

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08K 7/02

(45) 공고일자 1994년03월25일
(11) 공고번호 특1994-0002557

| | | | |
|------------|--|-----------|---------------|
| (21) 출원번호 | 특1986-0004668 | (65) 공개번호 | 특1987-0000148 |
| (22) 출원일자 | 1986년06월12일 | (43) 공개일자 | 1987년02월16일 |
| (30) 우선권주장 | 744,363 1985년06월13일 미국(US) | | |
| (71) 출원인 | 아메리칸 사이아나미드 캄파니 존 제이 헤이간 미합중국 뉴저저주 웨인시 | | |
| (72) 발명자 | 브루스 아서 러슨 미합중국 코네티컷주 06903 스탬포드시 해빌랜드 로오드 10 멀레이러 벤키트 머어시 미합중국 코네티컷주 06109 웨더즈파일드시 오차아드 힐 로오드 102 | | |
| (74) 대리인 | 차윤근, 차순영 | | |

심사관 : 김영우 (책자공보 제3581호)

(54) 사출 성형 화합물 및 사출성형 과립과 그 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

사출 성형 화합물 및 사출성형 과립과 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 종래의 성형 과립의 확대 등축도이다.

제2도는 종래의 성형 과립의 더욱 확대된 부분 단면도이다.

제3도는 외부피복이 되지 않고 밀집 포장된 본 발명에 의한 성형과립의 확대 등축도이다.

제4도는 본 발명에 의한 성형 과립의 더욱 확대된 부분 단면도이다.

제5a도는 본 발명에 의한 신장된 성형 펠릿의 바람직한 제조 방법을 나타내는 개략도이다.

제5b도는 본 발명에 의한 펠릿이 성형 제품으로 혼합되고 성형되는 방법을 나타내는 개략도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 필라멘트 다발을 신장된 과립의 형태로 강화하는 것에 관한 것이고, 사출성형공정중 열가소성 수지에 섬유를 분산시키는 데 이를 사용하는 것에 관한 것이다.

사출성형에 적당한, 섬유로 충전된 소성 화합물들은 널리 사용되어 왔다. 섬유는 사출성형 제품에 다수의 특성을 부여하고 이것중 가장 좋은 것들로는 높은 치수 안정성, 높은 탄성 계수, 열에 의한 변형에 대한 높은 저항성, 높은 장력강도, 높은 굽힘 계수 및 경화시 낮은 수축이 있다.

이들을 사용한 유리-강화 열가소성 사출 성형 화합물 및 사출성형 공정은 브래디트의 미합중국특허 제2,877,501호에 개시되어 있다. 브래디트 특허의 기술은 계속적으로 확장되었다. 스티렌 수지에 덧 붙여서, 상기 특허에 개시된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지 및 스티렌-부타디엔 공중합체 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 삼중합체 수지, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)수지, 폴리설폰 수지, 폴리페닐렌 에테르 수지, 나일론 수지 및 이와 유사한 것과 같은 다수의 다른 사출 성형가능한 열가소성 수지는 유리섬유에 의해 효과적으로 강화된다.

더우기, 유리섬유 대신에, 계속적으로 발달된 상업적 생산물은 탄소섬유, 흑연섬유, 아라미드섬유의 필라멘트, 스테인레스 스틸 필라멘트 및 이외의 것 뿐만 아니라 상기한 것의 임의의 혼합물로 강화되고, 그러한 많은 생산물은 상기한 미합중국 특허 제2,877,501호에 개시된 기술로부터 직접적으로

나온 것이다. 그러한 기술은 각각의 과립이 일반적으로 과립의 세로축에 서로 평행하게 뻗은 신장된 강화 필라멘트 다발을 포함하는, 신장된 과립들 및 다발을 감싸거나 통과하는 열가소성 성형 조성물을 제공한다. 사출성형공정에서, 그러한 과립을 주형에 넣고 필라멘트를 분산시킴으로 열가소성 수지만으로 성형된 것에 비해 개선된 성질을 갖는 성형제품을 생산한다.

상기한 미합중국 특허 제2,877,501호에는 열가소성 수지 예를들면 폴리스티렌내에 15-60중량%의 유리로 구성된 펠릿이 개시되어 있다. 이것은 필라멘트 8.1-42.9부피% 및 이에 대응하는 수지의 91.9-57.1부피%에 상당한다. 그러한 선행 기술의 필라멘트로 충전된 과립을 제조하기 위한 현행공정은 열가소성 물질이 필라멘트와 혼합되고 보통 필라멘트 다발로 잘려지고, 압출기내에서 압출물이 성형과립으로 잘려지는 조합/펠릿 단계를 필요로 한다. 그러한 장비는 성형기에 쉽게 이용되지 못하고 다수의 특정 조합기가 하나의 원료로 섬유 및 다른 원료로 열가소성 수지를 드럼 또는 트럭로드내에서 과립으로 조합하는 일을 성형기에 설치한다. 열가소성 수지 및 섬유의 혼합물을 성형 압축 호우퍼에 직접적으로 주입하여 사출성형 기계내의 스크루우, 노즐, 체크밸브, 런너, 게이트 등에 전단력을 사용하여 섬유를 분산시키기 위해 성형기를 허락하고 조합기를 통과시키는 것이 바람직하다. 선행기술로가 비교할 때, 펠릿내에 훨씬 적은 수지 예를들면 2.5-32.5부피%(57.1-91.9부피% 대신에) 및 훨씬 많은 필라멘트 비중, 예를들면 67.5-97.5부피%(8.1-42.9부피% 대신에)를 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 감소된 부피비의 수지를 사용하여 절단 및 텀블링을 행할때 섬유 또는 필라멘트 다발이 분리되는데 이것은 본 발명에 이르러서야 해결되었다. 또한 온도가 올라가면 수지가 낮은 정도로 분해되고 분산이 증진되는 경향이 있다. 더우기 개개의 섬유는 공기에 흩어져 취급에 문제점이 발생된다.

본 발명의 개선된 신장 과립은 선행 기술의 섬유다발을 피복하고 분리하는 열가소성 매트릭스 대신에 결합체로 작용하는 효과적인 열가소성 접착제의 매우 얇은 층을 사용함으로써 그러한 문제점을 해결한다. 하기에 나타난 바와같이 그러한 적절히 선택된 결합체는 신장 펠릿으로 절단되고 강화되기 위해 수지와 텀블링되는 동안에 다발이 부서지는 것을 방지하기에 충분할 정도로 섬유 다발을 함께 유지시키고, 접착 결합체는 용융된 수지 존재시 쉽게 떨어져나가서 이후 섬유의 분산을 방해하지 않거나, 수지성질을 파괴하지 않거나 환경적 위험을 구성하지 않는다.

하기에 나타난 바와같이, 성형공정 그 자체는 주형부를 통하여 섬유를 균일하게 분산시켜서 조합/펠릿 단계를 피할 수 있다.

결정적으로 기대되지 않는 이점으로서 본 발명의 중요성을 상세히 설명하기 위해 더 크고 균질한 분산을 성취한다. 흑연섬유로 피복된 니켈과 같은 전기적으로 전도성인 섬유를 사용할 때, 똑같은 적하 수준에서(조합된 펠릿과 비교할때) 우수한 전자 차폐를 얻을 수 있어서 절반의 비용으로 더 좋은 차폐를 제공하고 전도성 물질 예를들면 은을 사용하여 비교하면, 우수한 물리적 성질 및 우수한 장시간 시위성에 대한 평가 또는 더 좋은 차폐와 함께 부차적 마무리 페인트가 필요없거나 매우 감소된다.

본 발명의 목적은 각각의 과립이 일반적으로 과립의 세로축에 서로 평행하게 뻗어있고 실질적으로 과립을 통하여 균일하게 분산된 신장 보강 필라멘트의 다발을 실질적으로 각 필라멘트를 둘러싸는 열에 안정한 필름 형성 열가소성 접착제내에 함유하는 신장된 과립으로 구성된 사출 성형 화합물을 제공하는 것이다.

또한 본 발명의 목적은 (i) 열가소성 수지 성형 입자 ; 및 (ii) 일반적으로 각 과립의 세로축에 서로 평행하게 뻗어있고 실질적으로 과립을 통하여 균일하게 분산된 보강 필라멘트 67.5-97.5부피%를 열에 안정한 필름 형성 열가소성 접착제 2.5-32.5부피%내에 포함하는 신장 과립을, 조성물 내의 (ii) 성분의 양이 (i)+(ii)의 100중량%당 5-60중량%를 제공하기에 충분한 정도로 포함하는 혼합 사출성형 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 보강 필라멘트를 용매 예를들면 물에 용해된 열에 안정한 필름 형성 열가소성 접착제의 하나 또는 그 이상의 욕(bath)에 통과시킴으로 필라멘트를 함침시키고, 함침된 필라멘트를 일정크기의 개구를 통과시켜 여분의 접착제를 제거하고, 함침된 필라멘트를 가열 지역에 통과시켜 용매를 증발시키고 열가소성 접착제를 용해시키고, 처리된 필라멘트를 가열지역으로 회수하고 신장 과립으로 절단하여 일반적으로 과립의 세로축에 서로 평행하게 뻗어있고 상기 과립에 실질적으로 균일하게 분산된 보강 필라멘트 약 67.5-97.5부피%를 상기 각 필라멘트를 실질적으로 둘러싸는 열에 안정한 필름 형성 열가소성 접착제 약 2.5-32.5부피% 내에 함유하는 과립을 생산하는 연속적인 단계들로 구성된 사출 성형 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 사출성형 공정의 개선점으로 (i) 열가소성 성형 과립 ; 및 (ii) 각각의 과립의 일반적으로 과립의 세로축에 서로 평행하게 뻗어있고 실질적으로 균일하게 분산된 보강 필라멘트의 다발 및 상기 각 필라멘트를 실질적으로 둘러싸는 열에 안정한 필름 형성 열가소성 접착제를 함유하는 신장된 과립을 강화하기에 유효한 양의 혼합물로 구성된 사출성형 조성물을 주형에 주입하는 단계를 제공한다.

제3도 및 제4도를 참고로하여, 열에 안정한 필름 형성 열가소성 접착제는 사출성형 과립에 포함된 각각의 필라멘트를 둘러싸고 다발도 함침시킨다. 펠릿 그 자체는 실린더형 또는 타원형 어떤 다른 단면의 형태이지만 바람직하게는 실린더형이다. 과립의 길이는 다양하지만 대부분 사용한 것은 0.31-1.9cm(1/8-3/4인치)이고, 0.31~0.62cm(1/8-1/4인치)가 바람직하다.

본 발명과 선행기술의 펠릿의 차이점은 제1도와 제3도 그리고 제2도와 제4도를 각각 비교함으로써 알 수 있다. 선행기술(제1도 및 제2도)과는 달리, 본 발명의 펠릿은 밀집-포장된 필라멘트를 갖고, 열가소성 접착 자켓은 실질적으로 본 발명내의 고온의 용해된 열가소성 수지와 접촉하면 분산된다. 한편, 선행기술의 펠릿은 열가소성 수지의 비교적 두꺼운 자켓으로 되어있으므로 보강 필라멘트로 쉽게 분리되지 않는다.

선행기술에서 사용한 것과같이, 섬유다발을 함침시키거나 그것을 둘러싸기 위해서 다량의 수지를 사용하는 대신에, 본 발명의 목적에 유효한 접착제를 사용하는 것이 필수적이고 이렇게하여 필라멘트

의 높은 비율을 각각의 신장 과립에 결합시키고 절단 공정중 그들을 유지시킨다. 접착제는 바람직하게는 절단과정중 섬유다발을 유지하기에 실질적으로 과하지 않은 양을 사용하는 것이 바람직하다. 이 양은 섬유의 성질, 다발내의 섬유의 수, 섬유 표면적 및 접착제의 효력에 따라 변할 수 있으나 일반적으로 과립부피의 2.5-32.5%, 바람직하게는 5-15%이다.

다발내의 섬유상에 선택되는 균일한 접착제에 대해서는 다수의 다른 기질도 결합을 증진시키는 관례적 결합제 소량 그러나 유효량을 사용하는 것이 바람직하다. 아미노실란은 이 목적에 바람직하고 함침에 사용되는 용매계와 섞일 수 있어야하고 열가소성 필름 형성 접착제와 양립가능해야 한다. 바람직한 아미노실란은 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란(상표 Z6020, 도우-코우닝사로부터 구입할 수 있음)이다. 또한 감마-메타크릴 옥시프로필트리메톡시실란 및 감마-클로로프로필트리메톡시실란이 적당하다.

본 발명의 바람직한 특징은 접착제에 소량 그러나 유효량의 가소제를 포함하는 것이다. 이것은 연화하고 접착제의 용점(유리전이온도 Tg)을 낮추고 저용점의 열가소성 물질, 예를들면 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 삼중합체 수지와 혼합하고 성형하는 것을 용이하게 하는데 도움을 준다. 결합체와 함께 다소제는 함침에 필요한 어떤 용매계와도 혼합될 수 있고 필름 형성 접착제와 양립할 수 있어야 한다.

상기 언급한 매개변수들을 신중히 고려하여 필름 형성 열가소성 접착제를 선택하여야 한다. 어떤 접착제는 다른 것들보다 더욱 효과적이고 어떤것은 선행기술에서 사용하지 않았던 섬유크기에 사용하는 것으로 생각된다. 예를들면 폴리(비닐 아세테이트 및 폴리(비닐 알코올)은(전자는 사이징(sizing)으로서 브래디트의 미합중국 특허 제2,877,501호에 암시되어 있다) 여기서는 사용하지 않는다. 왜냐하면 열경화 및 가교결합이 일어나 사출성형기계내의 빠른 용융 및 완전한 분산을 방해하는 작용을 하기 때문이다. 그러한 물질이 브래디트 특허에 사용된 수지가 풍부한 과립에는 적당하지만 여기서는 적당치 않다.

폴리(C₂-C₆ 알킬 옥사졸린)을 포함하는 수지류가 매우 바람직하다. 이것들은 어느정도 N,N-디메틸포름아미드(DMF)와 구조적으로 관련이 있고 다양한 혼합 성질을 가진다. 쉽게 구입할 수 있는 그러한 중합체는 폴리(2-에틸 옥사졸린), 도우 케이미 회사 PE0x이다. 이것은 이 기술분야에 능숙한 사람들에게 알려진 기술로 제조할 수 있다. 폴리(2-에틸 옥사졸린)은 열가소성, 저점도, 수용성 접착제이다. 이것은 호박색 및 투명한 길이 3/16" 및 직경 1/8"인 펠릿의 형태로 사용할 수 있다. 이것의 전형적인 분자량은 50,000(낮은) ; 200,000(중간) 및 500,000(높은)이고 수용성이서 환경적으로 수성의 매체로부터의 침전이 가능하다. 이것은 저점도 때문에 섬유를 잘 적시고(분자량 500,000 및 공기 내에서) 380°C (680°F)까지는 열에 안정하다. 이것이 섬유 다발의 접착제로 사용될 때, 절단시 부서지지 않아서 유리 필라멘트가 날리는 것을 최소화 하고 안전하다. 열가소성 수지계의 펠릿과 혼합될 때, 이 물질은 성형 기계내에서 수지 용융물을 통하여 섬유의 완전한 분산을 허락하면서 쉽게 용해된다. 그러나, 이 열가소성 접착제와 결합된 펠릿은 혼합시 수지 펠릿과 매우 안정하며 미성숙하게 떨어져나가지 않는다.

여러번 시도한 결과로, 본 발명은 널리 사용되는 것으로 다음의 지침들을 수행할대 최적의 결과를 제공한다 :

섬유 형태는 여러가지이며, 어떤 섬유는 수지계에 사용될 수 있는 충진제 또는 보강재로 유용하다고 알려졌다. 바람직한 섬유로는 탄소 또는 흑연섬유, 유리섬유, 아라미드 섬유, 스테인레스 스틸 섬유, 금속으로 피복된 흑연섬유 또는 상기 임의의 혼합물이 있다. 바람직한 열가소성 접착제는 분자량이 약 25,000-약 1,000,000 바람직하게는 50,000-500,000, 가장 바람직하게는 약 50,000인 폴리(에틸옥사졸린)이다.

접착제는 어떤 극성 유기 용매 예를들면, 메탄올 또는 그러한 용매의 혼합물 또는 물만으로 또는 그 혼합물로 구성될 수 있는 용매계로부터 필라멘트상에 침착될 수 있는 것이 바람직하다. 열가소성 접착제의 수용가능한 옥 농도는 여러가지일 수 있으나 일반적으로 2.5-12중량%, 바람직하게는 2.5-6% 및 특히 바람직하게는 2.5-4중량%이다.

가소제가 사용된다면 이것도 형과 양이 여러가지로 변할 수 있으나 일반적으로 폴리(C₂-C₆ 알킬렌 글리콜)을 사용하며 그러한 것에는 폴리(에틸렌글리콜) 또는 폴리(프로필렌 글리콜) 예를 들면, 유니온 카바이드사의 CAR BOWAX가 있다. 수용할 수 있는 분자량은 200-600범위이고, 바람직하기는 200-400이고 가장 바람직하기는 300이다. 옥 농도는 0.1-0.5중량% 범위이고 바람직하게는 0.3-0.5중량%이다.

결합체가 사용되면, 이것은 바람직하게는 아미노실란이고 바람직하게는 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란이다. 결합체의 옥 농도는 넓게 변할 수 있으나 일반적으로 0.1-1.0중량% 바람직하게는 0.25-0.75중량% 가장 바람직하게는 0.5중량%이다.

본 발명의 필라멘트-함유 과립내의 비필라멘트 물질의 양은 변할 수 있으나 일반적으로 어떤 섬유로 2.5-32.5부피%이고 바람직하게는 5-15부피%이다.

성분으로서의 신장 섬유-포함 펠릿내의 비필라멘트 함량은 접착제 60-100중량%, 바람직하게는, 80% ; 가소제 20-0% 바람직하게는 8% ; 및 결합제 40-0% 바람직하게는 12%이다.

신장 과립의 길이는 일반적으로 0.31-1.9cm (1/8-3/4인치)이고 바람직하게는 0.31-0.62cm (1/8-1/4인치)이다. 각각의 신장 과립의 다발내의 각 필라멘트의 두께 및 필라멘트의 수에 기초하여 변할 수 있다. 전형적으로 두께는 약 0.05-약 0.48cm (약 1/48 - 약 3/16인치)로 변할 수 있다. 바람직하게는 직경이 약 0.08-약 0.31cm (약 1/32-약 1/8인치)범위이다.

다수의 열가소성 수지는 본 발명의 신장 과립과 함께 사용할 수 있다. 일반적으로 사출 성형될 수 있고 섬유의 균일한 분산에 유익한 임의의 수지를 사용할 수 있다. 예를들면 폴리스티렌, 스티렌/아

크릴산 공중합체, 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 폴리카보네이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 폴리(아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌), 폴리페닐렌에테르, 나일론, 폴리(1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 상기한 것중 임의의 혼합물 및 이와 유사한 것을 사용할 수 있다.

연속적 공정으로 본 발명의 사출 성형 조성물을 제조하는 것이 바람직하다. 적당한 장치는 제5a도에 나타냈다. 전형적으로 다발당 흑연 섬유 토우 또는 금속으로 피복된 흑연 섬유 토우 3000-12,000 필라멘트, 한 가닥에 유리사 240필라멘트, 또는 다발당 스테인레스 스틸 토우 1159필라멘트 같은 필라멘트 다발을 저장 롤러 2로 부터 이끌어내고 용매 매체에 예를들면 열에 안정한 필름 형성 열가소성 접착제를 물에 포함하는 하나 또는 그 이상의 배스 4를 통과시켜 필라멘트를 함침시키고 다이 6를 통해 취할 것을 조절한다. 이후에 함침된 필라멘트는 가열 지역, 예를들면 오븐 8을 통과시켜 용매, 예를들면 물을, 증발시키고 열가소성 접착제를 유동시킨다. 처리된 필라멘트를 함침시키고 다이 6를 통해 취할 것을 조절한다. 이후에 함침된 필라멘트는 가열 지역, 예를 들면 오븐 8을 통과시켜 용매, 예를들면 물을, 증발시키고 열가소성 접착제를 유동시킨다. 처리된 필라멘트 10을 가열지역에 유지하고, 절단기 12를 통과시키고 특정 장치에 따라 0.31-0.62cm(1/8-1/4")의 섬유 펠렛으로 자른다. 펠렛은 계속적인 사용을 위해 적당한 용기 14에 저장한다. 어떤 결합제 및/또는 가소제는 분리된 욕에 침전할 수 있으나 편리하게는 접착제의 단일 욕에 포함된다. 이 공정은 과립의 축을 따라 보강 섬유의 방향을 정렬하는 것이 발견되었다.

본 발명의 성형 방법을 수행하기 위해서, 제5b도에 나타난 일반적 형태의 유동 다이어그램이 바람직하게 사용된다. 섬유 펠렛 16은 수지 펠렛 18과 혼합하여 섞어진 혼합물 20을 생산한다. 이것을 성형 압축기 24상의 관례적 호우퍼 20에 첨가한다. 주형 28에 주입하기에 앞서 실린더 26을 통과할 때, 섬유의 균일한 분산이 성취된다. 성형 제품 30을 제거하여 본 발명의 섬유 보강을 제공한다.

다른 가소제, 주형 윤활제, 색소제 및 이와 유사한 것들을 포함할 수 있고 성분들중 보강물의 양은 이 분야에 잘 알려진 기술에 따라 변할 수 있다.

다음은 본 발명의 실시예이지만 어떠한 방법으로도 청구범위를 제한하기 위해 구성된 것은 아니다. 전기적 측정들(차폐 효율(SE)값)은 4개의 샘플의 평균이다.

[실시예 1]

제5a도에 나타난 일반적 형태의 장치를 사용하여 다음의 성분들로 구성된 욕을 배합한다.

| 성분 | 중량(%) |
|--------------------------------|-------|
| 폴리(에틸 옥사졸린), MW 50,000 | 4.0 |
| 폴리(에틸렌 글리콜), MW 300 | 0.3 |
| N-(2-아미노에틸)-3-아미노-프로필트 리메톡시 실란 | 0.4 |
| 물 | 95.3 |

각각의 섬유가 전착 니켈 피복된 연속 흑연 섬유(12,000)의 토우를 욕으로 통과시킨다. 흑연 필라멘트는 각각 직경이 평균 약 7미크론이다. 니켈 피복의 두께는 거의 0.5미크론이다. 니켈 피복 흑연 토우는 유럽특허출원 제0088884호(1983년 9월 21일에 공개됨)에 개시된 공정에 따라 연속적으로 전착하여 제조한다. 피복욕을 통과시킨 후, 처리된 섬유를 60밀 다이를 통하여 꺼내고 약 65°C(300

°F)의 오븐을 통과시킨다. 함침된 필라멘트를 0.62cm($\frac{1}{4}$ ")의 길이로 절단하여 직경이 거의 0.154cm(1/16")인 실린더 모양 및 형의 신장과립을 생산한다. 비필라멘트 물질 함량은 9부피%이다.

[실시예 2]

제5b도에 나타난 일반적인 공정을 사용하여, 실시예 1에서 생산된 충분한 신장 펠렛을 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르) 및 고밀집 폴리스티렌(HIPS)(제너럴 이렉트릭사 NORYL N-190)으로 구성된 열가소성 성형수지 조성물의 펠렛과 혼합하여 혼합물내에 니켈-피복 흑연 필라멘트 10중량%를 제공한다. 섞어진 혼합물을 사출성형 압축기에서 물리적 및 전기적 시험에 적당한 작용 조건으로 성형한다. 전자 차폐효과(SE)및 EMI 감소를 측정하여 필라멘트가 똑같이 보강된 선행기술과 비교하여 분산 효과를 결정한다.

[실시예 3 및 4]

실시예 1의 신장 펠렛을 충분히 사용하여 실시예 2의 공정을 반복하여 혼합물에 니켈 피복 흑연 필라멘트 15 및 20중량%를 제공하고 시험에 적합한 성형 제품을 생산한다.

비교를 목적으로 선행기술의 성형 펠렛을 제조함에 있어서, 압출기에 분산된 니켈 피복 흑연을 폴리페닐렌 에테르/스티렌 수지내에 10, 15 및 20중량%의 수준까지 포함하고 SE 측정에 적합한 조각으로 생산한다.

일렉트로-메트리스 두얼 챔버 설비를 ASTM E57-83에 따라 사용하여 선행기술의 압출 결합된 펠렛과 비교하여 본 발명의 실시예 2-4의 조성물의 차폐 효율(SE)를 측정한다.

결과를 하기 표 1에 나타냈다.

[표 1]

니켈-전착 흑연 섬유를 포함하는 폴리페닐렌 에테르/HIPS 차폐효과

| 실 시 예 | 2 | 2A* | 3 | 3A* | 4 | 4A* |
|-------------------------------|----|-----|----|-----|----|-----|
| 조성물(중량부) | | | | | | |
| 폴리페닐렌 에테르/고밀집 폴리스티렌 | 90 | 90 | 85 | 85 | 80 | 80 |
| 니켈-피복 흑연 절단 필라멘트, 0.31cm | - | 10 | - | 15 | - | 20 |
| 신장 필름 결합 다발(실시예 2-4)차폐효과 데시벨@ | 10 | - | 15 | - | 20 | - |
| 30MHz | 34 | 13 | 59 | 40 | 69 | 52 |
| 100MHz | 27 | 12 | 50 | 29 | 62 | 36 |
| 300MHz | 34 | 30 | 61 | 32 | 73 | 50 |
| 1000MHz | 17 | 12 | 64 | 14 | 75 | 30 |

* 대조

이러한 자료는 각각의 감쇠 10dB가 등급의 순서를 나타내기 때문에 특별히 기록할 가치가 있다. 그러므로 두 기록 사이의 20dB 차이는 실질적으로 인자 100이고 50dB의 차이는 인자 100,000이다. 본 발명의 신장 과립을 사용하여 만들어진 조성물의 자료는 대조용의 조합 플라스틱/섬유에 비해 훨씬 우수하다. 실시예 2의 10% NCG 자료는 15% 조합된 비교 3A*자료 만큼 좋고 실시예 3의 15% 자료는 20% 조합된 비교 4A*자료보다 더 좋다. 그러한 차이는 50dB에 상당한다.

[실시예 5]

열가소성 수지 펠릿 대신에 폴리(아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌)(보그 워너 CYCOLAC*KJB)가 수지로 구성된 펠릿을 사용하여 실시예 2의 공정을 반복함으로써 SE 효과 측정에 적합한 플라크를 형성한다.

[실시예 6]

폴리(비스페놀-A 카보네이트) 수지 펠릿(제너럴 이렉트릭 NEXAN*920)을 사용하는 것외에는 실시예 2의 공정을 반복하여 SE 측정에 적합한 플라크를 제조한다.

[실시예 7-9]

니켈 피복 흑연 토우 대신에 피복되지 않은 흑연 섬유(실시예 7), 유리섬유, 240 필라멘트/가닥(실시예 8) 및 각각 직경이 약 7미크론으로 측정되는 1159수 필라멘트로 구성된 스테인레스 스틸 섬유 토우(실시예 9)를 사용하여 실시예 1의 공정을 반복한다. 각각 필라멘트 약 85~95부피로 구성된 본 발명의 신장 과립을 제조한다.

[실시예 10]

폴리(비스페놀-A 카보네이트) 수지 펠릿으로 대체하여 실시예 2의 공정을 반복하고 스테인레스 스틸 섬유들의 신장된 섬유 펠릿(실시예 9)을 치환하여 15중량%를 제공한다. SE 성질 측정을 위해서는 플라크가 바람직하고, 강도 시험을 위해서는 시험 조각이 바람직하다.

실시예 5, 6 및 10의 혼합물로 형성된 조성물의 차폐효과는 사출성형전에 선행기술로서 조합 압출기 상에서 용융 혼합된 조성물과 비교하여 상기한 바와 같이 ASTM E7-83으로 측정하고 그 자료는 하기 표 2에 나타났다.

[표 2]

니켈 피복 흑연 및 스테인레스 스틸 필라멘트를 함유하는 폴리카보네이트 및 ABS 수지의 차폐효과

| 실 시 예 | 5 | 5A* | 6 | 6A* | 10 |
|----------------------|----|-----|----|-----|----|
| 조성물(중량부) | | | | | |
| 폴리(비스페놀-A) 카보네이트 | - | - | 90 | 90 | 85 |
| 폴리(아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌) | 90 | 90 | - | - | - |
| 니켈 피복 흑연 신장필름 결합다발 | 10 | - | 10 | - | - |
| 니켈 피복 흑연 절단 토우 | - | 10 | - | 10 | - |
| 스테인레스 스틸 신장필름 결합다발 | - | - | - | - | 15 |
| 차폐효과, 데시벨@ | | | | | |
| 30MHz | 21 | 18 | 30 | 13 | 35 |
| 100MHz | 19 | 17 | 29 | 12 | 25 |
| 300MHz | 38 | 35 | 40 | 34 | 37 |
| 1000MHz | 12 | 12 | 20 | 10 | 16 |

* 사출성형전에 조합 압출 기상에서 용융 혼합됨. 다시, SE 자료의 상당한 보강이 본 발명의 결합된 다발을 사용한 후에 얻어진다.

[실시에 11-14]

실시에 2의 일반 공정을 사용하여 본 발명의 1,7,8 및 9의 폴리카보네이트 수지 및 필름형성 펠릿으로부터 물리적 강도 시험조각을 배합하고 성형한다. 사용한 조성물과 얻어진 결과는 하기 표 3에 나타났다.

[표 3]

니켈 피복 흑연, 흑연, 유리 및 스테인레스 스틸 필라멘트의 필름-결합 펠릿 및 방향족 폴리카보네이트의 조성물

| 실 시 예 조성물(중량부) | 11 | 11A* | 11B** | 12 | 13 | 14 |
|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|
| 폴리(비스페놀-A카보네이트) | 85 | 100 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| 니켈-피복 흑연섬유 필름결합 펠릿(실시에 1) | 15 | - | - | - | - | - |
| 니켈-피복 흑연 절단 섬유 | - | - | 15 | - | - | - |
| 흑연 섬유 필름결합 펠릿(실시에 7) | - | - | - | 15 | - | - |
| 유리섬유 필름결합 펠릿(실시에 8) | - | - | - | - | 15 | - |
| 스테인레스 스틸섬유 필름결합 펠릿(실시에 9) | - | - | - | - | - | 15 |
| 성질*** | | | | | | |
| 장력 강도(ksi) | 13.1 | 8.5 | 11.1 | 16.6 | 11.6 | 8.6 |
| 장력 계수(Msi) | 1.06 | 0.32 | 0.97 | 1.62 | 0.73 | 0.48 |

* 대조

** 대조-사출성형전에 조합 압출기상에 용융 혼합됨.

*** ASTM D-638 시험법.

성형된 제품의 장력강도 및 계수는 본 발명의 필름결합 펠릿을 사용함으로 매우 좋은 영향을 받는다.

본 발명의 신장 펠릿을 제조함에 있어서, 다른 섬유 예를들면 아라미드 섬유, KEVLAR*섬유, 세라믹 섬유 또는 상기한 것중 어떠한 것의 조합물로 대체할 수 있다. 아라미드 섬유는 헤어지고 영키기 때문에 열가소성 수지와 혼합되고 절단되는 것이 실질적으로 불가능하므로 특히 흥미있다. 여기서 피복된 다발의 형태로 제조할때 아라미드 섬유는 매우 잘 절단되고 쉽게 혼합된다.

이전의 특허 및 출판물은 참고로 여기에 포함시킨다.

본 발명은 이 분야에 능숙한 사람들에 의해 상기 상세한 설명에 따라 많은 변화를 할수 있다. 그러한 자명한 모든 변화는 청구범위에 의도된 범위내이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

각각의 과립이 일반적으로 과립의 세로에 서로 평행하게 뻗어있고 상기 과립을 통하여 실질적으로 균일하게 분산된, 신장된 보강 필라멘트들의 다발을 실질적으로 상기 각 필라멘트를 둘러싸는 열에 안정한 필름형성 열가소성 접착제내에 함유하고, 상기 각각의 필라멘트는 임의로 결합제로 처리된, 신장된 과립으로 구성된 사출성형 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 과립의 직경이 약 0.05-약 0.48cm $(\text{약 } \frac{1}{48} - \text{약 } \frac{3}{16} \text{인치})$ 인 사출성형 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 열가소성 접착제의 양이 취급시 섬유 다발을 그대로 유지하는 양을 실질적으로 초과하지 않는 사출성형 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 보강 필라멘트가 약 67.5-97부피%이고 열에 안정한 필름 형성 접착제가 약 2.5-32.5부피%에 상당하는 사출 성형 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 열가소성 접착제가 양립가능한 중합성 가소제를 상기 접착제의 용융 온도를 낮추기에 충분한 양으로 포함하여 저 용융 온도 수지에 개선된 분산을 제공하는 사출성형 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 열가소성 접착제가 폴리(C₂-C₆ 알킬 옥사졸린)만으로, 또는 폴리(C₂-C₆ 알킬렌 글리콜)로 구성된 중합성 가소제와 더욱 결합한 것으로 구성되고, 실질적으로 각각의 상기 필라멘트를 둘러싸고, 상기 필라멘트는 결합제로 처리되거나 처리되지 않은 사출성형 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 보강 필라멘트가 흑연섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 스테인레스 스틸 섬유, 금속으로 피복된 흑연 섬유 또는 상기한 것중 임의의 혼합물인 사출성형 화합물.

청구항 8

제6항에 있어서, 열가소성 접착제가 분자량이 약 25,000-약 1,000,000범위인 폴리(에틸 옥사졸린)이고, 중합체 가소제가 분자량이 약 200-약 600의 범위인 폴리(에틸렌 글리콜)이고, 결합제가 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시 실란인 사출성형 화합물.

청구항 9

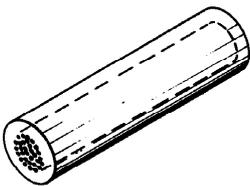
일반적으로 과립의 세로로 서로 평행하게 뻗어 있고 상기 과립을 통하여 실질적으로 균일하게 분산된, 보강 필라멘트는 약67.5-97.5부피%를 실질적으로 상기 각각의 필라멘트를 둘러싸는 열에 안정한 약 2.5-32.5부피%의 필름형성 열가소성 접착제내에 함유하는 신장된 사출성형 과립.

청구항 10

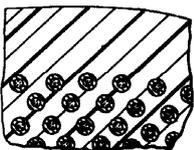
보강 필라멘트를 액체 매체내의 열에 안정한 필름형성 열가소성 접착제의 적어도 하나의 욕에 통과시켜서, 필라멘트를 함침시키고, 함침된 필라멘트를 일정크기의 개구를 통과시켜서 임의의 여분의 접착제를 제거하고, 처리된 필라멘트를 가열지역으로 통과시키면서 먼저 액체 매체를 증발시키고 다음에 열가소성 접착제를 용융시키고, 처리된 필라멘트를 상기 지역에서 회수하고, 이들을 신장된 과립으로 절단함으로써 일반적으로 과립의 세로에 서로 평행하게 뻗어있고 상기 과립을 통하여 실질적으로 균일하게 분산된, 보강 필라멘트 약 67.5-97.5부피%를 실질적으로 상기 각각의 필라멘트를 둘러싸는 열에 안정한 필름형성 열가소성 접착제 약 2.5-32.5부피%내에 포함하는 과립을 생산하는 연속적인 단계들로 구성된 사출성형 과립의 제조방법.

도면

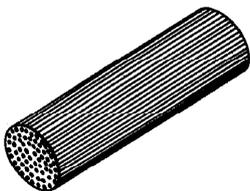
도면1



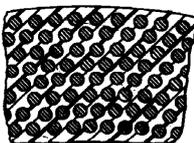
도면2



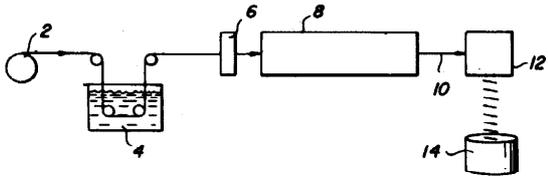
도면3



도면4



도면5a



도면5b

