



등록특허 10-2163638



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월08일
(11) 등록번호 10-2163638
(24) 등록일자 2020년09월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 71/00 (2006.01) *C08G 65/40* (2006.01)
C08G 75/23 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08L 81/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 71/00 (2013.01)
C08G 65/40 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7014853
- (22) 출원일자(국제) 2013년11월08일
심사청구일자 2018년08월20일
- (85) 번역문제출일자 2015년06월04일
- (65) 공개번호 10-2015-0082498
- (43) 공개일자 2015년07월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/073330
- (87) 국제공개번호 WO 2014/072447
국제공개일자 2014년05월15일
- (30) 우선권주장
61/724,689 2012년11월09일 미국(US)
12194541.4 2012년11월28일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문현
KR1020080105166 A
JP02625013 B
KR1020050057656 A
JP평성01153747 A

- (73) 특허권자
솔베이 스페셜티 폴리머즈 유에스에이, 엘.엘.씨.
미국 조지아주 알파레타 맥기니스 페리 로드 4500
320
- (72) 발명자
엘-히브리, 모함마드 자말
미국 30350 조지아주 애틀랜타 쓰로우브릿지 워크
2663
- 가우탐, 케샤브
미국 30097 조지아주 멀루쓰 윈슬리 플레이스
115
- 칸, 아메드
미국 30005 조지아주 알파레타 게이트 댄서 웨이
115
- (74) 대리인
양영준, 이상영

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 PAEK/PAES 조성물

(57) 요약

1 내지 90 중량%(wt %)의 1종 이상의 폴리(아릴 에테르 케톤) [이하, (PAEK) 중합체]; 1 내지 25 중량%의 1종 이상의 폴리페닐설휴 중합체 [이하, (PPSU) 중합체]; 1종 이상의 고온 폴리(아릴 에테르 설휴) 중합체 [이하, (PAES_{HT}) 중합체] 및 1종 이상의 폴리에테르설휴 중합체 [이하, (PESU) 중합체]로 이루어진 군에서 선택되는, 1 내지 90 중량%의 1종 이상의 폴리(아릴 에테르 설휴) 중합체 [이하, (P1) 중합체]; 0 내지 50 중량%의 1종 이상의 보강용 충전재를 포함한 조성물 (C)이며, 모든 %는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 한다.

(52) CPC특허분류

C08G 75/23 (2013.01)

C08K 7/14 (2013.01)

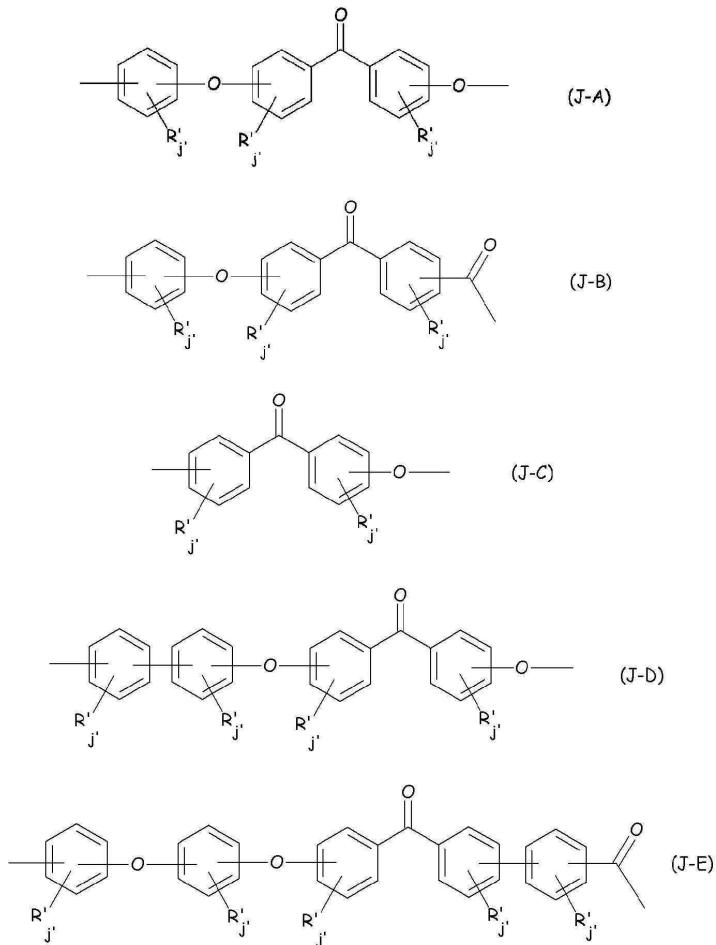
C08L 81/06 (2013.01)

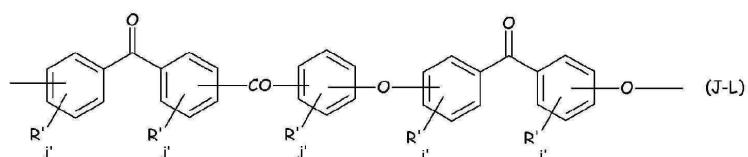
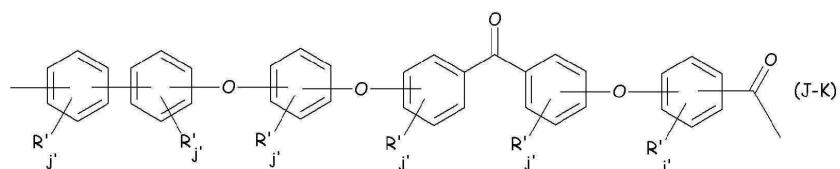
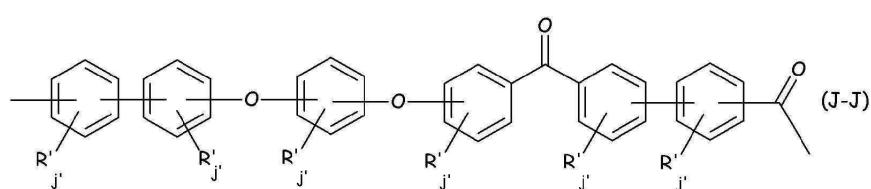
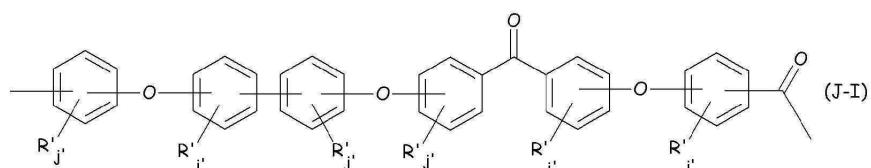
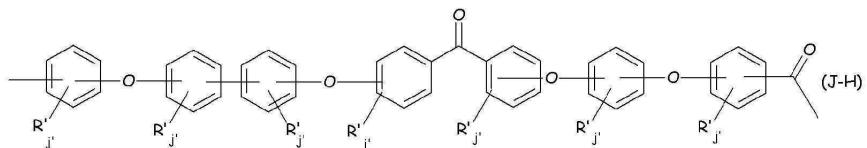
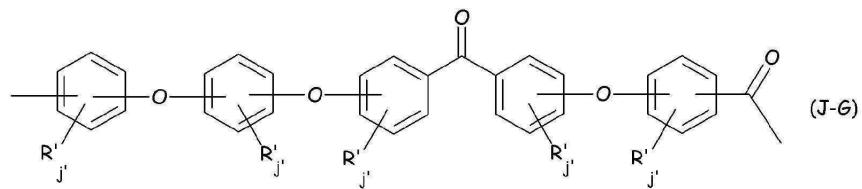
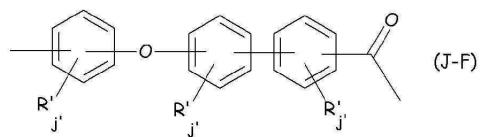
명세서

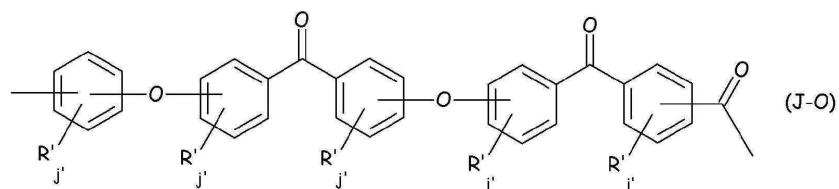
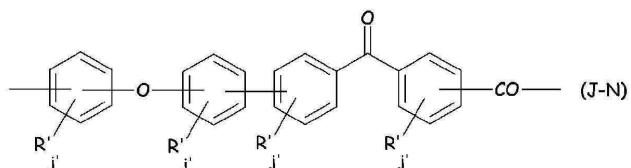
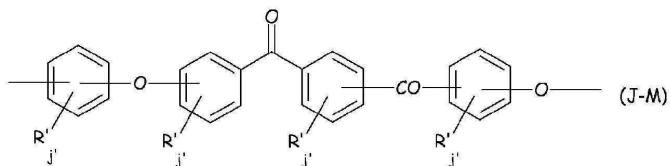
청구범위

청구항 1

- 1 내지 90 중량%(wt.%)의 1종 이상의 폴리(아릴 에테르 케톤) [이하, (PAEK) 중합체], 상기 (PAEK) 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분은 Ar-C(0)-Ar'기(서로 동일하거나 상이한 Ar 및 Ar'는 방향족기임)를 포함한 반복단위 (R_{PAEK})이며, 반복단위 (R_{PAEK})는 하기의 화학식(J-A) 내지 (J-E)





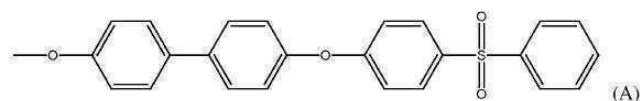


(화학식에서 :

- 서로 동일하거나 상이한 각각의 R'는 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고, j'는 0이거나, 또는 0 내지 4의 정수임)

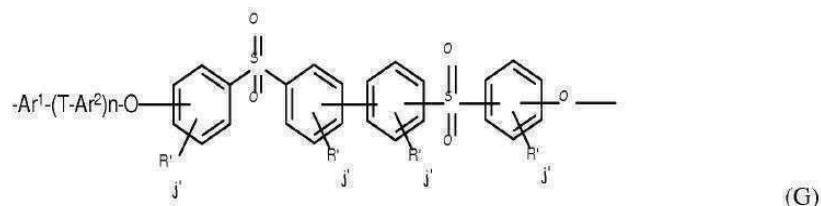
로 이루어진 군 중에서 선택됨;

- 1 내지 25 중량%의 1종 이상의 폴리페닐설휘온 중합체 [이하, (PPSU) 중합체], 상기 (PPSU) 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분은 하기 화학식 (A)



의 반복단위 (R_{PPSU})임;

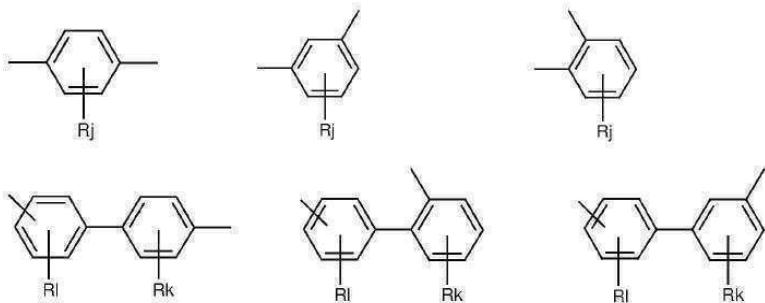
- 1 내지 90 중량%의 1종 이상의 폴리(아릴 에테르 설휘온) 중합체 [이하, (P1) 중합체], 상기 중합체는
 - (i) 적어도 1종의 고온 폴리(아릴 에테르 설휘온) 중합체 [이하, (PAES_{HT}) 중합체], 상기 (PAES_{HT}) 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분은 반복단위 (R_{PAES})이고, 각 경우에 동일하거나 상이한 상기 반복단위 (R_{PAES})는 화학식 (G):



(화학식에서 ,

- 서로 동일하거나 상이한 각각의 R'는 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고;
- 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 각각의 j'는 독립적으로 0이거나 또는 0 내지 4의 정수이고;

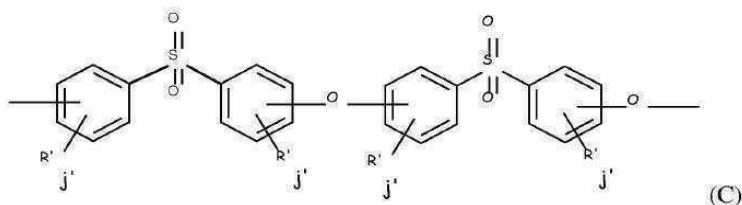
- 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로, 하기 화학식들



(화학식에서, 각각의 R은 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되며, 서로 동일하거나 상이한 j, k 및 1은 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4임)을 따르는 모이어티로 이루어진 군에서 선택된 방향족 모이어티이고;

- 서로 동일하거나 상이한 각각의 T는 결합; $-\text{CH}_2-$; $-\text{O}-$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{S}-$; $-\text{C(O)-}$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$; $-\text{C}(\text{=CCl}_2)-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})-$; $-\text{N=N-}$; $-\text{R}^a\text{C=CR}^b-$ (서로 독립적인 각각의 R^a 및 R^b 는 수소, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -알킬기, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -알콕시기, 또는 $\text{C}_6\text{--C}_{18}$ -아릴기임); $-(\text{CH}_2)_q-$ 및 $-(\text{CF}_2)_q-$ ($q = 1$ 내지 6의 정수임), 또는 최대 탄소수 6의 선형 또는 분지형 지방족 2가기; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;
- n은 0, 1, 2, 3 또는 4임)를 따름; 및

(ii) 1종 이상의 폴리에테르설퐻 중합체 [이하, (PESU) 중합체], 상기 (PESU) 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분은 반복단위 (R_{PESU})이고, 각 경우에 동일하거나 상이한 상기 반복단위 (R_{PESU})는 화학식 (C):



(화학식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 R'는 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고, 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 j'는 독립적으로 0이거나, 또는 0 내지 4의 정수임)를 따름

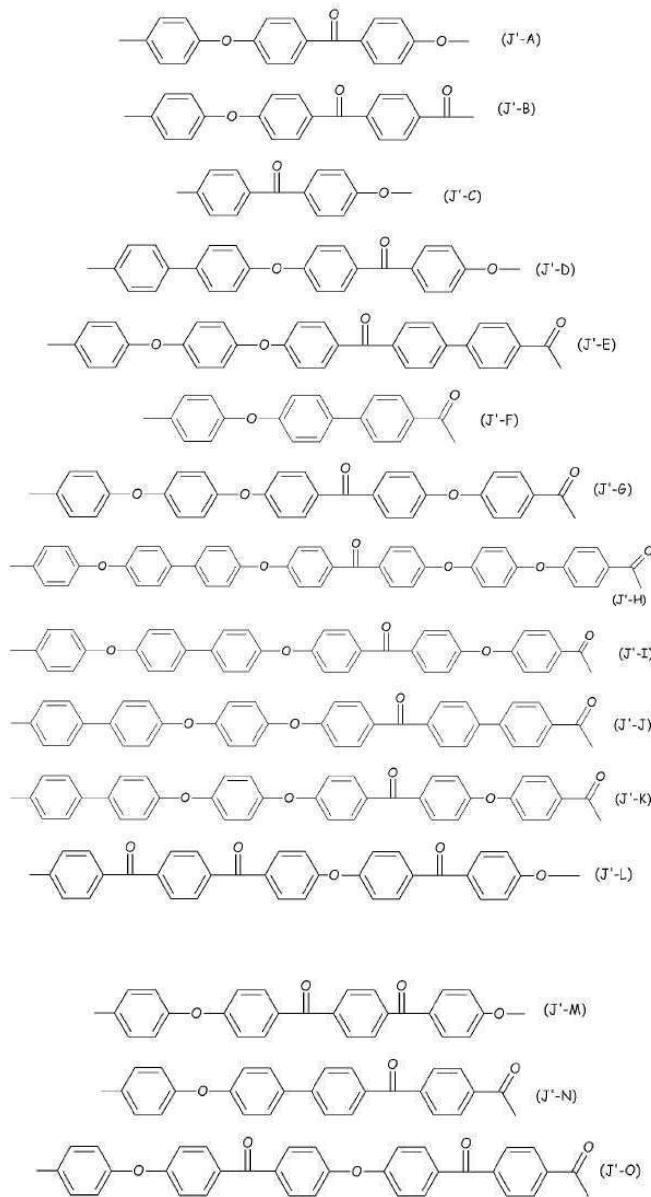
로 이루어진 군에서 선택됨; 및

- 0 내지 50 중량%의 1종 이상의 보강용 충전재

를 포함한 조성물 [조성물 (C)]이며, 이때 모든 %는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 하는 것인 조성물 (C).

청구항 2

제1항에 있어서, (PAEK) 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분은 하기 화학식(J'-A) 내지 (J'-O)



로 이루어진 군에서 선택되는 반복단위 (R_{PAEK})인 조성물 (C).

청구항 3

제1항에 있어서, (PAEK) 중합체는, 보강용 충전재가 부재인 경우, 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 10 내지 75 중량%의 양으로 존재하고 (P1) 중합체는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 1 내지 89 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물 (C).

청구항 4

제1항에 있어서, (PAEK) 중합체는, 보강용 충전재가 존재하는 경우, 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물 (C).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (PPSU) 중합체는 중합체 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 4 내지 10 중량%의 양으로 존재하고, (P1) 중합체는 중합체 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 1 내지 86 중량%의 양으

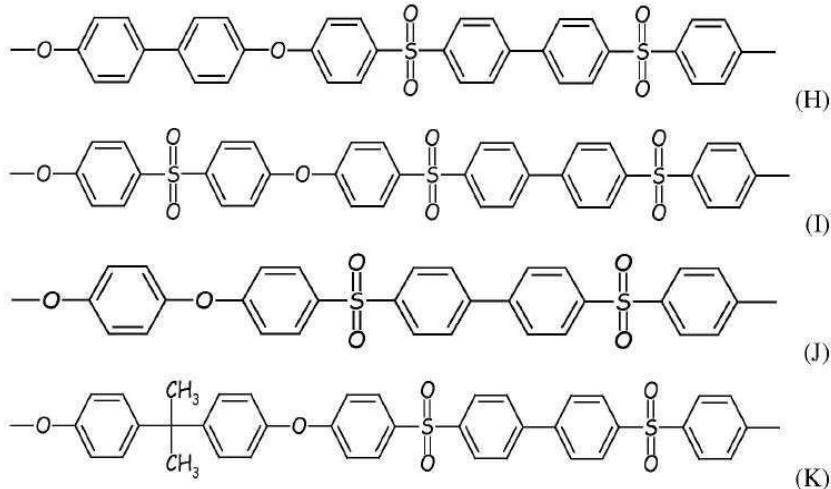
로 존재하는 것인 조성물 (C).

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (P1) 중합체는 (PAES_{HT}) 중합체이며, 반복단위 (R_{PAES})의 50 몰%를 초과하는 부분이 제1항에 정의된 화학식 (G)를 따르는 것인 조성물 (C).

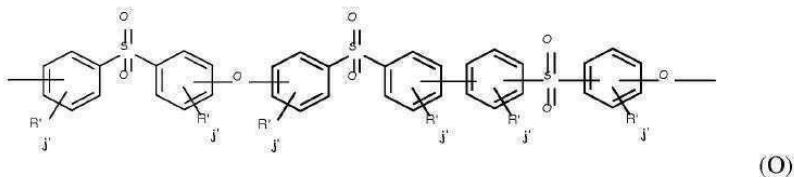
청구항 7

제6항에 있어서, 반복단위 (R_{PAES})는 아래에 나타낸 화학식 (H) 내지 (K), 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 조성물 (C):



청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (PAES_{HT}) 중합체의 반복단위의 75 몰%를 초과하는 부분이 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 반복단위 (R_{PAES-2})의 혼합체이며, 상기 반복단위 (R_{PAES-1})는 하기에 나타낸 화학식 (O):

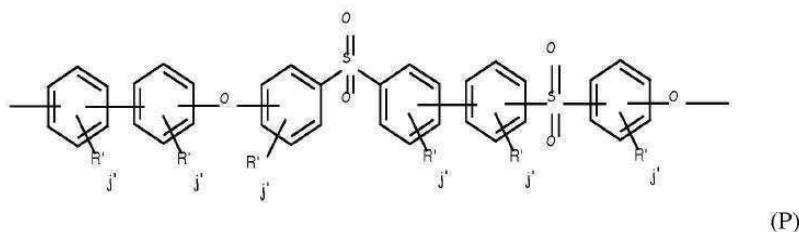


(화학식에서,

- 서로 동일하거나 상이한 각각의 R'는 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고;

- 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 각각의 j'는 독립적으로 0이거나 또는 0 내지 4의 정수임)

를 따르고, 상기 반복단위 (R_{PAES-2})는 하기에 나타낸 화학식 (P):



(화학식에서,

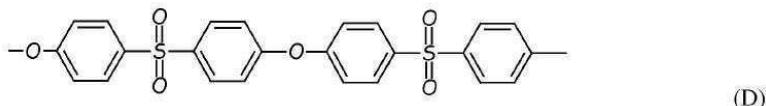
- 서로 동일하거나 상이한 각각의 R'는 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고;

- 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 각각의 j'는 독립적으로 0이거나 또는 0 내지 4의 정수임)

를 따르며, 상기 (PAES_{HT}) 중합체 내 반복단위 (R_{PAES-1})의 몰양은 (PAES_{HT}) 중합체에 포함되어 있는 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 반복단위 (R_{PAES-2})의 총량을 기준으로 50 내지 98%인 조성물 (C).

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (P1) 중합체는 (PESU) 중합체이며, 반복단위 (R_{PESU})의 50 몰%를 초과하는 부분이 하기에 나타낸 화학식 (D)를 따르는 것인 조성물 (C).



청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, (PAEK) 중합체는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 1 내지 89 중량%의 양으로 존재하고, (P1) 중합체는, 보강용 충전재가 부재인 경우, 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 10 내지 65 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물 (C).

청구항 11

제1항에 있어서, (PAEK) 중합체는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 1 내지 89 중량% 미만의 양으로 존재하고, (P1) 중합체는, 보강용 충전재가 존재하는 경우, 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 10 내지 65 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물 (C).

청구항 12

제1항 또는 제4항에 있어서, 보강용 충전재는 중합체 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 40 중량% 이하의 양으로 존재하는 유리 섬유인 조성물 (C).

청구항 13

- 1종 이상의 (PAEK) 중합체,
- 1종 이상의 (PPSU) 중합체,
- 1종 이상의 (P1) 중합체,
- 선택적으로, 1종 이상의 보강용 충전재, 및 선택적으로 다른 성분들 (I)

을 혼합하는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 중합체 조성물 (C)의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 중합체 조성물 (C)를 포함한 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 2012년 11월 9일자로 출원된 미국 임시특허출원 제61/724689호와 2012년 11월 28일자로 출원된 유럽 특허출원 제12194541.4호의 우선권을 주장하며, 각 출원의 전체 내용을 사실상 본원에 참조로 통합하였다.

[0002] 본 발명은 고성능 폴리아릴에테르 중합체 조성물 및 상기 조성물로 제조되는 물품에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 1종 이상의 폴리(아릴에테르케톤) (PAEK), 1종 이상의 폴리페닐설휘 (PPSU), 1종 이상의 다른 폴리

(아릴에테르설폰) 중합체, 및 선택적으로 특정의 보강용 충전재를 포함한 3차 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [0003] 방향족 폴리(아릴에테르설폰) (PAES) 중합체, 이를테면 특히 폴리페닐설폰 (PPSU), 폴리에테르설폰 (PESU), 비스페놀 A 폴리설폰 (PSU), 및 고온 설폰 (HTS) 중합체, 예를 들면, 시판 중인 EpiSpire[®] HTS 고온 설폰 중합체 및 Supradel[®] HTS 고온 설폰 중합체를 특히 폴리(에테르에테르케톤) (PEEK), 폴리(에테르케톤) (PEK) 및 폴리(에테르케톤케톤) (PEKK) 중합체를 비롯한 폴리(아릴에테르케톤) PAEK 중합체와 배합(블렌딩)시키는 것은 그로 인해 달성될 수 있는 탁월한 특성들로 인해 관심이 증가하고 있는 것으로 알려졌다.
- [0004] 특정 PEEK/PPSU 배합물은 양호하면서 고유적인 특성 조합을 제공하며, 구체적으로는 부속품(fitting),튜브, 다기관 등과 같은 배관 최종용도 분야에서의 특정 최종용도에서 수년간 높이 평가되어 왔다. 그러나, PEEK 성분과 PPSU 성분 둘 다가 고가이기 때문에 이들 배합물은 비용이 많이 듈다.
- [0005] PAEK/PAES 중합체 배합물 또한 전체적 특성들이 탁월한 것으로도 알려져 있으며, 특히 의료 장치와 같은 분야, 및 살균가능한 외과용 기계 및 기계 핸들, 살균가능한 케이스 및 트레이, 및 관련 부품들, 비행기 경구조 부품들 및 이동식 전자 장치 부품들과 같은 다양한 용도에서 사용되어 왔지만, 특정 PAEK/PAES 중합체 배합물은 몇몇 단점을 가진 것이 특징이다.
- [0006] 방향족 폴리(아릴에테르설폰) 중합체를 폴리(아릴에테르케톤) 중합체와 배합시킬 때 주요 문제점들 중 하나는 두 중합체 사이의 제한된 혼화성이다. 특히, PEEK/PESU 및 PEEK/고온 설폰(HTS) 중합체 배합물은 제한된 혼화성 문제를 가지고 있어, 결과적으로 열악한 내충격성, 그리고 이를 배합물을 제조하는데 이용되는 용융 조합(melt compounding) 조작시 극심한 다이 팽창 현상으로 드러나는 열악한 용융 가공성을 나타낸다. 다이 팽창 현상으로 인해, 공정시 균일한 압출물 스트랜드 두께를 유지하는 능력이 없어서 공정이 불안정하기 때문에 이러한 배합물을 대규모 산업적으로 제조하는 것이 어렵다. 예를 들어, PEEK와 PESU의 배합물의 경우, 두 중합체 사이의 위에 언급한 바와 같은 제한된 혼화성 때문에, 용융 조합시 두드러진 다이 팽창 현상을 나타내는 것으로 밝혀졌다.
- [0007] 따라서, PPSU 외에 폴리(아릴에테르케톤) 중합체와 방향족 폴리(아릴에테르설폰) 중합체 사이의 혼화성을 개선함으로써, 모든 다른 탁월한 특성을 유지하고, 기존의 종래 기술에 따른 PAEK/PAES 배합물보다 비용면에서 더 매력적인 동시에, 향상된 강인성과 내충격성을 지닌 조성물을 생성할 필요가 있다.

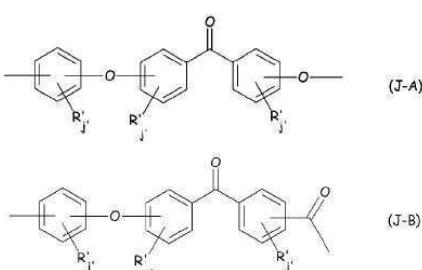
발명의 내용

해결하려는 과제

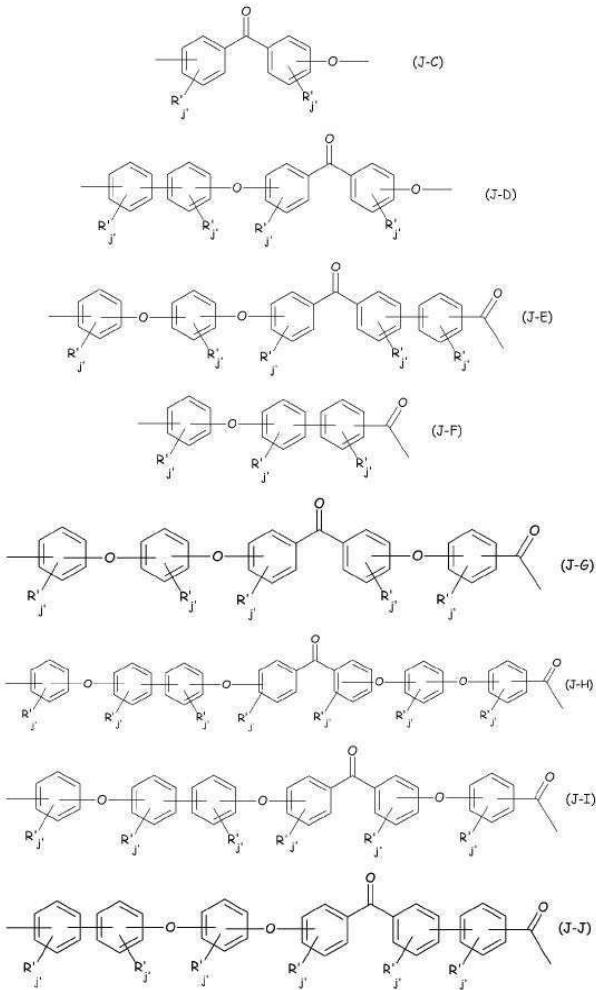
- [0008] 최근 본 출원인은 놀랍게도, 유리하게는, 위에 언급한 필요성을 충족시키는, 특히 향상된 혼화성 특성을 지닌 PAEK/PAES 조성물을 제공하는 것이 가능함을 발견하였다.

과제의 해결 수단

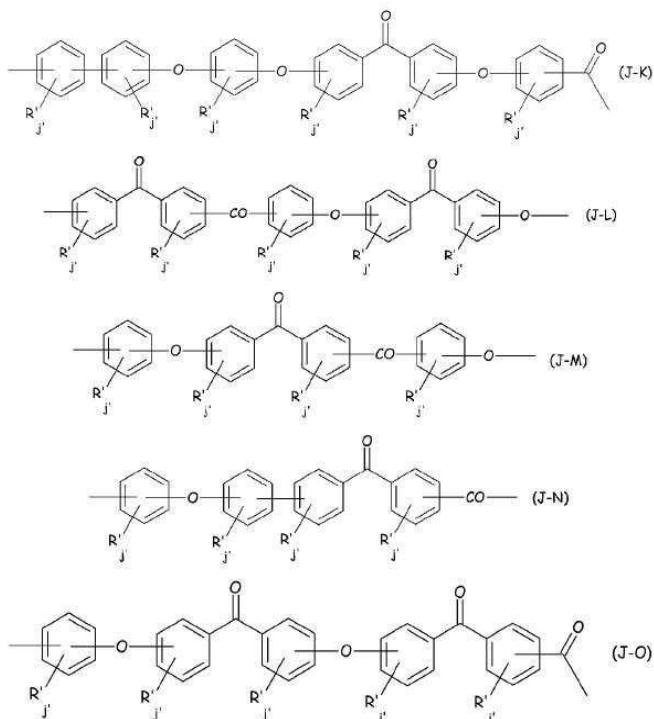
- [0009] 따라서, 본 발명은
- [0010] - 1 내지 90 중량%(wt.%)의 1종 이상의 폴리(아릴 에테르 케톤) [이하, (PAEK) 중합체], 상기 (PAEK) 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분은 Ar-C(O)-Ar'기(서로 동일하거나 상이한 Ar 및 Ar'는 방향족기임)를 포함한 반복단위 (R_{PAEK})이다. 일반적으로 반복단위 (R_{PAEK})는 하기의 화학식(J-A) 내지 (J-0)



- [0011]



[0012]



[0013]

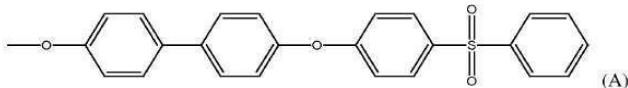
(화학식에서 :

- 서로 동일하거나 상이한 각각의 R'는 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산,

에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고, j' 는 0이거나, 또는 0 내지 4의 정수임)

[0016] 으로 이루어진 군 중에서 선택됨;

[0017] - 1 내지 25 중량%의 1종 이상의 폴리페닐설�폰 중합체 [이하, (PPSU) 중합체], 상기 (PPSU) 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분은 하기 화학식 (A)

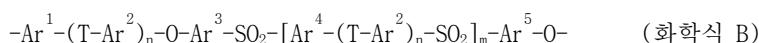


(A)

[0018] 의 반복단위 (R_{PPSU})임;

[0020] - 1 내지 90 중량%의 1종 이상의 폴리(아릴 에테르 설�onium) 중합체 [이하, (P1) 중합체], 상기 중합체는

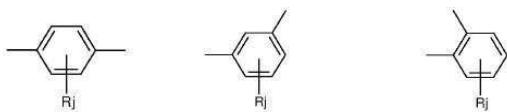
[0021] (i) 적어도 1종의 고온 폴리(아릴 에테르 설�onium) 중합체 [이하, (PAES_{HT}) 중합체], 상기 (PAES_{HT}) 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분은 반복단위 (R_{PAES})이고, 각 경우에 동일하거나 상이한 상기 반복단위 (R_{PAES})는 화학식 (B):



[0023] (화학식에서,

[0024] - 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^4 는 독립적으로 방향족 단핵성 또는 다핵성 기이고,

[0025] - 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 Ar^3 및 Ar^5 는 독립적으로 방향족 모이어티로서 하기 화학식들을 따르는 모이어티들로 이루어진 군에서 선택되며:



[0026]

[0027] (화학식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 R은 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고, 서로 동일하거나 상이한 각각의 j 는 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4임)

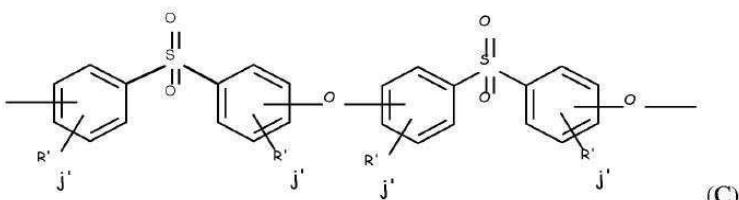
[0028] - 서로 동일하거나 상이한 T는 하나의 결합이거나 또는 1개 이상의 혼합원자를 임의로 포함한 2가기 이고;

[0029] - n 은 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

[0030] - m 은 1, 2, 3 또는 4임)

[0031] 를 따름; 및

[0032] (ii) 1종 이상의 폴리에테르설�onium 중합체 [이하, (PESU) 중합체], 상기 (PESU) 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분은 반복단위 (R_{PESU})이고, 각 경우에 동일하거나 상이한 상기 반복단위 (R_{PESU})는 화학식 (C):



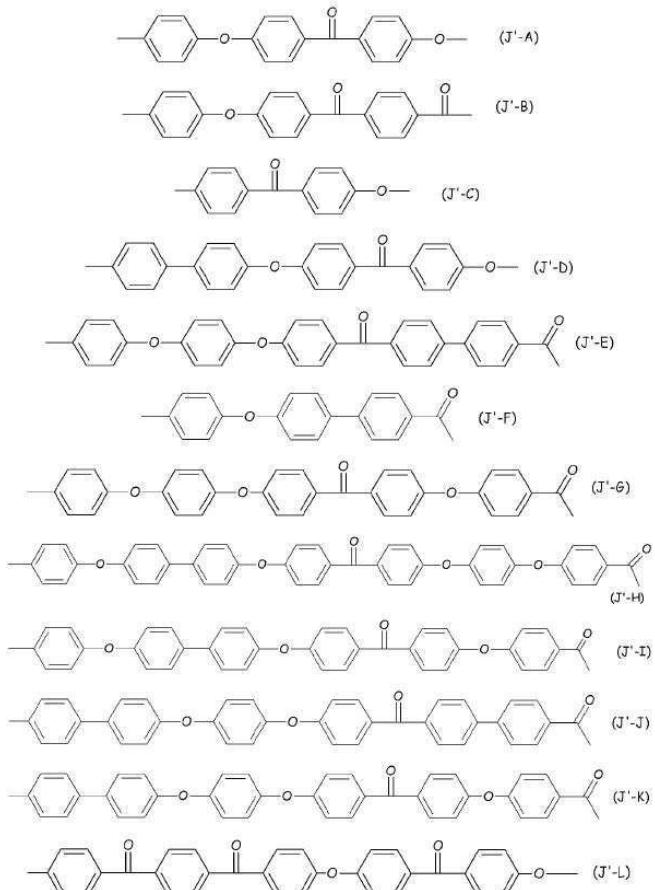
(C)

[0033]

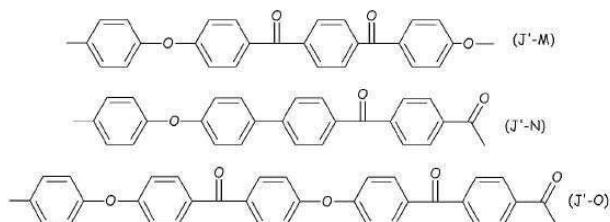
- [0034] (화학식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 R'는 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고, 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 j'는 독립적으로 0 내지 4의 정수임)를 따름
- [0035] 로 이루어진 군에서 선택됨; 및
- [0036] - 0 내지 50 중량%의 1종 이상의 보강용 충전재
- [0037] 를 포함한 조성물 [조성물 (C)]에 관한 것으로, 이때 모든 중량%는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0038] 실시예들을 참조로 본 명세서에서 더 상세히 설명하겠지만, 본 출원인은 놀랍게도 위에 상술한 바와 같이 (PAEK) 중합체와 (P1) 중합체의 혼합물에 (PPSU) 중합체를 첨가하면 기계적 특성의 향상, 더 정확하게는 강인성 개선에 특히 효과적임을 발견하였으며, 이러한 이론에 구속받지 않고, 본 출원인은 (PPSU) 중합체가 (PAEK) 중합체와 (P1) 중합체 사이의 혼화제로 역할을 하여, 뜻밖의 특성 개선 효과를 제공한다고 생각한다.
- [0039] 본문의 나머지 부분에서, "(PAEK) 중합체"란 표현은 본 발명의 목적상 복수와 단수 모두로 이해된다. 다시 말해, 본 발명의 조성물은 1종 이상의 (PAEK) 중합체를 포함할 수 있다. 이는 "(PPSU) 중합체", "(P1) 중합체", "(PAES_{HT}) 중합체", "(PESU) 중합체" 및 "보강용 충전재"이란 표현들에도 똑같이 적용된다.
- [0040] **폴리(아릴 에테르 케톤) 중합체**
- [0041] 언급한 바와 같이, (PAEK) 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분은 위에 상술한 바와 같이 반복단위 (R_{PAEK})이다.
- [0042] 반복단위 (R_{PAEK})에서, 각각의 페닐렌 모이어티는 독립적으로 반복단위 내 R'와 상이한 다른 모이어티에 1,2-, 1,4- 또는 1,3-연결기를 가질 수 있다. 바람직하게, 상기 페닐렌 모이어티는 1,3- 또는 1,4-연결기를 가지며, 더 바람직하게는 1,4-연결기를 가진다.
- [0043] 또한, 반복단위 (R_{PAEK})에서, j'는 각 경우에 바람직하게는 0이며, 다시 말해서 페닐렌 모이어티는 중합체의 주쇄 내 연결을 가능하게 하는 치환기 외의 치환기를 전혀 갖지 않는다.

[0044]

따라서, 바람직한 반복단위 (R_{PAEK})는 하기 화학식(J'-A) 내지 (J'-O)



[0045]

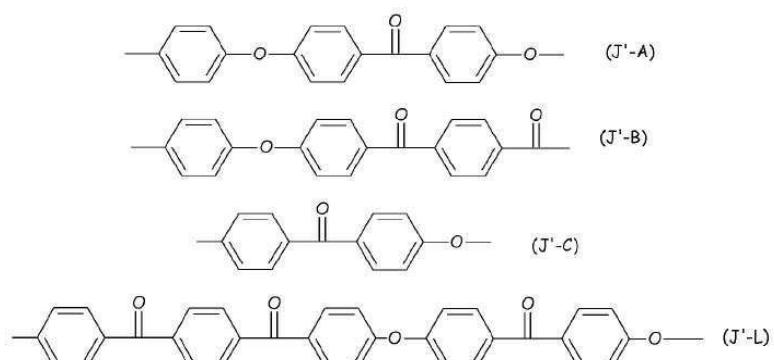


[0046]

의 군에서 선택된다.

[0047]

더욱더 바람직하게, (R_{PAEK})는



[0049]

중에서 선택된다.

[0050]

위에 상술한 바와 같이, (PAEK) 중합체의 반복 단위 중 바람직하게는 60 중량% 초과, 더 바람직하게는 80 중량%

초과, 더욱더 바람직하게는 90 중량%를 초과하는 부분이 위에 상술한 바와 같은 반복단위 (R_{PAEK})이다.

[0052] 또한, (PAEK) 중합체의 실질적으로 모든 반복단위가 위에 상술한 바와 같은 반복단위 (R_{PAEK})인 것이 일반적으로 바람직하며; 사슬 이상(chain defect), 또는 극소량의 다른 단위가 존재할 수 있되, 반복단위 (R_{PAEK})는 PAEK 중합체의 특성을 실질적으로 변경하지 않는 것으로 알려져 있다.

[0053] (PAEK) 중합체는 특히 단일중합체, 랜덤, 교변형 또는 블록 공중합체일 수 있다. (PAEK) 중합체가 공중합체일 때, 상기 중합체는 특히 (i) 화학식 (J-A) 내지 (J-O) 중에서 선택된 2개 이상의 상이한 화학식의 반복단위 (R_{PAEK}), 또는 (ii) 하나 이상의 화학식(J-A) 내지 (J-O)의 반복단위 (R_{PAEK}) 및 반복단위 (R_{PAEK})와 상이한 반복단위 (R^*_{PAEK})를 함유할 수 있다.

[0054] 나중에 상세히 설명하겠지만, (PAEK) 중합체는 폴리에테르에테르케톤 중합체 [이하, (PEEK) 중합체]일 수 있다. 대안으로, (PAEK) 중합체는 폴리에테르케톤케톤 중합체 [이하, (PEKK) 중합체], 폴리에테르케톤 중합체 [이하, (PEK) 중합체] 또는 폴리에테르케톤에테르케톤케톤 중합체 [이하, (PEKEKK) 중합체]일 수 있다.

[0055] (PAEK) 중합체는 또한 (PEKK) 중합체, (PEEK) 중합체, (PEK) 중합체 및 (PEKEKK) 중합체로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상의 상이한 (PAEK) 중합체로 구성된 배합물일 수도 있다.

[0056] 본 발명의 목적상, "(PEEK) 중합체"란 용어는 반복단위 중 50 중량%를 초과하는 부분이 화학식 J'-A의 반복단위 (R_{PAEK})인 임의의 중합체를 가리키고자 한다.

[0057] (PEEK) 중합체의 반복단위 중 바람직하게는 75 몰% 초과, 바람직하게는 85 몰% 초과, 바람직하게는 95 몰% 초과, 바람직하게는 99 몰%를 초과하는 부분이 화학식 J'-A의 반복단위이다. 가장 바람직하게는 (PEEK) 중합체의 모든 반복단위가 화학식 J'-A의 반복단위이다.

[0058] 본 발명의 목적상, "(PEKK) 중합체"란 용어는 반복단위 중 50 중량%를 초과하는 부분이 화학식 J'-B의 반복단위 (R_{PAEK})인 임의의 중합체를 가리키고자 한다.

[0059] (PEKK) 중합체의 반복단위 중 바람직하게는 75 몰% 초과, 바람직하게는 85 몰% 초과, 바람직하게는 95 몰% 초과, 바람직하게는 99 몰%를 초과하는 부분이 화학식 J'-B의 반복단위이다. 가장 바람직하게는 (PEKK) 중합체의 모든 반복단위가 화학식 J'-B의 반복단위이다.

[0060] 본 발명의 목적상, "(PEK) 중합체"란 용어는 반복단위 중 50 중량%를 초과하는 부분이 화학식 J'-C의 반복단위 (R_{PAEK})인 임의의 중합체를 가리키고자 한다.

[0061] (PEK) 중합체의 반복단위 중 바람직하게는 75 몰% 초과, 바람직하게는 85 몲% 초과, 바람직하게는 95 몲% 초과, 바람직하게는 99 몲%를 초과하는 부분이 화학식 J'-C의 반복단위이다. 가장 바람직하게는 (PEK) 중합체의 모든 반복단위가 화학식 J'-C의 반복단위이다.

[0062] 본 발명의 목적상, "(PEKEKK) 중합체"란 용어는 반복단위 중 50 중량%를 초과하는 부분이 화학식 J'-L의 반복단위 (R_{PAEK})인 임의의 중합체를 가리키고자 한다.

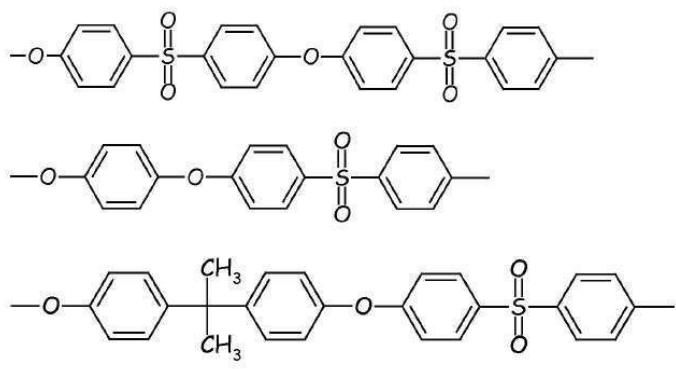
[0063] (PEKEKK) 중합체의 반복단위 중 바람직하게는 75 몰% 초과, 바람직하게는 85 몲% 초과, 바람직하게는 95 몲% 초과, 바람직하게는 99 몲%를 초과하는 부분이 화학식 J'-L의 반복단위이다. 가장 바람직하게는 (PEKEKK) 중합체의 모든 반복단위가 화학식 J'-L의 반복단위이다.

[0064] (PAEK) 중합체가 (PEEK) 단일중합체, 즉 (PEEK) 중합체의 실질적으로 모든 반복단위가 화학식 J'-A의 반복단위인 중합체일 때 탁월한 결과를 얻었고, 사슬 이상(chain defect), 또는 극소량의 다른 단위가 존재할 수 있되, 이들은 (PEEK) 단일중합체의 특성을 실질적으로 변경하지 않는 것으로 알려져 있다.

[0065] (PAEK) 중합체의 고유 점도(IV)는 (PAEK) 중합체 농도 0.1 g/100 ml의 95 내지 98% 황산($d = 1.84 \text{ g/ml}$) 내에서 측정하였을 때 0.50 dL/g 이상, 바람직하게는 0.60 dL/g 이상, 더 바람직하게는 0.70 dL/g 이상일 수 있다.

[0066] (PAEK) 중합체의 IV는 (PAEK) 중합체 농도 0.1 g/100 ml의 95 내지 98% 황산($d = 1.84 \text{ g/ml}$) 내에서 측정하였을 때 특히 1.40 dL/g 이하, 바람직하게는 1.30 dL/g 이하, 더 바람직하게는 1.20 dL/g 이하, 가장 바람직하게는 1.15 dL/g 이하일 수 있다.

- [0067] (PAEK) 중합체 농도 0.1 g/100 mL의 95 내지 98% 황산($d = 1.84 \text{ g/mL}$) 내에서 측정하였을 때의 IV가 0.70 dL/g 내지 1.15 dL/g인 (PAEK) 중합체를 사용한 경우에 양호한 결과를 얻었다.
- [0068] 일반적으로 상기 측정은 No 50 Cannon-Fenske 점도계를 사용하여 수행되며; IV는 용해 조작 이후 4시간 내의 시점에서, 25°C에서 측정된다.
- [0069] 400°C, 1000 s⁻¹의 전단율에서 (PAEK) 중합체의 용융 점도는 모세관 유량계를 사용하여 ASTM D3835에 따라 측정하였을 때 유리하게는 0.05 kPa.s 이상, 바람직하게는 0.08 kPa.s 이상, 더 바람직하게는 0.1 kPa.s 이상, 더욱 더 바람직하게는 0.12 kPa.s 이상이다.
- [0070] 모세관 유량계로, Kayeness Galaxy V 유량계(모델 8052 DM)를 사용할 수 있다.
- [0071] 400°C, 1000 s⁻¹의 전단율에서 PAEK 중합체의 용융 점도는 모세관 유량계를 사용하여 ASTM D3835에 따라 측정하였을 때 유리하게는 1.00 kPa.s 이하, 바람직하게는 0.80 kPa.s 이하, 더 바람직하게는 0.70 kPa.s 이하, 더욱 더 바람직하게는 0.60 kPa.s 이하, 가장 바람직하게는 0.50 kPa.s 이하이다.
- [0072] 본 발명에 적합한 상업적으로 입수가능한 (PAEK) 중합체의 비제한적 예로, Solvay Specialty Polymers USA, LLC사에서 시판 중인 KETASPIRE® 폴리에테르에테르케톤이 있다.
- [0073] (PAEK) 중합체는 폴리(아릴 에테르 케톤)의 제조를 위해 당해 기술분야에 알려진 임의의 방법을 통해 제조가능하다.
- [0074] 폴리에테르에테르케톤 단일 중합체는 특히 Solvay Specialty Polymers, L.L.C.에서 KETASPIRE® 및 GATONE® 폴리(에테르에테르케톤)으로 시판 중에 있다.
- [0075] 조성물 (C)가 보강용 충전제를 포함하지 않는다면, 조성물 (C) 내 (PAEK) 중합체의 중량비는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 10 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상, 더 바람직하게는 30 중량% 이상, 더 바람직하게는 35 중량% 이상, 더 바람직하게는 40 중량% 이상이다. 또한, 보강용 충전제의 부재시, 조성물 (C) 내 (PAEK) 중합체의 중량비는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 85 중량% 이하, 더 바람직하게는 80 중량% 이하, 더 바람직하게는 75 중량% 이하, 더 바람직하게는 70 중량% 이하일 수 있는 것으로 알려져 있다.
- [0076] 보강용 충전제의 부재시, 조성물 (C)가 (PAEK) 중합체를 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 35 내지 75 중량%의 양으로 포함하였을 때 탁월한 결과를 얻었다.
- [0077] 조성물 (C)가 보강용 충전제를 포함한다면, 조성물 (C) 내 (PAEK) 중합체의 중량비는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 2 중량% 이상, 바람직하게는 5 중량% 이상이다. 또한, 보강용 충전제의 존재시, 조성물 (C) 내 (PAEK) 중합체의 중량비는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 70 중량% 이하, 더 바람직하게는 60중량% 이하, 더 바람직하게는 50 중량% 이하, 더 바람직하게는 40 중량% 이하, 가장 바람직하게는 30 중량% 이하일 수 있는 것으로 알려져 있다.
- [0078] 보강용 충전제의 존재시, 조성물 (C)가 (PAEK_{HMF}) 중합체를 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 양으로 포함하였을 때 탁월한 결과를 얻었다.
- [0079] 폴리페닐렌설휘론 (PPSU) 중합체
- [0080] 언급한 바와 같이, 중합체 조성물 (C)는 1종 이상의 (PPSU) 중합체를 포함한다.
- [0081] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, (PPSU) 중합체의 반복단위의 75 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 90 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 99 몰%를 초과하는 부분, 더욱더 바람직하게 (PPSU) 중합체의 실질적으로 모든 반복단위는 화학식 (A)의 반복단위 (R_{PPSU})이며; 사슬 이상, 또는 극소량의 다른 단위가 존재할 수 있되, 반복단위 (R_{PPSU})는 (PPSU) 중합체의 특성을 실질적으로 변경하지 않는 것으로 알려져 있다.
- [0082] (PPSU) 중합체는 특히 단일중합체이거나, 또는 랜덤, 교변형 또는 블록 공중합체와 같은 공중합체일 수 있다. (PPSU) 중합체가 공중합체일 때, 상기 중합체의 반복단위는 유리하게 화학식 (A)의 반복단위 (R_{PPSU})와, 상기 반복단위 (R_{PPSU})와 상이한 반복단위 (R_{PPSU}^*)의 혼합체이며, 상기 반복단위 (R_{PPSU}^*)는 이를테면 특히 하기에 나타낸 화학식 (D), (E) 또는 (F)



[0083]

의 반복단위들 및 이들의 혼합물이다.

[0084]

(PPSU) 중합체는 또한 앞서 인용한 단일중합체와 공중합체의 배합물일 수 있다.

[0085]

시판 중인 폴리페닐설폰 단일중합체의 한 예로, Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C.의 RADEL® R PPSU가 있다.

[0086]

(PPSU) 중합체는 공지된 방법으로 제조가능하다.

[0087]

ASTM 방법 D1238에 따라 측정하였을 때 (PPSU) 중합체의 용융유량률 (MFR)은 365°C에서 5.0 kg의 하중 하에 유리하게는 5 g/10분 이상, 365°C에서 5.0 kg의 하중 하에 바람직하게는 10 g/10분 이상, 365°C에서 5.0 kg의 하중 하에 더 바람직하게는 14 g/10분 이상이다. Tinius Olsen사의 압출 플라스토미터 용융유량률 장치를 사용하여 상기 용융유량률을 측정할 수 있다.

[0088]

(PPSU) 중합체의 용융유량의 상한치는 중요하지 않으며, 당업자는 업무 관행 차원에서 선택할 수 있다. 그럼에도, 조성물 (C)에 포함되어 있을 수 있는 (PPSU) 중합체의 용융유량률은 365°C에서 5.0 kg의 하중 하에 ASTM 방법 D1238에 따라 측정하였을 때 유리하게는 100 g/10분 이하, 바람직하게는 60 g/10분 이하, 더 바람직하게는 40 g/10분 이하, 더욱더 바람직하게는 25 g/10분 이하, 가장 바람직하게는 20 g/10분 이하이다.

[0089]

특정 구현예에 따르면, 조성물 (C)는 25 g/10분 이하의, 바람직하게는 20 g/10분 이하의 용융유량률을 지닌 (PPSU) 중합체를 포함할 수 있으며; 다시 말해, 본 구현예의 PPSU 중합체의 용융유량률은 위에 상술한 바와 같이 측정하였을 때 10 g/10분 이상 25 g/10분 이하, 바람직하게는 14 g/10분 이상 20 g/10분 이하일 수 있다. 본 구현예에 사용하기에 적합한 (PPSU) 중합체의 한 예로, RADEL® R PPSU가 있다.

[0090]

(PPSU) 중합체의 중량평균분자량은 폴리스티렌 표준법으로 ASTM D5296을 이용하여 겔 침투 크로마토그래피로 측정하였을 때 1 mol 당 20,000 내지 100,000 gram (g/mol)일 수 있다. 일부 구현예에서, PPSU 중합체의 중량평균분자량은 1 mol 당 40,000 내지 80,000 gram (g/mol)일 수 있다.

[0091]

본 출원인은 (PPSU) 중합체가 혼화성 중합체 조성물 (C)을 제공하는데 특히 아주 적합하다는 것을 발견하였다.

[0092]

중합체 조성물 (C) 내, (PPSU) 중합체는 중합체 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 유리하게는 2 중량% 이상, 더 바람직하게는 3 중량% 이상, 더욱더 바람직하게는 4 중량% 이상, 훨씬더 바람직하게는 5 중량% 이상의 양으로 존재한다.

[0093]

또한 (PPSU) 중합체는 중합체 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 유리하게는 25 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 더 바람직하게는 15 중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 10 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0094]

바람직하게, (PPSU) 중합체는 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 2 내지 20 중량%, 더욱더 바람직하게는 3 내지 15 중량%, 가장 바람직하게는 4 내지 10 중량%의 양으로 존재한다.

[0095]

(P1) 중합체

[0096]

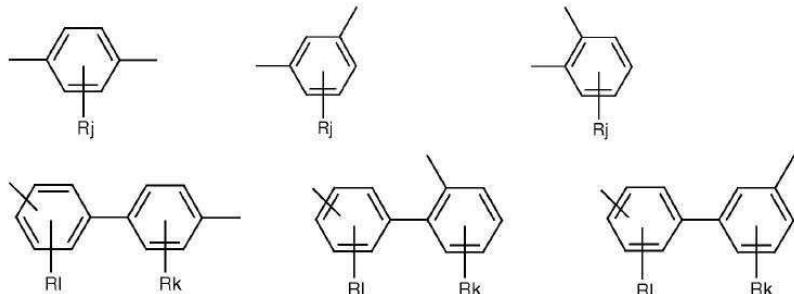
언급한 바와 같이, (P1) 중합체는 위에 상술한 바와 같은 (PAES_{HT}) 중합체 1종 이상, 및 위에 상술한 바와 같은 (PESU) 중합체 1종 이상으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0097]

(PAES_{HT}) 중합체

[0099] 언급한 바와 같이, (PAES_H) 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분이 반복단위 (R_{PAES})이며, 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 상기 반복단위 (R_{PAES})는 위에 상술한 바와 같이 화학식 (B)를 따른다.

[0100] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 위에 언급된 화학식 (E)에서 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^4 는 서로 동일하거나 상이하며, 바람직하게는 하기 화학식들을 따르는 모이어티로 이루어진 군에서 선택되는 방향족 모이어티이다:

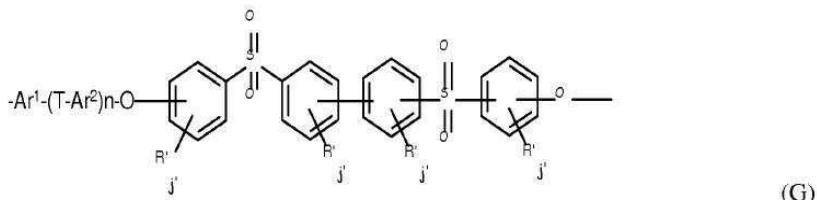


[0101]

[0102] 화학식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 R은 수소, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고, 서로 동일하거나 상이한 j, k 및 l은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

[0103] 이들 바람직한 반복단위 (R_{PAES})에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 T는 결합; $-CH_2-$; $-O-$; $-SO_2-$; $-S-$; $-C(0)-$; $-C(CH_3)_2-$; $-C(CF_3)_2-$; $-C(=CCl_2)-$; $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$; $-N=N-$; $-R^a C=CR^b-$ (서로 독립적인 R^a 및 R^b 는 수소, C_1-C_{12} -알킬기, C_1-C_{12} -알콕시기, 또는 C_6-C_{18} -아릴기임); $-(CH_2)_q-$ 및 $-(CF_2)_q-$ ($q = 1$ 내지 6의 정수임), 또는 최대 탄소수 6의 선형 또는 분지형 지방족 2가기; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0104] 더 바람직한 반복단위 (R_{PAES})는 아래에 상술하는 바와 같이 하기 화학식 (G)를 따르는 반복단위이다:



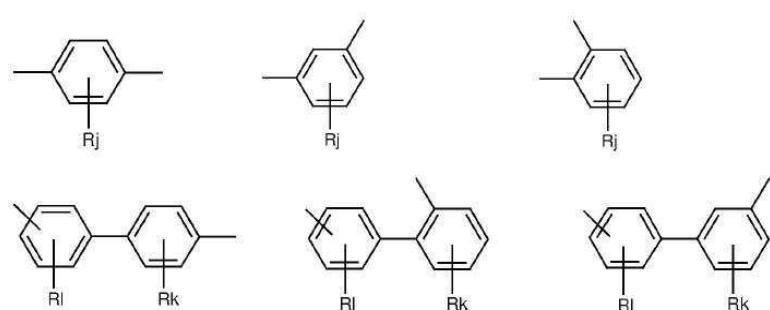
[0105]

[0106] 화학식에서,

[0107] - 서로 동일하거나 상이한 각각의 R'는 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고;

[0108] - 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 각각의 j'는 독립적으로 0이거나 또는 0 내지 4의 정수이고;

[0109] - 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로, 바람직하게는 하기 화학식들



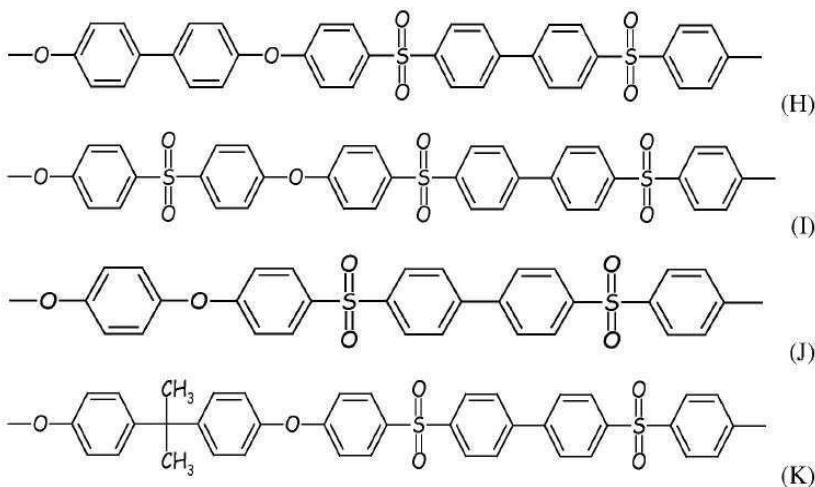
[0110]

[0111] (화학식에서, 각각의 R은 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고, 서로 동일하거나 상이한 j, k 및 l은 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4임)을 따르는 모이어티로 이루어진 군에서 선택된 방향족 모이어티이고;

[0112] - 서로 동일하거나 상이한 각각의 T는 결합; $-\text{CH}_2-$; $-\text{O}-$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{S}-$; $-\text{C}(\text{O})-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$; $-\text{C}(\text{=CCl}_2)-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})-$; $-\text{N}=\text{N}-$; $\text{R}^{\text{a}}\text{C}=\text{CR}^{\text{b}}-$ (서로 독립적인 R^{a} 및 R^{b} 는 수소, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -알킬기, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -알콕시기, 또는 $\text{C}_6\text{--C}_{18}$ -아릴기임); $-(\text{CH}_2)_q-$ 및 $-(\text{CF}_2)_q-$ ($q = 1$ 내지 6의 정수임), 또는 최대 탄소수 6의 선형 또는 분지형 지방족 2가기; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;

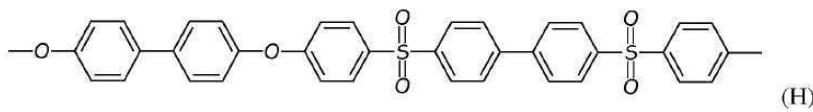
[0113] - n은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

[0114] 훨씬 더 바람직한 반복단위 (R_{PAES})는 아래에 상술하는 바와 같은 화학식 (H) 내지 (K), 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다:



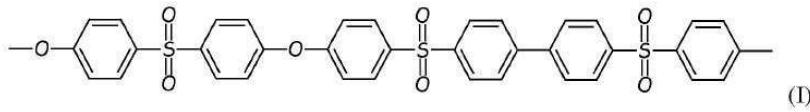
[0115]

[0116] 바람직한 일 구현예에서, 반복단위 (R_{PAES})는 아래에 나타낸 화학식 (H)의 반복단위이다:



[0117]

[0118] 또 다른 바람직한 구현예에서, 반복단위 (R_{PAES})는 아래에 나타낸 화학식 (I)의 반복단위이다:



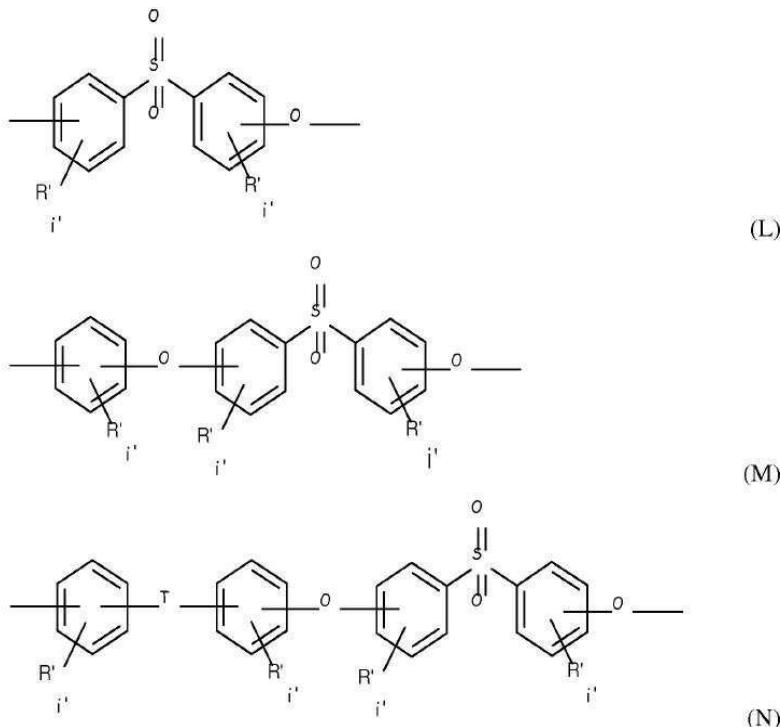
[0119]

[0120] 위에 상술한 바와 같이, (PAES_{HT}) 중합체에서, 그 반복단위의 바람직하게는 60 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 80 몰%를 초과하는 부분, 더욱더 바람직하게는 90 몰%를 초과하는 부분이 위에 상술한 바와 같은 반복단위 (R_{PAES})이다.

[0121] 또한, (PAES_{HT}) 중합체의 실질적으로 모든 반복단위가 위에 상술한 바와 같은 반복단위 (R_{PAES})인 것이 일반적으로 바람직하며; 사슬 이상, 또는 극소량의 다른 단위가 존재할 수 있되, 반복단위 (R_{PAES})는 (PAES_{HT}) 중합체의 특성을 실질적으로 변경하지 않는 것으로 알려져 있다.

[0122] (PAES_{HT}) 중합체는 특히 단일중합체, 랜덤, 교변형 또는 블록 공중합체일 수 있다. (PAES_{HT}) 중합체가 공중합체일 때, 상기 중합체는 특히 (i) 서로 상이하지만 둘 다 화학식 (B)를 따르는 반복단위 (R_{PAES}), 또는 (ii) 화학

식 (B)의 반복단위 (R_{PAES}) 및 상이한 반복단위 (R_{PAES})와 상이한 반복단위 (R_{PAES}^*)를 함유할 수 있다. (R_{PAES}^*)는 특히 하기의 화학식 (L) 내지 (N)의 반복단위로 이루어진 군에서 선택될 수 있다:



[0123]

화학식에서,

[0125]

- 서로 동일하거나 상이한 각각의 R' 는, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 아미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고;

[0126]

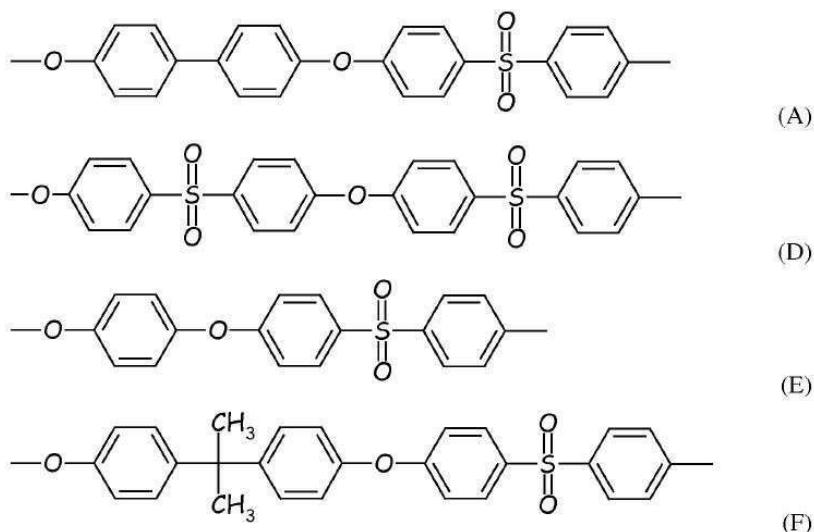
- 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 각각의 i' 는 독립적으로 0이거나 또는 0 내지 4의 정수이고;

[0127]

- 서로 동일하거나 상이한 각각의 T는 결합; $-\text{CH}_2-$; $-\text{O}-$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{S}-$; $-\text{C}(\text{O})-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$; $-\text{C}(\text{=CCl}_2)-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})-$; $-\text{N}=\text{N}-$; $\text{R}^{\text{a}}\text{C}=\text{CR}^{\text{b}}-$ (서로 독립적인 R^{a} 및 R^{b} 는 수소, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -알킬기, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -알콕시기, 또는 $\text{C}_6\text{--C}_{18}$ -아릴기임); $-(\text{CH}_2)_q-$ 및 $-(\text{CF}_2)_q-$ ($q = 1$ 내지 6의 정수임), 또는 최대 탄소수 6의 선형 또는 분지형 지방족 2가기; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

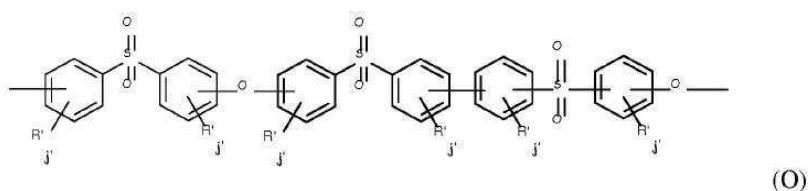
[0128]

특정 반복단위 (R_{PAES}^*)는 특히 하기의 화학식 (A), (D) 내지 (F)의 반복단위로 이루어진 군에서 선택될 수 있다:



[0129]

[0130] 본 발명의 일 구현예에서, $(PAES_{HT})$ 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 75 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 90 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 99 몰%를 초과하는 부분, 더욱더 바람직하게 $(PAES_{HT})$ 중합체의 실질적으로 모든 반복단위는 반복단위 (R_{PAES-1})이며; 사슬 이상, 또는 극소량의 다른 단위가 존재할 수 있되, 반복단위 (R_{PAES-1})은 $(PAES_{HT})$ 중합체의 특성을 실질적으로 변경하지 않는 것으로 알려져 있고, 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 상기 반복단위 (R_{PAES-1})은 하기 화학식 (O)를 따른다:



[0131]

[0132] 화학식에서,

[0133] - 서로 동일하거나 상이한 각각의 R' 는 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고;

[0134]

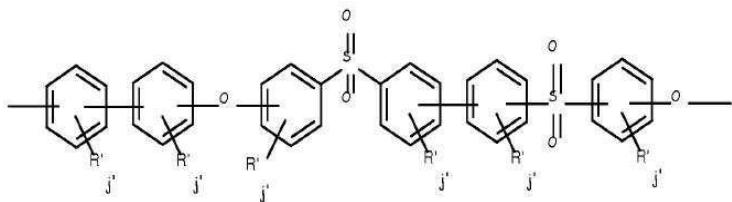
- 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 각각의 j' 는 독립적으로 0이거나 또는 0 내지 4의 정수이다.

[0135]

본 발명의 더 바람직한 구현예에서, $(PAES_{HT})$ 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 75 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 90 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 99 몰%를 초과하는 부분, 더욱더 바람직하게 $(PAES_{HT})$ 중합체의 실질적으로 모든 반복단위는 반복단위 (R_{PAES-1})이며; 사슬 이상, 또는 극소량의 다른 단위가 존재할 수 있되, 반복단위 (R_{PAES-1})은 $(PAES_{HT})$ 중합체의 특성을 실질적으로 변경하지 않는 것으로 알려져 있고, 상기 반복단위 (R_{PAES-1})은 위에 상술한 바와 같은 하기 화학식 (I)를 따른다.

[0136]

본 발명의 또 다른 구현예에서, $(PAES_{HT})$ 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 75 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 90 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 99 몰%를 초과하는 부분, 더욱더 바람직하게 $(PAES_{HT})$ 중합체의 실질적으로 모든 반복단위는 반복단위 (R_{PAES-1})이며; 사슬 이상, 또는 극소량의 다른 단위가 존재할 수 있되, 반복단위 (R_{PAES-1})은 $(PAES_{HT})$ 중합체의 특성을 실질적으로 변경하지 않는 것으로 알려져 있고, 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 상기 반복단위 (R_{PAES-1})은 하기 화학식 (P)를 따른다:



(P)

[0137]

화학식에서,

[0139]

- 서로 동일하거나 상이한 각각의 R'는 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고;

[0140]

- 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 각각의 j'는 독립적으로 0이거나 또는 0 내지 4의 정수이다.

[0141]

본 발명의 바람직한 구현예에서, (PAES_{HT}) 중합체의 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 75 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 90 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 99 몰%를 초과하는 부분, 더욱 더 바람직하게 (PAES_{HT}) 중합체의 실질적으로 모든 반복단위는 반복단위 (R_{PAES-1})이며; 사슬 이상, 또는 극소량의 다른 단위가 존재할 수 되어, 반복단위 (R_{PAES-1})은 (PAES_{HT}) 중합체의 특성을 실질적으로 변경하지 않는 것으로 알려져 있고, 상기 반복단위 (R_{PAES-1})은 위에 상술한 바와 같은 하기 화학식 (H)를 따른다.

[0142]

화학식 (H)의 반복단위를 50 몰% 초과하게 포함하는 시판 중인 (PAES_{HT}) 중합체의 한 예로, Solvay Specialty Polymers US, L.L.C.의 SUPRADELTM HTS 고온 폴리에틸렌 중합체가 있다.

[0143]

본 발명의 더 바람직한 구현예에서, (PAES_{HT}) 중합체의 반복단위의 75 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 90 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 99 몰%를 초과하는 부분, 더욱 더 바람직하게 (PAES_{HT}) 중합체의 실질적으로 모든 반복단위는 반복단위 (R_{PAES-1})과 반복단위 (R_{PAES-2})의 혼합체이며, 상기 반복단위 (R_{PAES-1})은 위에 언급한 바와 같은 화학식 (O)를 따르고, 상기 반복단위 (R_{PAES-2})은 위에 언급한 바와 같은 화학식 (P)를 따른다.

[0144]

본 발명의 더욱더 바람직한 구현예에서, (PAES_{HT}) 중합체의 반복단위의 75 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 90 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 99 몰%를 초과하는 부분, 더욱더 바람직하게 (PAES_{HT}) 중합체의 실질적으로 모든 반복단위는 반복단위 (R_{PAES-1})과 반복단위 (R_{PAES-2})의 혼합체이며, 상기 반복단위 (R_{PAES-1})은 위에 언급한 바와 같은 화학식 (I)를 따르고, 상기 반복단위 (R_{PAES-2})은 위에 언급한 바와 같은 화학식 (H)를 따른다.

[0145]

(PAES_{HT}) 중합체가 위에 상술한 바와 같은 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 반복단위 (R_{PAES-2})의 혼합체를 포함할 때, 바람직하게는 이러한 혼합체로 필수적으로 구성될 때, (PAES_{HT}) 중합체 내 반복단위 (R_{PAES-1})의 중량은 (PAES_{HT}) 중합체 내에 포함된 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 반복단위 (R_{PAES-2})의 총 중량을 기준으로 일반적으로 1% 이상, 바람직하게는 5% 이상, 바람직하게는 15% 이상, 바람직하게는 30% 이상, 더 바람직하게는 50% 이상, 더 바람직하게는 60% 이상, 더욱더 바람직하게는 75% 이상, 가장 바람직하게는 87% 이상이다. 또한, (PAES_{HT}) 중합체 내 반복단위 (R_{PAES-1})의 중량은 일반적으로 1% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 바람직하게는 15% 이하, 바람직하게는 30% 이하, 더 바람직하게는 50% 이하, 더 바람직하게는 75% 이하, 더욱더 바람직하게는 92% 이하, 더욱더 바람직하게는 95% 이하, 더욱더 바람직하게는 98% 이하, 가장 바람직하게는 99% 이하인 것으로 알려져 있다.

[0146]

(PAES_{HT}) 중합체가 반복단위 (R_{PAES-1})를 (PAES_{HT}) 중합체 내에 포함된 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 반복단위 (R_{PAES-2})의 총 중량을 기준으로 50 내지 98%, 바람직하게는 75 내지 95%, 더 바람직하게는 87 내지 92%의 양으로 포함하였을 때 양호한 결과를 얻었다.

[0147]

본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 조성물 (C)는 (PAES_{HT}) 중합체를 포함하며, 이때 (PAES_{HT}) 중합체의 반복단위의 75 몰%를 초과하는 부분은 위에 상술한 바와 같은 화학식 (O)에 따른 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 위에 상술한

바와 같은 화학식 (P)에 따른 반복단위 (R_{PAES-2})이며, ($PAES_{HT}$) 중합체 내 반복단위 (R_{PAES-1})의 중량은 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 반복단위 (R_{PAES-2})의 총 중량을 기준으로 75 내지 95 몰% 범위이다.

[0148] 본 발명의 더 바람직한 구현예에서, 조성물 (C)는 ($PAES_{HT}$) 중합체를 포함하며, 이때 ($PAES_{HT}$) 중합체의 반복단위의 75 몰%를 초과하는 부분은 위에 상술한 바와 같은 화학식 (I)에 따른 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 위에 상술한 바와 같은 화학식 (H)에 따른 반복단위 (R_{PAES-2})이며, ($PAES_{HT}$) 중합체 내 반복단위 (R_{PAES-1})의 중량은 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 반복단위 (R_{PAES-2})의 총 중량을 기준으로 75 내지 95 몰% 범위이다.

[0149] 위에 상술한 바와 같은 화학식 (I)에 따른 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 위에 상술한 바와 같은 화학식 (H)에 따른 반복단위 (R_{PAES-2})를 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 반복단위 (R_{PAES-2})의 총 중량을 기준으로 75 몰% 초과하게 포함하는 시판 중인 ($PAES_{HT}$) 중합체의 한 예로, Solvay Specialty Polymers US, L.L.C.의 Epispire[®] HTS 고온 셀론 중합체가 있으며, ($PAES_{HT}$) 중합체 내 반복단위 (R_{PAES-1})의 중량은 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 반복단위 (R_{PAES-2})의 총 중량을 기준으로 75 내지 95 몰% 범위이다.

[0150] ($PAES_{HT}$) 중합체는 임의의 방법으로 제조가능하다. 종래 기술에 잘 알려져 있는 방법들이 특히 미국 특허 제 2005/0228149 A1호, 제3,647,751호 및 제 4,000,149호; PCT 특허출원 WO 제2005/095491 A1호 및 WO 제 2007/039538 A1호에 기술되어 있으며, 이들의 전체 내용을 본원에 참조로 통합하였다.

[0151] 염화메틸렌, 클로로포름, N-메틸피롤리돈 등과 같은 적절한 용매 내의 환산점도 데이터로 표시되는, ($PAES_{HT}$) 중합체의 분자량은 0.3 dl/g 이상, 더 구체적으로 0.4 dl/g 이상일 수 있으며, 통상 1.5 dl/g을 초과하지 않을 수 있다.

[0152] 400°C에서 5.0 kg의 하중 하에 ASTM 방법 D1238에 따라 측정하였을 때 ($PAES_{HT}$) 중합체의 용융유량률 (MFR)은 일반적으로 80 g/10분 이하, 바람직하게는 50 g/10분 이하, 바람직하게는 40 g/10분 이하이다.

[0153] 400°C에서 5.0 kg의 하중 하에 ASTM 방법 D1238에 따라 측정하였을 때 ($PAES_{HT}$) 중합체의 용융유량률 (MFR)은 일반적으로 2 g/10분 이상, 바람직하게는 4 g/10분 이상, 더 바람직하게는 8 g/10분 이상이다.

[0154] 400°C에서 5.0 kg의 하중 하에 ASTM 방법 D1238에 따라 측정하였을 때의 용융유량률 (MFR)이 2 g/10분 내지 50 g/10분인 ($PAES_{HT}$) 중합체가 본 발명의 조성물 (C)를 제공하는데 특히 적합하다.

[0155] ($PAES_{HT}$) 중합체의 중량평균분자량은 폴리스티렌 표준법으로 ASTM D5296을 이용하여 겔 첨투 크로마토그래피로 측정하였을 때 1 mol 당 20,000 내지 100,000 gram (g/mol)일 수 있다. 일부 구현예에서, ($PAES_{HT}$) 중합체의 중량평균분자량은 1 mol 당 40,000 내지 80,000 gram (g/mol)일 수 있다.

[0156] 본 발명의 ($PAES_{HT}$) 중합체의 유리전이온도 (Tg)는 유리하게 220°C 이상, 바람직하게는 225°C 이상, 더 바람직하게는 230°C 이상, 더욱더 바람직하게는 240°C 이상, 가장 바람직하게는 255°C 이상이다.

[0157] ($PAES_{HT}$) 중합체의 유리전이온도 (Tg)는 220 내지 290°C일 수 있다.

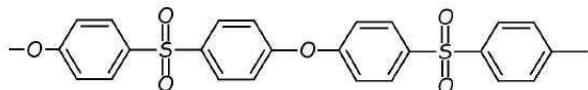
[0158] ($PAES_{HT}$) 중합체의 유리전이온도 (Tg)가 255 내지 275°C일 때 양호한 결과를 얻었다.

[0159] 유리전이온도 (Tg)는 ASTM D 3418 표준법에 따라 시차주사열량분석 (DSC)으로 측정가능하다.

[0160] (PESU) 중합체

[0161] 언급한 바와 같이, 반복단위의 50 몰%를 초과하는 부분이 위에 상술한 바와 같은 화학식 (C)의 반복단위 (R_{PES_U})이다.

[0162] 바람직한 반복단위 (R_{PESU})는 아래에 나타낸 화학식 (D)를 따르는 반복단위이다:



(D)

[0163]

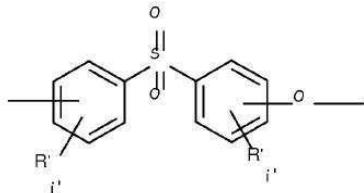
(PESU) 중합체의 반복단위의 바람직하게는 75 몰%를 초과하는 부분, 바람직하게는 85 몰%를 초과하는 부분, 바람직하게는 95 몰%를 초과하는 부분, 바람직하게는 99 몰%를 초과하는 부분이 화학식 (C)의 반복단위이다. 가장 바람직하게는 폴리에테르설폰의 모든 반복단위가 화학식 (C)의 반복단위이며, 사슬 이상, 또는 극소량의 다른 단위가 존재할 수 있되, 화학식 (C)의 반복단위는 중합체의 특성을 실질적으로 변경하지 않는 것으로 알려져 있다.

[0165]

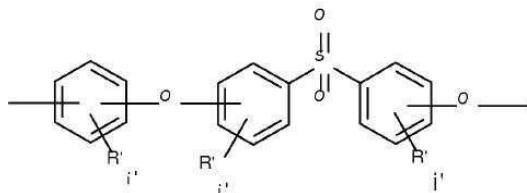
본 발명의 바람직한 일 구현예에 의하면, (PESU) 중합체의 반복단위의 바람직하게는 75 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 90 몰%를 초과하는 부분, 더 바람직하게는 99 몰%를 초과하는 부분, 더욱더 바람직하게 (PESU) 중합체의 실질적으로 모든 반복단위는 화학식 (D)의 반복단위이며, 사슬 이상, 또는 극소량의 다른 단위가 존재할 수 있되, 화학식 (D)의 반복단위는 중합체의 특성을 실질적으로 변경하지 않는 것으로 알려져 있다.

[0166]

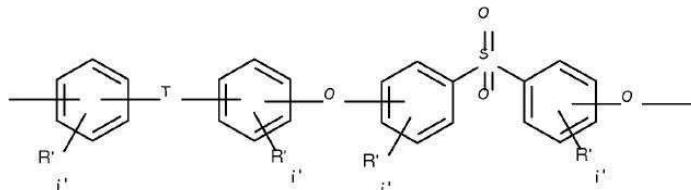
(PESU) 중합체는 특히 단일중합체이거나, 또는 랜덤, 교변형 또는 블록 공중합체와 같은 공중합체일 수 있다. (PESU) 중합체가 공중합체일 때, 그 반복단위는 유리하게 화학식 (D)의 반복단위 (R_{PESU})과, 반복단위 (R_{PESU^*})의 혼합체이다. 이들 반복단위 (R_{PAES^*})는 하기의 화학식 (L), (M) 및 (Q)의 반복단위로 이루어진 군에서 선택될 수 있다:



(L)



(M)



(Q)

[0167]

화학식에서,

[0168]

- 서로 동일하거나 상이한 각각의 R' 는, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고;

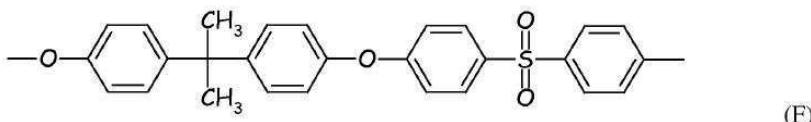
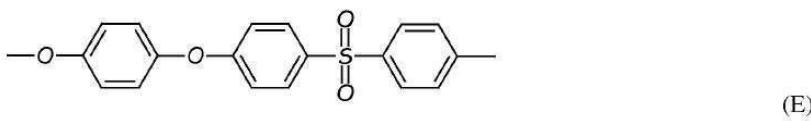
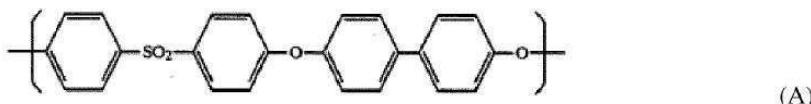
[0170]

- 각 경우에 서로 동일하거나 상이한 각각의 i' 는 독립적으로 0이거나 또는 0 내지 4의 정수이고;

[0171]

- 서로 동일하거나 상이한 각각의 T는 결합; $-\text{CH}_2-$; $-\text{O}-$; $-\text{S}-$; $-\text{C}(\text{O})-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$; $-\text{C}(\text{=CCl}_2)-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})-$; $-\text{N=N}-$; $\text{R}^{\text{a}}\text{C}=\text{CR}^{\text{b}}-$ (서로 독립적인 R^{a} 및 R^{b} 는 수소, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -알킬기, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -알콕시기, 또는 $\text{C}_6\text{--C}_{18}$ -아릴기임); $-(\text{CH}_2)_q-$ 및 $-(\text{CF}_2)_q-$ ($q = 1$ 내지 6의 정수임), 또는 최대 탄소수 6의 선형 또는 분지형 지방족 2가기; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0172] 특정 반복단위 (R_{PESU^*})는 특히 하기의 화학식 (A), (E) 및 (F)의 반복단위, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다:



[0173]

[0174] (PESU) 중합체는 또한 앞서 인용한 단일중합체와 공중합체의 배합물일 수 있다.

[0175] 시판 중인 (PESU) 중합체의 한 예로, Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C.의 VERADEL® PESU가 있다.

[0176] (PESU) 중합체는 공지된 방법으로 제조가능하다.

[0177] ASTM 방법 D1238에 따라 측정하였을 때 (PESU) 중합체의 용융유량률 (MFR)은 380°C에서 2.16 kg의 하중 하에 유리하게는 4 g/10분 이상, 380°C에서 2.16 kg의 하중 하에 바람직하게는 7 g/10분 이상, 380°C에서 2.16 kg의 하중 하에 더 바람직하게는 10 g/10분 이상이다. Tinius Olsen사의 압출 플라스토미터 용융유량률 장치를 사용하여 상기 용융유량률을 측정할 수 있다.

[0178] (PESU) 중합체의 용융유량의 상한치는 중요하지 않으며, 당업자는 업무 관행 차원에서 선택할 수 있다. 그럼에도, 조성물 (C)에 포함되어 있을 수 있는 (PESU) 중합체의 용융유량률은 380°C에서 2.16 kg의 하중 하에 ASTM 방법 D1238에 따라 측정하였을 때 유리하게는 100 g/10분 이하, 바람직하게는 80 g/10분 이하, 더 바람직하게는 70 g/10분 이하, 더욱더 바람직하게는 60 g/10분 이하, 가장 바람직하게는 50 g/10분 이하이다.

[0179] 특정 구현예에 따르면, 조성물 (C)는 380°C에서 2.16 kg의 하중 하에 50 g/10분 이하의, 바람직하게는 380°C에서 2.16 kg의 하중 하에 25 g/10분 이하, 바람직하게는 380°C에서 2.16 kg의 하중 하에 40 g/10분 이하의 용융유량률을 지닌 (PESU) 중합체를 포함할 수 있으며; 다시 말해, 본 구현예의 PESU 중합체의 용융유량률은 위에 상술한 바와 같이 측정하였을 때 380°C에서 2.16 kg의 하중 하에 4 g/10분 이상 50 g/10분 이하, 바람직하게는 15 g/10분 이상 40 g/10분 이하일 수 있다. 본 구현예에 사용하기에 적합한 (PESU) 중합체의 한 예로, VERADEL® A-201 NT PESU 및 VERADEL® A-301 NT PESU가 있다.

[0180] VERADEL® PESU의 중량평균분자량은 폴리스티렌 표준법으로 ASTM D5296을 이용하여 겔 침투 크로마토그래피로 측정하였을 때 1 mol 당 20,000 내지 100,000 gram (g/mol)일 수 있다. 일부 구현예에서, VERADEL® PESU의 중량평균분자량은 1 mol 당 40,000 내지 80,000 gram (g/mol)일 수 있다.

[0181] 조성물 (C)가 보강용 충전재를 포함하지 않는다면, 조성물 (C) 내 (P1) 중합체의 중량비는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 10 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상, 더 바람직하게는 30 중량% 이상이다. 또한, 보강용 충전재의 부재시, 조성물 (C) 내 (P1) 중합체의 중량비는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 85 중량% 이하, 더 바람직하게는 80 중량% 이하, 더 바람직하게는 75 중량% 이하, 더 바람직하게는 70 중량% 이하일 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0182] 보강용 충전재의 부재시, 조성물 (C)가 (P1) 중합체를 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 30 내지 70 중량%의 양으로 포함하였을 때 탁월한 결과를 얻었다.

[0183] 조성물 (C)가 보강용 충전재를 포함한다면, 조성물 (C) 내 (P1) 중합체의 중량비는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상, 더 바람직하게는 20 중량% 이상, 더 바람직하게는 30 중량% 이상이다. 또한, 보강용 충전재의 존재시, 조성물 (C) 내 (P1) 중합체의 중량비는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 70 중량% 이하, 더 바람직하게는 65 중량% 이하, 더 바람직하게는 60 중량% 이하,

더 바람직하게는 50 중량% 이하일 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0184] 보강용 충전재의 존재시, 조성물 (C)가 (P1) 중합체를 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 30 내지 65 중량%의 양으로 포함하였을 때 탁월한 결과를 얻었다.

[0185] (P1) 중합체는 또한 (PAES_H) 중합체 및 (PESU) 중합체로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상의 상이한 (P1) 중합체로 구성된 배합물일 수도 있다.

보강용 충전재

[0187] 본 발명에 따른 조성물 (C)에는 다양한 종류의 보강 충전재가 첨가될 수 있다. 이를 충전재는 바람직하게 섬유형 충전재 및 미립자형 충전재 중에서 선택된다. 본원에서 섬유형 보강 충전재는 길이, 폭 및 두께를 갖는 물질로 여겨지며, 평균 길이가 폭과 두께보다 현저히 더 크다. 대체로, 이러한 물질의 종횡비는 5 이상이다. 여기서, 종횡비는 상기 물질의 길이와, 폭 및 두께 중 가장 큰 값 사이의 평균비로 정의된다. 바람직하게, 보강 섬유의 종횡비는 10 이상, 더 바람직하게는 20 이상, 훨씬 더 바람직하게는 50 이상이다.

[0188] 바람직하게, 보강 충전재는 광물성 충전재 (이를테면, 활석, 운모, 이산화티타늄, 고령토, 탄산칼슘, 규산칼슘, 탄산마그네슘); 유리 섬유; 탄소 섬유, 이를테면, 특히, 흑연성 탄소 섬유 (그 중 일부의 흑연 함량은 99%를 초과함), 비정질 탄소 섬유, 피치-기반 탄소 섬유 (그 중 일부의 흑연 함량이 가능하게는 99%를 초과함), PAN-기반 탄소 섬유; 합성 중합체성 섬유; 아라미드 섬유; 알루미늄 섬유; 알루미늄 규산염 섬유; 알루미늄 섬유와 같은 금속 산화물; 티타늄 섬유; 마그네슘 섬유; 탄화붕소 섬유; 암면 섬유; 강철 섬유; 석면; 규회석; 탄화규소 섬유; 봉소 섬유, 그레핀, 탄소 나노튜브 (CNT) 등 중에서 선택된다.

[0189] 당업자라면 본 조성물과 관련된 최종 용도들에 가장 잘 맞는 보강용 충전재를 쉽게 인식할 수 있는 것으로 알려져 있다. 일반적으로, 보강용 충전재는 그의 화학적 성질, 길이, 직경, 연결 (bridging) 및 표면 처리 없이 조합용 장비에 잘 공급되는 능력 (특히, 보강용 충전재와 중합체 사이의 양호한 계면 접착성을 배합물의 강도와 개인성을 향상시키기 때문)에 따라 선택된다.

[0190] 일 구현예에서, 충전재는 섬유형 충전재 중에서 선택된다. 바람직하게, 섬유형 충전재는 유리 섬유이다.

[0191] 다른 구현예에서, 충전재는 비-섬유형이다.

[0192] 유리 섬유는 다양한 유형의 유리를 생성하도록 조절가능한 여러 금속 산화물을 함유하는 실리카-기반 유리 화합물이다. 주요 산화물은 실리카 샌드 형태의 실리카이며; 칼슘, 나트륨 및 알루미늄의 산화물과 같은 다른 산화물들은 융점을 낮추고, 결정화를 자연시키기 위해 혼입된다. 유리 섬유는 원형 횡단면을 가지거나, 또는 달걀형 또는 타원형 또는 사각형을 비롯한 비-원형 횡단면("판형 유리 섬유"로도 지칭됨)을 가질 수 있다. 유리 섬유는 무한(엔드리스) 섬유 또는 출드 유리 섬유로서 첨가될 수 있다. 유리 섬유의 등가직경은 일반적으로 5 내지 20 μm, 바람직하게는 5 내지 15 μm, 더 바람직하게는 5 내지 10 μm이다. 모든 유리 섬유 유형, 이를테면 (John Murphy의 *Additives for Plastics Handbook*, 2nd ed, chapter 5.2.3, 43 내지 48 페이지,에 기재된 바와 같은) A, C, D, E, M, S, R, T 유리 섬유, 또는 이들의 임의 혼합물이나 이들의 혼합물들을 사용할 수 있다. 예를 들어, R, S 및 T 유리 섬유는 고-탄성을 유리 섬유로서, 통상적으로, ASTM D2343에 따라 측정하였을 때 76 이상, 바람직하게는 78 이상, 더 바람직하게는 80 이상, 가장 바람직하게는 82 이상 GPa의 탄성률을 가진다.

[0193] E, R, S 및 T 유리 섬유가 종래 기술에 잘 알려져 있다. 이들에 대해 특히 Fiberglass and Glass Technology, Wallenberger, Frederick T. ; Bingham, Paul A. (Eds.), 2010, XIV, chapter 5, 197 내지 225 페이지에 기재되어 있다. R, S 및 T 유리 섬유는 본질적으로 규소 산화물, 알루미늄 산화물 및 마그네슘 산화물들로 구성된다. 구체적으로, 이들 유리 섬유는 62 내지 75 중량%의 SiO₂, 16 내지 28 중량%의 Al₂O₃ 및 5 내지 14 중량%의 MgO를 통상 포함한다. 중합체 조성물에 널리 사용되는 일반 E-유리 섬유와는 달리, R, S 및 T 유리 섬유는 CaO를 10 중량% 미만으로 포함한다.

[0194] 섬유형 충전재, 구체적으로 유리 섬유의 직경은 바람직하게 40 μm 미만, 더 바람직하게는 20 μm 미만, 더욱더 바람직하게는 15 μm 미만이다. 한편, 섬유형 충전재, 구체적으로 유리 섬유의 직경은 바람직하게 5 μm를 초과한다.

[0195] 섬유형 충전재, 구체적으로 유리 섬유의 길이는 바람직하게 20 mm 미만, 더 바람직하게는 10 mm 미만이다. 또한, 상기 섬유형 충전재의 길이는 바람직하게 1 mm 초과, 더 바람직하게는 2 mm를 초과한다.

[0196] 바람직하게, 섬유형 충전재, 구체적으로 유리 섬유는 고온 정립(hight temperature sizing)으로 제형화된다. 본

출원인은 상기 고온 정립 처리 덕분에, (PEEK), (PEKK) 및 (PPSU) 중합체와 같이, 일반적으로 고온에서 처리되어야 하는 중합체들과의 계면 접착성이 향상되었음을 관찰하였다.

[0197] 특히 적절한 보강용 충전재는 Owens-Corning Vetrotex의 OCV 910A 촐드 섬유유리 및 이와 대등한 섬유유리이다.

[0198] 또 다른 구현예에서, 중합체 조성물 (C) 내 보강용 충전재는 탄소 섬유이다.

[0199] 본 발명의 목적상, "탄소 섬유"란 용어는 흑연화, 부분 흑연화 및 비-흑연화된 탄소 강화 섬유 또는 이들의 혼합물을 포함하고자 한다.

[0200] 본 발명의 목적상, "섬유"란 용어는 비교적 높은 강인성과, 길이 대 직경의 비율이 높은 것을 특징으로 하는 고체(종종, 결정)의 기본적 형태를 의미한다.

[0201] "흑연화"란 용어는 탄소 섬유를 고온 열분해(2000°C 초과)시켜 수득되는 탄소 섬유를 나타내고자 하며, 이때 탄소 원자들은 흑연 구조와 유사한 방식으로 배치된다.

[0202] 본 발명에 유용한 탄소 섬유는 유리하게 가령 레이온, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 방향족 폴리아미드 또는 폐놀성 수지와 같은 다양한 중합체 전구체의 열처리 및 열분해에 의해 수득될 수 있으며; 본 발명에 유용한 탄소 섬유는 또한 피치성 재료로부터 수득가능하다.

[0203] 본 발명에 유용한 탄소 섬유는 바람직하게 PAN-기반 탄소 섬유(PAN-CF), 피치-기반 탄소 섬유, 흑연화 피치-기반 탄소 섬유, 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다.

[0204] PAN-기반 탄소 섬유(PAN-CF)의 직경은 유리하게 3 내지 20 μm , 바람직하게는 4 내지 15 μm , 더 바람직하게는 5 내지 10 μm , 가장 바람직하게는 6 내지 8 μm 이다. 직경이 7 μm 인 PAN-기반 탄소 섬유(PAN-CF)를 사용한 경우에 양호한 결과를 얻었다.

[0205] PAN-CF는 임의의 길이를 가질 수 있다. 일반적으로, PAN-CF의 길이는 50 μm 이상이다.

[0206] 흑연화 피치-기반 탄소 섬유는 흑연질 탄소를 약 50 중량% 이상, 약 75 중량% 초과, 실질적으로 최대 100%까지 함유한 상업용 공급원에서 쉽게 입수가능하다. 본 발명을 시행하는데 사용하기에 특히 적합한 고도 흑연질 탄소 섬유는 또한 매우 전도성이 높다는 것을 특징으로 할 수 있으며, 이러한 섬유의 탄성을 일반적으로 in^2 당 약 80 내지 약 120 백만 파운드, 즉 million lbs/in²(MSI)이다. 특정 구현예에서 고도 흑연질 탄소 섬유의 탄성을 은 약 85 내지 약 120 MSI이고, 다른 특정 구현예에서는 약 100 내지 약 115 MSI이다.

[0207] 피치-기반 CF의 직경은 유리하게 5 내지 20 μm , 바람직하게는 7 내지 15 μm , 더 바람직하게는 8 내지 12 μm 이다.

[0208] 피치-기반 CF는 임의의 길이를 가질 수 있다. 피치계 CF의 길이는 유리하게 1 μm 내지 1 cm, 바람직하게는 1 μm 내지 1 mm, 더 바람직하게는 5 μm 내지 500 μm , 더욱더 바람직하게는 50 내지 150 μm 이다.

[0209] 탄소 섬유는 촐드 탄소 섬유로 활용될 수 있거나, 또는 섬유를 밀링하거나 미분화시켜 수득될 수 있는 상태의 미립자 형태로 활용될 수 있다. 본 발명을 시행하는데 사용하기에 적합한 미분화된 흑연화 피치-기반 탄소 섬유는 Cytec Carbon Fibers사의 ThermalGraph DKD X 및 CKD X 등급 피치-기반 탄소 섬유 및 Mitsubishi Carbon Fibers사의 Dialead 탄소 섬유를 비롯한 상업용 공급원으로부터 입수가능하다. 본 발명에 바람직하게 사용되는 촐드 PAN-기반 탄소 섬유 역시 상업용 공급원으로부터 수득가능하다.

[0210] 중합체 조성물 (C) 내에 보강용 충전재가 존재할 때, 1종 이상의 보강용 충전재는 중합체 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 유리하게 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상, 더 바람직하게는 15 중량% 이상의 양으로 존재한다.

[0211] 또한, 보강용 충전재는 중합체 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 유리하게 45 중량% 이하, 더 바람직하게는 40 중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 30 중량% 이하의 양으로 존재한다

다른 성분들

[0213] 중합체 조성물 (C)는 다른 성분들 (I), 이를테면 특히 염료 및/또는 안료 (예컨대, 특히 이산화티탄, 황화아연 및 산화아연)와 같은 착색제, 자외선 안정화제, 광 안정화제, 열 안정화제, 항산화제 (이를테면, 특히 유기 포스파이트 및 포스포나이트), 제산제 (acid scavenger), 가공보조제, 조핵제, 내부 윤활제 및/또는 외부 윤활제,

난연제, 연기억제제, 대전방지제, 블로킹방지제, 및/또는 전도성 첨가제 (이를테면, 카본블랙 및 탄소 나노소섬유)를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[0214] 중합체 조성물 (C)는 또한 위에 상술한 바와 같은 (PAEK) 중합체, (PPSU) 중합체 및 (P1) 중합체와 상이한 다른 중합체를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 중합체 조성물 (C)는 폴리에테르아미드, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌, 폴리에스테르 및 폴리페닐렌 살파이드와 같은 중합체를 더 포함할 수 있다. 이들의 첨가는 임의의 특수 최종 용도에서 필요할 때, 조성물 (C)가 임의의 특정 요구사항들을 충족시켜야 하는 경우에 특히 유용할 수 있다.

[0215] 1종 이상의 다른 성분들이 존재할 때, 이들의 총 중량은 중합체 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 보통 20% 미만, 바람직하게 10% 미만, 더 바람직하게는 5% 미만, 더욱더 바람직하게는 2% 미만이다.

[0216] 바람직하게 본 발명의 조성물 (C)는 위에 상술한 바와 같은 (PAEK) 중합체, 위에 상술한 바와 같은 (PPSU) 중합체, 위에 상술한 바와 같은 (P1) 중합체, 선택적으로는 위에 상술한 바와 같은 보강용 충전제, 및 선택적으로는 위에 상술한 바와 같은 다른 성분들 (I)로 필수적으로 구성된다.

[0217] 본 발명의 목적상, "필수적으로 구성"이란 표현은 위에 상술한 바와 같은 (PAEK) 중합체, 위에 상술한 바와 같은 (PPSU) 중합체, 위에 상술한 바와 같은 (P1) 중합체, 선택적으로는 위에 상술한 바와 같은 보강용 충전제, 및 선택적으로는 위에 상술한 바와 같은 다른 성분들 (I)과는 상이한 임의의 추가 성분이 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 양으로 존재한다는 것을 가리키고자 한다.

[0218] 바람직한 일 구현예에서, 본 발명의 조성물 (C)는

[0219] - 35 내지 75 중량%의 1종 이상의 (PEEK) 중합체,

[0220] - 3 내지 15 중량%의 1종 이상의 (PPSU) 중합체,

[0221] - 30 내지 70 중량%의 1종 이상의 (PAES_{HT}) 중합체 - 상기 (PAES_{HT}) 중합체는 그 반복단위의 75 몰%를 초과하는 부분이 위에 언급한 바와 같은 화학식 (I)에 따른 반복단위 ($R_{\text{PAES}}-2$) 및 위에 언급한 바와 같은 화학식 (H)에 따른 반복단위 ($R_{\text{PAES}}-1$)이며, 상기 (PAES_{HT}) 중합체 내 반복단위 ($R_{\text{PAES}}-1$)의 중량은 반복단위 ($R_{\text{PAES}}-1$) 및 반복단위 ($R_{\text{PAES}}-2$)의 총 중량을 기준으로 75 내지 95 몰% 범위인 것을 특징으로 함

[0222] 를 포함하고, 바람직하게는 상기로 필수적으로 구성되며, 이때 모든 %는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 한다.

[0223] 다른 바람직한 구현예에서, 본 발명의 조성물 (C)는

[0224] - 35 내지 75 중량%의 1종 이상의 (PEEK) 중합체,

[0225] - 3 내지 15 중량%의 1종 이상의 (PPSU) 중합체,

[0226] - 30 내지 70 중량%의 1종 이상의 (PESU) 중합체

[0227] 를 포함하고, 바람직하게는 상기로 필수적으로 구성되며, 이때 모든 %는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 한다.

[0228] 또 다른 바람직한 구현예에서, 본 발명의 조성물 (C)는

[0229] - 5 내지 30 중량%의 1종 이상의 (PEEK) 중합체,

[0230] - 3 내지 15 중량%의 1종 이상의 (PPSU) 중합체,

[0231] - 30 내지 65 중량%의 1종 이상의 (PAES_{HT}) 중합체 - 상기 (PAES_{HT}) 중합체는 그 반복단위의 75 몰%를 초과하는 부분이 위에 언급한 바와 같은 화학식 (I)에 따른 반복단위 ($R_{\text{PAES}}-1$) 및 위에 언급한 바와 같은 화학식 (H)에 따른 반복단위 ($R_{\text{PAES}}-2$)이며, 상기 (PAES_{HT}) 중합체 내 반복단위 ($R_{\text{PAES}}-1$)의 중량은 반복단위 ($R_{\text{PAES}}-1$) 및 반복단위 ($R_{\text{PAES}}-2$)의 총 중량을 기준으로 75 내지 95 몰% 범위인 것을 특징으로 함,

[0232] - 15 내지 30 중량%의 유리 섬유

[0233] 를 포함하고, 바람직하게는 상기로 필수적으로 구성되며, 이때 모든 %는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로

한다.

[0234] 또 다른 바람직한 구현예에서, 본 발명의 조성물 (C)는

[0235] - 5 내지 30 중량%의 1종 이상의 (PEEK) 중합체,

[0236] - 3 내지 15 중량%의 1종 이상의 (PPSU) 중합체,

[0237] - 30 내지 65 중량%의 1종 이상의 (PESU) 중합체,

[0238] - 15 내지 30 중량%의 유리 섬유

[0239] 를 포함하고, 바람직하게는 상기로 필수적으로 구성되며, 이때 모든 %는 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 한다.

[0240] 조성물 (C)는 중합체 재료를 위에 상술한 바와 같은 임의의 선택적 성분과 원하는 제형법으로, 예를 들면 용융 혼합, 또는 건식 블렌딩과 용융 혼합을 조합한 방식으로 철저히 혼합하는 조작을 포함한 각종 방법에 의해 제조될 수 있다. 통상, 위에 상술한 바와 같은 (PAEK) 중합체, 위에 상술한 바와 같은 (PPSU) 중합체, 위에 상술한 바와 같은 (P1) 중합체, 선택적으로는 위에 상술한 바와 같은 보강용 충전재, 및 선택적으로, 다른 성분들 (I)의 건식 배합은 특히 Henschel 유형의 믹서 및 리본 믹서와 같은 고속 믹서를 이용하여 수행된다.

[0241] 이렇게 수득된 분말 혼합물을 위에 상술한 바와 같은 (PAEK) 중합체, 위에 상술한 바와 같은 (PPSU) 중합체, 위에 상술한 바와 같은 (P1) 중합체, 선택적으로는 위에 상술한 바와 같은 보강용 충전재, 및 선택적으로, 다른 성분들 (I)를 사출 성형 또는 압출과 같은 용융 제조 공정으로 최종 마감 물품을 수득하는데 적합한, 위에 상술한 바와 같은 중량비로 포함할 수 있거나, 또는 마스터배치로 사용되는 농축 혼합물 상태로 포함할 수 있으며, 이러한 농축 혼합물은 후속의 가공처리 단계들에서 추가량들의 위에 상술한 바와 같은 (PAEK) 중합체, 위에 상술한 바와 같은 (PPSU) 중합체, 위에 상술한 바와 같은 (P1) 중합체, 선택적으로는 위에 상술한 바와 같은 보강용 충전재, 및 선택적으로, 다른 성분들 (I) 중에 희석될 수 있다.

[0242] 또한, 위에 상술한 바와 같은 분말 혼합물을 추가 용융배합시켜 본 발명의 조성물을 제조하는 것도 가능하다. 언급한 바와 같이, 용융배합은 위에 상술한 바와 같은 분말 혼합물, 또는 바람직하게는 위에 상술한 바와 같은 (PAEK) 중합체, 위에 상술한 바와 같은 (PPSU) 중합체, 위에 상술한 바와 같은 (P1) 중합체, 선택적으로는 위에 상술한 바와 같은 보강용 충전재, 및 선택적으로, 다른 성분들 (I)에 직접 시행될 수 있다. 동시-회전 압출기 및 역회전 압출기, 단일축 압출기, 공-혼련기, 디스크-팩 처리기 및 다양한 기타 종류의 압출 장비와 같은 통상의 용융배합 장치를 이용할 수 있다. 바람직하게, 압출기, 더 바람직하게는 이축 압출기를 이용할 수 있다.

[0243] 원한다면, 충분한 열과 기계 에너지가 공급되어, 위에 상술한 바와 같은 분말 혼합물 또는 성분들이 유리하게는 완전히 용융되고, 유리하게는 상이한 성분들의 균일한 분포 상태를 얻도록, 배합 스크류(compounding screw)의 설계, 예컨대, 플라이트 피치(flight pitch) 및 폭, 간극, 길이는 물론 작업 조건들을 유리하게 선택할 수 있다. 별크 중합체와 충전재 내용물 사이에 최적 혼합이 이루어지는 한, 유리하게는 본 발명의 조성물 (C)의 비-연성(not ductile) 스트랜드 압출물을 수득하는 것이 가능하다. 이러한 스트랜드 압출물은, 예컨대, 물 분무와 함께 컨베이어 상에서 어느 정도의 냉각 시간을 거친 후에 회전식 절단 나이프를 통해 잘게 절단될 수 있다. 이에 따라, 가령 펠렛 또는 비드 형태로 존재할 수 있는 조성물 (C)를 물품 제조용으로 더 사용할 수 있다.

[0244] 본 발명의 또 다른 양태는 전술된 중합체 조성물 (C)를 포함한 물품에 관한 것이다.

[0245] 본 발명에 따른 물품은 임의의 적합한 용융가공법을 이용하여 본 중합체 조성물 (C)로부터 제조된다. 특히, 이들 물품은 사출성형 또는 압출성형을 통해 제조된다.

[0246] 중합체 조성물 (C)는 광범위한 최종 용도에 유용한 물품을 제조하는데 특히 매우 적합하다.

[0247] 본 발명에 따른 물품의 비제한적 예는 하기와 같다:

[0248] - 압력 하에서, 물 또는 다른 유체를 수송하는데 사용되는 배관 물품, 이를테면 부속품, 링, 수도꼭지, 밸브 및 매니폴드 - 이들의 보편적인 용융분야로는 가정용 온수 및 냉수 시스템, 라디에이터 난방 시스템, 바닥 및 벽 난방 및 냉방 시스템, 압축 공기 시스템 및 천연가스용 파이프 시스템이 있음;

[0249] - 의료/치과/보건용 물품, 이를테면 의료 기기 또는 기기의 부품 (특히, 핸들 및 관찰용 유리), 의술 과정 (이를테면, 마취)에서 사용된 화학물질을 처리하거나 폐기하는 의료 장비의 구성요소, 이러한 기기를 보관하는데 사용되는 케이스 및 트레이;

- [0250] - 항공기 내부 물품, 이를테면 항공기에서의 패널 및 구성요소 (덕트 부재, 구조적 브라켓, 패이스너, 캐빈 내부 구성요소 또는 다른 경중급 구조적 부재 및 구성요소);
- [0251] - 식품 서비스 물품, 이를테면 음식을 데우기 위한 트레이, 스텀 테이블 트레이, 플라스틱 요리 기구;
- [0252] - 낙농 장비 물품, 이를테면 우유 및 다른 유제품을 모으거나 이송하는데 사용되는 파이프 시스템;
- [0253] - 실험실 동물 우리;
- [0254] - 실험실 장비 물품, 이를테면 깔때기, 여과기 장치 및 다른 실험실 장비;
- [0255] - 전자 물품, 이를테면 전자 장치의 구조적 부품,
- [0256] - 전기 및 전자기 와이어 절연 코팅,
- [0257] - 모바일 전자제품의 구조적 및/또는 다른 기능적 부재 및 구성요소,
- [0258] - 고온 및/또는 극심한 화학적 환경에 직면하는, 자동차 엔진룸 용도의 부품,
- [0259] - 화학물질, 용매, 오일 또는 유기 유체를 실온 및 고온에서 펌핑하고 이송시키는 용도의 부품 및 구성요소; 이는 화학 공정 산업, 유체학 및 열전달 유체 전달 시스템에서 사용되는 배관 및 부속품을 포함한다.
- [0260] 여기에 참조로 통합된 모든 특허, 특히출원, 및 공개문헌의 개시물과 본원의 명세서가 상반되어 어떤 용어의 의미를 불명확하게 할 수 있을 정도인 경우, 본 명세서가 우선한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예

[0262] 하기 실시예들을 참조로 본 발명을 이제 더 상세히 설명하기로 하며, 이를 실시예의 목적은 단지 예시적인 것일 뿐 본 발명의 범주를 제한하고자 함이 아니다.

원료

- [0264] - KETASPIRE[®] KT-880 [MV (400°C, 1000 s⁻¹)는 0.12 내지 0.18 kPa.s 범위; IV는 0.75 d1/g 내지 0.77 d1/g]은 Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C.에서 시판 중인 방향족 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 중합체
- [0265] - KETASPIRE[®] KT-880 [MV (400°C, 1000 s⁻¹)는 0.38 내지 0.50 kPa.s 범위]은 Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C.에서 시판 중인 방향족 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 중합체
- [0266] - RADEL[®] R 5100 PPSU [MFR (365°C/5 kg)은 14 내지 20 g/10분 범위]는 Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C.의 폴리페닐설휘(PPSU) 단일 중합체
- [0267] - Veradel[®] A-201 NT PESU [MFR (380°C/2.16 kg)은 15 내지 25 g/10분 범위]는 Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C.의 폴리에테르설휘(PESU) 단일 중합체
- [0268] - Veradel[®] A-301 NT PESU [MFR (380°C/2.16 kg)은 25 내지 35 g/10분 범위]는 Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C.의 폴리에테르설휘(PESU) 단일 중합체
- [0269] - EpiSpire[®] EP-340P 고온 설휘 중합체 [MFR (400°C/5.0 kg)은 8 내지 15 g/10분 범위]는 화학식 (I)을 따른 반복단위 (R_{PAES-1}) 및 화학식 (H)를 따른 반복단위 (R_{PAES-2})를 포함한 ($PAES_{HT}$) 중합체, 유리전이온도 Tg가 268 °C이고, Solvay Specialty Polymers USA, LLC에서 시판 중임
- [0270] - Owens-Corning Vetrotex의 OCV 910A 출드 섬유유리
- [0271] - Hostanox PEPQ, Clariant에서 입수 가능한 유기 포스포나이트 용융 열안정화제
- [0272] - Sachtolith-L, Sachtleben Chemie GmbH에서 입수 가능한 황화아연 등급
- [0273] - 산화아연, Lanxess Corp에서 입수 가능한 등급 Aktiv[®].
- [0274] 실시예들의 재료에 대해 수행된 특성 분석을 이하 설명하기로 한다:

[0275] 용융유량률(MFR)

[0276] PEEK 중합체의 용융유량률 (MFR)을 400°C에서 2.16 kg의 하중 하에 ASTM 방법 D1238에 따라 측정하였다.

[0277] PPSU 중합체의 용융유량률 (MFR)을 365°C에서 5 kg의 하중 하에 ASTM 방법 D1238에 따라 측정하였다.

[0278] PESU 중합체의 용융유량률 (MFR)을 380°C에서 2.16 kg의 하중 하에 ASTM 방법 D1238에 따라 측정하였다.

[0279] (PAES_{HT}) 중합체의 용융유량률(MFR)을 400°C에서 5 kg의 하중 하에 ASTM 방법 D1238에 따라 측정하였다.

[0280] 점도 측정

[0281] PEEK 중합체의 용융 점도(MV) 측정은 ASTM D3835에 따라 모세관 유량계로 시행되었다. 직경: 1.016 mm, 길이: 20.32 mm, 콘(원뿔) 각도: 120° 및 전단율: 1000 s⁻¹의 특징을 지닌 다이를 사용하여 400°C에서의 수치를 읽었다.

[0282] 또한 KETASPIRE® KT-880 PEEK 중합체들의 용융물의 점도는 아래의 표 1에 나타낸 바와 같이 LCR-7000 모세관 유량계, 및 직경: 1.016 mm, 길이: 20.32 mm, 콘(원뿔) 각도: 120° 및 전단율: 1000 s⁻¹의 특징을 지닌 다이를 사용하여, 400°C에서의 전단율의 함수로 측정하였다.

표 1

[0283]

| 전단율 (1/s) | 400°C에서의 점도 (kPa.s) |
|-----------|---------------------|
| 100.2 | 0.225 |
| 400.9 | 0.187 |
| 1002.3 | 0.154 |
| 2505.7 | 0.121 |
| 5011.5 | 0.960 |
| 7015.9 | 0.850 |
| 10022.8 | 0.710 |

[0284] PEEK 중합체의 고유 점도(IV)는 ASTM D2857에 따라 Cannon-Fenske 점도계 투브(No. 50)를 사용하여 25°C에서 중합체 농도 0.1 g/100 ml의 95 내지 98% 황산(d = 1.84 g/ml) 내에서 측정하였다.

[0285] PEEK/PPSU/PESU 중합체 조성물 및 PEEK/PPSU/PAES_{HT} 중합체 조성물의 배합 과정에 대한 전반적인 설명

[0286] 우선, 원하는 조성 비율로 배합 대상 수지들의 펠렛들을 약 20분 동안 텁블 블렌딩한 다음, L/D 비율이 30:1인 18 mm Leistritz 이축 동시회전식 부분 맞물림형 압출기를 사용하여 용융배합함으로써 특정 중합체 조성물들 (예컨대, 표 5에 나타낸 PEEK/PPSU/PESU 중합체 조성물; 표 6에 나타낸 PEEK/PPSU/PAES_{HT} 중합체 조성물)을 제조하였다. 압출기는 6개의 배럴 영역을 가지며, 제2 배럴 영역에서 제6 배럴 영역까지 (표 2에서 제1 구역 내지 제5 구역에 각각 해당됨) 가열하였다. 배합시 제5 배럴 영역을 진공 환기시켜, 수분 및 모든 있을 수 있는 잔류 휘발성 물질들을 해당 화합물로부터 제거하였다. PEEK/PPSU/PESU 중합체 조성물 및 PEEK/PPSU/PAES_{HT} 중합체 조성물에 대한 조합 조건들을 표 2에 요약하였다.

[0287] PEEK/PPSU/PESU/유리섬유 중합체 조성물 및 PEEK/PPSU/PAES_{HT}/유리섬유 중합체 조성물의 배합 과정에 대한 전반적인 설명

[0288] 우선, 원하는 조성 비율로 배합 대상 수지들의 펠렛들을 약 20분 동안 텁블 블렌딩한 다음, Berstorff 25 mm 이축 동시회전식 부분 맞물림형 압출기를 사용하여 용융배합함으로써 표 7에 나타낸 바와 같이, PEEK/PPSU/PESU/유리섬유 중합체 조성물 및 PEEK/PPSU/PAES_{HT}/유리 섬유 중합체 조성물을 제조하였다. 배합시 제7 배럴 영역을 진공 환기시켜, 수분 및 모든 있을 수 있는 잔류 휘발성 물질들을 해당 화합물로부터 제거하였다. 적당한 비율의 PEEK 중합체와 PAES_{HT} 중합체를 제1 배럴 영역 (압출기의 공급 목부 (throat)) 내부에 중량정량 방식으로 공급하였다. 적절한 비율의 섬유유리를 제5 배럴 영역에 중량정량 방식으로 공급하였다. 제제 내에 PPSU가 존재하면, 이를 펠렛 형태로 만들어 PAES_{HT} 중합체 펠렛과 미리 배합시킨 다음, 이에 따른 혼합물을 중량정량식 공급기를 이용하여 원하는 공급 속도로 공급하였다. PEEK/PPSU/PESU/유리섬유 중합체 조성물 및 PEEK/PPSU/PAES_{HT}/유

리섬유 중합체 조성물에 대한 조합 조건들을 표 3에 요약하였다.

표 2

| 모든 중합체 조성물 (표 5에 나타낸 PEEK/PPSU/PESU 중합체 조성물 및 표 6에 나타낸 PEEK/PPSU/PAES _{HT} 중합체 조성물의 제조에 이용된 조합 공정 조건들) | | | | | | | | |
|---|-----|--------|--------|-----|--------|-----|-----|-----|
| 실시예 | | C1 | C2 | 3 | C4 | C5 | 6 | 7 |
| | 설정치 | 실제값 | 실제값 | 실제값 | 실제값 | 실제값 | 실제값 | 실제값 |
| 제1 구역 (°C) | 330 | 330 | 317 | 291 | 318 | 313 | 314 | 286 |
| 제2 구역 (°C) | 330 | 330 | 330 | 330 | 330 | 360 | 360 | 360 |
| 제3 구역 (°C) | 335 | 335 | 335 | 335 | 330 | 360 | 360 | 360 |
| 제3 구역 (°C) | 340 | 340 | 340 | 340 | 340 | 355 | 355 | 355 |
| 제4 구역 (°C) | 340 | 340 | 340 | 340 | 340 | 350 | 350 | 350 |
| 다이 (°C) | 340 | 340 | 340 | 340 | 340 | 298 | 299 | 302 |
| 용융 온도 (°C) | --- | 380 | 370 | 368 | 373 | 404 | 407 | 403 |
| 스트류 속도 (rpm) | --- | 190 | 198 | 197 | 201 | 200 | 200 | 200 |
| 구동 토크 (%) | --- | 62 | 72 | 67 | 66 | 74 | 74 | 73 |
| 공급 속도 (lb/hr) | --- | 5 | 5 | 5 | 5 | 5.0 | 5.5 | 5.5 |
| 진공압 레벨 (mbar) | --- | 850 | 800 | 750 | 800 | 500 | 500 | 700 |
| 다이 팽창 현상 (있음/없음) | | 있음, 심함 | 있음, 심함 | 없음 | 있음, 심함 | 있음 | 없음 | 없음 |

표 3

| 표 7에 나타낸 PEEK/PPSU/PESU/유리섬유 중합체 조성물 및 PEEK/PPSU/PAES _{HT} /유리섬유 중합체 조성물의 제조에 이용된 조합 공정 조건들 | |
|--|-----|
| 설정치 | |
| 제2 배럴 영역 | |
| 제3 배럴 영역 | |
| 제4 배럴 영역 | |
| 제5 배럴 영역 | |
| 제6 배럴 영역 | |
| 제7 배럴 영역 | |
| 제8 배럴 영역 | |
| 기타 압출기 설정치 및 측정값 | |
| 어댑터 (°C) | 340 |
| 다이 온도 (°C) | 340 |
| 용융 온도 (°C) | 390 |
| 스트류 속도 (rpm) | 210 |
| 토크 (가능한 최대 %) | 75 |
| 총 공급 속도 (lb/hr) | 20 |

[0291] 제조된 중합체 조성물들의 기계적 특성을 ASTM 표준법에 따라 시험하였다. 시험편을 마련하기 위해, 구체적으로 1) Type I 인장바, 2) 5 인치 x 0.5 인치 x 0.125 인치 가요성 바, 및 3) 계장화 충격 (Dynatup) 시험을 위해 4 인치 x 4 인치 x 0.125 인치 판(plaque)을 마련하였다.

[0292] 표 4에 나타낸 바와 같은 조건들에 따라, 중합체 조성물을 150-Ton Toshiba 사출 성형기 상에서 성형하였다.

표 4

| 하기 조건으로 인장바, 가요성 바, 및 4x4x1/8" 판을 제조함 | | | |
|---------------------------------------|------------|-------|-------|
| ISO 바 | 4x4x1/8" 판 | | |
| | 온도 °C | | 온도 °C |
| 제1 구역 | 380 | 제1 구역 | 375 |
| 제2 구역 | 390 | 제2 구역 | 375 |
| 제3 구역 | - | 제3 구역 | 365 |
| 제4 구역 | 385 | 노즐 온도 | 365 |
| 제5 구역 | 380 | | |
| 몰드 온도 | 195 | 몰드 온도 | 195 |

[0293]

[0294] 아래와 같은 각종 ASTM 시험 방법을 이용하였다:

[0295] 굴곡 특성: D790

[0296] 인장 특성: D638

[0297] 노치 Izod 충격: D256

[0298] 비노치 (Unnotched) Izod 충격: D4812

[0299] Dynatup 충격으로도 알려져 있는 계장화 내충격성: D3763

[0300] 열변형 온도 (HDT): D648

[0301] 열변형 온도 (HDT)는 균일한 결정성을 보장하고 측정 정확도를 약화시킬 수 있는 부분들에서의 성형 잔류 응력을 없애기 위해, 200°C에서 2시간 동안 어닐링처리된 0.125 인치 두께의 가요성 시편들을 사용하여 264 psi의 인가 응력에서 측정하였다.

[0302] 기계적 특성 측정 외에도, 중합체 조성물의 열적 특성 분석을 시차주사열량 분석 (DSC)을 이용하여 ASTM D3418에 따라 또한 수행하였다.

[0303] 대안으로, 중합체 조성물의 유리전이를 검출하고 정량화하는데 보다 민감한 방식인 동적기계 분석 (DMA)을 ASTM D4065에 따라 또한 이용하여, 이를 중합체 조성물의 혼화성 수준에 대한 정보를 제공하였다. DMA 방법에 의한 유리전이는 (탄젠트 엘타로도 알려져 있는) 감수 계수 (damping coefficient) 곡선의 최대값에 상응하는 온도로서 정의된다.

[0304] 기계적 특성과 열적 특성을 표 5, 6 및 7에 요약하였다.

표 5

| 실시예 번호 | C1 | C2 | 3 | C4 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| VERADEL® A-201 NT PESU | 60 | 50 | 36.8 | 40 |
| KETASPIRE® KT-880 PEEK 중합체 | 40 | 50 | 55.2 | 60 |
| RADEL® R 5100 PPSU | 0 | 0 | 8 | 0 |
| 중합체 조성물 (C) 기계적 특성 | | | | |
| 인장 강도 (psi) | 12700 | 12600 | 12400 | 12300 |
| 인장 탄성률 (ksi) | 448 | 446 | 430 | 427 |
| 인장신율 (%) | 5.8 | 5.9 | 5.9 | 6.1 |
| 굴곡 강도 (psi) | 98 | 138 | 132 | 110 |
| 굴곡 탄성률 (ksi) | 18200 | 17700 | 17600 | 17800 |
| 굴곡 연신율 (%) | 451 | 441 | 434 | 439 |
| 노치 Izod 충격 (ft-lb/in) | 1.28 | 1.29 | 1.42 | 1.32 |
| 비노치 Izod 충격 (ft-lb/in) | NB | NB | NB | NB |
| 내충격 특성 | | | | |
| 열변형 온도 (°C) | 204.2 | 207 | 204 | 210 |
| Dynatup 총 에너지 (ft-lb) | 27.3 | 2.4 | 54.2 | 1.9 |

| | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Dynatup 최대 하중 (1b) | 1028 | 157 | 1402 | 147 |
| 최대 하중에서의 Dynatup 변형 (in) | 0.45 | 0.31 | 0.68 | 0.25 |
| Dynatup 연성 파괴 % | 0 % | 0 % | 100 % | 0 % |
| 열 중합체 조성물 (C) 특성 | | | | |
| DSC Tg1 (°C) [2nd Heat] | 153.3 | 152.1 | 155.4 | 152.3 |
| DSC Tg2 (°C) [2nd Heat] | 227.3 | 224.9 | 225.7 | 226.5 |
| DSC Tm (°C) [2nd Heat] | 341.6 | 341.2 | 340.6 | 341.7 |
| DSC Tc (°C) [1st Cool] | 264 | 262.8 | 261 | 263 |
| DSC 텔타 Hf (J/g) [2nd Heat] | 27.6 | 20.7 | 21.8 | 18 |
| PEEK 함량에 대해 정규화한 DSC 텔타 Hf (J/g) | 46 | 41.4 | 39.6 | 45 |
| 절대 결정도 DSC % | 21.2 | 15.9 | 16.8 | 13.8 |
| PEEK 함량에 대해 정규화한 절대 결정도 DSC % | 35.4 | 31.8 | 30.5 | 34.6 |
| DMA Tg1 (°C) [탄젠트 텔타 피크] | 162.1 | 162.7 | 167.6 | 160.0 |
| DMA Tg2 (°C) [탄젠트 텔타 피크] | 228 | 227.0 | 227.4 | 228.0 |

[0306]

NB는 파괴가 없음을 가리킨다.

표 6

[0307]

| 실시예 번호 | 성형처리됨 | | | 어닐링 처리됨 ^a | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|----------------------|-------|-------|
| | C5 | 6 | 7 | C8 | 9 | 10 |
| EpiSpire® EP-340 고온 설폰 중합체 | 60.0 | 57.6 | 55.2 | 60.0 | 57.6 | 55.2 |
| KETASPIRE® KT-820 PEEK 중합체 | 40.0 | 38.4 | 36.8 | 40.0 | 38.4 | 36.8 |
| RADEL® R 5100 PPSU | 0 | 4.0 | 8.0 | 0 | 4.0 | 8.0 |
| 중합체 조성물 (C)의 기계적 특성 | | | | | | |
| 인장 강도 (psi) | 13700 | 13600 | 13300 | 15000 | 14700 | 14600 |
| 인장 탄성률 (ksi) | 458 | 457 | 455 | 476 | 473 | 472 |
| 인장신율 (%) | 6.8 | 6.7 | 6.6 | 7.2 | 7.0 | 6.8 |
| 굴곡 강도 (psi) | 28 | 33 | 31 | 10 | 16 | 15 |
| 굴곡 탄성률 (ksi) | 18800 | 18600 | 18800 | 15000 | 14700 | 14600 |
| 굴곡 연신율 (%) | 454 | 451 | 466 | 476 | 473 | 472 |
| 노치 Izod 충격 (ft-lb/in) | 1.72 | 1.78 | 1.74 | | | |
| 내충격 특성 | | | | | | |
| 열변형 온도 (°C) | 55.4 | 58.6 | 57.4 | 32.1 | 53.5 | 54.8 |
| Dynatup 총 에너지 (ft-lb) | 1550 | 1600 | 1590 | 1470 | 1570 | 1580 |
| Dynatup 최대 하중 (1b) | 46.2 | 46.1 | 48.6 | 31.6 | 43.1 | 44.3 |
| 최대 하중에서의 Dynatup 변형 (in) | 0.69 | 0.68 | 0.70 | 0.55 | 0.62 | 0.64 |
| Dynatup 연성 파괴 % | 100 | 100 | 100 | 0 | 80 | 100 |

[0308]

(^a) 특히 엔지니어링 분야와 같이 고수요 분야에서 정상 사용 과정 동안 고온에 노출시킨 후, 해당 재료들의 충격 성능을 측정하기 위해 전술된 바와 같은 성형처리된 시험편들을 250°C의 온도에서 4시간 동안 추가로 어닐링 처리하였다.

표 7

[0309]

| 실시예 번호 | 11 | C12 | 13 | C14 | 15 | C16 | 17 | C18 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|----|-----|----|-----|
| VERADEL® A-301 NT PESU | 54.49 | 59.49 | 44.49 | 49.49 | | | | |
| EpiSpire® EP-340 고온 설폰 중합체 | | | | | 56 | 63 | 42 | 49 |

| | | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| KETASPIRE® KT-880 PEEK 중합체 | 10 | 10 | 20 | 20 | 7 | 7 | 21 | 21 |
| 910 A 유리 섬유 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| RADEL® R 5100 PPSU | 5 | 0 | 5 | 0 | 7 | 0 | 7 | 0 |
| 다른 성분 (PepQ, ZnS, ZnO) | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | - | - | - | - |
| 중합체 조성물 (C)의 특성 | | | | | | | | |
| 인장 강도 (psi) | 22900 | 22100 | 24000 | 22900 | 23500 | 22500 | 25400 | 24900 |
| 인장 탄성률 (ksi) | 1530 | 1500 | 1590 | 1540 | 1550 | 1550 | 1610 | 1620 |
| 인장신율 (%) | 2.5 | 2.3 | 2.6 | 2.3 | 2.4 | 2.2 | 2.7 | 2.4 |
| 굴곡 강도 (psi) | 33300 | 31700 | 35900 | 33700 | 33600 | 31200 | 36100 | 35000 |
| 굴곡 탄성률 (ksi) | 1500 | 1480 | 1540 | 1500 | 1420 | 1370 | 1430 | 1430 |
| 굴곡 연신율 (%) | 2.59 | 2.43 | 2.76 | 2.56 | 2.82 | 2.68 | 3.01 | 2.82 |
| 노치 Izod 충격 (ft-lb/in) | 1.79 | 1.62 | 1.90 | 1.57 | 1.78 | 1.44 | 1.82 | 1.54 |
| 비노치 Izod 충격 (ft-lb/in) | 15.1 | 13.7 | 17.9 | 14.8 | 15.27 | 14.20 | 18.80 | 15.96 |