



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월31일
(11) 등록번호 10-1722266
(24) 등록일자 2017년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 59/04 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
C08K 5/24 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7018525
(22) 출원일자(국제) 2009년01월20일
심사청구일자 2014년01월16일
(85) 번역문제출일자 2010년08월20일
(65) 공개번호 10-2010-0105780
(43) 공개일자 2010년09월29일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/050573
(87) 국제공개번호 WO 2009/092698
국제공개일자 2009년07월30일
(30) 우선권주장
08150491.2 2008년01월22일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
EP1595918 A
EP1683838 A
EP1674526 A
JP2005312801 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
(72) 발명자
사라바난, 카르티케안
독일 68199 만하임 탄호이제링 162
아스만, 옌즈
독일 68165 만하임 후고-볼프-스트라쎄 6
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 코팅된 폴리옥시메틸렌

(57) 요약

1종 이상의 폴리옥시메틸렌 단일중합체 또는 공중합체 A), 및 임의로 다른 첨가제 B)를 포함하며, 1종 이상의 결합제 C) 및 포름알데히드 트랩(trap) D)로 표면이 코팅되어 있으며, 폴리알킬렌 옥시드 C₁, 폴리비닐 에스테르 C₂, C₁ 및 C₂로 이루어진 그래프트 중합체 C₃, 또는 이들의 혼합물을 결합제 C)로서 사용하고 1종 이상의 히드라지드를 포름알데히드 트랩 D)로서 사용하는 것을 특징으로 하는 코팅된 폴리옥시메틸렌 성형물을 개시한다.

(72) 발명자

헤레라 타보아다, 리드카이

스페인 이-08008 바르셀로나 씨/ 엔리크 브라나도
스 75 - 1이알

안데르리크, 라이너

독일 69126 하이델베르크 알베르트-프라앵켈-스트
라셰 9

명세서

청구범위

청구항 1

1종 이상의 폴리옥시메틸렌 단일중합체 또는 공중합체 A)를 포함하며,

폴리알킬렌 옥시드 C₁ 및 폴리비닐 에스테르 C₂로 이루어진 그래프트 중합체 C₃를 포함하는 1종 이상의 결합제 C) 및 1종 이상의 히드라지드 화합물을 포함하는 1종 이상의 포름알데히드 스캐빈저 (scavenger) D)로 표면이 코팅되어 있는,

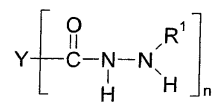
코팅된 폴리옥시메틸렌 (POM) 성형물.

청구항 2

제1항에 있어서, 칩, 펠릿, 분말, 미세분말, 비드, 렌즈형 과립 또는 이들의 혼합물로 이루어진, 코팅된 폴리옥시메틸렌 (POM) 성형물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 포름알데히드 스캐빈저 D)로서 하기 화학식의 히드라지드 화합물이 사용된, 코팅된 폴리옥시메틸렌 (POM) 성형물.



상기 식 중,

n은 1 또는 2이고,

R¹은 H, 또는 5 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 방향족 잔기이고,

Y는 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬 잔기, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 방향족 잔기, 또는 아미노 또는 히드라지드 기 (-NH-NH₂)이며, 여기서 알킬 잔기 또는 방향족 잔기는 산소기, 아미노, 황, 질소기 또는 히드라지드기를 치환기로서 포함할 수 있다.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 지방족 또는 방향족 디히드라지드 D) 또는 이들의 혼합물이 사용된, 코팅된 폴리옥시메틸렌 (POM) 성형물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용된 결합제 C₃이 C₁ 및 C₂로 이루어지고 그 구조가

A) 20 내지 70 중량%의 수용성 폴리에틸렌 옥시드 및

B) B1) 70 내지 100 중량%의 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트 또는 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트 및

B2) 0 내지 30 중량%의 추가의 에틸렌계 불포화 단량체

로 이루어진 30 내지 80 중량%의 비닐 에스테르 성분

으로 구성되는 그래프트 중합체를 포함하는 것인, 코팅된 폴리옥시메틸렌 (POM) 성형물.

청구항 6

청구항 제1항에 정의된 성분 C) 및 D)로부터 사전에 용액, 유화액 또는 분산액을 제조하고, 이어서 이를 폴리옥

시메틸렌 (POM) 성형물에 적용하고, 물질을 건조시키는 것을 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 코팅된 폴리옥시메틸렌 (POM) 성형물의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 수용액 또는 아세톤 용액을 상기 성분 C) 및 D)로부터 제조하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 10 중량% 이하의 안료 E)를 상기 성분 C) 및 D)로 이루어진 용액에 또한 첨가하는 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 성분 C) 및 D)로 이루어진 코팅을 분사 기법으로 적용하는 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 코팅을 실온 내지 60℃에서 적용하는 방법.

청구항 11

1종 이상의 폴리옥시메틸렌 단일중합체 또는 공중합체 A) 및 또한 추가의 첨가제 B)를 포함하며,

폴리알킬렌 옥사이드 C₁ 및 폴리비닐 에스테르 C₂로 이루어진 그래프트 중합체 C₃를 포함하는 1종 이상의 결합제 C) 및 1종 이상의 히드라지드 화합물을 포함하는 1종 이상의 포름알데히드 스캐빈저 (scavenger) D)로 표면이 코팅되어 있는,

코팅된 폴리옥시메틸렌 (POM) 성형물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은

[0002]

1종 이상의 폴리옥시메틸렌 단일중합체 또는 공중합체 A), 및 또한, 적절한 경우 추가의 첨가제 B)를 포함하며,

[0003]

폴리알킬렌 옥사이드 C₁, 폴리비닐 에스테르 C₂, C₁ 및 C₂로 이루어진 그래프트 중합체 C₃, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 1종 이상의 결합제 C) 및 1종 이상의 히드라지드 화합물을 포함하는 1종 이상의 포름알데히드 스캐빈저 (scavenger) D)로 표면이 코팅되어 있는,

[0004]

코팅된 폴리옥시메틸렌 성형물에 관한 것이다.

[0005]

본 발명은 또한 임의의 유형의 이들 코팅된 폴리옥시메틸렌 성형물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0006]

포름알데히드 방출이 적은 폴리옥시메틸렌은 많은 분야, 특히 자동차 분야에 적절하다.

[0007]

포름알데히드 스캐빈저의 예에는 FA (포름알데히드)를 물리적으로 흡수하는 제올라이트가 있다.

[0008]

다른 포름알데히드 스캐빈저에는 FA와 화학적으로 반응하는 N-함유 화합물이 있다.

[0009]

아민, 아미노-치환된 트리아진 및 히드라지드 성분은 예를 들어, EP-A 16 37 557호, EPA 15 22 554호, JP-A 11/140 272호, JP-A 06/80619호, JP-A 04/345 648호 및 JP 2002/35098호에 개시되어 있다. 언급된 모든 명세서에서, FA 스캐빈저는 (2차) 추가 공정으로 불릴 수 있는 방식으로 혼입된다. 여기에서 통상적인 탈휘발화 공정이 완료되기 전에 반응에 의해 FA 첨가제가 소모되기 때문에, 성형 조성물 중 비교적 높은 함량의 FA 스캐빈저가 필요하다.

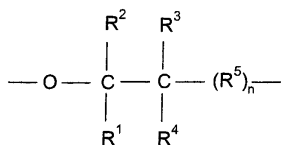
[0010]

N-함유 FA 스캐빈저의 존재는 또한 중합체에서 대부분 황색 착색 결과를 초래한다. 존재하는 N 화합물이 중합 공정에 지장을 줄 수 있기 때문에, 탈휘발화 공정 동안 생성되는 단량체는 정제 없이는 중합 공정으로 되돌아갈 수 없다.

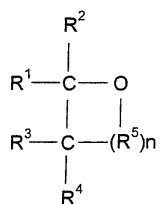
발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 상기 언급된 단점을 갖지 않으며 FA 방출이 감소된 폴리옥시메틸렌을 제공하는 것이다.
- [0012] 이에 따라 도입부에 규정된 코팅된 POM 성형물을 발견하였다. 또한 코팅된 폴리옥시메틸렌의 제조 방법을 발견하였다.
- [0013] 바람직한 실시양태는 종속 청구범위에서 찾을 수 있다.
- [0014] 본 발명에 따른 성형물은 성분 A)로서, 10 내지 100 중량%, 바람직하게는 30 내지 98 중량%, 특히 40 내지 90 중량%의 폴리옥시메틸렌 단일중합체 또는 공중합체를 포함한다.
- [0015] 이들 중합체는 그 자체로 당업자에게 공지되어 있고 문헌에 기재되어 있다.
- [0016] 이들 중합체는 매우 일반적으로 주요 중합체 쇄에 50 mol% 이상의 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 반복 단위를 갖는다.
- [0017] 일반적으로 단일중합체는 바람직하게는 적합한 촉매의 존재 하에 포름알데히드 또는 트리옥산을 중합함으로써 제조한다.
- [0018] 본 발명의 목적을 위해, 성분 A는 바람직하게는 폴리옥시메틸렌 공중합체, 특히 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 반복 단위 이외에 50 mol% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 20 mol%, 특히 0.3 내지 10 mol%, 매우 특히 바람직하게는 0.2 내지 2.5 mol%의 하기 반복 단위를 또한 갖는 폴리옥시메틸렌 공중합체이다.

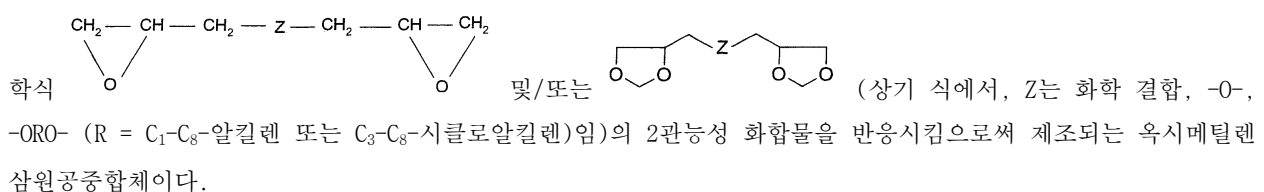


- [0019]
- [0020] 상기 식에서, R^1 내지 R^4 는 서로 독립적으로 수소 원자, C_1 - C_4 -알킬기 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 할로젠-치환된 알킬기이고, R^5 는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, C_1 - C_4 -알킬- 또는 C_1 - C_4 -할로알킬-치환된 메틸렌기 또는 상응하는 옥시메틸렌기이고, n 은 0 내지 3이다. 이들 기는 유리하게는 환식 에테르의 개환 (ring-opening)에 의해 공중합체에 도입될 수 있다. 바람직한 환식 에테르는 하기 화학식을 갖는다.



- [0021]
- [0022] 상기 식에서, R^1 내지 R^5 및 n 은 상기 정의된 바와 같다. 환식 에테르로서 에틸렌 옥시드, 프로필렌 1,2-옥시드, 부틸렌 1,2-옥시드, 부틸렌 1,3-옥시드, 1,3-디옥산, 1,3-디옥솔란 및 1,3-디옥세판, 및 또한 공단량체로서 선형 올리고포르말 및 폴리포르말, 예컨대 폴리디옥솔란 또는 폴리디옥세판을 단지 예로서 언급할 수 있다.

- [0023] 다른 적합한 성분 A)는 예를 들어, 트리옥산, 상기 언급된 환식 에테르 중 1종 및 제3 단량체, 바람직하게는 화



- [0024] 단지 몇몇 예를 언급하면, 이 유형의 바람직한 단량체는 2:1 몰비의 글리시딜 화합물 및 포름알데히드, 디옥산 또는 트리옥산으로부터 제조된 에틸렌 디글리시드, 디글리시딜 에테르 및 디에테르, 및 또한 2 mol의 글리시딜 화합물 및 1 mol의 탄소 원자수 2 내지 8의 지방족 디올로부터 제조된 디에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,3-시클로부탄디올, 1,2-프로판디올 또는 1,4-시클로헥산디올의 디글리시딜 에테르이다.
- [0025] 상기 기재된 단일중합체 및 공중합체를 제조하는 방법은 당업자에게 공지되어 있고 문헌에 기재되어 있으므로, 추가의 상세한 설명은 본원에서 불필요하다.
- [0026] 바람직한 폴리옥시메틸렌 공중합체는 용점이 적어도 160℃ 내지 170℃ (DSC, ISO 3146)이고 분자량 (중량 평균) Mw이 5000 내지 300000, 바람직하게는 7000 내지 250000 (GPC, PMMA 표준물)이다.
- [0027] 쇠의 말단에 C-C 결합을 갖는 말단기-안정화 폴리옥시메틸렌 중합체가 특히 바람직하다.
- [0028] 본 발명에 따른 폴리옥시메틸렌 성형물은 (A) 및 B) 100 중량%를 기준으로) 70 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하의 기타 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 첨가제의 예는 다음과 같다.
- [0029] - 활석,
- [0030] - 폴리아미드, 특히 코폴리아미드,
- [0031] - 알칼리 토금속 실리케이트 및 알칼리 토금속 글리세로포스페이트,
- [0032] - 포화 지방족 카르복실산의 에스테르 또는 아미드,
- [0033] - 알콜 및 에틸렌 옥시드로부터 유도된 에테르,
- [0034] - 비극성 폴리프로필렌 왁스,
- [0035] - 기핵제,
- [0036] - 유리 섬유, 나노튜브, 규회석, 백악과 같은 충전제, 바람직하게는 상승제로서 봉산 또는 그의 유도체가 있는 충전제,
- [0037] - 충격성 개질 중합체, 특히 에틸렌-프로필렌 고무 (EPM 고무) 또는 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (EPDM 고무) 또는 열가소성 폴리우레탄을 기재로 하는 충격성 개질 중합체,
- [0038] - 난연제,
- [0039] - 가소제,
- [0040] - 커플링제,
- [0041] - 염료 및 안료,
- [0042] - D)와 상이한, 또는 제올라이트 또는 폴리에틸렌아민인 추가의 포름알데히드 스캐빈저, 또는 멜라민-포름알데히드 축합물,
- [0043] - 산화방지제, 특히 페놀계 구조의 산화방지제, 벤조페논 유도체, 벤조트리아졸 유도체, 아크릴레이트, 벤조에이트, 옥사닐리드 및 입체 장애 아민 (HALS = 장애 아민 광안정화제 (hindered amine light stabilizer)).
- [0044] 이들 첨가제는 공지되어 있고 예를 들어 문헌 [Gaechter/Mueller, Plastics Additives Handbook, Hanser Verlag Munich, 4th edition, 1993, reprint 1996]에 기재되어 있다.
- [0045] 첨가제의 양은 사용되는 첨가제 및 목적하는 효과에 따라 좌우된다. 통상적인 양은 당업자에게 공지되어 있다. 첨가제를 수반하여 사용하는 경우, 이들은 통상적인 방식으로, 예를 들어, 개별적으로 또는 함께, 희석시키지 않고, 또는 용액 또는 현탁액의 형태로, 또는 바람직하게는 마스터배치 (masterbatch)의 형태로 첨가된다.
- [0046] 예를 들어, 압출기, 혼련기 또는 혼합기 또는 다른 적합한 혼합 장치에서 POM을 용융시키면서 POM 및 첨가제를 혼합하고, 혼합물을 배출시키고, 이어서 통상적으로 이를 펠릿화함으로써 단일 단계로 최종 POM 성형 조성물을 제조할 수 있다. 그러나, 건조 혼합기 또는 또다른 혼합 장치에서 일부 또는 모든 성분을 "저온 (cold)"에서 예비 혼합함으로써 개시하고, 제2 단계에서 압출기 또는 다른 혼합 장치에서 POM을 용융시키면서, 적절한 경우

추가 성분 첨가하고, 생성된 혼합물을 균질화시키는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 적어도 POM 및 산화방지제 (이를 함께 사용하는 경우)를 예비혼합하는 것이 특히 유리할 수 있다.

[0047] 압출기 또는 혼합 장치에는 예를 들어 잔류하는 단량체 또는 기타 휘발성 구성물을 제거하는 단순한 방법을 제공하기 위해 탈휘발화 기기가 있을 수 있다. 균질화된 혼합물은 통상적으로 배출되고 바람직하게는 펠릿화된다.

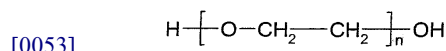
[0048] 탈휘발화 기기로부터의 배출 및 첨가제가 첨가되는 혼합 장치로의 도입 사이에서의 체류 시간을 최소화함으로써, 첨가제의 첨가를 위한 특히 온건한 조건을 고안하는 것이 가능하다. 이를 위해, 예를 들어 탈휘발화 용기는 첨가제와의 블렌딩을 위해 사용되는 압출기의 주입구에 직접 탑재될 수 있다.

[0049] 본 발명에 따른 폴리옥시메틸렌 성형물은, 상기 언급된 바와 같이, 성분 A) 및 적절한 경우 B)를 포함하며, 1종 이상의 폴리알킬렌 옥시드 (C₁) 또는 1종 이상의 비닐 에스테르 (C₂), 또는 C₁) 및 C₂)로 이루어진 1종 이상의 그라프트 중합체 (C₃) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 1종 이상의 결합제 C) 및 1종 이상의 포름알데히드 스캐빈저 D)로 코팅되어 있다.

[0050] 본 발명에 따른 성형물은 칩, 분말, 미세분말, 비드 또는 렌즈형 과립 (lenticular granule)의 형태, 바람직하게는 펠릿의 형태로 사용될 수 있다.

[0051] 바람직한 결합제 (C₁)의 제1 군으로서 폴리알킬렌 옥시드를 언급할 수 있다.

[0052] 이들의 예에는 하기 화학식의 비이온성 화합물인 폴리에틸렌 글리콜이 있다.



[0054] 폴리에틸렌 글리콜은 대부분 소량의 물 (또는 나트륨 메톡시드 또는 알칼리 금속 히드록시드)의 존재 하에 에틸렌 옥시드 (옥시란)의 음이온 개환 중합을 통해 산업적으로 제조된다. 반응의 수행에 따라, 이들의 물질량은 약 5 내지 100000 초과의 중합도 P_n에 상응하는 약 200 내지 5000000 g/mol이다. P_n이 2 내지 4인 생성물 (디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 테트라에틸렌 글리콜)은 또한 보다 넓은 의미에서 폴리에틸렌 글리콜로 간주되지만, 물질량이 보다 높은 폴리에틸렌 글리콜은 다분산되는 것과는 달리, 이들은 균일한 물질량으로 제조될 수 있다. n에 따라, 제조되는 물질은 연질 페이스트 또는 왁스의 형태이다.

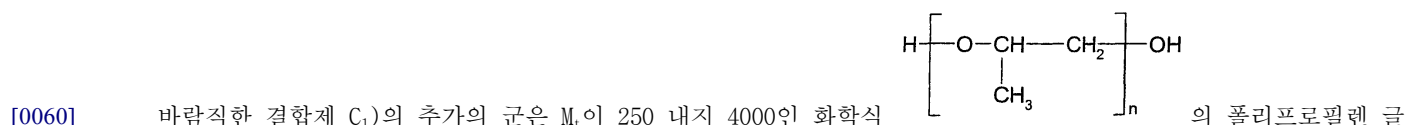
[0055] 실제로, 물질량이 약 25000 g/mol 미만인 액체 생성물은 PEG로 약칭되는 폴리에틸렌 글리콜로 불리는 반면, 보다 높은 물질량의 고체 물질 (융점 약 65°C)은 PEOX로 약칭되는 폴리에틸렌 옥시드로 불린다. 고물질량 폴리에틸렌 옥시드는 반응성 히드록시 말단기의 농도가 매우 낮아서 함유된 글리콜 특성을 단지 낮은 수준으로 나타낸다. 용어 폴리에틸렌 글리콜은 다가 알콜 상에 에틸렌 글리콜이 분지된 중부가물에 대해 또한 사용된다.

[0056] 폴리에틸렌 글리콜은 액체 또는 왁스 내지 고체의 형태를 갖고, 약 100°C 이하의 물 및 많은 유기 용매에서 양호한 용해도를 나타내는 생성물이다. 수용액은 주목할 만한 유연학적 특성을 나타내며, 다양한 용액은 때때로 높은 수준의 점탄성을 나타낸다.

[0057] 평균 물질량 (DIN 53240에 따라 OH 가로부터 계산함)은 바람직하게는 100 내지 15000 g/mol, 바람직하게는 150 내지 10000 g/mol이고, 융점은 일반적으로 -50 내지 100°C, 바람직하게는 -40 내지 80°C이다.

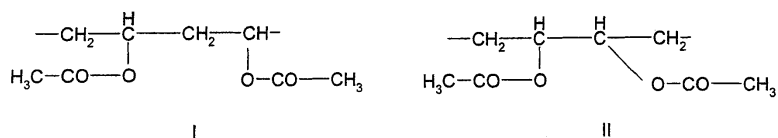
[0058] DIN 51562에 따른 20°C에서의 동적 점도는 10 내지 150 mm²/s, 바람직하게는 80 내지 120 mm²/s이다.

[0059] 이들 생성물은 바스프 악티엔게젤샤프트 (BASF Aktiengesellschaft)로부터 상표명 플루리올 (Pluriol)® E로 입수가능하다.



프로필렌 글리콜 및 테트라프로필렌 글리콜이다.

- [0061] 바람직한 폴리프로필렌 글리콜의 평균 물질량 (OH 가로부터 계산함)은 200 내지 10000 g/mol, 바람직하게는 400 내지 5000 g/mol이고, DIN 51562에 따른 20℃에서의 동적 점도는 바람직하게는 50 내지 2000 mm²/s, 바람직하게는 80 내지 1200 mm²/s이다.
- [0062] 이들 생성물은 바스프 악티엔게젤샤프트로부터 상표명 플루리올® P로 상업적으로 입수가능하다.
- [0063] 결합제 C₁)의 또다른 바람직한 군은 다음과 같은 알킬폴리알킬렌 글리콜에 의해 제공된다.
- [0064] 메틸폴리에틸렌 글리콜
- [0065] CH₃O(CH₂CH₂O)_nH (플루리올® A ... E 등급)
- [0066] 부틸폴리프로필렌 글리콜
- [0067] R-O[CH₂(CH₃)CHO]_nH (플루리올® A ... P 등급)
- [0068] 부틸폴리알킬렌 글리콜 공중합체
- [0069] R-O[(CH₂CH₂O)_n(CH₂(CH₃)CHO)]_mH (플루리올® A ... PE 등급)
- [0070] 알릴- 및 부틴디올 폴리알킬렌 글리콜,
- [0071] 및 또한 테트라메틸테신디올 (플루리올® A ... R 등급)
- [0072] 알릴 알콜 에톡실레이트
- [0073] CH₂=CHCH₂O(CH₂CH₂O)_nH (플루리올® A 010 R)
- [0074] 알릴 알콜 알콕실레이트
- [0075] CH₂=CHCH₂O[(CH₂CH₂O)_n(CH₂(CH₃)CHO)]_mH (플루리올® A 23 R)
- [0076] 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올 (플루리올® A 104 R)
- [0077] 메틸 말단기로 캡핑된 알릴 알콜 알콕실레이트
- [0078] CH₂=CHCH₂O[(CH₂CH₂O)_n(CH₂(CH₃)CHO)]_mCH₃ (플루리올® A 111 R)
- [0079] 부틴-1,4-디올 폴리에톡실레이트
- [0080] H(OCH₂CH₂)_n-OCH₂-C≡C-CH₂O-(CH₂CH₂O)_nH (플루리올® A 308 R)
- [0081] 트리메틸올프로판 또는 글리세롤을 기재로 하는
- [0082] 다관능성 폴리알킬렌 글리콜 (플루리올® A. TE 등급)
- [0083] DIN 53240에 따른 히드록시 가는 바람직하게는 3 내지 1000 mg KOH/g 미만, 바람직하게는 3 내지 800 mg KOH/g 미만이고, 평균 물질량은 200 내지 7000 g/mol, 바람직하게는 350 내지 5000 g/mol이다.
- [0084] 물론, 상기 결합제 C₁)의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0085] 사용되는 결합제 C₂)는 바람직하게는 폴리비닐 에스테르를 포함하며, 여기서 폴리비닐 아세테이트 및/또는 폴리비닐 프로피오네이트가 바람직하다.
- [0086] 비닐 아세테이트의 자유 라디칼 중합을 통해 수득할 수 있는 폴리비닐 아세테이트가 특히 바람직하다. 중합체쇄의 성장 동안 단량체의 연결은 상당한 정도 (98%까지) 헤드-투-테일 중합 (head-to-tail polymerization)의 형태로 일어나고 단지 소량의 정도 헤드-투-헤드 중합 (head-to-head polymerization)의 형태로 일어나며, 폴리비닐 아세테이트 거대분자의 특징적인 기본 단위는 주로 하기 유형 I (헤드-투-테일) 기를 포함하고 단지 약간의 유형 II (헤드-투-헤드) 기를 포함한다.



[0087]

[0088]

폴리비닐 아세테이트는 벌크, 용액, 또는 현탁 (비드) 중합의 방법에 의해, 또는 산업용으로 바람직한 유화 중합의 방법에 의해 제조할 수 있다. 폴리비닐 아세테이트의 물질량은 10000 내지 1500000 g/mol이다. 이들은 냄새 또는 맛이 없으며 내광성 및 내후성이 높고, 수불용성이나 많은 유기 용매 (에스테르, 에테르, 케톤, 할로겐화 탄화수소 등)에 가용성인 비정질 생성물이다. 폴리비닐 아세테이트는 분말, 과립 또는 펠렛의 형태 또는 수성 분산액의 형태로 시판된다.

[0089]

바람직한 상업용 제품은 웨이커 폴리머 시스템즈 게엠베하 운트 코 카게 (Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG)로부터 상표명 빈나파스 (Vinnapas)®로 입수가능하다. 이들 제품의 점도는 (20℃ 및 에틸 아세테이트 중 10% 농도에서 DIN 53015에 따라) 바람직하게는 1.0 내지 60 mPa·s, 바람직하게는 1.2 내지 55 mPa·s이다.

[0090]

물론 상기 결합체 C₂)의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0091]

C₁) 및 C₂)로 이루어진 그라프트 중합체는 특히 바람직한 결합체 C₃)로서 언급될 수 있으며, 이들은 예를 들어, 본원에 참조로서 명확하게 인용되는 DE-A 10 77 430호 및 EP-A 219 048호에 기재되어 있다.

[0092]

이들은 특히 좁은 물질량 분포 및 일반적으로 4 이하, 특히 3 이하, 바람직하게는 2.5 이하인 다분산성 M_w/M_n을 특징으로 한다. 이들의 다분산성 M_w/M_n은 매우 특히 바람직하게는 1.0 내지 2.3이다. 그라프트 중합체의 다분산성은 예를 들어, 좁게 분포된 폴리메틸 메타크릴레이트를 표준물로 사용하여 겔 투과 크로마토그래피를 통해 측정할 수 있다.

[0093]

그라프트 중합체의 평균 분자량 M_w은 3000 내지 100000, 바람직하게는 6000 내지 45000, 특히 바람직하게는 7000 내지 30000이다.

[0094]

그라프트 중합체는 바람직하게는

[0095]

A) 20 내지 70 중량%의 수용성 폴리알킬렌 옥시드 및

[0096]

B) (B1) 70 내지 100 중량%의 비닐 아세테이트 및/또는 비닐 프로피오네이트 및

[0097]

(B2) 0 내지 30 중량%의 추가의 에틸렌계 불포화 단량체

[0098]

로 이루어진 30 내지 80 중량%의 비닐 에스테르 성분

[0099]

으로 이루어진 구조를 갖는다.

[0100]

이들은 특히 바람직하게는 25 내지 60 중량%의 성분 (A) 및 40 내지 75 중량%의 폴리비닐 에스테르 성분 (B)를 포함한다.

[0101]

그라프트 기재 (A)를 형성하는데 적합한 수용성 폴리알킬렌 옥시드는 원칙적으로 공중합된 에틸렌 옥시드를 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 60 중량%, 특히 바람직하게는 75 중량%로 포함하는 C₂-C₄-알킬렌 옥시드를 기재로 하는 임의의 중합체이다.

[0102]

폴리알킬렌 옥시드 (A)는 바람직하게는 다분산성 M_w/M_n이 낮다. 이들의 다분산성은 바람직하게는 1.5 이하이다.

[0103]

폴리알킬렌 옥시드 (A)는 유리 형태인, 즉 OH 말단기를 갖는 상응하는 폴리알킬렌 글리콜일 수 있으나, 이들은 또한 하나 또는 양쪽 말단에서 말단기에 의해 캡핑된 것일 수 있다. 적합한 말단기의 예에는 C₁-C₂₅-알킬기, 페닐기 및 C₁-C₁₄-알킬페닐기가 있다.

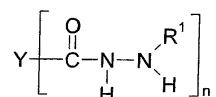
[0104]

특히 적합한 폴리알킬렌 옥시드 (A)의 언급될 수 있는 개별적인 예에는

[0105]

(A1) 하나 또는 양쪽 말단이 특히 C₁-C₂₅-알킬기에 의해 말단 캡핑될 수 있으나 바람직하게는 에테르화되지 않으며, 평균 분자량 M_n이 바람직하게는 1000 내지 20000, 특히 바람직하게는 2500 내지 15000인 폴리에틸렌 글리콜;

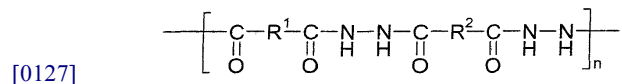
- [0106] (A2) 에틸렌 옥시드 함량이 50 중량% 이상이고, 마찬가지로 하나 또는 양쪽 말단이 특히 C_1-C_{25} 알킬기에 의해 말단-캡핑될 수 있으나 바람직하게는 에테르화되지 않으며, 평균 분자량 M_n 이 바람직하게는 1000 내지 20000, 특히 바람직하게는 2500 내지 15000인 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드의 공중합체;
- [0107] (A3) 평균 분자량 M_n 이 200 내지 5000인 폴리에틸렌 글리콜 (A1) 또는 평균 분자량 M_n 이 200 내지 5000인 공중합체 (A2)와 C_2-C_{12} 디카르복실산 또는 C_2-C_{12} 디카르복실산 에스테르 또는 C_6-C_{18} 디이소시아네이트의 반응을 통해 수득할 수 있고 평균 분자량이 특히 2500 내지 20000인쇄-연장된 생성물이 있다.
- [0108] 바람직한 성분 (A)는 폴리에틸렌 글리콜 (A1)이다.
- [0109] 비닐 에스테르 성분 (B)는 유리하게는 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트, 또는 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트의 혼합물 (B1)로 이루어지며, 여기서 비닐 아세테이트가 비닐 에스테르 성분 (B)로서 특히 바람직하다.
- [0110] 그러나, 그래프트 중합체는 또한 비닐 아세테이트 및/또는 비닐 프로피오네이트 (B1) 및 추가의 에틸렌계 불포화 단량체 (B2)의 공중합을 통해 형성할 수 있다. 여기서, 비닐 에스테르 성분 (B) 중 단량체 (B2)의 비율은 그래프트 중합체 중 24 중량%의 (B2) 함량에 상응하는 30 중량% 이하일 수 있다.
- [0111] 적합한 공단량체 (B2)의 예에는 모노에틸렌계 불포화 카르복실산 및 디카르복실산 및 이들의 유도체, 예를 들어 에스테르, 아마이드 및 무수물, 및 스티렌이 있다. 물론 다양한 공단량체의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0112] 언급될 수 있는 개별적인 예에는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산의 C_1-C_{12} -알킬 및 히드록시- C_2-C_{12} -알킬 에스테르, (메트)아크릴아마이드, N- C_1-C_{12} -알킬(메트)아크릴아마이드, N,N-디(C_1-C_6 -알킬)(메트)아크릴아마이드, 말레산, 말레산 무수물 및 말레산의 모노(C_1-C_{12} -알킬)에스테르가 있다.
- [0113] 바람직한 단량체 (B2)는 (메트)아크릴산의 C_1-C_8 -알킬 에스테르 및 히드록시에틸 아크릴레이트이며, 여기서 (메트)아크릴산의 C_1-C_4 -알킬 에스테르가 특히 바람직하다.
- [0114] 매우 특히 바람직한 단량체 (B2)는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 특히 n-부틸 아크릴레이트이다.
- [0115] 본 발명에 따른 그래프트 중합체가 비닐 에스테르 성분 (B)의 구성물로서 단량체 (B2)를 포함하는 경우, 그래프트 중합체 중 (B2)의 함량은 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 매우 특히 바람직하게는 2 내지 10 중량%이다.
- [0116] 이들 그래프트 중합체에 대한 제조 방법 및 추가의 상세한 설명을 위해 DE-A 10 77 430호 및 EP-A 219 048호를 본원에 참조로서 명확하게 인용한다.
- [0117] POM 성형물의 코팅을 위해, 결합제 C)를 FA 스캐빈저 D)와 조합하여 사용하며, 이때 사용되는 FA 스캐빈저는 1 종 이상의 히드라지드 화합물을 포함한다.
- [0118] 카르복실산 히드라지드, 특히 지방족 또는 방향족 디히드라지드 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.
- [0119] 하기 화학식의 히드라지드 화합물이 일반적으로 사용된다.



- [0120]
- [0121] 상기 식에서,
- [0122] n은 1 또는 2이고
- [0123] R^1 은 H, 또는 5 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 방향족 잔기이고
- [0124] Y는 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬 잔기 또는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 방향족 잔기 또는 아미노 또는 히드라지드기 ($-\text{NH}-\text{NH}_2$)이며, 여기서 알킬 잔기 또는 방향족 잔기는 적절한 경우 산소기, 아미노기, 황기, 질소기 또는 히드라지드기를 치환기로서 포함할 수 있다.

[0125] 바람직한 히드라지드에는 2 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산 히드라지드, 즉 펠라르곤산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 마르가르산, 베헨산, 카프르산, 12-히드록시스테아르산, 프로피온산, 발레르산, 부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산, 티오카르복실산의 히드라지드, 또는 다관능성 카르복실산, 예컨대 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디오산, 헥사테칸디오산, 에이코산디오산, 7,11-옥타데카디엔-1,18-디카르복실산의 히드라지드 (모노- 또는 디히드라지드)가 있으며, 여기서 발레로히드라지드, 및 아디프산의 모노- 및 디히드라지드, 및 또한 세미카르바지드 및 카르보노히드라지드가 바람직하다.

[0126] 지환식 산의 언급할 수 있는 히드라지드에는 시클로헥사노히드라지드, 예를 들어 시클로헥산트리카르복실산의 모노-, 디- 또는 트리히드라지드가 있다. 히드라지드와 디카르복실산 또는 이들의 염화물과의 중축합을 통해 수득할 수 있는 하기 화학식의 중합체 히드라지드를 사용하는 것이 또한 가능하다.



[0128] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 동일하거나 상이한 지방족 또는 방향족 잔기일 수 있다.

[0129] 언급할 수 있는 적합한 방향족 히드라지드에는 벤질카르바지드, o-, m- 또는 p-메틸벤질히드라지드, 3-아미노벤질히드라지드, 1,5-디페닐카르바지드, 2-메톡시벤질히드라지드, 2,4/3,4/3,5/2,5-디메틸벤질히드라지드, o/m/p-히드록시벤질히드라지드, o/m/p-아세톡시벤질히드라지드, 4-히드록시-3-페닐벤질히드라지드, α , β -나프틸히드라지드, 방향족 디카르복실산 히드라지드, 예컨대 이소프탈산 및/또는 테레프탈산, 나프탈렌디카르복실산의 디- 및 모노히드라지드, 디페닐술폰산 히드라지드 또는 이들의 혼합물이 있다. 복소환식 히드라지드의 예에는 피리딘카르복실산 히드라지드, 예컨대 피리딘-4-카르복실산 히드라지드가 있다.

[0130] 방향족 카르복실산 히드라지드의 군으로부터의 화합물 [예에는 모노카르복실산 히드라지드 (예를 들어, 벤조히드라지드, 및 벤조히드라지드에 관능기를 도입함으로써 수득되는 화합물 (예를 들어, 페닐 잔기가 치환기로서 1 내지 5개의 관능기, 예컨대 알킬기, 히드록시기, 아세톡시기, 아미노기, 아세토아미노기, 니트릴기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 알콕시기, 페닐기, 벤질기, 쿠밀기 또는 히드록시페닐기를 갖는 벤조구아나민 유도체: 예를 들어, o-, m- 또는 p-메틸벤조히드라지드, 2,4-, 3,4-, 3,5- 또는 2,5-디메틸벤조히드라지드, o-, m- 또는 p-히드록시벤조히드라지드, o-, m- 또는 p-아세톡시벤조히드라지드, 4-히드록시-3-페닐벤조히드라지드, 4-아세톡시-3-페닐벤조히드라지드, 4-페닐벤조히드라지드, 4-(4'-페닐)벤조히드라지드, 4-히드록시-3,5-디메틸벤조히드라지드 및 4-히드록시-3,5-디-tert-부틸벤조히드라지드), α - 또는 β -나프토히드라지드, 및 α - 또는 β -나프토히드라지드에 관능기를 도입함으로써 수득되는 화합물 (예를 들어, 3-히드록시-2-나프토히드라지드 및 6-히드록시-2-나프토히드라지드) 및 폴리카르복실산 히드라지드 (예를 들어, 이소프탈산 모노- 또는 디히드라지드, 테레프탈산 모노- 또는 디히드라지드, 나프탈렌-1,4- 또는 -2,6-디카르복실산 모노- 또는 디히드라지드, 디페닐-3,3'-디카르복실산 또는 -3,4'-디카르복실산 또는 -4,4'-디카르복실산 모노- 또는 디히드라지드, 디페닐 에테르 디카르복실산 모노- 또는 디히드라지드, 디페닐메탄디카르복실산 모노- 또는 디히드라지드, 디페닐에탄디카르복실산 모노- 또는 디히드라지드, 디페닐 케톤 디카르복실산 모노- 또는 디히드라지드, 터페닐-4,4"-디카르복실산 모노- 또는 -디히드라지드, 쿼터페닐-4,4"'-디카르복실산 모노- 또는 디히드라지드, 벤젠-1,2,4-트리카르복실산 모노- 내지 트리히드라지드, 피로멜리트산 모노- 내지 테트라히드라지드 및 1,4,5,8-나프토산 모노- 내지 테트라히드라지드))가 있음], 헤테로원자-함유 카르복실산 히드라지드의 군으로부터의 화합물 [예를 들어, 디옥산 고리를 포함하는 카르복실산 히드라지드 (예를 들어, 5-메틸올-5-에틸-2-(1,1-디메틸-2-카르복시에틸)-1,3-디옥산의 모노- 또는 디히드라지드), 테트라옥사스피로 고리를 포함하는 카르복실산 히드라지드 (예를 들어, 3,9-비스(2-카르복시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸의 모노- 또는 디히드라지드, 3,9-비스(2-메톡시카르보닐에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸의 모노- 또는 디히드라지드, 3,9-비스(1,1-디메틸-1-카르복시메틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸의 모노- 또는 디히드라지드 및 3,9-비스(1,1-디메틸-1-메톡시카르보닐메틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸의 모노- 또는 디히드라지드), 이소시아누르산 고리를 포함하는 카르복실산 히드라지드 (예를 들어, 1,3,5-트리스[2-카르복시에틸]이소시아누레이드의 모노- 내지 트리히드라지드, 1,3,5-트리스(3-카르복시프로필)이소시아누레이드의 모노- 내지 트리히드라지드) 및 히단토인 고리를 포함하는 카르복실산 히드라지드 (예를 들어, 1,3-비스(2-히드라지노카르보닐에틸)-5-이소프로필히단토인)], 중합체 카르복실산 히드라지드의 군으로부터의 화합물 [예를 들어, 가교되어

있을 수 있는 폴리(메트)아크릴산 히드라지드의 단일중합체 또는 공중합체 (예를 들어, 올레핀 공중합체, 비닐 단량체와의 공중합체, 스티렌 단량체와의 공중합체, 디비닐 벤젠으로 가교된 화합물 및 비스(메트)아크릴레이트로 가교된 화합물): 일본 공개 공보 145529/1980호 (JP-55-145529A호) 및 105905/1981호 (JP-56-105905A호)에 기재되어 있는 중합체, 오즈카 케미칼 컴퍼니 리미티드 (Otsuka Chemical Co. Ltd.)에 의해 제조된 상업적으로 입수가능한 제품 "APA 아미노폴리아크릴아미드" 및 미국 특허 3,574,786호에 기재되어 있는 공중합체]이 바람직하다.

[0131] 추가의 가능한 히드라지드는 본원에 참조로서 명확하게 인용되는 EP-A 15 22 554호에서 찾아볼 수 있다.

[0132] 본 발명에 따라, 코팅된 POM 성형물은 사전에 성분 C) 및 D)로부터 용액, 유화액 또는 분산액을 제조하고, 이어서 이를 POM 성형물에 적용하고, 물질을 건조시킴으로써 수득한다.

[0133] 결합제 C) 및 FA 스캐빈저 D)로 이루어진 용액이 바람직하다. C₁)에 특히 적합한 용매는 물이지만, C₂)는 대부분 수불용성이다. C₂)에 적합한 용매는 유기 용매, 에컨대 케톤, 에테르, 에스테르 또는 할로젠화 탄화수소이며, 여기서 케톤 용매, 특히 아세톤이 바람직하다.

[0134] 이들 용액은 용액의 전체 구성물 100 중량%를 기준으로 각각 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 1 내지 15 중량%의 C) 및 D), 및 또한 임의로 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 5 중량% 이하의 안료 E)를 포함한다.

[0135] 이들 첨가제의 하나의 바람직한 예는 예를 들어, 동물의 뼈를 소성시키거나 분쇄하여 얻을 수 있는 탄화 골분 (bone char)이다. 미가공 동물 목탄을 적절하게 분쇄하고 전처리하여 색 강도 및 입자 크기가 다양한 생성물을 얻을 수 있다.

[0136] 일반적으로 통상적인 탄화 골분의 구성은 대략 다음과 같다.

[0137] 85 내지 90 중량%의 인산칼슘,

[0138] 7.5 내지 12 중량%의 탄소,

[0139] 1.5 중량%의 물.

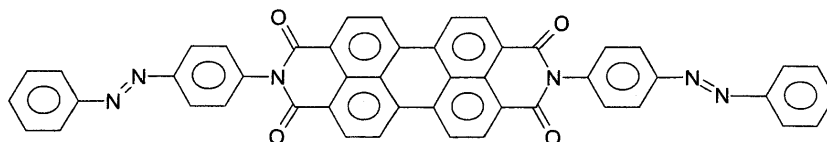
[0140] pH는 일반적으로 7 내지 9, 특히 7.5 내지 8.5이고, 밀도는 일반적으로 1.8 내지 3.0 g/cm³, 바람직하게는 2.1 내지 2.5 g/cm³이다.

[0141] 본 발명의 성형 조성물에 적합한 탄화 골분의 예는 후버 컬러 코포레이션 (Hoover Color Corporation)으로부터 "본 블랙 (Bone Black)"으로 입수가능하다.

[0142] 카본 블랙으로서 적합한 주요 생성물은 예를 들어, 문헌 [Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3, pp. 34 ff (Interscience Encyclopedia, New York)]에 기재되어 있는 것이다.

[0143] 추가의 적합한 안료는 산화철 블랙 (Fe₃O₄), 스피넬 블랙 (Cu(Cr₁Fe)₂O₄) 및 망간 블랙 (이산화망간, 이산화규소 및 산화철의 혼합물)이다. 구리 프탈로시아닌 안료가 또한 사용될 수 있다.

[0144] 적합한 적색 안료는 바스프 악티엔게젤샤프트에 의해 상표명 팔리오겐 (Paliogen)® 레드로 시판되는 것이며,



이와 같이 수득한

팔리오겐® 레

드 3911 HD 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%, 특히 0.2 내지 2 중량%의 용액 ($\frac{A}{100}$ 중량%)을 POM 성형물 (1 kg)에 적용한다.

[0145] 온도는 바람직하게는 실온 내지 60°C, 바람직하게는 실온 내지 50°C이다.

[0146] 실온인 용액을 일반적으로 분무한다 (분사 기법). 이들의 점도를 감소시키기 위해, 승온에서 용액을 분사하는 것이 필요할 수 있다. 그러나, 분무 온도는 일반적으로 각각의 용매의 비점 미만이다.

[0147] 분무 공정을 위해, 압축 공기 분무기 (pneumatic atomizer)를 사용할 수 있으며, 예를 들어 다중 유체 노즐

(multi-fluid nozzle), 특히 이중 유체 노즐 (twin-fluid nozzle)을 사용할 수 있다. 언급할 수 있는 이들의 예에는 이중- 또는 삼중-흐름 이중 유체 노즐이 있다. 회전 운동을 발생시키거나 흐름의 방향을 바꾸기 위해, 이중 유체 노즐은 내부물을 포함할 수 있다. 이들은 기체 측 또는 액체 측 상에 부착될 수 있다. 초음파 분무기를 사용하는 것이 또한 가능하다.

- [0148] 분무기 기체 처리량 (중량 기준) 대 액체 처리량 (중량 기준)의 비는 일반적으로 2보다 크다. 분무기 기체 처리량 대 액체 처리량의 특히 유리한 비는 3 내지 10으로 밝혀졌다. 5 bar 이상의 기체 압력이 일반적으로 요구된다. 100 bar 초과 기체 압력은 거의 필수적이지 않다. 기체 압력은 일반적으로 10 내지 70 bar이다.
- [0149] 분무 공정 후, 액체 액적은 건조 챔버 (drying chamber), 예를 들어 공지된 디자인의 분사탑에서 건조될 수 있다 (예를 들어, 문헌 [K. Maters: Spray Drying Handbook, Leonard Hill Books, London 1972] 참조). 용매는 대기압 또는 진공에서 증발될 수 있다. 여기서 용매를 증발시키기 위해 필요한 열은 바람직하게는 비활성 건조 기체를 통해 탑의 상부에서 도입된다. 특히 적합한 건조 기체는 질소이다. 그러나, 다른 기체, 예를 들어 이산화탄소 또는 공기를 또한 사용할 수 있다. 건조탑의 상부에서의 기체 온도는 바람직하게는 용매의 증발 온도보다 높으며, 실온 내지 500℃일 수 있다. 이는 일반적으로 100℃ 이상이다. 200℃ 내지 300℃가 바람직하다.
- [0150] 건조 기체가 액체 액적과 함께 건조탑을 통해 흐르고 건조 생성물과 함께 탑의 배출구에서 흡입에 의해 제거되는 것이 바람직하다. 탑의 배출구에서의 기체 온도는 분말의 목적하는 잔류 용매 함량에 따라 좌우된다. 이는 실온 내지 건조탑의 헤드에서의 기체 온도 바로 아래의 온도일 수 있다. 이는 일반적으로 50℃ 이상, 예를 들어 120℃ 내지 170℃이다. 200℃ 초과 온도는 일반적으로 요구되지 않는다.
- [0151] 분말은 일반적으로 기체 스트림으로부터, 필터 또는 사이클론을 통해 통상적으로 분리될 수 있다. 필터를 사용하여 본 발명의 POM 성형물을 제조하기 위한 고체를 분리하는 것이 바람직하다.
- [0152] 후-건조 없이, POM 성형물의 잔류 용매 함량은 일반적으로 5% 이하, 특히 2% 미만이다. 잔류 용매 함량을 추가로 감소시키기 위해, 분사 건조 공정의 하류에서, 가능한 경우 후-냉각과 조합하여, 후-건조를 수행할 수 있다. 후-건조는 예를 들어, 유동화 층 또는 이동 층에서 수행된다.
- [0153] 건조 공정 후, 성형물은 전체 성분 A, B, C 및 D 100 중량%를 기준으로, 0.01 내지 0.3 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 0.2 중량%의 C 및 0.01 내지 0.3 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 0.2 중량%의 D를 포함한다.
- [0154] (반완성된 (semi finished) 생성물, 포일, 필름 및 발포체를 비롯한) 임의의 유형의 성형물은 성형 조성물로부터 형성될 수 있다. 성형 조성물은 양호한 기계적 특성 및 가공성, 및 또한 열안정성과 함께, 매우 낮은 잔류 포름알데히드 함량을 특징으로 한다. 특히, FA 스캐빈저로서의 유효성이 필적할만 하거나 보다 양호하면서 (보다 양호한 분포 및 양호한 접착), 매우 소량의 첨가제가 코팅으로 적용될 수 있다.
- [0155] 이들 성형 조성물로 이루어진 성형물은 누름단추, 리세스 그립 (recessed grip), 선루프 틀, 확성기 그릴, 위생 설비, 비디오 카세트, 장난감 부품, 창문 부대용품, 문 부속품, 클립, 잠금장치, 스냅 연결장치, 볼 소켓, 탱크 삽입 부품, 튜니바퀴, 가이드 부품 (guiding element), 컨베이어 벨트, 컨베이어 시스템, 분사 밸브, 에스프레소 기계용 추출기 (brewing unit), 커피 기계, 연계된 연결부, 롤러, 베어링, 가동 레일, 펌프 부품, 및 필터 하우징, 구동 장치, 스프링 부품 및 잠금 부품, 보빈 (bobbin), 분류기 (diverter) 롤러, 기어박스 부품, 및 추진 지지체로서의 응용에 특히 적합하다.
- [0156] <실시예>
- [0157] 사용한 성분은 다음과 같았다.
- [0158] 성분 A/1
- [0159] 97.3 중량%의 트리옥산 및 2.7 중량%의 부탄디올 포르말을 포함하는 폴리옥시메틸렌 공중합체. 생성물은 약 3 중량%의 비전환된 트리옥산 및 5 중량%의 열적으로 불안정한 분획을 여전히 포함하였다. 열적으로 불안정한 분획을 분해한 후, 공중합체의 용융 부피 속도 (melt volume rate)는 7 내지 8 cm³/10분이었다 (190℃, 2.16 kg, ISO 1133에 따름).
- [0160] 성분 A/2
- [0161] MVR이 1.8 내지 2.6 ml/10분 (190℃, 2.16 kg, ISO 1133에 따름)인 POM 공중합체.
- [0162] 성분 A/3

[0163] MVR이 5.7 내지 8.3 ml/10분 (190℃, 2.16 kg, ISO 1133에 따름)인 POM 공중합체.

[0164] 성분 B/1

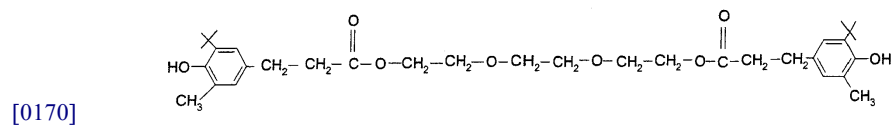
[0165] 코그니스 (Cognis)로부터의 록시올 (Loxiol)® P 1206 (글리세롤 디스테아레이트).

[0166] 성분 B/2

[0167] DE-A 25 40 207호의 실시예 1에 따른 멜라민-포름알데히드 축합물 (MFK).

[0168] 성분 B/3

[0169] (시바-가이키 (Ciba-Geigy)로부터의 이르가녹스 (Irganox)® 245)



[0171] 성분 B/4

[0172] 물질량이 약 3000 g/mol이고, US-A 3,960,984호의 실시예 5-4를 기초로 한 방법에 의해 카프로락탐, 헥사메틸렌 디아민, 아디프산 및 프로피온산으로부터 (물질량 조절제로서) 제조된 폴리아미드 올리고머 ("PA-이중캡핑됨 (PA-dicapped)").

[0173] 성분 B/5

[0174] 하기 특성을 갖는 합성 Mg 실리케이트 (PQ 프랑스 (PQ France)로부터의 암보솔 (Ambosol)®):

[0175] MgO 함량 14.8 중량% 이상

[0176] SiO₂ 함량 59 중량% 이상

[0177] SiO₂:MgO 비 2.7 mol/mol

[0178] 벌크 밀도 20 내지 30 g/100 ml

[0179] 연소시 손실 25 중량% 미만

[0180] 성분 B/6

[0181] 카본 블랙 (테구사 아게 (Degussa AG)로부터의 프린텍스 (Printex)® 90)

[0182] 성분 B/7

[0183] 쇼어 A 경도 (Shore A hardness)가 83인 열가소성 폴리우레탄 (엘라스토그란 게엠베하 (Elastogran GmbH)로부터의 엘라스톨란 (Elastollan)® B 85 A).

[0184] 성형 조성물을 제조하기 위해, 성분 A)를 표준량의 성분 B)와 건조 혼합기에서 23℃의 온도에서 혼합하였다. 생성된 혼합물을 탈휘발화 장치가 있는 2축 압출기 (베르너 앤 플라이데러 (Werner & Pfleiderer)로부터의 ZSK 30 또는 ZSK 53)에 도입하고, 230℃에서 균질화하고, 탈휘발화시키고, 균질화된 혼합물을 압출기 다이로부터 스트랜드 형태로 배출시키고 펠렛화하거나 다이를 통해 수중에서 펠렛화하여 비드/렌즈 형상의 물질을 수득하였다

펠릿 1:		펠릿 2:
성분 A/1		성분 A/1
0.15 중량% B/1		0.15 중량% B/1
0.2 중량% B/2		0.2 중량% B/2
0.35 중량% B/3		0.35 중량% B/3
0.04 중량% B/4		0.04 중량% B/4
0.05 중량% B/5		0.05 중량% B/5
		0.25 중량% B/6
펠릿 3:		펠릿 4:
성분 A/2		성분 A/3
0.1 중량% B/1		0.3 중량% B/1
0.2 중량% B/2		0.2 중량% B/2
0.35 중량% B/3		0.35 중량% B/3
0.04 중량% B/4		0.04 중량% B/4
0.05 중량% B/5		0.05 중량% B/5
0.25 중량% B/6		0.1 중량% B/7
		12 중량% B/8

- [0185]
- [0186] 성분 C₁
- [0187] C₁₁: 평균 물질량이 2000 g/mol인 메틸폴리에틸렌 글리콜 (바스프 아게 (BASF AG)로부터의 플루리올® A 2000 E).
- [0188] C₁₂: 평균 물질량이 3000 g/mol인 C₁₁ 참조 (바스프 아게로부터의 플루리올® A 3010 E).
- [0189] 성분 C₂
- [0190] C₂₁: 점도가 1.9 내지 2.3 mPa·s (20℃에서 10% 에틸 아세테이트 중 DIN 53015에 따름)인 폴리비닐 아세테이트 단일중합체 (웨이커 폴리머 시스템즈 게엠베하 운트 코 카게로부터의 빈나파스® B 14 sp).
- [0191] C₂₂: η 가 3.0 내지 3.5 mPa·s인 C₂₁ 참조 (웨이커 폴리머 시스템즈 게엠베하 운트 코 카게로부터의 빈나파스® B 30 sp).
- [0192] C₂₃: η 가 5.0 내지 6.5 mPa·s인 C₂₁ 참조 (웨이커 폴리머 시스템즈 게엠베하 운트 코 카게로부터의 빈나파스® B 100).
- [0193] C₂₄: η 가 8.0 내지 11.0 mPa·s인 C₂₁ 참조 (웨이커 폴리머 시스템즈 게엠베하 운트 코 카게로부터의 빈나파스® UW 1).
- [0194] C₁ + C₂로 이루어진 그래프트 중합체 C₃ (DE-A 10 77 430호에 따라 자유 라디칼 중합을 통해 수득가능함).
- [0195] C₃₁: 40 중량%의 폴리에틸렌 글리콜 PEG (물질량: 6000 g/mol) 및 60 중량%의 PVA (폴리비닐 아세테이트).
- [0196] C₃₂: 물질량이 6000 g/mol인 40 중량%의 PEG 및 60 중량%의 PVA로 이루어진 그래프트 중합체.
- [0197] C₃₃: 물질량이 6000 g/mol인 20 중량%의 PEG 및 80 중량%의 PVA로 이루어진 그래프트 중합체.
- [0198] C₃₄: 물질량이 6000 g/mol인 30 중량%의 PEG 및 70 중량%의 PVA로 이루어진 그래프트 중합체.
- [0199] C₃₅: 물질량이 4000 g/mol인 30.8 중량%의 PEG 및 69.2 중량%의 PVA로 이루어진 그래프트 중합체.
- [0200] 성분 D
- [0201] 아디프산 디히드라지드.
- [0202] 안료 E
- [0203] 바스프 아게로부터의 팔리오겐® 레드 3911 HD (CAS No. 3049-71-6).
- [0204] 용액의 제조 및 코팅

- [0205] 10 중량%의 결합제 C₁을 물에 용해시키고, 결합제 C₂를 위해 아세톤을 용매로서 사용하고, 결합제 C₃을 60 내지 70℃에서 물에 용해시켰다.
- [0206] 10 중량% 양의 FA 스캐빈저 D)를 첨가하고 투명한 용액이 생성될 때까지 교반하였다. 3 중량%의 안료 E)를 임의로 용액에 첨가하였다.
- [0207] 1 중량%의 상기 용액을 원심 분리기 중에서 고속으로 회전하는 디스크에 첨가하였다. 원심분리기는 원심력에 의해 용액으로 코팅된 각각의 POM 펠릿을 (N₂ 하에) 포함하였다. 체류 시간은 약 30초이었다. 5분 동안 원심 분리기 작동을 지속시키고 펠릿을 제거하였다. 이들을 진공 하에 오븐 중에서 80℃에서 건조시켰다. 건조된 펠릿에 대해 분산 및 접착을 시각적으로 평가하였다. 포름알데히드 방출을 VDA 275에 따라 측정하였다.
- [0208] 하기 성분을 상기 절차에 따라 사용하였다.
- [0209] 실시예 1
- [0210] 펠릿 1, C₁₁, D, E
- [0211] 실시예 2
- [0212] 펠릿 1, C₁₂, D, E
- [0213] 실시예 3
- [0214] 펠릿 1, C₂₁, D, E
- [0215] 실시예 4
- [0216] 펠릿 1, C₂₂, D, E
- [0217] 실시예 5
- [0218] 펠릿 1, C₂₃, D, E
- [0219] 실시예 6
- [0220] 펠릿 1, C₂₄, D, E
- [0221] 실시예 7
- [0222] 펠릿 1, C₃₁, D, E
- [0223] 실시예 8
- [0224] 펠릿 1, C₃₂, D, E
- [0225] 실시예 9
- [0226] 펠릿 1, C₃₃, D, E
- [0227] 실시예 10
- [0228] 펠릿 1, C₃₄, D, E
- [0229] 실시예 11
- [0230] 펠릿 1, C₃₅, D, E
- [0231] 실시예 12
- [0232] 펠릿 2, C₃₅, D
- [0233] 실시예 13

[0234] 펠릿 2, C₃₁, D

[0235] 실시예 14

[0236] 펠릿 3, C₃₅, D

[0237] 실시예 15

[0238] 펠릿 4, C₃₅, D, E

[0239] 하기 표에 측정 결과를 기재하였다.

실시예	분포	접착	FA [ppm]
1	++	-	2
2	++	-	2
3	-	++	
4	-	++	
5	-	++	
6	-	++	
7	+	+	1
8	+	+	1
9	+	++	1
10	+	++	1
11	++	++	1
12	++	++	6
13	++	++	6
14	++	++	6
15	++	++	2

++ 매우 양호함

+ 양호함

- 불량함

[0240]