명하고자 하나, 후술하는 실시예가 본 발명을 제한하는 것은 아니다.
- [0307] **실시예**
- [0308] 표본의 탄성 모듈러스, 최종 인장 강도, 및 파단 인장 변형율을 ISO 527 인장 시험에서 아령형 표본에 대하여 측정하였다.
- [0309] 유리 섬유를 포함하는 제품의 내충격성은 ISO 179 1eU에 따라 ISO 표본에 대하여 측정하였다. 비강화된 제품의 노치 내충격성은 ISO 179 1eB에 따라 측정하였다. 비강화된 제품의 경우에, 최종 인장 강도 대신에 ISO 527에 따른 인장 강도를 측정하였다.

- [0310] 유동성은 용융 점도를 기준으로 하여 평가하였다. 용융 안정성은 모세관 유동계에 의해 측정하였다. 여기서 350℃에서 겔보기 점도는 길이가 30 mm이고 반경이 0.5 mm이며 노즐에 대한 유입 각도가 180° 이고, 용융 저장 용기에 대한 직경이 12 mm이며 예열 시간이 5분인 원형 모세관을 사용하는 모세관 점도계(괴트페르트 레오그래프(Goettfert Rheograph) 2003 모세관 점도계)에서 전단 속도의 함수로서 측정하였다. 기재된 값은 1000 Hz에서 측정된 것이다.
- [0311] 강성도의 비등방성은 시트 상에서 하기와 같이 측정하였다: 치수가 150x150x3 mm인 시트를 필름 게이트를 구비한 금형에서 제조하였다. 각 경우에 상기 시트를 사용하여 고속 커터 상에서 5개의 인장 표본을 제조하였다. 시험 표본들을 흐름 방향(방향 y)으로 또는 그에 수직하게(방향 x) 절단하였다. 상기 시험 표본들을 흐름 방향에서, 그리고 흐름 방향에 수직하게 탄성 모듈러스의 측정에 사용하였다.
- [0312] 폴리아릴렌 에테르의 고유 점도는 DIN EN ISO 1628-1에 따라 25℃에서 1% 농도의 N-메틸피롤리돈 용액 중에서 측정하였다.
- [0313] **성분 A1**
- [0314] 고유 점도가 49.0 ml/g인 PESU 유형의 폴리에테르 술폰(바스프 에스이에서 시판하는 울트라손(Ultrason)[®] E 1010)을 성분 A1-1로서 사용하였다. 사용된 제품은 0.16 중량%의 Cl 말단기 및 0.21 중량%의 OCH₃ 말단기를 갖는다.
- [0315] **성분 A2**
- [0316] 고유 점도가 55.6 ml/g인 폴리에테르 술폰을 성분 A2-1로서 사용하였으며, 이것은 0.20 중량%의 OH 말단기 및 0.02 중량%의 Cl 말단기를 갖는다.
- [0317] **성분 B**
- [0318] 330℃ 및 전단 속도 1000 Hz에서 용융 점도가 145 Pa^{*} s인 폴리페닐렌 술퍼드를 성분 B-1로서 사용하였다.
- [0319] **성분 C**
- [0320] 사용된 성분 C-1은 하기와 같이 제조된 과분지형 폴리카르보네이트였다.
- [0321] 다관능성 알콜, 디에틸 카르보네이트, 및 촉매로서의 0.15 중량%의 탄산칼륨(알콜의 양을 기준으로 한 양)을 하기 표 1의 회분 함량에 따라 초기 공급원료로서, 교반기, 환류 응축기, 및 내부 온도계를 구비한 3목 플라스크에 사용하였으며, 상기 혼합물을 140℃로 가열하고 상기 온도에서 2 시간 동안 교반하였다. 반응 시간이 지남에 따라서, 상기 반응 혼합물의 온도는 감소하였으며, 그 이유는 방출된 에탄올에 의해 증발 냉각이 개시되기 때문이었다. 이어서, 환류 응축기를 경사 응축기로 교체하고, 촉매의 당량을 기준으로 하여, 1 당량의 인산을 첨가하고, 에탄올을 증류에 의해 제거하였으며, 반응 혼합물의 온도를 서서히 160℃로 상승시켰다. 증류에 의해 제거된 알콜을 냉각된 둥근 바닥 플라스크에서 수집하고 평량하였으며, 그 전환율을 측정하고 이론적으로 가능한 완전한 전환율과 백분율로 환산하여 비교하였다(하기 표 1 참조).
- [0322] 이어서, 건조 질소를 160℃에서 반응 혼합물에 1 시간 동안 통과시켜서 존재하는 임의의 잔량의 단량체를 제거하였다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다.
- [0323] 본 발명의 폴리카르보네이트의 분석:
- [0324] 굴절율계를 검출기로서 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 폴리카르보네이트를 분석하였다. 사용된 이동상은 디메틸아세트아미드이고, 분자량 측정에 사용된 표준물질은 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)였다.
- [0325] DIN 53240, 파트 2에 따라 OH가를 측정하였다.

표 1

출발 물질 및 최종 생성물

알콜	알콜 대 카르보네이트의 몰비	중류물, 완전한 전환율을 기준으로 한 알콜의 양 (몰%)	생성물의 몰 질량 (g/몰) Mw Mn	생성물의 OH가 (mg KOH/g) DIN 53240, 파트 2에 따라 측정
TMP x 1.2 PO	1:1	72	2300 1500	400

TMP= 트리메틸올프로판

PO= 프로필렌 옥시드

[0326]

[0327]

여기서, "TMP x 1.2 PO"라는 표현은 트리메틸올프로판 1몰당 평균 1.2몰의 프로필렌 옥시드와 반응한 생성물을 의미한다.

[0328]

성분 D

[0329]

관능화 폴리에테르 술폰을 성분 D-1로서 사용하였으며, 하기와 같이 제조하였다.

[0330]

디클로로디페닐 술폰 577.03 g, 디히드록시디페닐 술폰 495.34 g, 및 4,4'-비스히드록시페닐발레르산(DPA) 5.73 g을 질소 하에 NMP 1053 ml에 용해시키고, 무수 탄산칼륨 297.15 g을 혼합하였다. 반응 혼합물을 190℃로 가열하고, 이 온도에서 6 시간 동안 유지시켰다. 이어서, 혼합물을 NMP 1947 ml로 희석하였다. 이T<80℃로 냉각한 후에, 현탁액을 배출하였다. 어서, 여과를 사용해서 불용성 성분을 제거하였다. 이어서, 수득한 용액을 수 중에서 침전시켰다. 이어서, 수득한 백색 분말을 고온수로 반복해서 추출한 다음 140℃에서 진공 하에 건조시켰다. DPA 단위의 비율을 1,3,5-트리메톡시벤젠을 내부 표준물질로서 0.9 몰%로 사용하는 ¹H NMR 분광분석법에 의해서 측정하였으며, 생성물의 고유 점도는 46.9 ml/g이었다.

[0331]

성분 E

[0332]

스테인플 길이가 4.5 mm이고 섬유 직경이 10 μm인 절단 유리 섬유를 성분 E-1로서 사용하였으며, 폴리우레탄 사 이징제를 구비하였다.

표 2

유리 섬유를 포함하는 폴리아릴렌 에테르와 폴리아릴렌 술퍼드로 제조된 블렌드의 특성.
열가소성 성형 조성물의 구성은 중량부 단위로 기재함 (comp=비교 실시예, n.d.=측정되지 않음).

실시예	comp 1	2	3	comp 4	5	6	comp 7
성분 A1-1	41	40.3	40	36	35.3	32.8	36
성분 A2-1	-	-	-	-	-	2.5	5
성분 B-1	14	13.7	13.5	14	13.7	13.7	14
성분 C-1	-	1	1.5	-	1	1	-
성분 D-1	-	-	-	5	5	5	-
성분 E-1	45	45	45	45	45	45	45
탄성 모듈러스 [GPa]	16.5	16.9	17.1	16.5	17.2	17.1	16.5
파단 인장 변형률 [%]	1.4	1.6	1.7	1.9	2.0	2.1	1.5
최종 인장 강도 [MPa]	148	161	162	161	167	169	152
ISO 179 1eU [kJ/m ²]	42	48	49	52	53	58	44
1000 Hz에서 점도 (350°C)	554	487	423	567	479	414	562
시트의 탄성 모듈러스(흐름 방향 y) [GPa]	12.6	14.1	14.3	12.7	13.9	14.0	12.7
시트의 탄성 모듈러스(흐름 방향 x) [GPa]	7.9	9.7	10.3	8.2	9.8	9.9	7.9

[0333]

[0334]

표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 성형 조성물은 우수한 기계적 특성과 동시에 개선된 유동성을 겸비하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 성형 조성물은 특히 비등방성이 감소된 높은 강성도를 갖는다. 나아가, 내충격성도 개선된다.

표 3

폴리아릴렌 에테르와 폴리아릴렌 술퍼드로 제조된 블렌드의 특성.
열가소성 성형 조성물의 구성은 중량부 단위로 기재함.

실시예	Comp 8	9
성분 A1-1	80	79.2
성분 A2-1	-	-
성분 B-1	20	19.8
성분 C-1	-	1
성분 D-1	-	-
성분 E-1	-	-
탄성 모듈러스 [GPa]	2.85	2.84
파단 인장 변형율 [%]	>40	>40
최종 인장강도/인장강도 [MPa]	82.1	82.3
ISO 179 1 eB [kJ/m ²]	34	92
1000 Hz에서 점도 (350°C)	217	167

[0335]

[0336]

종래 기술과 비교하여, 본 발명의 비강화된 성형 조성물은 현저하게 개선된 유동성을 가지며, 또한 현저하게 개선된 노치 내충격성을 갖는다.