 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0087144 (43) 공개일자 2010년08월03일
<p>(51) Int. Cl. <i>C08K 5/053</i> (2006.01) <i>C08K 5/42</i> (2006.01) <i>C08K 5/435</i> (2006.01) <i>C08L 69/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7009639</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년10월18일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년04월30일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/008836</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/056241 국제공개일자 2009년05월07일</p> <p>(30) 우선권주장 10 2007 052 783.9 2007년11월02일 독일(DE)</p>	<p>(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게 독일, 51368 레버쿠젠, 카이저-빌헬름 알레</p> <p>(72) 발명자 크라우터, 베리트 독일 41464 노이쾰프-틸만스트라쎄 3 에베르트, 볼프강 독일 47800 크레펠트 도에르페르호프스트라쎄 31 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 양영준, 위혜숙</p>

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 폴리올을 포함하는 난연성 폴리카르보네이트

(57) 요약

본 발명은 폴리카르보네이트, 0.01 내지 0.3 중량% 미만의 폴리올, 및 0.01 내지 0.8 중량%의 지방족 또는 방향족 술폰산, 술폰아미드 또는 술폰이미드의 알칼리 염 또는 알칼리 토금속 염을 함유하는 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

프라인, 미하엘

독일 47809 크레펠트 하인리히-클라우스만-스트라
췌 1

바그너, 미하엘

독일 47443 모에르스 메테오르스트라췌 34

특허청구의 범위

청구항 1

폴리카르보네이트, 0.01 중량% 내지 0.3 중량% 미만의 폴리올, 및 0.01 중량% 내지 0.8 중량%의 지방족 또는 방향족 술폰산, 지방족 또는 방향족 술폰아미드 또는 지방족 또는 방향족 술폰이미드의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 0.01 내지 0.25 중량%의 폴리올을 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 0.01 내지 0.12 중량%의 폴리올을 포함하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 0.03 내지 0.11 중량%의 폴리올, 및 0.03 내지 0.15 중량%의 지방족 또는 방향족 술폰산, 지방족 또는 방향족 술폰아미드 또는 지방족 또는 방향족 술폰이미드의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 0.03 내지 0.11 중량%의 폴리올, 및 0.03 내지 0.065 중량%의 지방족 또는 방향족 술폰산, 지방족 또는 방향족 술폰아미드 또는 지방족 또는 방향족 술폰이미드의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 250 내지 20,000의 분자량을 갖는 폴리올을 포함하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 지방족 술폰산, 술폰아미드 또는 술폰이미드의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 소듐 또는 포타슘 노나플루오로-1-부탄술포네이트, 소듐 또는 포타슘 디페닐-술폰산 술포네이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 폴리올이 폴리에테르 폴리올인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 폴리에테르 폴리올이 알킬렌에 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 폴리알킬렌 폴리올인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 폴리올이 폴리테트라히드로푸란인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 드립방지제가 추가로 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 드립방지제가 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 배합물인 조성물.

청구항 14

제1항에 따르는 조성물을 포함하는 제품.

청구항 15

제14항에 있어서, 사출 성형에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 제품.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리카르보네이트 뿐만 아니라, 특정 양의 폴리올 및 지방족 또는 방향족 술폰산, 술폰아미드 또는 술폰이미드의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 조합을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화염-방지 성질을 구비한 플라스틱 성형 조성물이 다수의 응용에 사용된다. 그러한 플라스틱의 용도의 전형적인 분야는 특히, 전기 공학 및 전자공학이며, 여기에서 이들은 예를 들면 작동 부품을 위한 캐리어 또는 텔레비전 및 모니터 케이싱의 형태를 제조하는 데 사용된다. 그러나, 화염 방지 성질이 구비된 플라스틱은 또한 선로 열차 또는 비행기를 위한 내부 패널링 분야에도 확고하게 수립되어 있다. 이러한 경우, 사용되는 플라스틱은 또한 양호한 방염 성질 뿐만 아니라 추가의 높은 정도의 긍정적인 성질을 나타내야 한다.

[0003] 과거에 플라스틱의 화염 방지성을 더 증가시키고자 하는 시도가 없지 않았다.

[0004] JP-A 02-202544는 방향족 술폰산 금속 염을 알킬렌 글리콜 올리고머의 0.01 내지 2 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 1.5 중량부, 0.01 내지 3.0 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 2.0 중량부(각 경우 폴리카르보네이트 100 중량부 기준)의 양으로 포함하는 조성물, 뿐만 아니라 개선된 화염 방지성과 더불어 양호한 투명성 및 감소된 색상 변화 경향을 갖는, 그로부터 제조된 사출-성형품을 포함한다. 본 출원의 목적은 방염성의 투명한 폴리카르보네이트(PC) 조성물을 제공하는 것이었다. 200 내지 1000의 분자량을 갖는 폴리알킬렌 글리콜과 방향족 술폰산의 금속 염의 조합은 방염성의 투명한 PC 조성물을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

[0005] JP-A 02-202544는 1000을 초과하는 분자량을 갖는 폴리알킬렌 글리콜을 포함하는 조성물의 투명성은 감소한다고 분명히 말하고 있다. 본 출원은 0.1 중량%의 포타슘 디페닐술포네이트, 및 0.3 중량%의 600 또는 3400(실시예)의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜을 포함하는 폴리카르보네이트 조성물을 기재하고 있다.

[0006] US 2006/0116467 A1은 PTFE 수성 분산액을 사용하는 방염성 열가소성 성형 조성물의 제조 방법을 기재하고 있다.

[0007] EP-A 0 374 816은 방염성 중합체의 내충격 성질을 향상시키기 위해, 1종 이상의 방염성 첨가제의 카르보네이트 중합체 중 분산액을 위한 방법에 관한 것이다.

[0008] US 2007/0129465 A1은 표면-개질된 입자가 중합체의 가연성을 감소시키기 적합한 양으로 분산되어 있는, 유기 중합체를 포함하는 조성물을 기재하고 있다.

[0009] US 6,469,072 B1은 믹서를 이용하여 중합체에 고체 첨가제를 분산시키는 방법을 개시하고 있다.

[0010] US 6,455,620 B1은 산화 촉매, 및 폴리알킬렌 글리콜의 군에서 선택된 적어도 1종의 폴리에테르를 포함하는 조성물을 개시하고 있다.

[0011] US-A 3215663은 고분자량을 갖는 직쇄 합성 중합체 중 안료의 분산 방법을 기재하고 있다.

[0012] US-A 5118721은 폴리에테르 폴리올을 이용하는 충전제 분산액의 제조 방법을 기재하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 이제까지의 모든 시도에도 불구하고, 특히 화염 방지성에 있어서 더욱 개선된 얇은-벽의 제품에 사용하기 위한 조성물에 대한 요구는 계속되고 있다. 이는 투명한 조성물 또는 투명 제품을 위한 조성물에 특히 해당한다. 이와 관련하여, 본 발명의 목적은 3 mm 이하의 벽 두께에서 현저하게 개선된 화염 방지성을 나타내는 투명 조성물을 제공하는 것이었다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 범위 내에서, 지방족 또는 방향족 술폰산, 술폰아미드 또는 술폰이미드의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염 및 소량의 폴리올과 조합된 폴리카르보네이트를 포함하는 조성물을 제공하는 것은, 방염성 첨가제 및 폴리올의 농도가 전체적으로 더 낮으면서도, 특히 1000을 초과하는 분자량을 갖는 폴리올의 경우 투명성과 방염성에 있어서 우수한 성질 윤곽을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

[0015] 그러므로, 본 발명은 폴리카르보네이트, 0.01 중량% 내지 0.3 중량% 미만의 폴리올, 및 0.01 중량% 내지 0.8 중량%의 지방족 또는 방향족 술폰산, 술폰아미드 또는 술폰이미드의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 상기 조성물은 다양한 응용에서 유리하게 사용될 수 있다. 이들은 예를 들면 전기 공학/전자공학 분야에서, 예를 들면, 전등 하우징, 전기 안전 스위치, 다중 코넥터 또는 텔레비전 또는 모니터 케이싱과 같은 응용을 포함한다. 본 발명에 따르는 조성물은 건축 또는 공업적 광택을 위한 시트의 형태로, 및 선로 열차 및 비행기 내부를 위한 패널링으로 또한 사용될 수 있는데, 그 각각은 화염 방지성이 고도로 요구된다.

[0017] 본 발명은 또한, 폴리카르보네이트, 적어도 1종의 폴리올 및 적어도 1종의 지방족 또는 방향족 술폰산, 술폰아미드 또는 술폰이미드의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을, 임의로는 용매 중, 임의로는 균질화와 함께 조합 및 혼합하고, 용매를 제거하는 것을 특징으로 하는, 본 발명에 따르는 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 중합체 화합물은 예를 들면 그 후 과립화되고, 직접 추가로 가공되어 성형품을 형성한다.

[0018] 본 발명에 따르는 조성물을 위한 폴리카르보네이트는 호모폴리카르보네이트, 코폴리카르보네이트 및 열가소성, 바람직하게는 방향족의 폴리에스테르 카르보네이트이며, 이들은 본 출원에서 "폴리카르보네이트"라는 용어에 포함된다.

[0019] 본 발명에 따르는 호모폴리카르보네이트, 코폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 일반적으로 2000 내지 200,000, 바람직하게는 3000 내지 150,000, 특히 5000 내지 100,000, 가장 특히 바람직하게는 8000 내지 80,000, 특히 12,000 내지 70,000의 평균 분자량(중량-평균) (폴리카르보네이트로 보정된 GPC로 측정), 가장 특히 바람직하게는 16,000 내지 40,000 g/mol의 평균 분자량(\bar{M}_w)을 갖는다.

[0020] 본 발명에 따르는 조성물을 위한 폴리카르보네이트의 제조를 위해, 예를 들면 문헌["Schnell", Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964; D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers" in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980); D. Freitag, U. Grigo, P.R. Mueller, N. Nouvertne, BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, pages 648-718, 및 마지막으로, Dres. U. Grigo, K. Kircher and P.R. Mueller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1992, pages 117-299]이 언급될 수 있다. 상기 제조는 바람직하게는 계면 공정 또는 용융물 에스테르교환 공정에 의해 수행되며, 먼저 계면 공정의 예를 이용하여 기재된다.

[0021] 출발 물질로 바람직하게 사용되는 화합물은 화학식 (1) HO-Z-OH[식 중, Z는 하나 이상의 방향족 기를 함유하는, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 2가의 유기 기임]의 비스페놀이다.

[0022] 상기 화합물의 예는 디히드록시디페닐, 비스(히드록시페닐)알칸, 인단비스페놀, 비스(히드록시-페닐) 에테르, 비스(히드록시페닐)술폰, 비스(히드록시페닐) 케톤 및 α, α' -비스(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠으로 된 군에 속하는 비스페놀이다.

[0023] 상기-언급된 화합물 군에 속하는 특히 바람직한 비스페놀은 비스페놀 A, 테트라알킬비스페놀 A, 4,4-(m-페닐렌

다이소프로필)디페놀 (비스페놀 M), 4,4-(p-페닐렌다이소프로필)디페놀, N-페닐-이사틴비스페놀, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (BP-TMC), 2-히드로카르빌-3,3-비스(4-히드록시아틸)프탈이미딘 계열의 비스페놀, 특히 2-페닐-3,3-비스(4-히드록시페닐)프탈이미딘, 및 또한 임의로 이들의 혼합물이다. 특히 바람직한 것은, 비스페놀 A를 기재로 하는 호모폴리카르보네이트 및 단량체 비스페놀 A 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산을 기재로 하는 코폴리카르보네이트이다. 본 발명에 따라 사용되는 비스페놀 화합물을 카르본산 화합물, 특히 포스젠, 또는 용융 에스테르교환 공정의 경우, 디페닐 카르보네이트 또는 디메틸 카르보네이트와 반응시킨다.

[0024] 폴리에스테르 카르보네이트는 이미 언급된 비스페놀, 적어도 1종의 방향족 디카르복실산 및 임의로 카르본산 동등물의 반응에 의해 취득된다. 적합한 방향족 디카르복실산은 예를 들면 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 3,3'- 또는 4,4'-디페닐디카르복실산 및 벤조페논-디카르복실산이다. 폴리카르보네이트의 카르보네이트 기 중 일부, 80 몰% 이하, 바람직하게는 20 내지 50 몰%를 방향족 디카르복실산 에스테르 기로 대체하는 것이 가능하다.

[0025] 계면 공정에 사용되는 비활성 유기 용매는 예를 들면, 디클로로메탄, 각종 디클로로에탄 및 클로로프로판 화합물, 테트라클로로메탄, 트리클로로메탄, 클로로벤젠 및 클로로톨루엔이다. 클로로벤젠 또는 디클로로메탄, 또는 디클로로메탄과 클로로벤젠의 혼합물이 바람직하게 사용된다.

[0026] 계면 공정은 3차 아민, 특히 N-알킬피페리딘 또는 오늄 염과 같은 촉매에 의해 촉진될 수 있다. 트리부틸아민, tri에틸아민 및 N-에틸피페리딘이 바람직하게 사용된다. 용융물 에스테르교환 공정의 경우, DE-A 42 38 123에 언급된 촉매가 사용된다.

[0027] 폴리카르보네이트는 소량의 분지화제를 사용하여 계획적이고 제어된 방식으로 분지화될 수 있다. 몇 가지 적합한 분지화제는 이사틴비스크레졸, 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵트-2-엔; 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵탄; 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-히드록시페닐)-이소프로필-페놀; 2,6-비스-(2-히드록시-5'-메틸-벤질)-4-메틸페놀; 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-프로판; 헥사-(4-(4-히드록시페닐)이소프로필)-페닐)-오르토테레프탈산 에스테르; 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄; 테트라-(4-(4-히드록시페닐)이소프로필)-페놀시)-메탄; a, a', a''-트리스-(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리아이소프로필벤젠; 2,4-디히드록시벤조산; 트리메산; 시아누르산 클로라이드; 3,3-비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌; 1,4-비스-(4',4"-디히드록시트리페닐)메틸)벤젠, 특히: 1,1,1-트리-(4-히드록시페닐)에탄 및 비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌이다.

[0028] 사용되는 디페놀을 기준으로 0.05 내지 2 몰%의 분지화제, 또는 임의로 부수적으로 사용되는 분지화제의 혼합물이 디페놀과 함께 사용되거나 합성의 나중 단계에 첨가될 수 있다.

[0029] 사슬 종결제가 사용될 수 있다. 사슬 종결제로서는 페놀, 크레졸 및 4-tert-부틸페놀과 같은 알킬페놀, 클로로페놀, 브로모페놀, 큐밀페놀 등의 페놀류, 또는 이들의 혼합물이 비스페놀 1 몰 당 1 내지 20 몰%, 바람직하게는 2 내지 10 몰%의 양으로 바람직하게 사용된다. 페놀, 4-tert-부틸페놀 및 큐밀페놀이 바람직하다.

[0030] 사슬 종결제 및 분지화제는 비스페놀과 별도로 또는 함께 합성에 첨가될 수 있다.

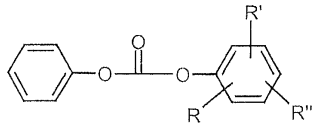
[0031] 본 발명에 따르는 바람직한 폴리카르보네이트는 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트이다.

[0032] 그렇지 않으면, 용융물 에스테르교환 공정에 의해 본 발명에 따르는 폴리카르보네이트를 제조하는 것도 가능하다. 용융물 에스테르교환 공정은 예를 들면 문헌[Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)] 및 DE-C 10 31 512에 기재되어 있다.

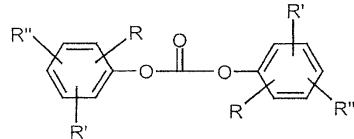
[0033] 용융물 에스테르교환 공정에서, 상기 계면 공정에서 이미 기재된 방향족 디히드록시 화합물이 용융물 중 카르본산 디에스테르에 의해, 적합한 촉매 및 임의로 추가의 첨가제의 도움으로 에스테르교환된다.

[0034] 본 발명의 범위 내에서 카르본산 디에스테르는 하기 화학식 (1) 및 (2)의 것들이다.

화학식 1



화학식 2



식 중,

R, R' 및 R''은 서로 독립적으로 H, 임의로 분지화된 C₁-C₃₄-알킬/시클로알킬, C₇-C₃₄-알크아릴 또는 C₆-C₃₄-아릴을 나타낼 수 있고, 예를 들면

디페닐 카르보네이트, 부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-부틸페닐 카르보네이트, 이소부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-이소부틸페닐 카르보네이트, tert-부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸페닐 카르보네이트, n-펜틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-(n-펜틸페닐) 카르보네이트, n-헥실페닐-페닐 카르보네이트, 디-(n-헥실페닐)카르보네이트, 시클로헥실페닐-페닐 카르보네이트, 디-시클로헥실페닐 카르보네이트, 페닐페놀-페닐 카르보네이트, 디-페닐페놀 카르보네이트, 이소옥틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-이소옥틸페닐 카르보네이트, n-노닐페닐-페닐 카르보네이트, 디-(n-노닐페닐) 카르보네이트, 큐밀페닐-페닐 카르보네이트, 디-큐밀페닐 카르보네이트, 나프틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-나프틸페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-(디-tert-부틸페닐) 카르보네이트, 디큐밀페닐-페닐 카르보네이트, 디-(디큐밀페닐) 카르보네이트, 4-페녹시페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-페녹시페닐) 카르보네이트, 3-펜타데실페닐-페닐 카르보네이트, 디-(3-펜타데실-페닐) 카르보네이트, 트리틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-트리틸페닐 카르보네이트,

바람직하게는

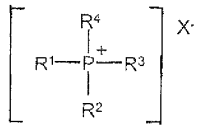
디페닐 카르보네이트, tert-부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸페닐 카르보네이트, 페닐페놀-페닐 카르보네이트, 디-페닐페놀 카르보네이트, 큐밀페닐-페닐 카르보네이트, 디-큐밀페닐 카르보네이트, 특히 바람직하게는 디페닐 카르보네이트이다.

상기 언급된 카르본산 디에스테르의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

카르본산 에스테르의 양은 디히드록시 화합물을 기준으로 100 내지 130 몰%, 바람직하게는 103 내지 120 몰%, 특히 바람직하게는 103 내지 109 몰%이다.

용융물 에스테르교환 공정에서, 본 발명의 범위 내의 촉매로서, 상기 언급된 문헌에 기재된 바와 같이, 예를 들면 알칼리 및 알칼리 토금속 수산화물 및 산화물과 같은 염기성 촉매, 뿐만 아니라, 이후 오늄 염이라 칭하는, 암모늄 또는 포스포늄 염도 사용된다. 오늄 염, 특히 바람직하게는 포스포늄 염을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 범위 내에서 포스포늄 염은 하기 화학식 (3)의 것들이다:

화학식 3



[0045]

[0046]

식 중,

[0047]

R^{1-4} 는 동일 또는 상이한 C_1 - C_{10} -알킬, C_6 - C_{10} -아릴, C_7 - C_{10} -아르알킬 또는 C_5 - C_6 -시클로알킬, 바람직하게는 메틸 또는 C_6 - C_{14} -아릴, 특히 바람직하게는 메틸 또는 페닐일 수 있고,

[0048]

X^- 는 히드록시드, 설페이트, 히드로젠 설페이트, 히드로젠 카르보네이트, 카르보네이트, 할라이드, 바람직하게는 클로라이드, 또는 화학식 OR(여기에서 R은 C_6 - C_{14} -아릴 또는 C_7 - C_{12} -아르알킬, 바람직하게는 페닐일 수 있음)의 알코올레이트와 같은 음이온일 수 있다.

[0049]

바람직한 촉매는 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 테트라페닐포스포늄 히드록시드, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트, 특히 바람직하게는 테트라페닐포스포늄 페놀레이트이다.

[0050]

촉매는 바람직하게는 비스페놀 1 몰을 기준으로 10^{-8} 내지 10^{-3} 몰의 양으로, 특히 바람직하게는 10^{-7} 내지 10^{-4} 몰의 양으로 사용된다.

[0051]

중합 속도를 증가시키기 위해, 추가의 촉매가 그 자체로서 또는 임의로 오염 염에 더하여 사용될 수 있다. 상기 추가 촉매는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 염, 예를 들면 리튬, 나트륨 및 칼륨의 수산화물, 알콕시드 및 아릴 옥시드, 바람직하게는 나트륨의 수산화물, 알콕시드 또는 아릴 옥시드 염을 포함한다. 수산화 나트륨 및 소듐 페놀레이트가 가장 바람직하다. 보조촉매의 양은 1 내지 200 ppb, 바람직하게는 5 내지 150 ppb, 가장 바람직하게는 10 내지 125 ppb의 범위일 수 있으며, 각 경우 나트륨으로 계산된 것이다.

[0052]

용융물 중 방향족 디히드록시 화합물 및 카르본산 디에스테르의 에스테르교환 반응은 바람직하게는 2 단계로 수행된다. 제1 단계에서, 방향족 디히드록시 화합물 및 카르본산 디에스테르의 용융은 통상의 압력 하에 80 내지 250°C, 바람직하게는 100 내지 230°C, 특히 바람직하게는 120 내지 190°C의 온도에서, 0 내지 5 시간, 바람직하게는 0.25 내지 3 시간 동안 수행된다. 촉매를 첨가한 후, 방향족 디히드록시 화합물 및 카르본산 디에스테르로부터, 진공(2 mm Hg에 이르는)을 적용하고 온도를 (260°C까지) 올리고, 증류에 의해 모노페놀을 제거함으로써, 올리고카르보네이트를 제조한다. 그에 의해 상기 공정으로부터 증기의 대부분이 수득된다. 이렇게 제조된 올리고카르보네이트는 2000 g/mol 내지 18,000 g/mol, 바람직하게는 4000 g/mol 내지 15,000 g/mol 범위의 평균 중량-평균 몰 질량 M_w (디클로로메탄 중 또는 동 중량의 페놀/o-디클로로벤젠 혼합물 중 상대적 용액 점도를 측정함으로써 결정되고, 광 산란에 의해 보정된)를 갖는다.

[0053]

제2 단계에서, 상기 폴리카르보네이트는 2 mm Hg 미만의 압력에서 온도를 250 내지 320°C, 바람직하게는 270 내지 295°C로 더 올림으로써 중축합에서 제조된다. 그에 의해 증기의 나머지가 공정으로부터 제거된다.

[0054]

촉매를 서로 조합하여 (2종 이상) 사용하는 것도 가능하다.

[0055]

알칼리/알칼리 토금속 촉매가 사용될 경우, 알칼리/알칼리 토금속 촉매를 나중에 가하는 것이 (예를 들면, 제2 단계에서 중축합 중 올리고카르보네이트 합성 후) 유리할 수 있다.

[0056]

폴리카르보네이트를 수득하기 위한 방향족 디히드록시 화합물과 카르본산 디에스테르의 반응은 본 발명에 따르는 방법의 범위 내에서 비연속적으로, 또는 바람직하게는 연속적으로, 예를 들면 교반되는 용기, 박층 증발기, 낙하-막 증발기, 교반되는 용기 커스케이드, 압출기, 혼련기, 간단한 트레이 반응기 및 고-점도 트레이 반응기에서 수행될 수 있다.

[0057]

계면 공정과 유사하게, 다관능성 화합물을 사용하여 분지화된 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트를 제조할 수 있다.

- [0058] 본 발명에 따르는 폴리카르보네이트와 예를 들면 컴파운딩 같은 공지의 방식으로, 다른 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 다른 플라스틱, 예를 들면 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 같은 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르 아미드, 예를 들면 폴리알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 폴리메틸 메타크릴레이트와 같은 폴리알킬레이트 및 폴리메타크릴레이트, 폴리아세탈, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 할로젠-함유 중합체, 폴리술폰, 폴리에테르 술폰, 폴리에테르 케톤, 폴리실록산, 폴리벤즈이미다졸, 우레아-포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 폴리스티렌, 스티렌 또는 α -메틸스티렌과 디엔 또는 아크릴계 유도체의 공중합체, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌을 기재로 하는 그래프트 중합체 또는 아크릴레이트 고무로 기재로 하는 그래프트 공중합체(예, EP-A 640 655에 기재된 그래프트 중합체 참조)와 같은 기타 플라스틱을 혼합하는 것이 가능하다.
- [0059] 본 발명에 따르는 폴리카르보네이트 및 임의로 존재하는 추가의 플라스틱에, 그러한 열가소성 물질의 경우 통상적인, 충전제, UV 안정화제, 열 안정화제, 정전방지제 및 안료와 같은 첨가제를 통상의 양으로 가하는 것이 또한 가능하며; 외부로부터 이형제, 유동 개선제 및/또는 방염제(예, 알킬 및 아릴 포스파이트, 포스페이트, 포스판, 저분자량 카르복실산 에스테르, 할로젠 화합물, 염, 백악, 석영 가루, 유리 섬유 및 탄소 섬유, 안료 및 이들의 조합)을 첨가함으로써 이형 성질, 유동 성질 및/또는 화염 방지성이 임의로 또한 개선될 수 있다. 그러한 화합물은 예를 들면 WO 99/55772, p. 15-25, EP 1 308 084 및 문헌["Plastics Additives Handbook", ed. Hans Zweifel, 5th Edition 2000, Hanser Publishers, Munich]의 적절한 장에 기재되어 있다.
- [0060] 본 발명의 범위 내의 폴리올은 250 내지 20,000, 바람직하게는 500 내지 8000, 특히 바람직하게는 500 내지 6000, 가장 특히 바람직하게는 1100 내지 6000의 수-평균 분자량, 및 1.5 내지 8의 관능성을 갖는 것들이다. 예를 들면, 이들은 2 내지 4 개, 바람직하게는 2 개의 히드록실 기를 함유하는 폴리에테르 폴리올이다. 적합한 시판 제품은 예를 들면 듀폰(DuPont)의 제품인 폴리테트라히드로푸란 단독중합체 테트라탄(Tetrathane®) 250 또는 테트라탄® 2900이다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 블록 공중합체 및 사슬 단위의 불규칙한 서열을 갖는 공중합체, 뿐만 아니라 폴리에테르 폴리올의 혼합물이다.
- [0061] 폴리에테르 폴리올은 예를 들면 촉매로서 알칼리 수산화물 또는 알칼리 알코올레이트의 존재 하에 및 반응성 수소 원자를 함유하는 적어도 1종의 개시제 분자를 첨가하는 것에 의한 알킬렌 옥시드의 음이온성 중합에 의하여, 또는 오염화 안티몬 또는 보론 플루오라이드 에테레이트와 같은 루이스 산의 존재 하에 알킬렌 옥시드의 양이온성 중합에 의하여, 또는 이중 금속 시안화물(DMC) 촉매에 의하여 공지 방법에 따라 제조될 수 있다. 적합한 알킬렌 옥시드는 알킬렌 기에 2 내지 4 개의 탄소 원자를 함유한다. 그 예는 테트라히드로푸란, 1,2-프로필렌 옥시드, 1,2- 또는 2,3-부틸렌 옥시드이다. 알킬렌 옥시드는 개별적으로, 연달아 교체되면서 또는 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 출발 분자로서 물 또는 2가- 및 3가-알코올, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올 및 1,3-프로판디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,4-에탄디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판 등이 고려된다.
- [0062] 중합체-개질된 폴리에테르 폴리올, 바람직하게는 그래프트 폴리에테르 폴리올, 특히, 아크릴로니트릴, 스티렌 또는 바람직하게는 스티렌과 아크릴로니트릴의 혼합물의 그 자리에서의 중합에 의해 수득될 수 있는, 스티렌 및/또는 아크릴로니트릴을 기재로 하는 것들이 폴리에테르 글리콜로 또한 적합하다
- [0063] 추가의 폴리올로, 적어도 2 개, 바람직하게는 2 내지 4 개의 히드록실 기를 함유하고 일반적으로 400 내지 8000의 수-평균 분자량을 갖는 폴리에스테르, 폴리티오에테르, 폴리아세탈, 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 아미드가 사용될 수 있다. 2관능성 폴리에테르 유도체는 단독중합체, 블록 공중합체 또는 불규칙한 서열의 사슬 단위를 갖는 공중합체일 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리에테르의 혼합물이 물론 사용될 수 있다.
- [0064] 본 발명의 범위 내에서, 상기 언급된 폴리올은 그 자체로서도, 상이한 폴리올의 혼합물 형태로서도 사용될 수 있다. 본 발명에 따르는 조성물 중 폴리올(들)의 양은 0.01 중량% 내지 0.3 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.25 중량%, 가장 특히 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.12 중량%, 특히 0.03 내지 0.11 중량%이며, 각 경우 총 조성물을 기준으로 한다.
- [0065] 투명 제품으로 가공되어야 하는 조성물의 화염 방지성을 증가시키기 위해, 알킬렌 잔기에 4 개의 탄소 원자를 갖는 폴리올을 사용하는 것이 바람직하다. 그러한 바람직한 폴리올의 예는 폴리테트라히드로푸란이다.
- [0066] 지방족 또는 방향족 술폰산, 술폰아미드 및 술폰이미드 유도체의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염이 방염제로 사

용된다.

[0067] 적합한 염은 예를 들면: 소듐 또는 포타슘 퍼플루오로부탄설페이트, 소듐 또는 포타슘 퍼플루오로메탄설페이트, 소듐 또는 포타슘 퍼플루오로옥탄설페이트, 소듐 또는 포타슘 2,5-디클로로벤젠설페이트, 소듐 또는 포타슘 2,4,5-트리클로로벤젠설페이트, 소듐 또는 포타슘 메틸포스포네이트, 소듐 또는 포타슘 (2-페닐-에틸렌)-포스포네이트, 소듐 또는 포타슘 펜타클로로벤조에이트, 소듐 또는 포타슘 2,4,6-트리클로로벤조에이트, 소듐 또는 포타슘 2,4-디클로로벤조에이트, 리튬 페닐포스포네이트, 소듐 또는 포타슘 디페닐술폰-술포네이트, 소듐 또는 포타슘 2-포르밀벤젠술포네이트, 소듐 또는 포타슘 (N-벤젠술포닐)-벤젠술폰아미드, 트리소듐 또는 트리포타슘 헥사플루오로알루미네이트, 디소듐 또는 디포타슘 헥사플루오로티타네이트, 디소듐 또는 디포타슘 헥사플루오로실리케이트, 디소듐 또는 디포타슘 헥사플루오로지르코네이트, 소듐 또는 포타슘 피로포스페이트, 소듐 또는 포타슘 메타포스페이트, 소듐 또는 포타슘 테트라플루오로보레이트, 소듐 또는 포타슘 헥사플루오로포스페이트, 소듐 또는 포타슘 또는 리튬 포스페이트, N-(p-톨릴술포닐)-p-톨루엔술폰피미드 포타슘 염, N-(N'-벤질아미노카르보닐)-술팜아미드 포타슘 염이다.

[0068] 바람직한 것은 소듐 또는 포타슘 퍼플루오로부탄설페이트, 소듐 또는 포타슘 퍼플루오로옥탄설페이트, 소듐 또는 포타슘 디페닐술폰-술포네이트 및 소듐 또는 포타슘 2,4,6-트리클로로벤조에이트 및 N-(p-톨릴술포닐)-p-톨루엔술폰피미드 포타슘 염, N-(N'-벤질아미노카르보닐)-술팜아미드 포타슘 염이다. 가장 특히 바람직한 것은 포타슘 노나-플루오로-1-부탄설페이트 및 소듐 또는 포타슘 디페닐-술폰산 술포네이트이다. 포타슘 노나-플루오로-1-부탄설페이트는 특히 바요웨트(Bayowet®)

)C4 (란세스(Lanxess), 독일 레버쿠젠, CAS No. 29420-49-3), RM64 (미테니(Miteni), 이탈리아) 또는 3M™ 퍼플루오로부탄설페이트 플루오라이드 FC-51 (3M, USA)로 시판된다. 상기 언급된 염들의 혼합물이 또한 적합하다.

[0069] 특히 바람직한 것은 포타슘 퍼플루오로부탄설페이트, 포타슘 디페닐-술폰술포네이트, N-(p-톨릴술포닐)-p-톨루엔술폰피미드 포타슘 염, N-(N'-벤질아미노카르보닐)-술팜아미드 포타슘 염이고, 포타슘 노나-플루오로-1-부탄설페이트가 가장 특히 바람직하다.

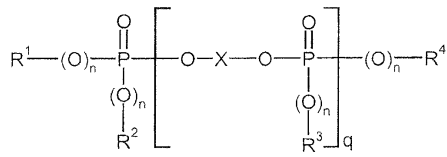
[0070] 이들 유기 방염성 염은 성형 조성물에 0.01 중량% 내지 0.8 중량%, 바람직하게는 0.02 중량% 내지 0.6 중량%, 특히 바람직하게는 0.03 중량% 내지 0.2 중량%, 가장 특히 바람직하게는 0.03 내지 0.15 중량%, 특히 0.03 내지 0.065 중량%의 양으로 사용되며, 각 경우, 총 조성물 기준이다.

[0071] 추가의 방염제로 적합한 것은 예를 들면 단량체성 및 올리고머성 인산 및 포스포산 에스테르, 포스포네이트 아민, 포스포네이트, 포스포네이트, 포스포이트, 하이포포스포이트, 포스핀 옥시드 및 포스포젠이며, 이들 군의 하나 또는 여럿에서 선택된 복수의 성분의 혼합물을 방염제로 사용하는 것이 또한 가능하다. 바람직하게는 여기에 구체적으로 언급되지 않은 할로젠-비함유 인 화합물을, 그 자체로서 또는 다른 것과의 임의의 바람직한 조합으로, 바람직하게는 할로젠-비함유 인 화합물들을 사용하는 것이 또한 가능하다. 이들은 또한, 인산 붕소 수화물과 같이 순수하게 무기물인 인 화합물을 포함한다. 포스포네이트 아민도 인-함유 방염제로 고려된다. 포스포네이트 아민은 예를 들면 미국 특허 명세서 5,844,028에 기재되어 있다. 포스포젠 및 그들의 제조는 예를 들면 EP-A 728 811, DE-A 1 961 668 및 WO 97/40092에 기재되어 있다. 실록산, 포스포릴화 유기실록산, 실리콘 또는 실록시실란이 또한 방염제로 사용될 수 있으며, 이는 예를 들면 EP 1 342 753, DE 10257079 A1 및 EP 1 188 792에 상세히 기재되어 있다.

[0072] 본 발명의 범위 내에서 인-함유 방염성 첨가제는 단량체성 및 올리고머성 인산 및 포스포산 에스테르, 포스포네이트 아민 및 포스포젠의 군에서 바람직하게 선택되며, 이는 또한 이들 군 중 하나 또는 여럿에서 선택된 복수의 성분의 혼합물을 방염성 첨가제로 사용하는 것도 가능하다. 여기에 구체적으로 언급되지 않은 기타 할로젠-비함유 인 화합물을, 그 자체로서 또는 다른 할로젠-비함유 인 화합물과의 임의의 바람직한 조합으로 사용하는 것도 가능하다.

[0073] 바람직한 단량체성 및 올리고머성 인산 및 포스포산 에스테르는 하기 화학식 (4)의 인 화합물이다:

화학식 4



[0074]

[0075] 식 중,

[0076] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 각 경우 임의로 할로겐화된 C_1 - 내지 C_8 -알킬, 또는 C_5 - 내지 C_6 -시클로알킬, C_6 - 내지 C_{20} -아릴 또는 C_7 - 내지 C_{12} -아르알킬을 나타내고, 각각은 알킬, 바람직하게는 C_1 - 내지 C_4 -알킬, 및/또는 할로겐, 바람직하게는 염소 또는 브롬으로 임의로 치환되며,

[0077] 각 치환기에서 n 은 다른 것들과 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

[0078] q 는 0 내지 30을 나타내며,

[0079] X 는 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 단핵 또는 다핵 방향족 기, 또는 OH-치환될 수 있고 8 개 이하의 에테르 결합을 함유할 수 있는 2 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 기를 나타낸다.

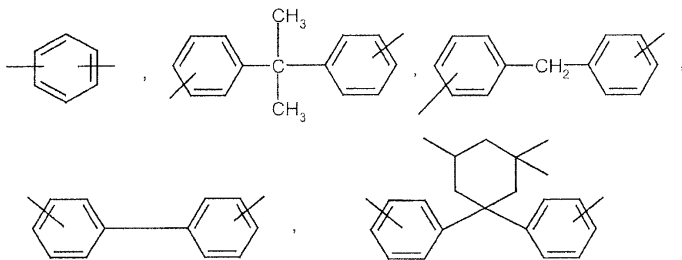
[0080] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 C_1 - 내지 C_4 -알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐- C_1 - C_4 -알킬을 바람직하게 나타낸다. 방향족 기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 다시 할로겐 및/또는 알킬 기, 바람직하게는 염소, 브롬 및/또는 C_1 - 내지 C_4 -알킬로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴 기는 크레질, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐, 뿐만 아니라 그의 상응하는 브롬화 및 염소화 유도체이다.

[0081] 화학식 (4)에서 X 는 바람직하게는 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 단핵 또는 다핵의 방향족 기를 나타낸다. 이는 화학식 (1)의 비스페놀로부터 바람직하게 유래된다.

[0082] 화학식 (4)에서 각 치환기의 n 은 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있으며; n 은 바람직하게는 1이다.

[0083] q 는 0 내지 30, 바람직하게는 0.3 내지 20, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 6, 가장 특히 바람직하게는 1.1 내지 1.6의 값을 나타낸다.

[0084] X 는 특히 바람직하게는 하기 화학식의 기



[0085]

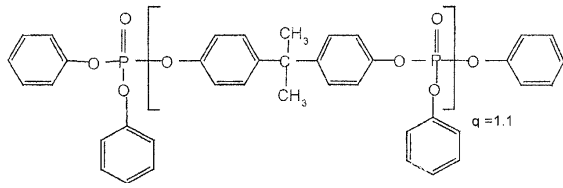
[0086] 또는 이들의 염소화 또는 브롬화 유도체를 나타내고; 특히 X 는 레소르시놀, 히드로퀴논, 비스페놀 A 또는 디페닐페놀에서 유래된다. X 는 특히 바람직하게는 비스페놀 A로부터 유래된다.

[0087] 인-함유 방염제로 화학식 (4)에 따르는 상이한 포스페이트의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0088] 화학식 (4)의 인 화합물은 특히 트리부틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레질 포스페이트, 디페닐크레질 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레질 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐) 포스페이트, 레소르시놀-가교된 올리고포스페이트 및 비스페놀 A-가교된 올리고포스페이트이다. 비스페놀 A에서 유래된 화학식 (4)의 올리고머성 인산 에스테르를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0089] 가장 바람직한 인-함유 방염성 첨가제는 하기 화학식 (IVa)에 따르는 비스페놀 A-기재의 올리고포스페이트이다:

[0090] <화학식 IVa>



[0091]

[0092] 상기 인 화합물은 공지되어 있거나 (예를 들면 EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655 참조) 유사한 방식으로 공지의 방법에 따라 제조될 수 있다 (예를 들면, 문헌 Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, Vol. 18, p. 301 ff 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 12/1, p. 43; Beilstein Vol. 6, p. 177).

[0093] 상이한 인 화합물의 혼합물이 사용될 경우, 및 올리고머성 인 화합물의 경우, 나타낸 q 값은 평균 q 값이다. 평균 q 값은 상기 인 화합물의 조성(분자량 분포)을 적합한 방법(기체 크로마토그래피 (GC), 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC), 겔 투과 크로마토그래피 (GPC))에 의해 결정하고, 그로부터 q의 평균 값을 산출함으로써 결정될 수 있다.

[0094] WO 00/00541 및 WO 01/18105에 기재된 것과 같은 포스포네이트 아민 및 포스파젠을 방염성 첨가제로 사용하는 것도 가능하다.

[0095] 방염성 첨가제는 그 자체로서 또는 서로 간의 임의의 바람직한 혼합물로 또는 다른 방염성 첨가제와의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0096] 인-함유 방염성 첨가제는 상업적으로 입수가 가능하며, 예를 들면 레오포스 (Reofos®)

) BAPP (캠투라(Chemtura), 미국 인디애나폴리스), 엔센텍스 (NcendX®)

, 알베말(Albemarle), 미국 루이지애나 배턴 루지), 피롤플렉스 (Fyrolflex®)

) BDP (아크조 노벨(Akzo Nobel), 네덜란드 아른하임), CR 741®

(다이하찌(Daihachi), 일본 오사카), 레오포스®

TPP (캠투라), 피롤플렉스®

TPP (아크조 노벨), 디스플라몰 (Disflamoll®)

) TP (란세스), 레오포스 RDP (캠투라) 또는 피롤플렉스®

RDP (아크조 노벨)이다.

[0097] 필요하다면, 인-함유 방염성 첨가제는 바람직하게는 30 중량% 이하, 특히 바람직하게는 2 내지 25 중량%, 가장 특히 바람직하게는 3 내지 15 중량%(총 조성물 기준)의 양으로 첨가된다.

[0098] 드립방지제가 또한 상기 조성물에 첨가될 수 있다. 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 드립방지제로 언급된다. PTFE는 다양한 제품 등급으로 시판된다. 이들은 메타블렌®

A-3800(약 40% PTFE CAS 9002-84-0 및 약 60%의 메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트 공중합체 CAS 25852-37-3, 미쯔비시-레이온(Mitsubishi-Rayon)의 제품) 또는 블렌덱스 (Blendex®)

) B449(약 50% PTFE 및 약 50% SAN [80% 스티렌 및 20% 아크릴로니트릴], 캠투라의 제품)와 같은 호스타플론 (Hostaflon®)

) TF2021 또는 PTFE 배합물 등의 첨가제를 포함한다.

[0099] 본 발명의 범위 내에서, PTFE는 0.05 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1.0 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.5 중량%의 양으로 사용되며, 각 경우 총 조성물 기준이다.

[0100] 본 발명의 범위 내에서 추가의 적합한 방염제는 할로젠-함유 화합물이다. 이들은 브롬화된 올리고카르보네이트 (예, 챔투라의 제품인, 테트라브로모비스페놀 A 올리고카르보네이트 BC-52[®]

, BC-58[®]

, BC-52HP[®]

), 폴리펜타브로모벤질 아크릴레이트 (예, 데드 시 브로민(Dead Sea Bromine; DSB)의 제품인 FR 1025), 테트라브로모-비스페놀 A와 에폭시드의 올리고머성 반응 생성물 (예, DSB의 제품인 FR 2300 및 2400) 또는 브롬화 올리고- 또는 폴리-스티렌(페로 코퍼레이션(Ferro Corporation)의 제품인 Pyro-Chek[®]

, 챔투라의 제품인 PDBS 80 및 파이어마스터(Firemaster)[®]

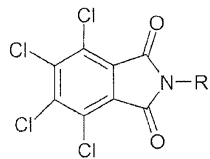
PBS-64HW)과 같은 브롬화 화합물을 포함한다.

[0101] 본 발명의 범위 내에서, 비스페놀 A를 기재로 하는 브롬화 올리고카르보네이트, 특히 테트라브로모비스페놀 A 올리고카르보네이트가 특히 바람직하다.

[0102] 본 발명의 범위 내에서, 브롬-함유 화합물은 0.1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 가장 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 양으로 사용되며, 각 경우 중 조성물 기준이다.

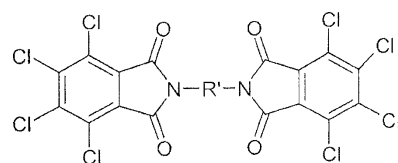
[0103] 예를 들면 테트라클로로프탈이미드와 같은 염소-함유 방염제가 또한 사용될 수 있다.

화학식 7



[0104]

화학식 8



[0105]

[0106] 본 발명의 범위 내에서 화학식 (7)에 따르는 적합한 테트라클로로프탈이미드의 예로 다음의 것들이 언급될 수 있다: N-메틸-테트라클로로프탈이미드, N-에틸-테트라클로로프탈이미드, N-프로필-테트라클로로프탈이미드, n-이소프로필-테트라클로로프탈이미드, N-부틸-테트라클로로프탈이미드, N-이소부틸-테트라클로로프탈이미드, N-페닐-테트라클로로프탈이미드, N-(4-클로로페닐)-테트라클로로프탈이미드, N-(3,5-디클로로페닐)-테트라클로로프탈이미드, N-(2,4,6-트리클로로페닐)-테트라클로로프탈이미드, N-나프틸-테트라클로로프탈이미드. 본 발명의 범위 내에서 화학식 (8)에 따르는 적합한 테트라클로로프탈이미드의 예로 다음의 것들이 언급될 수 있다: N,N'-에틸렌-디-테트라클로로프탈이미드; N,N'-프로필렌-디-테트라클로로프탈이미드, N,N'-부틸렌-디-테트라클로로프탈이미드, N,N'-p-페닐렌-디-테트라클로로프탈이미드, 4,4'-디-테트라클로로프탈이미도-디페닐, N-(테트라클로로프탈이미도)-테트라클로로프탈이미드.

[0107] 본 발명의 범위 내에서 특히 적합한 것은 N-메틸- 및 N-페닐-테트라클로로프탈이미드, N,N'-에틸렌-디-테트라클로로프탈이미드 및 N-(테트라클로로프탈이미도)-테트라클로로프탈이미드이다.

[0108] 화학식 (7) 또는 (8)의 상이한 테트라클로로프탈이미드의 혼합물이 역시 사용될 수 있다.

- [0109] 본 발명의 범위 내에서, 상기 언급된 염소-함유 화합물은 0.1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 가장 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 양으로 사용되며, 각 경우 총 조성물 기준이다.
- [0110] 브롬- 및 염소-함유 방염제는 또한 삼산화 안티몬과 조합되어 사용될 수도 있다.
- [0111] 본 발명은 상기 언급된 방염제에 국한되지 않는다; 오히려 예를 들면 문헌[J. Troitzsch, "International Plastics Flammability Handbook", Hanser Verlag, Munich 1990]에 기재된 것과 같은 추가의 난연성 첨가제가 또한 사용될 수 있다.
- [0112] 추가의 방염제를 선택할 때, 투명도에 나쁜 영향을 주지 않도록 보장해야 한다.
- [0113] 본 발명에 따르는 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트에, 이들 열가소성 물질을 위해 통상적인 첨가제, 예를 들면 충전제, UV 안정화제, 열 안정화제, 이형제, 유동 개선제, 정전방지제 및 안료를 통상적인 양으로 가하는 것이 또한 가능하다. 예를 들면, 바람직하게는 트리스-(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스페이트 또는 트리페닐포스핀과 같은 열 안정화제가 총 조성물을 기준으로 10 내지 3000 ppm의 양으로 바람직하게 첨가된다.
- [0114] 조성물의 제조:
- [0115] 폴리카르보네이트, 적어도 1종의 폴리올 및 적어도 1종의 방염성 첨가제를 포함하는 조성물의 제조는 통상의 도입 방법을 이용하여 수행되며, 예를 들면 상기 방염성 첨가제 및 폴리올의 용액을 폴리카르보네이트의, 예를 들면 디클로로메탄, 할로알칸, 할로방향족 화합물, 클로로벤젠 및 크실렌과 같은 적합한 용매 중 용액과 혼합함으로써 수행될 수 있다. 상기 물질의 혼합물을 그 후 바람직하게는, 압출에 의해 공지된 방식으로 균질화한다. 용액 혼합물을 바람직하게는, 용매의 증발 및 이어지는 압출에 의해 공지의 방식으로 후-처리, 예를 들면 배합한다.
- [0116] 더욱이, 상기 조성물은 나사 압출기 (예를 들면 이중-나사 압출기, ZSK), 혼련기, 브라벤더 (Brabender) 또는 반버리 (Banbury) 밀과 같은 통상의 혼합 장치에서 혼합되고, 이어서 압출될 수 있다. 압출 후, 상기 압출물을 냉각시키고 분마할 수 있다. 개별 성분들을 예비-혼합시키고 나머지 출발 물질을 그 후 개별적으로 및/또는 혼합물의 형태에서와 같이 첨가하는 것도 가능하다.
- [0117] 본 발명에 따르는 조성물은 공지의 방식으로 후-처리되어, 예를 들면 압출, 사출 성형 또는 압출 블로우-성형에 의해 임의의 종류의 성형품으로 가공될 수 있다.
- [0118] 공압출된 고체 폴리카르보네이트 시트는 예를 들면 다음의 기계 및 장치에 의해 제조될 수 있다:
- [0119] - 탈기체되는, 나사 길이 33 D 및 직경 70 mm의 주 압출기,
- [0120] - 나사 길이 25 D 및 직경 35 mm를 갖는, 상단 층을 적용하기 위한 공압출기,
- [0121] - 450 mm의 폭을 갖는 특수 공압출 시트 다이,
- [0122] - 평활 캘린더,
- [0123] - 롤러 콘베이어,
- [0124] - 이탈 장치,
- [0125] - 길이 절단 장치 (톱),
- [0126] - 운반 테이블.
- [0127] 공압출된 다중-벽 폴리카르보네이트 시트는 예를 들면 다음의 기계 및 장치에 의해 제조될 수 있다:
- [0128] - 탈기체되는, 나사 길이 33 D 및 직경 70 mm의 주 압출기,
- [0129] - 공압출 어댑터,
- [0130] - 나사 길이 25 D 및 직경 30 mm를 갖는, 상단 층을 적용하기 위한 공압출기,
- [0131] - 350 mm의 폭을 갖는 특수 시트 다이,
- [0132] - 보정기,

- [0133] - 롤러 콘베이어,
- [0134] - 이탈 장치,
- [0135] - 길이 절단 장치 (톱),
- [0136] - 운반 테이블.
- [0137] 두 종류의 시트 모두, 기재 물질을 형성하는 폴리카르보네이트 과립은 주 압출기의 공급 깔때기로 공급되고, 공압출 재료는 상기 공압출기의 공급 깔때기로 공급된다. 문제의 재료의 용융 및 공급은 각각의 실린더/나사 가소화 시스템에서 수행된다. 두 재료의 용융물은 공압출 어댑터에서 조합되고, 다이를 떠나 냉각된 후, 복합체를 형성한다. 추가의 장치가 상기 압출된 시트를 운반하고, 그들을 길이로 절단하고 그들을 부착하는 역할을 한다.
- [0138] 공압출된 층을 갖지 않는 시트는, 공압출기를 작동하지 않거나 주 압출기와 동일한 중합체 조성물로 그것을 충전시킴으로써, 상응하는 방식으로 제조된다.
- [0139] 폴리카르보네이트의 블로우 성형은 특허 DE-A 102 29 594 및 거기 인용된 문헌에 상세히 기재되어 있다.
- [0140] 실시예
- [0141] 방염 시험
- [0142] 화염에서의 성질은 방법 UL94V(언더라이터스 레보라토리즈 인크(Underwriters Laboratories Inc.) 안전 기준, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", p. 14 ff, Northbrook 1998; b) J. Troitzsch, "International Plastics Flammability Handbook", p. 346 ff, Hanser Verlag, Munich 1990)에 준하여 측정되었다. 화염 분류 UL94V-0에서 등급화되는 방염 플라스틱의 경우, 다음의 구체적인 기준에 부합되어야 한다: 일련의 5 개 ASTM 표준 시험 견본에서 (치수: 127 x 12.7 x X, 식 중, X = 시험 견본의 두께, 예, 3.2; 3.0; 1.5, 1.0 또는 0.75 mm), 견본 중 어느 것도 특정 높이의 무방비 화염에 10 초 동안 2 번 노출된 후 10 초를 넘는 시간 동안 재연소를 나타내지 않아야 한다. 5 개 견본에 대한 10 회 화염 적용 시 재연소 시간의 합은 50 초를 넘지 않아야 한다. 뿐만 아니라, 30 초를 넘는 시간 동안 화염 드롭 (flaming drop), 시험 견본의 완전한 소모 또는 잔광이 없어야 한다. UL94V-1 등급은 개개의 재연소 시간이 30 초 미만이고 5 개 견본에 대한 10 회 화염 적용으로부터 재연소 시간의 합이 250 초 미만일 것을 요구한다. 총 잔광 시간은 250 초를 넘지 않아야 한다. 나머지 기준은 상기 언급된 것들과 동일하다. 화염 분류 UL94V-2의 등급은 화염 드롭이 있지만 UL94V-1의 나머지 기준에 부합하는 경우 매겨진다.
- [0143] 방염 시험을 치수 127 x 12.7 x X mm의 시험 막대에 대하여 수행하고 (X는 시험 견본의 두께임), 이를 표에 나타낸다.
- [0144] 탁도 및 투광도는 60 x 40 x 4 mm 크기의 시트에 대하여 DIN 5036에 준하여 측정하였다.
- [0145] 실시예의 제조:
- [0146] 배합 장치는 다음으로 이루어진다:
- [0147] 성분들을 위한 계량 장치
- [0148] · 53 mm의 나사 직경을 갖는 공회전 이중-나사 혼련기 (워너 앤 플레이더러(Werner & Pfleiderer)의 제품인 ZSK 53)
- [0149] · 용융된 사를 형성하기 위한 천공된 다이
- [0150] · 사를 냉각 및 고화시키기 위한 수욕
- [0151] · 과립화기.
- [0152] KFBS 및 적절한 폴리올을 폴리카르보네이트 분말과 분말 형태로 혼합하여 폴리카르보네이트 내로 배합하였다. 전술한 배합 장치를 이용하여, 표 1에 나타낸 조성물을 제조하였다.

표 1

(중량%)

실시예	1V	2	3	4V	5	6	7	8V
폴리카르보네이트 과립	100 중량% 까지	100 중량% 까지	100 중량% 까지	100 중량% 까지	100 중량% 까지	100 중량% 까지	100 중량% 까지	100 중량% 까지
폴리카르보네이트 분말	6.935 중량%	6.885 중량%	6.835 중량%	6.9	6.8	6.4	6.8	6.4
KFBS	0.065	0.065	0.065	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PTHF	--	0.05	0.1	--	0.1	0.5	--	--
PEG	--	--	--	--	--	--	0.1	0.5
2.6mm에서 UL 94	V2	V0	V0	--	--	--	--	--
2.8mm에서 UL 94	V2	V0	V0	--	--	--	--	--
3.0mm에서 UL 94	V1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
3.2mm에서 UL 94	V1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
탁도	0.4	0.2	0.2	1.4	0.7	2.6	1.3	2.6
투광도	88.96	89.15	89.18	87.6	88.58	87.66	86.3	83.12

[0153]

[0154] 폴리카르보네이트 (과립): 28,000의 평균 분자량 M_w 를 갖는 폴리카르보네이트 (비스페놀 A 기재) (바이엘 머터리얼사이언스(Bayer MaterialScience) AG의 제품인 마크롤론(Makrolon)[®] 2808)

[0155] 폴리카르보네이트 (분말): 31,000의 평균 분자량 M_w 를 갖는 폴리카르보네이트 (비스페놀 A 기재) (바이엘 머터리얼사이언스 AG의 제품인 마크롤론[®] 3108)

[0156] PTHF: 2900의 평균 분자량을 갖는 폴리테트라히드로푸란 (듀폰의 제품인 테트라탄[®] 2900)

[0157] PEG: 8000의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜

[0158] PPG: 500의 평균 분자량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜

[0159] KFBS: 포타슘 노나-플루오로-1-부탄술포네이트

[0160] 표 1의 V는 비교예를 나타냄.