



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08K 5/523 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년06월27일
 (11) 등록번호 10-0732096
 (24) 등록일자 2007년06월19일

(21) 출원번호	10-2002-7016369	(65) 공개번호	10-2003-0012867
(22) 출원일자	2002년11월30일	(43) 공개일자	2003년02월12일
심사청구일자	2006년05월16일		
번역문 제출일자	2002년11월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2001/005782	(87) 국제공개번호	WO 2001/92399
국제출원일자	2001년05월21일	국제공개일자	2001년12월06일

(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, 투르크맨, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 미국, 콜롬비아, 에콰도르,

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

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

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

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

(30) 우선권주장

10027341.6

2000년06월02일

독일(DE)

(73) 특허권자

바이엘 악티엔케겔샤프트
 독일 데-51368 래버쿠센

(72) 발명자

데어, 토르슈텐
 독일41542도르마겐요한-헨델-스트라쎄15

엑켈, 토마스
 독일41540도르마겐파우엔스트라쎄51

조벨, 미하엘

독일50825쾰른쉬르머스트라쎄18

비트만, 디이터
독일 51375 레버쿠젠에른스트-루드비히-키르히너-스트라쎄 41

자이델, 안드레아스
독일 41542 도르마겐크로쉬스트라쎄 14

(56) 선행기술조사문현
JP 2000109670 A EP 0682081 A
EP 0173869 A

심사관 : 정진성

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 반투명의 난연성 폴리카보네이트 몰딩 물질

(57) 요약

본 발명은 올리고포스페이트 및 특정의 불화 폴리올레핀을 포함하며, 탁월한 난연성 및 양호한 내약품성을 갖는 반투명의 난연성 폴리카보네이트 몰딩에 관한 것이다.

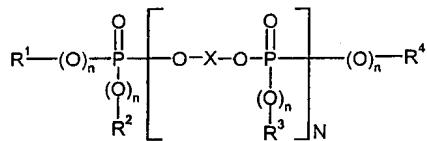
특허청구의 범위

청구항 1.

A) 70~99.5 중량부의 폴리카보네이트;

B) 0.5~18 중량부의 화학식(I)의 인화합물

〈화학식 I〉



[상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로, 각 경우에 임의적으로 알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 -알킬에 의해 치환된 C_1-C_8 -알킬, C_5-C_6 -시클로알킬, C_6-C_{20} -아릴 또는 C_7-C_{12} -아르알킬을 나타내고,

n 은 서로 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

N은 0.1~10의 수를 나타내고,

X는 핵이 1 개 이상이며 6~30 개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, 또는 OH로 치환될 수 있으며, 8 개 이하의 에테르 결합을 가질 수 있는 2~30 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족기를 나타낸다]; 그리고

C) 0.01~0.7 중량부의 불화 폴리올레핀

을 포함하며, 반투명하다는 특징을 갖는 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 80~99 중량부의 폴리카보네이트를 포함하는 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 화학식 (I)의 인 화합물을 0.7~15 중량부 포함하는 조성물.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제1항에 있어서, 불화 폴리올레핀이 1 종 이상의 비닐 (공)중합체와 함께 응고된 혼합물 형태 또는 프리컴파운드 또는 마스터batch의 형태의 분말로서 첨가되는 조성물.

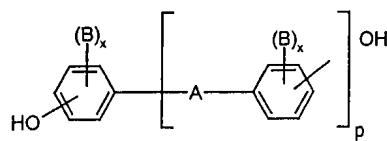
청구항 6.

제1항에 있어서, R^1, R^2, R^3 및 R^4 가 서로 독립적으로 C_1-C_4 -알킬, 폐닐, 나프틸 또는 폐닐- C_1-C_4 -알킬을 나타내고, 방향족기들은 치환되거나 비치환될 수 있는 화학식 (I)의 인 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, X가 하기 화학식(II)의 디페놀로부터 유도되는 화학식(I)의 인 화합물을 포함하는 조성물:

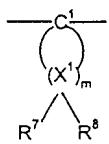
<화학식 II>



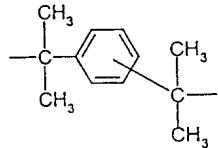
상기 식에서,

A는 단일 결합, C_1-C_5 -알킬렌, C_2-C_5 -알킬리덴, C_5-C_6 -시클로알킬리덴, $-O-$, $-SO-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$, C_6-C_{12} -아릴렌(여기에는 임의적으로 이종원자를 포함하는 다른 방향족 고리가 축합될 수 있다), 또는 화학식(III) 또는 화학식(IV)의 기이고,

<화학식 III>



<화학식 IV>

B는 각각의 경우에 C_1-C_{12} -알킬 또는 할로겐이고,

x는 각각의 경우에 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p는 1 또는 0이고,

R⁷ 및 R⁸은 각 X¹에 대해서 개별적으로 선택가능하며, 서로 독립적으로, 수소 또는 C_1-C_6 -알킬을 의미하고,X¹은 탄소를 의미하고,

m은 4 내지 7의 정수를 의미하는데,

단, 하나 이상의 X¹ 원자 상에서 R⁷ 및 R⁸은 동시에 알킬이다.**청구항 8.**

제1항 또는 제7항에 있어서, N이 0.7~5인 화학식(I)의 인 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 9.

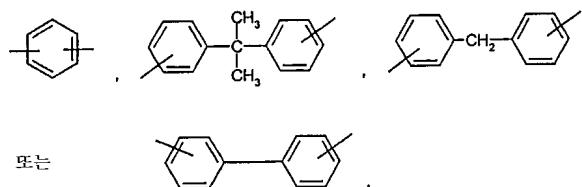
제1항 또는 제7항에 있어서, N이 0.7~3인 화학식(I)의 인 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 10.

제1항 또는 제7항에 있어서, 화학식(I)에 따르는 포스페이트의 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 화학식(I)의 X가 하기 중 하나를 나타내는 조성물:



청구항 12.

제1항 또는 제11항에 있어서, 트리부틸포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레질 포스페이트, 디페닐크레질 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레질포스페이트, 트리(이소프로필페닐)-포스페이트, 디메틸 메틸포스포네이트, 디페닐 메틸포스포네이트, 디에틸 폐닐포스포네이트, 트리페닐포스핀옥시드 또는 트리크레질포스핀옥시드 또는 이들의 혼합물 또는 올리고포스페이트와의 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서, 0.05~0.5 중량부의 불화 폴리올레핀을 포함하는 조성물.

청구항 14.

제1항 또는 제13항에 있어서, 극미분 무기 화합물, 충전제, 강화 물질 및 종래의 첨가제로 구성되는 군으로부터 선택된 첨가제 1 종 이상을 더 포함하는 조성물.

청구항 15.

제14항에 있어서, 윤활제, 몰드 릴리스제, 핵제, 정전기 방지제, 안정화제, 염료 및 안료로 구성되는 군으로부터 선택된 첨가제 1 종 이상을 포함하는 조성물.

청구항 16.

개개의 성분들이 혼합되고 컴파운딩되는 제1항 또는 제11항에 따른 조성물의 제조 방법.

청구항 17.

제1항 또는 제11항에 따른 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 형상 제품 및 몰딩의 제조 방법.

청구항 18.

제1항 또는 제11항에 따른 조성물로부터 얻을 수 있는 형상 제품 또는 몰딩.

명세서

기술분야

본 발명은 올리고포스페이트 및 특정의 불화 폴리올레핀을 포함하며, 탁월한 난연성, 광학적 특성(반투명성) 및 양호한 내약품성을 갖는다.

배경기술

미국 특허 US-A 4,220,583은 소량의 부분적으로 불화된 폴리올레핀 및 소량의 유기 알칼리 금속 염 또는 알칼리 토 금속 염을 포함하며, 양호한 강인도(toughness)를 갖는 반투명의 난연성 폴리카보네이트(PC) 몰딩 조성물을 개시한다.

유럽 특허 EP-A 415,072는 실릴아릴실록시 단위를 사용하여 난연화된 투명한 난연성 폴리카보네이트 몰딩 조성물을 개시한다.

그러나, 미국 특허 US-A 4,220,583 및 유럽 특허 EP-A 415,072에 따른 몰딩 조성물들이 유통 특성, 가공 특성 및 내약 품성의 만족스러운 조합을 항상 나타내는 것은 아니다.

유럽 특허 EP-A 173,856은 테트라알킬화 디페놀, 방향족 포스페이트 에스테르 및 테트라플루오로에틸렌 중합체에 기반한 특정의 열가소성 폴리카보네이트를 포함하는 폴리카보네이트 몰딩 조성물을 개시한다. 폴리테트라플루오로에틸렌을 첨가하여 반투명의 혼합물을 얻을 수 있다는 사실이 보고되어 있다. 이 몰딩 조성물은 유동 특성 및 내약품성의 관점에서 약점을 가지고 있다.

본 발명의 목적은 높은 수준의 난연성, 특히 양호한 후연소 시간(after-burning time), 양호한 가공 특성 및 양호한 기계적 성질 그리고 반투명성의 특징을 갖는 난연성 PC 몰딩 조성물을 제공하는 것이다. 따라서, 이 몰딩 조성물들은 특정 매질, 예를 들어 용매, 윤활제, 세정 조성물 등과의 접촉이 일어날 수 있는 용도에 특히 적합하다.

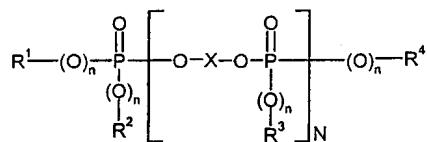
올리고포스페이트 및 특정의 불화 폴리올레핀 포뮬레이션을 포함하는 개량된 폴리카보네이트 몰딩 조성물이 바람직한 특성 프로파일을 갖는다는 것이 이제 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은

A) 70~99.5, 바람직하게는 80~99, 특히 85~98.5 중량부의 폴리카보네이트;

B) 0.5~18, 바람직하게는 0.7~15, 특히 0.9~11 중량부의 화학식(I)의 인화합물

화학식 I



[상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로, 각 경우에 임의적으로 할로겐으로 치환된 C_1-C_8 -알킬, 또는 각 경우에 임의적으로 할로겐 및/또는 알킬로 치환된 C_5-C_6 -시클로알킬, C_6-C_{10} -아릴 또는 C_7-C_{12} -아르알킬을 나타내고,

n 은 서로 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

N 은 0.1~10의 수를 나타내고,

X는 핵이 1 개 이상이며 6~30 개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, 또는 OH로 치환될 수 있으며, 8 개 이하의 에테르 결합을 가질 수 있는 2~30 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족기를 나타낸다]; 그리고

C) 0.01~0.7, 바람직하게는 0.05~0.5, 특히 0.05~0.4 중량부의 불화 폴리올레핀

을 포함하며, 반투명하다는 특징을 갖는 폴리카보네이트 조성물을 제공한다. 위에서, 모든 성분들의 중량부의 합은 100이다.

본 발명의 문맥에서 반투명성은 빛이 특정 물질을 통과하도록 하지만, 그 물질 중에 있는 작은 고체, 불투명한 입자들에 의해 빛을 반사하여 그 물질 뒤에 존재하는 물체가 명확하게 인식되지 않게 하는 성질을 의미하는 것으로 이해된다. 따라서, 약간의 반투명성 내지 높은 반투명성은 상기 물질 중의 불투명한 입자들의 농도에 의해 달라진다. 반투명 물질은 항상 빛을 통과시킨다. 투명한 물질들은 빛을 반사 또는 산란 없이 통과시키며, 이는 유리와 유사하다.

본 발명에서는 반투명성을 5 단계(0: 투명 ~ 4: 불투명)로 구분하며, 각 경우에 투명성이 감소하면 반투명성이 증가한다.

- (0) 반투명하지 않음(완전히 투명하고, 유리 또는 순수한 폴리카보네이트처럼 빛나고 완전히 투시됨);
- (1) 최소한으로 반투명함(거의 투명하고, 거의 유리처럼 빛나며, 약간의 고체 입자가 보임);
- (2) 약간 반투명함(약간 우윳빛이지만 아직 투명함);
- (3) 반투명함(우윳빛, 그러나 아직 투명함);
- (4) 반투명하지 않으며, 투명하지 않음(불투명함).

(1)~(3) 군의 조성물들이 본 발명에서 청구되는 것들이다. 즉, 3.2 mm 두께의 상기 물질의 시편의 뒤에 놓여 있는 서류와 같은 대상이 문제없이 읽힌다. 나아가, 상기 물질을 3.2 mm의 두께로 DP 하우징(예: 무선전화, 컴퓨터, 모니터, 프린터)에 사용하는 경우에, 장치의 내부의 활동을 여전히 명확하게 볼 수 있다.

본 발명에 따른 조성물들은 반투명성과 투명성 사이의 특성들의 최적 조합이라는 특징을 가지며, (1)~(3) 군에 속한다. 특히 선호되는 조성물들은 (1) 및 (2)군에 속하는 것들이다.

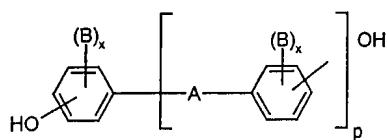
성분 A

본 발명에 적합한 성분 A에 있어서 방향족 폴리카보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르카보네이트는 문헌에 공지되어 있거나 문헌에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다(방향족 폴리카보네이트의 제조를 위해서는 예를 들어 문헌 [Schnell, "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 396를 참조하고, 방향족 폴리에스테르카보네이트의 제조를 위해서는 예를 들어 DE-OS 3 077 934를 참조할 것).

방향족 폴리카보네이트는 예를 들면 디페놀과 카르복실산 할라이드, 바람직하게는 포스겐 및/또는 방향족 디카르복실산 디 할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산디 할라이드를 상 경계 방법(phase boundary process)에 의해 반응시키는데, 임의적으로 사슬 종결제(예: 모노페놀) 및 임의적으로 기능기가 3 개 이상인 분자 제제(예: 트리페놀 또는 테트라페놀)을 사용한다.

방향족 폴리카보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르카보네이트를 제조하기 위한 디페놀류는 바람직하게는 하기 화학식 (II)의 화합물들이다:

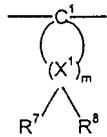
화학식 II



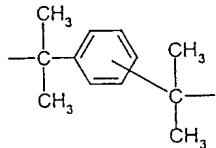
상기 식에서,

A는 단일 결합, C_1-C_5 -알킬렌, C_2-C_5 -알킬리텐, C_5-C_6 -시클로알킬리텐, $-O-$, $-SO-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$, C_6-C_{12} -아릴렌(여기서 임의적으로 이종원자를 포함하는 다른 방향족 고리가 축합될 수 있다), 또는 화학식(III) 또는 화학식(IV)의 기이고,

화학식 III



화학식 IV



B는 각각의 경우에 C_1-C_{12} -알킬, 바람직하게는 메틸; 할로겐, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬이고,

x는 각각의 경우에 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p는 1 또는 0이고,

R^7 및 R^8 은 각 X^1 에 대해서 개별적으로 선택가능하며, 서로 독립적으로, 수소 또는 C_1-C_6 -알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 의미하고,

X^1 은 탄소를 의미하고,

m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수를 의미하는데,

단, 하나 이상의 X^1 원자 상에서 R^7 및 R^8 은 공히 알킬이다.

선호되는 디페놀류는 히드로퀴논, 레소르신올, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스(히드록시페닐)- C_1-C_5 -알칸, 비스(히드록시페닐)- C_5-C_6 -시클로알칸, 비스(히드록시페닐)-에테르, 비스(히드록시페닐)-술폭시드, 비스(히드록시페닐)-케톤, 비스(히드록시페닐)-술폰 및 α,α -비스(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠 및 그의 핵이 브롬화 및/또는 염소화된 유도체이다.

특히 선호되는 디페놀류는 4,4'-디페닐페놀, 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'-디히드록시디페닐술피드, 4,4'-디히드록시디페닐술폰 및 그의 디브롬화 및 테트라브롬화 또는 염소화 유도체 [예: 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 또는 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판]이다.

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

상기 디페놀류는 개별적으로 또는 임의의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

상기 디페놀류는 문헌에 공지되어 있거나 문헌에 공지되어 있는 방법에 의해 얻을 수 있다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트를 제조하기 위한 적절한 사슬 종결제로는 예를 들면, 폐놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀이 있고, 또한 장쇄 알킬페놀로서 예를 들면 DE-OS 2 842 005에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀 또는 알킬 치환기에 총 8 내지 20 개의 탄소원자를 가지고 있는 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀(예: 3,5-디-

tert-부틸페놀, p-이소-옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀, 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀)이 있다. 사슬 종결제의 사용량은 일반적으로 각 경우에 사용된 디페놀의 총 몰 수 기준으로 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트의 평균 질량평균분자량[Mw, 예를 들어 초원심분리(ultracentrifuge) 또는 광산란법으로 측정함]은 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 20,000 내지 80,000이다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트는 공지된 수단을 사용하여 분지시킬 수 있는데, 바람직하게는 사용된 디페놀의 총량 기준으로 기능기가 3 개 이상인 화합물(예: 폐놀기를 3 개 이상 갖는 화합물)을 0.05 내지 2.0 몰% 혼입시키는 방법을 사용할 수 있다.

폴리카보네이트 단일 중합체 및 폴리카보네이트 공중합체가 공히 적합하다. 성분 A로서 본 발명에 따른 폴리카보네이트를 제조하기 위하여 히드록시-아릴옥시 말단 기를 갖는 폴리디오가노실록산을, 디페놀 총 사용량 기준으로 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량% 사용하는 것도 가능하다. 이들은 공지되어 있거나(예: 미국 특허 제3,419,634호), 또는 문헌에 공지된 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 폴리디오르가노실록산 함유 폴리카보네이트 공중합체의 제조 방법은 예를 들면 DE-OS 3 334 782에 개시되어 있다.

선호되는 폴리카보네이트류로는, 비스페놀-A 폴리카보네이트 단일 중합체 및 비스페놀 A와, 선호되거나 특히 선호된다 고 언급된 다른 디페놀[특히 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판]을 디페놀의 총 몰수 기준으로 15 몰% 이하로 갖는 폴리카보네이트 공중합체가 있다.

방향족 폴리에스테르카보네이트를 제조하기 위한 방향족 디카르복실산디할라이드는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산 및 2,6-나프탈렌디카르복실산의 2염화물인 것이 바람직하다.

1:20 내지 20:1 비율의 이소프탈산과 테레프탈산의 2가산 2염화물의 혼합물이 특히 선호된다.

폴리에스테르카보네이트를 제조함에 있어서, 2기능기 산 유도체로서 카르복실산 할라이드, 바람직하게는 포스겐이 추가적으로 혼입된다.

방향족 폴리에스테르카보네이트의 제조를 위한 사슬 종결제로서 앞서 언급된 모노페놀류에 더하여 그들의 클로로포르메이트류 및 방향족 모노카르복실산의 염화물(이들은 임의적으로 C_1-C_{22} 알킬 기 또는 할로겐 원자들에 의해 치환될 수 있다) 그리고 지방족 C_2-C_{22} -모노카르복실산 염화물이 있다.

상기 사슬 종결제의 양은 각 경우에 0.1 내지 10 몰%이다(폐놀계 사슬 종결제의 경우에는 디페놀 몰 수 기준, 그리고 모노카르복실산 염화물 사슬 종결제의 경우에는 디카르복실산 2염화물의 몰 수 기준).

상기 방향족 폴리에스테르카보네이트는 또한 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수 있다.

상기 방향족 폴리에스테르카보네이트는 공지된 방법(예: DE-OS 29 40 024 및 DE-OS 30 07 934 참조)에 의해서 선형이거나 분지될 수 있다.

사용될 수 있는 분지 제제의 예로는 기능기가 3 개 이상인 카르복실산 염화물(예: 트리메스산 3염화물, 시아누르산 3염화물, 3,3'-4,4'-벤조페논테트라카르복실산 4염화물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 4염화물 또는 피로멜리트산 4염화물: 디카르복실산 2염화물 사용량 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 양), 기능기가 3 개 이상인 폐놀류(예: 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)-2-헵텐, 4,4-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, 테트라(4-히드록시페닐)메탄, 2,6-비스(2-히드록시-5-메틸-벤질)-4-메틸-페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판, 테트라(4-[4-히드록시페닐-이소프로필]-페녹시)메탄, 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리-페닐]-메틸]-벤젠: 디페놀 사용량 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 양)가 있다. 폐놀계 분지 제제는 디페놀과 함께 초기에 사용될 수 있으며, 산 염화물 분지 제제는 산 2염화물과 함께 도입될 수 있다.

상기 열가소성, 방향족 폴리에스테르카보네이트에서 카보네이트 구조 단위의 비율은 의도에 따라 변할 수 있다. 카보네이트 기의 비율은 바람직하게는 100 몰%이하, 특히 80 몰% 이하, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다(에스테르 기와 카보네이트 기의 합계 기준). 방향족 폴리에스테르카보네이트의 에스테르 부분 및 카보네이트 부분은 공히 블록 형태 또는 축 중합물 내에 무작위적으로 분산 형태로 존재할 수 있다.

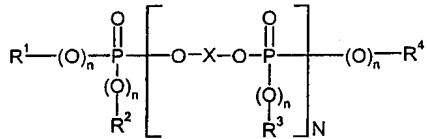
방향족 폴리카보네이트 및 폴리에스테르카보네이트의 상대 용액 점도(η_{rel})의 범위는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.22 내지 1.3이다(25 °C에서 100 ml 메틸렌클로라이드 중 0.5 g의 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 카보네이트 용액에 대해서 측정함).

열가소성, 방향족 폴리카보네이트 및 폴리에스테르카보네이트는 단독으로 또는 서로 임의의 혼합물로 사용될 수 있다.

성분 B

본 발명에 따른 몰딩 조성물은 난연제로서 화학식 (I)에 따른 인화합물을 포함할 수 있다.

〈화학식 I〉



상기 식에서, 기들은 위에서 언급한 의미를 갖는다.

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 및 R^4 는 서로 독립적으로, C_1-C_4 -알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐- C_1-C_4 -알킬인 것이 바람직하다. 각각의 경우에, 상기 방향족기 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 및 R^4 는 알킬기, 바람직하게는 C_1-C_4 -알킬로 치환될 수 있다. 특히 선호되는 아릴기는 크레질, 페닐, 크실페닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐이다.

화학식 (I)의 X는 핵이 1 개 이상이며 6~30 개의 탄소 원자를 갖는 방향족기인 것이 바람직하다. 이것은 화학식 (II)의 디페놀로부터 유도하는 것이 바람직하다.

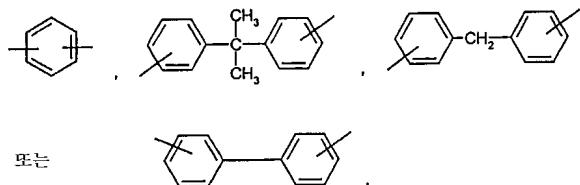
화학식 (I)의 n은 1인 것이 바람직하다.

N은 0.1~10의 값을 취할 수 있고, 바람직하게는 0.7~5, 특히 바람직하게는 0.7~3, 특히 0.9~1.5의 값을 나타낸다. 화학식 (I)의 여러가지 포스페이트 혼합물들도 본 발명에 따른 성분 B로서 사용할 수 있다. 이 경우에, N은 평균값으로서 상기 언급한 값을 취할 수 있다. 상기 혼합물들은 모노포스포러스 화합물(N=0)을 포함할 수도 있다.

화학식 (I)의 모노포스포러스 화합물은 특히 트리부틸포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레질 포스페이트, 디페닐크레질 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레질포스페이트, 트리(이소프로필페닐)-포스페이트, 디메틸메틸포스포네이트, 디페닐 메틸포스포네이트, 디에틸 페닐포스포네이트, 트리페닐포스핀옥시드 또는 트리크레질포스핀옥시드이다. 트리페닐 포스페이트가 특히 바람직한 모노포스포러스 화합물이다.

적절한 방법들[기체 크로마토그래피(GC), 고압액체 크로마토그래피(HPLC), 겔 투과 크로마토그래피(GPC)]을 사용하여 상기 포스페이트 혼합물의 조성(분자량 분포)을 측정하고, 그로부터 N의 평균값을 계산하여 평균 N 값을 결정할 수 있다.

X는 특히 바람직하게 하기를 나타낸다:



화학식 (I)의 성분 B에 따른 인화합물은 공지되어 있거나(예: EP-A 363 608, EP-A 640 655) 또는 공지된 방법과 유사한 방법으로 제조할 수 있다(예: 문헌[Ullmanns Encyklopaedie 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] 참조).

성분 C

불화 폴리올레핀 C는 분자량이 높으며, 유리전이온도는 -30°C 초과, 일반적으로 100°C 를 초과하며, 불소 함량은 바람직하게는 65 내지 76, 특히 70 내지 76 중량%이고, 평균 입자 직경 d_{50} 은 0.05 내지 1000, 바람직하게는 0.08 내지 $20\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 일반적으로 불화 폴리올레핀 C의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm^3 이다. 선호되는 불화 폴리올레핀 C는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체이다. 상기 불화 폴리올레핀은 공지되어 있다(예: 문헌["Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pages 484-494; "Fluoropolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. 13, 1970, page 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, vol. 47, part 10 A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, pages 134 및 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, October 1975, vol 52, part 10A, McGraw-Hill, Inc., New York, page 27, 28 및 472 및 미국 특허 제3,671,487, 3,723,373 및 3,838,092호 참조).

이들은 공지된 방법, 예를 들어 수성 매질 중에서 자유라디칼-형성 촉매(예: 나트륨, 칼륨 또는 암모늄페옥시디솔레이트)를 사용하여 7 내지 71 kg/cm^2 의 압력 및 0 내지 200°C , 바람직하게는 20 내지 100°C 의 온도에서 테트라플루오로에틸렌을 중합하는 방법에 의해 제조할 수 있다(상세하게는 예를 들어 미국 특허 제2,393,967호 참조). 그들이 사용되는 형태에 따라서 이러한 물질의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm^3 , 그리고 평균 입자 크기는 0.5 내지 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 일 수 있다.

본 발명에 따른 선호되는 불화 폴리올레핀 C는 평균 입자 직경이 0.05 내지 $20\text{ }\mu\text{m}$, 바람직하게는 0.08 내지 $10\text{ }\mu\text{m}$ 이고, 밀도가 1.2 내지 1.9 g/cm^3 인 유화액 형태로 사용되거나, 평균 입자 직경이 100 내지 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 이고 밀도가 2.0 내지 2.3 g/cm^3 인 분말 형태로 사용된다.

본 발명에 따라, 불화 폴리올레핀 C는 특정의 포뮬레이션 형태로 사용된다:

C.1) 1 종 이상의 비닐(공)중합체와 함께 응고된 혼합물(여기서, 상기 불화 폴리올레핀 C 또는 폴리올레핀 혼합물은 상기 성분들 중의 1 종 이상의 유화액과 유화액 형태로 혼합되고, 이어서, 이 혼합물이 응고된다);

또는

C.2) 1 종 이상의 비닐(공)중합체와의 마스터벳치(여기서, 상기 불화 폴리올레핀 C는 비닐(공)중합체의 분말 또는 과립과, 분말형태로 혼합되고, 이 혼합물을 용융 상태에서 일반적으로 208°C 내지 330°C 의 온도에서 내부 혼합기(kneader), 압출기 또는 2축 스크류와 같은 종래의 장치를 사용하여 컴파운딩한다).

본 발명에 따른 성분 C는 불화 폴리올레핀 유화액의 존재하에 적절한 비닐 단량체를 중합시킴으로써 얻을 수도 있다.

적절한 비닐(공)중합체 C.1은 하기 단량체들 중 하나 이상의 중합체이다: 비닐 방향족, 비닐시아나이드(예: 불포화 니트릴), $\text{C}_1\text{-C}_8$ -알킬(메트)아크릴레이트, 불포화 카르복실산 및 유도체(예: 불포화 카르복실산의 무수물 및 이미드).

특히 선호되는 (공)중합체들은 하기의 공중합체들이다:

C.1.1 50~99, 바람직하게는 60~80 중량부의 비닐 방향족 및/또는 핵 상에서 치환된 비닐 방향족(예: 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌), 및/또는 C_1-C_8 알킬메타크릴레이트(예: 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트),

그리고

C.1.2 1~50, 바람직하게는 20~40 중량부의 비닐시아나이드, 예를 들면 불포화 니트릴(예: 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및/또는 C_1-C_8 알킬(메트)아크릴레이트(예: 메틸메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트) 및/또는 불포화 카르복실산(예: 말레산) 및/또는 유도체, 예를 들어 불포화 카르복실산의 무수물 및 이미드(예: 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드).

상기 (공)중합체들은 수지성이고 열가소성이며 고무가 존재하지 않는다.

C.1.1 스티렌 및 C.1.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 선호된다.

상기 (공)중합체는 공지되어 있고, 자유라디칼 중합 반응, 특히 유화, 혼탁, 용액 또는 괴상 중합 반응으로 제조할 수 있다. 상기 (공)중합체는 15,000 내지 200,000의 분자량 Mw(중량 평균치: 광산란법 또는 침전법으로 결정)를 갖는 것이 바람직하다.

이어서 상기 유화액 혼합물을 공지 방법(예: 스프레이 건조, 동결 건조 또는 무기 또는 유기 염, 산, 염기 또는 물과 섞이는 유기 용매(예: 알콜, 케톤)를 첨가하여 수행하는 응고)에 의해 응고시키는데, 온도는 바람직하게는 20~150 °C이고, 특히 50~100 °C이다. 필요한 경우에는 50~200 °C, 바람직하게는 70~100 °C에서 건조시킬 수 있다.

순수한 PTFE(테트라플루오로에틸렌 중합체) 분말 또는 PTFE 함량이 높은 PTFE 포뮬레이션이 선호된다.

적절한 테트라플루오로에틸렌 중합체 유화액은 상업 제품이며 예를 들면 듀폰(DuPont: Wilmington, Delaware, USA)으로부터 등록상표 Teflon 30 N으로서, 또는 디네온(Dyneon GmbH: Burgkichen, Germany)으로부터 등록상표 Hostaflon으로서 입수할 수 있다.

상기 마스터batch 중에서 비닐 (공)중합체:불화 폴리올레핀의 중량 비율은 95:5~5:95, 바람직하게는 70:30~30:70이다. 상기 PTFE 함량은 40~70 %인 것이 특히 바람직하다.

적절한 불화 폴리올레핀 분말은 상업 제품이며 예를 들면 듀폰으로부터 등록상표 Teflon CFP 6000 N으로서, 또는 디네온으로부터 등록상표 Hostaflon TF2071로서 입수할 수 있다.

본 발명에 따른 조성물들은 첨가제 및 중합체 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있으며, 여기서 첨가제 및 중합체는 상기 몰딩 조성물의 반투명성 및 원하는 특성 프로파일을 실질적으로 악화시키지 않도록 선택된다. 폴리카보네이트와 혼화성인 중합체들 또는 공중합체들이 특히 유리하다. 몇가지 사용가능한 첨가제들을 추후에 언급한다.

본 발명에 따른 조성물은 극미분 무기 화합물들을 포함할 수 있다. 이 무기 화합물들은 주기율표에서 1~5의 주족(main group) 또는 1~8의 부족(sub-group), 바람직하게는 2~5의 주족 또는 4~8의 부족, 특히 바람직하게는 3~5의 주족 또는 4~8의 부족의 1 종 이상의 금속과 산소, 황, 붕소, 인, 탄소, 질소, 수소 및/또는 실리콘과의 화합물들을 포함한다.

선호되는 화합물들은 예를 들면, 산화물, 수산화물, 수화 산화물, 술페이트, 술피트, 카보네이트, 카비드, 니트레이트, 니트리트, 니트리드, 보레이트, 실리케이트, 포스페이트, 히드리드, 포스피트 또는 포스포네이트이다.

선호되는 극미분 무기 화합물들은 예를 들면 TiN , TiO_2 , SnO_2 , WC , ZnO , Al_2O_3 , $AlO(OH)$, ZrO_2 , Sb_2O_3 , 산화철, $NaSO_4$, $BaSO_4$, 바나듐 산화물, 아연 보레이트 및 실리케이트(예: Al 실리케이트, Mg 실리케이트 및 1, 2, 3 차원 실리케이트)이다. 혼합물 및 도핑된 화합물들도 사용할 수 있다. 상기 중합체들과의 혼화성을 증진시키기 위하여 이들 나노 크기 입자들의 표면을 유기 분자들로 더 개량할 수 있다. 이러한 방법으로 친수성 표면 또는 소수성 표면을 만들 수 있다.

상기 입자들의 평균 직경은 ≤ 200 nm, 바람직하게는 ≤ 150 nm, 특히 1~100 nm이다.

입자 크기 및 입자 직경은 항상 평균 입자 직경 d_{50} 을 의미하며, 이것은 문헌[W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796]의 방법을 사용하여 울트라센트리퓨지 측정 수단으로 결정할 수 있다.

상기 무기 화합물들은 분말, 페이스트, 콜, 분산액 또는 혼탁액의 형태일 수 있다. 분말들은 분산액, 콜 또는 혼탁액으로부터 침전시켜서 얻을 수 있다.

상기 분말들은 종래의 방법 예를 들어 몰딩 조성물의 구성성분 및 극미분 무기 분말의 직접 혼합(kneading) 또는 압출에 의해 열가소성 재질 속에 포함시킬 수 있다. 선호되는 방법은 예를 들어 난연제, 기타 첨가제, 단량체 또는 용매의 마스터 뱃치 또는 성분 A의 마스터 뱃치의 제조 또는 극미분 무기 물질의 분산액, 혼탁액, 페이스트 또는 콜과 함께 성분 B 또는 C의 분산액의 공동 침전이다.

본 발명에 따르는 상기 몰딩 조성물은 바람직한 특성 프로파일에 나쁜 영향이 없는 한 윤활제 및 몰드 릴리스제(예: 웬타에리트리톨 테트라스테아레이트), 핵제, 정전기 방지제, 안정화제, 충전제 및 강화 물질 그리고 염료, 안료와 같은 종래의 첨가제들 중 1 종 이상을 더 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 조성물은 나아가 히드록시-에테르를 바람직하게는 소량 포함할 수 있다.

본 발명에 따르는 몰딩 조성물은 바람직한 특성 프로파일에 나쁜 영향이 없는 한 전체 몰딩 조성물 기준으로 임의적으로 상승적 작용을 갖는 난연제를 35 중량% 이하로 포함할 수 있다. 예로서 언급되는 추가의 난연제는 유기 할로겐 화합물(예: 데카브로모비스페닐에테르, 테트라브로모비스페놀), 무기 할로겐 화합물(예: 브롬화암모늄), 질소 화합물(예: 멜라민, 멜라민포름알데히드 수지), 무기 수산화물(예: 수산화마그네슘, 수산화알루미늄), 무기 화합물(예: 산화안티몬, 바륨메타보레이트, 히드록소안티모네이트, 산화지르코늄, 수산화지르코늄, 산화몰리브덴, 암모늄몰리브레이트, 봉소화 아연, 봉소화 암모늄, 활석, 실리케이트, 산화실리콘 및 산화주석, 그리고 실록산 화합물들이다. 모노포스페이트 화합물, 올리고머성 포스페이트 화합물 또는 이들의 혼합물 또한 난연제로서 사용될 수 있다. 이러한 인 화합물들은 유럽 특허 EP-A 363 608, EP-A 345 522 및 DE-OS 197 21 628에 개시되어 있다.

성분 A~C 그리고 임의적으로 공지된 첨가제, 예를 들어 안정화제, 염료, 안료, 윤활제, 몰드 릴리스제, 핵제, 정전기 방지제, 충전제 및 강화 물질을 포함하는 본 발명에 따른 몰딩 조성물은, 공지된 방법으로 상기 성분들을 혼합시키고, 용융 캠파운딩하고, 200 °C 내지 300 °C의 온도에서 내부 혼합기, 압출기 또는 2축 스크류와 같은 종래의 장치, 바람직하게는 압출기를 사용하여 용융 압출하여 제조한다.

개개의 성분들을 혼합하는 과정은 순차적으로 그리고 동시에 특히 약 20 °C(실온) 및 고온에서 공지 방법으로 수행할 수 있다.

따라서, 본 발명은 상기 몰딩 조성물의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 몰딩 조성물은 모든 유형의 형상 제품(shaped article)의 생산에 사용될 수 있다. 형상 제품을 특히, 사출 몰딩에 의해 제조할 수 있다. 생산될 수 있는 형상 제품들의 예들은 다음과 같다: 모든 유형의 하우징 부품, 가정용 전기 기구의 경우, 예를 들어 쥬스 압착기, 커피 메이커, 믹서, 사무기기의 경우, 모니터, 프린터, 복사기 또는 건축 분야의 커버 시트 및 자동차 분야의 부품들. 이들은 또한 매우 양호한 전기적 성질을 가지고 있기 때문에 전기 공학 분야에서도 사용된다.

본 발명에 따른 몰딩 조성물은 예를 들면 하기 몰딩 또는 형상 부품들을 제조하기 위하여 사용될 수 있다:

열차의 내부 피팅 부품, 소형 변압기를 포함하는 전기 기구의 하우징, 정보 전송 및 전달 장치의 하우징, 의료용 하우징 및 피복재(lining), 마사지 장치(massager) 및 그를 위한 하우징, 아동용 장난감 자동차, 평평한 벽 요소, 안전 장치 하우징, 단열 이송 컨테이너, 작은 동물들을 넣어 두거나 보호하는 장비, 위생 및 욕조 피팅 몰딩, 환기구 덮개, 정원 및 광(equipment shed)용 몰딩, 정원 장비 하우징.

다른 제조 방법은 기제조된 시트 또는 필름을 열가공하여 형상 제품을 제조하는 방법이다.

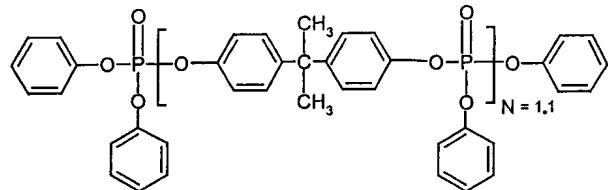
따라서, 본 발명은 모든 유형의 형상 제품, 바람직하게는 상기 언급된 것들을 제조하기 위한 본 발명에 따른 몰딩 조성물의 용도 및 본 발명에 따른 몰딩 조성물로부터 제조된 형상 제품을 제공한다.

실시예

성분 A

용매 염화 메틸렌 중 농도 0.5 g/100 ml, 온도 25 °C에서 측정한 상대 용액 점도가 1.278인 비스페놀 A 기재 폴리카보네이트.

성분 B



수평균 N 값을 결정하기 위하여 상기 올리고포스페이트의 함량을 우선 HPLC 측정에 의해 결정하였다:

컬럼 유형: LiChrosorp RP-8

용출제 그레이디언트: 아세토니트릴/물 50:50~100:0

농도: 5 mg/ml

이어서 상기 수평균 N 값을 개개의 성분들(모노포스페이트 및 올리고포스페이트)의 함량으로부터 공지 방법에 의해 계산하였다.

성분 C

C.1 등록상표 Blendex 449: 50 중량% PTFE 및 50 중량% 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체의 제네랄 일렉트릭 플라스틱사(General Electric Plastics)의 PTFE 제조물.

C.2 PTFE 분말 Teflon CFP 6000 N(DuPont: Wilmington, Delaware, USA)

보발명에 따른 몰딩 조성물의 제조 및 평가

상기 성분들을 종래의 공정 보조 장치를 사용하여 ZSK 25 2축 압출기 상에서 혼합한다. 상기 형상 제품들을 260 °C에서 아버그(Arburg) 270 E 타입의 사출 몰딩 장치 상에서 제조한다.

80 × 10 × 4 mm³의 막대에 대해 ISO 180 1A의 방법에 따라 실온에서 노치트(notched) 충격 강도를 결정한다.

80 × 10 × 4 mm³의 막대에 대해 DIN 53 460에 따라 Vicat B 열변형점을 결정한다.

UL 94V에 따라서 난연성 및 전체 후연소 시간을 측정한다.

응력 균열 특성(ESC 특성)을 80 × 10 × 4 mm³의 막대들에 대해서 테스트하였다(압력 온도 220 °C). 사용된 테스트 매질은 60 부피% 톨루엔 및 40 부피% 이소프로판올의 혼합물이다. 상기 테스트 시편을 사전에 원호판(arc template)을 사용하여 팽창시키고(사전 팽창률 ϵ_x), 실온에서 테스트 매질 중에 보관하였다. 테스트 매질 중에서 사전 팽창에 따른 균열 형성 또는 파손을 통하여 응력 균열 특성을 측정한다.

용융 부피 속도 MVR(melt volume rate) 측정(240/5)[cm³/10 min]을 ISO 1133에 따라서 측정한다. 점도를 DIN 54 811에 따라서 측정한다.

[표 1]
몰딩 조성물의 조성 및 특성

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	실시예 1	실시예 2
A	100	95	93	92.5	96.1
B	-	6	6	5.5	3.25
C-1	-	-	-	0.5	0.25
C-2	-	-	1	-	-
Vicat B 120 [°C]	144.4	124.9	124.3	125.9	133
a_k ISO 180 1A [kJ/m ²]RT	10.9	6.4	6.5	6.9	6.3
ESC 특성 균열시의 팽창률[%]	0.6	0.4	0.4	0.4	0.6
1.6 mm UL 94V 등급 전체 후연소 시간[초]	V2 54	f*	V0 6	V0 17	V0 14
MVR	7.9	17.85	14.6	14.9	-
점도 260 °C, 1000 Pa.s ⁻¹	584	365	370.0	403	-
반투명성	0 투명	0 투명	4 불투명	1 본 발명에 따름	3 본 발명에 따름

*f = 실패

본 발명에 따른 몰딩 조성물(실시예 1 및 2)는 탁월한 난연성, 양호한 기계적 성질, 양호한 유동 특성 및 탁월한 광학 특성(반투명성)의 바람직한 조합을 보여준다. 비교예 1 및 2(PTFE 없음)는 현저한 투명성을 보이지만 충분한 난연성을 제공하지 않는다. 비교예 3(순수한 PTFE 분말 포함)은 탁월한 난연성을 갖지만 투명하거나 반투명하지 않다.