

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0118060
(43) 공개일자 2020년10월14일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08L 71/12</i> (2006.01) <i>C08G 65/40</i> (2006.01) <i>C08L 83/04</i> (2006.01) <i>C08L 83/10</i> (2006.01) <i>C08L 83/12</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 <i>C08L 71/12</i> (2013.01) <i>C08G 65/4012</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7023612 (22) 출원일자(국제) 2019년02월05일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2020년08월14일 (86) 국제출원번호 PCT/FR2019/050257 (87) 국제공개번호 WO 2019/150060 국제공개일자 2019년08월08일 (30) 우선권주장 1850951 2018년02월05일 프랑스(FR)</p>	<p>(71) 출원인 아르끄마 프랑스 프랑스 에프-92700 폴롱브 튀 데스티엔느 도르브 420</p> <p>(72) 발명자 폴 클레망 프랑스 27470 세르퀴니 비피 19 루트 뒤 릴산 세르다토 (아르끄마) 부시 펠리프 프랑스 92705 폴롱브 세텍스튀 데스티엔느 도르브 42 아르끄마 프랑스 브를 브누아 프랑스 27470 세르퀴니 비피 19 루트 뒤 릴산 세르다토 (아르끄마)</p> <p>(74) 대리인 유미특허법인</p>
--	---

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **내충격성, 파단 연신율 및 유연성이 개선된 폴리아릴에테르케톤 블렌드****(57) 요약**

본 발명은 특히 (i) 폴리(아릴 에테르 케톤); (ii) 폴리실록산; 및 (iii) 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머를 포함하는 폴리머 블렌드에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이의 제조 방법; 컴포넌트, 특히 오일 산업, 배선 분야, 항공 산업, 자동차 산업, 전자제품, 전자공학 분야, 컴포지트, 적층 가공 및 의료 장치에서 컴포넌트 제조 용도; 및 상기한 블렌드로부터 적어도 일부 제조된 컴포넌트에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08L 83/04 (2013.01)

C08L 83/10 (2013.01)

C08L 83/12 (2013.01)

C08G 2650/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (i) 폴리(아릴 에테르 케톤);
 - (ii) 폴리실록산; 및
 - (iii) 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머
- 를 포함하는, 폴리머 블렌드 (polymer blend).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리(아릴 에테르 케톤)이 380°C 및 1 Hz에서 측정시 >100 Pa.s, 바람직하게는 >200 Pa.s, 가장 바람직하게는 >300 Pa.s의 점도를 가지는, 폴리머 블렌드.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리(아릴 에테르 케톤)이 폴리(에테르 케톤) (PEK), 폴리(에테르 에테르 케톤) (PEEK), 폴리(에테르 에테르 케톤 케톤) (PEEKK), 폴리(에테르 케톤 케톤) (PEKK), 폴리(에테르 케톤 에테르 케톤 케톤) (PEKEKK), 폴리(에테르 에테르 케톤 에테르 케톤) (PEEKEK), 폴리(에테르 에테르 에테르 케톤) (PEEEK) 및 폴리(에테르 다이페닐 에테르 케톤) (PEDEK), 이들의 블렌드 및 이들의 코폴리머 또는 다른 폴리(아릴 에테르 케톤) 계열에 속하는 성분과의 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리머 블렌드.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리(아릴 에테르 케톤)을 50 중량% 내지 98 중량%, 바람직하게는 60 중량% 내지 96 중량%, 더 바람직하게 70 중량% 내지 95 중량%로 포함하는, 폴리머 블렌드.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리(아릴 에테르 케톤)이 폴리(에테르 케톤 케톤) (PEKK), 폴리(에테르 에테르 케톤) (PEEK) 또는 이들의 블렌드인, 폴리머 블렌드.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

PEKK가 테레프탈릭 유닛과 이소프탈릭 유닛의 총합에 대해 테레프탈릭 유닛을 50 중량% 내지 90 중량%로 포함하는, 폴리머 블렌드.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리실록산이 380°C 및 1 Hz에서 측정시 >100 Pa.s, 바람직하게는 >200 Pa.s, 가장 바람직하게는 >300 Pa.s의 점도를 가지는, 폴리머 블렌드.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리실록산을 1 중량% 내지 49 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게 2.5 중량% 내지 25 중량%로 포함하는, 폴리머 블렌드.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머가 380℃ 및 1 Hz에서 측정시 >100 Pa.s, 바람직하게는 >200 Pa.s, 가장 바람직하게는 >300 Pa.s의 점도를 가지는, 폴리머 블렌드.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머를 1 중량% 내지 49 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게 2.5 중량% 내지 30 중량%로 포함하는, 폴리머 블렌드.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머가 폴리(에테르이미드), 폴리(아릴 에테르 케톤), 폴리(아릴 에테르 설펜), 폴리(페닐렌 설파이드), 폴리(아릴아미드이미드), 폴리(페닐렌), 폴리(벤즈이미다졸) 또는 폴리카보네이트로부터 선택되는 블록을 더 포함하는, 폴리머 블렌드.

청구항 12

a. 폴리(아릴 에테르 케톤), 폴리실록산 및 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머를 폴리(아릴 에테르 케톤)이 용융되는 조건 하에 접촉 배치하는 단계; 및

b. 블렌드를 냉각시켜, 블렌드를 수득하는 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 폴리머 블렌드의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

단계 a는 이축 압출기 (twin-screw extruder) 또는 코-니더 (co-kneader)에서 수행되는, 방법.

청구항 14

부품 제조, 특히 성형 (molding)에 의한, 특히 사출성형 또는 압축 성형에 의한, FFF (fused filament fabrication) 적층 가공, 필름 또는 시트의 압출, 캘린더링 압출 (calendering extrusion), 관 또는 파이프의 압출, 외피 압출 (sheath extrusion), 스피닝 (spinning), 회전 성형, 열 성형 (thermoforming), 코팅, 레이저-소결 적층 가공 (laser-sintering additive manufacturing), 분말 코팅에 의한 부품 제조 또는 컴포지트 (composite)의 제조에 있어, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 폴리머 블렌드의 용도.

청구항 15

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 폴리머 블렌드로부터 적어도 일부 제조된 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내충격성, 과단 연신율 및 유연성이 개선된 폴리(아릴 에테르 케톤)계 폴리머에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 블렌드의 제조 방법, 및 특히 석유, 케이블, 항공, 자동차, 전자제품, 전기공학, 컴포지트, 적층 가공 (additive manufacturing) 및 의료 장치 분야에서 부품 제조를 위한 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리(아릴 에테르 케톤) (PAEK)은 우수한 기계적 특성과 탁월한 내화성 및 내화학성과 관련한 높은 용점으로 인해 극한의 환경에서 사용하기 적합한, 고-성능의 열가소성 폴리머이다. 따라서, PAEK는 통상적인 열가소성 물질을 구현하는 기법을 통해 변환가능하고 보다 가벼운 이점을 가지므로, 금속과 경쟁할 수 있다.
- [0003] 이러한 유익한 특성에도 불구하고, 때로는 특수 사양을 충족하기 위해, 폴리(아릴 에테르 케톤)의 제형화가 필요하다. 즉, 특히 균열 확산을 더 잘 견디는 부품을 제조하기 위해 더 높은 내충격성이 요구될 수 있다. 아울러, 보다 우수한 유연성은, 예를 들어, 엔진과 같은 한정된 공간에서 보다 용이한 조립 또는 작은 반경의 맨드릴에서의 와인딩을 가능하게 하는, 휨 잡제성이 우수한 부품의 새로운 이용 및 제조 방법을 도모할 수 있다.
- [0004] 예를 들어, US 2009/0292073 A1을 통해, 폴리옥테닐렌과 같은 폴리올레핀을 첨가하여 폴리(아릴 에테르 케톤)의 내충격성을 개선할 수 있는 것으로 알려져 있다.
- [0005] 또한, 특허 출원 US 2005/0004326 A1은 폴리실록산을 첨가하여 제형화함으로써 폴리(에테르 케톤)의 파단 연신율 및 내충격성을 개선하는 것을 제안하였다. 폴리실록산의 상용성을 개선하기 위해, 이는 바람직하게는 매우 높은 분자량을 가진다. 그러나, 이러한 블렌드에서 폴리실록산 분산물이 항상 만족스러운 것은 아니다. 또한, 이들 블렌드는 컴파운딩 단계에서부터 시작해 제조시뿐 아니라 성형 과정 중에도 문제가 될 수 있다.
- [0006] 아울러, 특허 US 8 013 251 B2에는 폴리이미드 및 폴리실록산 블록을 함유한 코폴리머를 첨가하여, 폴리(아릴 에테르 케톤)의 연성을 증가시킬 수 있는 것으로 교시되어 있다. 그러나, 실시예에는, 특정 코폴리머만 컴파운딩 가능하고, 연성을 개선하는데 적어도 50 중량%의 함량이 필요한 것으로, 기술되어 있다. 현재, 이러한 함량의 코폴리머는 폴리(아릴 에테르 케톤) 매트릭스의 특성, 특히 내열성 및 치수 안정성에 영향을 미친다.
- [0007] 특허 출원 US 2017/0242372 A1에는 폴리실록산으로 변형된 폴리(에테르이미드), 폴리에테르이미드, 폴리(에테르 에테르 케톤) 및 전도성 물질을 포함하는 블렌드로부터 제조되는 컨베이어 벨트가 기술되어 있다.
- [0008] 그러나, 제안된 블렌드들의 조합은 여전히 일부 엄격한 용도의 사양을 충족시키진 못한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) US 2009/0292073 A1
- (특허문헌 0002) US 2005/0004326 A1
- (특허문헌 0003) US 8 013 251 B2
- (특허문헌 0004) US 2017/0242372 A1

발명의 내용

- [0010] 본 발명의 과제는 종래의 블렌드와 비교해 개선된 내충격성, 파단 연신율 및 유연성을 가진 폴리(아릴 에테르 케톤)에 기반한 블렌드를 제안하는 것이다.
- [0011] 구체적으로, 본 발명은, 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머 및 폴리실록산을 포함하는 3원성 (ternary) 폴리(아릴 에테르 케톤)이 이들 성분들 중 단 2종만 함유한 비교 블렌드와 비교해 우수한 내충격성 및 개선된 유연성을 가진다는, 발견 사실을 토대로 한다.
- [0012] 현재의 결과에 비추어, 유익한 기계적 특성은 폴리실록산의 보다 나은 분산성을 보장하는 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머의 존재와 특히 관련있는 것으로 추정된다. 구체적으로, 미세구조 연구에서, 본 발명에 따른 블렌드가 폴리실록산만 함유한 폴리(아릴 에테르 케톤)의 블렌드와 비교해, 더 미세한 분산물인 것으로, 드러났다. 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머는 계면활성제로서 작용함으로써 폴리(아릴 에테르 케톤) 매트릭스에서의 폴리실록산의 분산을 촉진하는 것으로, 추정된다.
- [0013] 이를 토대로, 본 발명에 따른 폴리(아릴 에테르 케톤)의 3원성 블렌드가 개선된 내충격성, 파단 연신율 및 유연성을 가진다는 것을 검증할 수 있었다. 이러한 블렌드는 따라서 엄격한 사양을 충족시키고, 부품의 새로운 이용 및 구현 방법을 제공하며, 소정의 변형, 즉 피로에 요구되는 응력을 감소시켜, 부품의 사용 기간을 늘릴 수 있다.

다.

- [0014] 이에, 제1 측면에서, 본 발명의 내용은 하기를 포함하는 폴리머 블렌드이다:
- [0015] (i) 폴리(아릴 에테르 케톤);
- [0016] (ii) 폴리실록산; 및
- [0017] (iii) 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머.
- [0018] 바람직한 구현예에서, 블렌드내 폴리(아릴 에테르 케톤)은, 380°C 및 1 Hz에서 측정시 >100 Pa.s, 바람직하게는 >200 Pa.s, 가장 바람직하게는 >300 Pa.s의 점도를 가진다.
- [0019] 바람직하게는, 폴리(아릴 에테르 케톤)은 폴리(에테르 케톤) (PEK), 폴리(에테르 에테르 케톤) (PEEK), 폴리(에테르 에테르 케톤 케톤) (PEEKK), 폴리(에테르 케톤 케톤) (PEKK), 폴리(에테르 케톤 에테르 케톤 케톤) (PEKEKK), 폴리(에테르 에테르 케톤 에테르 케톤) (PEEKEK), 폴리(에테르 에테르 에테르 케톤) (PEEEK) 및 폴리(에테르 다이페닐 에테르 케톤) (PEDEK), 이들의 블렌드 및 이들의 코폴리머 또는 다른 폴리(아릴 에테르 케톤) 계열에 속하는 성분과의 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0020] 유익하게는, 본 발명에 따른 폴리머 블렌드는 폴리(아릴 에테르 케톤)을 50 중량% 내지 98 중량%, 바람직하게는 60 중량% 내지 96 중량%, 더 바람직하게 70 중량% 내지 95 중량%로 포함한다.
- [0021] 바람직하게는, 폴리(아릴 에테르 케톤)은 폴리(에테르 케톤 케톤) (PEKK), 폴리(에테르 에테르 케톤) (PEEK) 또는 이들의 블렌드이다.
- [0022] PEKK는 특히 테레프탈릭 유닛과 이소프탈릭 유닛의 총합에 대해 테레프탈릭 유닛을 50 내지 90 중량%로 가질 수 있다.
- [0023] 폴리실록산은 380°C 및 1 Hz에서 측정시 >100 Pa.s, 바람직하게는 >200 Pa.s, 가장 바람직하게는 >300 Pa.s의 점도를 가질 수 있다.
- [0024] 바람직하게는, 본 발명에 따른 폴리머 블렌드는 폴리실록산을 1 중량% 내지 49 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게 2.5 중량% 내지 25 중량%로 포함한다.
- [0025] 바람직하게는, 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머는 380°C 및 1 Hz에서 측정시 >100 Pa.s, 바람직하게는 >200 Pa.s, 가장 바람직하게는 >300 Pa.s의 점도를 가진다.
- [0026] 유익하게는, 본 발명에 따른 폴리머 블렌드는 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머를 1 중량% 내지 49 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게 2.5 중량% 내지 30 중량%로 포함한다.
- [0027] 바람직하게는, 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머는 폴리(에테르이미드), 폴리(아릴 에테르 케톤), 폴리(아릴 에테르 설펜), 폴리(페닐렌 설파이드), 폴리(아릴아미드이미드), 폴리(페닐렌), 폴리(벤즈이미다졸) 또는 폴리카보네이트로부터 선택되는 블록을 또한 포함한다.
- [0028] 제2 측면에서, 본 발명은 아래 단계를 포함하는 본 발명에 따른 폴리머 블렌드의 제조 방법에 관한 것이다:
- [0029] (a) 폴리(아릴 에테르 케톤), 폴리실록산 및 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머를 폴리(아릴 에테르 케톤)의 용융 조건 하에 접촉 배치하는 단계; 및
- [0030] (b) 블렌드를 냉각시켜, 블렌드를 수득하는 단계.
- [0031] 바람직하게는, 단계 (a)는 이축 압출기 또는 코-니더 (co-kneader)에서 수행된다.
- [0032] 제3 측면에서, 본 발명은, 성형에 의한, 특히 사출성형 또는 압축 성형에 의한, FFF (fused filament fabrication) 적층 가공, 필름 또는 시트의 압출, 캘린더링 압출 (calendering extrusion), 관 또는 파이프 압출, 외피 압출 (sheath extrusion), 스피닝, 회전 성형, 열 성형 (thermoforming), 코팅, 레이저-소결 적층 가공, 분말 코팅에 의한 부품 제조 또는 컴포지트의 제조에 있어, 본 발명에 따른 폴리머 블렌드의 용도에 관한 것이다.
- [0033] 마지막으로, 제4 측면에서, 본 발명은 본 발명에 따른 폴리머 블렌드로부터 적어도 일부 제조된 부품에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 본 발명은 하기 설명 및 도면을 참조하여 더 잘 이해될 것이다:
 도 1. 실시예 3의 블렌드를 주사 전자 현미경 (SEM)에 의해 관찰한 x400 배율도.
 도 2. 실시예 4의 블렌드를 주사 전자 현미경 (SEM)에 의해 관찰한 x400 배율도.
 도 3. 비교예 2의 블렌드를 주사 전자 현미경 (SEM)에 의해 관찰한 x400 배율도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 용어의 정의
- [0036] 용어 "폴리머 블렌드"는 거시적으로 균질한 폴리머 조성물을 지칭하는 것으로 이해된다. 이 용어는 또한 μm 크기로 분산된 상호 비-혼화성 상들로 구성된 조성물을 포괄한다.
- [0037] 용어 "코폴리머"는 코모노머로서 지칭되는 화학적으로 서로 다른 2 이상의 타입의 모노머들의 공중합으로부터 유래되는 폴리머를 지칭하는 것으로 이해된다. 코폴리머는 2 이상의 반복 유닛으로 형성된다. 또한, 이는 3 이상의 반복 유닛들로부터 형성될 수도 있다.
- [0038] 보다 구체적으로, 용어 "폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머"는, 2 이상의 서로 다른 호모폴리머 블록들이 공유 결합되고 블록 중 하나가 실록산 반복 유닛으로 구성된, 상기한 의미의 코폴리머를 지칭하는 것으로 이해된다. 블록의 길이는 가변적일 수 있다. 바람직하게는, 블록은 반복 유닛 1-1000개, 바람직하게는 1-100개, 특히 1-50개로 각각 구성된다. 2종의 호모폴리머 블록의 연결에는 때때로 정션 블록 (junction block)으로 알려진 중간 비-반복 유닛이 필요할 수도 있다.
- [0039] 용어 "분산물"은 수개의 상들을 특히 포함하는 불균질 조성물을 지칭하는 것으로 이해된다. 본 발명에 따른 블렌드에서, 폴리(아릴 에테르 케톤)은 일반적으로 연속 상과 기타 성분, 하나 이상의 분산 상을 형성한다.
- [0040] 용어 "점도"는 변동 점도계 (oscillatory rheometer)를 이용해 플레이트/플레이트 지오메트리에서 불활성 분위기 (N_2) 하 380°C 및 1 Hz에서 측정하였을 때의 점도를 지칭하는 것으로 이해된다.
- [0041] 용어 "결정화도"는 Nano-inXider® 장치에서 하기 조건 하에 광각 X선 산란 측정으로 측정된 결정화도를 지칭하는 것으로 이해된다:
- [0042] - 파장: 구리의 메인 $\text{K}\alpha 1$ 라인 (1.54 Å).
- [0043] - 제너레이터 전력: 50 kV - 0.6 mA.
- [0044] - 관찰 모드: 트랜스미션
- [0045] - 카운팅 타임: 10분
- [0046] 이에, 회절 각도에 따라 산란 세기 스펙트럼을 획득한다. 스펙트럼은, 비정질 할로와 더불어, 스펙트럼에서 피크들이 가시적인 경우, 결정질의 존재를 식별가능하게 한다. 스펙트럼에서, 결정질 피크들의 면적 (A로 표시됨)과 비정질 할로의 면적 (AH로 표시됨)을 측정하는 것이 가능하다. PAEK에서 결정질 PAEK의 (중량) 비율은 $(A)/(A + AH)$ 비로 추정한다.
- [0047] 용어 "용점"은 표준 NF EN ISO 11 357-3에 따라 가열 속도 20°C/min로 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 측정하였을 때, 일정 부분 이상 결정질 폴리머가 점성의 액체 상태로 전이되는 온도를 지칭하는 것으로 이해된다.
- [0048] 용어 "유리 전이 온도"는 표준 NF EN ISO 11 357-2에 따라 가열 속도 20°C/min로 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 측정하였을 때, 일정 부분 이상 비정질 폴리머가 고무 상태 (rubbery state)에서 유리 상태로 전이되는 온도를 지칭하는 것으로 이해된다.
- [0049] 폴리(아릴 에테르 케톤)
- [0050] 본 발명에서, 블렌드는 하나 이상의 폴리(아릴 에테르 케톤) (PAEK)을 포함한다.
- [0051] 폴리(아릴 에테르 케톤) (PAEK)은 하기 식을 가진 유닛을 가진다:

[0052] (- Ar - X -) 및 (- Ar₁ - Y -)

[0053] 식에서,

[0054] - Ar 및 Ar₁은 각각 2가 방향족 라디칼이고;

[0055] - Ar 및 Ar₁은, 바람직하게는, 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 4,4'-바이페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,5-나프틸렌 및 2,6-나프틸렌으로부터 선택되되, 이들은 선택적으로 치환되며;

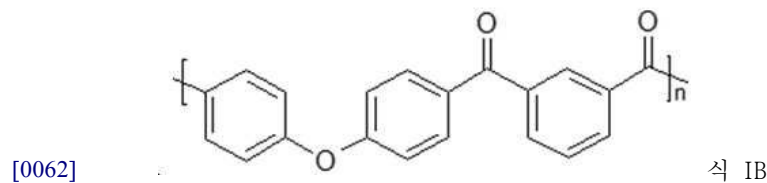
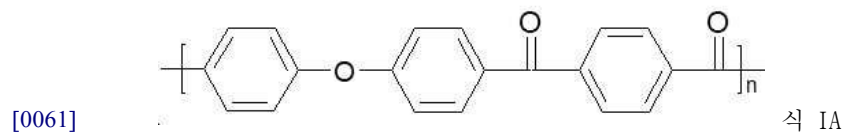
[0056] - X는 전자-구인성 기 (electron-withdrawing group)로서, 이는 바람직하게는 카르보닐 기 및 설포닐 기로부터 선택될 수 있으며;

[0057] - Y는 산소 원자, 황 원자 및 -CH₂- 및 이소프로필리덴과 같은 알킬렌 기로부터 선택되는 기이다.

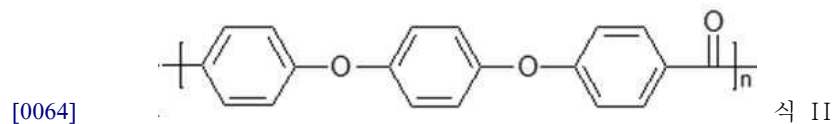
[0058] X 및 Y 유닛에서, X 기들 중 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 70%, 더 바람직하게는 적어도 80%가 카르보닐 기이고, Y 기들 중 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 70%, 더 바람직하게는 적어도 80%가 산소 원자이다. 바람직한 구현예에서, X 기는 100%가 카르보닐 기이고, Y 기는 100%가 산소 원자이다.

[0059] 더 바람직하게는, 폴리(아릴 에테르 케톤) (PAEK)은 하기로부터 선택될 수 있다:

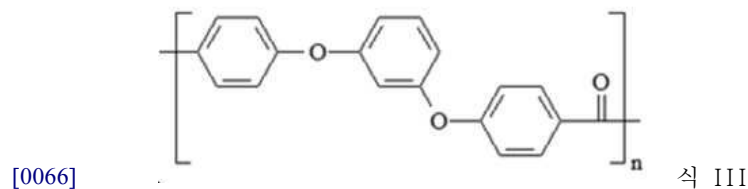
[0060] - 식 IA 유닛, 식 IB 유닛 및 이들의 블렌드를 포함하는, PEKK로도 지칭되는, 폴리(에테르 케톤 케톤):



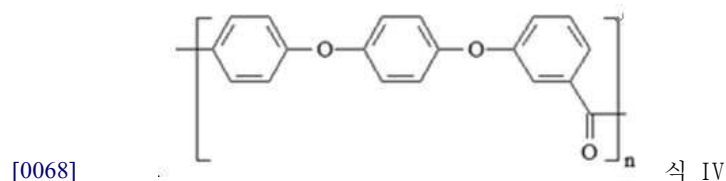
[0063] - 식 II의 유닛을 포함하는, PEEK로도 지칭되는, 폴리(에테르 에테르 케톤):



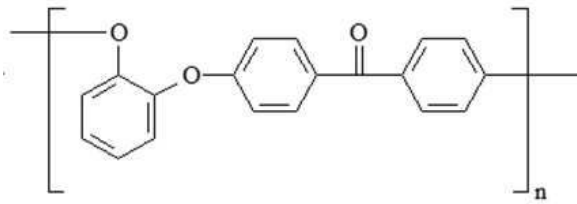
[0065] 연결은 전부 파라일 수 있다 (식 II). 동일한 방식으로, 이들 구조체에 에테르 및 케톤 위치에서, 아래 식 III 및 IV의 2가지 예에 따라, 메타 연결이 일부 또는 전부 도입될 수 있거나:



[0067] 또는 기타:

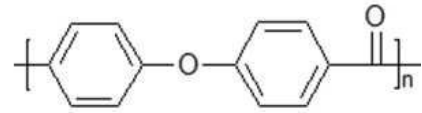


[0069] 또는 식 V에 따라 오르토 연결이 일부 또는 전부 도입될 수 있음:



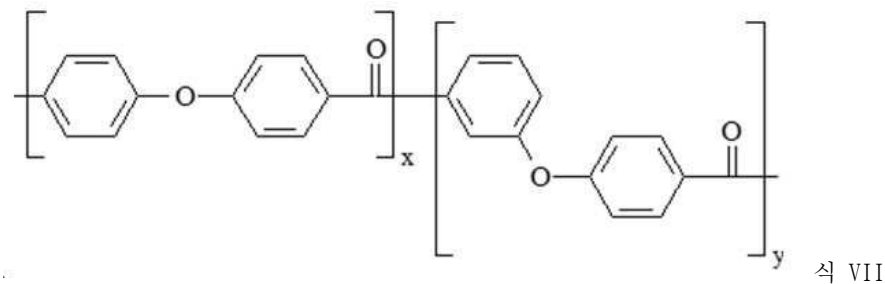
[0070] 식 V

[0071] - 식 VI의 유닛을 포함하는, PEK로도 언급되는, 폴리(에테르 케톤):



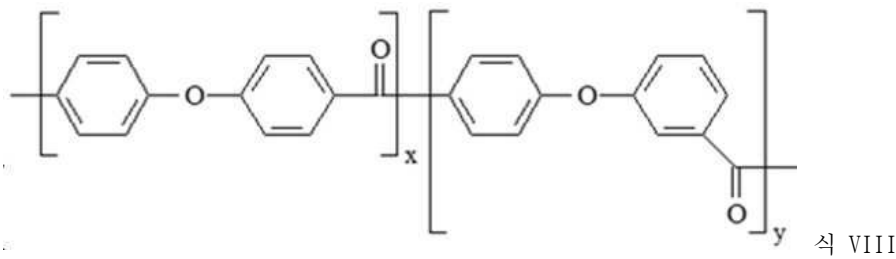
[0072] 식 VI

[0073] 마찬가지로, 연결은 전부 파라일 수 있지만, 또한 메타 연결이 일부 또는 전부 도입할 수 있음 (식 VII 및 VIII):



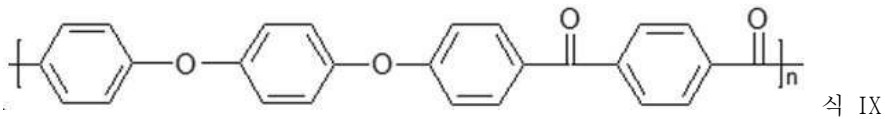
[0074] 식 VII

[0075] 또는



[0076] 식 VIII

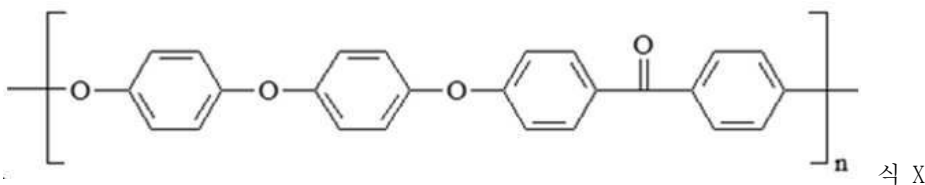
[0077] - 식 IX의 유닛을 포함하는, PEEKK로도 지칭되는, 폴리(에테르 에테르 케톤 케톤):



[0078] 식 IX

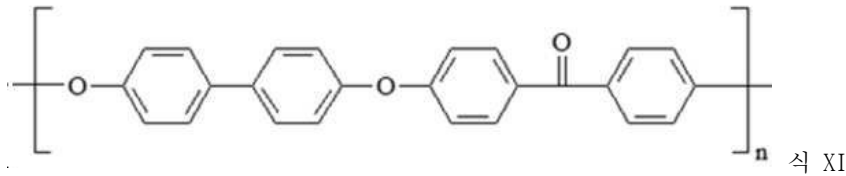
[0079] 동일한 방식으로, 메타 연결이 이들 구조체에 에테르 및 케톤 위치에서 도입될 수 있음.

[0080] - 식 X의 유닛을 포함하는, PEEEK로도 지칭되는, 폴리(에테르 에테르 에테르 케톤):



[0081] 식 X

[0082] 동일한 방식으로, 메타 연결을 이들 구조체에 에테르 및 케톤 위치에서 도입하고, 또한 식 XI에 따라 바이페닐 또는 다이페닐 연결을 도입하는 것도 가능함 (이후 D 타입의 유닛으로 언급됨; 식 XI은 따라서 명칭 PEDEK에 해당함):



- [0083]
- [0084] 카르보닐 기 및 산소 원자의 다른 정렬도 가능하다.
- [0085] 상기한 모든 식들에서, 존재하는 경우, 인덱스 n은 임의 값, 특히 1-100, 바람직하게는 1-50, 가장 바람직하게는 1-10일 수 있다. 바람직하게는, 인덱스 n은 1이다. 상기한 모든 식들에서, 인덱스 x 및 y는, 존재하는 경우, 각각 독립적으로 임의 값, 특히 1-100, 바람직하게는 1-50, 가장 바람직하게는 1-10일 수 있다. 바람직하게는, 인덱스 x 및 y는 1이다.
- [0086] 바람직하게는, 본 발명에 사용되는 PAEK는 폴리(에테르 케톤) (PEK), 폴리(에테르 에테르 케톤) (PEEK), 폴리(에테르 에테르 케톤 케톤) (PEEKK), 폴리(에테르 케톤 케톤) (PEKK), 폴리(에테르 케톤 에테르 케톤 케톤) (PEKEKK), 폴리(에테르 에테르 케톤 에테르 케톤) (PEEKEK), 폴리(에테르 에테르 에테르 케톤) (PEEEK) 및 폴리(에테르 다이페닐 에테르 케톤) (PEDEK), 이들의 블렌드 및 이들의 코폴리머 또는 PAEK 계열의 다른 성분과의 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된다. PEEK 및 PEKK 및 또한 이들의 블렌드가 특히 바람직하다.
- [0087] 유익하게는, 용융된 형태에서 PAEK의 분자량 변동은 하나 이상의 첨가제, 예를 들어 포스페이트의 첨가에 의해 제한될 수 있다.
- [0088] 바람직하게는, 본 발명에 따른 블렌드에서 폴리(아릴 에테르 케톤) (PAEK)은 하나 이상의 폴리(에테르 케톤 케톤) (PEKK)을 50% 이상으로, 바람직하게는 60% 이상으로, 특히 70% 이상으로, 더 바람직하게는 80% 이상으로, 특히 90% 이상으로 포함한다. 나머지 10 중량% 내지 50 중량%는 PAEK 계열에 속하는 기타 폴리머로 구성될 수 있다.
- [0089] 유익하게는, PEKK는, 테레프탈릭 유닛과 이소프탈릭 유닛의 총합에 대해, 테레프탈릭 유닛을 40 내지 100 중량%로, 바람직하게는 50 내지 90 중량%로, 가장 바람직하게는 60 내지 80 중량%로 포함한다.
- [0090] 더 바람직하게는, 폴리(아릴 에테르 케톤)은 PEKK 또는 PEEK로 필수적으로 구성된다.
- [0091] 본 발명에 따른 블렌드에서 폴리(아릴 에테르 케톤)은 비정질 또는 반-결정질 (semicrystalline)일 수 있다. 폴리(아릴 에테르 케톤)의 결정화도는 특히 폴리머의 구조에 따라 결정되지만, 이의 열 이력 (thermal history)의 함수일 수도 있다.
- [0092] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 블렌드에서 폴리(아릴 에테르 케톤)은 비정질이다. 다른 바람직한 구현예에서, 이는 반-결정질이다. 후자의 경우, 본 발명에 따른 블렌드에서 폴리(아릴 에테르 케톤)은, 유익하게는, 최대 60%, 바람직하게는 10% 내지 50%, 더 바람직하게 15% 내지 40%, 특히 바람직하게 20% 내지 30%의 결정화도를 가진다.
- [0093] 본 발명에 따른 블렌드는, 바람직하게는, 380°C 및 1 Hz에서 측정시 >100 Pa.s, 바람직하게는 >200 Pa.s, 가장 바람직하게는 >300 Pa.s의 점도를 가진 폴리(아릴 에테르 케톤)을 함유한다.
- [0094] 폴리(아릴 에테르 케톤)의 용점은 바람직하게는 >280°C, 가장 바람직하게는 >300°C이다. 폴리(아릴 에테르 케톤)의 유리 전이 온도는 바람직하게는 100-250°C, 바람직하게는 120-200°C, 가장 바람직하게는 140-180°C이다.
- [0095] 이러한 폴리(아릴 에테르 케톤)은 상업적으로 구입가능하며, 예를 들어, Arkema 사의 상품명 Kepstan®으로 판매되는 PEKK, 그리고 Solvay 사의 상품명 KetaSpire®, Evonik 사의 상품명 VestaKeep® 및 Victrex 사의 상품명 Victrex®의 PEEK가 있다.
- [0096] 본 발명에 따른 블렌드는, 바람직하게는, 폴리(아릴 에테르 케톤)을 50-98 중량%, 바람직하게는 60-96 중량%, 더 바람직하게는 70-95 중량%로 포함한다.
- [0097] **폴리실록산**
- [0098] 본 발명에 따른 블렌드는, 폴리(아릴 에테르 케톤) 외에도, 폴리실록산을 포함한다. 폴리실록산은 C₁-C₁₂, 바람직하게는 C₁-C₆, 가장 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 기, 및/또는 페닐 기로 1회 또는 2회 치환될 수 있다. 바람직하게

는, 알킬 기는 메틸 기이다. 폴리실록산의 알킬 기 또는 페닐 기는 에폭시, 알콕시, 특히 메톡시, 아민, 케톤, 티오에테르, 할로겐, 니트릴, 니트로, 설펜, 포스포릴, 이미노 또는 티오에스테르와 같은 하나 이상의 관능기로 치환될 수 있다. 이들 관능기는 폴리실록산 체인의 말단에 위치할 수도 있다. 이러한 관능화된 폴리실록산은 블렌딩 중에 이를 반응시키기 위해 사용할 수 있다 (반응성 실록산).

- [0099] 그러나, 바람직하게는, 폴리실록산은 임의의 관능기를 포함하지 않는다. 또한, 폴리실록산의 알킬 기 또는 페닐 기는 하나 이상의 카보사이클릭, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 알케닐, 이환식 또는 삼환식 기들로 치환될 수 있다.
- [0100] 바람직하게는, 블렌드에 존재하는 폴리실록산은 폴리(다이메틸실록산) (PDMS)이다.
- [0101] 바람직하게는, 폴리실록산은 매우 높은 분자량을 가진다. 따라서, 폴리실록산은 유익하게는 100 000 내지 1 000 000, 바람직하게는 250 000 내지 750 000의 수-평균 분자량을 가진다.
- [0102] 유익하게는, 이는 실리콘 페이스트 계열 (silicone paste family)에 속하는 폴리실록산일 수 있다. 이들 실리콘은 예를 들어 Wacker 사에 의해 판매되는 것으로, 폴리(아릴 에테르 케톤)과 같이, 높은 내열성 및 내화성 장점을 가진다.
- [0103] 매트릭스와 적절하게 블렌딩하기 위해, 폴리실록산은 바람직하게는 폴리(아릴 에테르 케톤)보다 낮은 점도를 가진다. 바람직하게는, 폴리실록산의 점도는 폴리(아릴 에테르 케톤)의 점도보다 적어도 30%, 바람직하게는 20%, 더 바람직하게 15%, 가장 바람직하게는 10% 낮다. 380°C 및 1 Hz에서 측정시 >50, 유익하게는 >100 Pa.s, 바람직하게는 >200 Pa.s, 가장 바람직하게는 >300 Pa.s의 점도를 가진 폴리실록산이 특히 바람직하다.
- [0104] 폴리실록산은 본 발명의 블렌드의 제조 및 사용 조건에서 불활성인 것이 바람직하다. 따라서, 폴리실록산은 블렌드의 제조 및 폴리(아릴 에테르 케톤) 매트릭스의 용점을 견디는 것이 유익하다.
- [0105] 폴리실록산을 1 중량% 내지 49 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게 2.5 중량% 내지 25 중량%로 포함하는 블렌드가 특히 바람직하다.
- [0106] 용이한 취급을 위해, 폴리실록산은 실리카, 특히 흙드 실리카 (fumed silica)와 같은 고체 지지체와 조합할 수 있다. 그런 후, 블렌드는 과립 또는 분말 형태로 존재한다. 이러한 폴리실록산 제형은 지지체를 최대 55 중량%, 바람직하게는 최대 40 중량%로 포함한다. 지지체는 또한 블렌드의 매트릭스와 동일한 타입일 수 있는, 임의 타입의 충전제 또는 기타 폴리머 분말일 수 있다. 본 출원에 제시된 폴리실록산 비율 표시는 항상 지지체를 제외한 폴리실록산 함량을 나타낸다.
- [0107] 이러한 폴리실록산은 상업적으로 구입가능하다. 즉, Wacker 사는 상품명 Genioplast® GUM으로 초-고 분자량의 폴리실록산과, 상품명 Genioplast® PELLET S으로 실리카 지지체 상의 동일한 폴리실록산을 판매한다.
- [0108] **폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머**
- [0109] 본 발명에 따른 블렌드는 폴리(아릴 에테르 케톤) 외에도 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머를 포함한다.
- [0110] 폴리실록산 블록은 C₁-C₁₂, 바람직하게는 C₁-C₆, 가장 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 기, 및/또는 페닐 기로 1회 치환 또는 2회 치환될 수 있다. 바람직하게는, 알킬 기는 메틸 기이다. 바람직하게는, 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머에 존재하는 폴리실록산 유닛은 폴리(다이메틸실록산) (PDMS) 유닛이다.
- [0111] 폴리실록산 블록의 알킬 또는 페닐 기는 에폭시, 알콕시, 특히 메톡시, 아민, 케톤, 티오에테르, 할로겐, 니트릴, 니트로, 설펜, 포스포릴, 이미노 또는 티오에스테르와 와 같은 하나 이상의 관능기로 치환될 수 있다. 이들 관능기는 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머의 말단에 위치할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 폴리실록산 블록은 임의의 관능기를 포함하지 않는다. 또한, 폴리실록산 블록의 알킬 또는 페닐 기는 하나 이상의 카보사이클릭, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 알케닐, 이환식 또는 삼환식 기로 치환될 수 있다.
- [0112] 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머는 또한 폴리실록산 이외의 다른 블록 유닛을 포함한다. 이는 특히 폴리에테르이미드, 폴리(아릴 에테르 케톤), 폴리(아릴 에테르 설펜), 폴리(페닐렌 설파이드), 폴리(아릴아미드이미드), 폴리(페닐렌), 폴리(벤즈이미다졸) 및/또는 폴리카보네이트 블록일 수 있다. 바람직하게는, 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머는 또한 폴리(에테르이미드) 블록 또는 폴리(아릴 케톤 케톤) 블록을 포함한다.
- [0113] 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머는 본 발명에 따른 블렌드의 매트릭스를 구성하는 폴리(아릴 에테르 케톤) 블록을 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0114] 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머는 바람직하게는 코폴리머의 중량에 대해 실록산을 10 중량 내지 70 중

량%, 유익하게는 15 중량% 내지 60 중량%, 더 바람직하게 20 중량% 내지 50 중량%로 포함한다. 특허 US 8 013 251에 기술된 조성물과는 대조적으로, 실록산 함량이 높은 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머를 사용하면 본 발명에 따른 블렌드는 압출 및 성형시 박리 (delamination)를 유발하지 않는다.

[0115] 바람직하게는, 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머는, 380°C 및 1 Hz에서 측정시 >100 Pa.s, 바람직하게는 >200 Pa.s, 가장 바람직하게는 >300 Pa.s의 점도를 가진다. 일 구현예에서, 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머는 380°C 및 1 Hz에서 측정시 300 내지 500 Pa.s의 점도를 가진다. 다른 구현예에서, 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머는 380°C 및 1 Hz에서 측정시 600 내지 900 Pa.s의 점도를 가진다.

[0116] 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머를 1 중량% 내지 49 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게 2.5 중량% 내지 30 중량%로 포함하는 폴리머 블렌드가 특히 바람직하다.

[0117] 폴리실록산 블록을 함유한 이러한 블록 코폴리머는 상업적으로 구입가능하다. 즉, Sabic 사는 상품명 Siltem®으로 PEI-PDMS 블록을 함유한 코폴리머를 판매한다. 또한, Idemitsu Kosan 사는 상품명 Tarflon® Neo로 폴리 카보네이트-PDMS 코폴리머를 판매한다.

[0118] **기타 성분들**

[0119] 본 발명에 따른 블렌드는 기타 폴리머를 소량으로 또한 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명의 블렌드에서, 전술한 폴리머와는 다른, 부가적인 폴리머의 함량은 바람직하게는 20 중량% 미만, 더 바람직하게는 15 중량% 미만, 가장 바람직하게는 10 중량% 미만이다. 부가적인 폴리머로는 특히 폴리에테르이미드를 들 수 있다.

[0120] 본 발명에 따른 블렌드는, 전술한 바와 같이, 충전제와 같은 통상적인 첨가제를 또한 포함할 수 있다. 고려할 수 있는 충전제들 중에서도, 특히 실리카 및 알루미늄, 핵형성 충전제 (nucleating filler), 예를 들어 미네랄 충전제, 특히 탈크, 카본계 충전제, 특히 카본 나노튜브, 카본 섬유 또는 금속 산화물, 또는 강화 충전제, 예를 들어 유리 섬유 또는 탄소 섬유를 들 수 있다.

[0121] 아울러, 블렌드는 선택적으로 기능성 첨가제를 소량 포함할 수 있다. 언급될 수 있는 이러한 성분의 예로는 정전기방지제, 항산화제, 용융 안정화제, 도전성 물질, 난연제, 착색제 및 알칼리 카보네이트와 같은 또한 반응성 물질을 포함한다.

[0122] 유익하게는, 본 발명에 따른 폴리머 블렌드는 첨가제를 0 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 20 중량%, 더 바람직하게 2 중량% 내지 10 중량%로 포함한다. 바람직하게는, 블렌드는 폴리실록산에 대한 선택적인 지지체 이외의 다른 임의의 첨가제를 포함하지 않는다. 특히, 본 발명에 따른 블렌드는 임의의 도전성 첨가제, 예를 들어 카본 블랙을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0123] **본 발명에 따른 블렌드의 제조 방법**

[0124] 본 발명에 따른 폴리머 블렌드는 선행 기술 분야에서 공지된 임의의 방법을 통해 수득할 수 있다. 특히, 폴리(아릴 에테르 케톤)의 용점 보다 높은 온도에서 성분들을 접촉 배치함으로써 수득할 수 있다. 이를 냉각시킨 후, 적절한 경우 과립화할 수 있다.

[0125] 본 발명에 따른 블렌드를 수득하기 위한 용이한 수단은 성분들을 바람직한 비율로 폴리(아릴 에테르 케톤)의 용점 보다 높은 온도로 가열된 코-니더 또는 압출기, 특히 이축 압출기에 투입하는 것이다. 선택한 블렌딩 수단에 따라, 본 발명에 따른 블렌드는 과립 형태로 수득된다.

[0126] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 블렌드는 이종상 (heterophase) 조성물 형태이다. 특히, 통상적으로 폴리실록산은 폴리(아릴 에테르 케톤)에 난용성 또는 불용성이다. 연속 상에서 노듈 (nodules) 형태의 분산 상이 전자 현미경에 의해 관찰된다. 바람직하게는, 노듈은 20 μm 미만, 유익하게는 10 μm 미만, 가장 바람직하게는 5 μm 미만의 평균 직경을 가진다.

[0127] 바람직하게는, 폴리(아릴 에테르 케톤)은 조성물의 연속 상 (매트릭스라고도 함)을 형성하고, 폴리실록산은 분산 상을 형성한다. 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머는 바람직하게는 기본적으로 분산 상에 존재한다.

[0128] **본 발명에 따른 블렌드의 용도**

[0129] 본 발명에 따른 블렌드는 통상적인 제조 방법들 중 한가지 방법에 의해 부품 제조에 사용될 수 있다.

[0130] 즉, 본 발명에 따른 블렌드는, 예를 들어, 성형에 의한, 특히 사출성형 또는 압축 성형에 의한, 압출에 의한, 캘린더링 압출에 의한, 스피닝, 회전 성형, 열 성형, 코팅, FFF (fused filament fabrication) 적층 가공, 필

름 또는 시트의 압출에 의한, 캘린더링 압출에 의한, 관 또는 파이프 압출, 외피 압출 (sheath extrusion), 스피닝, 회전 성형, 열 성형, 코팅, 레이저-소결 적층 가공 또는 분말 코팅에 의해 형성할 수 있다. 컴포지트 제조를 위한 본 발명에 따른 블렌드의 용도가 특히 바람직하다.

- [0131] 마지막 3가지 형성 방법의 경우, 표준 밀링 공정을 통해 수득한 조성물로부터 유래되는 분말로부터 시작하는 것이 바람직하다. 표준 ISO 9276 - 파트 1-6에 따른 측정시, 부피-중간 직경 (volume-median diameter) (dv50) 10 내지 400 μm 가 특히 바람직하다. 본원에서, Malvern Mastersizer 2000 입자 크기 분석기를 사용하고, 분말에 대한 레이저 회절에 의해 액체 통로 (liquid route)를 통해 수행된다.
- [0132] 예상되는 용도에 따라, 본 발명의 블렌드의 분말에 탄소 섬유 또는 유리 섬유와 같은 하나 이상의 충전제 및/또는 분말상 (pulverulent) 첨가제 및/또는 유동제 (flow agent)를 첨가하는 것이 유익할 수 있다.
- [0133] 진술한 변환 공정을 통해 본 발명에 따른 폴리머 블렌드로부터 분말, 필름 또는 시트, 파이버, 코팅제, 다양한 치수 및 형태의 부품, 및 컴포지트 부품을 수득할 수 있다.
- [0134] 본 발명에 따른 블렌드는 내충격성, 과단 연신율 및 유연성이 개선된 부품을 제조하는데 특히 유익하다. 균열 확산성이 낮기 때문에, 이로부터 내구성 있는 부품이 제조된다.
- [0135] 유연성 및 과단 연신율 강화는 더 높은 변형을 허용하므로, 따라서 새로운 디자인, 특히 마운팅 (mounting) 또는 와인딩 (winding)을 위한 새로운 디자인을 달성할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 블렌드는 석유, 케이블, 항공, 자동차, 전자제품, 전기공학, 컴포지트, 적층 가공 및 의료 장치 분야에서 부품을 제조하는데 특히 유익하다.
- [0136] 석유 분야에서, 특히 육지 또는 연안에서 사용되는 파이프, 특히 컴포지트용 라이너 또는 튜브, 압력 라이너 (pressure liner) 및 엄빌리컬 케이블 (umbilical cable), 다운홀 시스템, 예를 들어 드릴링 샤프트 (drilling shaft) 및 스톡 셰이프 (stock shape)를 들 수 있다. 케이블 분야에서는 절연용 케이블 외피를 특히 들 수 있다. 항공 분야에서는 파이프, 컴포지트 부품, 커넥터 및 지지체를 특히 들 수 있다. 자동차 분야에서는 고온에 노출되는 임의의 엔진 또는 트랜스미션 환경 부품 (transmission environment part), 예를 들어 터보 유입 및 유출 시스템 또는 핫 또는 부식성 액체 (오일 회로, 냉각 회로 및 연료 회로)를 운반하는 파이프를 들 수 있다. 마지막으로, 의료 및 분석 장치 분야에서는 높은 온도 및 압력을 견디는 호스를 들 수 있다.
- [0137] 아울러, 블렌드의 유연성 개선으로, 내화학성을 가진 고온에 노출되는 새로운 부품 디자인을 상상해 볼 수 있다.

[0138] 본 발명은 후술한 실시예에서 보다 상세하게 설명될 것이다.

[0139] [실시예]

[0140] A. PEKK 블렌드 제조

[0141] 이축 압출기 (Haake 2, 직경: 16 mm, 스크류 속도: 340-360 rpm, 유속: 3 kg/h), 폴리(에테르 케톤 케톤) (PEKK) (Kepstan®, 판매사 Arkema France)에서, 폴리(에테르이미드)-폴리(다이메틸실록산) (PEI-PDMS) 코폴리머 (판매사 Sabic, 상품명 Siltem® STM 1500 및 Siltem® STM 1700)와 초고 분자량 폴리다이메틸실록산 (PDMS) (Genioplast® Gum, 판매사 Wacker) 또는 초고 분자량 폴리다이메틸실록산 (PDMS)을 실리카 지지체 (Genioplast® PELLET S, 판매사 Wacker, 조성: PDMS 70 중량%, 실리카 30 중량%) 상에서 컴파운딩하였다. 비교 목적으로, 폴리(에테르 케톤 케톤) 외에도, PEI-PDMS 코폴리머 또는 PDMS만 포함하는 블렌드를 제조하였다. 블렌드의 각 조성물은 아래 표 1에 나타낸다.

[0142] 압출기에서 온도 프로파일은 다음과 같이 테레프탈릭 유닛 : 이소프탈릭 유닛의 비율이 60:40인 Kepstan® 타입 및 테레프탈릭 유닛 : 이소프탈릭 유닛의 비율이 80:20인 Kepstan® 타입의 폴리(에테르 케톤 케톤)의 용점에 맞게 조정하였다:

[0143] Kepstan® 6000 타입의 폴리(에테르 케톤 케톤): 유입시 200°C, 이후 330°C,

[0144] Kepstan® 8000 타입의 폴리(에테르 케톤 케톤): 유입시 220°C, 이후 380°C.

[0145] 수득한 화합물은 과립화한 다음 24시간 동안 120°C에서 진공 건조하였다.

[0146] **표 1**: 제조된 폴리머 블렌드의 조성물

표 1

실시예	PEKK (Kepstan® 6001)		PEKK (Kepstan® 8001)		PEI-PDMS 코폴리머 [중량%]	PDMS [중량%]	실리카 지지체 상의 PDMS [중량%]
	점도 800 Pa·s* [중량%]	점도 1080 Pa·s* [중량%]	점도 800 Pa·s* [중량%]	점도 1650 Pa·s* [중량%]			
1	85.5	-	-	-	7.5 ⁺	7	-
2	-	85.5	-	-	7.5 ⁺	7	-
3	-	-	85.5	-	7.5 ⁺	7	-
4	-	-	-	85.5	7.5 ⁺	7	-
5	-	-	92.75	-	3.75 ⁺	3.5	-
6	-	-	82.5	-	7.5 ⁺	-	10
7	-	-	85.5	-	7.5 [°]	7	-
8	-	-	82.5	-	7.5 [°]	-	10
REF1	100	-	-	-	-	-	-
REF2	-	-	100	-	-	-	-
Comp 1	90	-	-	-	-	10	-
Comp 2	-	-	90	-	-	10	-
Comp 3	-	-	90	-	10 ⁺	-	-
Comp 4	-	-	80	-	20 ⁺	-	-

[0148] * 380°C 및 1 Hz

[0149] ⁺ Siltem® STM 1500

[0150] [°] Siltem® STM 1700

[0151] **B. 내충격성 및 인장 강도 평가**

[0152] 본 발명에 따른 블렌드의 기계적 특성 및 내충격성을 표준 ISO 527-2에 따른 1A 인장 검사 덤벨 및 샤르피 충격 표준 ISO 179에 따른 80x10x4 mm³ 충격 막대를 사용해 시험하였다. 검사 표본은 PEKK 사용 타입에 따라 아래 파라미터를 사용하여 Battenfeld 프레스 상에서 주입에 의해 제조하였다:

[0153] Kepstan® 6000 타입의 폴리(에테르 케톤 케톤): 공급물 330°C; 노즐: 345°C; 몰드 80°C

[0154] Kepstan® 8000 타입의 폴리(에테르 케톤 케톤): 공급물 355°C; 노즐: 380°C; 몰드 230°C

[0155] 타입 A 노치 내충격성 (notched impact resistance)을 표준 ISO 179에 따라 충격 검사 장치 (Zwick 5102)에서 평가하였다. 검사 표본을 먼저 목적에 맞게 특수 제작된 장치 (Automatic Notchvis Plus, 판매사 Ceast)에서 노치 (노치 바닥부 반경이 0.25 ± 0.5 mm인 V자형)를 만든 다음 응력을 완화하기 위해 24시간 동안 정치시켜 두었다 (23°C 및 상대습도 50%). 각 검사는 3개 이상의 검사 표본에 대해 수행하였다. 검사 표본의 파단 타입을 아래 정의에 따라 평가하였다:

[0156] C: 완전 파단. 검사 표본이 2 이상의 조각으로 분할됨.

[0157] H: 힌지 파단 (hinge break). 검사 표본이 불완전하게 파괴되어, 검사 표본이 잔류 강성 (residual rigidity)이 없는 힌지를 형성하는 얇은 말단 층에 의해서만 연결된 2개의 조각으로 분할됨.

[0158] P: 부분 파단. 상기한 힌지 파단 정의에 부합되지 않고 검사 표본이 부분적으로 분할됨.

[0159] 검사 표본의 인장 강도를 하기 조건에서 인장 검사 장치 (Zwick 1445)에서 측정하였다: 온도 23°C, 상대습도 50%. 영 계수 (Young's modulus)는 변형률 0.05% 내지 0.25%으로 기계적 신축계 (extensometer)를 사용해 1 mm/min으로 계산하였으며, 나머지 파단 포인트까지의 인장 검사는 50 mm/min으로 수행하였다. 가소성 영역에서

변형 전 또는 변형 후 검사 표본의 개수를 표시한다. 역치 이전에 파단되는 검사 표본은 취성 (brittle)인 것으로 분류하고, 역치 이후에 파단되는 검사 표본은 연성 (ductile)인 것으로 분류한다. 예를 들어, 검사 표본 1종은 역치를 지나 파단되는, 즉 연성으로 분류되는 분류 "1D/2B"에 해당하고, 검사 표본 2종은 역치 이전에 파단되는, 즉 취성으로 분류된다.

[0160] 평가 결과는 아래 표 2에 요약 개시한다.

[0161] **표 2:** 블렌드의 인장 강도 및 내충격성

표 2

실시예	내충격성 (노치 타입 A)		인장 강도 (1A)		
	탄력성 [kJ/m ²]	파단 타입*	인장 강도 ϵ_T [%]	영 계수 E (MPa)	파단 타입**
1	27.4	P	10.8	ND	3D
2	34.0	P	11.4	ND	3D
3	20.2	C	14.1	2954	3D
4	17.8	C	6.0	ND	1B/2D
5	13.5	C	16.4	3523	3D
6	13.4	C	9.6	3121	3D
7	11.0	C	ND	ND	ND
8	13.2	C	ND	ND	ND
REF1	5.1	C	19.0	ND	4D
REF2	5.2	C	4.7	4045	3B
Comp 1	21.6	H	4.6	ND	2B/2D
Comp 2	7.8	C	4.6	ND	2B/1D
Comp 3	9.1	C	ND	ND	ND
Comp 4	6.4	C	ND	ND	ND

[0163] * C = 완전 파단; H = 힌지 파단; P = 부분 파단

[0164] ** D = 연성; B = 취성 (인장 역치에서 변형 전)

[0165] 본 발명에 따른 블렌드의 내충격성은 특히 기준 수지와 비교해 현저하게 높은 것으로 관찰된다. 또한, 소정의 PEKK의 경우, 본 발명에 따른 블렌드의 내충격성은 폴리실록산 블록-함유 블록 코폴리머를 함유하지 않는 비교 블렌드 (Comp 1 및 2) 또는 폴리실록산을 함유하지 않는 비교 블렌드 (Comp 3 및 4)와 비교해, 심지어 개질제의 함량이 더 낮은 경우에도, 더 높다는 사실에 주목한다. 실시예 1 및 3에 따른 블렌드는 PDMS를 10 중량% (PEI-PDMS 코폴리머의 PDMS 유닛과 PDMS 유닛의 총합)로 포함하며, 즉 비교예 Comp 1 및 Comp 2에서와 PDMS의 총량이 동일하다.

[0166] 파단 방식의 변화가 특히 실시예 1 및 2 (비정질 PEKK 함유)에서 관찰되었다. 또한, 소정의 PEKK의 경우, 본 발명에 따른 블렌드의 내충격성은 폴리실록산 블록-함유 블록 코폴리머를 함유하지 않는 비교 블렌드 (Comp 1 및 2) 또는 폴리실록산을 함유하지 않는 비교 블렌드 (Comp 3 및 4)와 비교해, 심지어 개질제의 함량이 더 낮은 경우에도, 더 높다는 사실에 주목한다. 즉, 이러한 검사에서, 본 발명에 따른 3원성 블렌드의 탄력성이 2원성 블렌드 보다 더 높은 것으로 입증되었다.

[0167] 인장 강도와 관련하여, 비정질 PEKK에 기반한 본 발명에 따른 블렌드 (실시예 1)는, 2원성 블렌드 (Comp 1)보다는 우수함에도 불구하고, 기준 수지 (REF1)와 비교해 변형률이 더 낮은 것으로 관찰되었다. 반-결정질 PEKK를 기반으로 한 본 발명에 따른 블렌드 (실시예 3, 5 및 6)는 기준 수지 (REF 2) 및 2원성 블렌드 (Comp 2)와 비교해 특히 우수한 결과를 나타내었다. 따라서, 이들 검사에서, 본 발명에 따른 3원성 블렌드의 인장 강도는 시험한 2원성 블렌드와 비교해 높은 것으로, 확인되었다.

[0168] 또한, 과립 형태이어서 사용이 보다 용이한, 폴리실록산을 흡수 실리카와 조합한 블렌드 (실시예 6)를 검사하였다. 이 블렌드는 매트릭스 단독 또는 2원성 블렌드 보다 우수한 내충격성 및 파단 연신율을 나타내었다. 그러나, 실리카가 첨가되지 않은 동일한 블렌드 (실시예 3)의 수준에는 미치지 못하였다. 검사 결과, 본 발명에 따른 블렌드의 인장 강도가 검사한 2원성 블렌드 보다 높다는 결론을 내릴 수 있었다.

[0169] 또한, 폴리실록산 (Syltem® STM 1700)이 소량 첨가된 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머를 포함하는 블렌드를 검사하였다. 이 코폴리머는 또한 순수한 매트릭스 (REF 2) 및 2원성 블렌드 (Comp 2, 3 및 4)와 비교해 강화된 내충격성을 나타내었다.

[0170] PEKK 매트릭스의 점도에만 차이가 있는 블렌드들 (실시에 1/2 및 3/4)을 비교한 결과, 매트릭스의 점도에 대한 실질적인 효과가 드러났다.

[0171] **C. 블렌드의 형태 실험**

[0172] 제조한 블렌드의 형태 연구를 수행하기 위해, 마이크로톰 (microtomy)(다이아몬드 나이프/실온)에 의해 평평하게 만든 면을 주사 전자 현미경 (SEM; FEI 사의 QUANTA FEG250 모델)에 의해 BSE 모드로 배율 x400에서 관찰하였다. 결과는 도 1-3에 예시한다.

[0173] 조사한 블렌드들 모두 이중상 블렌드인 것으로 확인되었다. 실시에 3의 블렌드 (도 1 참조)의 경우, 분산물이 매우 미세하고, 분산 상의 직경은 0.1 내지 1.2 μm이었다. 실시에 4의 블렌드 (도 2 참조)는, 실시에 3과 점도가 더 높은 폴리(에테르 케톤 케톤) 차이만 존재하는 예로, 분산 상의 크기가 더 큰 것으로 관찰되었다. 폴리실록산 블록-함유 블록 코폴리머를 전혀 포함하지 않는 비교예 2에 따른 2원성 블렌드 (도 3 참조)는, 분산 상 직경이 1 내지 40 μm 수준으로, 현저하게 더 큰 분산 상을 가지고 있었다.

[0174] 따라서, 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머의 존재가 블렌드의 미세구조에 우호적으로 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 특히 폴리실록산의 보다 우수한 분산성과 관련있는 것으로 보인다. 이러한 가설로 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머가 계면활성제로서 작용함으로써 더 작은 크기의 노들을 형성할 수 있는 것으로 추정된다.

[0175] **D. 내화성 평가**

[0176] 블렌드가 폴리(아릴 에테르 케톤) 매트릭스의 유익한 특성을 보존하는 지를 확인하기 위해, 내화성 검사를 다음과 같이 수행하였다.

[0177] 상기와 같이 준비한 ISO 527 1A 인장 검사 표본의 워킹 섹션 (4 x 10 mm²)을 대상으로, ISO 4589에 따라 하기 조건 하에 타입 I 검사 표본에 대한 제한 산소 인덱스 (LOI) 타입의 검사를 수행하였다. 검사 표본을 산소 및 질소 혼합물로 구성된 분위기 하에 배치하고, 혼합물의 산소 농도는 하기 조건들 중 한가지 이상이 충족될 때까지 1%씩 증가시켰다:

[0178] - 연소 시간 Tc >3분,

[0179] - 연소는 검사 표본의 정상부에서 50 mm 이하의 높이에서 수행.

[0180] **표 3: 내화성 검사 결과**

표 3

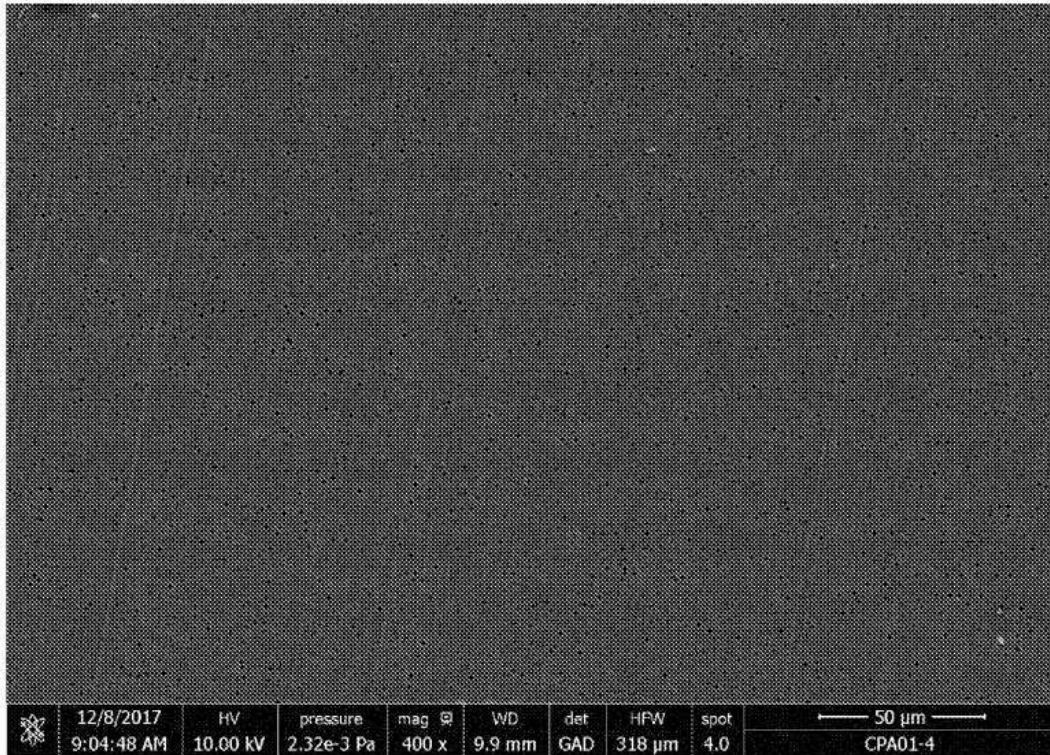
실시에	Tc, 39% O ₂	Tc, 40% O ₂		Tc, 41% O ₂	
	[s]	[s]		[s]	
REF 2	64	77	>분	ND	ND
3	ND	18	33	27	> 3분

[0182] 폴리(아릴 에테르 케톤) 매트릭스의 내화성은 본 발명에 따른 블렌드에서 보존되고, 심지어 약간 개선되는 것으로 관찰되었다.

[0183] 요컨대 이들 결과는, 본 발명에 따른 폴리(아릴 에테르 케톤) 블렌드가 폴리(아릴 에테르 케톤) 단독 및 폴리실록산 블록을 함유한 블록 코폴리머 또는 폴리실록산을 포함하는 2원성 블렌드와 비교해 탄력성 및 인장 간도를 개선할 수 있음을 입증해준다. 이들 블렌드의 형태학 실험에서 폴리(아릴 에테르 케톤) 중의 폴리실록산 분산물에 대한 폴리실록산 블록-함유 블록 코폴리머의 유익한 효과가 드러났다. 마지막으로, 폴리(아릴 에테르 케톤)의 내화성 특성은 본 발명에 따른 블렌드에서 보존되는 것으로 검증되었다.

도면

도면1



도면2



도면3

