

청구항 1.

방향족 에스터 말단기를 갖는 폴리(아릴렌 에테르), 및 충격 조절제, 알케닐 방향족 중합체, 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지, 강화 충전제, 난연제 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 균에서 선택된 성분을 포함하는 폴리(아릴렌 에테르) 조성물.

청구항 2.

방향족 에스터 말단기를 갖는 폴리(아릴렌 에테르), 및 충격 조절제, 알케닐 방향족 중합체, 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지, 강화 충전제, 난연제 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 균에서 선택된 성분을 포함하는 혼합물을 블렌딩하는 것을 포함하는, 폴리(아릴렌 에테르) 조성물의 제조 방법.

청구항 3.

폴리(아릴렌 에테르)를, 살리실산 에스터, 안트라닐산 에스터 및 그의 유도체로 이루어진 균에서 선택된 하나 이상의 캡핑제 및 충격 조절제, 알케닐 방향족 중합체, 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지, 강화 충전제, 난연제 및 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 균에서 선택된 성분과 용융 블렌딩하는 것을 포함하는, 폴리(아릴렌 에테르) 조성물의 제조 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

캡핑제가 폴리(아릴렌 에테르)의 하류에 첨가되는 방법.

청구항 5.

제 2 항에 있어서,

혼합물이 캡핑제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

충격 조절제가 적어도 부분적으로 수소화된 조성물.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

충격 조절제가 불포화 블록 공중합체이고, 조성물이 산화방지제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

성분이 알케닐 방향족 중합체와 수소화 충격 조절제의 혼합물인 조성물.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

강화 충전제가 유리 섬유인 조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

성분이 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지이고, 조성물이 산화방지제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 11.

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

충격 조절제가 적어도 부분적으로 수소화된 방법.

청구항 12.

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

충격 조절제가 불포화 블록 공중합체이고, 조성물이 산화방지제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 13.

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

성분이 알케닐 방향족 중합체와 수소화 충격 조절제의 혼합물인 방법.

청구항 14.

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

강화 충전제가 유리 섬유인 방법.

청구항 15.

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

성분이 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지이고, 조성물이 산화방지제를 추가로 포함하는 방법.

명세서

기술분야

본 개시내용은 폴리(아릴렌 에테르) 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 개시내용은 증가된 열-산화 안정성을 갖는 폴리(아릴렌 에테르) 조성물에 관한 것이다.

배경기술

폴리(아릴렌 에테르)는 공지되어 있으며, 광범위한 온도 범위에 걸쳐 화학적, 물리적 및 전기적 성질들의 특징적인 조합을 특징으로 하는, 널리 사용되는 중합체 부류이다. 폴리(아릴렌 에테르)를 포함하여 많은 중합체가 일정 환경에서 시간 경과에 따라 일부 성질의 감소를 나타낼 수 있으며, 유용한 중합체 수명을 연장시키기 위한 요구가 증가하고 있다.

발명의 요약

앞에서 언급한 요구는 방향족 에스터 말단기를 갖는 폴리(아릴렌 에테르), 및 충격 조절제, 알케닐 방향족 중합체, 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지, 강화 충전제, 난연제 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 성분을 포함하는 폴리(아릴렌 에테르) 조성물에 의해 충족된다.

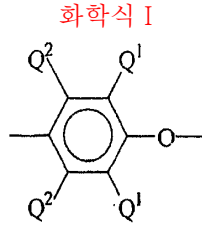
또 다른 태양으로, 폴리(아릴렌 에테르) 조성물을 제조하는 방법은 방향족 에스터 말단기를 갖는 폴리(아릴렌 에테르), 및 충격 조절제, 알케닐 방향족 중합체, 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지, 강화 충전제, 난연제 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 성분을 블렌딩하는 것을 포함한다.

또 다른 태양에서, 폴리(아릴렌 에테르) 조성물을 제조하는 방법은 폴리(아릴렌 에테르)를, 살리실산 에스터, 안트라닐산 에스터 및 그의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 캡핑제, 및 충격 조절제, 알케닐 방향족 중합체, 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지, 강화 충전제, 난연제 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 성분과 용융 블렌딩하는 것을 포함한다.

발명의 상세한 설명

탁월한 열-산화 안정성을 갖는 폴리(아릴렌 에테르) 조성물은 방향족 에스터 말단기를 갖는 폴리(아릴렌 에테르), 및 충격 조절제, 알케닐 방향족 중합체, 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지, 강화 충전제, 난연제 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 성분을 포함한다. 폴리(아릴렌 에테르) 조성물은 하이드록실 말단기를 갖는 폴리(아릴렌 에테르)를 포함하는 폴리(아릴렌 에테르) 조성물이 비해 개선된 열-산화 안정성을 가지므로, 승온에서 더 긴 유용한 수명을 갖는다. 이론에 매이지 않고, 폴리(아릴렌 에테르)의 열-산화 안정성은 중합체 말단기와 관련되는 것으로 생각된다. 하이드록실기로 종료되는 폴리(아릴렌 에테르) 쇠는 연장된 시간동안(약 60,000 시간) 약 100 °C보다 높은 온도에 노출될 때 산화되기에 충분히 반응성이다. 따라서, 하이드록실 말단기를 갖는 폴리(아릴렌 에테르)는 215 °C의 유리 전이 온도(Tg)에도 불구하고 100 °C의 상대 열 지수(RTI)(언더라이터스 래버러토리즈(Underwriters Laboratories)에서 평가)를 갖는다. 또한, 저분자량 폴리(아릴렌 에테르)는 보다 많은 하이드록실 말단기의 존재로 인해 고분자량 폴리(아릴렌 에테르)보다 불량한 열-산화 안정성을 갖는다. 대조적으로, 방향족 에스터와 같은 덜 반응성인 잔기로 캡핑된 폴리(아릴렌 에테르)는 말단기가 덜 반응성이고 산화에 더 내성이므로 하이드록실 말단 폴리(아릴렌 에테르)보다 더 우수한 열-산화 안정성을 갖는다.

폴리(아릴렌 에테르)란 용어에는 폴리페닐렌 에테르(PPE) 및 폴리(아릴렌 에테르) 공중합체; 그래프트 공중합체; 폴리(아릴렌 에테르) 에테르 이오노머; 및 알케닐 방향족 화합물, 비닐 방향족 화합물 및 폴리(아릴렌 에테르) 등의 블록 공중합체; 및 이들 중 하나 이상을 포함하는 혼합물 등이 포함된다. 폴리(아릴렌 에테르)는 자체로 다수의 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함하는 공지된 중합체이다:



상기 식에서,

각각의 구조 단위에 대해, Q¹은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 1급 또는 2급 저급 알킬(예를 들면, 7개 이하의 탄소원자를 함유하는 알킬), 페닐, 할로알킬, 아미노알킬, 하이드로카본옥시, 2개 이상의 탄소원자가 할로젠과 산소원자를 분리하고 있는 할로하이드로카본옥시 등이고;

Q²는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 1급 또는 2급 저급 알킬, 페닐, 할로알킬, 하이드로카본옥시, 2개 이상의 탄소원자가 할로젠과 산소원자를 분리하고 있는 할로하이드로카본옥시 등이다. 바람직하게, 각각의 Q¹은 알킬 또는 페닐, 특히 C₁₋₄ 알킬이고, 각각의 Q²는 수소이다.

단독중합체 및 공중합체 폴리(아릴렌 에테르)가 모두 포함된다. 바람직한 단독중합체는 2,6-다이메틸페닐렌 에테르 단위를 함유하는 중합체이다. 적합한 공중합체로는, 예를 들면, 상기 단위를 2,3,6-트라이메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위와 함께 함유하는 랜덤 공중합체, 또는 2,6-다이메틸페놀과 2,3,6-트라이페닐페놀과의 공중합으로부터 유도된 공중합체가 포함된다. 비닐 단량체 또는 폴리스타이렌과 같은 중합체를 그래프트시켜 제조된 잔기를 함유하는 폴리(아릴렌 에테르), 및 저분자량 폴리카보네이트, 퀴논, 헥테로사이클 및 포말과 같은 커플링제가 알려진 방식으로 두 폴리(아릴렌 에테르) 쇠의 하이드록시기와 반응하여 보다 고분자량 중합체를 생성하는 커플링된 폴리(아릴렌 에테르)도 또한 포함된다. 폴리(아릴렌 에테르)는 또한 상기 언급한 것 중 하나 이상을 포함하는 혼합물을 포함한다.

폴리(아릴렌 에테르)는 전형적으로 2,6-자일레놀 또는 2,3,6-트라이메틸페놀과 같은 하나 이상의 모노하이드록시방향족 화합물의 산화성 커플링에 의해 제조된다. 일반적으로 상기 커플링에는 촉매 시스템이 사용되며, 이들은 전형적으로, 통상적으로 다양한 다른 물질과 함께, 구리, 망간 또는 코발트 화합물과 같은 하나 이상의 중금속 화합물을 함유한다.

한 태양에서, 모노하이드록시방향족 화합물은 약 99 중량%보다 높고, 바람직하게는 약 99.67 중량%보다 높고, 보다 바람직하게는 약 99.83 중량%보다 높은 순도를 갖는 2,6-다이메틸페놀이다. 또한, 2,6-다이메틸페놀은 바람직하게는 약 0.004 중량% 미만의 페놀, 보다 바람직하게는 약 0.003 중량% 미만의 페놀을 포함한다. 2,6-다이메틸페놀은 약 0.12 중량% 미만의 크레졸, 바람직하게는 약 0.087 중량% 미만의 크레졸을 포함하는 것이 바람직하다. 크레졸에는, 예를 들면, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 및 이들 크레졸 중 하나 이상을 포함하는 혼합물이 포함된다. 2,6-다이메틸페놀은 약 0.107 중량% 미만, 바람직하게는 약 0.084 중량% 미만의 다른 모노, 다이 및/또는 트라이알킬페놀을 포함할 수 있다. 다른 모노, 다이 및/또는 트라이알킬페놀로는, 예를 들면, 2,3,6-트라이메틸페놀, 2,6-에틸메틸페놀, 2-에틸페놀, 2,4,6-트라이메틸페놀, 및 상기 다른 모노-, 다이- 및/또는 트라이알킬페놀 중 하나 이상을 포함하는 혼합물이 포함될 수 있다. 마지막으로, 2,6-다이메틸페놀은 바람직하게는 2,6-다이메틸페놀 이외에 약 0.072 중량% 미만의 또 다른 다이메틸페놀, 보다 바람직하게는 약 0.055 중량% 미만의 또다른 다이메틸페놀을 포함한다. 다른 다이메틸페놀은 2,4-다이메틸페놀, 2,3-다이메틸페놀, 2,5-다이메틸페놀, 3,5-다이메틸페놀, 3,4-다이메틸페놀 또는 이들 다이메틸페놀 중 하나 이상을 포함하는 혼합물일 수 있다. 2,6-다이메틸페놀 단량체에서 페놀, 크레졸, 다른 다이메틸페놀 및 모노-, 다이- 및/또는 트라이알킬페놀의 양을 최소화하면 바람직하지 않은 분지 또는 쇠 정지 반응을 감소시키고 생성된 폴리(아릴렌 에테르)의 물리적 성질의 본래 성질을 유지하는데 용이할 것으로 생각된다.

폴리(아릴렌 에테르)는 용액으로 또는 용융물 상태로 캡핑될 수 있다. 용액 캡핑 방법은 미국 특허 제 3,375,228 호 및 제 4,048,143 호에 기술되어 있으며, 일반적으로 폴리(아릴렌 에테르)를 용매에 용해시키고 용해된 폴리(아릴렌 에테르)를 캡핑제와 반응시켜 캡핑된 폴리(아릴렌 에테르)를 생성하고 용매를 제거하는 것을 포함한다. 그러나, 용액 방법은 중합체 주쇄 재배열로 인해 추가의 하이드록실 말단기의 생성을 야기할 수 있다.

용융 캡핑 방법은 미국 특허 제 4,760,118 호에 기술되어 있다. 폴리(아릴렌 에테르)는 용융물 상태로 방향족 에스터 또는 방향족 에스터의 혼합물과 반응시킨다. 상기 반응은 폴리(아릴렌 에테르) 말단 하이드록실기를 방향족 에스터로 전환시킨

다. 방향족 에스터는 본원에서 치환 및 비치환 방향족 에스터를 포함하는 것으로 정의되며, 이때 치환된 방향족 에스터 상의 치환체는 캡핑 반응에 영향을 미치지 않으며 열-산화적으로 안정하다. 바람직한 캡핑제로는 살리실산, 안트라닐산, 및 단량체 또는 중합체 형태의 에스터와 같은 그의 유도체가 포함된다. 본원에서 사용된 바와 같이, "살리실산의 에스터"란 용어는 카복시기, 하이드록시기 또는 두 기 모두가 에스터화된 화합물을 포함한다.

대부분의 경우, 폴리(아릴렌 에테르) 상의 모든 하이드록실 말단기가 캡핑되는 것이 바람직하다. 그러나, 하이드록실 말단기의 일부가 캡핑되지 않고 남아 있는 폴리(아릴렌 에테르)를 사용하는 것이 가능하다. 캡핑되지 않은 하이드록실 말단기의 양은 말단기의 총 몰수를 기준으로 약 20 몰% 이하, 바람직하게는 약 10 몰% 이하, 보다 바람직하게는 약 2 몰% 이하이다.

폴리(아릴렌 에테르)는 일반적으로, 겔 투과 크로마토그래피로 측정할 때 약 2,500 내지 40,000 원자 질량 단위(amu)의 수평균 분자량 및 약 20,000 내지 80,000 amu의 중량평균 분자량을 갖는다. 폴리(아릴렌 에테르)는 25 °C에서 클로로폼 중에서 측정할 때 약 0.10 내지 약 0.60 dl/g, 바람직하게는 약 0.29 내지 약 0.48 dl/g의 고유 점도를 가질 수 있다. 높은 고유 점도의 폴리(아릴렌 에테르)와 낮은 고유 점도의 폴리(아릴렌 에테르)를 함께 사용하는 것도 또한 가능하다. 두 고유 점도를 이용하는 경우, 정확한 비를 측정하는 것은 사용된 폴리(아릴렌 에테르)의 정확한 고유 점도 및 목적하는 궁극적인 물리적 성질에 따라 다소 달라질 것이다.

조성물은 폴리(아릴렌 에테르)를 약 5 내지 약 95 중량%의 양으로 포함할 수 있다. 상기 범위내에서, 조성물은 약 10 중량% 이상, 바람직하게는 약 15 중량% 이상의 폴리(아릴렌 에테르)를 포함할 수 있다. 또한, 상기 범위내에서 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 90 중량% 이하, 바람직하게는 약 85 중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 80 중량% 이하의 폴리(아릴렌 에테르)를 포함할 수 있다.

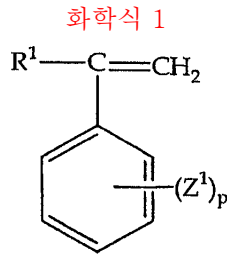
충격 조절제는 블록 공중합체, 예를 들면, 전형적으로 스타이렌 블록인 1 또는 2개의 알케닐 방향족 블록 A 및 전형적으로 아이소프렌 또는 뷰타다이엔 블록인 고무 블록 B를 갖는 A-B 이중블록 공중합체 및 A-B-A 삼중블록 공중합체를 포함한다. 뷰타다이엔 블록은 부분적으로 수소화되는 것이 바람직하다. 상기 이중블록과 삼중블록 공중합체의 혼합물이 특히 유용할 수 있다.

적합한 A-B 및 A-B-A 공중합체로는 폴리스타이렌-폴리뷰타다이엔, 폴리스타이렌-폴리(에틸렌-프로필렌), 폴리스타이렌-폴리아이소프렌, 폴리(α -메틸스타이렌)-폴리뷰타다이엔, 폴리스타이렌-폴리뷰타다이엔-폴리스타이렌(SBS), 폴리스타이렌-폴리(에틸렌-프로필렌)-폴리스타이렌(SEBS), 폴리스타이렌-폴리아이소프렌-폴리스타이렌 및 폴리(α -메틸스타이렌)-폴리뷰타다이엔-폴리(α -메틸스타이렌), 및 그의 선택적으로 수소화된 변형체 등이 포함되나, 이로 한정되지는 않는다. 상기 블록 공중합체들의 혼합물도 또한 유용하다. 상기 A-B 및 A-B-A 블록 공중합체는 솔프렌(SOLPRENE)이란 상표명하에 필립스 펠트럴림(Phillips Petroleum)에서, 크라톤(KRATON)이란 상표명하에 셸 케미칼 캄파니(Shell Chemical Co.)에서, 벡터(VECTOR)란 상표명하에 텍스코(Dexco)에서 및 셉톤(SEPTON)이란 상표명하에 쿠라레이(Kuraray)를 포함하여 많은 공급원에서 상업적으로 시판한다.

SBS와 같은 완전 불포화 공중합체를 사용하는 경우, 실질적인 양의 불포화 결합의 산화를 방지하기 위해 충분한 양의 산화방지제를 사용하는 것이 바람직하다. 또는, SEBS와 같은 부분 또는 완전 수소화 충격 조절제를 사용할 수 있다. 본원에서 EPDM 공중합체로 지칭된, 에틸렌 및 C₃-C₁₀ 모노올레핀 및 비-공액 다이엔의 공중합체도 또한 적합하다. EPDM 공중합체에 적합한 C₃-C₁₀ 모노올레핀의 예로는 프로필렌, 1-뷰텐, 2-뷰텐, 1-펜텐, 2-펜텐, 1-헥센, 2-헥센 및 3-헥센이 포함된다. 적합한 다이엔으로는 1,4-헥사다이엔 및 모노사이클릭 및 폴리사이클릭 다이엔이 포함된다. 에틸렌 대 다른 C₃-C₁₀ 모노올레핀 단량체의 몰비는 95:5 내지 5:95의 범위일 수 있고, 다이엔 단위는 0.1 내지 10 몰%의 양으로 존재한다. EPDM 공중합체는 미국 특허 제 5,258,455 호에 개시된 바와 같이 폴리(아릴렌 에테르) 상에 그래프트하기 위한 아실기 또는 친전자성기에 의해 작용화될 수 있다.

충격 조절제의 유용한 양은 약 20 중량% 이하이며, 약 4 내지 약 15 중량%가 바람직하고 약 8 내지 약 12 중량%가 특히 바람직한데, 이때 중량%는 조성물의 전체 중량을 기준으로 한다.

본원에 사용된 바와 같은 알케닐 방향족 중합체는 하기 화학식 1을 갖는 알케닐 방향족 단량체의 단독중합체이다:



상기 식에서,

R¹은 수소, 저급 알킬 또는 할로겐이고; Z¹은 비닐, 할로겐 또는 저급 알킬이고; p는 0 내지 5이다. 바람직한 알케닐 방향족 단량체로는 스타이렌, 클로로스타이렌 및 비닐톨루엔이 포함된다. 알케닐 방향족 단량체의 특히 바람직한 단독중합체는 스타이렌으로부터 유도된 단독중합체(즉, 호모폴리스타이렌)이다. 호모폴리스타이렌은 바람직하게는 그 중량의 99% 이상, 보다 바람직하게는 그 중량의 100%의 스타이렌을 포함한다.

매우 바람직한 호모폴리스타이렌으로는 어택틱(atactic) 및 신디오택틱(syndiotactic) 호모폴리스타이렌이 포함된다. 적합한 어택틱 호모폴리스타이렌은, 예를 들면, 쉘브론(Chevron)에서 EB3300, 및 BASF에서 P1800으로 상업적으로 시판중이다. 적합한 신디오택틱 호모폴리스타이렌은 다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Co.) 및 이데미쓰 고산 캄파니 리미티드(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)에서 상업적으로 시판중이다.

조성물은 알케닐 방향족 중합체를, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 1 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 약 70 중량%의 양으로 포함할 수 있다.

고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지는 전술한 하나 이상의 알케닐 방향족 단량체로부터 유도된 중합체를 포함하며, 블렌드 및/또는 그래프트 형태의 고무 개질제를 또한 포함한다. 고무 개질제는 하나 이상의 C₄-C₁₀ 비-방향족 다인 단량체, 예를 들면, 뷰타다이엔 또는 아이소프렌의 중합 생성물일 수 있다. 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지는 약 98 내지 약 70 중량%의 폴리(알케닐 방향족) 수지 및 약 2 내지 약 30 중량%의 고무 개질제, 바람직하게는 약 88 내지 약 94 중량%의 폴리(알케닐 방향족) 수지 및 약 6 내지 약 12 중량%의 고무 개질제를 포함한다.

매우 바람직한 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지로는 약 88 내지 약 94 중량%의 스타이렌 및 약 6 내지 약 12 중량%의 뷰타다이엔을 함유하는 스타이렌-뷰타다이엔 공중합체가 포함된다. 고-충격 폴리스타이렌으로도 알려진 이들 스타이렌-뷰타다이엔 공중합체는, 예를 들면, 제너럴 일렉트릭 캄파니(General Electric Co.)에서 GEH 1897로서 및 쉘브론 케미칼 캄파니에서 BA 5350으로 상업적으로 시판중이다.

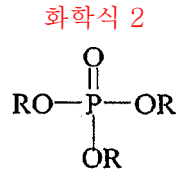
조성물은 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지를, 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 약 70 중량%의 양으로 포함할 수 있다. 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지를 사용하는 경우, 고무 개질제의 산화를 방지하기 위해 또한 충분한 양의 산화방지제를 사용해야 한다.

유리 섬유는 당해 분야에 숙련된 자에게 공지된 임의 유형의 섬유성 유리 조성물로부터 제조될 수 있으며, "E-유리", "A-유리", "C-유리", "D-유리", "R-유리", "S-유리", 및 플루오르-비함유 및/또는 붕소-비함유 E-유리 유도체로서 통상적으로 알려진 섬유성 유리 조성물로부터 제조된 것들이 포함된다. 상기 조성물 및 그로부터 유리 필라멘트를 제조하는 방법은 당해 분야에 숙련된 자들에게 공지되어 있으며, 보다 상세한 설명은 필요하지 않다.

상업적으로 생산된 유리 섬유는 일반적으로 약 4.0 내지 약 35.0 μm의 공칭 필라멘트 직경을 가지며, 대부분의 통상적으로 생산된 E-유리 섬유는 약 9.0 내지 약 30.0 μm의 공칭 필라멘트 직경을 갖는다. 유리 섬유는 사이징되거나 사이징되지 않을 수 있다. 사이징된 유리 섬유는 통상적으로 적어도 그 표면의 일부상에 중합체 열가소성 매트릭스 물질과의 상용성을 위해 선택된 사이징 조성물로 코팅된다. 사이징 조성물은 섬유 스트랜드 상의 매트릭스 물질의 웨트-아웃(wet-out) 및 웨트-스루(wet-through)를 촉진하고, 복합체에 바람직한 물리적 성질을 달성하는 것을 돕는다. 섬유 길이에 특별한 제한은 없지만, 바람직한 섬유는 길이가 약 6 mm 미만이다.

조성물은 유리 섬유를 약 1 내지 약 60 중량%의 양으로 포함할 수 있다. 상기 범위내에서, 조성물은 약 5 중량% 이상, 바람직하게는 약 10 중량% 이상의 유리 섬유를 포함할 수 있다. 또한, 상기 범위내에서 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 50 중량% 이하, 바람직하게는 약 40 중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 30 중량% 이하의 유리 섬유를 포함할 수 있다.

난연제로는 유기 포스페이트; 수산화마그네슘과 함께 붕산 아연; 아민 작용화된 실리콘 유체와 함께 인산 붕소, 및 약 300 내지 약 650 °C의 용점을 갖는 저융점 유리가 포함된다. 유기 포스페이트는 바람직하게는 하기 화학식 2의 방향족 포스페이트 화합물이다:

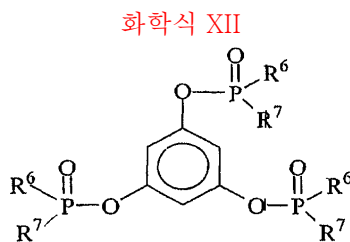
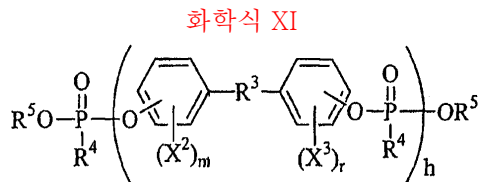
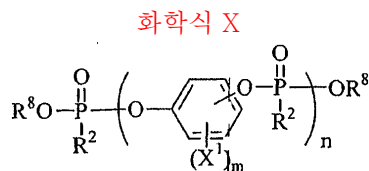


상기 식에서,

R은 같거나 다르고, 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알킬 치환된 아릴, 할로젠 치환된 아릴, 아릴 치환된 알킬, 할로젠, 또는 이들 중 임의의 혼합물이나, 단 R의 적어도 하나는 아릴이다.

예로는 페닐 비스도데실 포스페이트, 페닐비스네오펜틸 포스페이트, 페닐-비스(3,5,5'-트라이-메틸-헥실 포스페이트), 에틸다이페닐 포스페이트, 2-에틸-헥실다이(p-톨릴) 포스페이트, 비스-(2-에틸헥실) p-톨릴포스페이트, 트라이톨릴 포스페이트, 비스-(2-에틸헥실) 페닐 포스페이트, 트라이-(노닐페닐) 포스페이트, 다이(도데실) p-톨릴 포스페이트, 트라이크레실 포스페이트, 트라이페닐 포스페이트, 다이부틸페닐 포스페이트, 2-클로로에틸다이페닐 포스페이트, p-톨릴 비스(2,5,5'-트라이메틸헥실) 포스페이트, 2-에틸헥실다이페닐 포스페이트 등이 포함된다. 바람직한 포스페이트는 각각의 R이 아릴인 것들이다. 비치환되거나 치환될 수 있는 트라이페닐 포스페이트, 예를 들면, 아이소프로필화 트라이페닐 포스페이트가 특히 바람직하다.

또는, 유기 포스페이트는 그 혼합물을 포함하여, 하기 화학식 X, XI 또는 XII를 갖는 이작용성 또는 다작용성 화합물 또는 중합체일 수 있다:



상기 식에서,

R^8, R^3 및 R^5 는 독립적으로 탄화수소이고;

R^2, R^4, R^6 및 R^7 은 독립적으로 탄화수소 또는 하이드로카본옥시이고;

X^1, X^2 및 X^3 는 할로젠이고;

m 및 r 은 0 또는 1 내지 4의 정수이고;

n 및 h 는 1 내지 30이다.

예로는 레조르시놀, 하이드로퀴논 및 비스페놀-A 각각의 비스 다이페닐 포스페이트, 또는 그의 중합체 증가물이 포함된다.

또 다른 개선점은 악셀로드(Axelrod)의 미국 특허 제 4,254,775 호에 기술된 바와 같이 폴리페닐렌 에테르 수지에 대한 난연제로서 특정 사이클릭 포스페이트, 예를 들면, 다이페닐 펜타에리트리톨 다이포스페이트의 사용이다.

본 발명에 난연성 첨가제로서 인-질소 결합을 함유하는 화합물, 예를 들면, 포스포나이트릴 클로라이드, 인 에스터 아마이드, 인산 아마이드, 포스포산 아마이드, 포스핀산 아마이드, 트리스(아지리디닐) 포스핀 옥사이드 또는 테트라키스(하이드록시메틸) 포스포늄 클로라이드도 또한 적합하다. 이들 난연성 첨가제는 상업적으로 시판한다.

바람직한 포스페이트 난연제로는, 예를 들면, 레조르시놀 테트라페닐 다이포스페이트와 같은 레조르시놀을 기재로 하는 것, 및 예를 들면, 비스-페놀 A 테트라페닐 다이포스페이트와 같은 비스-페놀을 기재로 하는 것이 포함된다. 치환된 페닐기를 함유하는 포스페이트도 또한 바람직하다. 특히 바람직한 태양에서, 유기포스페이트는 뷰틸화 트라이페닐 포스페이트 에스터, 레조르시놀 테트라페닐 다이포스페이트, 비스-페놀 A 테트라페닐 다이포스페이트, 및 이들 중 하나 이상의 함유하는 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

조성물은 약 2 내지 약 40 중량%의 양으로 난연제를 포함할 수 있다. 상기 범위내에서, 조성물은 약 5 중량% 이상, 바람직하게는 약 8 중량% 이상의 난연제를 포함할 수 있다. 또한 상기 범위내에서, 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 30 중량% 미만, 바람직하게는 약 20 중량% 이하의 난연제를 포함할 수 있다.

조성물은 또한 산화방지제, 적하 지연제, 염료, 안료, 착색제, 안정화제, 소립자 광물, 예를 들면, 점토, 운모 및 활석, 대전 방지제, 가스제, 윤활제 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 첨가제를 효과량 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 당해 분야에 공지되어 있으며, 그의 효과적인 수준 및 혼입 방법도 마찬가지이다. 첨가제의 효과량은 광범위하게 달라지지만, 이들은 통상적으로 전체 조성물의 중량을 기준으로 약 50 중량% 이상의 양으로 존재한다. 특히 바람직한 첨가제로는 입체장애 페놀, 티오 화합물 및 다양한 지방산으로부터 유도된 아마이드가 포함된다. 상기 첨가제의 바람직한 양은 일반적으로, 조성물의 총 중량을 기준으로 약 2 중량% 이하의 총 혼합 중량에 이른다.

조성물의 성분들은 균질한 블렌드를 생성하기 위한 조건하에서 블렌딩한다. 성분들은 전형적으로, 통상적으로 약 255 °C 이상의 온도에서, 용융물 상태로, 바람직하게는 압출기에서 블렌딩된다. 조성물은 방향족 에스터로 캡핑된 폴리(아릴렌 에테르)를 사용하여 제조될 수 있거나, 또는 폴리(아릴렌 에테르)는 조성물을 생성하는 동안 캡핑될 수 있다. 이미 캡핑된 폴리(아릴렌 에테르)를 다른 성분(들)과 블렌딩하는 경우, 캡핑된 폴리(아릴렌 에테르) 및 다른 성분(들)은 균질한 블렌드를 생성하기 위한 조건하에서, 전형적으로는 압출기 또는 다른 고전단 혼합 장치에서 블렌딩된다. 일부 태양에서, 특히 조성물을 성형시켜 제품을 제조하는 경우, 캡핑제는 캡핑된 폴리(아릴렌 에테르)와 함께 고전단 혼합 장치에 첨가한다. 조성물을 생성하는 동안 폴리(아릴렌 에테르)를 캡핑하는 경우, 폴리(아릴렌 에테르), 캡핑제 및 다른 성분(들)을, 전형적으로 압출기 또는 다른 고전단 혼합 장치에서, 캡핑제를 폴리(아릴렌 에테르)와 반응시기에 충분한 시간동안 용융물 상태로 블렌딩한다. 일부 태양에서, 폴리(아릴렌 에테르)를 고전단 혼합 장치에 가한 후에(하류) 캡핑제를 첨가하는 것이 바람직하다. 일부 태양에서는, 특히 조성물을 성형하여 제품을 제조하는 경우, 과량의 캡핑제를 첨가한다.

본 발명은 하기의 비-제한 실시예로 더 예시된다.

실시예

하기의 실시예에는 표 1에 열거된 물질을 사용하여 제조하였다.

[표 1]

성분	설명/상표명/공급처
PPO I	25 ℃에서 클로로폼중에서 측정하여 0.46 dl/g의 고유점도를 갖는 폴리(아릴렌 에테르)
PPO II	25 ℃에서 클로로폼중에서 측정하여 0.33 dl/g의 고유점도를 갖는 폴리(아릴렌 에테르)
폴리살리실레이트	
SEBS	크라톤 폴리머스(Kraton Polymers)에서 상표명 크라톤 G 1651로 시판되는 스타이렌-(에틸렌-뷰틸렌)-스타이렌
XPS	스타이렌 단독중합체
이르가녹스 1010	산화방지제
HIPS	고무-개질된 폴리스타이렌
유리	오웬스 코닝(Owens Corning)의 유리섬유
LLDPE	선형 저밀도 폴리에틸렌
RDP	레조르시놀 다이포스페이트

실시예 1 내지 16

성분들을 표 2에 나타난 양으로 2축 압출기에서 블렌딩하였다. 양은 총 수지 100 부당 중량부로 나타낸다. 생성된 조성물은 ASTM 인장 시편으로 성형하고 ASTM D638에 따라 파단점 인장강도에 대해 시험하였다. 각각의 조성물은 비숙성 시편(실온에서 유지한 것) 및 표 2에 나타난 온도에서 500 시간동안 숙성한 시편에 대해 시험하였다. 결과(MPs)는 표 2에 나타내었다.

[표 2]

	1*	2	3	4*	5	6	7*	8*	9*	10	11*	12	13	14*	15	16
PPO I	100	100	100	-	-	-	50	50	50	50	80	80	80	67	67	67
PPO II	-	-	-	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HIPS	-	-	-	-	-	-	50	50	-	-	-	-	-	23	-	-
XPS	-	-	-	-	-	-	-	-	42.5	42.5	-	-	-	-	19.5	19.5
SEBS	-	-	-	-	-	-	-	-	7.5	7.5	-	-	-	-	3.5	3.5
폴리살리실레이트	-	4	6	-	4	6	-	2.5	-	2.5	-	2	4	-	-	3
이르가녹스 1010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LLDPE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1
유리	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20	20	-	-	-
RDP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9	9	9
파단점 인장강도	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비숙성	84	84	82	79	80	81	52	50	55	56	120	115	110	64	70	77
120 ℃	82	92	89	40	72	75	44	38	53	60	102	102	106	68	73	82
140 ℃	72	84	86	35	63	70	35	29	48	56	89	95	105	62	71	79
175 ℃	65	86	84	-	-	-	-	-	-	-	60	73	92	53	65	75
190 ℃	32	70	81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* 비교 실시예

비교 실시예 대비-비교 실시예의 비숙성 및 열 숙성된 항복 강도를 비교하여 알 수 있듯이, 방향족 에스터 말단기를 갖는 폴리(아릴렌 에테르)를 사용하는 경우, 실시예 8과 같이 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지를 함유하는 조성물을 제외하고, 열 숙성후의 항복 강도가 상당히 개선된다. 방향족 에스터 말단기를 갖는 폴리(아릴렌 에테르) 및 고무-개질된 폴리(알케닐 방향족) 수지를 함유하는 조성물은 열 숙성과 함께 항복 강도를 유지하기 위해 산화방지제를 필요로 한다.

바람직한 태양을 나타내고 설명하였지만, 본 발명의 진의 및 범위로 부터 벗어나지 않고 다양한 수정 및 대체가 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 제한하는 것이 아니라 예시로서 설명한 것임을 주지해야 한다. 본원에 인용된 모든 미국 특허는 본원에 참고로 인용된다.