



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0018683
(43) 공개일자 2016년02월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 8/40 (2006.01) C08F 297/04 (2006.01)
C08F 8/36 (2006.01) C08F 8/44 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
C09K 21/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C08F 8/40 (2013.01)
C08F 297/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7000238
(22) 출원일자(국제) 2014년06월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년01월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/061825
(87) 국제공개번호 WO 2014/198659
국제공개일자 2014년12월18일
(30) 우선권주장
13171206.9 2013년06월10일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
- (72) 발명자
페니크, 알렉산데르
독일 76646 브루호잘 운터러 플뤼거 1
크놀, 콘라트
독일 68199 만하임 탄해우저링 71
- (74) 대리인
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 인산화된 중합체

(57) 요약

본 발명은 유기 중합체의 탄소 원자에 대한 디알킬 포스파이트의 인 원자의 공유 결합에 의한, 반응 조건 하에 자유 라디칼을 형성하는 유기 화합물의 존재 하에서의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 유기 중합체와 디알킬 포스파이트의 반응에 의한 인-함유 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C08F 8/36 (2013.01)
C08F 8/44 (2013.01)
C08K 7/14 (2013.01)
C08L 53/025 (2013.01)
C08L 77/02 (2013.01)
C08L 77/02 (2013.01)
C08L 77/06 (2013.01)
C09K 21/14 (2013.01)
-

특허청구의 범위

청구항 1

유기 중합체의 탄소 원자에 대해 디알킬 포스파이트의 인 원자가 공유 연결되는, 반응 조건 하에 자유 라디칼을 형성하는 유기 화합물의 존재 하에서의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 유기 중합체와 디알킬 포스파이트의 반응을 통해, 인-함유 유기 중합체를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응에 사용되는 유기 중합체가 유기 중합체의 단량체 단위를 기준으로 0.01 내지 50 mol%의, 전체적으로 또는 어느 정도까지 염 형태로 존재할 수 있는 이온성 기를 갖는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 이온성 기가 카르복실, 술피네이트, 술포네이트 및/또는 술페이트 기로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 반응에 사용되는 유기 중합체가 술폰화되어 있는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 반응에 사용되는 유기 중합체가 1000 내지 1,000,000 범위의 수-평균 분자량 (M_n)을 갖는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 반응에 사용되는 유기 중합체가 랜덤 공중합체, 또는 2- 또는 다블록 공중합체인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소-탄소 이중 결합이 반응에 사용되는 유기 중합체 내의 중합체 주쇄에 존재하는 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 반응에 사용되는 유기 중합체가 비닐방향족 단량체 및 디엔 단량체의 중합된 단위를 갖는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 반응에 사용되는 유기 중합체가 반응에 사용되는 유기 중합체를 기준으로 65 중량%를 초과하는 비닐방향족 단위를 가지며, 이온성 기를 갖지 않는 것인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 반응에 사용되는 유기 중합체가, 각 경우에 반응에 사용되는 유기 중합체를 기준으로, 비닐방향족 단량체의 공중합된 단위 10 내지 70 중량%, 및 디엔 단량체의 공중합된 단위 30 내지 90 중량%를 가지며, 여기서 방향족 단위의 0.5 내지 5%가 술폰화되어 있는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 반응에 사용되는 유기 중합체가, 각 경우에 반응에 사용되는 유기 중합체를 기준으로, 비닐방향족 단량체의 공중합된 단위 20 내지 60 중량%, 및 디엔 단량체의 공중합된 단위 40 내지 80 중량%를 가지며, 여기서 방향족 단위의 1 내지 4%가 술폰화되어 있는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 포스폰산 기 형성을 위해 인-함유 유기 중합체가 가수분해되는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한 인-함유 유기 중합체.

청구항 14

가연성 고체, 바람직하게는 플라스틱, 목재 또는 천연 섬유, 또는 무기 산화물계 고체의 개질을 위한, 제13항에 따른 인-함유 유기 중합체의 용도.

청구항 15

제14항에 있어서, 난연 개질에 사용되는 인-함유 유기 중합체는 포스폰산 기 형성을 위한 가수분해를 겪지 않았고, 무기 산화물계 고체의 개질에 사용되는 인-함유 유기 중합체는 포스폰산 기 형성을 위해 가수분해된 것인 용도.

청구항 16

- a) 성분 A로서, 인을 포함하지 않는 1종 이상의 열가소성 중합체 30 내지 95 중량%,
- b) 성분 B로서, 제13항에 따른 1종 이상의 인-함유 유기 중합체 1 내지 30 중량%,
- c) 성분 C로서, 다른 난연 보조제 0 내지 15 중량%,
- d) 성분 D로서, 1종 이상의 충격-개질 중합체 0 내지 20 중량%,
- e) 성분 E로서, 유리 섬유 0 내지 50 중량%,
- f) 성분 F로서, 기타 첨가제 0 내지 30 중량%

를 포함하며, 여기서 성분 A 내지 F의 총량은 100 중량%가 되는 것인 열가소성 성형 조성물.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 인-함유 유기 중합체의 제조 방법, 상기 방법에 의해 수득가능한 인-함유 유기 중합체, 및 또한 가연성 고체의 난연 개질 또는 무기 산화물계 고체의 개질을 위한 이들의 용도, 및 또한 상응하여 개질된 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

DEPAL 및 적인과 같은 인-함유 화합물에 의한 열가소성 성형 조성물의 난연 개질에 대해서는 원래 알려져 있다. 또한, WO 2012/152805호는 열가소성 성형 조성물의 난연 성분으로서의 고리형 페녹시포스파젠 및 (디)포스피네이트 염의 용도에 대해 기술하고 있다.

[0003]

저분자량 인-함유 난연제와 함께 해당되는 다른 물질은 난연 적용분야에서 사용될 수 있는 인산화된 중합체이다.

[0004]

탄소-인 결합을 갖는 화합물의 합성에 대해서는 원래 알려져 있다. US 2,957,931호가 이와 같은 유형의 공정을 기술하고 있다.

[0005]

또한, 문헌 [J. Am. Chem. Soc. 81, (1959), pp. 6275-6277]에는 에틸렌계 불포화 화합물에 대한 디알킬 포스포네이트의 연결이 기술되어 있다.

[0006]

문헌 [J. Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, vol. 15, (1977), pp. 547-560]에는 폴리펜텐아머(polypentenamer)에 대한 디메틸 포스파이트의 자유-라디칼 첨가에 대해 공지되어 있다.

[0007]

인산화는 종종 낮은 수율을 산출한다. 예를 들자면, 상기 폴리펜텐아머는 20-배 과량의 디메틸 포스파이트와

반응되는데, 이때 중합체 사슬에 결합되는 디메틸 포스포네이트의 양은 10 mol% 미만이었다.

[0008] 단량체가 인산화되어 있는 경우에는, 생성되는 인산화 단량체가 중합되어야 하는데, 이는 종종 기술적으로 불가능하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 가연성 고체의 난연 개질에 적합하며 복잡하지 않은 방식으로 제조될 수 있는 인산화된 중합체에 대한 계속적인 요구가 존재한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 유기 중합체의 탄소 원자에 대해 디알킬 포스파이트의 인 원자가 공유 연결되는, 반응 조건 하에 자유 라디칼을 형성하는 유기 화합물의 존재 하에서의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 유기 중합체와 디알킬 포스파이트의 반응을 통해 인-함유 유기 중합체를 제조하는 방법을 통하여 상기 목적을 달성한다.

[0011] 상기 목적은 또한 상기 방법에 의해 수득가능한 인-함유 유기 중합체를 통하여 달성된다.

[0012] 상기 목적은 또한 이와 같은 유형 인-함유 유기 중합체의, 가연성 고체의 난연 개질 또는 무기 산화물계 고체의 개질을 위한 용도를 통하여 달성된다.

[0013] 상기 목적은 또한 a) 성분 A로서, 인을 포함하지 않는 1종 이상의 열가소성 중합체 30 내지 95 중량%, b) 성분 B로서, 상기 유형의 1종 이상의 인-함유 유기 중합체 1 내지 30 중량%, c) 성분 C로서, 다른 난연 보조제 0 내지 15 중량%, d) 성분 D로서, 1종 이상의 충격-개질 중합체 0 내지 20 중량%, e) 성분 E로서, 유리 섬유 0 내지 50 중량%, f) 성분 F로서, 기타 첨가제 0 내지 30 중량%를 포함하며, 성분 A 내지 F의 총량은 100 중량%가 되는 것인 열가소성 성형 조성물을 통하여 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명의 방법에서는, 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 유기 중합체가 반응 조건 하에 자유 라디칼을 형성하는 유기 화합물의 존재 하에 디알킬 포스파이트와 반응되거나, 그에 의해 인산화된다.

[0015] 본 발명에서는, 유기 중합체에 대한 디알킬 포스파이트의 친화도가 충분하게 높은 경우, 이와 같은 유형의 유기 중합체 인산화가 고수율로 성공가능하다는 것이 발견되었다.

[0016] 이는 적절하게 극성인 유기 중합체를 사용하는 것에 의해 보장될 수 있다. 본 발명에서는, 충분한 극성을 갖는 유기 중합체를 사용하는 것이 가능하거나, 또는 중합체에서의 극성 기의 도입에 의해 비극성이거나 불충분하게 극성인 유기 중합체가 더 극성이 될 수 있다.

[0017] 예를 들자면, 유기 중합체 기준 65 중량%를 초과하는 비닐방향족 단위를 갖는 유기 중합체는 일반적으로 인산화 되기에 충분한 극성을 갖는다. 이와 같은 경우에는, 이온성 기의 도입에 대한 필요성이 없다.

[0018] 유기 중합체의 극성은 예를 들자면 극성 기, 예를 들면 (메트)아크릴산 또는 그의 에스테르, 히드록시(메트)아크릴레이트 예컨대 히드록시에틸헥실 아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, 아크릴로니트릴 등의 도입을 통하여 증가될 수 있다.

[0019] 대안으로서 또는 더하여, 말레인산 무수물이 유기 중합체의 탄소-탄소 이중 결합에 적용됨으로써 숙신산 무수물기가 도입될 수 있다. 알릴 기 또는 탄소-탄소 이중 결합 중 20% 이하, 특히 10% 이하가 이와 같은 유형의 그라프트에 적용되는 것이 바람직하다.

[0020] 극성 기는 또한 수소화붕소첨가/산화, 클로로- 또는 브로모메틸화/가수분해 또는 술폰화를 통하여 도입될 수 있다. 극성 기는 중합체 사슬에서 말단 기의 형태를 취할 수 있거나, 아니면 중합체 사슬 내에 존재할 수 있다.

[0021] 본 발명에서는, 유기 중합체의 단량체 단위를 기준으로 0.01 내지 50 mol%, 특히 0.5 내지 20 mol%, 특히 1 내지 10 mol%의, 전체적으로 또는 어느 정도까지 염 형태로 존재할 수 있는 이온성 기를 갖는 유기 중합체를 반응에 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 이온성 기는 어느 정도까지 또는 전체적으로 탈양성자화된 형태로 존재하는 것이 가능하다.

- [0022] 이온성 기는 카르복실, 술페네이트, 술포네이트 및/또는 술페이트 기로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0023] 이온성 기의 존재는 본 발명에 사용되는 유기 중합체의 극성이 디알킬 포스파이트의 극성에 대하여 적절하게 되도록 적합화함으로써, 2종 성분들 사이에 적절한 친화도를 제공한다. 이와 같은 방법에 의해, 디알킬 포스파이트의 탄소-탄소 이중 결합과의 높은 그래프트 수용로의 빠른 반응을 달성하는 것이 가능하면서도, 가교 또는 물 질량 증가가 실질적으로 방지될 수 있다.
- [0024] 예를 들자면, 반응에 사용되는 유기 중합체는 술포화된 것일 수 있다.
- [0025] 술포화를 위해서는 유기 중합체가 방향족 기를 갖는 것이 유리한데, 이후 술포화에 의해 야기되는 탄소-탄소 이중 결합 또는 알릴 기의 어떠한 공격도 없는 비-공격적인 조건 하에서 방향족 기의 술포화가 가능하기 때문이다.
- [0026] 따라서, 유기 중합체는 전체 유기 중합체 기준 10 내지 70 중량%, 특히 20 내지 60 중량%, 특히 30 내지 50 중량%의 방향족 기를 포함하는 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 방향족 기를 갖는 적합한 단량체의 예는 스티렌 또는 메틸스티렌과 같은 비닐방향족 단량체이다.
- [0027] 반응에 사용되는 유기 중합체의 분자량은 중요하지 않다. 수-평균 분자량 (M_n)은 1000 내지 1,000,000의 범위, 특히 2000 내지 300,000의 범위, 특히 5000 내지 200,000의 범위인 것이 바람직하다.
- [0028] 반응에 사용되는 유기 중합체는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 랜덤 공중합체, 또는 2- 또는 다-블록 공중합체가 포함되는 것이 바람직하다.
- [0029] 여기서 탄소-탄소 이중 결합은 중합체 주쇄 내 또는 측쇄 내에 존재할 수 있다. 탄소-탄소 이중 결합은 중합체 주쇄에 존재하는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명에 사용되는 유기 중합체는 어떠한 원하는 적합한 기본 단량체 단위로부터도 유래할 수 있다. 적합한 중합체의 예는 문헌 [Hadjichristidis, "[Blockcopolymers]"Block copolymers], Wiley, 2003, pp. 4-173] 및 [Hsieh and Quirk, "Anionic Polymerization", Decker, 1996, pp. 261-394]에 기술되어 있다.
- [0031] 중합체는 모든 중합 방법, 예를 들면 음이온성, 양이온성, 자유-라디칼 또는 개환 복분해 중합(ring-opening metathesis polymerization)을 통하여 제조될 수 있다. 상기 자유-라디칼 중합 과정에는 예를 들면 TEMPO 및 유사 화합물을 사용하는 조절되는 자유-라디칼 중합 과정도 포함된다.
- [0032] 적합한 AB-2블록 공중합체는 예를 들자면 이소프렌, 부타디엔, 시클로헥사디엔, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2,3-글리시딜 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 에틸렌 옥사이드, 카프로락톤, 헥사메틸시클로트리실록산, 페로페닐디메틸실란 또는 헥실 이소시아네이트와 스티렌의, 그리고 또한 부타디엔과 알파-메틸스티렌, 2-비닐피리딘, 에틸렌 옥사이드, 헥사메틸시클로트리실록산과 이소프렌, 카프로락톤 또는 에틸렌 옥사이드와 부타디엔, 부틸 메타크릴레이트와 메틸 메타크릴레이트, 및 부틸 메타크릴레이트, 카프로락톤 또는 에틸렌 옥사이드와 2-비닐피리딘의 음이온성 중합을 통하여 제조될 수 있다.
- [0033] ABA-3블록 공중합체는 예를 들자면 스티렌/부타디엔, 스티렌/이소프렌, p-메틸스티렌/부타디엔, 알파-메틸스티렌/이소프렌, tert-부틸스티렌/부타디엔, 4-비닐피리딘/부타디엔, 에틸렌 옥사이드/이소프렌, 이소프렌/tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트/이소프렌, 메틸 메타크릴레이트/부타디엔, 메틸 메타크릴레이트/옥틸 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트/부타디엔, 이소보르닐 메타크릴레이트/부타디엔, 에틸렌 옥사이드/부타디엔의 음이온성 중합을 통하여 수득가능하다.
- [0034] 상기한 바와 같이, 예를 들자면 수소화, 가수분해, 4차화, 술포화, 수소화붕소첨가/산화, 에폭시드화, 클로로/브로모메틸화 또는 히드로실릴화를 통하여, 임의적으로 중합체의 화학적 개질이 수행될 수 있다.
- [0035] 다른 관능화 단량체로서, 보통 조절제로 사용되는 화합물, 예를 들면 모노카르복실산 및 디카르복실산을 사용하는 것 역시 가능하다. 설명을 위해서는, DE-A-44 13 177호를 참조할 수도 있다.
- [0036] 비-선형 블록 공중합체, 예를 들면 별-형 블록 공중합체, 또는 그래프팅된 공중합체, 또는 다른 복잡한 공중합체 구성을 사용하는 것 역시 가능하다. 개환 복분해 중합을 통하여 불포화 블록 공중합체가 수득될 수도 있다.
- [0037] 상기 개환 복분해 중합 (ROMP)은 모든 적합한 단량체, 예컨대 옥사노르보르넨을 사용할 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 바람직한 것은 30 중량% 이하의 총 부타디엔 함량을 갖는 비닐방향족-디엔 공중합체이다. 자유-라

디칼 인산화 과정을 위한 하기 조건 하에서, 그것은 중합체 중 이중 결합 기준 50%를 초과하는 수율로 직접 인산화될 수 있다. 이와 같은 유형의 중합체는 랜덤 구조를 가지거나, S-B, S-B-S, (S-B)_n, B-S-B, (S-B)_nS 또는 B-(S-B)_n과 같은 블록 서열을 갖는 선형 블록 중합체의 형태를 취하거나, 또는 예를 들자면 화학식 (S-B)_n-x, (B-S)_n-x, (S-B-S)_n-x, (B-S-B)_n-x에 따른 별 형상을 가질 수 있는데, 여기서 x는 n-관능성 커플링제, 또는 >1의 관능도를 갖는 개시제 분자이다. S는 동일하거나 상이한 블록 길이, 및 또한 좁거나 넓거나 다중모드인 블록-길이 분포를 갖는 스티렌 및/또는 또 다른 비닐방향족 물질로 구성되는 중합체 블록을 의미한다. B는 전적으로 디엔 단위, 예를 들면 부타디엔, 이소프렌 및 기타 디엔, 및 이들의 혼합물로 구성될 수 있으나, 상기 디엔의 예를 들면 스티렌 및 부타디엔으로 구성되는 비닐방향족 물질과의 랜덤 공중합체일 수도 있는 디엔-함유 중합체 블록을 의미하는데, 여기서 디엔/비닐방향족 물질 비는 99/1 내지 1/99, 바람직하게는 90/10 내지 10/90의 범위 이내에서 달라질 수 있다. 블록 내에서, 단량체 조성은 일정할 수 있거나, 또는 구배를 나타낼 수 있다. 개별 블록들 사이의 전이는 급진형 또는 점감형일 수 있어서, 급진형인 경우 그에 따라 갑작스러운 조성 변화를 나타낼 수 있으며, 점감형인 경우 그에 따라 단량체 구배를 갖는 중합체 부문을 나타낼 수 있다.

[0039] 30 중량%를 초과하는 총 부타디엔 함량을 갖는 비닐방향족-디엔 공중합체 역시 본 발명에 속한다. 50%를 초과하는 인산화 수준을 달성하기 위해서는, 극성 기, 특히 이온성 기를 도입하는 것이 바람직하다.

[0040] 역시 본 발명에 유리하게 사용될 수 있는 물질로 비닐계 단량체가 올레핀형 불포화 중합체상에 그래프팅되어 있는 그래프트 중합체가 있다. 그래프트 기체는 부타디엔, 이소프렌 및 기타 알킬부타디엔, 아니면 이들의 혼합물, 아니면 그 예가 SBR, 특히 용액 SBR인 이들의 비닐방향족 물질 예컨대 스티렌과의 혼합물, 아니면 이들의 다른 비닐 단량체 예컨대 아크릴로니트릴, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와의 혼합물과 같은 단량체를 기재로 하는 폴리디엔일 수 있다. 역시 그래프트 기체로서 적합한 다른 물질은 개환 복분해 중합으로부터 생성되는 중합체, 예를 들면 폴리펜텐아머, 폴리옥텐아머, 폴리노르보르넨, 폴리옥시노르보르넨, 및 개환 복분해 중합에 적합한 기타 단량체이다. 역시 그래프트 기체로서 적합한 물질은 상기한 바와 같은 비닐방향족-디엔 블록 중합체이다. 그래프트 기체는 그래프팅된 사슬의 형태로 그래프팅시키는 것에 의한 적용용으로 예정된 단량체 또는 단량체 혼합물 중에 용해되는 것이 바람직하다. 그래프팅은 임의적으로 용매 및 자유-라디칼 개시제의 존재 하에 이루어질 수 있다. 적합한 단량체는 비닐방향족 물질 예컨대 스티렌, 다른 비닐계 단량체 예컨대 아크릴로니트릴, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 또한 이들의 조합이다. 그래프팅되는 사슬의 몰 질량은 중합 온도에 의해, 임의적으로는 조절제의 첨가를 통하여 조절될 수 있다. 적용분야에서의 필요에 따라, 그래프트 기체의 몰 질량, 그리고 그래프팅되는 사슬의 수 및 또한 몰 질량에 의해, 차후 인 함량의 넓은 변이 범위를 달성하는 것이 가능하다. 몰 질량 범위는 올리고며 영역 ($M_w > 500$)에서 시작하여, 2백만에 달한다.

[0041] 중합체는 또한 다른 반응성 기, 예컨대 -OH, NCO 등을 포함할 수 있다. 이러한 기들은 차후에 예를 들자면 포스폰화된 중합체를 사용하여 처리되는 고온-침지 아연도금강 시트의 페인팅 동안 이루어지는 것들과 같은 추가적인 반응을 위하여 중요할 수 있다.

[0042] 본 발명에서는, 스티렌 단량체로 구성되는 1종 이상의 경질 블록 A, 그리고 스티렌 단량체 및 또한 디엔으로 구성되는 1종 이상의 엘라스토머성 블록 B/A로 이루어지는 엘라스토머성 블록 공중합체를 사용하는 것이 특히 바람직하는데, 이에 대해서는 WO 97/40079호에 기술되어 있는 바와 같다. 바람직한 것은 경질 상을 형성하며 비닐방향족 단량체로부터 유래하는 공중합된 단위를 포함하는 1종 이상의 블록 A, 그리고 연질 상을 형성하며 비닐방향족 단량체 및 디엔의 공중합된 단위를 포함하는 1종 이상의 블록 (B/A)로 이루어지는 엘라스토머성 블록 공중합체로써, 여기서 블록 A의 유리 전이 온도 T_g 는 25°C 초과이며 블록 B/A의 그것은 25°C 미만이고, 블록 A 대 블록 (B/A)의 상 부피 비는 경질 상의 비율이 전체 블록 공중합체를 기준으로 1 내지 40 부피%이고 디엔의 중량 기준 비율이 50 중량% 미만이 되도록 선택되며, 폴리디엔 1,2-연결의 상대적인 함량은 1,2- 및 1,4-시스/트랜스 연결 전체를 기준으로 15% 미만이다.

[0043] 본 발명에 사용되는 바람직한 유기 중합체는 비닐방향족 단량체 및 디엔 단량체의 공중합된 단위를 포함한다.

[0044] 여기에서는, 반응에 사용되는 유기 중합체를 기준으로 65 중량%를 초과하는 비닐방향족 단위가 존재하고 이온성기는 없는 것이 가능하다.

[0045] 또한, 반응에 사용되는 유기 중합체가 각 경우에 중합체를 기준으로 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 특히 30 내지 50 중량%의 비닐방향족 단위, 및 30 내지 90 중량%, 바람직하게는 40 내지 80 중량%, 특히 50 내지 70 중량%의 디엔 단위를 공중합된 단위로서 포함하고, 방향족 단위의 0.5 내지 5%, 바람직하게는 1 내지 4%, 특히 2 내지 3%가 술폰화되어 있는 것이 가능하다.

- [0046] C=C 결합과의 디알킬 포스파이트의 반응은 자유 라디칼의 존재 하에 진행된다. 그것은 예를 들자면 퍼옥시드, 히드로퍼옥시드, 불안정성 C-C 화합물 또는 아조 화합물로부터 유래할 수 있다. 적합한 화합물의 반감기 시간은 반응 온도에서 20초 내지 10시간이어야 한다. 통상적인 반응 온도는 50 내지 150℃, 바람직하게는 60 내지 120℃이다.
- [0047] 중합체 안정화제, 예컨대 입체적으로 차폐된 페놀을 추가적으로 사용하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 화합물은 반응 조건 하에서 중합체의 가교를 감소시킨다.
- [0048] 디알킬 포스파이트의 몰 과량은 바람직하게는 C=C 결합 기준 1 내지 50, 바람직하게는 2 내지 30이다.
- [0049] 성분들은 다양한 방식으로 첨가될 수 있다. 용매와 함께 디알킬 포스파이트를 개시 충전물로 사용하는 것이 바람직하다. 다음에, 중합체가 자유-라디칼 생성제와 함께 시스템에 칭량 투입될 수 있다. 칭량 시간은 바람직하게는 1시간 내지 7일, 특히 바람직하게는 8시간 내지 48시간이다.
- [0050] 올바른 용매 선택이 유리할 수 있다. 그것은 중간 극성의 것이어야 하는데, 많은 우수한 경우에서 5를 초과하는 유전율이 유리한 것으로 나타나 있다. 바람직한 것은 디옥산, 디메톡시에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르이다.
- [0051] >8의 pH를 갖는 염기성 성분의 첨가가 유리할 수 있는데, 바람직한 것은 아민 (일차, 이차, 삼차)을 사용하는 것으로서, 바람직하게는 중합체 중 탈양성자화가능 기 기준 소폭 과량으로 사용된다. 비누 및 또한 비이온계 계면활성제로 작용하는 유기 염을 사용하는 것 또한 가능한데, 이것은 유리하게도 사용되는 중합체 기준 10 중량% 미만 양으로 상 전달 촉매(phase transfer catalyst)로써 병행 사용될 수 있다.
- [0052] 사용될 수 있는 디알킬 포스파이트는 동일하거나 상이한 알킬 잔기를 갖는 임의의 원하는 적합한 디알킬 포스파이트이다. 바람직한 것은 디-C₁₋₆-알킬 포스파이트, 특히 디-C₁₋₃-알킬 포스파이트, 특히 디메틸 포스파이트 또는 디에틸 포스파이트이다.
- [0053] 높은 인산화도를 갖는 생성 인-함유 유기 중합체는 중합체의 난연 개질용으로, 그리고 가수분해 후에는 극성 표면에 대한 접착 및 산화물계 표면을 갖는 무기 충전제의 분산용으로 사용될 수 있다.
- [0054] 인산화도는 반응에 사용되는 유기 중합체에 존재하는 탄소-탄소 이중 결합을 기준으로 10 내지 100 mol%, 특히 40 내지 100 mol%, 특히 60 내지 100 mol%인 것이 바람직하다.
- [0055] 임의의 가교 반응을 억제하기 위하여, 반응은 자유-라디칼 스캐빈저의 존재 하에서 수행하는 것이 유리할 수 있다.
- [0056] 인산화 후, 인-함유 유기 중합체는 포스포산 기 형성을 위해 가수분해될 수 있다. 이는 무기 산화물계 고체의 개질에서 특히 유리하지만, 반면, 가연성 고체, 바람직하게는 플라스틱, 목재 또는 천연 섬유질의 난연 개질은 비 가수분해 인-함유 유기 중합체를 사용한다.
- [0057] 본 발명에서 수득가능한 인-함유 유기 중합체는 바람직하게는 가연성 고체, 바람직하게는 플라스틱, 목재 또는 천연 섬유의 난연 개질, 또는 무기 산화물계 고체의 개질에 사용된다. 상기 플라스틱은 벌크(BULK) 플라스틱, 플라스틱 발포체, 엘라스토머, 분산액 또는 코팅 재료일 수 있다. 무기 산화물계 고체는 바람직하게는 금속인 알루미늄, 규소, 티타늄, 아연 또는 마그네슘으로부터, 또는 상기 원소들을 포함하는 무기질로부터 유래한다. 또한, 중합체 및 색소를 개질하는 것 역시 가능하다.
- [0058] 본 발명에서는, 술폰화 및 인산화된 유기 중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 인산화된 중합체는 아주마(Azuma)에 의해 기술된 바와 같이, HCl 기체와 반응되어 자유 포스포산 기를 갖는 중합체를 생성시킬 수 있다. 대안으로서, 상기 언급된 에테르 중 중합체 용액에 대한 바람직하게는 수중 1-10%인 인산의 첨가, 그리고 이어지는 임의적으로 오토클레이브에서의 바람직하게는 100 내지 150℃로의 2 내지 4시간 동안의 가열을 통하여, 성공적인 에스테르 절단이 달성된다.
- [0059] 포스포산 기는 중합체 또는 용매 중에서의 충전제의 분산을 돕는다. 따라서, 그것은 분산제에 사용될 수도 있다.
- [0060] 인산화되는 디엔 블록의 몰 질량이 더 높을수록, 매우 비극성인 폴리디엔 또는 디엔-풍부 스티렌-디엔 공중합체와 극성인 알킬 포스포네이트 사이의 상 전달 문제를 극복하는 것이 더 어려울 수 있는데, 다시 말하자면 가교로 인한 몰-질량 증가 및 겔화 정도의 증가와 함께 상대적으로 낮은 인산화도가 관찰된다. 예를 들면 술폰산을

생성시키는 리빙(living) 중합체 사슬의 이산화 황과의 반응으로부터 도입되는 사슬 말단의 원거리 이온성 기의 효과가 종종 부적절하다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 바람직한 것은 적합한 단량체에 의한 디엔 사슬에의 극성이며, 바람직하게는 이온성인 기의 추가적인 도입이다. 이는 예를 들자면 일부 디엔 단위의 말레이트화(maleation)를 통하여 달성될 수 있다. 바람직한 경로에서는, 10 내지 20개 디엔 단위 간격으로 스티렌 단위가 도입되며, 이후 예를 들면 바람직하게는 0 내지 25℃ 온도의 바람직하게는 1,2-디클로로에탄과 같은 염소화 탄화수소 중에서의 화학량론량 (이하)의 클로로술포산 또는 아세틸술포네이트와 같은 술포화제와의 반응에 의해 술포화된다. 나중에 분해되어 어두운 색상을 생성시키는 폴리디엔의 술포화를 방지하기 위하여, 반응은 특히 온건 조건 하에 이루어져야 한다. 이와 같은 절차는 사용되는 중합체가 주로 디엔으로 이루어지며 2000 g/mol 초과, 특히 5000 g/mol 초과인 물 질량을 갖는 경우에 특히 중요하다. 그것은 디알킬 및 디알킬 포스포네이트에 대하여 달성되는 인산화도를 증가시킨다. 이와 같은 유형의 폴리포스포산 에스테르는 예를 들자면 열가소성 수지, 발포체, 분산액 및 반응성 플라스틱의 난연제로서 적합하다.

[0061] 그것은 바람직하게는 a) 성분 A로서, 인을 포함하지 않는 1종 이상의 열가소성 중합체 30 내지 95 중량%, b) 성분 B로서, 본 발명의 1종 이상의 인-함유 유기 중합체 1 내지 30 중량%, c) 성분 C로서, 다른 난연 보조제 0 내지 15 중량%, d) 성분 D로서, 1종 이상의 충격-개질 중합체 0 내지 20 중량%, e) 성분 E로서, 유리 섬유 0 내지 50 중량%, f) 성분 F로서, 기타 첨가제 0 내지 30 중량%를 포함하며, 성분 A 내지 F의 총량은 100 중량%가 되는 열가소성 성형 조성물의 개질에 사용된다.

[0062] 여기에서 성분 A는 어떠한 원하는 적합한 중합체에서도 선택될 수 있다. 예를 들자면, 거기에는 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리에테르, 폴리우레탄, 폴리술포, 폴리올레핀, 또는 이들 2종 이상으로 구성되는 중합체 블렌드가 포함된다.

[0063] 성분 A는 폴리아미드를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0064] 본 발명에 바람직하게 사용되는 폴리아미드는 예를 들자면 디카르복실산 및 디아민, 또는 디카르복실산 및 디아민의 염, 아미노카르복실산, 아미노니트릴, 락탐 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 개시 단량체의 반응을 통하여 제조된다. 여기에는 어떠한 원하는 지방족 폴리아미드의 개시 단량체도 포함될 수 있다. 상기 폴리아미드는 비정질, 결정질 또는 반결정질일 수 있다. 폴리아미드는 또한 어떠한 원하는 적합한 점도 및 각각의 분자량도 가질 수 있다. 특히 적합한 폴리아미드는 지방족, 반결정질 또는 반방향족, 아니면 비정질인 임의 유형의 구조를 갖는다.

[0065] 이러한 폴리아미드의 고유 점도는 일반적으로 ISO 307에 따라 25℃로 96 중량% 황산 중 0.5 중량% 용액에서 측정하였을 때, 90 내지 350 ml/g, 바람직하게는 110 내지 240 ml/g이다.

[0066] 5000 이상의 분자량 (중량 평균)을 갖는 반결정질 또는 비정질 수지가 바람직한데, 이에 대해서는 예를 들자면 하기의 미국 특허들에 기술되어 있다: 2 071 250호, 2 071 251호, 2 130 523호, 2 130 948호, 2 241 322호, 2 312 966호, 2 512 606호 및 3 393 210호. 그의 예로는 7 내지 11개의 고리 구성원을 갖는 락탐으로부터 유래하는 폴리아미드, 예컨대 폴리카프로락탐 및 폴리카프릴락탐, 그리고 또한 디카르복실산의 디아민과의 반응을 통하여 수득되는 폴리아미드가 있다.

[0067] 사용될 수 있는 디카르복실산은 6 내지 12개, 특히 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알칸디카르복실산, 및 방향족 디카르복실산이다. 여기에는 하기의 산들이 언급될 수 있다: 아디프산, 아젤라산, 세바크산 및 도데칸디산 (= 데칸디카르복실산).

[0068] 특히 적합한 디아민은 2 내지 12개, 특히 6 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알칸디아민, 및 또한 디(4-아미노시클로헥실)메탄 또는 2,2-디(4-아미노시클로헥실)프로판이다.

[0069] 바람직한 폴리아미드는 폴리헥사메틸렌아디프아미드 (PA 66) 및 폴리헥사메틸렌세바크아미드 (PA 610), 폴리카프로락탐 (PA 6), 및 또한 나일론-6/6,6 코폴리아미드, 특히 5 내지 95 중량%의 카프로락탐 단위 비율을 갖는 것들이다. 특히 바람직한 것은 PA 6, PA 66 및 나일론-6/6,6 코폴리아미드이다.

[0070] 예를 들자면 승온에서의 1,4-디아미노부탄의 아디프산과의 축합을 통하여 수득가능한 폴리아미드 역시 언급될 수 있다 (나일론-4,6). 이와 같은 구조를 갖는 폴리아미드의 제조 방법에 대해서는 예를 들자면 EP-A 38 094호, EP-A 38 582호 및 EP-A 39 524호에 기술되어 있다.

[0071] 다른 예로는 상기 언급된 단량체들 2종 이상의 공중합을 통하여 수득가능한 폴리아미드, 그리고 임의의 원하는 혼합 비로의 다수 폴리아미드의 혼합물이 있다.

- [0072] 하기의 비-포괄형 목록은 본 발명의 목적을 위한 언급된 폴리아미드들 및 또한 기타 폴리아미드들을 포함한다 (단량체는 괄호 내에 언급하였음):
- [0073] PA 26 (에틸렌 디아민, 아디프산)
- [0074] PA 210 (에틸렌 디아민, 세바크산)
- [0075] PA 46 (테트라메틸렌디아민, 아디프산)
- [0076] PA 66 (헥사메틸렌디아민, 아디프산)
- [0077] PA 69 (헥사메틸렌디아민, 아젤라산)
- [0078] PA 610 (헥사메틸렌디아민, 세바크산)
- [0079] PA 612 (헥사메틸렌디아민, 데칸디카르복실산)
- [0080] PA 613 (헥사메틸렌디아민, 운데칸디카르복실산)
- [0081] PA 1212 (1,12-도데칸디아민, 데칸디카르복실산)
- [0082] PA 1313 (1,13-디아미노트리데칸, 운데칸디카르복실산)
- [0083] PA 4 (피롤리돈)
- [0084] PA 6 (ϵ -카프로락탐)
- [0085] PA 7 (에타노락탐)
- [0086] PA 8 (카프릴락탐)
- [0087] PA 9 (9-아미노노난산)
- [0088] PA 11 (11-아미노운데칸산)
- [0089] PA 12 (라우로락탐)
- [0090] 이들 폴리아미드 및 그의 제조에 대해서는 알려져 있다. 통상의 기술자라면, 문헌 [Ullmanns Enzyklopadie der Technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4th edition, vol. 19, pp. 39-54, Verlag Chemie, Weinmann 1980] 및 또한 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A21, pp. 179-206, VCH Verlag, Weinheim 1992] 및 또한 [Stoeckert, Kunststofflexikon [Plastics Encyclopedia], pp. 425-428, Hanser Verlag, Munich 1992] (키워드 "Polyamide" [Polyamides] ff.)에서 이들의 제조와 관련한 세부사항을 찾을 수 있다.
- [0091] 나일론-6 또는 나일론-6,6을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0092] 본 발명에서는 또한 폴리아미드를 관능화하는 화합물을 제공하는 것이 가능한데, 그것은 카르복시 또는 아미노 기에의 연결을 할 수 있으며, 예를 들자면 하나 이상의 카르복시, 히드록시 또는 아미노 기를 갖는다. 그것은 바람직하게는 분지화 효과를 가지며 예를 들자면 3개 이상의 카르복시 또는 아미노 기를 갖는 단량체, 예컨대 에폭시, 히드록시, 이소시아네이트, 아미노 및/또는 카르복시 기를 통하여 카르복시 또는 아미노 기에의 연결을 할 수 있으며 히드록시 기, 에테르 기, 에스테르 기, 아마이드 기, 이민 기, 이미드 기, 할로젠 기, 시아노 기 및 니트로 기, C-C 이중 결합 또는 C-C 삼중 결합로부터 선택되는 관능기를 갖는 단량체, 또는 카르복시 또는 아미노 기에의 연결을 할 수 있는 중합체 블록이다.
- [0093] 관능화 화합물의 사용은 넓은 범위 내에서 원하는 대로 생성 폴리아미드의 특성 프로파일을 조정할 수 있다.
- [0094] 예를 들자면, 트리아세톤디아민 화합물이 관능화 단량체로 사용될 수 있다. 여기에는 바람직하게는 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 또는 4-아미노-1-알킬-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이 포함되는데, 이들의 알킬 기는 1 내지 18개의 탄소 원자를 가지거나, 또는 벤질 기에 의해 치환되어 있다. 트리아세톤디아민 화합물의 존재량은 바람직하게는 각 경우에 폴리아미드 중 아마이드 기 1 mol을 기준으로 0.03 내지 0.8 mol%, 특히 바람직하게는 0.06 내지 0.4 mol%이다. 추가적인 세부사항에 대해서는 DE-A-44 13 177호를 참조할 수 있다.
- [0095] 상기 인-함유 유기 중합체는 단독으로, 또는 성분 C로서의 다른 난연 물질 및 상승제와의 조합으로써 사용될 수 있다.

- [0096] 다른 난연 물질은 예를 들자면 적인, 적어도 페녹시포스파젠 단위를 갖는 고리형 페녹시포스파젠, 또는 (디)포스피네이트 염일 수 있다.
- [0097] 또한, 멜라민의 인산과의 반응 생성물을 사용하는 것, 또는 금속 보레이트를 사용하는 것 역시 가능하다.
- [0098] 바람직한 멜라민의 인산과의 반응 생성물은 적합한 과정에 의한 본질적으로 등몰량인 멜라민 또는 멜라민 축합물의 인산, 피로인산 또는 폴리인산과의 반응을 통하여 취득되는 생성물이다. 질소하에서 가열하는 것에 의한 멜라민 포스페이트의 축합을 통하여 취득될 수 있는 멜라민 폴리포스페이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 멜라민 폴리포스페이트의 일반 화학식은 $(C_3H_6N_6 HPO_3)_n$ 이다.
- [0099] 멜라민 포스페이트의 인산 성분은 예를 들자면 오르소-인산, 아인산, 히포아인산, 메타인산, 피로인산, 트리인산 또는 테트라인산이다. 특히 바람직한 것은 오르소-인산 또는 피로인산 부가물의 멜라민과의 축합을 통하여 취득되는 멜라민 폴리포스페이트이다. 멜라민 폴리포스페이트의 축합도는 바람직하게는 5 이상이다. 대안적으로, 멜라민 폴리포스페이트는 폴리인산의 멜라민과의 등몰 부가물 염일 수도 있다. 비-고리형 폴리인산과 함께 고리형 폴리메타인산을 사용하는 것 역시 가능하다. 멜라민 폴리포스페이트의 부가물 염은 일반적으로 멜라민 혼합물 수성 슬러리의 폴리인산과의 반응, 및 이어지는 여과, 세척 및 건조에 의한 단리를 통하여 취득되는 분말이다. 멜라민 폴리포스페이트의 입자 크기는 광범위한 한계 내에서 조정될 수 있는데, 이와 관련하여서는 EP-A-2 100 919호 단락 [0026]을 참조할 수도 있다.
- [0100] 적합한 포스피네이트 염은 일반 화학식 $[R^1R^2P(=O)-O]^-_m M^{m+}$ 를 갖는다. 적합한 (디)포스피네이트는 일반 화학식 $[O-P(=O)R^1-O-R^3-O-P(=O)R^2-O]^{2-}_n M^{n+}_x$ 를 가지며, 여기서 R^1 및 R^2 는 상호독립적으로 선형 또는 분지형인 C_{1-6} -알킬 잔기, 또는 C_{6-10} -아릴 잔기이고, R^3 은 선형 또는 분지형인 C_{1-10} -알킬렌 잔기, 또는 C_{6-10} -아릴렌 잔기, C_{7-10} -알킬아릴렌 잔기 또는 C_{7-10} -아릴알킬렌 잔기이며, M은 Ca, Mg, Al 또는 Zn이고, m은 $2n=mx$ 로 측정하였을 때의 M의 원자개이며, n은 1 또는 3의 값이고, x는 1 또는 2의 값이다. m 또는 n의 값이 2 이상인 경우, R^1 내지 R^3 잔기는 각 위치에서 자유롭게 선택될 수 있다.
- [0101] 적합한 포스핀산 염의 예는 디메틸포스피네이트, 에틸메틸포스피네이트, 디에틸포스피네이트, 메틸-n-프로필포스피네이트, 메탄디(메틸포스피네이트), 벤젠-1,4-디(메틸포스피네이트), 메틸페닐포스피네이트 및 디페닐포스피네이트이다. 금속 성분 M은 칼슘 이온, 마그네슘 이온, 알루미늄 이온 또는 아연 이온이다.
- [0102] 적합한 포스피네이트 염의 예는 칼슘 디메틸포스피네이트, 마그네슘 디메틸포스피네이트, 알루미늄 디메틸포스피네이트, 아연 디메틸포스피네이트, 칼슘 에틸메틸포스피네이트, 마그네슘 에틸메틸포스피네이트, 알루미늄 에틸메틸포스피네이트, 아연 에틸메틸포스피네이트, 칼슘 디에틸포스피네이트, 마그네슘 디에틸포스피네이트, 알루미늄 디에틸포스피네이트, 아연 디에틸포스피네이트, 칼슘 메틸-n-프로필포스피네이트, 마그네슘 메틸-n-프로필포스피네이트, 알루미늄 메틸-n-프로필포스피네이트, 아연 메틸-n-프로필포스피네이트, 칼슘 메틸페닐포스피네이트, 마그네슘 메틸페닐포스피네이트, 알루미늄 메틸페닐포스피네이트, 아연 메틸페닐포스피네이트, 칼슘 디페닐포스피네이트, 마그네슘 디페닐포스피네이트, 알루미늄 디페닐포스피네이트 및 아연 디페닐포스피네이트이다.
- [0103] 적합한 디포스피네이트 염의 예는 칼슘 메탄디(메틸포스피네이트), 마그네슘 메탄디(메틸포스피네이트), 알루미늄 메탄디(메틸포스피네이트), 아연 메탄디(메틸포스피네이트), 칼슘 벤젠-1,4-디(메틸포스피네이트), 마그네슘 벤젠-1,4-디(메틸포스피네이트), 알루미늄 벤젠-1,4-디(메틸포스피네이트) 및 아연 벤젠-1,4-디(메틸포스피네이트)이다.
- [0104] 포스피네이트 염, 특히 알루미늄 에틸메틸포스피네이트, 알루미늄 디에틸포스피네이트 및 아연 디에틸포스피네이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 알루미늄 디에틸포스피네이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0105] 상기 (디)포스피네이트 염은 어떠한 원하는 적합한 입자 크기로도 사용될 수 있는 바, EP-A-2 100 919호 단락 [0032]를 참조하라.
- [0106] 열가소성 성형 조성물은 성분 D로서 1종 이상의 충격-개질 중합체를 포함할 수 있다.
- [0107] 사용되는 성분 D는 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 0 내지 10 중량%, 특히 0 내지 8 중량%의 1종 이상의 충격-개질 중합체를 포함한다. 충격-개질 중합체가 존재하는 경우, 최소량은 0.1 중량%, 바람직하게는 1 중량%, 특

히 3 중량%이다. 성분 A의 최대 가능량이 상응하여 감소함으로써, 성분 A 내지 F의 전체적인 양은 100 중량%가 된다. 동시적인 성분 D의 사용이 필수적인 것은 아니나, 그의 사용은 생성되는 폴리아미드 성형 조성물의 내충격 능력을 향상시킬 수 있다. 여기에서 포함되는 충격-개질 중합체는 성분 A 폴리아미드의 충격-개질에 통상적으로 사용되는 것들이다. 엘라스토머가 포함되는 것이 바람직한데, 그 예는 천연 또는 합성 고무 및 기타 엘라스토머이다.

[0108] 언급될 수 있으며 사용될 수 있는 합성 고무로는 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (EPDM), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR), 부타디엔 고무 (BR), 니트릴 고무 (NBR), 히드린 고무 (ECO) 및 아크릴레이트 고무 (ASA)가 있다. 실리콘 고무, 폴리옥시알킬렌 고무 및 기타 고무를 사용하는 것 역시 가능하다.

[0109] 열가소성 엘라스토머로는 하기가 언급될 수 있다: 열가소성 폴리우레탄 (TPU), 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체 (SBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 (SIS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체 (SEBS) 및 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 블록 공중합체 (SEPS).

[0110] 수지 또한 블렌드 중합체로서 사용될 수 있는데, 예를 들면 우레탄 수지, 아크릴 수지, 플루오로 수지, 실리콘 수지, 이미드 수지, 아미드-이미드 수지, 에폭시 수지, 우레아 수지, 알키드 수지 또는 펄라민 수지이다.

[0111] 에틸렌 공중합체 또한 블렌드 중합체로 사용될 수 있는데, 그 예는 에틸렌과 1-옥텐, 1-부텐 또는 프로필렌의 공중합체로써, 그것은 WO 2008/074687호에 기술되어 있는 바와 같다. 상기 언급된 유형 에틸렌- α -올레핀 공중합체의 몰 질량은 바람직하게는 10,000 내지 500,000 g/mol, 바람직하게는 15,000 내지 400,000 g/mol (수-평균 몰 질량)의 범위이다. 선형 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 사용하는 것 역시 가능하다.

[0112] 적합한 폴리우레탄에 대해서는, EP-B-1 984 438호, DE-A-10 2006 045 869호 및 EP-A-2 223 904호를 참조할 수 있다.

[0113] 다른 적합한 열가소성 수지들이 JP-A-2009-155436호의 단락 [0028]에 목록화되어 있다.

[0114] 성분 F로서 적합한 기타 중합체들은 EP-A-2 100 919호의 단락 [0044]에 언급되어 있다.

[0115] 에틸렌과 아크릴레이트, 아크릴산 및/또는 말레산 무수물의 공중합체가 성분 F로서 특히 바람직하게 사용된다. 에틸렌, n-부틸 아크릴레이트, 아크릴산 및 말레산 무수물의 공중합체를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 상응하는 공중합체는 바스프 에스이(BASF SE) 사로부터 루폴렌(Lupolen)[®] KR1270으로 구입가능하다.

[0116] 성분 E

[0117] 열가소성 성형 조성물은 성분 E로서 0 내지 50 중량%, 또는 존재할 경우 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 35 중량%, 특히 20 내지 30 중량%, 예를 들면 약 25 중량%의 유리 섬유를 포함한다. 여기에서는 절단 유리(chopped glass) 형태 또는 로빙(roving) 형태의 어떠한 원하는 적합한 유리 섬유를 사용하는 것도 가능하다. 절단 유리 섬유의 직경은 약 10 μ m인 것이 바람직하다. 유리 섬유는 표면-처리, 예를 들면 실란화된 것일 수 있다. 동시적인 유리 섬유의 사용은 특히 유리하다.

[0118] 성분 F

[0119] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 성분 F로서 0 내지 30 중량%의 추가적인 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 첨가제에는 기타 충전제, 안정화제, 산화 지연제, 열에 의한 분해 및 자외선에 의한 분해로부터의 보호를 제공하는 작용제, 난연제, 윤활제 및 이형제, 착색제 예컨대 염료 및 색소, 핵화제, 가소제 등이 포함될 수 있다. 가능한 첨가제에 대한 더 상세한 설명을 위해서는, WO 2008/074687호의 31 내지 37 쪽을 참조할 수 있다.

[0120] 0.1 내지 20 중량%의 성분 F가 존재하고 (성분 A의 양이 상응하여 감소됨) 여기서 성분 F는 안정화제 및 윤활제를 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들자면, 산화 지연이 안정화제로 사용될 수 있으며, 칼슘 스테아레이트가 윤활제로 사용될 수 있다. 통상적인 폴리아미드 성형 조성물용 항산화제, 예를 들면 바스프 에스이 사에 의해 이르가녹스(Irganox)[®] 라는 상표명으로 시판되고 있는 항산화제가 사용될 수 있다.

[0121] 사용될 수 있는 기타 충전제로는 탄소 섬유, 방향족 폴리아미드 섬유 및 다른 충전제 예컨대 석고 섬유, 합성 칼슘 실리케이트, 카울린, 소성 카울린, 규회석, 활석 분말 및 백악이 있다.

[0122] 또한, 성분 B 내지 E의 난연제와 함께, 다른 난연제, 예를 들면 트리아진, 금속 수화물 및 실리콘을 기재로 하는 것들도 성분 F의 첨가제로서 동시에 사용되는 것이 가능하다. 트리아진을 기재로 하는 통상적인 난연 물질

은 멜라민 시아누레이트이다.

[0123] 다른 추가적인 난연 물질은 마그네슘 히드록시드, 알루미늄 히드록시드, 아연 술페이트, 산화 철 및 산화 붕소와 같은 금속 화합물일 수 있는데, 역시 EP-A-2 100 919호의 단락 [0046] 내지 [0048]을 참조하라.

[0124] 상승작용성 효과를 갖는 기타 난연 물질에 대해서는 예를 들자면 US 2010/0261818호의 단락 [0064] 및 [0065]에 언급되어 있다.

[0125] 본 발명의 성형 조성물은 성분 A 내지 F의 혼합에 의해 제조된다. 단일- 또는 이중-스크류 압출기와 같은 압출기, 또는 다른 통상적인 가소화 장치, 예컨대 브라벤더 믹서 또는 반베리 믹서가 이와 같은 목적으로 유리하게 사용된다.

[0126] 여기에서 개별 성분들의 혼합 순서는 자유롭게 선택될 수 있다.

[0127] 본 발명의 성형 조성물은 향상된 파단 인장 변형률 및 샤르피(Charpy) 내충격성과 조합된 향상된 난연성을 특징으로 한다. 그것은 성형물, 섬유 또는 호일의 제조에 적합하다.

[0128] 본 발명은 또한 상기한 열가소성 성형 조성물로 제조되는 상응 성형물, 섬유 또는 호일을 제공한다.

[0129] [실시예]

[0130] 하기의 실시예로써 본 발명에 대한 추가적인 설명을 제공한다.

[0131] 합성 실시예

[0132] 스티렌-부타디엔 (SB) 블록 공중합체의 제공

[0133] 적합한 SB 블록 공중합체의 제조에 대해서는 예를 들자면 EP 0 859 803 B1호에 기술되어 있는데, 본원에서는 특히 S-(S/B)3-S 구성을 갖는 실시예 3을 사용하였다.

[0134] 실시예 1: SB 블록 중합체의 술폰화

[0135] EP 0 859 803 B1호 실시예 3으로부터의 SB 블록 공중합체 (35% Bu/65% S) 10.0 g 및 무수 디클로로에탄 250 ml를 질소-불활성화 유리 장치의 개시 충전물로 사용한다. 일단 중합체가 용해되고 나면, 시스템을 -10 내지 -15 °C로 냉각시키고, 무수 디클로로에탄 50 ml에 용해된 클로로술폰산 0.18 g을 교반하면서 1시간 이내에 시스템에 청량 투입한다. 30분의 연속 반응 후 방출된 HCl 및 술폰산 기를 중화하기 위하여 0.56 g의 트리부틸아민을 첨가한다. S에 대한 원소 분석을 위한 절차는 하기이다: 수중에서의 반응 용액 10 ml의 침전, 여과, 에탄올을 사용한 세척, 및 50°C/20 mbar에서 15시간 동안의 건조.

[0136] S에 대한 원소 분석: 0.59 g/100 g (이론치: 0.50 g/100 g, 페닐 단위의 2.5%에 해당).

[0137] 실시예 2: 술폰화된 SB 공중합체의 인산화

[0138] 300 ml의 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르 (DEGDE) 및 67.0 g의 디에틸 포스파이트 (올레핀계 이중 결합 기준 15-배 과량)를 유리 장치의 개시 충전물로 사용한다. 120°C로의 가열 후, 각각 70 ml의 DEGDE에 용해된 실시예 1로부터의 술폰화된 SB 공중합체 5.0 g 및 디-tert-부틸 퍼옥시드 9.7 g을 24시간에 걸쳐 시스템에 청량 투입하고, 8시간 동안 반응을 계속하였다. 인산화된 중합체를 수중에서 침전시키고, 물 및 에탄올로 세척한 후, 여과하고, 70°C/20 mbar에서 12시간 동안의 건조하였다.

[0139] P에 대한 원소 분석: 6.6 g/100 g (이론치: 10.5 g/100 g, 인산화도 = 63%).

[0140] 난연 열가소성 성형 조성물의 실시예

[0141] PA 6

[0142] 성분 A: 나일론-6, 바스프 에스이 사의 울트라미드(Ultramid)[®] B27

[0143] 성분 B1: 말레산 무수물을 사용하여 개질된 에틸렌-옥텐 공중합체, 푸사본드(Fusabond)[®] MN493, 듀폰트(DuPont)사

[0144] 성분 B2: 에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 루폴렌[®] KR1270, 바스프 에스이 사

[0145] 성분 B3: 실시예 2로부터의 인산화된 SB 공중합체

- [0146] 성분 C: 유리 섬유, 10 μ m, OCF 1110, 다우 코닝(Dow Corning) 사
- [0147] 성분 D1: 알루미늄 디에틸포스피네이트 난연제, 엑솔리트(Exolit)[®] OP 1230, 클라리안트(Clariant) 사
- [0148] 성분 D2: 멜라민 폴리포스페이트 난연제, 멜라푸르(Melapur)[®] M200, 바스프 에스이 사
- [0149] 성분 E: 아연 보레이트
- [0150] 성분 F: 알루겔(Alugel)[®] 30DF 알루미늄 스테아레이트, 발로체르(Barlocher) AG 사
- [0151] 성분 G: 이르가녹스[®] 1098 항산화제, 바스프 에스이 사

표 1

강화된 PA6 중 실시예로부터의 인산화된 SB 공중합체

	비교 실시예 1	비교 실시예 2	비교 실시예 3	실시예 1
A	54.45	39.45	39.45	39.45
B1		15		
B2			15	
B3				15
C	25	25	25	25
D1	12.7	12.7	12.7	12.7
D2	6.3	6.3	6.3	6.3
E	1	1	1	1
F	0.2	0.2	0.2	0.2
G	0.35	0.35	0.35	0.35
인장 모듈러스/MPa	8900	8800	8900	8900
파단 인장 응력/MPa	130	110	115	110
파단 인장 변형률/%	3.2	3.5	3.5	3.6
샤르피 노치 내충격성/kJ/m ²	70	90	95	95
UL 94, 0.8 mm	V-0	실패	실패	V-0

- [0152]
- [0153] PA66 - 알루미늄 디에틸포스피네이트 기재 난연 패키지
- [0154] 성분 A: 나일론-6,6, 울트라미드[®] A27, 바스프 에스이 사
- [0155] 성분 B1: 말레산 무수물을 사용하여 개질된 에틸렌-옥텐 공중합체, 푸사본드[®] MN493, 듀폰 사
- [0156] 성분 B2: 에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 루폴렌[®] KR1270, 바스프 에스이 사
- [0157] 성분 B3: 합성 실시예로부터의 인산화된 SB 공중합체
- [0158] 성분 C: 유리 섬유, 10 μ m, OCF 1110, 다우 코닝 사
- [0159] 성분 D1: 알루미늄 디에틸포스피네이트 난연제, 엑솔리트[®] OP 1230, 클라리안트 사
- [0160] 성분 D2: 멜라민 폴리포스페이트 난연제, 멜라푸르[®] M200, 바스프 에스이 사
- [0161] 성분 E: 아연 보레이트
- [0162] 성분 F: 알루겔[®] 30DF 알루미늄 스테아레이트, 발로체르 AG 사
- [0163] 성분 G: 이르가녹스[®] 1098 항산화제, 바스프 에스이 사

표 2

강화된 PA66 중 합성 실시예로부터의 인산화된 SB 공중합체

	비교 실시예 1	비교 실시예 2	비교 실시예 3	실시예 1
A	54.45	39.45	39.45	39.45
B1		15		
B2			15	
B3				15
C	25	25	25	25
D1	12.7	12.7	12.7	12.7
D2	6.3	6.3	6.3	6.3
E	1	1	1	1
F	0.2	0.2	0.2	0.2
G	0.35	0.35	0.35	0.35
인장 모듈러스/MPa	9300	9200	9200	9200
파단 인장 응력/MPa	140	125	130	125
파단 인장 변형률/%	3	3.5	3.5	3.5
샤르피 노치 내충격성/kJ/m ²	60	90	85	85
UL 94, 0.8 mm	V-0	실패	실패	V-0

[0164]

[0165]

PA66 - 적인 기재 난연 패키지

[0166]

성분 A: 나일론-6,6, 울트라미드[®] A27, 바스프 에스이 사

[0167]

성분 B1: 말레산 무수물을 사용하여 개질된 에틸렌-옥텐 공중합체, 푸사본드[®] MN493, 듀폰 사

[0168]

성분 B2: 에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 루폴렌[®] KR1270, 바스프 에스이 사

[0169]

성분 B3: 합성 실시예로부터의 인산화된 SB 공중합체

[0170]

성분 C: 유리 섬유, 10 μ m, OCF 1110, 다우 코닝 사

[0171]

성분 D1: 마스터렛(Masteret) 21440 적인 난연제, PA66 마스터배치 중 40%의 적인, 이탈매치(Italmatch) 사

[0172]

성분 E: 울트라배치(Ultrabatch) 190X 안정화제/유효제, 그레이트 레이크스(Great Lakes): 산화 아연 50%, 칼슘 스테아레이트 25%, 이르가녹스[®] 98 25%, 바스프 에스이 사

[0173]

성분 F: 울트라배치[®] 170 유효제, 스테아릴 스테아레이트 50%, 아연 스테아레이트 25%, 칼슘 스테아레이트 25%

표 3

강화된 PA66 중 합성 실시예로부터의 인산화된 SB 공중합체

	비교 실시예 1	비교 실시예 2	비교 실시예 3	실시예 1
A	50.21	35.21	35.21	35.21
B1		15		
B2			15	
B3				15
C	26	26	26	26
D1	16.25	16.25	16.25	16.25
E	1.4	1.4	1.4	1.4
F	0.14	0.14	0.14	0.14
인장 모듈러스/MPa	8500	6500	6500	6400
파단 인장 응력/MPa	120	110	105	115
파단 인장 변형률/%	3.1	4	5.5	5
샤르피 노치 내충격성/kJ/m ²	45	70	70	70
UL 94, 0.8 mm	V-0	실패	실패	V-0

[0174]

[0175]

PBT - 폴리부틸렌 테레프탈레이트

[0176]

성분 A: 107 ml/g의 고유 점도 (23℃의 1:1 페놀-디클로로벤젠 혼합물 중 0.5% (w/w) 용액에서 측정)를 갖는 바스프 에스이사의 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 울트라두르(Ultradur)[®] B2550

[0177]

성분 B1: 말레산 무수물을 사용하여 개질된 에틸렌-옥텐 공중합체, 푸사본드[®] MN493, 듀폰사

[0178]

성분 B2: 엘발로이(Elvaloy)[®] PTW 에틸렌-n-부틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 삼원중합체, 듀폰사

[0179]

성분 B3: 합성 실시예로부터의 인산화된 SB 공중합체

[0180]

성분 C: PPG 3786 유리 섬유, 직경 10 μm, 표준 섬유 길이: 4.5 mm, PPG사

[0181]

성분 D1: 알루미늄 디에틸포스피네이트 난연제, 엑솔리트[®] OP 1240, 클라리안트사

[0182]

성분 D2: 멜라민 폴리포스페이트 난연제, 멜라푸르[®] M200, 바스프 에스이사

[0183]

성분 D3: 멜라푸르[®] MC25 멜라민 시아누레이트 난연제, 바스프 에스이사

[0184]

성분 E: 루왁스(Luwax)[®] OA5 폴리에틸렌 왁스 윤활제, 바스프 에스이사

표 4

강화된 PBT 중 합성 실시예로부터의 인산화된 SB 공중합체

	비교 실시예 1	비교 실시예 2	비교 실시예 3	실시예 1
A	52.2	37.2	37.2	37.2
B1		15		
B2			15	
B3				15
C	25	25	25	25
D1	15	15	15	15
D2	3.75	3.75	3.75	3.75
D3	3.75	3.75	3.75	3.75
E	0.3	0.3	0.3	0.3
인장 모듈러스/MPa	10 300	10 000	9500	9500
파단 인장 응력/MPa	110	105	105	105
파단 인장 변형률/%	2.3	3	3	3
샤르피 노치 내충격성/kJ/m ²	45	80	85	85
UL 94, 0.8 mm	V-0	실패	실패	V-0

[0185]

[0186]

처리

[0187]

25의 L/D 비를 갖는 이중-스크류 압출기에서 상기 성분들을 압출하였다. 처리 동안의 컴파운딩 온도는 PA66에 대하여 290℃, PA6 및 PBT에 대하여 270℃이었다. 처리량은 25 kg/시간이었다. 스크류 속도는 350 rpm이었다. 생성되는 중합체 가닥을 펠릿화하여, 시험 시편 제조용으로 적절하게 사출-성형하였다.

[0188]

화염 시험

[0189]

화염 시험은 UL 94 (언더라이터스 레보라토리즈(Underwriters Laboratories) 사)에 따라 시험 시편 두께 0.8 mm로 수행하였다.