



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0022884
(43) 공개일자 2023년02월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 71/00 (2006.01) B29C 70/00 (2018.01)
C08G 65/40 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 71/00 (2013.01)
B29C 70/003 (2021.05)
- (21) 출원번호 10-2022-7045485
- (22) 출원일자(국제) 2021년06월04일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년12월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2021/064960
- (87) 국제공개번호 WO 2021/249874
국제공개일자 2021년12월16일
- (30) 우선권주장
63/038,100 2020년06월11일 미국(US)
20194026.9 2020년09월02일
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
솔베이 스페셜티 폴리머즈 유에스에이, 엘.엘.씨.
미국 조지아주 알파레타 맥기니스 페리 로드 4500
- (72) 발명자
루이 샹팔
미국 30005 조지아주 엘파레타 헤스팅스 테라스 4995
엘-히브리 모하마드 자말
미국 30350 조지아주 애틀랜타 트라우브러지 워크 320
- (74) 대리인
특허법인코리아나

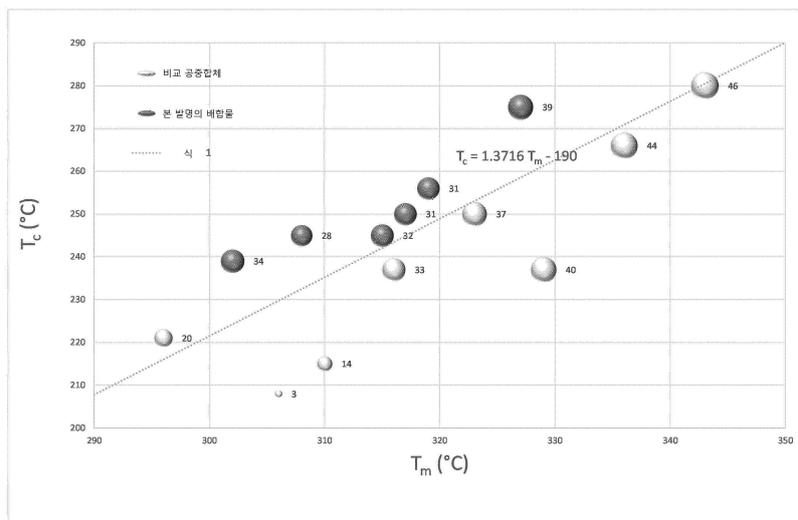
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 폴리(에테르케톤케톤) 중합체의 배합물

(57) 요약

본 발명은 폴리(에테르 케톤 케톤)(PEKK) 중합체의 배합물, 구체적으로 제1 T/I 비율을 가지는 다량의 제1 친핵성 PEKK, 및 제1 T/I 비율보다 높은 제2 T/I 비율을 가지는 소량의 제2 PEKK로 구성된, 전통적인 PEKK 중합체보다 용점이 낮으면서도 높은 결정화도 및 빠른 결정화 거동을 유지하는 특정 배합물; 이를 제조하는 방법 및 다양한 분야에서의 용도에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08G 65/40 (2013.01)

C08L 2205/025 (2013.01)

명세서

청구범위

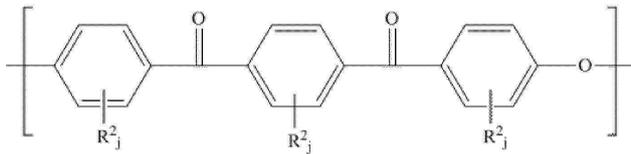
청구항 1

- 제1 몰 함량의 단위(R^T)[(T_{low})] 및 제1 몰 함량의 단위(R^I)[(I_{low})]를 가지는 반복 단위(R^T) 및 반복 단위(R^I)를 포함하는 다량의 제1 PEKK 중합체[중합체(PEKK_{low})]

(o) 때, $T_{low} \text{ (mol.\%)} = \frac{[\text{단위 } (R^T)]_{low}}{[\text{단위 } (R^T)]_{low} + [\text{단위 } (R^I)]_{low}} \times 100$ 이고, $I_{low} \text{ (mol.\%)} = \frac{[\text{단위 } (R^I)]_{low}}{[\text{단위 } (R^T)]_{low} + [\text{단위 } (R^I)]_{low}} \times 100$

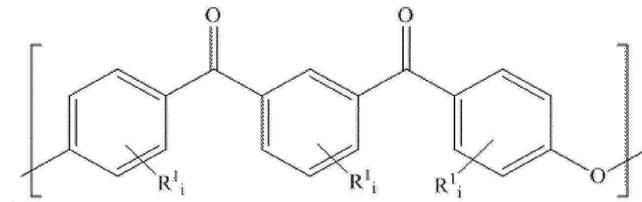
으로, 이에 따라 제1 T/I 비율[(T/I)_{low}]은 $(T/I)_{low} = \frac{T_{low}}{I_{low}}$ 로 정의되며; 여기서 반복 단위(R^T)는 화학식 T로 표시되고;

[화학식 T]



반복 단위(R^I)는 화학식 I로 표시되며

[화학식 I]



여기서

- 각각의 R^1 및 R^2 는 각각의 경우에 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카르복실산, 에스테르, 아마이드, 이미드, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민, 및 4급 암모늄으로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

- 각각의 i 및 j 는 각각의 경우에 0 내지 4 범위의 독립적으로 선택되는 정수임; 및

- 제2 몰 함량의 단위(R^T)[(T_{high})] 및 제2 몰 함량의 단위(R^I)[(I_{high})]를 가지는 상기 반복 단위(R^T) 및 상기 반복 단위(R^I)를 포함하는 소량의 제2 PEKK 중합체[중합체(PEKK_{high})]

(o) 때, $T_{high} \text{ (mol.\%)} = \frac{[\text{단위 } (R^T)]_{high}}{[\text{단위 } (R^T)]_{high} + [\text{단위 } (R^I)]_{high}} \times 100$ 이고, $I_{high} \text{ (mol.\%)} = \frac{[\text{단위 } (R^I)]_{high}}{[\text{단위 } (R^T)]_{high} + [\text{단위 } (R^I)]_{high}} \times 100$

으로, 이에 따라 제2 T/I 비율[(T/I)_{high}]은 $(T/I)_{high} = \frac{T_{high}}{I_{high}}$ 로 정의됨)

를 포함하는 조성물[조성물(C)]로서;

중합체(PEKK_{low})는 친핵성 PEKK이고;

PEKK_{low}의 (T/I)_{low}는 PEKK_{high}의 (T/I)_{high}보다 낮고;

다음 부등식을 충족하는, 조성물(C):

$$T_{\text{high}} - T_{\text{low}} \leq 17 \text{ mol.}\%$$

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 조성물은

- 330℃ 이하의 용융 온도(T_m);

- 25 J/g를 초과하는 용해열(ΔH_f);

- 제2 DSC 가열 스캔에서 가열 시 결정화 피크("냉 결정화 피크") 없음; 및

- 다음 부등식을 충족하는, 제2 DSC 가열 스캔에서 결정된 용융 온도(T_m, 단위: ℃)와 제1 DSC 냉각 스캔에서 결정된 결정화 온도(T_c, 단위: ℃)의 관계를 갖는, 조성물(C):

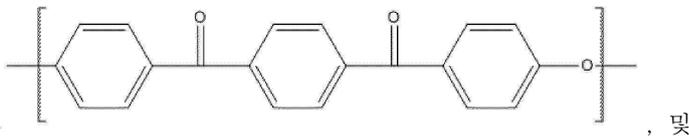
$$T_c \geq 1.3716 \times T_m - 190^\circ\text{C}$$

(여기서, T_m, T_c, ΔH_f 및 냉 결정화 피크의 부재는, 30℃에서 400℃까지의 범위에 대해 20℃/min의 가열 및 냉각 속도를 적용하여, ASTM D3418-03, E1356-03, E793-06, E794-06 표준에 따른 시차 주사 열량측정법(DSC)에 의해 측정됨).

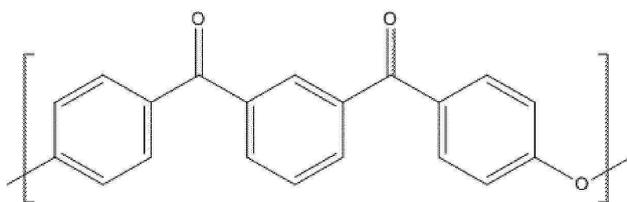
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반복 단위(R^T) 및 (R^I)는 각각 화학식 T' 및 I'로 표시되는 것인, 조성물(C):

[화학식 T']



[화학식 I']



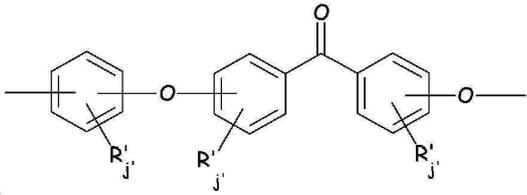
청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})는 집합적으로 중합체(PEKK)로 지칭되고,

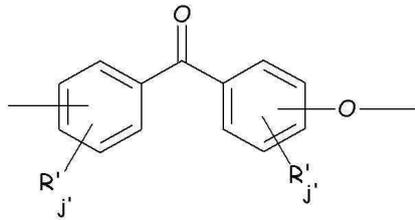
- 상기 중합체(PEKK)는 적어도 60 mol.%, 적어도 70 mol.%, 적어도 80 mol.%, 적어도 90 mol.%, 적어도 95 mol.%, 적어도 99 mol.%의 함량 양으로 반복 단위(R^T) 및 반복 단위(R^I)를 포함하거나 중합체(PEKK)의 실질적으로 모든 반복 단위는 반복 단위(R^T) 및 (R^I)이고/이거나(mol.%는 중합체(PEKK)의 총 몰수를 기준으로 함);

- 중합체(PEKK)는 반복 단위(R^T) 및 반복 단위(R^I)와 상이한 소량의 반복 단위를 포함할 수 있으며, 상기 반복 단위는 하기 화학식 J-A 내지 J-0로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인, 조성물(C):

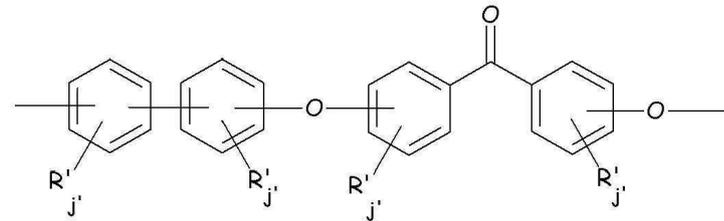
[화학식 J-A]



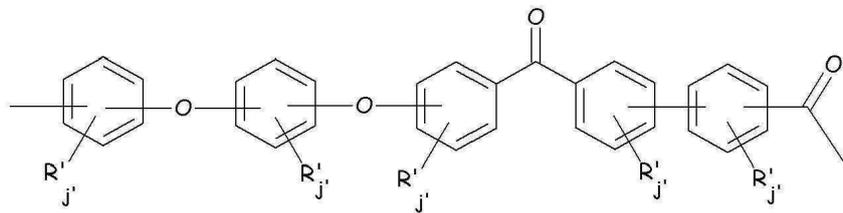
[화학식 J-C]



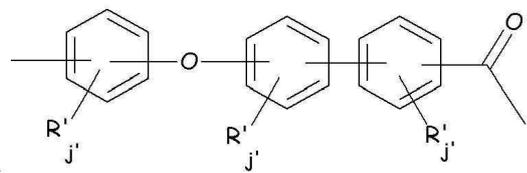
[화학식 J-D]



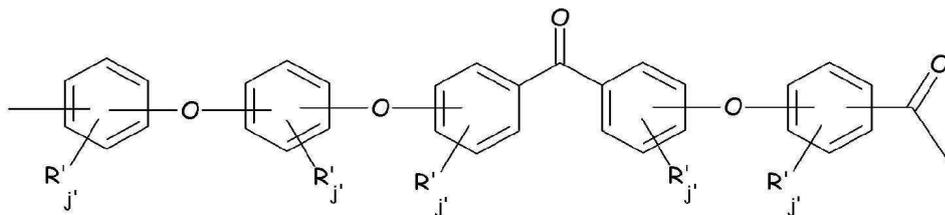
[화학식 J-E]



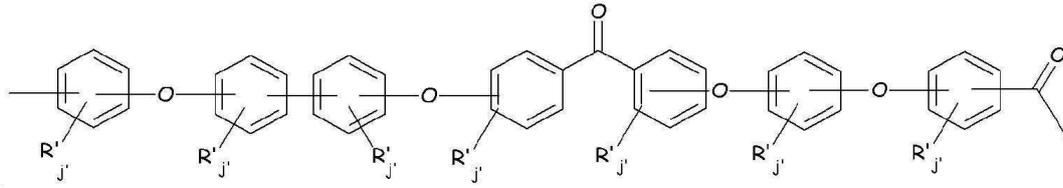
[화학식 J-F]



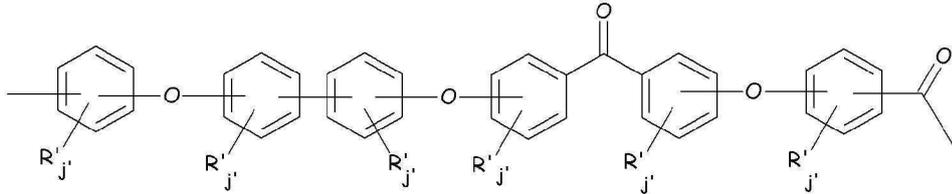
[화학식 J-G]



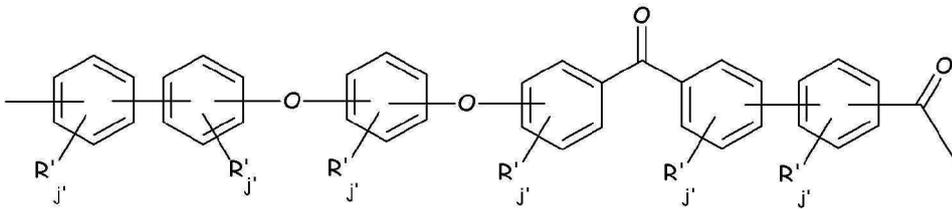
[화학식 J-H]



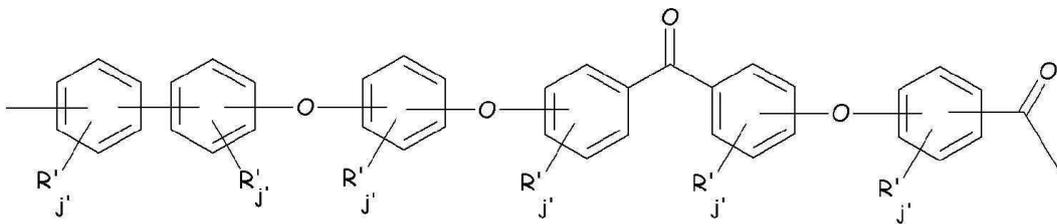
[화학식 J-I]



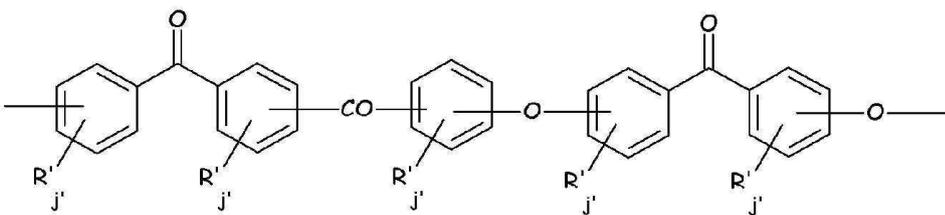
[화학식 J-J]



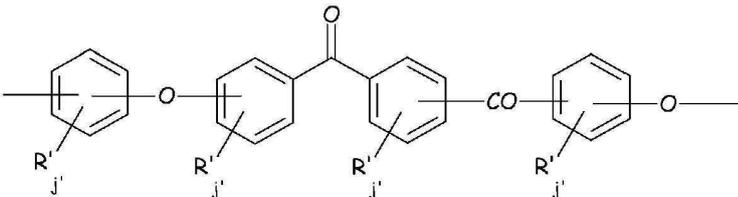
[화학식 J-K]



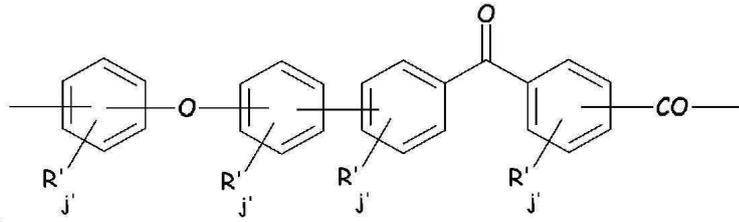
[화학식 J-L]



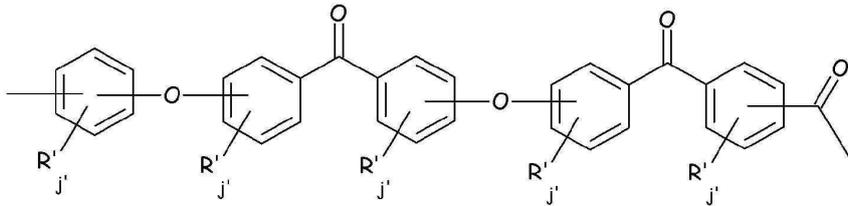
[화학식 J-M]



[화학식 J-N]



[화학식 J-O]



(여기서, 각각의 R'는 서로 동일하거나 상이하며, 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카르복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 설펜네이트, 알킬 설펜네이트, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4급 암모늄으로 구성되는 군으로부터 선택되고;

j'는 0이거나 0 내지 4의 정수임).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

- 상기 중합체(PEKK_{low})는 100 ppm 초과, 바람직하게는 200 ppm 초과, 훨씬 더 바람직하게는 300 ppm 초과, 양으로 플루오린을 포함하고/하거나 50 ppm 미만, 바람직하게는 25 ppm 미만, 더 바람직하게는 10 ppm의 양으로 Al을 포함하되, Al 및 F 함량은 원소 분석, 예컨대 Al에 대한 ICP-OES 분석 및 플루오린에 대한 연소 이온 크로마토그래피에 의해 결정되고/되거나;
- 중합체(PEKK_{low})는 10°C/min의 가열 속도를 사용하여 질소 하에 30°C에서 800°C까지 가열하여 ASTM D3850에 따른 열 중량 분석에 의해 측정될 때 1 wt.% T_d(1%)에서 열 분해 온도가 적어도 500°C, 바람직하게는 적어도 505°C, 더 바람직하게는 적어도 510°C인, 조성물(C).

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

- 상기 중합체(PEKK_{low})는 (T/I)_{low}가 적어도 50/50, 바람직하게는 적어도 54/46, 더 바람직하게는 적어도 56/44, 가장 바람직하게는 적어도 57/43이고/이거나; (T/I)_{low}가 최대 64/36, 바람직하게는 최대 63/37, 더 바람직하게는 최대 62/38이고, 훨씬 더 바람직하게는 중합체(PEKK_{low})는 (T/I)_{low}가 57/43 내지 62/38이고/이거나;
- 중합체(PEKK_{high})는 (T/I)_{high}가 적어도 65/35, 바람직하게는 적어도 66/34, 더 바람직하게는 적어도 67/33이고/이거나; (T/I)_{high}가 최대 75/25, 바람직하게는 최대 73/27, 더 바람직하게는 최대 72/28이고, 훨씬 더 바람직하게는 중합체(PEKK_{high})는 (T/I)_{high}가 67/33 내지 72/28이고/이거나;
- 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})는 T_{high}-T_{low} ≤ 16 mol.%, 더 바람직하게는 T_{high}-T_{low} ≤ 15 mol.%가 되도록 하는 것이고/이거나, T_{high}-T_{low} ≥ 3 mol.%, 더 바람직하게는 T_{high}-T_{low} ≥ 4 mol.%, 훨씬 더 바람직하게는 T_{high}-T_{low} ≥ 5 mol.%가 되도록 하는 것인, 조성물(C).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(PEKK_{high})는 친핵성 PEKK이고, 일반적으로 100 ppm 초과, 바람직하게는 200 ppm 초과, 훨씬 더 바람직하게는 300 ppm 초과, 및/또는 일반적으로 50 ppm 미만, 바람직하게는 25 ppm 미만, 더 바람직하게는 10 ppm의 Al 함량을 갖되, Al 및 F 함량은 원소 분석, 예컨대 Al에 대한 ICP-OES 분석 및 플루오린에 대한 연소 이온 크로마토그래피에 의해 결정되는 것인, 조성물(C).

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(PEKK_{low})와 중합체(PEKK_{high}) 사이의 중량비는 적어도 60/40, 바람직하게는 적어도 65/35, 더 바람직하게는 적어도 70/30, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 75/25이고/이거나 최대 99/1, 바람직하게는 최대 97/3, 훨씬 더 바람직하게는 최대 96/4인, 조성물(C).

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

- 상기 조성물은 원소가 1.3 내지 2.5의 전기음성도(ϵ)를 가지는 적어도 하나의 질화물(NI)을 추가로 포함하고/하거나;
- 조성물은 질화물(NI)과 상이하고 착색제, 안료, 광 안정화제, 열 안정화제, 항산화제, 산성 중화제(acid scavenger), 가공 보조제, 조핵제, 내부 윤활제 및/또는 외부 윤활제, 난연제, 연기 억제제, 정전기 방지제, 블로킹 방지제, 열, 전기 및 자기 전도성 재료(즉, 유도 가열에 도움이 될 수 있는 재료), 강화 섬유 첨가제 및 강화 비-섬유 첨가제로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분을 추가로 포함하는 것인, 조성물(C).

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 본 발명의 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 상기 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})의 총 중량은 60 wt.% 이상, 바람직하게는 70 wt.% 이상; 더 바람직하게는 80 wt.% 이상, 더 바람직하게는 85 wt.% 이상, 가장 바람직하게는 90 wt.% 이상이고/이거나

- 조성물(C)는 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high}) 외에 임의의 다른 폴리아릴에테르케톤 중합체[중합체(PAEK)]를 포함하지 않되, 중합체(PAEK)는 반복 단위를 포함하는 중합체이고, 상기 반복 단위의 50% 몰 초과는 Ar*-C(O)-Ar*' 기(여기서, 서로 동일하거나 상이한 Ar* 및 Ar*'은 방향족 기임)를 포함하는 반복 단위(R*_{PAEK})이며, 중합체(PEKK_{low}) 또는 중합체(PEKK_{high})가 아니고/아니거나
- 조성물(C)는 본질적으로 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})로 구성되거나
- 사용될 때, 조성물(C)에서 질화물(NI)의 총 중량은 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 적어도 약 0.1 wt.%, 일반적으로 적어도 약 0.2 wt.%, 바람직하게는 적어도 약 0.3 wt.%, 더 바람직하게는 적어도 약 0.5 wt.%이고/이거나, 최대 약 10 wt.%, 바람직하게는 최대 약 8 wt.%, 더 바람직하게는 최대 약 5 wt.%, 훨씬 더 바람직하게는 최대 약 3 wt.%인, 조성물(C).

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 조성물(C)를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 중합체(PEKK_{low}), 중합체(PEKK_{high})를, 가능하게는 다른 성분과 혼합하는 것을 포함하고, 상기 혼합은 건식(또는 분말) 배합, 현탁액 또는 슬러리 혼합, 용액 혼합, 용융 혼합 또는 이들의 임의의 조합에 의해 달성될 수 있는 것인, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 조성물(C)을 포함하는 성형품.

청구항 13

제12항의 성형품을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 사출 성형, 압출, 압축 성형, 적층 제조, 코팅, 연속 섬유

유 함침, 및 연속 섬유 복합 라미네이션/고화 또는 이들의 조합에 의해 조성물(C)를 가공하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 14

복합재를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 조성물(C)의 매트릭스로 강화 섬유를 함침시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 15

제1 기관 층 및 제2 기관 층을 포함하는 조립체를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 상기 제1 기관과 제2 기관 사이에 그리고 이들과 접촉하여 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 조성물(C)로 제조된 결합 층을 배치하는 것을 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2020년 6월 11일에 출원된 미국 가출원 63/038,100, 및 2020년 9월 2일에 출원된 EP 특허 출원 20194026.9의 우선권을 주장하며, 이들 출원 각각의 전체 내용은 본 명세서에 모든 목적을 위해 참조로 포함된다.

[0002] **기술분야**

[0003] 본 발명은 폴리(에테르 케톤 케톤)(PEKK) 중합체, 구체적으로 전통적인 PEKK 중합체보다 용점이 낮으면서도 높은 결정화도 및 빠른 결정화 거동을 유지하는 특정 배합물, 이를 제조하는 방법, 및 다양한 분야에서 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 폴리(에테르 케톤 케톤)("PEKK") 중합체는 비교적 극한 조건에서 사용되는 잘 확립된 물질이다. 특히, PEKK 중합체의 높은 결정화도와 높은 용융 온도로 인해, 이들 중합체는 우수한 열적, 물리적 및 기계적 특성을 가진다. 이러한 특성은 항공우주와 석유 및 가스 시추뿐만 아니라 복합재 구조물용 열가소성 매트릭스를 포함하지만 이에 제한되지 않는 다양한 까다로운 응용 환경에서 PEKK 중합체를 바람직하게 만든다.

[0005] 특히, 약 70/30의 공칭 T/I 몰비를 가지는 PEKK는 열가소성 연속 섬유 복합재를 위한 잘 확립되고 입증된 매트릭스 수지이며, 이는 여러 공급자로부터 공급될 수 있고, 본질적으로 페녹시-말단 방향족 단량체 상의 이소/테레프탈산 클로라이드 혼합물의 프리델 크래프트 보조(Friedel-Crafts assisted) Al-함유 루이스산 촉매화 친전자성 치환을 포함하거나, 친핵성 경로를 통하거나, 본질적으로 디-하이드록시 및 디-플루오로 벤조일-함유 방향족 화합물 및/또는 하이드록실-플루오로 벤조일-함유 방향족 화합물의 중축합을 포함하는 친전자성 공정을 통해 생산될 수 있다. 이들 각각의 미세구조에서 합성 경로의 불가피한 현저한 특징으로 인해 분명한 차이가 있지만, "친전자성 PEKK("ePEKK") 및 "친핵성: PEKK("nPEKK")는 둘 다 복합 라미네이트 패널 및 사전 함침된 시트 및 테이프(프리프레그)를 기반으로 하는 기타 고화된 물품에 강도, 강성, 내열성 및 내화학성의 우수한 조합을 제공한다.

[0006] 그럼에도 불구하고, PEKK 중합체의 많은 이점을 제공하는 동일한 높은 결정화도 및 높은 용융 온도는 또한 가공에 어려움을 나타낸다. 따라서, 이러한 PEKK 중합체를 제작하고 사용하는 산업, 구체적으로 복합재 구조물에서 더 용이하고 관대한 제작, 에너지 절약 및 생산 사이클 타임을 가능하게 할 더 낮은 용융 온도(T_m)의 PEKK 대체물이 제공될 필요가 있다. 실제로, 공칭 T/I가 약 70/30인 PEKK의 T_m 은 대략 340°C이다. 반결정성 열가소성 수지가 용융 온도보다 적어도 약 40°C 높은 용융 가공 온도를 필요로 한다는 점을 고려하면, 이러한 PEKK를 기반으로 한 복합재를 적절하게 제작하기 위해 플라스틱 온도는 적어도 380°C에 도달해야 한다. 따라서 용융 제작 온도를 낮추고, 가능하게는 360°C 이하의 온도에서 용융 가공을 허용하기 위해 PEKK 중합체의 T_m 을 낮출 필요가 있다. 따라서 이러한 긴 펄트 산업적 요건에 의해 부과된 제약 중 하나는 T_m 이 최대 330°C이지만, PEKK의 다른 모든 유리한 특성에 해로운 영향을 미치지 않으면서, (i) PEKK 중합체의 주어진 T/I 비율에 대해 최신 조성물에서 관찰되는 것보다, T_m 에 더 가까운 온도에서 결정화가 일어나고 (ii) 일단 재료가 20°C/min의 속도로 용융물

로부터 냉각되면, 빠른 사이클 용융 제작에서 "성형된" 재료가 냉각시 이미 고유의 모든 결정화를 전개하였고, 내부 장력, 왜곡 또는 기타 원치 않는 현상을 유발할 수 있는 열에 대한 후속 노출(예를 들어, 사용 중)에서 더 이상의 어떠한 결정화 현상을 겪지 않을 것이라는 신호로서, 실질적으로 후속 가열에서 "냉" 결정화가 추가로 일어나지 않도록, 추가적으로 빠른 결정화 속도(결정화 온도 T_c 에 의해 나타남)를 제공하는 PEKK 재료를 제공하는 것이다. 추가적으로 그리고 아마도 더 중요한 것은, 복합재가 부품 서비스 중에 완전한 잠재력에 대한 화학적 및 환경적 저항성을 나타낼 수 있음을 보장하도록 종래의 제작 냉각 사이클 동안 완전한 결정화가 필요하다는 것이다.

[0007] 폴리아릴에테르케톤 중합체의 특성을 변경하기 위한 배합을 기반으로 한 접근법이 선행 기술에서 추구되었다.

[0008] 이러한 시나리오에서, US 2015/0259530은 이에 의해 정의된 "냉 결정화 온도"를 낮추기 위한 배합물을 기재하며, 따라서 이렇게 제공된 배합물의 목적은, 결정화와 용융 사이의 큰 온도 창 의 가용성이 3D 인쇄를 위한 주요 처리 매개변수로 유지되므로, 실제 용융 상 전이 전에 가열 시 결정화가 일어나는 온도를 낮추는 것이다. 이 문헌은 T/I 비율과 점도가 상이한 PEKK 공중합체를 제형화하여 인성, 결정화도 및 열 성능 간의 균형을 달성하고, 따라서 의도된 3D 인쇄 가공성을 제공하는 것을 제안한다. 이는 T/I 함량이 상당히 상이한(T% 함량 차이가 20 mol.%임), 상표명 KEPSTAN[®]으로 상업적으로 입수가능한 2가지 친전자성 PEKK의 배합물을 예시한다. 이에 의해 제공되는 용액의 의도된 목적과 일관되게, 사용된 개별 e-PEKK가 T/I 비율이 상당히 상이하고 공동 결정화 거동을 다소 방해하는 그러한 것인 반면, 이러한 배합물은 "냉 결정화" 거동을 가지는 것으로 나타난다. 실제로, 이에 의해 예시된 배합물은, 10°C/min으로 용융으로부터 냉각되면, 추가 가열 시 0이 아닌(non-null) 결정화 발열(이에 의해 "냉 결정화"로 지칭됨)을 가지는 것으로 나타났으며, 따라서 매우 느린 냉각 속도에도 불구하고 배합물이 결정화 속도가 다소 방해된다는 신호로서 추가로 결정화할 수 있는 능력을 여전히 가지고 있음을 나타낸다.

[0009] 결과적으로, 이러한 배합물은 적층 제조 사용 분야에서 유용성을 찾을 수 있지만, 재료는 매우 긴 가공 시간 동안 가열된 구축 챔버(building chamber)에 남아 있을 것이 의도되는 반면, 이러한 배합물은 열가소성 복합체, 구체적으로 빠른 사이클에 의해 제작된 복합재 부품용 매트릭스로서 효과적으로 사용되기 위해 상기 열거된 요건을 충족하지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

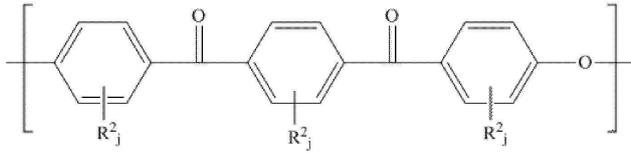
[0010] 본 발명은 PEKK 조성물에서 주어진 총 테레/이소(T/I) 비율에 대해 예상되는 것보다 높은 결정화도 수준 및 현저하게 증가된 결정화 속도와 낮은 용점이 조합된 PEKK 조성물을 제공한다. 조성물은 친핵성 공정에 의해 제조된 제1 PEKK를 하기에 상술된 바와 같은 적합한 양의 제2 PEKK, 및 선택적으로 무기 조핵제와 배합하여, PEKK 조성물의 T/I 함량에 대해 예상되는 것보다 더 높은 결정화 속도를 나타내면서 유리하게 $T_m \leq 330C$ 를 나타내는 PEKK 조성물에 도달함으로써 얻어진다. 이들 조성물은 또한 25 J/g 이상의 용해열에 의해 입증되는 실용적인 수준의 결정화도를 나타낸다. 이 조성물은 복합재 제작에 있어 빠른 제작 사이클 시간과 낮은 에너지 소비를 수반하는 개선된 경제성이 조합을 이룬다. 이러한 조성물의 높은 수준의 결정화도는 이를 이용하는 복합재 구조물에서 강력한 내화학성을 보장한다. 이들 조성물, 이들의 속성을 달성하는 방법, 및 열가소성 복합재 용품에서 이들의 최종 용도는 본 출원의 주제이다.

[0011] 본 발명은

[0012] - 제1 몰 함량의 단위(R^T)[(T_{low})] 및 제1 몰 함량의 단위(R^I)[(I_{low})]를 가지는 반복 단위(R^T) 및 반복 단위(R^I)를 포함하는 다량의 제1 PEKK 중합체[중합체(PEKK_{low})]

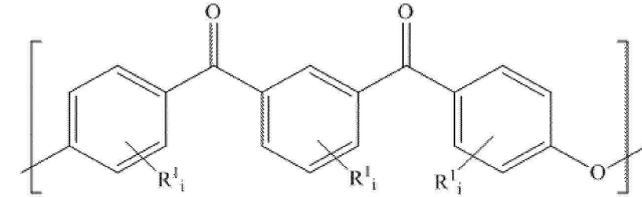
[0013] (o) 때, $T_{low} (mol.%) = \frac{[단위(R^T)]_{low}}{[단위(R^T)]_{low} + [단위(R^I)]_{low}} \times 100$ 이고, $I_{low} (mol.%) = \frac{[단위(R^I)]_{low}}{[단위(R^T)]_{low} + [단위(R^I)]_{low}} \times 100$

으로, 이에 따라 제1 T/I 비율 $[(T/I)_{low}]$ 은 $(T/I)_{low} = \frac{T_{low}}{I_{low}}$ 로 정의되며; 여기서 반복 단위(R^T)는 화학식 T 로 표시되고:



[0014]

반복 단위(R^I)는 화학식 I로 표시되며



[0016]

여기서

- 각각의 R^1 및 R^2 는 각각의 경우에 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카르복실산, 에스테르, 아마이드, 이미드, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민, 및 4급 암모늄으로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

- 각각의 i 및 j 는 각각의 경우에 0 내지 4 범위의 독립적으로 선택되는 정수임; 및

- 제2 몰 함량의 단위(R^T)[$(T)_{high}$] 및 제2 몰 함량의 단위(R^I)[$(I)_{high}$]를 가지는 상기 반복 단위(R^T) 및 상기 반복 단위(R^I)를 포함하는 소량의 제2 PEKK 중합체[중합체(PEKK $_{high}$)]

(o) 때, $T_{high} \text{ (mol.\%)} = \frac{[\text{단위 } (R^T)]_{high}}{[\text{단위 } (R^T)]_{high} + [\text{단위 } (R^I)]_{high}} \times 100$ 이고, $I_{high} \text{ (mol.\%)} = \frac{[\text{단위 } (R^I)]_{high}}{[\text{단위 } (R^T)]_{high} + [\text{단위 } (R^I)]_{high}} \times 100$

으로, 이에 따라 제2 T/I 비율 $[(T/I)_{high}]$ 은 $(T/I)_{high} = \frac{T_{high}}{I_{high}}$ 로 정의됨)

를 포함하는 조성물[조성물(C)]을 제공하며;

여기서 중합체(PEKK $_{low}$)는 친핵성 PEKK이고;

PEKK $_{low}$ 의 $(T/I)_{low}$ 는 PEKK $_{high}$ 의 $(T/I)_{high}$ 보다 낮고;

다음 부등식을 충족한다:

$$T_{high} - T_{low} \leq 17 \text{ mol.\%}$$

본 발명의 조성물은 유리하계는 다음 특징을 가진다:

- 330°C 이하의 용융 온도(T_m);

- 25 J/g를 초과하는 용해열(ΔH_f);

- 제2 DSC 가열 스캔에서 가열 시 결정화 피크("냉 결정화 피크") 없음; 및

- 제2 DSC 가열 스캔에서 결정된 용융 온도(T_m , 단위: °C)와 제1 DSC 냉각에서 결정된 결정화 온도(T_c , 단위: °C) 사이의 관계는 다음 부등식을 충족함:

[0032] $T_c \geq 1.3716 \times T_m - 190^\circ\text{C}$

[0033] (여기서, T_m , T_c , ΔH_f 및 냉 결정화 피크의 부재는, 30°C 에서 400°C 까지의 범위에 대해 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열 및 냉각 속도를 적용하여, ASTM D3418-03, E1356-03, E793-06, E794-06 표준에 따른 시차 주사 열량측정법(DSC)에 의해 측정됨).

[0034] 본 발명은 추가로 특히 복합재 구조물에서 열가소성 매트릭스를 포함하여, 다양한 사용 분야에서 상기에 상술된 바와 같은 조성물의 용도에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은, 버블의 중심이 비교 PEKK 공중합체(투명한 버블) 및 본 발명의 배합물(어두운 버블) 둘 다에 대한 T_m ($^\circ\text{C}$)의 함수로서 T_c (단위: $^\circ\text{C}$)의 플롯을 제공하는 버블 차트인 한편, 버블의 크기는 H_f (단위: J/g)를 나타내고, 상기 버블에 대한 표지로서 추가로 명시적으로 제공된다.

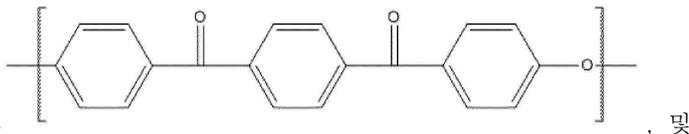
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 상기한 바와 같이, 본 발명의 조성물은 집합적으로 중합체(PEKK)로 지칭되는 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체($\text{PEKK}_{\text{high}}$)를 포함한다. 상기한 바와 같이, 중합체(PEKK)는 상기에 상술된 바와 같이 각각 화학식 T 및 I로 표시되는 반복 단위(R^T) 및 반복 단위(R^I)를 포함한다.

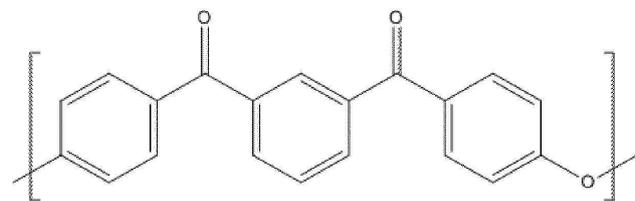
[0037] 일 구현예에 따르면, R^1 및 R^2 는 상기 화학식 T 및 I의 각각의 위치에서 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자를 선택적으로 포함하는 C_1 - C_{12} 모이어티; 설폰산 및 설포네이트 기; 포스폰산 및 포스포네이트 기; 아민 및 4차 암모늄 기로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0038] 또 다른 구현예에 따르면, i 및 j 는 각각의 R^1 및 R^2 기에 대해 0이다. 즉, 반복 단위(R^T)와 (R^I)는 둘 다 치환되지 않는다. 본 구현예에 따르면, 반복 단위(R^T) 및 (R^I)는 각각 화학식 T' 및 I'로 표시된다:

[0039] [화학식 T']



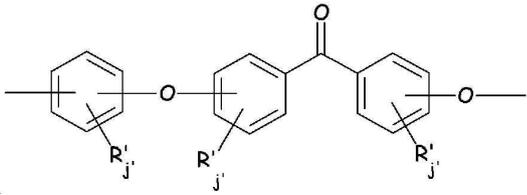
[0041] [화학식 I']



[0043] 또 다른 구현예에 따르면, 중합체(PEKK)는 상기에 상술된 바와 같이 중합체(PEKK)의 총 몰수를 기준으로 적어도 50 mol.%의 함한 양으로 반복 단위(R^T) 및 반복 단위(R^I)를 포함한다.

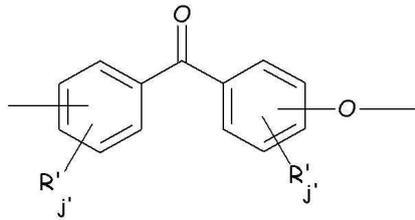
[0044] 중합체(PEKK)는 상기에 상술된 바와 같이 반복 단위(R^T) 및 반복 단위(R^I)와 상이한 소량의 반복 단위를 포함할 수 있으며, 이는 $\text{Ar}-\text{C}(\text{O})-\text{Ar}'$ 기(여기서, Ar 및 Ar'은 서로 동일하거나 상이한 방향족 기입)를 포함하는 반복 단위(R_{PAEK})로 구성되는 기로부터 선택될 수 있다. 반복 단위(R_{PAEK})는 일반적으로 하기 화학식 J-A 내지 J-0로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다:

[0045] [화학식 J-A]



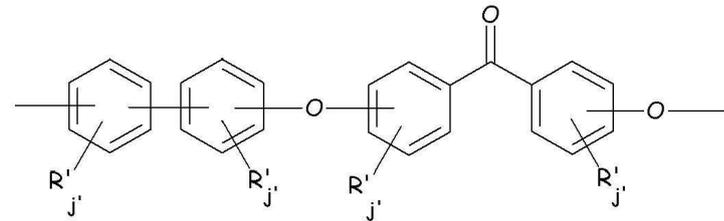
[0046]

[0047] [화학식 J-C]



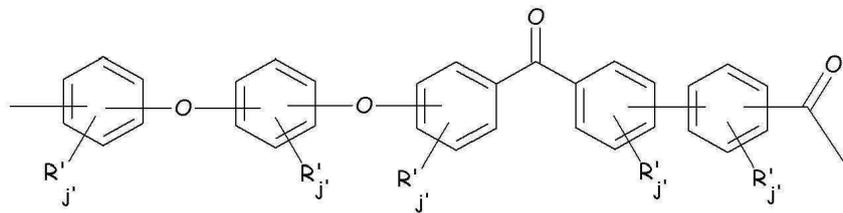
[0048]

[0049] [화학식 J-D]



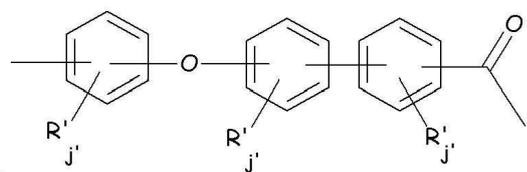
[0050]

[0051] [화학식 J-E]



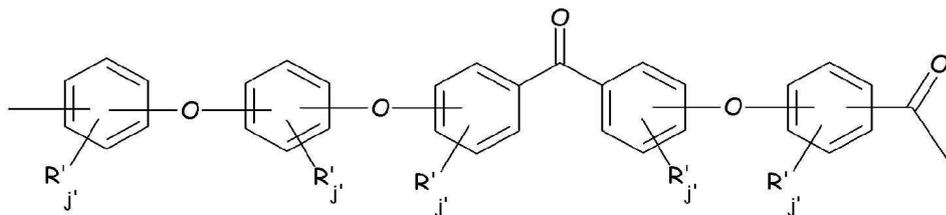
[0052]

[0053] [화학식 J-F]



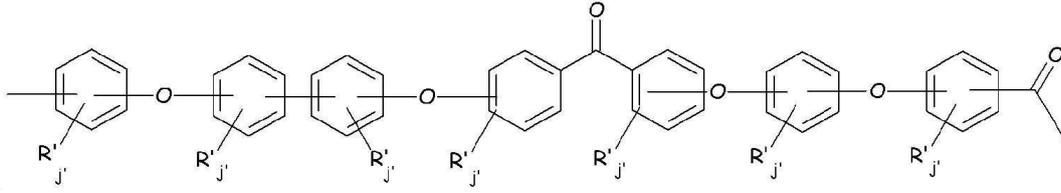
[0054]

[0055] [화학식 J-G]



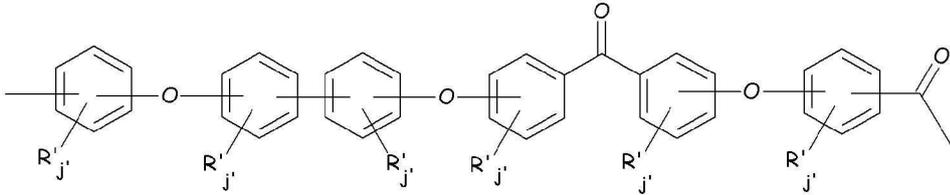
[0056]

[0057] [화학식 J-H]



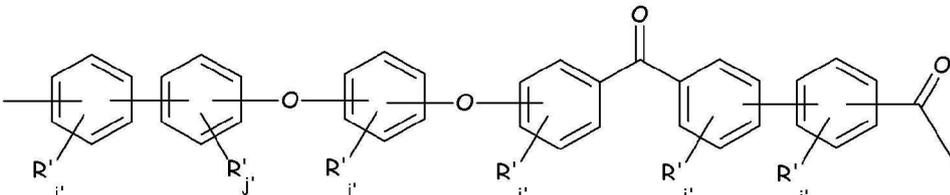
[0058]

[0059] [화학식 J-I]



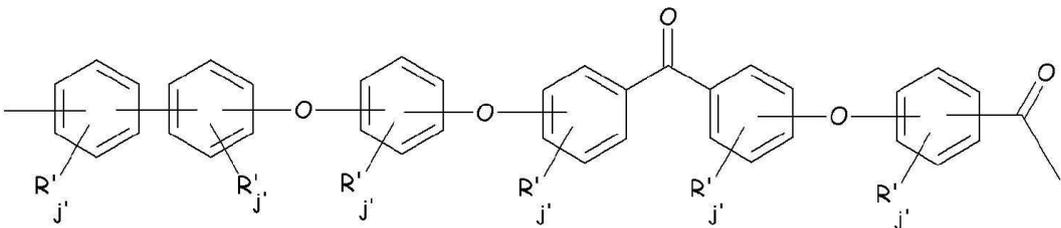
[0060]

[0061] [화학식 J-J]



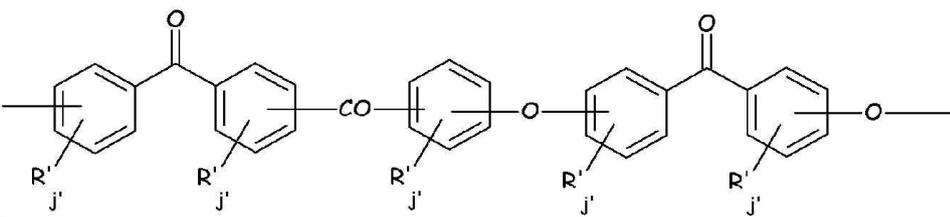
[0062]

[0063] [화학식 J-K]



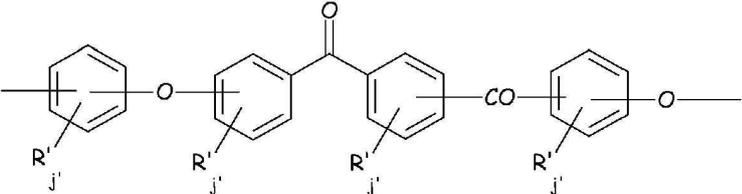
[0064]

[0065] [화학식 J-L]



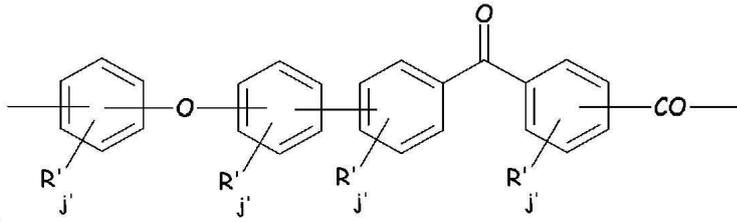
[0066]

[0067] [화학식 J-M]



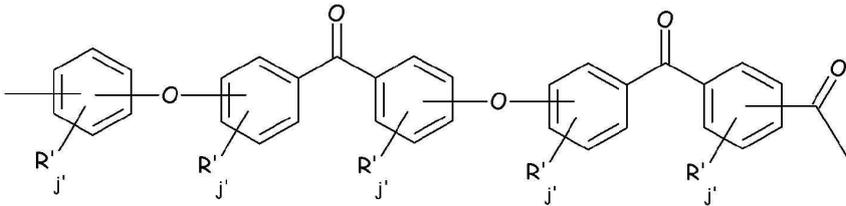
[0068]

[0069] [화학식 J-N]



[0070]

[0071] [화학식 J-O]



[0072]

[0073] 여기서, 각각의 R'는 서로 동일하거나 상이하며, 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카르복실산, 에스테르, 아마이드, 이미드, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 설퍼네이트, 알킬 설퍼네이트, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4급 암모늄으로 구성되는 군으로부터 선택되고;

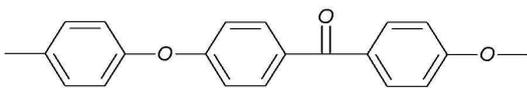
[0074] j'는 0이거나 0 내지 4의 정수이다.

[0075] 반복 단위(R_{PAEK})에서, 각각의 페닐렌 모이어티는 반복 단위에서 R'과 상이한 다른 모이어티에 독립적으로 1,2-, 1,4- 또는 1,3-연결을 가질 수 있다. 바람직하게는, 상기 페닐렌 모이어티는 1,3- 또는 1,4- 연결을 가지고, 더 바람직하게는 1,4- 연결을 가진다.

[0076] 여전히, 반복 단위(R_{PAEK})에서, j'은 각각의 경우에 0이고, 즉 페닐렌 모이어티는 중합체의 주쇄에서 연결을 가능하게 하는 것 외에 다른 치환기를 가지지 않는다.

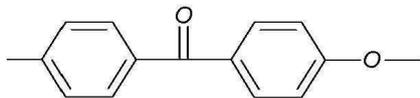
[0077] 따라서 바람직한 반복 단위(R_{PAEK})는 하기 화학식 J'-A 내지 J'-O의 것으로부터 선택된다:

[0078] [화학식 J'-A]



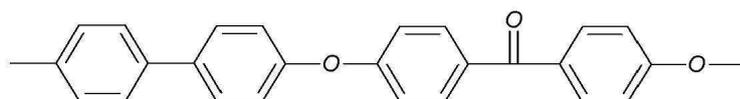
[0079]

[0080] [화학식 J'-C]



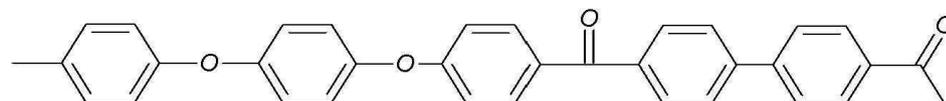
[0081]

[0082] [화학식 J'-D]



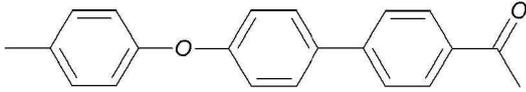
[0083]

[0084] [화학식 J'-E]



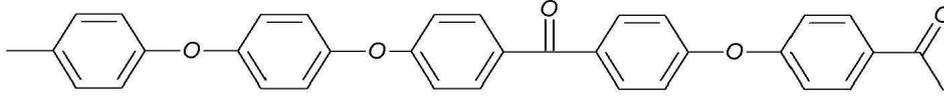
[0085]

[0086] [화학식 J'-F]



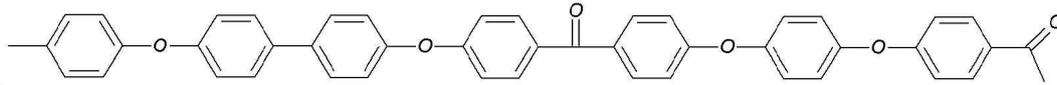
[0087]

[0088] [화학식 J'-G]



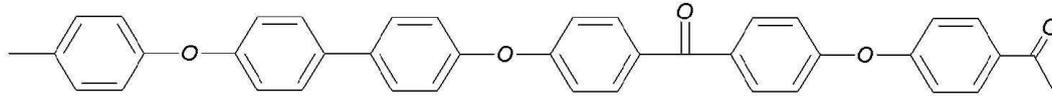
[0089]

[0090] [화학식 J'-H]



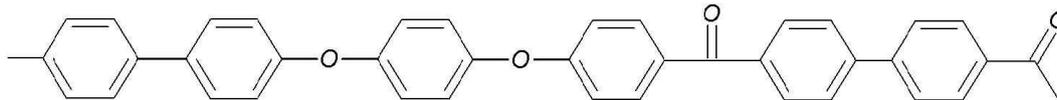
[0091]

[0092] [화학식 J'-I]



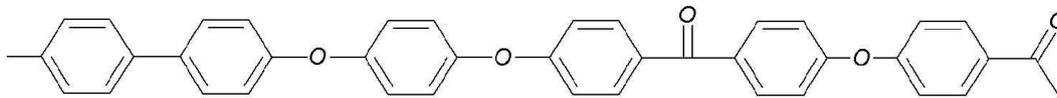
[0093]

[0094] [화학식 J'-J]



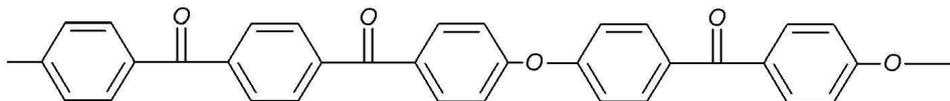
[0095]

[0096] [화학식 J'-K]



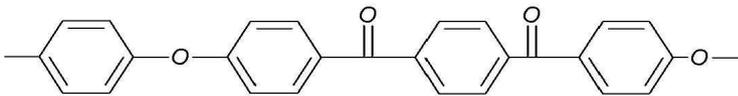
[0097]

[0098] [화학식 J'-L]



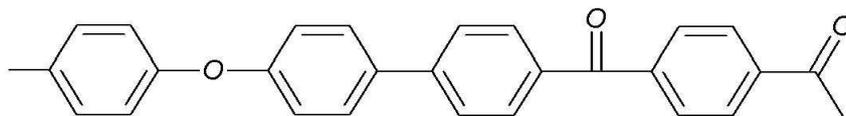
[0099]

[0100] [화학식 J'-M]



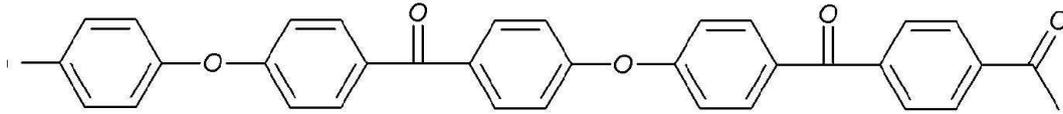
[0101]

[0102] [화학식 J'-N]



[0103]

[0104] [화학식 J'-0]



[0105]

[0106] 상기에 상술된 바와 같이 반복 단위(R^T) 및 (R^I)와 상이한 반복 단위(R_{PEEK})를 포함하는 중합체(PEKK)가 사용될 수 있지만, 일반적으로 바람직한 중합체(PEKK)는 상기 반복 단위(R_{PEEK})의 양이 제한되고, 바람직하게는 최대 40 mol.%, 더 바람직하게는 최대 30 mol.%, 더 바람직하게는 최대 20 mol.%, 훨씬 더 바람직하게는 최대 10 mol.%, 심지어 최대 5 mol.%인 것으로 이해되며, mol.%는 중합체(PEKK)의 총 몰수를 기준으로 한다.

[0107] 따라서, 구현예에 따르면, 중합체(PEKK)의 반복 단위의 적어도 60 mol.%, 적어도 70 mol.%, 적어도 80 mol.%, 적어도 90 mol.%, 적어도 95 mol.%, 적어도 99 mol.% 또는 실질적으로 모든 반복 단위는 상기에 상술된 바와 같은 반복 단위(R^T) 및 (R^I)이며, mol.%는 중합체(PEKK)의 총 몰수를 기준으로 한다. 중합체(PEKK)의 반복 단위를 구성하는 것과 관련하여 사용될 때, "실질적으로 모든"이라는 표현은 소량의 가짜/결함 반복 단위가, 예를 들어 1 mol.% 미만, 바람직하게는 0.5 mol.% 미만, 더 바람직하게는 0.1 mol.% 미만의 양으로 존재할 수 있음을 나타내하고자 한다. 반복 단위(R^T) 및 (R^I) 이외의 다른 반복 단위가 중합체(PEKK)에서 검출되지 않는 경우, 이 중합체는 본 발명의 바람직한 구현예인 모든 단위가 단위(R^T) 및 (R^I)인 중합체(PEKK)로 인정될 것이다.

[0108] 중합체(PEKK_{low})는 친핵성 PEKK이며, 이는 중합체(PEKK_{low})가 디-하이드록시 및 디-플루오로 벤조일-함유 방향족 화합물 및/또는 하이드록실-플루오로 벤조일-함유 방향족 화합물의 중축합에 의해 생성됨을 의미한다. 특히 중합체(PEKK_{low})의 친핵성 특성은 일반적으로 100 ppm 초과, 바람직하게는 200 ppm 초과, 훨씬 더 바람직하게는 300 ppm 초과, 양으로 플루오린의 존재에 의해 입증된다. 이러한 유기적으로 결합된 플루오린은 플루오린-함유 단량체의 사용의 불가피한 현저한 특징이다. 중합체(PEKK_{low})의 친핵성 특성에 대한 추가 증거는 Al 잔기가 실질적으로 없다는 것, 즉 Al 함량이 일반적으로 50 ppm 미만, 바람직하게는 25 ppm 미만, 더 바람직하게는 10 ppm이라는 사실에 의해 제공된다. Al 및 F 함량은 원소 분석, 예컨대 Al에 대한 ICP-OES 분석 및 플루오린에 대한 연소 이온 크로마토그래피에 의해 편리하게 결정된다.

[0109] 이의 친핵성 특성으로 인해, 중합체(PEKK_{low})는 또한 낮은 휘발성 물질 함량을 특징으로 한다. 휘발성 물질의 양은 ASTM D3850 방법에 따라 열중량분석(TGA)을 사용하여 결정될 수 있으며; 결정된 양의 휘발성 물질(예를 들어, 1 wt.% 또는 2 wt.%)이 샘플을 떠나는 온도 T_d 는 10°C/min의 가열 속도를 사용하여 질소 하에 샘플을 30°C에서 800°C까지 점진적으로 가열하여 결정된다. 1 wt.%에서의 열분해 온도를 $T_d(1\%)$ 라고 지칭한다. 본 발명의 구현예에서, 중합체(PEKK_{low})는 10°C/min의 가열 속도를 사용하여 질소 하에 30°C에서 800°C까지 가열하여 ASTM D3850에 따른 열 중량 분석에 의해 측정될 때 $T_d(1\%)$ 가 적어도 500°C, 바람직하게는 적어도 505°C, 더 바람직하게는 적어도 510°C이다.

[0110] 출원인은 놀랍게도 적어도 중합체(PEKK_{low})가 특히 상기 언급된 유리한 특징(F 함량, Al 함량, $T_d(1\%)$)을 가지는 친핵성 PEKK일 때에만, 바람직하게는 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})가 둘 다 친핵성 PEKK이고, 따라서 중합체(PEKK_{high})도 또한 중합체(PEKK_{low})와 관련하여 상기 기재된 유리한 특징(F 함량, Al 함량, $T_d(1\%)$)을 가지는 때에만 본 발명의 유리한 효과가 달성될 수 있음을 발견하였으며; 이론에 의해 구속되고자 하는 것은 아니지만, 본 출원인은 드물기는 하지만, 친전자성 합성 경로에서 발생할 수 있는 특히 "위치선택성" 오류 및/또는 분지 현상의 부재를 포함하여 친핵성 합성 경로를 통해 달성된 중합체(PEKK)의 독특한 미세구조가 본 발명의 배합물에 의해 달성되는 독특하고 유리한 거동을 달성할 수 있게 한다고 생각한다.

[0111] 상기한 바와 같이, 본 발명의 조성물에서, PEKK_{low}의 (T/I)_{low}는 PEKK_{high}의 (T/I)_{high}보다 낮고; 중합체(PEKK_{low})는 바람직하게는 (T/I)_{low}가 적어도 50/50, 바람직하게는 적어도 54/46, 더 바람직하게는 적어도 56/44, 가장 바람직하게는 적어도 57/43이고/이거나; (T/I)_{low}는 최대 64/36, 바람직하게는 최대 63/37, 더 바람직하게는 최대 62/38이다. (T/I)_{low}가 57/43 내지 62/38로 구성된 중합체(PEKK_{low})는 본 발명의 배합물에 사용하기에 특히 유리

한 것으로 밝혀졌다.

- [0112] 상기한 바와 같이, 중합체(PEKK_{high})는 또한 바람직하게는 친핵성 PEKK이며, 이는 또한 중합체(PEKK_{high})가 디-하이드록시 및 디-플루오로 벤조일-함유 방향족 화합물 및/또는 하이드록실-플루오로 벤조일-함유 방향족 화합물의 중축합에 의해 생성됨을 의미하고, 따라서 유리하게는 일반적으로 100 ppm 초과, 바람직하게는 200 ppm 초과, 훨씬 더 바람직하게는 300 ppm 초과, 플루오린 함량, 및/또는 일반적으로 50 ppm 미만, 바람직하게는 25 ppm 미만, 더 바람직하게는 10 ppm의 Al 함량을 가진다.
- [0113] 중합체(PEKK_{high})는 바람직하게는 (T/I)_{high}가 적어도 65/35, 바람직하게는 적어도 66/34, 더 바람직하게는 적어도 67/33이고/이거나; (T/I)_{high}가 최대 75/25, 바람직하게는 최대 73/27, 더 바람직하게는 최대 72/28이다. (T/I)_{high}가 67/33 내지 72/28로 구성된 중합체(PEKK_{high})가 본 발명의 배합물에 사용하기에 특히 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0114] 또한, 본 발명의 조성물에서, 다음 부등식이 충족된다: $T_{high}-T_{low} \leq 17 \text{ mol.}\%$. 따라서 특정 T_{low} 를 가지는 특정 중합체(PEKK_{low})의 선택에 따라 적합한 중합체(PEKK_{high})의 T_{high} 의 선택이 결과적으로 제한되며 그 역도 마찬가지이다. 이론에 의해 구속되고자 하는 것은 아니지만, 본 출원인은 중합체 PEKK가 적당한 방식으로 T 단위의 분율이 상이한 경우에만, 본 발명의 배합물의 유리한 열적 특성에 대한 최종적인 원인이 되는 근본적인 공결정화 현상이 달성될 수 있다고 생각한다.
- [0115] 또한, 본 발명의 조성물의 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})는 바람직하게는 $T_{high}-T_{low} \leq 16 \text{ mol.}\%$, 더 바람직하게는 $T_{high}-T_{low} \leq 15 \text{ mol.}\%$ 가 되도록 하는 것이다. 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})는 일반적으로 $T_{high}-T_{low} \geq 3 \text{ mol.}\%$, 더 바람직하게는 $T_{high}-T_{low} \geq 4 \text{ mol.}\%$, 훨씬 더 바람직하게는 $T_{high}-T_{low} \geq 5 \text{ mol.}\%$ 가 되도록 하는 방식으로 T 함량이 상이하다는 것이 추가로 이해된다.
- [0116] 유리한 특성을 가지는 배합물은 특히 $T_{high}-T_{low}$ 가 약 10 내지 약 13 mol.%가 되도록 하는 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})를 이용하여 얻어졌다.
- [0117] 조성물은 다량의 중합체(PEKK_{low}) 및 소량의 중합체(PEKK_{high})를 포함한다. "다량" 및 "소량"이라는 표현은 일반적으로 이해되는 의미를 가지며, 즉 중합체(PEKK_{low})의 양이 중합체(PEKK_{high})의 양을 초과한다는 의미를 가진다.
- [0118] 일반적으로, 본 발명의 조성물에서 중합체(PEKK_{low})와 중합체(PEKK_{high}) 사이의 중량비는 유리하게는 적어도 60/40, 바람직하게는 적어도 65/35, 더 바람직하게는 적어도 70/30, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 75/25이고/이거나 최대 99/1, 바람직하게는 최대 97/3, 훨씬 더 바람직하게는 최대 96/4이다.
- [0119] 상기한 바와 같이, 본 발명의 조성물은 유리하게는 다음을 가진다:
- [0120] - 330°C 이하의 용융 온도(T_m);
- [0121] - 25 J/g를 초과하는 용해열 (ΔH_f);
- [0122] - 제2 DSC 가열 스캔에서 가열 시 결정화 피크("냉 결정화 피크") 없음; 및
- [0123] - 제2 DSC 가열 스캔에서 결정된 용융 온도(T_m , 단위: °C)와 제1 DSC 냉각에서 결정된 결정화 온도(T_c , 단위: °C) 사이의 관계는 다음 부등식을 충족함:
- [0124] $T_c \geq 1.3716 \times T_m - 190^\circ\text{C}$
- [0125] (여기서, T_m , T_c , ΔH_f 및 냉 결정화 피크의 부재는, 300°C에서 400°C까지의 범위에 대해 20°C/min의 가열 및 냉각 속도를 적용하여, ASTM D3418-03, E1356-03, E793-06, E794-06 표준에 따른 시차 주사 열량측정법(DSC)에 의해 측정됨).
- [0126] 냉 결정화 피크의 존재/부재를 결정하는 한, 용융 개시 온도 이전에 0.5 J/g를 초과하는 발열 피크가 제2 가열 스캔에서 DSC에 의해 검출되지 않는 경우, 이는 냉 결정화 피크의 부재를 나타내는 것으로 이해된다. 일반적으로, 본 발명의 조성물에서, 제2 가열 스캔에서 DSC에 의해 실질적으로 어떠한 발열 피크도 검출되지 않으며, 이

는 기기의 감도 한계 내에서 검출가능한 에너지 방출이 관찰되지 않는다는 것을 의미한다.

- [0127] 목표로 하는 사용 분야에 따라, 본 발명의 조성물(C)의 분자량은 조정될 수 있다. 구체적으로, 특히 조성물(C)을 복합재 구조물용 열가소성 매트릭스로 사용하고자 하는 경우, 일반적으로 조성물(C)의 분자량은 340 내지 360℃의 온도에서 60 내지 120 g/10분의 범위에서 실시예에 정의된 바와 같이 8.4 kg의 피스톤 하중 하에서 ASTM D1238에 따라 측정된 MFI를 얻기 위해 조정될 것이다.
- [0128] 또한, 특히 조성물(C)을 다층 조립체에서 결합 층(일명 바인더 필름)으로 사용하고자 하는 경우, 조성물(C)의 분자량은 340 내지 360℃의 온도에서 15 내지 50 g/10분의 범위에서 실시예에 정의된 바와 같이 8.4 kg의 피스톤 하중 하에서 ASTM D1238에 따라 측정된 MFI를 얻기 위해 조정될 것이다.
- [0129] 특정 구현예에 따르면, 본 발명의 조성물은 원소가 1.3 내지 2.5의 전기음성도(ϵ)를 가지는 적어도 하나의 질화물(NI)을 추가로 포함한다.
- [0130] 전기음성도 값(ϵ)은 특히 문헌[《Handbook of Chemistry and Physics》, CRC Press, 제64판, 페이지 B-65 내지 B-158]에 열거되어 있다.
- [0131] 본 발명의 맥락 내에서 "적어도 하나의 질화물(NI)"이라는 표현은 하나 이상의 질화물(NI)을 나타내고자 한다. 질화물(NI)의 혼합물이 본 발명의 목적을 위해 유리하게 사용될 수 있다.
- [0132] 원소가 1.3 내지 2.5의 전기음성도(ϵ)를 가지는 질화물(NI)의 비제한적 예는 특히 문헌[《Handbook of Chemistry and Physics》, CRC Press, 제64판, 페이지 B-65 내지 B-158]에 열거되어 있다. 괄호 안의 코드는 CRC 핸드북에서 관련 질화물에 부여한 코드이며, ϵ 는 질화물이 파생된 원소의 전기음성도를 나타낸다. 따라서, 원소가 1.3 내지 2.5의 전기음성도(ϵ)를 가지는, 본 발명의 목적에 적합한 질화물(NI)은 특히 질화알루미늄(AlN , a45, $\epsilon=1.5$), 질화안티몬(SbN , a271, $\epsilon=1.9$), 질화베릴륨(Be_3N_2 , b123, $\epsilon=1.5$), 질화붕소(BN , b203, $\epsilon=2.0$), 질화크롬(CrN , c406, $\epsilon=1.6$), 질화구리(Cu_3N , c615, $\epsilon=1.9$), 질화갈륨(GaN , g41, $\epsilon=1.6$), 트리게르마늄 디나이트라이드(Ge_3N_2 , g82, $\epsilon=1.8$), 이질화삼게르마늄(Ge_3N_2 , g82, $\epsilon=1.8$), 사질화삼게르마늄(Ge_3N_4 , g83, $\epsilon=1.8$), 질화haf늄(HfN , h7, $\epsilon=1.3$), 질화철, 예컨대 Fe_4N (i151, $\epsilon=1.8$) 및 Fe_2N 또는 Fe_4N_2 (i152, $\epsilon=1.8$), 질화수은(Hg_3N_2 , m221, $\epsilon=1.9$), 질화니오븀(n109, $\epsilon=1.6$), 질화규소(Si_3N_4 , s109, $\epsilon=1.8$), 질화탄탈륨(TaN , t7, $\epsilon=1.5$), 질화티타늄(Ti_3N_4 , t249, $\epsilon=1.5$), 이질화텅스텐(WN_2 , t278, $\epsilon=1.7$), 질화바나듐(VN , v15, $\epsilon=1.6$), 질화아연(Zn_3N_2 , z50, $\epsilon=1.6$) 및 질화지르코늄(ZrN , z105, $\epsilon=1.4$)이다.
- [0133] 본 발명의 조성물에 사용하기에 바람직한 질화물(NI)은 원소의 전기음성도가 바람직하게는 적어도 1.6, 더 바람직하게는 적어도 1.8이고/이거나 바람직하게는 최대 2.2인 질화물이다.
- [0134] 또한, 질화물(NI)은 바람직하게는 원소 주기율표의 IIIa, IVa, IVb, Va, Vb, VIa, VIb, VIIb 및 VIII족으로부터 선택되는 원소의 질화물로부터 선택되고, 더 바람직하게는 원소 주기율표 IIIa족 원소의 질화물로부터 선택된다.
- [0135] 질화물(NI)이 바람직한 질화물(NI)인 질화붕소일 때 특히 양호한 결과가 얻어졌다.
- [0136] 질화붕소의 상이한 결정 형태 중에서, 본 구현예에 따른 조성물에서 육방정계 질화붕소를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0137] 일반적으로, 질화물(NI)의 평균 입자 크기는 유리하게는 30 μm 이하, 바람직하게는 20 μm 이하, 더 바람직하게는 18 μm 이하, 더 바람직하게는 10 μm 이하이고/이거나, 바람직하게는 0.05 μm 이상, 0.1 μm 이상, 더 바람직하게는 0.2 μm 이상, 1 μm 이상이다.
- [0138] 질화물(NI)의 평균 입자 크기는 바람직하게는 1 μm 내지 20 μm , 더 바람직하게는 2 μm 내지 18 μm , 더 바람직하게는 2 μm 내지 10 μm 이다.
- [0139] 약 2.5 μm 의 질화물(NI)의 평균 입자 크기는 특히 양호한 결과를 제공하였다. 구체적으로, 이러한 평균 입자 크기를 가지는 질화붕소가 특히 효과적인 것으로 밝혀졌다.
- [0140] 질화물(NI)의 평균 입자 크기는, 예를 들어 Malvern사(Mastersizer Micro 또는 3000)로부터 제공되는 각각의 장비를 사용하거나 DIN 53196에 따른 스크린 분석을 사용하여 광산란 기법(동적 또는 레이저)을 통해 측정될 수 있다.

- [0141] 이들 또는 다른 구현예에 따르면, 본 발명의 조성물은 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high}) 외에, 그리고 가능하게는 질화물(NI) 외에 하나 이상의 추가 성분을 포함할 수 있다.
- [0142] 이러한 성분은 유리하게는 특히 착색제, 안료, 광 안정화제, 열 안정화제, 항산화제, 산성 중화제(acid scavenger), 가공 보조제, 결정화 조해제, 내부 윤활제 및/또는 외부 윤활제, 난연제, 연기 억제제, 정전기 방지제, 블로킹 방지제, 열, 전기 및 자기 전도성 재료(즉, 유도 가열에 도움이 될 수 있는 재료), 및 강화 섬유 첨가제 및 강화 비-섬유 첨가제로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0143] 이들 상기 언급된 선택적 성분은 당업자에게 알려져 있다.
- [0144] 착색제의 비제한적 예로서 수용성 염료, 지용성 염료, 수불용성 유색 레이크, 및 이들의 혼합물을 언급할 수 있다.
- [0145] 안료의 비제한적 예로서 이산화티타늄, 황화아연 및 산화아연을 언급할 수 있다.
- [0146] 광 안정화제의 비제한적 예로서 UV 흡수제 및 장애 아민 광 안정화제를 언급할 수 있다.
- [0147] 항산화제의 비제한적 예로서 유기 포스파이트 및 포스포나이트를 언급할 수 있다.
- [0148] 전도성 첨가제의 비제한적 예로서 카본 블랙 및 탄소 나노피브릴을 언급할 수 있다.
- [0149] 강화 섬유 첨가제의 비제한적 예로서 유리 섬유, 탄소 섬유, 및 규회석을 언급할 수 있다.
- [0150] 중합체 조성물(C)에 선택적으로 포함되는 유리 섬유는 문헌[Additives for Plastics Handbook, 2nd edition, John Murphy, chapter 5.2.3, p. 43-48]에 기재된 바와 같이 절단된 스트랜드 A-, E-, C-, D-, S-, T- 및 R- 유리 섬유로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 유리 섬유는 원형 단면 또는 비원형 단면(예컨대, 타원형 또는 직사각형 단면)을 가질 수 있다. 사용된 유리 섬유가 원형 단면을 가지는 경우, 평균 섬유 직경이 3 내지 30 μm 인 것이 바람직하고, 5 내지 12 μm 인 것이 특히 바람직하다. 단면이 원형인 다양한 종류의 유리 섬유가 만 들어지는 유리의 종류에 따라 시장에서 입수 가능하다.
- [0151] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "탄소 섬유"는 흑연화, 부분 흑연화 및 비흑연화 탄소 강화 섬유 또는 이들의 혼합물을 포함하고자 한다. 본 발명에 유용한 탄소 섬유는, 예를 들어 레이온, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 방향족 폴리아미드 또는 페놀 수지와 같은 상이한 중합체 전구체의 열처리 및 열분해에 의해 유리하게 얻어질 수 있으며; 본 발명에 유용한 탄소 섬유는 또한 피치 재료로부터 얻어질 수 있다. 용어 "흑연 섬유"는 탄소 섬유의 고온 열분해(2000 $^{\circ}\text{C}$ 초과)에 의해 얻어지는 탄소 섬유를 의미하고자 하며, 여기서 탄소 원자는 흑연 구조와 유사한 방식으로 배치된다. 본 발명에 유용한 탄소 섬유는 바람직하게는 PAN-기반 탄소 섬유, 피치 기반 탄소 섬유, 흑연 섬유 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된다. 탄소 나노섬유 및 단일벽 및 이중벽 탄소 나노튜브는 또한 본 발명의 조성물의 일부로서 강화 첨가제로서 사용될 수 있다.
- [0152] 강화 비-섬유 첨가제의 비제한적 예로서, 활석, 운모, 카올린, 탄산칼슘, 규산칼슘, 탄산마그네슘을 언급할 수 있다. 사용될 수 있는 비-섬유 강화 첨가제는 또한 흑연 및 그래핀(일부 경우에 나노-흑연 또는 흑연 나노판(GNP)로 지칭됨)을 포함한다.
- [0153] 특정 구현예에 따르면, 본 발명의 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})의 총 중량은 유리하게는 60 wt.% 이상, 바람직하게는 70 wt.% 이상; 더 바람직하게는 80 wt.% 이상, 더 바람직하게는 85 wt.% 이상, 가장 바람직하게는 90 wt.% 이상이다.
- [0154] 특정 구현예에 따르면, 본 발명의 조성물(C)은 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high}) 외에 임의의 다른 폴리아릴 에테르케톤 중합체[중합체(PAEK)]를 포함하지 않는다. 즉, 이들 구현예에 따른 본 발명의 조성물(C)은 일반적으로 반복 단위를 포함하는 임의의 중합체가 실질적으로 없으며, 상기 반복 단위의 50% 몰 초과는 Ar*-C(O)-Ar*' 기(여기서, 서로 동일하거나 상이한 Ar* 및 Ar*'은 방향족 기임)를 포함하는 반복 단위(R*_{PAEK})이며, 중합체(PEKK_{low}) 또는 중합체(PEKK_{high})가 아니다. 중합체(PAEK)의 반복 단위(R*_{PAEK})는 중합체(PEKK)의 선택적인 반복 단위(R_{PAEK})와 관련하여 상기 이미 기재된 것과 동일한 특징을 가진다.
- [0155] 사용될 때, 본 발명의 조성물(C)에서 질화물(NI)의 총 중량은 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 유리하게는 적어도 약 0.1 wt.%, 일반적으로 적어도 약 0.2 wt.%, 바람직하게는 적어도 약 0.3 wt.%, 더 바람직하게는 적어도 약 0.5 wt.%이고/이거나, 최대 약 10 wt.%, 바람직하게는 최대 약 8 wt.%, 더 바람직하게는 최대 약 5

wt.%이다. 이하, 보다 더 바람직하게는 약 3 wt.% 이하이다.

- [0156] 추가의 선택적 성분이 본 발명의 조성물(C)에 존재하는 경우, 선택적 성분의 총 중량은 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 유리하게는 0.1 wt.% 이상, 바람직하게는 0.5 wt.% 이상, 더 바람직하게는 1 wt.% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 2 wt.% 이상이고/이거나 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 30 wt.% 이하, 바람직하게는 20 wt.% 미만, 더 바람직하게는 10 wt.% 미만, 훨씬 더 바람직하게는 5 wt.% 미만이다.
- [0157] 특정 구현예에 따르면, 본 발명의 조성물(C)은 상기 기재된 바와 같이 본질적으로 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})로 구성된다. 본 발명의 목적상, "본질적으로 ~로 구성되는"이라는 표현은 조성물의 유리한 특성을 실질적으로 변경하지 않도록 열거된 것과 상이한 임의의 추가 성분이 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 최대 1 wt.%, 바람직하게는 최대 0.5 wt.%의 양으로 존재함을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0158] 다른 구현예에 따르면, 본 발명의 조성물(C)은 상기 기재된 바와 같이 본질적으로 중합체(PEKK_{low}), 중합체(PEKK_{high}), 및 질화물(NI)로 구성된다.
- [0159] 또 다른 구현예에 따르면, 본 발명의 조성물(C)은 본질적으로 중합체(PEKK_{low}), 중합체(PEKK_{high}), 및 상기 열거된 바와 같은 질화물(NI) 이외의 하나 이상의 추가 성분으로 구성된다. 이들 구현예에 따르면, 조성물(C)은 상기 기재된 바와 같이 질화물(NI)을 포함할 수 있다.
- [0160] 조성물(C)은 중합체(PEKK_{low}), 중합체(PEKK_{high}), 가능하게는 제형에서 바람직한 경우 상기에 상술된 바와 같은 질화물(NI) 및/또는 임의의 선택적인 추가 성분의 긴밀한 혼합을 포함하는 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어 건식(또는 분말) 배합, 현탁액 또는 슬러리 혼합, 용액 혼합, 용융 혼합 또는 이들의 임의의 조합이 사용될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 조성물(C)의 "다른 성분"은 가능하게는 상기 열거된 질화물(NI) 또는 임의의 추가 선택적 성분을 포함하여, 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})의 위에 조성물(C)에서 요구되는 임의의 다른 성분을 포함한다.
- [0161] 조성물(C)은 가용화 온도에서 액체인 매질에서 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})를, 가능하게는 다른 성분과 조합하여 가용화하는 것을 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 실제로, 이러한 가용화는 유리하게는 디페닐 설펜, 벤조페논, 4-클로로페놀, 2-클로로페놀, 및 메타-크레졸 중 적어도 하나를 포함할 수 있는 상기 액체 매질에서 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})를 가열하는 것을 수반할 수 있다. 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})를 효과적으로 가용화하는 데 적합한 액체 매질은 123°C 초과에서 액체인 디페닐 설펜(DPS), 또는 다량의 DPS를 포함하는 유기 용매 혼합물이다. DPS가 사용되는 경우, 혼합은 적어도 250°C, 바람직하게는 적어도 275°C, 더 바람직하게는 적어도 300°C의 온도에서 가열함으로써 달성된다. 약 330°C의 온도에서 DPS에 중합체(PEKK_{low})와 중합체(PEKK_{high})를 용해시켰을 때 양호한 결과가 얻어졌다.
- [0162] 본 발명의 조성물(C)은 액체/고체 분리, 결정화, 추출 등을 포함하는 표준 기법에 의해 액체 매질로부터 회수될 수 있다.
- [0163] DPS가 사용될 때, 고체를 얻기 위해 액체 DPS 내의 가용화된 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})는 DPS의 융점 아래로 냉각되어, 아마도 분쇄 후에 아세톤 및 물의 혼합물로 추출되고, 가능하게는 수성 매질로 행군 다음, 마지막으로 건조하여 본 발명의 조성물을 얻는다.
- [0164] 대안으로서, 본 발명의 조성물(C)은, 예를 들어 용융 혼합 또는 분말 배합과 용융 혼합의 조합에 의해 제조될 수 있다. 분말 배합은 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high}), 및 선택적으로 다른 성분이 분말 형태로 제공될 때 실행 가능하다. 통상적으로, 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high})의 분말 배합은 상기에 상술된 바와 같이 특히 Henschel형 혼합기 및 리본 혼합기와 같은 고강도 혼합기를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0165] 중합체(PEKK_{low}) 및 중합체(PEKK_{high}), 및 선택적으로 다른 성분을 용융 배합함으로써, 및/또는 상기 기재된 바와 같이 분말 혼합물을 추가로 용융 배합함으로써 본 발명의 조성물을 제조하는 것도 또한 가능하다. 동회전 및 역회전 압출기, 단축 압출기, 공동 혼련기, 디스크 팩 프로세서 및 기타 다양한 유형의 압출 장비와 같은 종래의 용융 배합 장치가 사용될 수 있다. 바람직하게는 압출기, 더 바람직하게는 이축 압출기가 사용될 수 있다.
- [0166] 원하는 경우, 배합 스크류의 설계, 예를 들어 비행 피치 및 폭, 간극, 길이뿐만 아니라 작동 조건은 유리하게

선택되어 충분한 열 및 기계적 에너지가 제공되어 유리하게는 상기에 상술된 바와 같은 분말 혼합물 또는 성분을 완전히 용융시키고 유리하게는 상이한 성분으 균질한 분포를 얻도록 한다. 벌크 중합체와 충전제 내용물 사이에 최적의 혼합이 이루어진다면, 유리하게는 본 발명의 조성물(C)의 스트랜드 압출물을 얻을 수 있다. 이러한 스트랜드 압출물은, 예를 들어 물 분무로 컨베이어 상에서 약간의 냉각 시간 후 회전 절단 칼의 사용에 의해 절단되어, 펠릿 또는 비드의 형태로 조성물(C)을 제공할 수 있다. 따라서, 조성물(C)의 펠릿 또는 비드는 부품 또는 복합체의 제작에 추가로 사용될 수 있거나, 분쇄되어 분말 제작 기법을 위한 분말상 조성물(C)을 제공할 수 있다.

[0167] 성형품 및 제조 방법

[0168] 본 발명의 추가 구현에는 본 발명의 조성물(C)을 포함하는 성형품 및 상기 성형품의 제조 방법이다.

[0169] 성형품은 하나 이상의 부품을 포함할 수 있다. 성형품이 단일 부품인 경우, 단일 부품은 바람직하게는 본 발명의 조성물(C)로 구성된다.

[0170] 대안적으로, 성형품은 하나 초과와 부품으로 구성될 수 있으며, 그 중 하나 이상은 바람직하게는 본 발명의 조성물(C)로 구성된다. 성형품의 하나 초과와 부품이 조성물(C)을 포함하는 경우, 각각의 부품은 본 명세서에 기재된 것과 동일한 중합체 조성물 또는 상이한 중합체 조성물을 포함할 수 있다.

[0171] 성형품의 총 중량을 기준으로 본 발명의 조성물(C)의 중량은 바람직하게는 1% 초과, 5% 초과, 10% 초과, 바람직하게는 15% 초과, 20% 초과, 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 99% 초과이다.

[0172] 본 발명의 조성물(C)은 매우 다양한 응용에 유용한 물품의 제조에 매우 적합할 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 본 발명의 조성물(C)의 놀랍고 유리한 특성은 본 발명의 조성물(C)을 하이브리드 및 전기 자동차의 자석 와이어 코팅재와 같은 자동차 용품, 오일 및 가스 용품, 예컨대 추출 도구용 구조 부품, 다운홀 케이블 코팅재 등; 모바일 전자 장치(예를 들어, 프레임워크 또는 하우징)용 구조 구성 요소, 구조 및 운송 용품에 있어서 열가소성 복합재용 열가소성 매트릭스; 라미네이트를 함께 융합하기 위한, 구체적으로 금속 표면, (열가소성) 복합 라미네이트 표면, 아라미드 필름 표면, 프리-페그 표면 등을 접착시키기 위한 결합제 필름 또는 접착제; 부식 방지 및 내마모성을 위한 금속 기관의 정전기 분말 코팅 및 다양한 용품을 위해 적층 제조로 생산된 부품에서의 사용에 특히 적합하게 만든다.

[0173] 용어 "모바일 전자 장치"는, 예를 들어 무선 연결 또는 모바일 네트워크 연결을 통해, 데이터에 대한 접근을 교환/제공하면서 다양한 위치에서 편리하게 수송되고 사용되도록 설계된 임의의 전자 장치를 나타내고자 한다. 모바일 전자 장치의 대표적인 예는 휴대폰, 개인 정보 단말기, 노트북 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 라디오, 카메라 및 카메라 액세서리, 시계, 계산기, 음악 플레이어, 위성 항법 시스템 수신기, 휴대용 게임기, 하드 드라이브 및 기타 전자 저장 장치 등을 포함한다.

[0174] 성형품은 피팅 부품; 시일, 구체적으로 시일링 링, 바람직하게는 백업 시일링, 패스너 등; 스냅핏 부품; 상호 이동 가능한 부품; 기능 요소, 작동 요소; 추적 요소; 조정 요소; 운반체 요소; 프레임 요소; 필름; 스위치; 커넥터; 전선, 케이블; 베어링, 하우징, 컴프레서 밸브 및 컴프레서 플레이트와 같은 컴프레서 구성 요소, 샤프트, 쉘 또는 피스톤과 같은 물품의 큰 목록에서 선택될 수 있다.

[0175] 구체적으로, 본 발명의 조성물(C)은 와이어 또는 케이블용 코팅재, 모바일 전자 장치의 구조 부품, 또는 적층 제조에 의해 생산된 부품으로 사용하기에 매우 적합하다. 따라서, 예시적인 구현에는 또한 적어도 부분적으로 상기 기재한 중합체 조성물을 사용하는 적층 제조 방법에 의해 제조된 성형품을 포함한다. 이러한 성형품은 이식형 의료 장치, 치과 보철물, 및 항공우주 및 자동차 산업의 브라켓 및 복잡한 성형 부품과 같은 다양한 최종 용품에 사용될 수 있다.

[0176] 구체적으로, 본 발명의 조성물(C)은 연속 섬유 강화 복합체의 열가소성 매트릭스로 사용하기에 매우 적합하다.

[0177] 다른 구현예에서, 본 발명의 조성물(C)은 제1 기관과 제2 기관 사이에 위치하고 접촉하여 상기 기관 사이에 만족스러운 접촉을 보장하기 위해 결합 층의 형태로 사용되는 데 유용하지만, 반면 상기 기관은 특히 금속 기관, 열가소성 복합 기관, 아라미드 필름 기관, 프리프레그 기관일 수 있다.

[0178] 본 명세서에 기재된 성형품은 사출 성형, 압출, 압축 성형, 적층 제조(또는 삼차원(3D) 인쇄라고도 함, 이 경우에 성형품은 또는 3D 물체 또는 3D 부품으로도 불릴 수 있음), 코팅, 연속 섬유 함침, 및 연속 섬유 복합 라미

네이션/고화 또는 기타 성형 기술에 의해 본 발명의 조성물(C)로부터 제조될 수 있다.

- [0179] 일부 구현예에서, 성형품 또는 이의 일부를 제조하는 방법은 본 발명의 조성물(C)의 압축 성형 또는 사출 성형, 및 후속 고화 단계를 포함한다.
- [0180] 일부 구현예에서, 성형품 또는 성형품 또는 그의 일부를 제조하는 방법은 코팅 단계를 포함한다. 예를 들어, 본 발명의 조성물(C)은 임의의 적합한 코팅 방법, 바람직하게는 와이어 주위에 압출 코팅하여 코팅된 와이어, 바람직하게는 코팅된 자석 와이어를 형성함으로써 코팅재로서 와이어에 적용될 수 있다.
- [0181] 예시적인 구현예는 또한 적층 제조에 의해 성형품을 제조하는 방법에 관한 것이며, 여기서 성형품은 "부품 재료"라고도 불리는 본 발명의 조성물(C)로부터 인쇄된다. 방법은 하기 기재된 바와 같이 중합체 조성물로부터 성형품의 층을 인쇄하는 것을 포함한다.
- [0182] 적층 제조 시스템은 하나 이상의 적층 제조 기법에 의해 성형된 물체의 디지털 표현으로부터 성형된 물체를 인쇄하거나 다르게는 구축하는 데 사용된다. 상업적으로 이용 가능한 적층 제조 기법의 예는 압출-기반 기법, 선택적 레이저 소결, 분말/바인더 분사, 전자빔 용융, 및 스테레오리소그래피(stereolithography) 공정을 포함한다. 이러한 각각의 기법에 대해, 성형된 물체의 디지털 표현은 처음에 여러 수평 층으로 슬라이스된다. 그 다음 각각의 층에 대해 도구 경로가 생성되어, 특정 적층 제조 시스템이 주어진 층을 인쇄하기 위한 지침을 제공한다.
- [0183] 예를 들어, 압출-기반 적층 제조 시스템에서, 성형품은 중합체 조성물의 스트립을 압출하고 인접시킴으로써 적층 방식으로 성형품의 디지털 표현으로부터 인쇄될 수 있다. 중합체 조성물은 시스템의 프린트 헤드에 의해 운반되는 압출 팁을 통해 압출되고, x-y 평면에서 인쇄판 상에 일련의 도로로서 침착된다. 압출된 재료는 이전에 증착된 재료에 융합되고 냉각되면서 응고된다. 그 다음 기관에 대한 프린트 헤드의 위치가 z축(x-y 평면에 수직)을 따라 증분되고, 디지털 표현과 유사한 성형품을 형성하기 위해 공정이 반복된다. 압출-기반 적층 제조 시스템의 예에는 융합 증착 모델링(Fused Deposition Modelling; FDM)으로도 알려진 융합 필라멘트 제작(Fused Filament Fabrication; FFF)이 있다. 펠릿 적층 제조(Pellet Additive Manufacturing; PAM)은 원료를 펠릿으로 인쇄할 수 있는 3D 인쇄 방법의 한 예이다.
- [0184] 또 다른 예로서, 분말-기반 적층 제조 시스템에서, 레이저는 분말을 고체 부품으로 국부적으로 소결하는 데 사용된다. 성형품은 분말 층을 순차적으로 증착한 다음 레이저 패턴을 증착하여 해당 층에 이미지를 소결함으로써 생성된다. 분말-기반 적층 제조 시스템의 예는 선택적 레이저 소결(Selective Laser Sintering; SLS)이다.
- [0185] 또 다른 예로서, 탄소-섬유 복합 성형품은 연속 섬유-강화 열가소성 인쇄(an be prepared using a continuous; FRTP) 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 이 방법은 융합-증착 모델링(FDM)을 기반으로 하며 섬유와 수지의 조합을 인쇄한다.
- [0186] **복합물의 제조 방법**
- [0187] 추가의 예시적인 구현예는 본 명세서에 기대된 본 발명의 조성물(C)의 매트릭스로 강화 섬유를 함침시키는 것을 포함하는 복합체의 제조 방법, 및 이로부터 얻은 복합 재료에 관한 것이다.
- [0188] 섬유가 본 발명의 조성물(C)의 매트릭스로 함침될 수 있는 다양한 방법이 이용될 수 있으며, 여기서 매트릭스는, 예를 들어 중합체 매트릭스로 적어도 부분적으로 함침된 섬유의 시트 또는 테이프 형태의 플라이를 형성하기 위해, 분말 코팅, 필름 라미네이션, 압출, 인발 성형, 수성 슬러리, 및 용융 함침을 포함하는 용융 또는 미립자 형태이다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "테이프"는 스트립 재료의 단일 축을 따라 정렬된 종방향으로 연장되는 보강 섬유를 가지는 재료 스트립을 의미한다.
- [0189] 매트릭스 함침 섬유의 플라이는 프리프레그와 같은 고화되지 않은 복합 라미네이트를 형성하기 위해 서로 인접하게 배치될 수 있다. 라미네이트의 섬유 강화 층은 서로에 대해 선택된 배향으로 이들 각각의 섬유 강화와 함께 배치될 수 있다.
- [0190] 플라이는, 예를 들어 "픽 앤 플레이스(pick and place)" 로봇틱스를 사용하는 자동화된 테이프 레이업, 또는 미리 함침된 섬유 토우가 가열되고 몰드 또는 맨드릴 상에서 압축되는 고급 섬유 배치에 의해 수동 또는 자동으로 적층되어, 원하는 물리적 치수 및 섬유 배향을 갖는 복합 라미네이트를 형성할 수 있다.
- [0191] 비고화 라미네이트의 층은 통상적으로 완전히 함께 융합되지 않으며 비고화 복합 라미네이트는 x-선 미세단층촬영으로 측정할 때 예를 들어 20 부피%보다 큰 상당한 공극 함량을 나타낼 수 있다. 열 및/또는 압력을 가하거나

음과 진동 용접을 사용하여 라미네이트를 안정화하고 층이 서로에 대해 이동하는 것을 방지하여, 예를 들어 복합 라미네이트를 고화하기 전에 복합 라미네이트의 취급을 가능하게 하는 중간 단계로서 복합 물질 "블랭크"를 형성할 수 있다.

[0192] 이렇게 형성된 복합 라미네이트는 이어서 통상적으로 복합 라미네이트에, 예를 들어 몰드에서 열 및 압력을 가하여 성형 섬유 강화 열가소성 매트릭스 복합 물품을 형성함으로써 고화된다. 필요한 경우, 본 발명의 조성물 (C)로 제조된 결합 층이 비고화 라미네이트의 접착층에 사용될 수 있다. 이러한 결합 층은 본 발명의 조성물 (C)로 제조된 자체 지지 필름으로 제공될 수 있거나 조립 및 고화되는 비고화 복합 라미네이트 층의 표면 중 적어도 하나 상에 코팅되는 코팅재의 형태로 제공될 수 있다.

[0193] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "고화"는 매트릭스 재료가 연화되고, 복합 라미네이트의 층이 함께 압착되며, 공기, 수분, 용매, 및 기타 휘발성 물질이 라미네이트로부터 압착되고, 복합 라미네이트의 인접한 층이 함께 융합되어 견고하고 서로 밀착된 물품을 형성하는 공정이다. 이상적으로는, 고화된 복합 물품은 x-선 미세단층촬영으로 측정할 때 최소한의, 예를 들어 5 부피% 미만, 더 통상적으로 2 부피% 미만의 공극 함량을 나타낸다.

[0194] 본 발명의 복합 재료는 바람직하게는 복합 재료의 중량을 기준으로 20 내지 80 wt.%의 강화 섬유 및 80 내지 20 wt.%의 본 발명 조성물(C)의 매트릭스를 포함한다.

[0195] **조립체 제조 방법**

[0196] 추가의 예시적인 구현에는 제1 기관 층 및 제2 기관 층을 포함하는 조립체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 상기 제1 기관과 제2 기관 사이에 그리고 이들과 접촉하여 본 발명 조성물(C)로 제조된 결합 층을 배치하는 것을 포함한다.

[0197] 결합 층에 의해 연결된 기관 층 중 하나 또는 둘 다는, 예를 들어 시트 또는 박막일 수 있다. 기관 층은, 예를 들어 금속, 플라스틱(열가소성 또는 열경화성), 세라믹, 또는 유리와 같은 임의의 적합한 재료, 또는 특히 상기 기재된 바와 같은 복합 재료를 포함하여 복합 재료로 구성될 수 있다. 박막 또는 시트의 두께는 적합하게 선택될 수 있으며, 예를 들어 대략 0.01 내지 대략 10 mm일 수 있다.

[0198] 플라스틱 기관 층에 포함될 수 있는 적합한 결정질 및/또는 고온 열가소성 수지는 폴리아릴에테르케톤(예컨대, 결정질 폴리에테르케톤(PEK), 결정질 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 결정질 폴리에테르케톤케톤(PEKK), 폴리에테르에테르에테르케톤(PEEEK), 폴리에테르에테르케톤케톤(PEEKK), 폴리에테르케톤에테르에테르케톤(PEKEKK), 및 폴리에테르케톤케톤케톤(PEKKK)), 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리아릴에테르, 폴리카르보네이트, 액정 중합체, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리아릴렌 (폴리페닐렌), 폴리아미드, 폴리프탈아미드, 폴리방향족 에스테르 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0199] 또 다른 구현예에서, 제1 기관 층 또는 제2 기관 층 중 적어도 하나는 금속성, 예를 들어 금속 시트, 호일 등이다. 기관은 강철, 알루미늄, 알루미늄 합금, 구리, 금, 은 등과 같은 임의의 적합한 금속 또는 금속 합금으로 구성될 수 있다.

[0200] 본 발명의 조립체는, 구체적으로 기관 층의 성분이 용융 가공 가능한 열가소성 수지일 때, 필름, 판, 시트, 튜빙 또는 공압출에 의해 통상적으로 얻을 수 있는 임의의 다른 형상을 포함하여 임의의 통상적인 형태의 공압출에 의해 제조될 수 있다.

[0201] 압축 성형, 간헐 매치드 다이 고화(intermittent matched die consolidation), 이중 벨트 프레스 고화(double belt press consolidation), 복합재 롤 성형, 전환 성형뿐만 아니라, 다른 이러한 기법도 또한 본 발명과 관련하여 이용될 수 있다. 예를 들어, 조립체는 제1 기관 층과 제2 기관 층 사이에 본 발명의 조성물(C)로 제조된 시트 또는 필름(원하는 결합 층에 상응함)을 놓고 적어도 하나의 층을 적어도 하나의 층을 유동할 수 있게 하고 인접한 층과 밀접하게 접촉할 수 있도록 충분히 연화시키는 데 효과적인 온도에서 생성된 "샌드위치"를 가열하고, 이에 의해 조립체가 냉각될 때 접착 결합을 형성함으로써 제조될 수 있다. 통상적으로, "샌드위치"에 압력을 가하여 결합 층과 기관 층 사이에 달성되는 접착 정도를 향상시키는 것이 바람직할 것이다. 조립체의 열성형은 특정한 원하는 형상 또는 윤곽을 얻기 위해 수행될 수 있다.

[0202] 본 발명의 조립체는 이러한 라미네이트 또는 복합재가 통상적으로 이용되거나 이용되도록 제안된 임의의 최종 사용 용도로 이용될 수 있다. 대표적인 응용 분야는 항공우주/항공기, 자동차 및 기타 운송 수단, 보트, 기계, 중장비, 저장 탱크, 파이프, 스포츠 장비, 도구, 생체의학 장치(인체 내에 이식되는 장치를 포함함), 건축 구성

재, 윈드 블레이드(wind blade) 등에 사용되는 복합재 및 라미네이트(2차원 및 3차원 패널 및 시트를 포함함)를 포함한다.

[0203] 본 명세서에 참조로 포함되는 임의의 특허, 특허 출원, 및 간행물의 개시내용이 용어를 불명확하게 할 수 있을 정도로 본 출원의 설명과 상충되는 경우, 본 설명이 우선할 것이다.

[0204] **실시예**

[0205] 본 개시내용은 이제 다음 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명될 것이며, 하기 실시예의 목적은 단지 예시일 뿐 본 개시내용의 범주를 제한하고자 함이 아니다.

[0206] **섹션 I: PEKK 중합체 합성 및 용액-배합에 의해 생성된 예시적인 조성물**

[0207] 다음 실시예는 PEKK 공중합체의 합성, 그의 열적 특성 및 기계적 특성을 입증한다.

[0208] **원료**

[0209] 1,2-디클로로벤젠, 테레프탈로일 클로라이드, 이소프탈로일 클로라이드, 3,5-디클로로벤조일클로라이드, 염화알루미늄($AlCl_3$), 메탄올을 Sigma Aldrich에서 구입하였다.

[0210] 1,4-비스(4'-페녹시벤조일)벤젠을 IN 특허 193687(1999년 6월 21일에 출원되고 본 명세서에 참조로 포함됨)에 따라 제조하였다.

[0211] 디페닐 설펜(고분자 등급)을 Proviron(순도 99.8%)에서 구입하였다.

[0212] 탄산나트륨(소다회 경회)을 Solvay S.A., France에서 입수하고 사용 전에 건조시켰다. 이의 입자 크기는 d_{90} 이 $130 \mu m$ 이 되는 것이었다.

[0213] $d_{90} < 45 \mu m$ 인 탄산칼륨을 Armand products에서 입수하고 사용 전에 건조시켰다.

[0214] 염화리튬(무수 분말)을 Acros에서 입수하였다.

[0215] $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 및 Na_2HPO_4 를 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

[0216] 1,4-비스(4'-플루오로벤조일)벤젠(1,4-DFDK) 및 1,3-비스(4'-플루오로벤조일)벤젠(1,3-DFDK)을 Gilb의 다수의 미국 특허 5,300,693(1992년 11월 25일에 출원되었으며 본 명세서에 전문이 참조에 의해 포함됨)의 실시예 1에 따른 플루오로벤젠의 프리텔-크라프츠 아실화에 의해 제조하였다. 1,4-DFDK의 일부를 미국 특허 5,300,693에 기재된 바와 같이 클로로벤젠에서 재결정화에 의해 정제하였고, 1,4-DFDK의 일부를 DMSO/에탄올에서 재결정화에 의해 정제하였다. DMSO/에탄올에서의 재결정화에 의해 정제된 1,4-DFDK를 중합 반응에서 1,4-DFDK로 사용하여 하기 기재된 PEKK를 제조한 반면, 클로로벤젠에서 재결정화된 1,4-DFDK는 1,4-비스(4'-하이드록시벤조일)벤젠(1,4-BHBB)에 대한 전구체로서 사용하였다.

[0217] 1,4-BHBB 및 1,3-비스(4'-하이드록시벤조일)벤젠(1,3-BHBB)을 각각 1,4-DFDK, 및 1,3-DFDK의 가수분해에 이어 Hackenbruch의 다수의 미국 특허 5,250,738(1992년 2월 24일에 출원되었으며 본 명세서에 전문이 참조에 의해 포함됨)의 실시예 1에 기재된 절차에 따라서 생성하였다. 이들을 DMF/에탄올에서 재결정화에 의해 정제하였다.

[0218] **용융 흐름 지수의 결정**

[0219] 용융 흐름 지수를 3.8 kg 중량으로 지시된 온도(재료의 용점에 따라 340 내지 380°C)에서 ASTM D1238에 따라 결정하였다. 8.4 kg 중량에 대한 최종 MFI는 얻은 값에 2.35를 곱하여 얻었다.

[0220] **유리 전이 온도, 용융 온도 및 용해열의 결정**

[0221] ASTM D3418-03, E1356-03, E793-06, E794-06에 따라, 추가로 하기 상세한 내용에 따라 시차 주사 열량측정법(DSC)에서 2차 가열 스캔으로 유리 전이 온도 T_g (중간점, 반높이 방법을 사용함) 및 용융 온도 T_m 를 결정하였다.

본 발명에 사용된 상세한 절차는 다음과 같다: TA Instruments DSC Q20을 운반체 기체로서 질소(순도 99.998%, 50 mL/min)를 함께 사용하였다. 온도 및 열 흐름 보정을 인덱스를 사용하여 수행하였다. 샘플 크기는 5 내지 7 mg 이었다. 완전 밀폐된 팬을 사용하였다. 중량은 $\pm 0.01 mg$ 으로 기록되었다. 열 주기는 다음과 같았다:

[0222] · 1차 가열 스캔: 20.00°C/min으로 30.00°C에서 400.00°C까지, 400.00°C에서 1분 동안 등은;

- [0223] · 1차 냉각 스캔: 20.00°C/min으로 400.00°C에서 30.00°C까지, 1분 동안 등온;
- [0224] · 2차 가열 스캔: 20.00°C/min으로 30.00°C에서 400.00°C까지, 400.00°C에서 1분 동안 등온.
- [0225] 용융 온도 T_m 을 2차 가열 스캔에서 용융 흡열의 피크 온도로 결정하였다. 용해 엔탈피를 2차 가열 스캔에서 결정하였고 T_g 위에서부터 흡열 피크 끝 초과 온도까지 그은 선형 기준선에 대한 면적으로 취하였다. 결정화 온도 T_c 를 1차 냉각 스캔에서 결정화 발열의 피크 온도로 결정하였다. 냉 결정화의 존재 가능성을 2차 가열 스캔으로부터 결정하였고: 흡열 용융 피크가 시작되기 전에 발열의 존재는 0.5 J/g을 초과하는 발열 열 흐름이 발견되었을 때 긍정적으로 확인되었다.
- [0226] **ICP-OES에 의한 중합체 조성물 내의 알루미늄과 같은 원소 불순물의 결정**
- [0227] 깨끗하고 건조한 백금 도가니를 분석 저울 위에 놓고 저울을 0으로 맞췄다. 중합체 샘플 1/2 내지 3 g을 보트에 넣고 중량을 측정하였으며 이의 중량은 0.0001 g으로 기록되었다. 샘플이 담긴 도가니를 머플로(Thermo Scientific Thermolyne F6000 Programmable Furnace)에 넣었다. 로를 점차적으로 525°C까지 가열하고 해당 온도에서 10시간 동안 유지하여 샘플을 회분으로 건조시켰다. 회분으로 만든 후, 로를 실온까지 냉각하고, 도가니를 로에서 꺼내어 흡 후드에 놓았다. 회분을 묽은 염산에 용해시켰다. 용액을 폴리에틸렌 피펫을 사용하여 25 mL 정량 플라스크로 옮겼다. 도가니를 대략 5 mL의 초순수($R<18 \text{ M}\Omega\text{cm}$)로 2회 헹구고 세척액을 정량 플라스크에 첨가하여 정량 이동을 이행하였다. 플라스크에 총 25 mL가 되도록 초순수를 첨가하였다. 플라스크 윗부분을 마개로 덮고 내용물이 잘 혼합되도록 흔들었다.
- [0228] 유도 결합 플라즈마 방출 분광계인 Perkin-Elmer Optima 8300 듀얼 뷰를 사용하여 ICP-OES 분석을 수행하였다. 분석물 농도가 0.0 내지 10.0 mg/L인 NIST 추적가능 다중 원소 혼합 표준물 세트를 사용하여 분광계를 보정하였다. 48개의 분석물 각각에 대해 상관 계수가 0.9999보다 우수한 농도 범위에서 선형 검량선을 얻었다. 기기 안정성을 보장하기 위해 매 10개 샘플 전후에 표준물을 실행하였다. 결과를 평균 3회 반복으로 보고하였다. 샘플의 원소 불순물 농도를 다음 방정식으로 계산하였다. $A = (B * C) / (D)$
- [0229] 여기서
- [0230] $A =$ 샘플 중 원소 농도(단위: mg/kg)(=wt.ppm)
- [0231] $B =$ ICP-OES로 분석한 용액 중 원소(단위: mg/L)
- [0232] $C =$ ICP-OES로 분석한 용액의 부피(mL)
- [0233] $D =$ 절차에 사용된 샘플 무게(단위: 그램).
- [0234] **연소 이온 크로마토그래피 방법에 의한 중합체 중 플루오린 농도의 측정**
- [0235] 연소 이온 크로마토그래피(IC) 분석을 위해 깨끗하고 사전 베이킹된 건조 세라믹 샘플 보트를 분석 저울 위에 놓고 저울을 0으로 맞췄다. 대략 20 mg의 중합체 샘플을 보트에 넣고 중량을 측정하였으며 중량은 0.0001 g으로 기록되었다. 샘플이 담긴 보트를 입구 온도 900°C, 출구 온도 1000°C로 설정된 연소로에 넣었다. 연소된 샘플과 아르곤 운반 가스를 18.2 M Ω 초순수를 통과시키고, 전도도 검출기가 장착된 IC 시스템에 자동으로 주입하였다.
- [0236] Dionex IonPac AS19 IC 컬럼 및 보호 컬럼(또는 등가물), 50 mA로 설정된 Dionex CRD 200 4 mm 서프레스뿐만 아니라 GA-210 가스 흡수 장치 HF-210 로, 및 ABC-210 보트 컨트롤러가 장착된 Dionex ICS 2100 IC 시스템을 사용하여 연소 IC 분석을 수행하였다(모두 Mitsubishi Analytech 제품).
- [0237] 상기 방법에 대한 용리 구배는 다음과 같다:
- [0238] 0 내지 10분: 10 mM KOH
- [0239] 10 내지 15분: 20 mM KOH까지 지속적으로 일정하게 증가
- [0240] 15 내지 30분: 20 mM KOH
- [0241] F^- 에 대해 0.1 내지 3.0 mg/L 사이의 분석물 농도로 AllTech가 공급한 NIST 추적가능 7-음이온 혼합물로부터의 3-포인트 보정을 사용하여 기기를 보정하였다. 각각의 분석물에 대해 상관 계수가 0.9999보다 우수한 전체 농도 범위에서 선형 검량선을 얻었다. 샘플을 분석하기 전에 제어 샘플을 실행하여 기계가 올바르게 작동하는지 확인한다. 샘플의 음이온 농도를 다음 방정식으로 계산하였다

[0242] $A = (B * C) / (D)$

[0243] 여기서

[0244] A = 샘플 중 원소 농도(단위: mg/kg)

[0245] B = IC로 분석한 용액 중 음이온(단위: mg/L)

[0246] C = IC로 분석한 용액의 부피(단위: mL)

[0247] D = 절차에 사용된 샘플 중량(단위: mg).

[0248] **비교 제조예 1: T/I = 72/28인 친전자성 PEKK(e-PEKK)의 제조**

[0249] 교반기, 건조 N₂ 주입구 튜브, 반응 매질에서 플러징하는 열전대, 및 응축기가 장착된 2000 mL 4목 반응 플라스크에서 1,2-디클로로벤젠 1000 g 및 1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠 40.63 g을 도입하였다. 그 다음 건조 질소의 스윙 하에, 테레프탈로일 클로라이드 7.539 g, 이소프탈로일 클로라이드 9.716 g 및 벤조일 클로라이드 0.238 g을 반응 혼합물에 첨가하였다. 그 다음 반응기를 -5℃까지 냉각하고 온도를 5℃ 미만으로 유지하면서 염화알루미늄(AlCl₃) 71.88 g을 천천히 첨가하였다. 반응을 5℃에서 10분 동안 유지한 다음 혼합물의 온도를 5℃/분으로 90℃까지 증가시켰다. 반응 혼합물을 90℃에서 30분 동안 유지한 다음 30℃까지 냉각시켰다. 30℃에서 250 g의 메탄올을 천천히 첨가하여 온도를 60℃ 미만으로 유지하였다. 첨가 종료 후, 반응 혼합물을 2시간 동안 교반 하에 유지한 다음 30℃까지 냉각하였다. 그 다음 고형물을 뷰흐너에서 여과에 의해 제거하였다. 습윤 케이크를 추가 188 g의 메탄올로 필터 상에서 행구었다. 그 다음 습윤 케이크를 메탄올 440 g으로 비이커에서 2시간 동안 재슬러리화하였다. 중합체 고형물을 뷰흐너 깔대기에서 다시 여과하고 습윤 케이크를 메탄올 188 g으로 필터 상에서 행구었다. 고형물을 염산 수용액(3.5 wt%) 470 g으로 2시간 동안 슬러리화하였다. 그 다음 고형물을 뷰흐너에서 여과에 의해 제거하였다. 습윤 케이크를 추가 280 g의 물로 필터 상에서 행구었다. 그 다음 습윤 케이크를 0.5 N 수산화나트륨 수용액 250 g으로 비이커에서 2시간 동안 재슬러리화하였다. 습윤 케이크를 475g의 물과 함께 비이커에서 재슬러리화하고 뷰흐너 깔때기에서 여과하였다. 마지막 수세 단계를 3회 더 반복하였다. 그 다음 중합체를 6.6 wt%의 NaH₂PO₄·2H₂O 및 3.3 wt%의 Na₂HPO₄를 함유하는 수용액 0.75 g으로 슬러리화한 다음, 180℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 용융 흐름 지수(360℃, 8.4 kg)는 82. g/10분이었다.

시약		실시예1CP (72/28 저 MV)	실시예2CP (60/40 고 MV)	실시예3CP (60/40 저 MV)	실시예4CP (82/18 저 MV)
1,2-디클로로벤젠	g	1000	1600	1600	1600
1,4-비스(4-페녹시벤조일)벤젠	g	40.63	65.00	65.00	65.00
테레프탈로일 클로라이드	g	7.539	5.400	5.400	10.000
이소프탈로일 클로라이드	g	9.716	22.200	22.200	17.600
벤조일 클로라이드	g	0.238	0.200	0.380	0.380
염화알루미늄	g	71.88	115.00	115.00	115.00
MFI	g/10 분	82	33	116	118
MFI T	°C	360	340	340	380
Al 함량	ppm	>10 ppm (55 ppm)	>10 ppm (25 ppm)	>10 ppm (21 ppm)	>10 ppm (35 ppm)
F 함량	ppm	< 100 ppm	< 100 ppm	< 100 ppm	< 100 ppm

[0250]

[0251] **비교 제조예 2 내지 4 T/I = 60/40 및 82/18인 상이한 분자량의 e-PEKK**

[0252] 실시예 1과 동일한 절차를 따랐지만, 하기 표에 표시된 시약의 양을 사용하였다.

[0253] **표 1: 비교 제조예 2 내지 4**

[0254] **제조예 5: 친핵성 PEKK(n-PEKK) 71/29 저 MV의 합성**

[0255] 교반기, 건조 N₂ 주입구 튜브, 반응 매질에서 플러징하는 열전대가 있는 크라이젠(Claisen) 어댑터, 및 응축기가 있는 딘-스타크(Dean-Stark) 트랩과 드라이아이스 트랩이 장착된 500 mL 4목 반응 플라스크에서 디페닐 설펜(DPS) 112.50 g, 1,3-BHBB 23.054 g, 1,4-BHBB 16.695 g 및 1,4-DFDK 41.292 g을 도입하였다. 진공 하에 플라스크 내용물을 비우고 고순도 질소(10 ppm 미만의 O₂를 함유함)로 채웠다. 그 다음 반응 혼합물을 일정한 질소 퍼지(60 mL/분)하에 두었다. 반응 혼합물을 270°C까지 천천히 가열하였다. 270°C에서, Na₂CO₃ 13.725 g 및 K₂CO₃ 0.078 g을 분말 분배기를 통해 반응 혼합물에 60분에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 종료 시, 반응 혼합물을 1°C/분으로 310°C까지 가열하였다. 310°C에서 2분 후, 반응기에서 질소 퍼지를 유지하면서 1,4-DFDK 1.107 g을 반응 혼합물에 첨가하였다. 5분 후, 염화리튬 0.741 g을 반응 혼합물에 첨가하였다. 10분 후, 또 다른 1,4-DFDK 0.402 g을 반응기에 첨가하고 반응 혼합물을 15분 동안 온도를 유지하였다. 디페닐 설펜 15 g을 반응 혼합물에 첨가하고, 이를 15분 동안 교반 하에 유지하였다.

[0256] 그 다음 반응기 내용물을 반응기로부터 스테인리스 스틸 팬에 붓고 냉각하였다. 고형물을 파쇄하고 2 mm 스크린을 통해 마멸 분쇄기에서 분쇄하였다. 1 내지 12의 pH에서 아세톤과 물로 혼합물에서 디페닐 설펜과 염을 추출하였다. NaH₂PO₄ · 2H₂O 0.67 g과 Na₂HPO₄ 0.62 g을 마지막 세척을 위해 DI 수 1200 mL에 용해하였다. 그 다음 분말을 반응기에서 제거하고 진공 하에 120°C에서 12시간 동안 건조시켜 황색 분말 72 g을 수득하였다.

[0257] **제조예 6 내지 13: 가변 T/I 및/또는 상이한 용융 점도(MV)를 가지는 친핵성 PEKK(n-PEKK)의 합성**

[0258] 실시예 5와 동일한 절차를 따랐지만, 하기 표에 표시된 시약의 양을 사용하였다.

표 2

T/I = 58/42 내지 69/31인 n-PEKK의 예

표 2					
실시에 → 시약		5P 저 MV	6P 고 MV	7P 저 MV	8P
T/I		71/29	58/42	58/42	60/40
DPS	g	112.50	112.50	112.50	112.50
1,3-BHBB	g	23.054	33.389	33.389	31.799
1,4-BHBB	g	16.695	6.360	6.360	7.950
1,4-DFDK	g	41.292	41.292	41.413	41.413
Na ₂ CO ₃	g	13.725	13.725	13.725	13.725
K ₂ CO ₃	g	0.078	0.078	0.086	0.086
1,4-DFDK		1.107	0.906	1.006	0.805
LiCl		0.741	0.953	0.529	0.529
1,4-DFDK		0.402	0.402	0.402	0.402
DPS		15	40	25	25
MFI	g/10 분	100	33	100	90
MFI T	°C	360	340	340	340
Al 함량	ppm	< 10	< 10	< 10	< 10
F 함량	ppm	> 100	> 100	> 100	> 100

표 2/계속						
실시에 → 시약		9P	10P	11P	12P	13P
T/I		61/39	63/37	65/35	67/33	69/31
DPS	g	112.50	112.50	112.50	112.50	112.50
1,3-BHBB	g	31.004	29.414	27.824	26.234	24.644
1,4-BHBB	g	8.745	10.335	11.925	13.515	15.105
1,4-DFDK	g	41.413	41.413	41.413	41.413	41.413
Na ₂ CO ₃	g	13.725	13.725	13.725	13.725	13.725
K ₂ CO ₃	g	0.086	0.086	0.086	0.086	0.086
1,4-DFDK		0.805	0.805	0.805	0.805	0.805
LiCl		0.529	0.529	0.529	0.529	0.529
1,4-DFDK		0.402	0.402	0.402	0.402	0.402
DPS		25	25	25	25	25
MFI	g/10 분	95	87	85	80	100
MFI T	°C	340	360	360	360	360
Al 함량	ppm	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
F 함량	ppm	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100

[0259]

[0260] 다양한 PEKK의 용액 배합을 위한 일반 절차

[0261] 교반기, N₂ 주입구 튜브, 반응 매질에서 플러징하는 열전대가 있는 크라이젠 어댑터, 및 응축기가 장착된 500 mL 4목 반응 플라스크에서 디페닐 설펜(DPS) 235.00 g, 및 선택적으로 질화붕소를 도입하였다(표 3 참조). 플라스크 내용물을 330°C까지 천천히 가열하였다. 330°C에서, 표 3에 표시된 비율의 중합체 분말 블렌드 100 g을 플렉스 튜브를 통해 용융 DPS에 천천히 첨가하였다. 첨가 종료 시, 교반 속도를 증가시켜 양호한 혼합을 제공하고 혼합물을 330°C에서 추가로 1시간 동안 유지하였다.

[0262] 그 다음 반응기 내용물을 반응기로부터 스테인리스 스틸 팬에 붓고 냉각하였다. 고형물을 파쇄하고 2 mm 스크린을 통해 마멸 분쇄기에서 분쇄하였다. 아세톤과 물로 혼합물에서 디페닐 설펜을 추출하였다. NaH₂PO₄ · 2H₂O 0.67 g과 Na₂HPO₄ 0.62 g을 마지막 세척을 위해 DI 수 1200 mL에 용해하였다. 그 다음 분말을 반응기에서 제거하고 진공 하에 120°C에서 12시간 동안 건조시켜 황색 분말 90 내지 95 g을 수득하였다.

표 3

용액 배합에 의해 제조된 조성물

실시예		14	CE15	CE16	17	18	19	20	21
질화붕소	pph								1.2
ePEKK 실시예 1CP	Wt%			15					
ePEKK 실시예 2CP	Wt%		65	85					
ePEKK 실시예 3CP	Wt%								
ePEKK 실시예 4CP	Wt%		35						
n-PEKK 실시예 5P	Wt%	15			5	10	15	20	15
n-PEKK 실시예 6P	Wt%	85							
n-PEKK 실시예 7P	Wt%				95	90	85	80	85

[0264] 상이한 T/I 비율을 가지는 공중합체(실시예 7 내지 13) 및 n-PEKK의 용액 배합물(실시예 17 내지 21)의 열적 특성(20℃/분에서 400℃까지의 DSC)은 표 4에 제시되어 있다. 상기 표에서, T_g는 유리 전이 온도이고; T_m은 용융 온도이며, T_c는 결정화 온도이고; 식 1은 부등식 T_c ≥ 1.3716 * T_m -190℃이며; 식 1에 따른 T_c*min은 상기 부등식을 충족하기 위해, T_c*min =1.3716 * T_m -190℃로 계산되는 측정된 T_m에 해당하는 이론적 최소 T_c이다. 식 1의 기준은 측정된 T_c가 T_c*min 이상일 때 표 4에서 [Y(통과)]를 만족하는 것으로 표시되거나, 그렇지 않으면 측정된 T_c가 1.3716 * T_m -190℃ 이상일 때 상기와 같이 표시된다. 냉 결정화 테스트는 0.5 J/g을 초과하는 발열이 측정되는 경우 "예(불합격)"로 표시되는 한편, 검출가능한 발열이 측정되지 않는 경우 테스트 결과는 "아니오(합격)"로 표시된다.

표 4

DSC에 의해 결정된 열적 특성

	유형	T _g	T _m	T _c	ΔH _f	냉 결정화?	식 1에 따른 T _c *min	식 1 기준 만족?
		℃	℃	℃	J/g		° C	
5P	공중합체	162	343	280	46	N (합격)	281	N (불합격)
6P	공중합체	161	298	n.d.	4	Y (불합격)	220	N (불합격)
7P	공중합체	159	296	221	20	Y (불합격)	216	Y (합격)
8P	공중합체	160	306	208	3	N (합격)	230	N (불합격)
9P	공중합체	159	310	215	14	Y (불합격)	235	N (불합격)
10P	공중합체	161	316	237	33	N (합격)	243	N (불합격)
11P	공중합체	162	323	250	37	N (합격)	253	N (불합격)
12P	공중합체	163	329	237	40	N (합격)	261	N (불합격)
13P	공중합체	162	336	266	44	N (합격)	271	N (불합격)
17	배합물	159	302	239	34	N (합격)	224	Y (합격)
18	배합물	159	308	245	28	N (합격)	232	Y (합격)
19	배합물	159	317	250	31	N (합격)	245	Y (합격)
20	배합물	158	327	275	39	N (합격)	259	Y (합격)
21	배합물	159	319	256	31	N (합격)	248	Y (합격)

[0266] 상기 수집된 데이터에 의해 나타난 바와 같이, 더 낮은 용점을 갖는 공중합체 PEKK 자체는 일반적으로 결정성이 불량하고, 냉 결정화 거동을 나타내며, 느린 결정화 속도의 표시로서 T_c와 T_m 사이에 상당한 차이를 가지고(따라

서 식 1에서 실패함); 더 높은 용점을 가지는 공중합체 PEKK 자체는 본질적으로 가공성이 좋지 않으며, 적합한 결정화도를 가지지만, 동일하게 느린 결정화 속도의 표시로서 T_c 와 T_m 사이에 상당한 차이를 똑같이 표시한다(따라서 식 1에서 실패함). 반대로, 도 1에도 도시되어 있는 상기 데이터는 본 발명에 따른 배합물이 동일한 T_m 을 가지는 공중합체보다 더 높은 T_c 를 가지고, 용해열 ΔH_f 가 25 J/g를 초과하며, 즉 높은 결정화도가 허용가능함을 잘 입증한다. 결과적으로, 이미 설명된 바와 같이, 이는 본 발명의 배합물이 더 빠른 결정화 속도(더 높은 T_c 에 의해 입증됨) 및 적합한 최종 결정 분획(ΔH_f 에 의해 입증됨)과 결합된 개선된 가공(330°C 미만으로 유지되는 더 낮은 T_m 에 의해 입증됨)의 보다 우수한 조합에 도달할 수 있음을 의미한다. 전반적으로, 본 발명에 따른 배합물은 다음과 같다:

[0267]

· $T_m \leq 330^\circ\text{C}$

[0268]

· 용해열 $\Delta H_f > 25 \text{ J/g}$

[0269]

· 2차 가열 스캔에서 냉 결정화 피크 없음

[0270]

· 다음 식을 만족하는 T_c

[0271]

[식 1]

[0272]

$T_c \geq 1.3716 * T_m - 190^\circ\text{C}$

[0273]

(여기서, T_m 및 T_c 는 상기 표시된 의미를 가짐).

[0274]

하기 표 5에 제공된 데이터는 이러한 유리한 효과가 친핵성 PEKK를 사용하는 반면 배합물 단독으로 달성된다는 것을 추가로 입증한다. 표 5는 ePEKK의 배합물로 달성된 만족스럽지 못한 결과에 대한 실시예 14(실시예 6의 nPEKK와 실시예 5의 nPEKK의 배합물)에서 얻은 성능을 비교한다.

표 5

DSC에 의해 결정된 열적 특성

[0275]

	유형	T_g	T_m	T_c	ΔH_f	냉 결정화?	식 1에 따른 $T_c^*_{min}$	식 1 기준 만족?
		°C	°C	°C	J/g			
14	n-PEKK _{low} +n-PEKK _{high}	161	315	245	32	N (합격)	242	Y (합격)
16C	e-PEKK _{low} +e-PEKK _{high}	157	307	236	19	Y (불합격)	231	Y (합격)
15C	e-PEKK _{low} +e-PEKK _{high}	160	347	261	38	N (합격)	286	N (불합격)

[0276]

하기 표 5에 제공된 데이터는 이러한 유리한 효과가 친핵성 PEKK를 사용하는 반면 배합물 단독으로 달성된다는 것을 추가로 입증한다. 표 5는 ePEKK의 배합물로 달성된 만족스럽지 못한 결과에 대한 실시예 14(실시예 6의 nPEKK T/I = 58/42 85%와 실시예 5의 nPEKK T/I = 71/29 nPEKK 15%의 배합물)에서 얻은, 구체적으로 전적으로 유사한 실시예 16C(실시예 2CP의 ePEKK T/I = 60/40 85%와 실시예 1CP의 ePEKK T/I = 72/28 15%의 배합물)에서 얻은 성능을 비교한다. 실시예 16C에서, 달성된 결정화도는 너무 낮고(19 J/g), 느린 결정화 동역학의 표시로서 냉 결정화 현상이 발생한다. 실시예 15C는 또한, 용점과 결정화 온도 사이의 차이가 효과적인 결정화를 가능하게 하기에 너무 커서 다소 실패하였으며, 이는 이용된 PEKK의 친핵성 특성이 최적화된 특성의 절충안을 달성하는 데 핵심이라는 분명한 증거이다.

[0277]

용융-배합에 의한 본 발명의 조성물의 제조를 위한 일반 절차

[0278]

2축 압출기에서 용융 배합함으로써 다음 실시예 세트의 조성물을 제조하였으며, 이의 상세 내용은 하기에 추가

로 기재되어 있다. PEKK 출발 재료는 n-PEKK 중합체이었으며, 이의 제조는 상기 기재하였다.

[0279] **원료:**

[0280] 실시예 6P의 n-PEKK: T/I = 58/42 고 MV

[0281] 실시예 7P의 n-PEKK: T/I = 58/42 저 MV

[0282] 실시예 9P의 n-PEKK: T/I = 61/39

[0283] 실시예 5P의 n-PEKK: T/I = 71/29

[0284] PEEK: Solvay Specialty Polymers에서 상업적으로 입수가 가능한 PEEK 중합체의 저점도 등급인 KT-880UFP. 이는 길이 3.175 mm 및 길이 0.5 mm이고 입사각이 120도인 모세관 다이를 사용하여 400℃의 온도 및 1000 1/s의 전단 속도에서 ASTM D3835에 따라 측정될 때, 0.12 내지 0.18 kPa-s 범위의 용융 점도를 가진다.

[0285] 질화붕소: Boronid[®] S1-SF, 3M Corporation에서 상업적으로 입수가 가능한 시판하는 육방정계 질화붕소 등급

[0286] **배합물 제조**

[0287] 길이 대 직경 비율(L/D)이 30인 Leistritz 18 mm 이축 동회전 맞물림 압출기를 사용하여 용융 배합함으로써 이 섹션에 기재된 모든 조성물을 제조하였다. 성분은 모두 분말 또는 펠릿 형태이었으며, 각각의 경우 하기 실시예 표에 나타난 조성비에 따라 먼저 텀블 배합하였다. 텀블-배합을 약 20분 동안 수행한 후, 상기 기재된 압출기를 사용하여 용융 컴파운딩하였다. 압출기는 배럴 섹션 2 내지 6개가 가열되는 6개의 배럴 섹션을 가졌다. 컴파운딩 동안 배럴 섹션 5에서 25 in Hg 초과와 진공 수준으로 진공 벤팅을 적용하여 컴파운드로부터 수분 및 임의의 잔류 휘발성 물질을 제거하였다. 압출물을 각각의 경우에 컨베이어 벨트에 묶고, 공랭시킨 다음, 대략 직경 3 mm 및 길이 3 mm의 펠릿으로 절단하는 펠릿화기에 공급하였다. 다른 컴파운딩 조건은 다음과 같다: 배럴 섹션 2 내지 6개뿐만 아니라 다이 섹션을 360℃까지 가열하였다. 압출기를 약 200 rpm의 스크류 속도로 작동하였고 처리 속도는 약 6 lb/hr이었다.

표 6

[0288] 다른 폴리아릴에테르케톤 중합체를 첨가한 것과 비교한 실시예 5P의 PEKK를 첨가한 PEKK(실시예 9P) T/I = 61/39의 배합물을 설명하는 실시예

실시예 →	CE22	CE23	CE24	CE25	E26	E27	E28
성분							
PEKK(실시예 9P)	100.0	99.0	98.0	97.0	95.0	90.0	85.0
KT-880UFP	---	1.0	2.0	3.0	---	---	---
PEKK(실시예 5P)	---	---	---	---	5.0	10.0	15.0
T _g (℃)	162.8	161.2	163.7	159.6	162.1	161.6	162.1
T _m (℃)	309.8	309.5	309.9	308.9	311.7	315.3	319.2
T _c (℃)	234.5	214.8	214.0	213.2	242.3	249.5	255.3
ΔH _f (J/g)	33.2	30.9	29.9	30.0	36.5	37.5	39.9
제2 가열에서 냉 결정화?	아니오 (합격)	예 (불합격)	예 (불합격)	예 (불합격)	아니오 (합격)	아니오 (합격)	아니오 (합격)
식 1 기준 만족?	아니오 (불합격)	아니오 (불합격)	아니오 (불합격)	아니오 (불합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)
T _m ≤ 330℃?	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)

표 7

[0289] 본 발명에 따른 PEKK(실시예 6P) T/I = 58/42 및 PEKK(실시예 5P)의 배합물에 대한 질화붕소의 첨가를 설명하는 실시예

실시예 →	CE29	CE30	CE31	E32	E33	E34	E35
성분							

PEKK(실시예 6P)	100.0	99.4	98.8	95.0	90.0	93.8	88.8
질화붕소	---	0.6	1.2	---	---	1.2	1.2
PEKK(실시예 5P)	---	---	---	5.0	10.0	5.0	10.0
T _g (°C)	159.5	160.7	160.6	161.2	160.4	160.5	160.9
T _m (°C)	294.4	297.3	294.5	298.7	308.0	302.1	311.1
T _c (°C)	222.6	220.1	222.1	230.2	237.7	241.1	249.2
ΔH _f (J/g)	27.4	25.7	25.8	29.3	30.3	28.6	29.3
제2 가열에서 냉 결정화?	예 (불합격)	예 (불합격)	예 (불합격)	아니오 (합격)	아니오 (합격)	아니오 (합격)	아니오 (합격)
식 1 기준 만족?	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)
T _m ≤ 330°C?	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)

표 8

[0290] 본 발명에 따른 질화붕소를 포함하거나 포함하지 않는, PEKK(실시예 5P)에 의한 PEKK(실시예 7P) T/I = 58/42의 변형을 설명하는 실시예

실시예 →	E36	CE37	CE38	CE39	E40	E41	E42
성분							
PEKK(실시예 7P)	100.0	99.4	98.8	98.2	95.0	90.0	88.8
질화붕소	---	0.6	1.2	1.8	---	---	1.2
PEKK(실시예 5P)	---	---	---	---	5.0	10.0	10.0
T _g (°C)	159.3	159.3	159.0	158.7	159.6	159.0	158.3
T _m (°C)	295.8	296.0	296.0	295.3	300.8	307.7	313.2
T _c (°C)	211.7	220.2	222.8	224.6	232.8	247.1	253.6
ΔH _f (J/g)	27.8	27.0	29.0	31.8	33.6	31.5	32.6
제2 가열에서 냉 결정화?	예 (불합격)	예 (불합격)	예 (불합격)	예 (불합격)	아니오 (합격)	아니오 (합격)	아니오 (합격)
식 1 기준 만족?	아니오 (불합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)
T _m ≤ 330°C?	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)

표 9

본 발명에 따른 PEKK(실시예 7P) T₁ = 58/42 및 PEKK(실시예 5P)의 배합율을 설명하는 실시예

실시예 →	CE43	E44	E45	E46	E47	E48	E49	E50
성분								
PEKK(실시예7P)	100.0	95.0	90.0	87.0	84.0	81.0	78.0	93.9
질화붕소	---							1.2
PEKK(실시예5P)	---	5.0	10.0	13.0	16.0	19.0	22.0	4.9
실시예7P/실시예5P	100/0	95/5	90/10	87/13	84/16	81/19	78/22	95/5
비율 (wt/wt)								
T _g (°C)	157.8	159.9	159.7	159.4	159.8	158.6	159.8	159.5
T _m (°C)	296	300.5	310.9	306.2	322.0	314.8	324.5	299.7
T _c (°C)	209	228	246.3	236.8	262.3	250.4	264	234.5
ΔH _f (J/g)	22.9	32	31	33.4	36.2	35.3	37.9	31.6
제2 가열에서 냉 결정화?	예 (불합격)	아니오 (합격)						
식 1 기준 만족?	아니오 (불합격)	예 (합격)						
T _m ≤ 330 °C?	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)	예 (합격)

실시예 →	E51	E52	E53	E54	E55	E56	E57	CE58
성분								
PEKK(실시예7P)	88.9	86.3	86.1	86.0	83.0	80.0	77.1	---
질화붕소	1.2	0.8	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2	---
PEKK(실시예5P)	9.9	12.9	12.9	12.8	15.8	18.8	21.7	100.0
실시예7P/실시예5P	90/10	87/13	87/13	87/13	84/16	81/19	78/22	0/100
비율 (wt/wt)								
T _g (°C)	159.1	158.7	159.2	159.2	158.8	159.4	159.1	160.6
T _m (°C)	302.1	315.8	317.3	313.6	314.5	319.9	309.1	344.9
T _c (°C)	243.5	254.7	256.3	253	254	263.3	253.9	298.8
ΔH _f (J/g)	31.5	33.3	31.8	32.9	33	38.9	33.8	50
제2 가열에서 냉 결정화?	아니오 (합격)							
식 1 기준 만족?	예 (합격)							
T _m ≤ 330 °C?	예 (합격)	아니오 (불합격)						

[0291]

도면

도면1

