

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C08J 7/02

C08J 5/18

B29C 71/02

(45) 공고일자 1991년06월08일

(11) 공고번호 91-003720

(21) 출원번호

특 1988-0003595

(65) 공개번호

특 1989-0014633

(22) 출원일자

1988년03월30일

(43) 공개일자

1989년10월25일

(30) 우선권주장

87-077022 1987년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인

구레하 가가꾸 고교 가부시끼가이사 스가노 요리쓰구

일본국 도오쿄 주오꾸 니훈바시 호리도메쵸 1쵸메 9-11

(72) 발명자

가와까미 유끼지까

일본국 후꾸시마肯 이와끼시 우에다마찌 네고야 25-13

이와사끼 다까오

일본국 후꾸시마肯 이와끼시 가나야마마찌 아사히다이 119

시끼 젠야

일본국 후꾸시마肯 이와끼시 니시끼마찌 오찌아이 28-1

(74) 대리인

이태희

심사관 : 조인제 (책자공보 제2320호)(54) 폴리아릴렌 티오에테르의 고 결정화 성형물**요약**

내용 없음.

**영세서**

[발명의 명칭]

폴리아릴렌 티오에테르의 고 결정화 성형물

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 폴리아릴렌 티오에테르(이후 PATE로 칭함) 수지의 결정화 성형물에 관한 것이다.

보다 상세하게는, 본 발명은 (1) PATE의 용융성형물을 연신시키는 단계, (2) 유기 용매로 처리함으로써 연신된 성형물을 예비결정화시키는 단계 및 (3) 처리된 성형물을 열처리에 의해 고 결정화시키는 단계로 구성된 방법에 의해 얻어지는 PATE수지의 고결정 성형물에 관한 것이다.

이밖에, 본 발명은 치수 변형 및 표면상의 파형 주름이 적고 내열성, 내굽힘성 및 투명성이 좋은 PATE수지의 고 결정화되고 강인한 성형물에 관한 것이다.

지금까지는 폴리파라페닐렌 티오에테르등과 같은 PATE는 내열성, 내습성, 내악품성, 내화염성 및 물리적 특성이 탁월한 엔지니어링 수지중의 하나이고, 이를 성질등은 PATE의 결정화가 충분히 이루어 질때만이 얻어지기 때문에, PATE 성형물의 결정화도를 증가시킨다는 것은 매우 중대한 일이다.

그러나, 큰 응력을(인장, 압축등)을 가하지 않고 충분히 결정화 하기 위해서 PATE 수지의 무정형 성형물을 열처리하는 경우에 거친 수구체(Spherulite)가 성형물에 통상 발생되고 또 그 소구체는 부서지기 쉽거나 불투명하게 됨과 동시에 불균일한 이완과 수축이 성형물에서 일어남으로써 치수 변형과 파형 주름을 발생시킨다. 따라서, 성형물의 본래 모양이 열처리에 의해 유지될 수 없다는 심각한 문제가 있다.

결과적으로, 응력을 가하지 않는 상태에서 본래의 모습과 투명성을 유지하면서 취성(brittleness), 치수 변형 및 파형 주름을 일으키지 않고 용융 성형물을 열처리한다는 것은 극히 어려웠다. 용융 성형물이 응력을 가하기 어려운 시이트(Sheet), 플레이트, 파이프, 프로필(profile) 및 블로우 병(blow bottle)같은 압출성형물로 제조될때 열처리 하기가 특히 어려웠다.

따라서, 본 발명자들은 응력을 가하지 않는 상태에서, 파형 주름없이 고 결정화 시키기 위해서 PATE 와 친화성을 갖는 유기 용매로 PATE의 성형물을 처리하는 방법을 개발하였다[일본 특허원 제 61-12,889호(1986)참조]. 그러나, 비교적 장시간 처리하는 방법은 고 결정화에 있어 문제점이 있었다.

그후, 본 발명자들은 상기 일본 특허원 제 61-12,889호(1986)의 방법과 열처리를 조합함으로써 치수 변형과 파형 주름을 갖지 않는 고결정 성형물을 단 시간내에 얻는 방법을 개발하였다.

즉, 성형물을 용매로 예비 결정화한후, 그 예비 결정화물을 열처리 하였다[일본 특허원 제 61-

296,454호(1986)참조]. 그러나, 이 방법도 종종 성형물을 취성이 있게하고 또 불투명하게 만들었다.

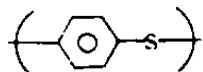
본 발명자들은 성형물을 취성이 있게 하거나 불투명하게 하지 않고 그리고 치수변형과 파형 주름을 수반하지 않고 응력을 전혀 또는 거의 가하지 않은 상태에서 열처리함으로써 용융 생성물을 고 결정화시키는 방법을 광범위하게 연구한 결과 다음과 같은 예상밖의 결과를 얻었다.

PATE와 충분한 친화성이 있는 유기 용매로 용융 생성물을 저온에서 예비 결정화시키는 단계와 결정화된 성형물을 열처리하는 단계로 구성된 방법[일본 특허원 제61-296,454호(1986)에서 이미 기술]이 연신단계와 조합될때, 즉 용융 성형물이 적어도 1방향으로 연신되고 유기용매에 의해 예비 결정화된 다음, 열처리에 의해 고 결정화될때 취성이거나 불투명하게 되지 않을 뿐만아니라 치수 변형과 파형 주름을 수반하지 않으므로 본래의 모습과 투명성을 유지하기 때문에 고 결정화 성형물이 단시간내에 얻어질 수 있다.

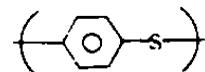
또한, 고온에서 고 결정화 성형물의 연신률이 크기 때문에 성형물이 고온에서 압축 성형 또는 연신시킴으로써 쉽게 탈형(remold)될 수 있는 또 다른 효과가 발견되었다.

본 발명은 이들 발견을 근거로 얻어졌다.

본 발명의 목적은 표면상의 치수 변형과 파형주름이 적고 내열성, 내굽힘성 및 투명성이 높은 고 결정화 및 견고한 PATE 수지의 성형물을 제공하는데 있다.



또한, 본 발명의 목적은 (1) 70% 이상의 반복 단위 (이하, 밀도법에 의해 측정된 값을 나타냄)를 갖는 PATE 수지로 주로 구성되는 성형물을 적어도 1방향으로 2 내지 5배 연신시키고, (2) 사용용매의 고화점 내지 130°C에서 용해도 매개변수(SP값) 8내지 12를 갖는 적어도 하나의 용매 또는 유기용매 50중량% 이상을 함유하는 혼합 용매와 연신된 성형물을 접촉시킴으로써 성형물의 PATE 결정화도가 22% 이상으로 될때까지 예비결정화된 성형물을 140 내지 300°C에서 열처리하는 단계로 구성되는 방법에 의해 얻어진 폴리아릴렌 티오에테르의 고 결정화 성형물을 제공하는데 있다.



본 발명에 따른 PATE의 고 결정화 성형물은 (1) 70몰% 이상의 반복단위 (2) 15% 이하의 결정화도를 갖는 PATE 수지로 주로 구성되는 성형물을 적어도 1방향으로 2 내지 5배 연신시키고, (2) 8 내지 12의 SP값을 갖는 적어도 하나의 유기 용매 또는 유기용매50중량% 이상을 함유하는 혼합 용매와 상기 연신된 성형물을 사용 용매의 고화점 내지 130°C에서 접촉시켜 성형물의 PATE 결정화도 증가가 6% 이상될때까지 상기 처리된 성형물을 예비결정화 시킨 다음 (3) 상기 성형물의 PATE 결정화도가 22%이상으로 될때까지 예비결정화 성형물을 140 내지 300°C에서 열처리하는 단계들로 구성된 방법에 의해 얻어짐을 특징으로 한다.

본 발명에 따라서 성형물을 취성과 불투명하게 하지 않을 뿐만아니라 큰 변형을 일으키지 않고 응력을 가하지 않고서도 용융 성형물을 열처리 할수 있게 되었다. 그러나 이러한 기술은 지금까지 매우 어려웠다.

이러한 기술에 의해서, 내열성, 강인성 및 투명성이 우수한 PATE의 고 결정화 성형물(충전제가 함유되어 있지 않은 경우), 특히 시이트, 플레이트, 파이프, 프로필 또는 블로우 병과 같은 압출성형물 또는 블로우 성형물은 현재까지 매우 어려웠던 단시간내에 얻어질 수 있게 되었다.

특히, PATE 수지의 고 결정화 성형물의 압축 성형[예, 스템핑 성형, 매치드-다이(matched-die)성형, 진공성형등] 또는 PATE수지의 고 결정화 성형물의 연신에 의한 탈형은 매우 쉬워졌다.

본 발명에 의해 얻어진 PATE의 고 결정화 성형물은 응력이 가해지지 않는 상태에서 열처리될 때에도 매우 양호한 매끄러운 표면을 갖는다. 응력을 가하지 않고서도 열처리에 의해 상기 매끄러움이 얻어질 수 있다는 사실은 예상밖으로 놀라운 일이었다.

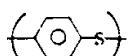
또한, 본 발명에 따른 PATE의 고 결정화 성형물은 두께 0.1mm의 시트로 가공될 때 (1) 열처리에 의한 치수 변형이 10% 미만이며, (2) 내굽힘성(연신방향과 수직방향으로 굽힘)이 1,000이상이며, (3) 어떠한 충전제도 함유하지 않는 경우에 평행광선에 대한 투과율 Tp가 20% 이상인 것을 특징으로 한다.

더욱이, 본 발명에 따른 PATE의 고 결정화 성형물은 내열성이 매우 좋으며, 예를들면 납땜(soldering)(250°C에서 30초 동안)에 대한 내열성이 우수하다.

본 발명의 대상이 되는 기본 수지는 PATE로 구성된다.

PATE :

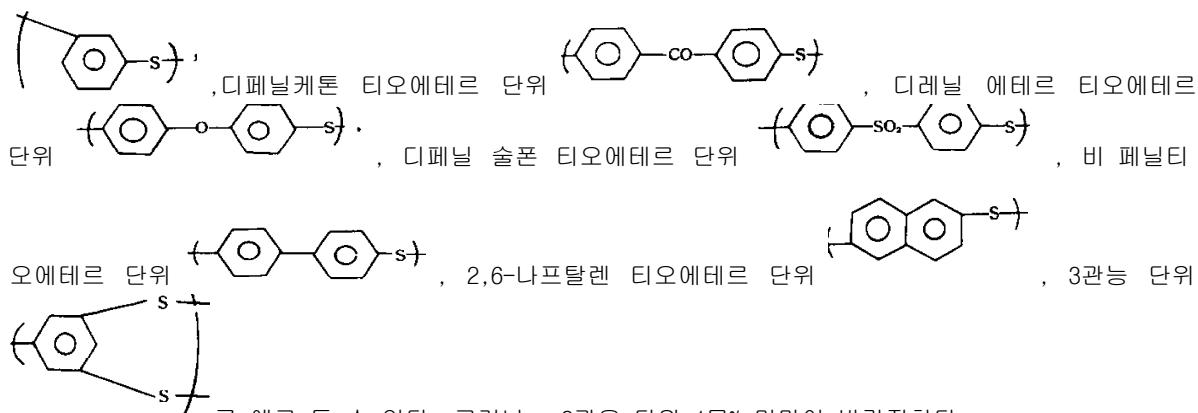
본 발명에서 사용되는 PATE로서는, 중합체의 주성분으로서 파라페닐렌 티오에테르 단위



70몰% 이상을 함유하는 파라페닐렌 티오에테르 단중합체와 페닐렌 티오에테르의 공중합체를 언급할 수 있다.

공중합체로서는 내열성 및 가공성 면에서 볼때 블록 공중합체가 특히 바람직하다.

파라페닐렌 티오에테르 이외의 공단량체 단위로서는 메타페닐렌 티오에테르 단위



를 예로 들 수 있다. 그러나, 3관은 단위 1몰% 미만이 바람직하다.

PATE로서, 공지된 방법에 따라 합성된 것들로 사용될 수 있다. 이들 공지된 방법중에는 미국 특허 제3,354,129호가 있다. 이 방법에서는 P-디클로로벤젠을 N-메틸피롤리돈(NMP)중의 황화나트륨과 반응시켜 폴리페닐렌 티오에테르를 형성시킨다.

고 분자량의 PATE를 제조하기에 바람직한 또 다른 방법은 미국 특허 제 3,919,177호에 기재되어 있다. 이 방법에서는, 초산리튬 및 초산나트륨 같은 유기산의 알카리 금속염의 존재하와 용매로서 NMP 중의 P-디클로로벤젠 및 황화나트륨을 반응시키는 것이다. 고분자량의 PATE를 얻기 위한 다른 방법은 미국 특허 제 4,537,953호 및 제 4,645,826호에 기재되어 있다. 이 방법에서는 이를테면 탄산 리튬 및 수산화 칼슘 같은 무기염 존재하에 또는 중합 반응에서 온도 및 물의 양 조절하에 NMP중에서 중합반응을 실시한다.

또한, 분말 PATE 중합체를 산소(바람직하기로는 공기)존재하에 그 융점이하로 가열함으로써 얻어지고, 그에 따라 다소 높은 용융 정도를 갖는 중합체를 사용할 수도 있다.

페닐렌 티오에테르의 블록 공중합체로서는 파라페닐렌 티오에테르 및 메타페닐렌 티오에테르의 블록 공중합체가 바람직하다.

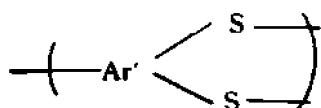
블록공중합체는 반복단위 의 블록과 반복단위 의 블록으로 구성되고 각 블록의 형성과 두 블록의 결합이 가능한한, 블록공중합체는 종래의 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를들면 일본 특개소 제 61-14,228호(1986)의 방법을 이용할 수 있다. 블록 공중합체를 제조하기 위한 구체적인 방법으로서 1공단량체의 블록을 먼저 형성한 다음 블록의 단부에서 다른 블록을 형성하고 그 다른 블록을 제1블록에 동시에 조합함으로써 하나씩 다른 공단량체를 조합하는 방법을 들 수 있다. 따라서, 본 발명의 블록 공중합체를 제조하는 방법은 (1) 블록의 형성 및 조합과 사용되는 공단량체로서 페닐렌-설파이드의 반복 단위 선택을 고려할 경우 및 (2) 필요한 경우 공정을 변형시키는 경우를 제외하고는 페닐렌 티오에테르 중합체를 제조하기 위한 종래의 방법과 크게 다르지 않다. 즉, 블록 공중합체의 제조 방법은 비양자성, 극성 유기 용매(예, NMP)중에서 가열에 의한 알카리 금속설파이드 및 디-할로 방향족 화합물(주로 p- 및 m-디 할로벤젠)의 촉합(탈알카리 금속 할로겐화물) 중합 단계로 주로 구성된다.

또한, 블록 공중합체의 용융 정도는 310°C 및 200/sec의 전단속도에서 50 내지 20,000 포아즈이다.

본 발명에서 바람직하게 사용되는 PATE는 상기한 바와같이 주성분으로서 페닐렌기, 바람직하기로는

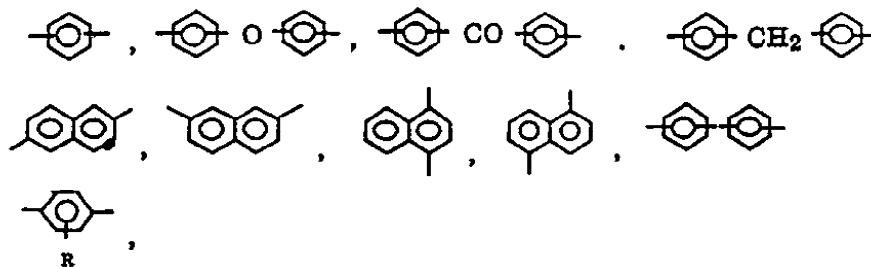
p-페닐렌기, 를 갖는 페닐렌 티오에테르의 공중합체이다.

PATE가 주요 구성 성분으로서 이들 반복 단위를 갖는 한 PATE는 다음식으로 나타내지는 소량의 측쇄 결합 또는 가교 결합을 포함할 수 있다:

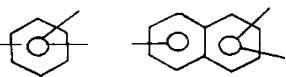


상기 공중합체의 공단량체로서는 다음 아릴렌기를 예를 들 수 있다 :

[예]



상기식에서 R은 알킬기 또는 알콕시기, 특히 약 1 내지 4개의 탄소수를 갖는 알킬기 또는 알콕시기

이고,  $\text{Ar}^1$  의 예로는  를 들 수가 있다. 페닐렌기로서는 파라페닐렌기  가 바람직하다.

본 발명의 목적인 성형물을 구성하는 수지는 주성분으로서 PATE를 갖는 수지이다. "주 성분으로서 PATE 수지를 갖는다"라는 말은 수지가 우세한 양, 즉 50중량% 이상, 바람직하기로는 80중량% 이상의 PATE를 함유한다는 것을 뜻한다. 본 발명의 특성을 최대로 갖는 수지는 PATE 100중량%로 구성된 수지이다.

따라서, PATE 자체를 사용하는 것이 바람직하지만, 성형에 역효과를 가져 오지 않는한 유기 용매와 반응하지 않거나 융화되지 않은 무기충전제, 섬유질 충전제, 안료, 안정제, 윤활제, 탈형제 또는 방청제(후에 기술됨)가 PATE와 함께 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 고 결정화 성형물의 제조방법은 (1) 주성분으로서 PATE를 갖는 적합한 수지(이하 PATE수지라 함)를 용융 성형하여 성형물을 얻고, (2) 상기 성형물을 연신하고, (3) PATE와 충분한 친화성을 갖는 유기 용매로 상기 연신된 성형물을 처리한 후 그 성형물을 예비 결정화하고, (4) 예비 결정화된 성형물을 열처리한 후 고 결정화하는 단계로 구성된다.

본 발명에 적합한 PATE 수지는 용융온도 이상  $400^\circ\text{C}$ 이하에서 용융되고, 용융된 수지는 성형되고 그 성형물은 제2전이 온도까지 냉각되어 무정형 또는 저결정화 성형물을 얻게된다. 구체적인 성형방법으로서는 압출성형, 압축성형, 사출성형, 용융 스피닝(spinning), 블로우 성형, 인플레이션 성형 같은 종래의 용융 성형법을 이용할 수 있지만, 압출 성형이 본 발명을 실시하는데 특히 적합하다.

그 다음 단계에서, 연신되고 용매 처리에 의해 예비 결정화되는 PATE 수지의 용융 성형물은 15% 미만, 바람직하기로는 10% 미만, 더욱 바람직하기로는 8% 미만의 결정화도를 갖는 무정형 또는 저결정화 성형물인 것이 바람직하다. 결정화도가 15%를 초과할 때 유기 용매에 의한 예비결정화를 촉진시키기 어렵다.

본 발명이 본래 무정형 성형물의 어떤 형태에도 이용될 수 있을지라도, 성형물의 두께가 0.01 내지 5mm, 바람직하기로는 0.015 내지 3mm이다.

두께가 일정한 성형물은 이를테면, 시이트, 플레이트, 파이프, 필라멘트 및 병을 균일하게 연신 및 용매 처리하는데 바람직하다.

## (2) 연신단계

연신단계는 예비결정화 단계 및 고 결정화 단계에서 불투명하게 되는 것을 방지하는데 불가피한 단계이다. 동시에, 이 단계는 성형물의 강성 및 인성을 높히는 중요한 단계이다.

적어도 1 방향에서 2 내지 5배 크기, 바람직하기로는 2.2 내지 4배 크기로 연신시키는 것이 바람직하다. 2배 이하로 연신될 때, 성형물은 다음 결정화 단계에서 불투명하게 되기 쉬울 뿐만 아니라 불충분한 강성 및 인성을 갖기 쉽기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 5배 이상의 크기로 연신될 때, 성형물은 파손되기 쉬우므로 바람직하지 않다.

연신 단계는 PATE의 제2전이온도와  $140^\circ\text{C}$  사이의 온도, 바람직하기로는 PATE의 제2전이 온도와  $130^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 적절하게 실시된다. 온도가 PATE의 제2전이온도보다 더 낮을 때 연신시키기가 어려운 반면,  $140^\circ\text{C}$  이상에서는 성형물이 미리 고 결정화 되기 쉽고 거친 소구체를 형성하기 쉽다. 따라서 두 경우는 모두 바람직하지 않다.

연신은 로울이나 텐터(tenter)를 사용하는 종래의 방법, 인플레이션(inflation)블로우 성형 또는 이들의 조합에 의해 실시될 수 있다.

## (3) 예비결정화단계(용매처리단계)

본 발명의 현저한 특징 중 하나는 열처리 하기 전 유기용매 처리에 의해 용융 성형물을 예비 결정화한 후 열처리에 의해 고 결정화하는 것으로서, 예비결정화 하지 않고 성형물을 직접 고 결정화하는 것이 아니다.

전자 현미경 관찰결과 유기 용매 처리에 의해 형성된 PATE의 소구체는 매우 미세하다는 사실을 발견하였다. 매우 미세한 이들 소구체 자체가 열처리 다음 단계에서 결정핵이 되어 수많은 미세소구체의 형성 및 성장을 촉진시키는 것으로 믿어진다.

유기 용매에 의한 PATE의 예비결정화 메카니즘이 상세하게 밝혀지지는 않았지만, PATE와 친화성이 높은 유기용매의 액체 또는 증기와 PATE를 접촉시킴으로써 유기용매의 분자가 PATE 수지의 성형물 내부로 용해하는 것으로 믿어진다. PATE 수지의 내부로 용해된 용매분자는 수지 분자의 운동을 가속화시켜, 이를 테면 분자로울(roll)과 같은 로울의 기능에 의해 중합체의 결정화를 촉진시킨다. 중합체의 재2전이온도 이하에서도, 그기능이 작용하므로, 유기 용매분자가 성형물의 내부로 용해해 들어가면 중합체의 결정화 속도를 조절하는 것으로 믿어진다.

따라서, 분자 용해 가속화 수단으로서 중합체와 높은 친화성을 갖는 유기 용매를 선택하여 분자 운동을 증가시키는 고온에서 처리하는 방법이 있다.

유기 용매로 처리하는 온도는 유기용매 분자가 용해할 수 있는 고화점 이상일때, 이론적으로는 중합체의 결정화를 야기시킬 수 있다. 그러나, 그 온도는 결정화를 가속시키기 때문에 더 높은 처리 온도가 바람직하다.

그러나, 온도가 130°C 이상이면, 고 결정화는 성형물에서 거친 소구체를 형성하기 때문에 성형물은 취성이 있고 불투명하게 되며 치수변형과 파형 주름을 야기시켜 바람직하지 않다. 용매의 고화점 내지 130°C의 온도가 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 0 내지 110°C이다.

결정화도(밀도법에 의해 측정)의 증가분이 6%이상, 바람직하기로는 8%이상에 달할때까지 예비결정화되는 것이 바람직하다. 증가분이 6%미만일때, 성형물에 파형주름을 야기시키고 거친 소구체의 상당량을 형성하므로 바람직하지 않다.

예비결정화를 실시하는데 필요한 시간은 성형물의 두께, 사용용매의 종류 및 농도 그리고 처리온도에 따라 달라지지만, 더 낮은 온도에서는 더 긴 시간 그리고 더 높은 온도에서는 더 짧은 시간이 걸린다. 통상, 1초 내지 10시간, 바람직하기로는 3초 내지 5시간이 이용된다. 1초 미만의 시간에서는 처리를 제어하기가 어렵지만, 10시간 이상은 경제적인 면에서 바람직하지 않다.

본 발명에 따른 예비 결정화 단계는 이를 조건하에서 용매로 처리하는 단계를 포함한다. PATE와 충분한 친화성을 갖는 유기 용매는 예비결정화에 유효하게 사용될 수 있다. 유기 용매는 성형물과 접촉된다.

PATE에 대한 용매의 친화성에 있어서 일반적으로 SP값, 즉 용해도 매개변수는 유용한 측정법이 될 수 있다.

PATE에 대한 SP값이 완전히 확인되지 않았을지라도, 너무 낮거나 너무 높은 SP값을 갖는 용매(예, 물, 알코올, 아민등)는 비효과적이다.

본 발명에서 사용되는 유기용매로서는 8 내지 12(바람직하기로는 8.5 내지 11.5)의 SP값을 갖는 것이 적합하다. 또한 SP값에 대해서는 "NIHON GOMU KYOKAI-SHI"(일본고무학회지) 46권 8번(1973)"에 상세히 기재되어 있다.

본 발명에 따른 성형물의 처리에 유효한 용매로서는 이를테면 이황화탄소, 할로겐화 탄화수소(클로로포름, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 에틸렌 디클로라이드, 클로로벤젠등), 에테르(테트라히드로푸란, 디옥산등), 유기아미드(디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 테트라메틸우레아, 디메틸이미다졸리디논, 헥사메틸 포스포릭 트리아미드등), 티오에테르(디페닐 티오에테르등), 방향족 탄화수소(톨루엔, 등), 피리딘 또는 퀴놀린, 케톤(아세톤등), 에스테르(에틸아세테이트등), 니트로 화합물(니트로벤젠등) 및 술폰(술폰란등)이 있으며, 이들의 SP값은 8 내지 12이다. 이들 용매중에서 이황화탄소, 할로겐화탄소, 에테르 및 유기 아미드가 바람직하다.

이들 용매는 단독 또는 혼용될 수 있다. 더욱이, 이들 유효 용매는 희석제로서 기타 용매와의 혼합물로서 사용될 수 있다.

용매를 혼합하는 경우에, 희석제 50중량% 이하의 양으로 혼합하는 것이 바람직한데, 그 이유는 만일 혼합물이 50중량% 이상의 희석제를 포함하는 경우 용매 혼합물의 결정화 효과가 현저히 감소되기 때문이다.

PATE수지의 용융 성형물을 용매로 처리하는 방법으로서는 성형물을 용매에 침지시키는 방법, 용매를 성형물에 피복하는 방법, 성형물을 용매증기에 노출시키는 방법을 이용할 수 있다. 때로는 성형물 표면에 부착된 용매를 제거하는 것이 바람직하다. 이 경우에 용매는, 130°C 이하의 온도에서 성형물을 열처리한후 용매를 증발시키거나 부착 용매를 용해시킬 수 있고 선결된 범위의 SP값을 갖는 용매(예, 메탄올)로 성형물을 세척함으로써, 제거될 수 있다.

#### (4) 고 결정화 단계(열처리 단계)

본 발명의 열 처리는 성형물을 충분히 결정화 시킴으로서 성형물의 내열성, 내약품성 및 기계적 특성을 크게 증진시킨다. 용융 성형물이 용매에 의한 연신 및 예비 결정화 없이 응력을 가하지 않은 상태에서 열처리 될때, 거친 소구체가 성형물에 형성되어 취성이 있고 불투명하게 되며 상기한 바와 같이 치수 변형과 파형 주름이 생긴다.

용매에 의한 예비결정화가 적절히 실시되고 처리된 성형물이 응력을 받지 않고 열처리되어 고 결정화 될때 극히 미세한 소구체의 상당량이 성형물에 형성되기 때문에, 결정핵으로서 극히 미세한 소구체를 이용하여 미세한 소구체가 형성되는 결과, 강인한 고 결정화 성형물이 취성, 불투명성 및 파형 주름없이 얻어질수 있다. 열처리 온도로서 140 내지 300°C가 적합하며, 180 내지 270°C가 더욱 바람직하다. 온도가 140°C이하일때 결정화 속도가 느리고 처리 시간은 길어지기 때문에 비경제적이다. 한편, 온도가 300°C 이상일때는 성형물이 부드러워지기 때문에 바람직하지 못하고 변형을 일으키기 쉽다.

높은 내열성, 내약품성, 내습성, 기계적 특성과 같은 우수한 성질을 갖는 PATE 수지의 성형물을 제

조하기 위해서, PATE의 결정화도가 22% 이상, 바람직하기로는 23%이상, 더욱 바람직하기로는 26%이상으로 될때까지 열처리하는 것이 바람직하다.

충분한 결정화도를 얻는데 필요한 열처리 기간은 예비 결정화도 및 열처리 온도에 따라 달라진다. 그러나, 예비 결정화도와 처리온도가 더 낮으면 더 많은 시간이 소요된다. 통상 1초 내지 100시간 바람직하며 3초 내지 24시간이 더 바람직하다. 시간이 1초 미만이면 열처리 조절이 어렵고, 100시간 보다 더 길면 성형물의 열적 손상이 있을 수 있다. 따라서, 두 경우는 모두 바람직하지 않다.

PATE 수지의 성형물이 본 발명에 따라 열처리 될때, 심지어는 큰 장력이나 압축같은 응력을 가하지 않고 열처리 될때에도, 충전제가 사용되지 않는 경우 굽힘강도 및 투명성이 높고 파형 주름이 적은 성형물이 얻어질 수 있다. 이들은 본 발명의 열처리에 있어 큰 장점이 되며, 응력하에서 열처리하기 어려운 시이트, 플레이트, 파이프, 프로필 및 병같은 성형물을 처리하는 것이 매우 적합하다.

본 발명의 방법에 따라서, 고 결정화 단계에서 성형물의 치수 변형은 극히 적다.

결과적으로, 치수 변형을 방지하기 위해 조치를 취하는 동안 성형물에 장력과 같은 응력을 통상 가할 필요가 없다.

그러나, 성형물이 연신 단계에서 크게 연신될때(예를들면, 길이방향으로 3.8배 이상 연신), 고 결정화 단계에서 수축을 일으킬 수 있다. 따라서, 성형물의 치수 변형을 엄격히 방지해야 한다면, 열처리하는 동안 연신 방향에서 길이를 일정하게 유지하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 성형물은 PATE 수지내에 22% 이상, 바람직하기로는 23% 이상의 PATE 결정화도를 갖는 고 결정화 성형물이다. 결정화도가 22% 미만일때 내열성, 내약품성 및 내화염성 같은 성형물의 물리적 성질이 불충분할 수 있다.

본 발명에 따른 성형물은 연신 방향과 수직방향에서 내굽힘성이 매우 높은 특징을 갖는다.

내굽힘성이 표준으로 두께 0.1mm의 시이트형 샘플을 사용하여 표현될때, 연신 방향과 수직 방향에서 내굽힘성의 수는 1,000 이상이다. 한편, 연신되지 않은 성형물은 잘해야 100미만의 내굽힘성의 수를 갖는다.

또한, 본 발명에 따른 성형물의 또 다른 큰 특징은 어떠한 충전제를 함유하지 않고도 그 투명성이 높다는 것이다.

그 투명성이 표준으로서 두께 0.1mm의 시이트형 샘플을 사용하여 표현될때 평행광선에 대한 투명도 Tp는 20% 이상, 바람직하기로 30%이상이다.

이들 특징은 성형물을 연신함으로서 얻어지며, 이들은 상기 발명, 예를들면 일본 특허원 제 61-296,454호(1986)의 것들보다 현저히 다르다.

본 발명에 따른 PATE 수지의 고 결정화 성형물에 대한 또 한가지 특징은 열처리 단계(고 결정화 처리)동안 발생된 파형 주름이 극히 작다는 것이다.

한편, 용매에 의한 예비결정화 없이 열처리가 직접 실시되는 종래의 방법에서는 상형물의 불균일한 이완 및 수축으로 인해 파형 주름이 현저하게 발생하고 열처리된 성형물의 모습도 본래의 모습과 달라지게 된다.

본 발명에 따른 PATE 수지의 고 결정화 성형물의 표면상에 있는 파형주름은 표준으로서 두께 0.1mm의 시이트형 샘플로 측정될때 통상 약 0.1mm미만이다. 반면, 용매에 의한 예비 결정화 없이 직접 열처리되는 종래의 성형물의 표면에 있는 파형 주름은 통상 1mm이상이다. 매우 적은 파형 주름을 갖는 성형물은 또한 열처리 전후에 극히 적은 치수 변형을 갖는다. 표준으로서 두께 0.1mm의 시이트형 샘플로 측정될때 치수 변형률은 통상 10% 미만이며, 특히 연신되지 않은 방향에서 측정될때 치수 변형률은 통상 7% 미만이다. 반면에 종래의 방법에서는 치수 변형률이 30% 이상이었다.

또한, 본 발명에 다른 PATE의 고 결정화 성형물은 내열성이 우수하고, 예를들면, 납땜(250°C에서 30초)에 대한 내열성이 "우수"하다.

본 발명에 따른 고 결정화 성형물의 또다른 특성은 연신을 및 강도가 크다(즉, 강인함)는 사실이며, 이러한 경향은 100°C 이상에서 현저하다. 고온에서 성형물의 연신률은 크기 때문에 압축 및 연신과 같은 제2처리가 쉽게 실시될 수 있는 특징이 있다. 이들 특징은 형성된 소구체가 미세하기 때문에 발생하는 것이다. 압축 및 연신과 같은 제2처리는 130°C 내지 270°C에서 바람직하게 실시된다. 130°C이하에서, 제2처리를 하는 것은 어려운 반면, 270°C이상에서는 제2처리의 성형물의 결정화도를 감소시킬 수 있다. 따라서, 두 경우는 바람직하지 않다.

상기한 바와같이, 사용되는 유기용매와 융화되지 않거나 반응하지 않는 여러가지 충전제를 성형 공정을 저해하지 않는 범위내에서 PATE에 가함으로써 제조된 수지는 본 발명에서 PATE 수지로서 사용될 수 있다. 예를들면, 다음의 1 또는 그 이상의 물질을 PATE에 가함으로써 제조된 수지는 본 발명에서 사용될 수 있다.

무기 충전제(분말형)로서 :

실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 미카, 카울린, 점토, 헐석, 탄산칼슘, 규산 칼슘, 황산칼슘, 인산칼슘, 카본블랙, 티탄화이트, 유리, 질화수소, 질화붕소, 산화철 및 지르코니아.

섬유질 충전제로서 :

유리, 탄소, 실리카, 아르아미드등의 섬유 그리고 티탄산 칼륨, 규산칼슘등의 단결정(whisker).

PATE 이외의 합성수지로서 :

플루오로카본 수지, 실리콘 수지, 폴리울레핀, 폴리아이미드, 폴리에테르 이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르(LCP 포함), 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 케톤, 폴리술폰, 폴리에테르 술폰, 폴리페닐렌 옥사이드 및 폴리카보네이트.

본 발명에 따라 얻어진 PATE 수지의 고 결정화 성형물은 내열성, 내약품성, 내습성 및 내화성과 같은 특성을 살려 여러분야에 이용될 수 있다.

예를들면, 사이트, 플레이트, 파이프, 프로필, 병, 필라멘트등과 같은 여러가지 성형물이 바람직하게 사용된다.

플레이트 또는 사이트는 전자 또는 전기분야, 예를들면 가요성 인쇄기판, 자기 테이프(피복형, 중기 증착형등), 절연테이프 및 플로피 디스크로서 유용하다.

결정화 압출성형물(플레이트, 파이프 및 프로필)은 전자 및 전기분야, 이를테면 견고한 인쇄기판, 복합전선용 보호 튜브에 유용할 뿐만 아니라 여러가지 내식성 및 내열성 파이프와 같은 화학 공업분야에 유용하다.

PATE 수지가 피복되고 결정화되는 전선은 내열성 및 내식성 전선으로서 유용하다.

또 다른 결정화 성형물은 전기 및 전자 분야의 마이크로파 장비의 부품, 인쇄기판, IC-포장재료 및 코넥터로서 유용하고 대형펌프, 대형밸브, 화학공업분야의 밀봉재료 및 라이닝 재료로서 유용하다.

#### [실험예]

##### [합성실험]

티탄 라이닝 고압솥에 황화수소나트륨(순도 : 46.08%) 373kg 및 N-메틸피롤리돈(NMP) 1025kg을 넣고 약 203°C까지 가열하여 물을 증류시켰다. 다시, 물 3kg 및 NMP 45kg을 고압솥에 넣었다(물/NMP의 총량=3.0몰/kg).

p-디클로로벤젠 321kg을 고압솥에 넣고(아릴렌기/NMP의 총량=2.0몰/kg) 220°C에서 5시간 동안 반응시켰다.

다시, 물 94kg을 고압솥에 넣고 265°C에서 30분동안 그리고 245°C에서 6시간 동안 반응을 실시하여 형성된 중합체를 함유하는 슬러리를 얻었다.

슬러리를 0.1mm 메쉬 스크린으로 걸러서 과립상의 중합체만을 분리해 낸후 아세톤과 물로 씻어내어 세정된 중합체를 얻었다. 감압하의 80°C에서 세정된 중합체를 건조함으로서 중합체를 얻었다. 1-클로로나프탈렌중의 얻어진 중합체에 대한 고유점도(중합체의 온도는 206°C에서 0.48g/dl 이었음)는 0.43dL/g이었다.

##### [펠릿의 제조]

얻어진 중합체의 일부를 단일 스크루 압출기에 공급하여 320°C까지 가열 용융시킨후 끝 같은 물질로 압출하였다. 압출된 물질을 물욕조에서 급냉한후 절단하여 펠릿 P<sub>1</sub>을 제조하였다.

##### [실시예 1]

##### [시이트의 제조]

얻어진 PATE 수지의 펠릿 P<sub>1</sub>은 320°C에서 용융 압출된 후 급냉되어 두께 0.1 내지 0.7mm의 시이트를 제조하였다.

##### 고 결정화 성형물의 제조

T-다이 시이트의 스트립형 쌤플 시이트(폭 10mm 및 길이 100mm)를 선결된 시간내에 98 내지 100°C에서 (1) 단축 연신의 경우에 텐실론(TENSILON, 도요-볼드원 컴퍼니 리미티드 제품)으로 그리고 (2) 2축연신의 경우에는 작은 2축 연신기(T.M.LONG CO.Ltd 제품)로 두께 0.1mm의 시이트를 제조하였다(연신된 시이트의 코드 번호는 E<sub>1</sub> 내지 E<sub>8</sub>임).

연신된 각시이트를 여러온도 및 시간에서 여러 용매에 침지시켜 예비결정화를 실시하였다.

침지후, 처리된 시이트를 메탄올에 넣고 부착된 용매를 씻어낸후 감압하에 실온에서 10야간 건조하여 예비결정화 성형물(예비결정화 성형물의 코드 번호는 PC<sub>1</sub> 내지 PC<sub>8</sub>이었음)의 쌤플을 얻었다.

얻어진 예비 결정화 성형물을 선결된 시간동안 고온의 오븐에서 자유상태로 열처리하여 고 결정화 성형물(고 결정화 성형물의 코드번호는 HC<sub>1</sub> 내지 HC<sub>8</sub>이었음)을 얻었다.

결정화도는 성형물의 각 쌤플(연신된 성형물 : 예비결정화된 성형물 및 고 결정화된 성형물)에 대해 측정되었다. 결정화도의 측정 방법은 다음과 같다.

倜플의 밀도는 브롬화 리튬의 수용액을 함유하는 밀도 구배 튜브에 의해 20°C에서 측정되며, 얻어진 값으로부터 쌤플의 결정화도가 계산되지만, 계산은 PATE의 결정화 부분의 밀도 1.43g/cc 및 PATE의 무정형 부분의 밀도 1.32g/cc를 근거로 계산되며, 측정결과는 표 1에 나타났다.

고 결정화 성형물의 쌤플 시이트는 2 유리판 사이에 펼쳐놓고 그 유리판 사이의 간격을 측정하였다. 동시에, 쌤플시이트의 두께는 다이얼 게이기로 측정되었으며, 그 간격과 두께의 차로부터 쌤플 시료의 파형주름을 결정하였다.

또한, 열처리 전후의 샘플 시트에 대한 치수 변형은 슬라이드 캘리퍼(caliper)로 성형물의 길이방향 및 너비방향 크기를 측정함으로써 연구되었다. 그 결과를 표 1에 나타냈다. 현저한 파형 주름을 갖

는 고 결정화 성형물은 기타 물리적 성질을 더 평가하는데 있어 무의미하기 때문에 더 연구되지 않았다.

더욱이, 고 결정화 성형물에 있어서는 내열성을 평가하기 위해 납땜에 대한 내열성을 연구하였다. 즉, 샘플을 250°C의 땜납욕에 30초 동안 담근후 변형 여부를 관찰하였다. 변형을 나타낸 샘플을 "불량"이라 하고, 변형을 나타내지 않은 샘플을 "우수"라고 하였다.

내굽힘성 실험은 MIT형 내굽힘성 시험기로 1kg의 하중을 걸어 두께 0.1mm의 샘플을 ±135°로 굽힘을 반복함으로서 실시되었다. 샘플이 파손될때 까지의 굽힘 횟수를 측정하여 내굽힘성의 수로 표시하였다.

평행광선의 샘플 투과율은 헤이즈메터(TOKYO-DENSHOKU Co., Ltd. 의 제품인 모델 TC-3)에 의해 두께 0.1mm의 샘플에 JISK-6714에 따라 측정되었다.

이들 실험결과를 표 2에 나타냈다. 용매 처리에 사용된 PATE에 대한 유기용매의 SP값은 다음과 같다 :

클로로포름 : 9.2

이황화탄소 : 10.0

테트라하이드로푸란 : 9.5

톨루엔 : 8.9

NMP의 SP값이 확인되지 않았지만 약 10인 것으로 추측된다. 희석제로서 사용된 용매의 SP값은 다음과 같다 :

에탄올 : 12.9

[표 1]

번호	연신			예비 결정화					고 결정화								
	온도 (°C)	연신 (예) L*1) W*2)	결정화도 (%)	코드 번호	용매	온도 (°C)	시간 (초)	결정화도 (%)	코드 번호	온도 (°C)	시간 (분)	결정화도 (%)	파형주파수 (mm) L*1) W*2)	치수변형 *)	코드 번호	비고	
1	98-100	3.5	-	4	E1	A*8)	60	600	21	PC1	260	10	30	<0.03	99	96	HC1
2	98-100	2.8	-	4	E2	A	60	600	20	PC2	260	10	29	<0.03	100	96	HC2
3	98-100	2.5	2.5	5	E3	A	60	600	21	PC3	260	10	31	<0.03	100	101	HC3
4	98-100	3.5	-	4	E4	B*9)	25	1200	20	PC4	260	10	28	<0.03	100	94	HC4
5	98-100	3.5	-	4	E5	C*10)	25	600	21	PC5	260	10	29	<0.03	100	95	HC5
6	98-100	3.5	-	4	E6	-	-	-	-	-	260	10	28	1.5	85	43	HC6 *3)
7	-	-	-	2	E7	A	60	600	19	PC7	260	10	29	<0.03	101	100	HC7 *4)
8	98-100	1.5	-	2	E8	A	60	600	20	PC8	260	10	28	<0.03	99	96	HC8 *5)
9	98-100	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	*6)

\* 1) 길이방향(%)

\* 2) 너비방향(%)

\* 3) 용매로 처리되지 않음(비교예)

\* 4) 연신하지 않음(비교예)

\* 5) 불충분한 연신(비교예)

\* 6) 연신될때 파손

\* 7) 100은 치수 변형이 없음을 나타냄

\* 8) 용매 A : 클로로포름/NMP=90/10(중량/중량)

\* 9) 용매 B : THF/EtOH=90/10(중량/중량)

\* 10) 용매 C : CS<sub>2</sub>/톨루엔=50/50(중량/중량)

[표 2]

## 고 결정화 성형물의 성질

코드번호	평행광에 대한 투과율 (%)	내굽힘성시험 (횟수)	남팽에 대한 내열성	비고
HC1	65	>5,000	우수	
HC2	71	>5,000	우수	
HC3	60	>5,000	우수	
HC4	66	>5,000	우수	
HC5	58	>5,000	우수	
HC7	4	40	우수	비연신 비교에
HC8	12	90	우수	불충분한 연신 비교

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1



주성분으로서 70몰% 이상의 반복 단위의 결정화도(밀도법에 의해 측정된 값을 나타냄) 15% 이하를 갖는 폴리아릴렌 티오에테르 함유 수지로 주로 구성되는 성형물을 적어도 1방향으로 2 내지 5배 연신시키고, (2) 사용용매의 고화점 내지 130°C에서 용해도 매개변수(SP값) 8 내지 12를 갖는 적어도 하나의 유기용매 또는 유기용매 50중량% 이상을 함유하는 혼합 용매와 연신된 성형물을 접촉시킴으로써 연신된 성형물의 폴리아릴렌 티오에테르의 결정화도 증가분이 6%이상으로 될때까지 처리된 성형물을 예비 결정화시키고, (3) 성형물의 폴리아릴렌 티오에테르 결정화도가 22% 이상으로 될때까지 예비결정화된 성형물을 140 내지 300°C에서 열처리 하는 단계로 구성되는 방법에 의해 얻어진 폴리아릴렌 티오에테르의 고 결정화 성형물.

## 청구항 2

제 1 항에 있어서, 두께가 0.01 내지 5mm인 폴리아릴렌 티오에테르의 고 결정화 성형물.

## 청구항 3

제 1 항에 있어서, 두께 0.1mm의 쌈플 시이트로 측정할때 상기 열처리에 의한 치수 변형률이 10% 미만이고 내굽힘성(연신방향과 수직방향으로 굽힘)의 수가 1,000이상인 폴리아릴렌 티오에테르의 고 결정화 성형물.

## 청구항 4

제 1 항에 있어서, 충전제를 거의 함유하지 않고 두께 0.1mm인 쌈플시이트로 측정할때 평행광선에 대한 투과율  $T_p$ 가 20% 이상인 폴리아릴렌 티오에테르의 고 결정화 성형물.

## 청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 열처리가 응력을 가하지 않은 상태에서 실시되는 폴리아릴렌 티오에테르의 고결정화 성형물.