



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년02월01일

(11) 등록번호

10-0675712

(24) 등록일자

2007년01월23일

(21) 출원번호	10-2002-7002716	(65) 공개번호	10-2002-0027608
(22) 출원일자	2002년02월28일	(43) 공개일자	2002년04월13일
심사청구일자	2005년07월04일		
번역문 제출일자	2002년02월28일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/008160	(87) 국제공개번호	WO 2001/18117
국제출원일자	2000년08월22일	국제공개일자	2001년03월15일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 텐마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 텐마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장

19941824.1

1999년09월02일

독일(DE)

(73) 특허권자

바이엘 약티엔케젤샵트
 독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자

조벨, 미카엘
 독일 데-40547뒤 셀도르프리니 세르스트라쎄10

엑켈, 토마스
 독일 데-41540도르마겐파우엔스트라쎄51

데르, 토르스텐
 독일 데-41542도르마겐요한-헨델-스트라쎄15

비트만, 디터
독일 데-51375레버쿠센에른스트-루드비히-키르쉬너-스트라쎄 41

(74) 대리인 주성민
김영

(56) 선행기술조사문현
WO 99/07782 A1
* 심사관에 의하여 인용된 문현
US 05844028 A

심사관 : 김수미

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 난연성 폴리카르보네이트 블렌드

(57) 요약

본 발명은 개선된 화염 가공성 및 저온 충격 강도, 파단시 신장도, 접합선 강도 및 내응력 균열성과 같은 개선된 기계적 성질 뿐만 아니라 개선된 황색도 지수를 갖는 포스포네이트 아민 및 무기 나노입자를 함유하는 폴리카르보네이트 블렌드에 관한 것이다.

특허청구의 범위

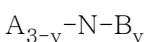
청구항 1.

폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트, 그래프트 중합체, 포스포네이트 아민 및 200 nm 이하의 평균 입자 직경을 갖는 무기 분말을 함유하는 블렌드.

청구항 2.

제1항에 있어서, 하기 화학식 I의 포스포네이트 0.1 내지 30 중량부 및 미세 무기 분말 0.5 내지 40 중량부 (여기서, 표시한 양은 총 혼합물에 관한 것임)를 함유하는 블렌드.

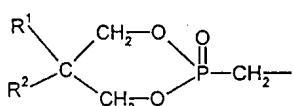
<화학식 I>



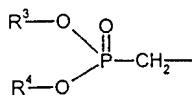
[상기 식에서,

A는 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 기

<화학식 IIa>



<화학식 IIb>



(여기서,

R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₀ 알킬기 또는 비치환되거나 치환된 C₆-C₁₀ 아릴기를 나타내고,R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₀ 알킬기 또는 비치환되거나 치환된 C₆-C₁₀ 아릴기를 나타내거나,R³ 및 R⁴는 함께 비치환되거나 치환된 C₃-C₁₀ 알킬렌기를 나타냄)

를 나타내고,

y는 0, 1 또는 2의 수치를 갖고,

B는 독립적으로 수소, 임의로 할로겐화된 C₂-C₈ 알킬기 또는 비치환되거나 치환된 C₆-C₁₀ 아릴기를 나타낸다]

청구항 3.

제1항에 있어서,

A) 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 40 내지 99 중량부,

B) B.1) 1 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%, 및

B.2) 유리 전이 온도가 10°C 미만인 1 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량%

로부터 제조된, 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부,

C) 비닐 (공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 포함하는 군으로부터 선택되는 1 이상의 열가소성 중합체 0 내지 45 중량부,

D) 제2항의 화학식 I의 포스포네이트 아민 0.1 내지 30 중량부,

E) 200 nm 이하의 평균 입자 직경을 갖는 미세 무기 분말 0.5 내지 40 중량부, 및

F) 폴루오르화 폴리올레핀 0 내지 5 중량부

(여기서, 모든 블렌드 성분의 중량부의 합은 100임)를 함유하는 블렌드.

청구항 4.

제3항에 있어서, A를 60 내지 98.5 중량부, B를 1 내지 40 중량부, C를 0 내지 30 중량부, D를 1 내지 25 중량부, E를 1 내지 25 중량부 및 F를 0.15 내지 1 중량부 함유하는 블렌드.

청구항 5.

제3항에 있어서, C를 2 내지 25 중량부 함유하는 블렌드.

청구항 6.

제3항에 있어서, D를 2 내지 20 중량부 함유하는 블렌드.

청구항 7.

제3항에 있어서, 비닐 단량체 B.1이

B.1.1 비닐 방향족 및(또는) 고리 치환된 비닐 방향족 및(또는) 메타크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 50 내지 99 중량부, 및

B.1.2 비닐 시아니드 및(또는) (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 1 내지 50 중량부로부터 제조된 혼합물인 블렌드.

청구항 8.

제3항에 있어서, 그래프트 기재가 디엔 고무, EP(D)M 고무, 아크릴, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무를 포함하는 군 중 1 이상의 고무로부터 선택되는 것인 블렌드.

청구항 9.

제3항에 있어서, 성분 D가 5,5,5',5',5",5"-헥사메틸-트리스(1,3,2-디옥사포스포리난 메탄)아미노-2,2',2"-트리옥사이드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-5,5-디메틸-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-5,5-디메틸-N-페닐]-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디부틸-5,5-디메틸-, 2-옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-N-에틸-5,5-디메틸-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N-[(5,5-디클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-5,5-디클로로메틸-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디-클로로메틸-N-페닐-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디-(4-클로로부틸)-5,5-디메틸-2-옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메탄]-N-(2-클로로에틸)-5,5-디(클로로메틸)-, P,2-디옥사이드를 포함하는 군으로부터 선택되는 것인 블렌드.

청구항 10.

제3항에 있어서, 성분 E가 산소, 수소, 황, 인, 붕소, 탄소, 질소 및 실리콘으로부터 선택되는 1 이상의 원소를 갖는, 주기율 표의 1 내지 5 족(main group) 또는 1 내지 8 아족(sub-group)의 금속 1 이상의 극성 화합물 1 이상으로부터 선택되는 것인 블렌드.

청구항 11.

제10항에 있어서, 성분 E가 산소, 수소, 황, 인, 붕소, 탄소, 질소 및 실리콘으로부터 선택되는 1 이상의 원소를 갖는, 주기율표의 2 내지 5 족 또는 4 내지 8 아족의 금속 1 이상으로부터 선택되는 것인 블렌드.

청구항 12.

제11항에 있어서, 성분 E가 산소, 수소, 황, 인, 붕소, 탄소, 질소 및 실리콘으로부터 선택되는 1 이상의 원소를 갖는, 주기율표의 3 내지 5 족 또는 4 내지 8 아족의 금속 1 이상으로부터 선택되는 것인 블렌드.

청구항 13.

제10항에 있어서, 성분 E가 옥사이드, 히드록시드, 히드레이트 옥사이드, 술페이트, 술파이트, 카르보네이트, 카르비드, 니트레이트, 니트라이트, 니트리드, 보레이트, 실리케이트, 포스페이트, 히드리드, 포스파이트, 및 포스포네이트 1 이상으로부터 선택되는 것인 블렌드.

청구항 14.

제13항에 있어서, 성분 E가 옥사이드, 포스포네이트 및 히드록시드로부터 선택되는 것인 블렌드.

청구항 15.

제13항에 있어서, 성분 E가 TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , 보에마이트(boehmite), ZrO_2 , Al_2O_3 , 알루미늄 포스페이트, 철옥사이드, TiN , WC , $AlO(OH)$, Sb_2O_3 , $NaSO_4$, 바나듐 옥사이드, 아연 보레이트, 알루미늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 1, 2 및 3 차원의 실리케이트와 같은 실리케이트, 이의 혼합물 및 첨가 화합물로부터 선택되는 것인 블렌드.

청구항 16.

제13항에 있어서, 성분 E가 히드레이트 함유 알루미늄 옥사이드, TiO_2 및 이의 혼합물로부터 선택되는 것인 블렌드.

청구항 17.

제1항에 있어서, 윤활제 및 이형제, 성핵제, 정전기 방지제, 안정제, 착색제 및 안료로부터 선택되는 1 이상의 첨가제를 함유하는 블렌드.

청구항 18.

제3항에 있어서, 성분 D와 상이한 추가 난연제를 함유하는 블렌드.

청구항 19.

성분 A 내지 E 및 임의의 추가 첨가제를 혼합하고 용융 컴파운딩시키는, 제3항에 따른 블렌드의 제조 방법.

청구항 20.

삭제

청구항 21.

제1항의 블렌드로부터 얻을 수 있는 성형 제품.

청구항 22.

제21항에 따른 하우징 부품.

명세서**기술분야**

본 발명은 개선된 화염 가공 및 저온 내노치 충격성, 과단시 양호한 신장성, 접합선(weld line) 강도 및 내응력 균열성(stress cracking resistance)과 같은 개선된 기계적 성질 뿐만 아니라 개선된 황색도 지수를 갖는 포스포네이트 아민 및 무기 나노입자를 함유하는 폴리카르보네이트/ABS 블렌드에 관한 것이다.

배경기술

US-A 4 073 767 및 US-A 5 844 028은 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 및 폴리아미드에 적합한 난연제로서 포스포리난(phosphorinane) 고리를 포함하는 시클릭 인화합물을 기재하고 있다. US-A 4 397 750에서는, 특정 시클릭 포스포네이트 에스테르가 폴리프로필렌 및 기타 폴리올레핀에 효과적인 난연제로 기재되어 있다. US-A 5 276 066 및 US-A 5 844 028은 폴리우레탄, 폴리에스테르, 스티렌 중합체, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트 및 폴리카르보네이트에 적합한 난연제인 특정 (1,3,2-디옥사포스포리난메탄) 아민을 기재하고 있다.

US-A 3 505 431, FR-P 1 371 139, US-A 3 711 577, US-A 4 054 544는 비시클릭 트리포스포네이트 아민(이 중 일부는 할로겐화 된 것임)을 기재하고 있다.

EP-A 0 640 655는 방향족 폴리카르보네이트, 스티렌 함유 공중합체 및 그래프트 중합체로부터 제조되고, 단량체 및(또는) 올리고머 인화합물을 이용하여 난연성으로 만들 수 있는 성형 조성물을 기재하고 있다.

EP-A 0 363 608은 방향족 폴리카르보네이트, 스티렌 함유 공중합체 또는 그래프트 공중합체 및 올리고머 포스포네이트로부터 제조된 화염 가공 첨가제인 난연성 중합체 혼합물을 기재하고 있다. 예를 들어 하우징 부품 내의 성형과 같은 많은 분야에서, 이러한 혼합물은 내열성이 부적합한 경우가 종종 있다.

US-A 5 061 745는 방향족 폴리카르보네이트, ABS 그래프트 중합체 및(또는) 스티렌 함유 공중합체 및 모노포스페이트로부터 제조된 화염 가공 첨가제인 중합체 혼합물을 기재하고 있다. 벽이 얇은 하우징 부품의 제조에 있어서, 이 혼합물의 내응력균열성 수준이 부적합한 경우가 종종 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 내연성 및 저온 강도, 과단시 신장도, 접합선 강도 및 내응력 균열성과 같은 기계적 성질이 우수하고, 황색도 지수도 개선된 것을 특징으로 하는 폴리카르보네이트/ABS 블렌드를 제조하는 것이다. 이 특성 범위는 특히 정보 기술 분야에서의 응용, 예를 들면, 모니터, 프린터 등에 요구된다.

포스포네이트 아민과 함께 무기 나노입자를 함유하는 PC/ABS 블렌드는 요망되는 성질을 갖는다는 것을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트, 강인화제, 포스포네이트 아민 및 200 nm 이하의 평균 입자 직경을 갖는 무기 분말을 함유하고, 추가 중합체 예를 들면 열가소성 비닐(공)중합체 및(또는) 폴리알킬렌 테

레프탈레이트 및 임의의 다른 첨가제를 함유할 수 있는 블렌드를 제공한다. 폴리카르보네이트 블렌드는 바람직하게는 0.1 내지 30, 특히 1 내지 25, 가장 바람직하게는 2 내지 20 중량부의 하기 화학식 I의 포스포네이트 아민, 및 바람직하게는 0.5 내지 45, 특히 1 내지 25, 가장 바람직하게는 2 내지 15 중량부의 성분 E에 대응하는 무기 분말을 함유한다.

본 발명은, 바람직하게는

A) 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 40 내지 99 중량부, 바람직하게는, 60 내지 98.5 중량부;

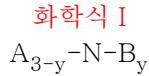
B) B.1) 1 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%, 바람직하게는, 30 내지 80 중량%, 및

B.2) 유리 전이 온도가 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -20°C 미만인 1 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량%, 바람직하게는, 20 내지 70 중량%

로부터 제조된 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부, 바람직하게는 1 내지 40 중량부, 특히 2 내지 25 중량부;

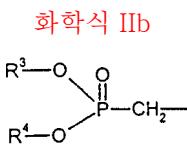
C) 비닐(공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 포함하는 군으로부터 선택된 1 이상의 열가소성 중합체 0 내지 45 중량부, 바람직하게는 0 내지 30 중량부, 특히 2 내지 25 중량부;

D) 하기 화학식 I의 포스포네이트 아민 0.1 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 25 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 20 중량부:



[상기 식에서,

A는 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 기



(여기서,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 비치환되거나 치환된 C_1-C_{10} 알킬기 또는 비치환되거나 치환된 C_6-C_{10} 아릴기를 나타내고,

R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 비치환되거나 치환된 C_1-C_{10} 알킬기 또는 비치환되거나 치환된 C_6-C_{10} 아릴기를 나타내거나,

R³ 및 R⁴는 함께 비치환되거나 치환된 C₃-C₁₀ 알킬렌기를 나타냄)

를 나타내고,

y 는 0, 1 또는 2의 수치를 갖고,

B는 독립적으로 수소, 임의로 할로겐화된 C₂–C₈ 알킬기 또는 비치환되거나 치환된 C₆–C₁₀ 아릴기를 나타낸다];

E) 200 nm 이하의 평균 입자 직경을 가는 미세 무기 분말 0.5 내지 40 중량부, 바람직하게는 1 내지 25 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 15 중량부, 및

F) 플루오르화된 폴리올레핀 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부

(여기서, 모든 성분 A+B+C+D+E+F의 중량부의 합은 100임)를 함유하는 블렌드를 제공한다.

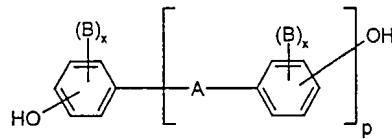
성분 A

본 발명에 따라 사용하기에 적합한 성분 A에 따른 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 문헌에 공지되어 있거나 문헌에 공지된 방법에 의하여 제조할 수 있다 (방향족 폴리카르보네이트를 제조하기 위해서는, 예를 들면, 쉬넬(Schnell)의 문헌["Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964] 및 DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396을 참조하고, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트를 제조하기 위해서는, 예를 들면, DE-OS 3 077 934를 참조).

방향족 폴리카르보네이트는, 예를 들면, 상계면법(phase boundary process)에 의하여, 임의로 사슬 중단제(예: 모노페놀)를 이용하고, 임의로 3관능성 이상의 분지제(branching agent)(예: 트리페놀 또는 테트라페놀)를 이용하여, 디페놀을 카르본산 할라이드, 바람직하게는 포스젠, 및(또는) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드와 반응시킴으로써 제조한다.

방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르 카르보네이트를 제조하기 위한 디페놀은 하기 화학식 II의 디페놀이 바람직하다.

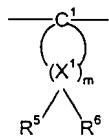
화학식 II



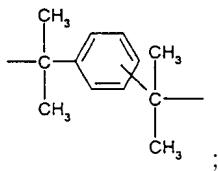
상기 식에서,

A는 단일 결합, C₁–C₅ 알킬렌, C₂–C₅ 알킬리덴, C₅–C₆ 시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂, C₆–C₁₂ 아릴렌 기(이들 기에는 헤테로 원자를 임의로 함유하는 추가의 방향족 고리가 축합될 수 있음), 또는 하기 화학식 III 또는 IV의 기를 나타내고:

화학식 III



화학식 IV



B는 각각 C₁-C₁₂ 알킬기(바람직하게는, 메틸), 또는 할로겐(바람직하게는, 염소 및(또는) 브롬)을 나타내고;

x는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고;

p는 1 또는 0이고;

R⁵ 및 R⁶은 각 X¹에 대해 독립적으로 선택될 수 있고, 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆ 알킬기, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고;

X¹은 탄소를 나타내고;

m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수이지만, 단, R⁵ 및 R⁶은 동시에 1 이상의 X¹ 원자 상의 알킬기이다.

바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)-C₁-C₅-알칸, 비스-(히드록시페닐)-C₅-C₆-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐)-에테르, 비스-(히드록시페닐)-술폭사이드, 비스-(히드록시페닐)-캐톤, 비스-(히드록시페닐)-술폰 및 α,α-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠 및 이들의 고리가 브롬화되고(되거나) 염화된 유도체들이다.

특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 비스페놀-A, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 4,4'-디히드록시디페닐 술파이드, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰 및 이들의 2- 및 4- 브롬화 또는 염화된 유도체들, 예를 들면 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 또는 2,2-비스-(3,5-디브로로-4-히드록시페닐)-프로판이다.

2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀-A)가 특히 바람직하다.

디페놀은 개별적으로 또는 그의 임의의 혼합물로 사용할 수 있다.

디페놀은 문헌에 공지된 것이거나 문헌에 공지된 방법에 의하여 얻을 수 있다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트를 제조하는 데 적합한 사슬 중단제는 예를 들면, 폐놀, p-클로로페놀, p-t-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀 뿐만 아니라, 장쇄 알킬페놀, 예를 들면 DE-OS 2 842 005에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀, 또는 알킬 치환체 중의 탄소 원자수가 총 8 내지 20 개인 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예를 들면 3,5-디-t-부틸페놀, p-이소-옥틸페놀, p-t-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀이다. 일반적으로 사슬 중단제의 사용량은 사용하는 각 디페놀의 몰 합계에 대하여 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 평균 중량 평균 분자량(M_w; 예를 들면, 초원심분리법 또는 광산란법에 의해 측정함)은 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 20,000 내지 80,000이다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방법으로 분지시킬 수 있다. 바람직하게는, 3 관능성 이상의 화합물, 예를 들면 3 이상의 폐놀기를 갖는 화합물을 (사용하는 디페놀의 합계에 대하여) 0.05 내지 2.0 몰% 혼입한다.

호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 모두 적합하다. 본 발명의 성분 A에 따른 코폴리카르보네이트를 제조하기 위해, 히드록시아릴옥시 말단기를 갖는 폴리디오르가노실록산을 (사용하는 디페놀의 총량에 대하여) 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량% 사용할 수 있다. 이들은 공지된 것이거나(예를 들면 미국 특허 제3,419,634호 참조), 문헌에 공지된 방법에 의하여 제조할 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 함유하는 코폴리카르보네이트의 제조는 예를 들어 DE-OS 3 334 782에 기재되어 있다.

비스페놀-A 호모폴리카르보네이트 외에 바람직한 폴리카르보네이트는, 바람직하거나 특히 바람직한 것으로 언급된 디페놀(특히, 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판) 이외의 디페놀의 함량이 디페놀의 몰 합계에 대하여 15 몰% 이하인 비스페놀-A의 코폴리카르보네이트이다.

방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 디할라이드는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 이산 이염화물이 바람직하다.

이소프탈산 및 테레프탈산의 이산 이염화물들이 1:20 내지 20:1로 혼합된 혼합물이 특히 바람직하다.

폴리에스테르 카르보네이트의 제조시, 카르본산 할라이드, 바람직하게는 포스겐은 이관능성 산 유도체로 추가로 함께 사용된다.

방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조시 사용하기에 적합한 사슬 중단제는, 상기한 모노페놀 외에, 그의 클로로카르본산 에스테르, 및 방향족 모노카르복실산의 산 염화물(C_1 – C_{22} 알킬기, 또는 할로겐 원자에 의해 임의로 치환될 수 있음), 및 C_2 – C_{22} 모노카르복실산 염화물이 있다.

각 사슬 중단제의 양은, 폐놀계 사슬 중단제의 경우 디페놀의 몰에 대하여, 모노카르복실산 염화물 사슬 중단제의 경우 디카르복실산 이염화물에 대하여, 0.1 내지 10 몰%이다.

방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 공중합된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수도 있다.

방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 공지된 대로 선형 또는 분지형일 수 있다 (이 점에 관해선 역시 DE-OS 2 940 024 및 DE-OS 3 007 934 참조).

분지제는, 예를 들면, 3 관능성 이상의 산 염화물(예: 트리메스산 삼염화물, 시아누르산 삼염화물, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 사염화물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 사염화물 또는 페로멜리트산 사염화물)을 (사용하는 디카르복실산 이염화물에 대하여) 0.01 내지 1.0 몰%, 또는 삼관능성 이상의 폐놀(예: 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-2-헵텐, 4,4-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵텐, 1,3,5-트리-(4-히드록시페닐)-벤젠, 1,1,1-트리-(4-히드록시페닐)-에탄, 트리-(4-히드록시페닐)-페닐메탄, 2,2-비스-[4,4-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥실]-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐이소프로필)-페놀, 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄, 2,6-비스-(2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐이소프로필]-페녹시)-메탄, 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리페닐-메틸]-벤젠)을 (사용하는 디페놀에 대하여) 0.01 내지 1.0 몰% 사용할 수 있다. 폐놀계 분지제는 디페놀과 함께 초기에 투입할 수 있고, 산 염화물 분지제는 산 이염화물과 함께 투입할 수 있다.

열가소성 방향족 폴리에스테르 카르보네이트에서, 카르보네이트 구조 단위의 함량은 달라질 수 있다. 카르보네이트기의 함량은 에스테르기와 카르보네이트기의 합에 대하여 바람직하게는 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하, 그 중에서도 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 에스테르 부분과 카르보네이트 부분 모두 블록 형태로 존재하거나 중축합물 내에 무작위적으로 분포할 수 있다.

방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트의 상대 점도 (n_{rel})는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.22 내지 1.3(25°C에서, 염화메틸렌 100 ml 중 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트 0.5 g의 용액을 이용하여 측정)이다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 단독으로 사용하거나 서로와의 임의의 혼합물로 사용할 수 있다.

성분 B

성분 B는,

B.1) 1 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 80 중량%, 및

B.2) 유리 전이 온도가 $<10^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $<0^{\circ}\text{C}$, 특히 $<-20^{\circ}\text{C}$ 인 1 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 70 내지 20 중량%

로부터 제조된 1 이상의 그래프트 중합체를 함유한다.

그래프트 기재 B.2는 일반적으로 평균 입자 크기(d_{50} μm)가 0.05 내지 5 μm , 바람직하게는 0.10 내지 0.6 μm , 특히 바람직하게는 0.20 내지 0.40 μm 이다.

단량체 B.1은 바람직하게는,

B.1.1 비닐 방향족 화합물 및(또는) 고리 치환된 비닐 방향족 화합물(예: 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및(또는) 메타크릴산 ($\text{C}_1\text{-C}_8$) 알킬 에스테르(예: 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량부와

B.1.2 비닐 시아니드(불포화 니트릴, 예를 들면, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및(또는) (메트)아크릴산 ($\text{C}_1\text{-C}_8$) 알킬 에스테르(예: 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체, 예를 들면 무수물 및 이미드(예: 말레산 무수물 및 N-페닐-말레산 이미드) 1 내지 50 중량부

로부터 제조된 혼합물이다.

바람직한 단량체 B.1.1은 단량체 스티렌, α -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 1 이상으로부터 선택되고, 바람직한 단량체 B.1.2는 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 중 1 이상으로부터 선택된다.

특히 바람직한 단량체는 B.1.1 스티렌 및 B.1.2 아크릴로니트릴이다.

그래프트 중합체 B에 적합한 그래프트 기재 B.2는 디엔 고무, EP(D)M 고무이고, 즉 에틸렌/프로필렌 기재의 고무 및 임의로는 디엔, 아크릴, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무이다.

바람직한 그래프트 기재 B.2는 디엔 고무(예: 부타디엔, 이소프렌 등을 기초로 한 것), 또는 디엔 고무들의 혼합물, 또는 디엔 고무 또는 그의 혼합물과 추가의 공중합 가능한 단량체(예: B.1.1 및 B.1.2에 따른 것)와의 공중합체이다. 단, 성분 B.2의 유리 전이 온도는 $<10^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $<0^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 $<-10^{\circ}\text{C}$ 이다.

순수한 폴리부타디엔 고무가 특히 바람직하다.

특히 바람직한 중합체 B는 예를 들면 DE-OS 2 035 390 (=US-A 3 644 574) 또는 DE-OS 2 248 242 (=GB-B 1 409 275) 또는 문헌 [Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Vol. 19 (198), p. 280]에 기술되어 있는 바와 같은 ABS 중합체 (에멀젼, 벌크 및 혼탁 ABS)이다. 그래프트 기재 B.2의 겔 함량은 30 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상 (톨루엔 중에서 측정)이다.

그래프트 공중합체 B는 예를 들면, 에멀젼, 혼탁체, 용액 또는 벌크 중합, 바람직하게는 에멀젼 중합에 의해 자유 라디칼 중합에 의해 제조된다.

US-A 4 937 285에 따른 아스코르бин산 및 유기 히드로페온사이드로부터 제조된 개시제 시스템으로 산화환원 개시에 의해 제조한 ABS 중합체는 또한 특히 적당한 그래프트 고무이다.

그래프트 반응에서 그래프트 단량체는 그래프트 기재에 완전히 그래프트되는 것이 필수적이지 않다고 알려져 있으므로, 그래프트 기재의 존재 중에서 그래프트 단량체의 (공)중합 및 후처리 도중의 공동 발생의 결과로 얻을 수 있는 것과 같은 본 발명에 따른 제품 또한 그래프트 중합체 B일 것이라 이해된다.

중합체 B의 B.2에 상응하는 적당한 아크릴 고무는 바람직하게는 임의로 다른 중합가능한 에틸렌성 비치환된 모노머 40 중량% 이하 (B.2에 대해서)를 갖는 아클리산 알킬 에스테르의 중합체이다. C_1-C_8 알킬 에스테르, 예를 들면 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르 및 할로겐 알킬 에스테르, 바람직하게는 할로겐- C_1-C_8 알킬 에스테르 (예를 들면, 클로로에틸 아크릴레이트) 및 이들 단량체의 혼합물이 바람직한 중합가능한 아크릴산 에스테르이다.

가교결합 시키기 위해서, 1 이상의 중합가능한 이중 결합을 갖는 단량체는 공중합될 수 있다. 바람직한 가교결합 단량체의 예는 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산 및 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노히드릭 알콜, 또는 2 내지 4 개의 OH기 및 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 포화 폴리올 (예를 들면, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트)의 에스테르; 예를 들면 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이트와 같은 다중 불포화 헤테로시클릭 화합물; 디- 및 트리비닐 벤젠과 같은 다가관능기 비닐 화합물; 및 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트이다.

바람직한 가교결합 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 3 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 헤테로시클릭 화합물이다.

특히 바람직한 가교결합 단량체는 시클릭 단량체 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아크릴로일 헥사히드로-S-트리아진, 트리알릴 벤젠이다. 가교결합 단량체의 양은 그래프트 기재 B.2에 대하여 바람직하게는 0.02 내지 5, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.

3 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 시클릭 가교결합 단량체의 경우에는 그래프트 기재 B.2의 양을 1 중량% 미만으로 한정하는 것이 유리하다.

그래프트 기재 B.2에 대해 임의로 적용할 수 있는 아크릴산 에스테르 이외의 바람직한 "다른" 중합가능한 에틸렌성 불포화 단량체의 예는 아크릴로니트릴, 스티렌, α -메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐- C_1-C_8 -알킬 에스테르, 메틸 메타크릴레이트, 부타디엔이다. 그래프트 기재 B.2로 바람직한 아크릴 고무는 60 중량% 이상의 겔 함량을 갖는 애밀전 중합체이다.

B.2에 상응하는 추가 바람직한 그래프트 기재는 DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 및 DE-OS 3 631 539에 기술된 바와 같은 그래프트-반응성 부위를 갖는 실리콘 고무이다.

그래프트 기재 B.2의 겔 함량은 적합한 용매 중에서 25°C에서 측정한다 (호프만, 크뢰머, 쿤의 문헌 [Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977]).

평균 입자 크기 d_{50} 은 50 중량%의 입자가 존재하는 각각 상기 및 하기의 직경이다. 이는 초원심분리법에 의해 측정될 수 있다 (문헌 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796] 참조).

성분 C

성분 C는 1 이상의 열가소성 비닐 (공)중합체 C.1 및(또는) 폴리알킬렌 테레프탈레이트 C.2를 함유한다.

비닐 (공)중합체 C.1으로 적합한 것은 비닐 방향족 화합물, 비닐 시아니드(불포화 니트릴), (메트)아크릴산-(C_1-C_8) 알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체(예: 무수물 및 이미드)를 포함하는 군으로부터 선택된 1 이상의 단량체의 중합체이다. 특히 적합한 (공)중합체는,

C.1.1 비닐 방향족 화합물 및(또는) 고리 치환된 비닐 방향족 화합물(예: 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및(또는) 메타크릴산(C_1-C_8) 알킬 에스테르(예: 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량부, 바람직하게는 60 내지 80 중량부, 및

C.1.2 비닐 시아니드(불포화 니트릴), 예를 들면, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 및(또는) (메트)아크릴산(C_1-C_8) 알킬 에스테르(예: 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산(예: 말레산) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체, 예를 들면 무수물 및 이미드(예: 말레산 무수물 및 N-페닐-말레산 이미드) 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 20 내지 40 중량부

로부터 제조되는 것들이다.

(공)중합체 C.1은 수지상이고, 열가소성이며, 고무가 없는 것이다.

C.1.1 스티렌 및 C.1.2 아크릴로니트릴로부터 제조된 공중합체가 특히 바람직하다.

C.1에 따른 (공)중합체는 공지된 것이고, 라디칼 중합에 의하여, 특히 에멀젼 중합, 혼탁 중합, 용액 중합 또는 벌크 중합에 의하여 제조할 수 있다. 성분 C.1에 따른 (공)중합체는 15,000 내지 200,000의 분자량 Mw(중량 평균, 광 산란법 또는 침강법에 의하여 측정함)을 갖는 것이 바람직하다.

성분 C.2의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 방향족 디카르복실산 또는 그들의 반응성 유도체(예: 디메틸 에스테르 또는 무수물)와 지방족, 시클로지방족 또는 아르지방족 디올의 반응 생성물, 및 이 반응 생성물들의 혼합물이다.

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분에 대하여 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 테레프탈산 라디칼, 및 디올 성분에 대하여 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 에틸렌 글리콜 라디칼 및(또는) 부탄디올-1,4 라디칼을 함유한다.

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 테레프탈산 에스테르 외에, 8 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 다른 방향족 또는 시클로지방족 디카르복실산 또는 4 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산의 라디칼, 예를 들면, 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세바크산, 아젤라산, 시클로헥산디아세트산의 라디칼을 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하 함유할 수 있다.

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 에틸렌 글리콜 또는 부탄디올-1,4 기 외에, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 다른 지방족 디올 또는 6 내지 21 개의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족 디올, 예를 들면, 1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 시클로헥산-1,4-디메탄올, 3-에틸-2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 1,4-디-(β -히드록시에톡시)-벤젠, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)-프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸-시클로부탄, 2,2-비스-(4- β -히드록시에톡시페닐)-프로판 및 2,2-비스-(4-히드록시프로페닐페닐)-프로판의 라디칼을 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하 함유할 수 있다 (DE-OS 2 407 674, DE-OS 2 407 776, DE-OS 2 715 932).

예를 들면, DE-OS 1 900 270 및 US-A 3 692 744에 따라, 비교적 적은 양의 3가 알코올 또는 3가 또는 4가 카르복실산을 혼입함으로써 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 분지시킬 수 있다. 바람직한 분지제의 예로 트리메스산, 트리멜리트산, 트리메틸올 에탄 및 트리메틸올 프로판, 및 펜타에리트리올이 있다.

특히 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 순전히 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체(예: 그의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및(또는) 1,4-부탄디올로부터만 제조된 것들, 및 이 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 내지 99 중량%를 함유한다.

바람직하게 사용되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 우벨로데(Ubbelohde) 점도계로 25°C의 페놀/o-디클로로벤젠(1:1 중량부) 중에서 측정한 고유 점도가 0.4 내지 1.5 dl/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dl/g이다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지된 방법(예를 들면, 문헌[Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, p. 695 et seq., Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973] 참조)에 의하여 제조할 수 있다.

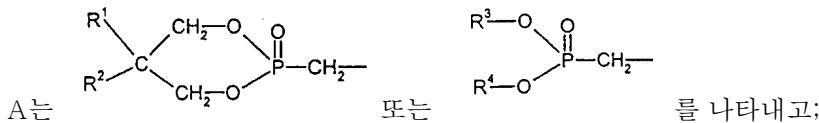
성분 D

본 발명에 따른 성형 조성물은 난연제로서 하기 화학식 I의 포스포네이트 아민 화합물을 1 이상 함유한다.

<화학식 I>

$A_{3-y} - N - B_y$

상기 식에서,



R^1, R^2, R^3 및 R^4 , 및 B 및 y는 위에서 정의한 바와 같다.

B는, 바람직하게는 독립적으로 수소, 에틸, n-프로필 또는 이소-프로필(이들은 할로겐에 의해 치환될 수 있음), 또는 $C_1 - C_4$ 알킬기 및(또는) 할로겐에 의해 비치환되거나 치환된 $C_6 - C_{10}$ 아릴기, 특히 페닐 또는 나프틸을 나타낸다.

R^1, R^2, R^3 및 R^4 에서 알킬은, 바람직하게는 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-, 이소-, s- 또는 t- 부틸, 펜틸 또는 헥실을 나타낸다.

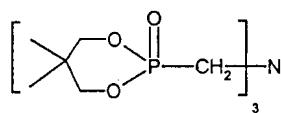
R^1, R^2, R^3 및 R^4 에서 치환된 알킬은, 바람직하게는 독립적으로 할로겐에 의해 치환된 $C_1 - C_{10}$ 알킬기, 특히 1 또는 2회 치환된 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-, 이소-, s- 또는 t- 부틸, 펜틸 또는 헥실을 나타낸다.

R^3 및 R^4 는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 또는 시클로옥틸, 특히 시클로펜틸 또는 시클로헥실을 형성하는 것이 바람직하다.

R^1, R^2, R^3 및 R^4 에서 $C_6 - C_{10}$ 아릴은, 독립적으로 페닐, 나프틸 또는 비나프틸, 특히 o-페닐, o-나프틸, o-비나프틸(이들은 할로겐에 의해 (일반적으로 1회, 2회 또는 3회) 치환될 수 있음)을 나타내는 것이 바람직하다.

다음을 예로서 및 바람직한 것으로서 듣다: 하기 화학식 (I-1)의 5,5,5',5',5",5"-헥사메틸-트리스-(1,3,2-디옥사포스포리난-메탄)-아미노-2,2',2"-트리옥사이드

화학식 I-1

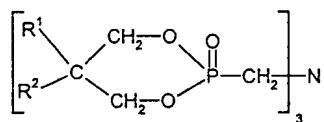


(Solutia Inc.(미국 세인트루이스 소재)의 시험 제품 XPM 1000)

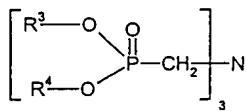
1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디메틸-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디메틸-N-페닐-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디부틸-5,5-디메틸-, 2-옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-N-에틸-5,5-디메틸-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N-[(5,5-디클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디-클로로메틸-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디-클로로메틸-N-페닐-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디-(4-클로로부틸)-5,5-디메틸-2-옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메탄]-N-(2-클로로에틸)-5,5-디-(클로로메틸)-, P,2-디옥사이드.

또한, 하기 화학식 (I-2) 또는 (I-3)의 화합물들이 바람직하다:

화학식 I-2



화학식 I-3



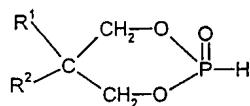
(여기서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 위에서 정의한 바와 같다).

화학식 (I-2) 및 (I-1)의 화합물들이 특히 바람직하다. 상기한 개별 화합물들도 특히 바람직하다.

화학식 (I)의 화합물들은 하기 방법에 의해 제조할 수 있다:

a) PCl_3 을 10~60°C의 온도에서 1,3-디올 유도체, 물 및 유기 용매의 혼합물에 첨가한다. 하기 화학식 (Ia)의 5,5-이치환된 1,3,2-디옥사포스포리난-2-옥사이드를 얻는다:

화학식 Ia



(여기서, R^1 및 R^2 는 위에서 정의한 바와 같다);

b) 정제 후에, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-옥사이드를, 파라포름알데히드 중에서, 아민 $\text{B}_y\text{NH}_{3-y}$ (여기서, B 및 y는 위에서 정의한 바와 같다)와 반응시킨다;

c) 다시 정제하고 건조시킨 후에, 화학식 (I)의 포스포네이트 아민을 얻는다.

제조 방법에 관한 상세한 설명은 미국 특허 제5,844,028호에서 찾을 수 있다.

성분 E

성분 E는 매우 미세한 무기 분말을 포함한다.

본 발명에 따라서 사용되는 미세 무기 분말 E는 바람직하게는 산소, 수소, 황, 인, 붕소, 탄소, 질소 및 실리콘으로부터 선택되는 1 이상의 원소를 갖는, 주기율표의 1 내지 5족(mail group) 또는 1 내지 8 아족(sub-group), 바람직하게는 2 내지 5 족 또는 4 내지 8 아족, 특히 바람직하게는 3 내지 5 족 또는 4 내지 8 아족의 금속 1 이상의 극성 화합물 1 이상으로 이루어진다.

바람직한 화합물은 예를 들면, 옥사이드, 히드록시드, 히드레이트 옥사이드 술페이트, 술파이트, 술파이드, 카르보네이트, 카르비드, 니트레이트, 니트라이트, 니트리드, 보레이트, 실리케이트, 포스페이트, 히드리드, 포스파이트 또는 포스포네이트이다.

매우 미세한 무기 분말은 바람직하게는 옥사이드, 포스페이트, 히드록시드, 바람직하게는 TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , 보에마이트(boehmite), ZrO_2 , Al_2O_3 , 알루미늄 포스페이트, 나아가 TiN , WC , $AlO(OH)$, Sb_2O_3 , 철 옥사이드, $NaSO_4$, 바나듐 옥사이드, 아연 보레이트, 알루미늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 1, 2 및 3 차원(dimension)의 실리케이트와 같은 실리케이트로 이루어진다. 혼합물 및 첨가 화합물 또한 사용될 수 있다.

또한, 이들 나노 규모의 입자는 중합체와의 혼화성을 개선하기 위하여 유기 분자와 표면 개질될 수 있다. 소수성 또는 친수성 표면이 이러한 방식으로 생성될 수 있다.

히드레이트 함유 알루미늄 옥사이드 (예를 들면, 보에마이트 또는 TiO_2)가 특히 바람직하다.

나노입자의 평균 입자 직경은 200 nm 이하, 바람직하게는 150 nm 이하, 특히 1 내지 100 nm이다.

항상 평균 입자 직경 d_{50} 을 나타내는 입자 직경 및 입자 크기는 문헌 [W. Scholtan et al., *Kolloid-Z. und Z. Polymere* 250 (1972), pp. 782-796]에 따라 원심분리법에 의해 측정된다.

무기 분말은 열가소성 성형 물질에 대하여 0.5 내지 40, 바람직하게는 1 내지 25, 특히 바람직하게는 2 내지 15 중량%의 양으로 열가소성 성형 조성물에 도입된다.

무기 화합물을 분말, 페이스트, 콜, 분산제 또는 혼탁제로 존재할 수 있다. 분말은 분산제, 콜 또는 혼탁제의 침전에 의해 얻을 수 있다.

분말은 통상의 방법, 예를 들면 성형 조성물 및 미세 무기 분말의 압출에 의해서 또는 직접 혼련에 의해 열가소성 성형 조성물에 도입될 수 있다. 바람직한 방법은 예를 들면 용매 또는 단량체의 본 발명에 따른 성형 조성물의 성분 1 이상 및 내연 첨가제의 마스터 배치의 제조, 또는 예를 들면 수성 에멀젼 및 미세 무기 분말(임의로, 미세 무기 물질의 분산제, 혼탁제, 페이스트 또는 콜 형태)의 공침에 의한 것과 같은 열가소성 성분 및 미세 무기 분말의 공침에 의한 것이다.

성분 F

플루오르화 폴리올레핀 F는 분자량이 높고, 유리 전이 온도가 $-30^{\circ}C$ 이상, 일반적으로 $100^{\circ}C$ 이상이고, 플루오르 함량이 바람직하게는 65 내지 76 중량%, 특히 70 내지 76 중량%이고, 평균 입자 직경 d_{50} 이 0.05 내지 1000 μm , 바람직하게는

0.08 내지 20 μm 이다. 플루오르화 폴리올레핀 F는 일반적으로 1.2 내지 2.3 g/cm^3 의 밀도를 갖는다. 바람직한 플루오르화 폴리올레핀 F는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 폴루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체이다. 플루오르화 폴리올레핀은 공지되어 있다 (예를 들면, 문헌 ["Vinyl and Related Polymers" by Schilknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pp. 484-494]; ["Fluoropolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. 13, 1970, pp. 623-654]; ["Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, vol. 47, No. 10 A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 134 and 774]; ["Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, October 1975, vol. 52, No. 10 A, McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 27, 28 and 472]; 및 US-A 3 671 487, US-A 3 723 373 및 US-A 3 838 092).

이들은 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 테트라플루오로에틸렌을 수성 매질 중에서 자유 라디칼 생성 촉매 (예: 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 폐록시디솔페이트)를 이용하여, 7 내지 71 kg/cm^2 의 압력 및 0 내지 200°C의 온도에서, 바람직하게는 20 내지 100°C의 온도에서 중합하여 제조할 수 있다 (보다 상세한 내용은 예를 들어 미국 특허 제2,393,967호 참조). 사용되는 형태에 따라서, 이 물질들의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm^3 이고, 평균 입자 크기는 0.5 내지 1000 μm 이다.

본 발명에 따르면, 바람직한 폴리올레핀 F는 평균 입자 크기가 0.05 내지 20 μm , 바람직하게는 0.08 내지 10 μm 이고, 밀도가 1.2 내지 1.9 g/cm^3 인 테트라플루오로에틸렌 중합체이고, 바람직하게는 테트라플루오로에틸렌 중합체 F의 에멀젼 및 그래프트 중합체 B의 에멀젼의 응고된 혼합물의 형태로 사용한다.

분말 형태로 사용하기에 적합한 폴리올레핀 F는 평균 입자 직경이 100 내지 1000 μm 이고 밀도가 2.0 내지 2.3 g/cm^3 인 테트라플루오로에틸렌 중합체이다.

B 및 F의 응고된 혼합물을 제조하기 위하여, 그래프트 중합체 B의 수성 에멀젼(라텍스)을 먼저 테트라플루오로에틸렌 중합체 F의 미분된 에멀젼과 혼합한다. 적합한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼은 보통 고체 함량이 30내지 70 중량%, 바람직하게는 50 내지 60 중량%, 특히 30 내지 35 중량%이다.

성분 B의 설명에서 나타낸 양은 그래프트 중합체 및 플루오르화 중합체의 응고된 혼합물에 대한 그래프트 중합체 부분을 포함할 수 있다.

에멀젼 혼합물에서 그래프트 중합체 B 또는 (공)중합체 대 테트라플루오로에틸렌 중합체 F의 평형비는 95:5 내지 60:40이다. 이어서, 에멀젼 혼합물을 공지된 방법으로 응고시킨다. 예를 들면 분무 건조, 동결 건조시키거나, 무기 또는 유기 염, 산, 염기 또는 수용성 유기 용매(예: 알코올 또는 케톤)를 바람직하게는 20 내지 150°C, 특히 50 내지 100°C의 온도에서 첨가함으로써 응고시킨다. 필요하다면, 혼합물을 50 내지 200°C, 바람직하게는 70 내지 100°C에서 건조시킬 수 있다.

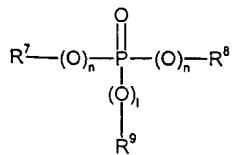
적합한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼은 상업적으로 입수 가능한 제품이고, 예를 들면 DuPont에서 Teflon® 30N으로 판매한다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 1 이상의 통상의 첨가제, 예를 들면 윤활제 및 이형제, 성핵제, 정전기 방지제, 안정제 또는 착색제 또는 안료를 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물은, 추가의 임의로 상승적인 난연제를, 전체 성형 조성물에 대하여 35 중량% 이하 함유할 수 있다. 언급할 수 있는 추가의 난연제의 예에는 EP-A 363 608, EP-A 345 522 및 EP-A 640 655에 기술된 바와 같은 유기 할로겐화 화합물(예: 데카브로모비스페닐 에테르, 테트라브로모비스페놀), 무기 할로겐 화합물(예: 암모늄 브로마이드), 질소 화합물(예: 멜라민, 멜라민/포름알데히드 수지), 무기 수산화물 화합물(예: Mg 또는 Al 수산화물), 무기 화합물(예: 산화안티몬, 바륨 메타보레이트, 히드록소안티모네이트, 산화지르코늄, 수산화지르코늄, 산화몰리브덴, 암모늄 몰리브데이트, 봉산아연, 봉산암모늄, 활석, 실리케이트, 이산화실리콘 및 산화주석), 및 실록산 화합물이 있다.

또한, 하기 화학식 (V)의 인 화합물도 난연제로 적합하다.

화학식 V



상기 식에서,

R^7 , R^8 및 R^9 는, 독립적으로 임의로 할로겐화된 C_1-C_8 알킬, 또는 임의로 할로겐화되고(거나) 알킬화된 C_5 또는 C_6 시클로알킬, 또는 임의로 할로겐화되고(거나) 알킬화되고(거나) 아르알킬화된 C_6-C_{30} 아릴기를 나타내고;

"n" 및 "l"은 독립적으로 0 또는 1이다.

이 인 화합물은 일반적으로 알려진 것이다(예를 들면, 문헌[Ullmann, Enzyklopaedie der technischen Chemie, vol. 18, pp. 301 et seq., 1979] 및 EP-A 345 522 참조). 아르알킬화된 인 화합물은 예를 들어 DE-OS 38 24 356에 기재되어 있다.

화학식 (V)에 따른 임의로 할로겐화된 C_1-C_8 알킬기는 1 이상의 할로겐 원자를 함유할 수 있고 선형 또는 분지형일 수 있다. 알킬기의 예에는 클로로에틸, 2-클로로프로필, 2,3-디브로모프로필, 부틸, 메틸 또는 옥틸이 있다.

화학식 (V)에 따른 임의로 할로겐화되고(거나) 알킬화된 C_5 또는 C_6 시클로알킬기는 임의로 단일 또는 다중 할로겐화되고(거나) 알킬화된 C_5 또는 C_6 시클로알킬기, 예를 들면, 시클로펜틸, 시클로헥실, 3,3,5-트리메틸시클로헥실 및 완전히 염화된 시클로헥실이다.

화학식 (V)에 따른 임의로 할로겐화되고(거나) 알킬화되고(거나) 아르알킬화된 C_6 – C_{30} 아릴기는 임의로 단일 핵 또는 다중 핵을 가지고, 단일 또는 다중 할로겐화되고(거나) 알킬화되고(거나) 아르알킬화된 기, 예를 들면 클로로페닐, 브로모페닐, 펜타클로로페닐, 펜타브로모페닐, 페닐, 크레실, 이소프로필페닐, 벤질 치환된 페닐 및 나프틸이다.

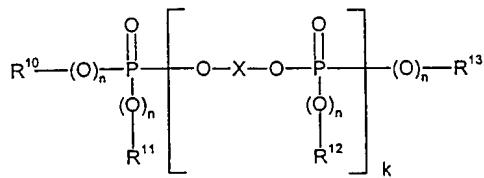
R^7 , R^8 및 R^9 는, 바람직하게는 독립적으로 메틸, 에틸, 부틸, 옥틸, 페닐, 크레실, 쿠밀 또는 나프틸을 나타낸다. R^7 , R^8 및 R^9 는, 독립적으로 특히 메틸, 에틸 또는 부틸(메틸 및(또는) 에틸에 의해 임의로 치환됨)을 나타낸다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 화학식 (V)에 따른 인화합물은, 예를 들면, 트리부틸 포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐크레실 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐) 포스페이트, 트리스-(p-벤질페닐) 포스페이트, 트리페닐포스핀 옥사이드, 에탄포스폰산 디메틸에스테르, 메탄포스폰산 디페닐에스테르, 페닐포스폰산 디에틸 에스테르이다.

또한, 적합한 난연제는 예를 들면 EP-A-0 363 608에 기재된 바와 같은, 이량체 및 올리고머 포스페이트이다.

또한, 본 발명에 따른 성형 조성물은 난연제로서 하기 화학식 (VI)에 따른 인화합물을 함유할 수 있다.

화학식 VI



상기 식에서, R^{10} , R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은, 독립적으로 각각 임의로 할로겐화된 C_1 – C_8 알킬, C_5 – C_6 시클로알킬, C_6 – C_{20} 아릴 또는 C_7 – C_{12} 아르알킬 기를 나타낸다.

바람직하게는 R^{10} , R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은, 독립적으로 C_1 – C_4 알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐- C_1 – C_4 -알킬 기를 나타낸다. 방향족 기 R^{10} , R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 에 관한 한, 할로겐 원자 및(또는) 알킬기, 바람직하게는 염소, 브롬 및(또는) C_1 – C_4 알킬기로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴기는 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐, 및 이들의 상응하는 브롬화 및 염화 유도체이다.

화학식 (VI)에서 X는 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 단핵 또는 다핵 방향족 기를 나타낸다. 이것은 바람직하게는 화학식 (I)의 디페놀로부터 유도될 수 있다. 디페닐페놀, 비스페놀 A, 레조르시놀 또는 히드로퀴논 또는 이들의 염화 또는 브롬화 유도체가 특히 바람직하다.

화학식 (VI)에서 n은, 독립적으로, 0 또는 1일 수 있고, 바람직하게는 1이다.

k는 0 내지 30의 값을 갖고, 바람직하게는 0.3 내지 20, 특히 0.5 내지 10, 그 중에서도 0.5 내지 6의 평균값을 갖는다.

1 이상의 화학식 (V)의 일인 화합물 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 12 내지 40 중량%와 1 이상의 올리고머 인화합물의 혼합물, 예를 들면, EP-A-363 608에 기재된 것과 같은 올리고머 인화합물과 화학식 (VI)에 따른 인화합물의 혼합물을 (인화합물의 전체 양에 대하여) 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 내지 88 중량%의 양으로 사용할 수 있다.

화학식 (V)의 일인 화합물은 특히 트리부틸 포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐크레실 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐) 포스페이트, 할로겐으로 치환된 아릴 포스페이트, 메틸포스폰산 디메틸에스테르, 메틸포스폰산 디페닐에스테르, 페닐포스폰산 디에틸에스테르, 트리페닐포스핀 옥사이드 또는 트리크레실포스핀 옥사이드이다.

화학식 (VI)의 단량체 및 올리고머 인 화합물의 혼합물은 평균 k 값이 0.3 내지 20, 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 6이다.

언급한 인 화합물은 공지되어 있거나(예: EP-A-363 608, EP-A-640 655), 공지된 방법에 의하여 유사하게 제조할 수 있다(예: 문헌 [Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, vol. 18, p. 301 et seq., 1979]; [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, p. 43]; [Beilstein vol. 6, p. 177]).

성분 A 내지 F, 및 임의로 추가의 공지된 첨가제, 예를 들면 안정제, 촉색제, 안료, 윤활제 및 이형제, 성핵제 및 정전기 방지제를 함유하는 본 발명에 따른 성형 조성물은 관련 구성 성분들을 공지된 방법으로 혼합하고 내부 혼합기, 압출기 및 이축 스크류와 같은 통상의 장치에서 200 내지 300°C의 온도에서 용융 컴파운딩 및 용융 압출함으로써 제조한다. 여기서, 성분 F는 상기한 응고된 혼합물의 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

개별 구성 성분들의 혼합은 공지된 방법으로, 순서대로 또는 동시에, 약 20°C(실온) 이상의 온도에서 일어날 수 있다.

본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물은 그 탁월한 난연성 및 내열성 및 접합선 강도 및 내응력 균열성과 같은 우수한 기계적 특성 때문에 모든 종류의 성형 제품, 특히 내파손성에 관한 요구가 높은 제품의 제조에 적합하다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 어떤 형태의 성형 제품도 제조하는 데 사용할 수 있다. 특히, 사출 성형에 의해 성형 제품을 제조할 수 있다. 제조 가능한 성형 제품의 예로는, 임의 형태의 하우징 부품, 예를 들면 실내 장치(예: 쥬스 프레스, 커피 기계, 미서), 사무 기계(예: 모니터, 프린터, 복사기), 건축 섹터용 덮개 및 자동차 섹터용 부품이 있다. 또한, 전기적 특성이 우수하기 때문에 전기 공학 분야에도 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 성형 조성물은, 예를 들면 하기 성형 제품 또는 성형 부품을 제조하는 데 사용할 수 있다:

철도 차량(FR)용 내부 구조 부품, 허브 캡, 전기 장치를 포함하는 소형 변압기용 하우징, 정보 배포 및 전달용 장치의 하우징, 의료 목적의 하우징 및 커버, 메세지 장치 및 그의 하우징, 유아용 장난감 차, 평형 벽 판넬, 안전 장치의 하우징, 후면 스포일러, 단열 전달 용기, 작은 동물들의 하우징 또는 보호용 장치, 위생 및 욕실 용품의 성형 부품, 통기구용 커버 격자, 별장 및 정원 오두막용 성형 부품, 정원 장치용 하우징.

또다른 가공 형태는 이전에 제조된 시트 또는 필름으로 열변형하여 성형 제품을 제조하는 것이다.

따라서, 본 발명은 또한 임의 형태의 성형 제품, 바람직하게는 상기한 제품을 제조하기 위한 본 발명에 따른 성형 조성물의 용도, 및 본 발명에 따른 성형 조성물로부터 제조된 성형 제품을 제공한다.

실시예

성분 A

CH_2Cl_2 를 용매로 하여 25°C에서 0.5 g/100ml의 농도에서 측정한 상대 용액 점도가 1.252인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리카르보네이트.

성분 B

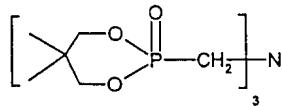
에멀젼 중합에 의해 제조한 미립자 가교결합된 폴리부타디엔 고무 (평균 입자 직경 $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$) 60 중량부에 73:27 스티렌 및 아크릴로니트릴 40 중량부로부터 제조한 그래프트 중합체.

성분 C

스티렌/아크릴로니트릴의 중량비가 72:28이고 고유 점도가 0.55 dl/g(20°C, 디메틸포름알데히드 중에서 측정)인 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체.

성분 D

하기 화학식의 포스포네이트 아민



(Soultia, Inc. (미국 세인트 루이스 소재)의 XPM 1000 개발 제품)

성분 E

푸랄®(Pural®) 200, 알루미늄 옥사이드 히드록시드 (독일 함부르그 소재 콘데아(Condea)), 평균 입자 크기 약 50 nm.

성분 F

물 중의 상기한 성분 B에 따른 스티렌/아크릴로니트릴 그래프트 중합체 에멀젼과 물 중의 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼의 응고된 혼합물로서의 테트라플루오로에틸렌 중합체. 혼합물 중 그래프트 중합체 B 대 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 중량비는 90 중량% 대 10 중량%이다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼은 60 중량%의 고체함량을 가지고, 평균 입자 직경이 0.05 내지 0.5 μm 이다. 스티렌/아크릴로니트릴 그래프트 중합체 에멀젼은 34 중량%의 고체함량 및 $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$ 의 평균 라텍스 입자 직경을 가진다.

F의 제조

테트라플루오로에틸렌 중합체(DuPont의 Teflon 30 N)의 에멀젼을 스티렌/아크릴로니트릴 그래프트그래프트 B의 에멀젼과 혼합하고, 중합체 고체에 대하여 1.8 중량%의 폐놀계 산화방지제로 안정화시켰다. 혼합물을 pH 4 내지 5에 에탄산 및 MgSO_4 의 수용액(수화 마그네슘 술페이트)으로 85 내지 95°C에서 응고, 여과시킨 후, 전해질이 실질적으로 없을 때까지 세척하였다. 이어서, 물의 대부분을 원심분리에 의해 제거하고 잔류물을 100°C에서 건조시켜 분말을 얻었다. 이어서 이 분말을 상기한 장치에서 다른 성분들과 함께 운딩시킬 수 있다.

보발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험

성분들을 3 l의 내부 혼합기에서 혼합하였다. Arburg 270 E형의 사출 성형 기계에서 260°C에서 성형 제품을 제조하였다.

치수가 80 x 10 x 4 mm인 막대를 이용하여 DIN 53 460(ISO 306)에 따라 Vicat B 연화점을 측정하였다.

노치 충격 강도(notched impact strength) a_k 를 ISO 180/1 A에 따라서 측정하였다.

치수가 170 x 10 x 4 mm인 양면에서 사출성형한 시편(가공 온도 260°C)의 접합선에서 DIN 53 453에 따라 충격 강도를 측정하여 접합선 강도를 결정하였다.

치수가 127 x 12.7 x 1.6 mm이고 260°C의 사출 성형 기계에서 제조된 막대에서 UL-Subj. 94 V에 따라 샘플의 화염 거동을 측정하였다.

UL 94 V 테스트를 다음과 같이 수행하였다:

재료 샘플을 성형하여 치수가 127 x 12.7 x 1.6 mm인 막대를 얻었다. 시편의 아래면이 외과용 드레싱 재료 조각 상 305 mm에 위치하도록 막대를 수직으로 설치하였다. 10초 동안 2회의 연속 점화 과정에 의하여 각 샘플 막대를 점화시키고, 각 점화 조작 후 연소 특성을 관찰한 후, 샘플을 평가하였다. 샘플을 점화시키기 위하여, 100 mm(3.8 인치) 높이의 푸른 천연 가스 불꽃을 내고, 열 단위가 $3.73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BTU/ft³)인 분젠 베너를 사용한다.

UL 94 V-O 분류는 하기 기술하는 바와 같이 UL 94 V 지시에 따라 시험한 재료의 특성을 나타낸다. 이 부류의 성형 조성물들은 각 시험 화염의 적용 후 10초보다 더 오랜 시간 동안 연소하는 샘플은 포함하지 않는다; 이들은 각 샘플 세트에 화

염을 2회 적용할 때 50초 이하의 총 화염 시간을 나타낸다; 이들은 샘플의 상부 끝에 고정시킨 지지 클램프까지 완전히 연소하는 샘플을 포함하지 않는다; 이들은 연소 방울 또는 입자의 결과 샘플 아래에 배열된 면모(cotton wool)를 발화시키는 샘플을 포함하지 않는다; 또한, 이들은 시험 화염의 제거 후, 30초보다 오랜 시간 동안 연기를 내는 샘플을 포함하지 않는다.

내화성 또는 자기 소화력이 떨어지는 샘플들은 화염 방울 또는 입자를 발산하기 때문에 이들을 다른 UL 94 분류로 지칭한다. 이 분류들을 UL 94 V-1 및 V-2라고 지칭한다. 분류 F는 "실패"를 의미하고, 30 초 이상의 후 소각 시간을 갖는 샘플에 적용한다.

응력 균열 거동 (ESC 거동)을 $80 \times 10 \times 4$ nm 막대, 260°C 의 공정 온도에서 시험하였다. 사용한 시험 매질은 60 부피% 틀루엔 및 40 부피% 이소프로판올의 혼합물이다. 샘플을 환형 호 형판으로 미리 신장하였고 (백분율로 나타내는 선-신장), 실온에서 시험 매질 중에서 저장하였다. 응력 균열 거동은 선-신장의 함수로 균열 또는 파쇄의 발생으로 시험 매질 중에서 평가하였다.

본 발명에 따른 성형 조성물의 성질은 하기 표 1에 요약한다.

포스포네이트 아민 및 미세 무기 분말을 사용하는 것에 의해 저온 노치 충격 강도, 내응력 균열성, 접합선 강도 및 파단시 신장도와 같은 매우 양호한 기계적 성질 뿐만 아니라 감소된 황색도 지수에 의해 구분되는 높은 열 편향 온도를 갖는 성형 조성물이 얻어졌다. 본 발명에 따른 성형 조성물의 내연성은 미세 무기 분말의 첨가에 의해 현저히 개선되었다.

[표 1]
성형 조성물 및 성질

	1 (비교)	2
성분 [중량부]		
A	68.50	67.96
B	6.80	6.75
C	9.30	9.23
D	10.80	10.72
E	-	0.74
F	4.2	4.2
이형제	0.4	0.4
성질		
a_k [kJ/m^2]- 20°C	13	13.5
Vicat B 120 [$^{\circ}\text{C}$]	116	117
a_n (접합선) [kJ/m^2]	4.9	5.5
ESC 거동: ε_x 에서의 파쇄 [%]	1.8	2.4
UL 94 V 1.6 mm	F	V1
파단시 신장 DR [%]	40	55
황색도 지수	58.5	52.2

F=실패