



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년01월26일
(11) 등록번호 10-0938957
(24) 등록일자 2010년01월19일

(51) Int. Cl.
C08K 5/529 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7000459
(22) 출원일자 2003년07월03일
심사청구일자 2008년04월08일
(85) 번역문제출일자 2005년01월10일
(65) 공개번호 10-2006-0066664
(43) 공개일자 2006년06월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/007094
(87) 국제공개번호 WO 2004/007607
국제공개일자 2004년01월22일
(30) 우선권주장
10231334.2 2002년07월11일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP09176375 A*
DE04244028 A
WO2002034833 A1
JP평성02212549 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
란세스 도이치란트 게엠베하
독일 51369 레버쿠젠
(72) 발명자
브라이, 토마스
독일 40476 뒤셀도르프 쾰머스트라쎄 7
빌레펠트, 디트마르
독일 40883 라팅겐 다하스링 6
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김계숙

(54) 중합체성 포스파이트로 안정화된 열가소성 물질

(57) 요약

본 발명은 중합체성 포스파이트를 함유하는 열가소성 물질을 기재로 하는 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

도르쉬, 우르스-페터

독일 41540 도르마겐 파우엔스트라쎄 38

이텔, 카르스텐-요세프

독일 47802 크레펠트 암 쉬바르쯔캄프 38

괴닉, 안네트

독일 51371 레버쿠젠 운터스트라쎄 69아

로데펠트, 라르스

독일 51375 레버쿠젠 함머벡 35

슐쥘, 클라우스-루돌프

독일 47802 크레펠트 달레르딕크 116베

특허청구의 범위

청구항 1

A) 분자 당 1개 이상의 옥세탄기를 함유하고 모든 분자의 50% 이상이 2가 또는 다가 페놀 및/또는 포스파이트 에스테르의 군으로부터의 4개 이상의 단량체를 함유하는, 하기 화학식 (Ia), (Ib), (Ic) 및/또는 (Id)를 함유하는 중합체성 포스파이트 에스테르 0.01 내지 5 중량% (조성물의 총 중량 기준),

B) 폴리카르보네이트 및/또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트인 것을 특징으로 하는 열가소체 20 내지 99.99 중량%,

C) 1종 이상의 충전제 및 강화제 0 내지 70 중량%,

D) 1종 이상의 난연 첨가제 0 내지 30 중량%,

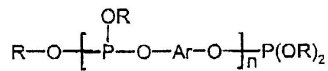
E) 성분 B와는 상이한 1종 이상의 추가의 열가소체 0 내지 79.99 중량%,

F) 1종 이상의 엘라스토머 개질제 0 내지 79.99 중량%,

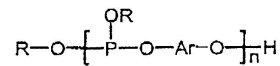
G) 기타 통상적인 첨가제 0 내지 10 중량%

를 함유하는 조성물.

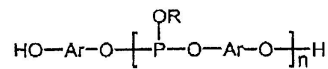
<화학식 Ia>



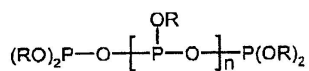
<화학식 Ib>



<화학식 Ic>



<화학식 Id>



상기 식에서,

n은 2 내지 10이고,

R은 H, C₁-C₁₈-알킬, 페닐-C₁-C₂-알킬, 1핵 또는 다핵 C₃-C₁₀-시클로알킬, 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴, 비페닐, 페녹시페닐, 플루오레닐 또는 테트라히드로푸릴이고,

Ar은 히드로퀴논, 레조르시놀, 카테콜, 디-t-부틸카테콜, 4,4'-디히드록시디페닐, C₁-C₈-알킬렌, C₁-C₈-알킬리덴 비스페놀, C₅-C₁₅-시클로알킬렌, C₅-C₁₅-시클로알킬렌 비스페놀, α, α'-비스-(히드록시페닐)-다이소-프로필벤젠, 비스-(4-히드록시페닐)-프로판-2,2 (비스페놀 A), 비스-(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)-프로판-2,2 (테트라클로로비스페놀 A), 비스-(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)-프로판-2,2 (테트라브로모비스페놀 A), 비스-(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)-프로판-2,2 (테트라메틸 비스페놀 A), 비스-(4-히드록시-3-메틸페닐)-프로판-2,2-시클로헥산-1,1 (비스페놀 Z), α, α'-비스-(4-히드록시페닐)-p-다이소프로필-벤젠, 디히드록시나프탈린, 디히드록시아트라센, 플로로글루시놀 및 피로갈롤이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

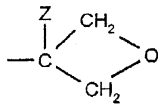
- A) 상기 중합체성 포스파이트 에스테르 0.03 중량% 내지 0.1 중량% (조성물의 총 중량 기준),
 B) 열가소체 30 내지 41.87 중량%,
 C) 1종 이상의 충전제 및 강화제 9 내지 20.87 중량%,
 D) 1종 이상의 난연 첨가제 9 내지 19 중량%,
 E) 성분 B와는 상이한 1종 이상의 추가의 열가소체 31 내지 42.87 중량%,
 F) 1종 이상의 엘라스토머 개질제 9 내지 15 중량%, 및
 G) 기타 통상적인 첨가제 0.1 내지 0.9 중량%
 를 함유하는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 E가 폴리카르보네이트인 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A의 옥세탄기가 하기의 헤테로시클릭 라디칼인 조성물:

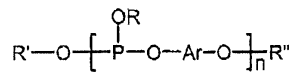


상기 식에서,

Z는 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, H, $n-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_{11}$, CH_3 , 또는 C_2H_5 이다.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A로서 하기의 화합물을 함유하는 조성물:



상기 식에서,

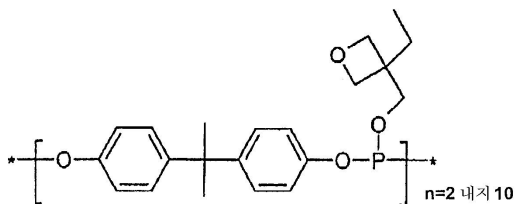
R 및 n은 제1항과 동일한 의미를 갖고,

$\text{R}' = \text{R}$, HO-Ar- , $(\text{RO})_2\text{P-}$ 이고,

$\text{R}'' = (\text{RO})_2\text{P-}$, H이다.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 A로서 하기의 구조 요소를 함유하는 화합물을 사용하는 조성물:



청구항 7

제1항에 있어서, C = 0 중량%인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 성분 C로서 유리 섬유를 사용하는 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 따른 조성물로부터 제조된 성형체.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 중합체성 포스파이트를 함유하는 열가소체를 기재로 하는 조성물에 관한 것이다.
- <2> 폴리카르보네이트- 및 폴리에스테르 성형 조성물에는 포스파이트를 첨가하여 이들을 열적 조건(load)하에 안정화시키며, 특히 성형 조성물을 제조하는 동안에 열가소성 성형체가 형성되도록 상기 성형 조성물을 배합 및 가공하여 변색 특성을 방지한다 (예컨대 DE-A 2 140 207, DE A 2 255 639, DE-A 2 615 341).
- <3> 특히, 열적 조건 및(또는) 산화성 조건 또는 강력한 UV 조사(照射)에 노출되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트에 포스파이트를 첨가하여 이들을 안정화시킨다. 안정화는 열풍 중에서의 경화 동안에 발생하는 중합체 파괴를 저하시켜, 인성 및 신장성 등과 같이 실제 적용에 필수적인 특성이 안정화되지 않은 성형 조성물 중에서의 특성과 같이 낮은 수준으로 저하되지 않도록 한다 (DE-A 2 615 341).
- <4> 또한, 열성형에 대한 내성 및 인성이 양호한 폴리알킬렌 테레프탈레이트 및 폴리카르보네이트의 중합체 블렌드에 포스파이트를 첨가하여, 바니시(vernish) 능력 및 바니시 접착성이 더욱 양호해지게 한다 (EP-A 0 373 465).
- <5> 중합체 블렌드를 열적 조건하에서 안정화시키는 것 뿐만이 아니라, 이들을 가수분해에 대해 안정화시키는 것 역시 바람직하다. DE-A 10 052 805에 개시된 바와 같이, 포스파이트는 이를 위해서도 동등하게 적합하다.
- <6> 폴리부틸렌 테레프탈레이트 기재의 성형 조성물에 전형적인 용도의 예로는, 폴리부틸렌 테레프탈레이트가 예를 들어 강화되지 않은 형태, 유리 섬유-강화된 형태, 방염 처리된 형태 및(또는) 엘라스토머-개질 형태로 사용되고(되거나) 기타 열가소체와의 블렌드로 사용되는 전자제품, 전기제품, 가정용품, 자동차, 의료 기술 및 통신 산업에서의 성형체 등이 있다. 이러한 용도를 위해서는 장기간의 온도 조건 및 가수분해의 영향에 대한 고도의 내성이 요구된다.
- <7> 놀랍게도, 중합체성 포스파이트가 저분자량의 단량체성 포스파이트에 비해 열가소체를 열에 의한 노화(ageing) 및 가수분해에 의한 노화에 대하여 유의할 만큼 더 양호하게 안정화시키며, 접촉 부식 거동이 현저하게 더 양호하다는 것이 밝혀졌다.
- <8> 본 발명은
- <9> A) 분자 당 1개 이상의 옥세탄기를 함유하고 모든 분자의 50% 이상이 2가 또는 다가 페놀 및(또는) 포스파이트의 군으로부터의 4개 이상의 단량체를 함유하는 중합체성 포스파이트 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 1 중량%, 특히 바람직하게는 0.03 중량% 내지 0.1 중량% (조성물의 총 중량 기준),
- <10> B) 폴리카르보네이트, 폴리알킬렌 테레프탈레이트, ABS, 스티렌 중합체, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리올레핀의

군에서 선택된 열가소체, 바람직하게는 폴리카르보네이트 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 군에서 선택된 열가소체, 특히 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 20 내지 99.99 중량%, 바람직하게는 30 내지 61.93 중량%, 특히 바람직하게는 40 내지 41.87 중량%,

<11> C) 1종 이상의 충전제 및 강화제 0 내지 70 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 9 내지 31 중량%,

<12> D) 1종 이상의 난연 첨가제 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 25 중량%, 특히 바람직하게는 9 내지 19 중량%,

<13> E) 성분 B와는 상이한 1종 이상의 기타 열가소체, 바람직하게는 폴리카르보네이트 0 내지 80 중량%, 바람직하게는 21 내지 56 중량%, 특히 바람직하게는 31 내지 51 중량%,

<14> F) 1종 이상의 엘라스토머 개질제 0 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 7 내지 19 중량%, 가장 특히 9 내지 15 중량%, 및

<15> G) 기타 통상적인 첨가제 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 3 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.9 중량%

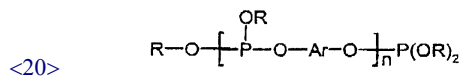
<16> 를 함유하는 조성물을 제공한다.

<17> 성분 A

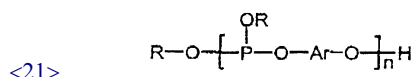
<18> 본 발명에 따른 중합체성 포스파이트는 분자 당 1개 이상의 옥세탄기를 함유하고 모든 분자의 50% 이상이 2가 또는 다가 페놀 및(또는) 포스파이트의 군으로부터의 4개 이상의 단량체를 함유하는 중합체성 포스파이트이며, 이하에서는 성분 A라 일컫는다.

<19> 하기하는 이상적인 화학식 (Ia), (Ib), (Ic), (Id) 및(또는) (Id)의 포스파이트가 바람직하다:

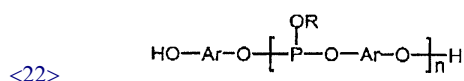
화학식 Ia



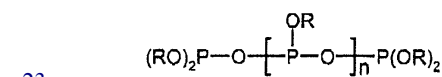
화학식 Ib



화학식 Ic



화학식 Id



<24> 상기 식에서,

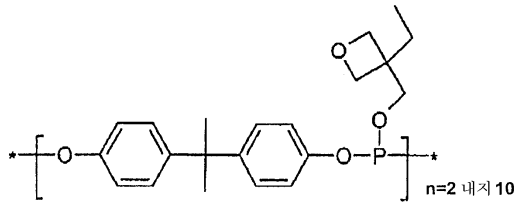
<25> n은 2 또는 2 초과인 임의의 정수를 의미하며, 바람직하게는 2 내지 10의 정수이고,

<26> R은 알킬, 아르알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 페닐 또는 헤트아릴을 의미하는데, 상기 R기 중 1개 이상은 1개 이상의 옥세탄기 Y를 함유하는 모노 알콜을 나타내며,

<27> Ar은 알킬 및(또는) 히드록시에 의해 임의로 치환될 수 있는 아릴을 의미하며, Ar은 동일하거나 상이할 수 있다.

<28>
$$R'-O-\left[\begin{array}{c} OR \\ | \\ P-O-Ar-O \end{array} \right]_n R''$$
 (여기서, $R' = R$, $HO-Ar-$, $(RO)_2P-$ 이고, $R'' = (RO)_2P-$, H 이며, R 과 n 은 화학식 (Ia) 내지 (Id)에서 정의한 의미임)의 구조가 바람직하다.

<29> A는 하기하는 구조 요소를 함유하는 구조인 것이 특히 바람직하다:

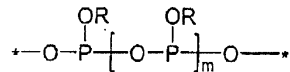


<31> 상기 식에서,

<32> *는 화학식 (Ia), (Ib) 또는 (Ic), (Id)에 따른 일반 구조식이 계속되는 것 (continuation)임을 가리킨다.

<33> 본 발명에 따른 중합체성 포스파이트는 화학식 (Ia), (Ib) 및(또는) (Ic)에 나타난 이상적인 구조 뿐만이 아니라 하기 화학식 (II)의 구조 요소를 특별히 함유할 수도 있다:

화학식 II



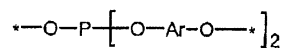
<35> 상기 식에서,

<36> m 은 0 또는 0 초과와 임의의 정수일 수 있으며, 바람직하게는 0 내지 10의 정수이고,

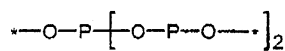
<37> *는 화학식 (Ia), (Ib) 또는 (Ic), (Id)에 따른 일반 구조식이 계속되는 것임을 가리킨다.

<38> 또한, 본 발명에 따른 폴리포스파이트는 분지형 구조 요소, 예를 들어 하기 화학식 (IIIa), (IIIb) 및 (IIIc)의 구조 요소를 특별히 함유할 수도 있다:

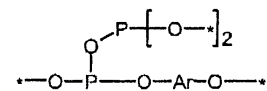
화학식 IIIa



화학식 IIIb



화학식 IIIc



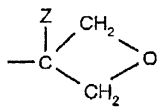
<42> 상기 식에서,

<43> *는 화학식 (Ia), (Ib) 또는 (Ic), (Id)에 따른 일반 구조식이 계속되는 것임을 가리킨다.

<44> 화학식 (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (II)의 R기로서 적합한 것의 예는 다음과 같다: H, C_1-C_{18} -알킬, 1핵 또는 다핵 C_3-C_{10} -시클로알킬, 페닐- C_1-C_2 -알킬, 1핵 또는 다핵 C_6-C_{18} -아릴, 예를 들어 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴, 비페닐, 페녹시페닐 또는 플루오레닐 뿐만 아니라 헤테로시클릭, 예를 들어 테트라히드로푸릴, 예를 들어 알킬 및(또는) 할로젠, 예를 들어 C_1-C_{18} -알킬, 염소 및(또는) 브롬으로 치환된 아릴기.

<45> 또한, R기는 옥세탄기 P를 함유하는 1종 이상의 C₁-C₆ 모노 알콜의 유도체인 것이 바람직하다.

<46> 옥세탄기 Y는 하기하는 헤테로시클릭기인 것으로 이해된다:



<47>

<48> 상기 식에서,

<49> Z는 -CH₂-O-C₆H₁₃ 또는 CH₂-O-C₂H₅, 바람직하게는 H, n-C₅H₁₁, -CH₂-C₅H₁₁, 매우 바람직하게는 CH₃, 가장 바람직하게는 C₂H₅일 수 있다.

<50> 또한, 화학식 (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (II)의 R기는 특히 예를 들어 Z = H, CH₃, C₂H₅, 특히 Z = CH₃, C₂H₅인 옥세탄기 Y를 의미하는 것일 수도 있다.

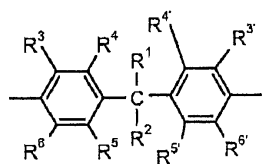
<51> 본 발명에 따른 중합체성 포스파이트는 분자 당 1개 이상의 옥세탄기 Y를 갖는다. 본 발명에 따른 중합체성 포스파이트에서 인 P:옥세탄기 Y의 몰비는 바람직하게는 5:1 이하, 특히 바람직하게는 3:1 이하, 가장 특히 바람직하게는 2:1 이하이다.

<52> Ar기는 2개의 페놀계 히드록실기를 갖는 페놀에서 유래한다. Ar기는 하기의 화합물로부터 유래한 것이 바람직하다: 히드로퀴논, 레조르시놀, 카테콜, 디-t-부틸카테콜, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스-(히드록시-페닐)-알칸, 예를 들어 C₁-C₈-알킬렌 또는 C₂-C₈-알킬리덴 비스페놀, 비스-(히드록시페닐)-시클로알칸, 예를 들어 C₅-C₁₅-시클로알킬렌 또는 C₅-C₁₅-시클로알킬렌 비스페놀, α, α'-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠 및 상응하는 코어(core)-알킬화 또는 코어-할로겐화 화합물, 예를 들어 비스-(4-히드록시페닐)-프로판-2,2 (비스페놀 A), 비스-(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)-프로판-2,2 (테트라클로로비스페놀 A), 비스-(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)-프로판-2,2 (테트라브로모비스페놀 A), 비스-(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)-프로판-2,2 (테트라메틸 비스페놀 A), 비스-(4-히드록시-3-메틸페닐)-프로판-2,2-시클로헥산-1,1 (비스페놀 Z) 및 또한 α, α'-비스-(4-히드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠, 디히드록시나프탈린 및 디히드록시안트라센.

<53> 예를 들어 플로로글루시놀 및 피로갈롤은 2개 초과인 페놀계 히드록실기를 함유하는 페놀로서 적합하다.

<54> 청구한 화합물 중에서, 2,2-비스-(히드록시페닐)-알칸 및 옥세탄기-함유 모노 알콜로부터 유래한 화학식 (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (II), (IIIa), (IIIb), (IIIc)의 화합물, 즉 Ar이 하기 화학식 (IV)의 기에 상응하는 화학식 (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (II), (IIIa), (IIIb), (IIIc)의 화합물인 것이 바람직하다:

화학식 IV



<55>

<56> 상기 식에서,

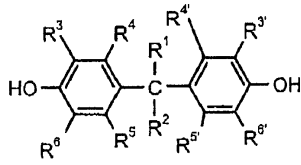
<57> R¹ 및 R²는 동일하거나 상이하고, H, C₁-C₁₈-알킬, 1핵 또는 다핵 C₃-C₆-시클로알킬 또는 1핵 또는 다핵 C₆-C₁₈-아릴, 바람직하게는 C₁-C₁₈-알킬, 특히 바람직하게는 메틸을 의미하고,

<58> R³, R^{3'}, R⁴, R^{4'}, R⁵, R^{5'}, R⁶ 및 R^{6'}는 동일하거나 상이하고, H, C₁-C₁₈-알킬, 1핵 또는 다핵 C₃-C₆-시클로알킬, 1핵 또는 다핵 C₆-C₁₈-아릴, C₁-C₁₈-알콕시, C₁-C₁₈-아릴옥시 또는 할로젠, 특히 H 또는 C₁-C₁₈-알킬을 의미한다.

<59> 화학식 (IV)의 화합물에 대한 치환체로서 적합한 알킬 치환체는 비분지형 또는 분지형의 포화 또는 불포화된 것일 수 있고, 적합한 아릴 치환체의 예로는 페닐 또는 비페닐 (바람직한 할로젠 치환체는 Cl 또는 Br임) 등을 들 수 있다.

<60> Ar이 화학식 (IV)의 기에 상응하는 화학식 (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (II), (IIIa), (IIIb), (IIIc)의 화합물은 하기 화학식 (V)의 상응하는 비스페놀을 DE-OS 2 255 639에 개시된 방법에 따라 반응시켜 수득한다:

화학식 V



<61>

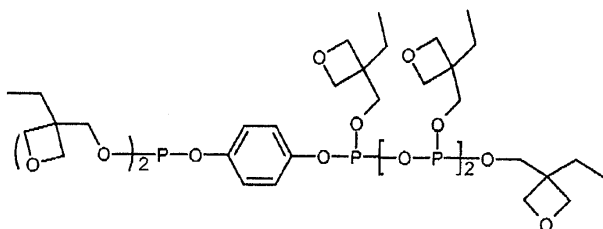
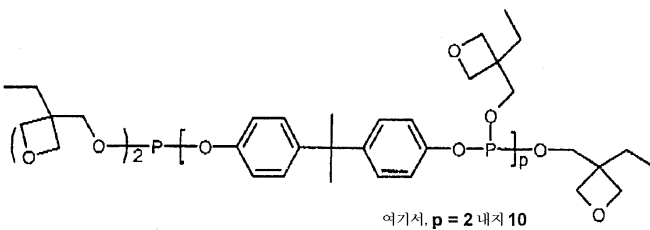
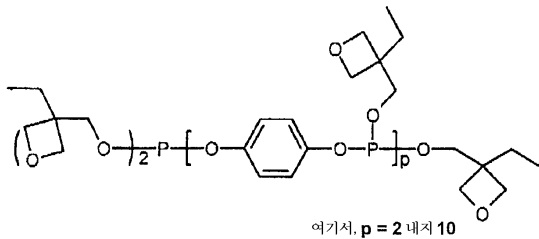
<62> 상기 식에서,

<63> R^1 내지 R^6 및 $R^{3'}$ 내지 $R^{6'}$ 는 상기한 의미를 갖는다.

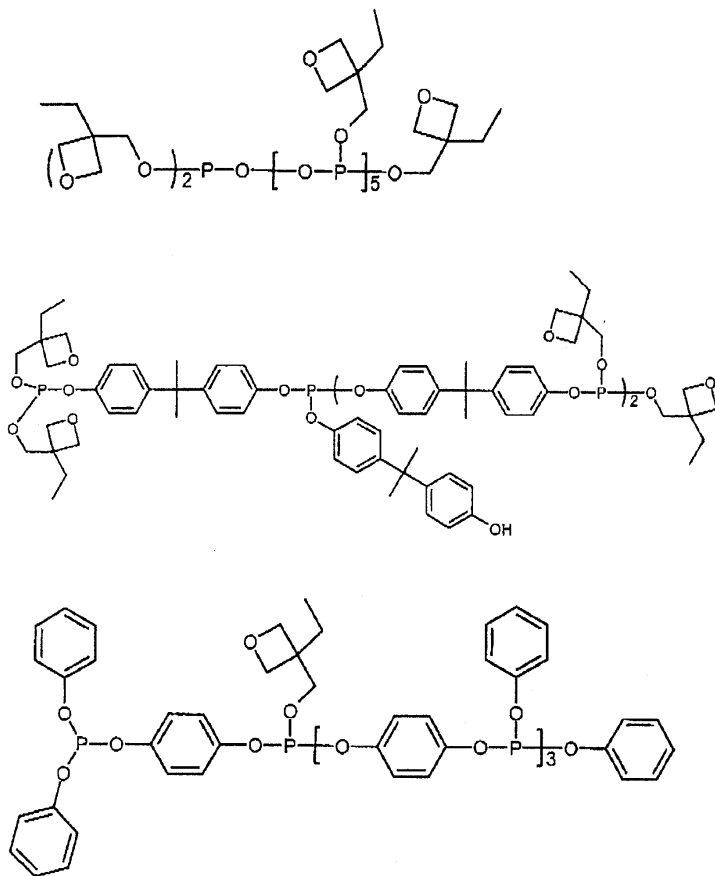
<64> 청구하는 유형의 화합물들은 고비점의 액체, 수지 또는 고체이다. 이들은 유기 용매, 특히 폴리카르보네이트 제조에 사용되는 용매 중에 쉽게 가용성이어서 고온에서 제조되거나 가공되는 고점도 폴리카르보네이트에서의 안정화제로서 사용하기에 특히 적합하다.

<65> 상기 화합물들은 개별적으로 또는 혼합물로 제조하여 사용할 수 있으며, 이들의 일부 예를 하기에 나열한다. 포스파이트는 선형 또는 분지형 구조일 수 있다. 여러가지 예의 구조 요소들을 조합하여 새로운 구조예를 만들 수 있다.

<66> 예를 들어 하기와 같이 선택할 수 있다:



<67>



<68>

<69>

저분자량의 포스파이트, 예를 들어 1개 이상의 옥세탄기 잔기를 갖는 화학식 (Ia), (Ib), (Ic), (Id) (여기서, $n = 1$)의 포스파이트의 제조 방법은 DE-A 22 55 639 (= US-A 4 073 769 및 4 323 501)에 개시된 방법에 공지되어 있다.

<70>

본 발명에 따른 화학식 (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (II), (IIIa), (IIIb), (IIIc)의 포스파이트 (여기서, R은 옥세탄기-함유 모노알콜기임)는 예를 들어 옥세탄기-함유 모노 알콜 R-OH 및 2개 이상의 페놀계 히드록실기를 함유하는 아릴 화합물, 예를 들어 화학식 (V)의 비스페놀로 구성된 혼합물을 트리페닐포스파이트를 함유하는 알칼리성 촉매의 존재하에 반응시켜 제조할 수 있으며, 원하는 생성물은 페놀의 분할에 의해 형성된다. 상기 반응 온도는 100℃ 내지 180℃이고, 촉매는 NaOH, NaOCH₃, Na-페놀레이트, Na₂-CO₃, KOH 및 트리부틸아민이다. 화학식 (Id)의 중합체성 포스파이트 제조시에는 2개 이상의 페놀계 히드록실기를 함유하는 아릴 화합물을 첨가하지 않는다.

<71>

상기 반응은 용매없이 수행될 수도 있고 또는 용매를 가하여 수행될 수도 있다. 반응물질인 옥세탄기-함유 모노 알콜 R-OH, 아릴 화합물 및 트리페닐포스파이트의 몰비는 제조될 화학식 (Ia), (Ib), (Ic) 또는 (Id)의 중합체성 최종 생성물의 평균 분자 조성에 따라 달라진다.

<72>

본 발명에 따른 폴리포스파이트는 본 발명에 따른 단량체 단위라고 간주되는 화학식 (Ia) 내지 (Id)의 단량체 단위, 구조 요소 -P= 및 -Ar-를 4개 이상 갖는 중합체 또는 분자 50% 이상으로 구성된다. 본 발명에 따라, 화학식 (Ia) 내지 (Id)의 중합체성 포스파이트의 절반 이상이 $n = 4$ 개의 4량체 이상을 1 이상의 몰 질량 (계산의 기초로는 -P(OR)O- 단위 [화학식 (Ia) 내지 (Id)] 및 -Ar-O- 단위 [화학식 (Ia) 내지 (Ic)]의 평균 몰 질량을 이용함)으로 함유한다. 본 발명에 있어서, 몰 질량 분포는 예를 들어 용출액으로서 테트라히드로푸란을 사용하고 폴리스티렌 표준물에 대해 보정을 수행하는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC; Gel Permeation Chromatography)에서의 용출 용적물에 대해 굴절률 (RI; Refractive Index) 검출기를 사용하여 생성물 신호를 통합한 것을 기초로 하여 측정된다. 겔 투과 크로마토그래피는 DIN 55672-1에 따라 수행하는 것이 바람직하다.

<73>

본 발명에 있어서, 본 발명에 따른 각종 폴리포스파이트들의 혼합물이 성분 B의 열가소체에 첨가될 수도 있다.

<74>

성분 A를 순수한 형태로 성분 B의 용융된 열가소체에 주입하거나 또는 임의로는 성분 A를 저비점 용매 중의 용액으로서 성분 B의 열가소체에 주입함으로써, 본 발명에 따른 성분 A의 폴리포스파이트를 성분 B의 열가소체에

첨가할 수 있다. 성분 A는 적합한 혼합 장치에서 성분 B의 분말화 또는 과립화된 열가소체를 성분 A (임의로는 예를 들어 이소프로판올 등과 같은 용매 중 성분 A의 용액을 이용함)로 포화시켜 주입될 수도 있다.

<75> 바람직한 실시양태에서, 성분 A는 제조/배합 공정 동안에 열가소체 중의 고농축 배치물(batch)로서 성분 B의 열가소체에 첨가될 수도 있다. 성분 A의 배치물은 예를 들어 성분 A를 열가소체 중에서 배합하여 제조된다. 배치물 중 성분 A의 농도는 3 중량% 초과, 바람직하게는 5 중량% 초과, 특히 바람직하게는 8 중량% 초과이다. 배치물 제조에 바람직한 열가소체는 성분 B에 사용되는 열가소체이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리알킬렌 테레프탈레이트 또는 폴리카르보네이트가 성분 B로서 사용되는 경우에는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 또는 폴리카르보네이트, 특히 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리카르보네이트가 배치물 제조를 위한 열가소체로 사용된다. 배치물은 과립 또는 분말 형태일 수 있다. 상기 배치물은 공지된 방법으로 후처리/가공된다.

<76> 용융물 또는 용매 중에서 공지된 방법으로 중합체를 제조하는 동안에 포스파이트를 주입하는 경우에도 동일하다.

<77> 또한, 본 발명에 따른 포스파이트는 분자 당 1개 이상의 인-결합된 히드록실기 (P-OH) 및 1개 이상의 2가 또는 다가 페놀기를 함유하는 포스파이트이다.

<78> 성분 B

<79> 본 발명에 있어서, 상기 조성물은 성분 B로서 열가소체, 예를 들어 폴리올레핀, 에컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리비닐클로라이드 및(또는) 폴리옥시메틸렌 중합체, 폴리이미드, 폴리에테르 케톤, 폴리에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아미드, 폴리에스테르, 열가소성 폴리우레탄을 함유한다. 상기 조성물은 성분 B로서 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 예를 들어 폴리아미드 6 또는 폴리아미드 6,6, 폴리에스테르, 예를 들어 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 예를 들어 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 군에서 선택된 1종 이상의 열가소체를 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 2종 이상의 열가소체들의 혼합물을 성분 A로서 사용하는 것이 바람직하다. 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르를 포함하는 혼합물, 예를 들어 폴리카르보네이트와 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 혼합물 또는 폴리카르보네이트와 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 혼합물이 특히 바람직하다.

<80> 부분적 방향족 폴리에스테르는 성분 B로서 바람직하게 사용된다. 본 발명에 따른 부분적 방향족 폴리에스테르는 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 유도체 군에서 선택되고, 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 특히 바람직하게는 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 가장 특히 바람직하게는 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 군에서 선택된다.

<81> 부분적 방향족 폴리에스테르는 지방족 분자 부분 뿐만 아니라 방향족 분자 부분까지도 함유하는 물질을 의미하는 것으로 이해된다.

<82> 본 발명에 따른 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 방향족 디카르복실산 또는 그의 반응성 유도체 (예컨대 디메틸에스테르 또는 무수물) 및 지방족, 시클로지방족 또는 아르지지방족 디올의 반응 생성물 및 이러한 반응 생성물들의 혼합물이다.

<83> 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 테레프탈산 (또는 그의 반응성 유도체) 및 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 시클로지방족 디올로부터 공지된 방법 [Kunststoff-Handbuch, Vol. VIII, p.695 ff, Karl-Hanser-Verlag, Munich 1973]으로 제조될 수 있다.

<84> 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 테레프탈산기 함량은 디카르복실산에 대하여 80 mol% 이상, 바람직하게는 90 mol% 이상이고, 에틸렌 글리콜- 및(또는) 프로판디올-1,3- 및(또는) 부탄디올-1,4기의 함량은 디올 성분 에 대해 80 mol% 이상, 바람직하게는 90 mol% 이상이다.

<85> 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 테레프탈산 에스테르 뿐만이 아니라 8 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 기타 방향족 디카르복실산의 기 또는 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산, 예를 들어 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세바크산, 아젤라산, 시클로헥산 디아세트산, 시클로헥산 디카르복실산의 기를 최대 20 mol%까지 함유할 수 있다.

<86> 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 에틸렌- 또는 프로판 디올-1,3- 또는 부탄 디올-1,4-글리콜기 뿐만이 아니라 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 기타 지방족 디올 또는 6 내지 21개의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족 디올, 예를 들어 프로판 디올-1,3, 2-에틸프로판 디올-1,3, 네오펜틸글리콜, 펜탄디올-1,5, 헥산디올-1,6, 시클로헥산-디메탄올-1,4, 3-메틸펜탄디올-2,4, 2-메틸펜탄디올-2,4, 2,2,4-트리메틸펜탄디올-1,3 및 -1,6,2-에틸헥산

디올-1,3, 2,2-디에틸프로판디올-1,3, 헥산디올-2,5, 1,4-디-(β -히드록시에톡시)-벤젠, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)-프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸-시클로부탄, 2,2-비스-(3- β -히드록시에톡시페닐)-프로판 및 2,2-비스-(4-히드록시프로폭시페닐)-프로판 등의 기를 최대 20 mol%까지 함유할 수 있다 [DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932].

<87> 예를 들어 DE-OS 19 00 270 및 US-PS 3 692 744에 개시된 바와 같이, 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 비교적 소량의 3가 또는 4가 알콜 또는 3-염기성 또는 4-염기성 카르복실산의 혼입에 의해 분지될 수 있다.

<88> 바람직한 분지형성제의 예로는 트리메산, 트리멜리트산, 트리메틸올 에탄 및 -프로판 및 펜타에리트리톨 등이 있다.

<89> 분지형성제는 산 성분에 대해 1 mol% 이하로 사용하는 것이 바람직하다.

<90> 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체 (예컨대 그의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및(또는) 프로판디올-1,3 및(또는) 부탄디올-1,4 (폴리에틸렌- 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트) 및 이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물만으로 제조된 폴리알킬렌 테레프탈레이트가 특히 바람직하다.

<91> 또한, 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 2종 이상의 상기 산 성분 및(또는) 2종 이상의 상기 알콜 성분으로 제조된 코폴리에스테르이며, 특히 바람직한 코폴리에스테르는 폴리-(에틸렌 글리콜/부탄디올-1,4)-테레프탈레이트이다.

<92> 일반적으로, 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 각 경우에 25°C에서 페놀/o-디클로로벤젠 (1:1 중량%) 중에서 측정된 고유 점도가 약 0.4 내지 1.5, 바람직하게는 0.5 내지 1.3이다.

<93> 또한, 본 발명에 따라 제조된 폴리에스테르를 기타 폴리에스테르 및(또는) 기타 중합체와의 혼합물로 사용하는 것도 바람직하다. 폴리알킬렌 테레프탈레이트와 기타 폴리에스테르의 혼합물이 특히 바람직하고, 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 혼합물이 가장 특히 바람직하다.

<94> 통상적인 첨가제, 예를 들어 성형 이형제, 안정화제 및(또는) 유동화제(flowing agent)를 용융물로서 폴리에스테르에 혼합하거나 표면에 도포할 수 있다.

<95> 성분 C

<96> 열가소성 성형 조성물은 성분 C로서 충전제 또는 강화제 또는 예를 들어 활석, 운모, 규산염, 석영, 이산화티탄, 규회석, 카올린, 무정형 실리카, 탄산마그네슘, 백악, 장석, 황산바륨, 유리 비드 기재의 2종 이상의 상이한 충전제 및(또는) 강화제의 혼합물 및(또는) 섬유-형태 충전제 및(또는) 탄소 섬유 및(또는) 유리 섬유 기재의 강화제를 함유한다. 활석, 운모, 규산염, 석영, 이산화티탄, 규회석, 카올린, 무정형 실리카, 탄산마그네슘, 백악, 장석, 황산바륨 및(또는) 유리 섬유 기재의 입자 형태의 무기 충전제가 바람직하다. 활석, 규회석, 카올린 및(또는) 유리 섬유 기재의 입자 형태의 무기 충전제가 본 발명에 특히 바람직하다.

<97> 특히, 치수 안정성에서의 등방성 및 높은 열적 치수 안정성이 요구되는 용도, 예를 들어 자동차 외장 차체 부품에 있어서는 무기 충전제가 바람직하고, 특히 활석, 규회석 또는 카올린이 바람직하다.

<98> 성분 F가 블록 공중합체인 경우, 상기 블렌드는 무기 충전제를 바람직하게는 2.5 내지 34 중량%, 특히 바람직하게는 3.5 내지 28 중량%, 가장 특히 바람직하게는 5 내지 21 중량%의 양으로 함유한다.

<99> 침상 무기 충전제 역시 특히 바람직하다. 본 발명에 있어서, 침상 무기 충전제는 매우 특이한 침상 특성을 갖는 무기 충전제를 의미하는 것으로 이해된다. 침상이 더욱 두드러진 규회석이 일례이다. 상기 무기 충전제의 길이:직경 비율은 바람직하게는 2:1 내지 35:1, 특히 바람직하게는 3:1 내지 19:1, 가장 특히 바람직하게는 4:1 내지 12:1이다. 본 발명에 따른 침상 무기 충전제의 평균 입도는 실라스 그라놀로미터(CILAS GRANULOMETER)으로 측정하여 바람직하게는 20 μm 미만, 특히 바람직하게는 15 μm 미만, 특히 10 μm 미만, 가장 특히 바람직하게는 5 μm 미만이다.

<100> 또한, 활석 기재의 무기 충전제가 성분 E로서 특히 바람직하다. 본 발명에서 가능한 활석 기재의 무기 충전제는 당업자가 활석과 조합한 입자 형태의 모든 충전제이다. 동등하게 가능한 것은 시판되는 입자 형태의 모든 충전제이고, 이들의 제품 설명은 특징적으로 활석 (talc 또는 talcum)이라는 용어를 포함한다.

<101> 무기 충전제는, DIN 55920에 따른 활석 함량이 충전제의 총 질량에 대해 50 중량% 초과, 바람직하게는 80 중량% 초과, 특히 바람직하게는 95 중량% 초과, 특히 98 중량% 초과인 것이 바람직하다.

- <102> 또한, 활석 기재의 무기 충전제는 표면-처리된 것일 수도 있다. 이들은 예를 들어 실란 기재의 커플링제 시스템과 함께 제공될 수 있다.
- <103> 본 발명에 따른 활석 기재의 무기 충전제는 상한 입도 또는 결정립도(grain size) d_{97} 이 50 μm 미만, 바람직하게는 10 μm 미만, 특히 바람직하게는 6 μm 미만, 특히 2.5 μm 미만인 것이 바람직하다. 평균 결정립도 d_{50} 으로는 10 μm 미만, 바람직하게는 6 μm 미만, 특히 바람직하게는 2 μm 미만, 특히 1 μm 미만의 값을 선택하는 것이 바람직하다. 충전제 D의 d_{97} 및 d_{50} 값은 세디그래프(SEDIGRAPH) D 5 000 침강 분석 또는 DIN 66 165 체 분석을 통해 측정한다.
- <104> 활석을 기재로 하는 입자 형태 충전제의 평균 종횡비 (직경:두께)는, 마감처리된 생성물의 매우 얇은(ultra-thin) 절편을 전자 현미경 기록기로 측정하고 충전제 입자의 대표적인 양 (약 50개)을 측정할 때 바람직하게는 1 내지 100, 특히 바람직하게는 2 내지 25, 특히 5 내지 25의 범위이다.
- <105> 충전제 및(또는) 강화제는 임의로 예를 들어 실란 기재의 커플링제 또는 커플링제 시스템으로 표면 개질된 것일 수 있다. 그러나, 이러한 예비 처리가 엄격하게 요구되는 것은 아니다. 특히, 유리 섬유를 사용하는 경우에는 실란 뿐 아니라 중합체 분산액, 필름 형성제, 분지형성제 및(또는) 유리 섬유 가공 보조 물질을 사용할 수 있다.
- <106> 일반적으로 섬유 직경이 7 내지 18 μm , 바람직하게는 9 내지 15 μm 이고 연속상 섬유 또는 절단되거나 분쇄된 유리 섬유로서 첨가될 수 있는 유리 섬유가 본 발명에 특히 바람직하고, 상기 섬유는 적합한 사이징(sizing) 시스템 및 예를 들어 실란 기재의 커플링제 또는 커플링제 시스템과 함께 제공될 수 있다.
- <107> 예비 처리에 통상적으로 사용되는 실란 화합물은 예를 들어 하기의 일반식을 갖는다:
- <108> $(X-(CH_2)_q)_k-Si-(O-CrH_{2r+1})_{4-k}$
- <109> 상기 식에서, 치환체는 하기의 의미를 갖는다:
- <110> x는 NH_2^- , HO , $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \quad C-H \end{array}$ 이고,
- <111> q는 2 내지 10의 정수, 바람직하게는 3 또는 4이고,
- <112> r은 1 내지 5의 정수, 바람직하게는 1 또는 2이고,
- <113> k는 1 내지 3의 정수이고, 바람직하게는 1이다.
- <114> 바람직한 실란 화합물은 아미노프로필 트리메톡시실란, 아미노부틸 트리메톡시실란, 아미노프로필 트리에톡시실란, 아미노부틸 트리에톡시실란 및 치환체 X로서 글리시딜기를 함유하는 상응하는 실란이다.
- <115> 일반적으로, 표면 코팅을 위한 실란 화합물은 무기 충전제에 대해 0.05 중량% 이상, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%, 특히 0.8 내지 1 중량%의 양으로 사용된다.
- <116> 입자 형태의 충전제는 성형 조성물 또는 성형체로의 가공으로 인하여 성형 조성물 또는 성형체에서의 d_{97} 또는 d_{50} 값이 처음 사용된 충전제에서의 값보다 더 낮을 수 있다. 유리 섬유는 성형 조성물 또는 성형체로의 가공으로 인하여 성형 조성물 또는 성형체에서의 길이 분포가 처음 사용된 충전제에서의 값보다 더 짧을 수 있다.
- <117> 마감처리된 생성물에서의 입경은 중합체 혼합물의 얇은 절편에 대한 전자 현미경 기록치를 구하고 평가용 충전제 입자를 25개, 바람직하게는 50개 사용하여 측정할 수 있다.
- <118> **성분 D**
- <119> 난연제로서는, 상승제를 함유하는 함유하는 시판되는 유기 할로겐 화합물 또는 시판되는 유기 질소 화합물 또는 유기/무기 인 화합물이 단독으로 사용될 수도 있고 또는 혼합물로서 사용될 수도 있다. 무기 난연 첨가제, 예를 들어 수산화마그네슘 또는 Ca-Mg-카르보네이트 수화물 (예컨대 DE-A 4 236 122)을 사용할 수도 있다. 할로겐-함유 화합물, 특히 브롬화 및 염소화 화합물의 예로는 에틸렌-1,2-비스테트라브로모프탈이미드, 에폭시드화 테트라브로모비스페놀 A 수지, 테트라브로모비스페놀 A 올리고카르보네이트, 테트라클로로비스페놀 A 올리고카르보네이트, 펜타브로모폴리아크릴레이트, 브롬화 폴리스티렌 등이 있다. 유기 인 화합물로서는, WO 98/17720

에 따른 인 화합물, 예를 들어 트리페닐 포스페이트 (TPP), 올리고머를 포함하는 레조르시놀-비스-(디페닐 포스페이트) (RDP) 및 또한 올리고머를 포함하는 비스페놀-A-비스-디페닐포스페이트 (BDP), 멜라민 포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트 및 이들의 혼합물이 적합하다. 특히, 가능한 질소 화합물은 멜라민 및 멜라민 시아누레이드이다. 적합한 상승제의 예로는 안티몬 화합물, 특히 삼산화안티몬 및 오산화안티몬, 아연 화합물, 주석 화합물, 예를 들어 주석산주석 및 붕산주석 등이 있다. 탄소 성형제(carbon former) 및 테트라플루오로에틸렌 중합체를 첨가할 수 있다.

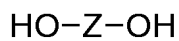
<120> 성분 E

<121> 성분 B로 사용되는 열가소체와는 상이한 1종 이상의 추가의 열가소체를 본 발명에서의 성분 E로 사용할 수 있다.

<122> 폴리카르보네이트 또는 폴리카르보네이트의 혼합물을 본 발명에 따라 성분 E로 사용하는 것이 바람직하다.

<123> 바람직한 폴리카르보네이트는 하기하는 일반식 (I)의 비스페놀 기재의 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트이다:

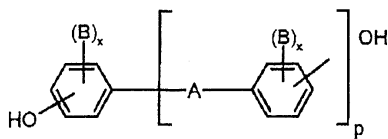
<124> <일반식 I>



<126> 상기 식에서, Z는 6 내지 30개의 탄소 원자를 가지며 1개 이상의 방향족기를 함유하는 2가 유기기이다.

<127> 화학식 (Ia')의 비스페놀은 다음과 같다:

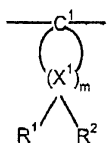
화학식 Ia'



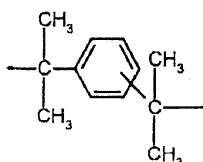
<129> 상기 식에서,

<130> A는 단일 결합, C₁-C₅-알킬렌, C₂-C₅-알킬리덴, C₅-C₆-시클로알킬리덴, -O-, -S₂O-, -CO-, -S-, -SO₂-, 임의로 이종원자를 함유하는 추가의 방향족 고리가 축합될 수 있는 C₆-C₁₂-아릴렌 또는 하기 화학식 (II') 또는 (III')의 기를 의미하고,

<131> <화학식 II'>



<133> <화학식 III'>



<135> B는 각 경우에 C₁-C₁₂-알킬, 바람직하게는 메틸, 할로젠, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬이고,

<136> x는 각 경우에 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

<137> p는 1 또는 0이며,

- <138> R^1 및 R^2 는 각각의 X^1 에 대해 서로 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_6 -알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸로부터 개별적으로 선택될 수 있고,
- <139> X^1 은 탄소를 의미하며,
- <140> m은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5를 의미하지만,
- <141> 단, R^1 및 R^2 는 1개 이상의 X^1 원자상에서 둘다 알킬은 아니다.
- <142> 일반식 (I)에 따른 비스페놀의 예로는 하기의 군에 속하는 비스페놀 등이 있다: 디히드록시디페닐, 비스-(히드록시페닐)-알칸, 비스-(히드록시페닐)-시클로알칸, 인단 비스페놀, 비스-(히드록시페닐)-술피드, 비스-(히드록시페닐)-에테르, 비스-(히드록시페닐)-케톤, 비스-(히드록시페닐)-술폰, 비스-(히드록시페닐)-술폰사이드 및 α , α' -비스-(히드록시페닐)-다이소프로필벤젠.
- <143> 일반식 (I)에 따른 비스페놀의 예로는 상기 언급된 비스페놀의 방향족 고리를 예를 들어 알킬화 또는 할로젠화시켜 수득할 수 있는 상기 언급된 비스페놀의 유도체 등이 있다.
- <144> 일반식 (I)에 따른 비스페놀의 예로는 특히 하기의 화합물 등이 있다: 히드로퀴논, 레조르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스-(4-히드록시페닐)술피드, 비스-(4-히드록시페닐)술폰, 비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-메탄, 비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-술폰, 1,1-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-p/m-다이소프로필 벤젠, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-1-페닐 에탄, 1,1-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3-메틸시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸 시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-4-메틸 시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (즉, 비스페놀 A), 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 2,4-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, α , α' -비스-(4-히드록시페닐)-o-다이소프로필 벤젠, α , α' -비스-(4-히드록시페닐)-m-다이소프로필 벤젠 (즉, 비스페놀 M), α , α' -비스-(4-히드록시페닐)-p-다이소프로필 벤젠 및 인단 비스페놀.
- <145> 특히 바람직한 폴리카르보네이트는 비스페놀 A 기재의 호모폴리카르보네이트, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산 기재의 호모폴리카르보네이트 및 2종의 단량체, 비스페놀 A와 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산 기재의 코폴리카르보네이트이다.
- <146> 일반식 (I)에 따라 개시된 비스페놀은 공지된 방법에 따라 예를 들어 상응하는 페놀 및 케톤으로부터 제조할 수 있다.
- <147> 언급된 비스페놀 및 이의 제조 방법은 예를 들어 논문 [H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, p.77-98, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964] 및 US-A 3 028 635, US-A 3 062 781, US-A 2 999 835, US-A 3 148 172, US-A 2 991 273, US-A 3 271 367, US-A 4 982 014, US-A 2 999 846, DE-A 1 570 703, DE-A 2 063 050, DE-A 2 036 052, DE-A 2 211 956, DE-A 3 832 396 및 FR-A 1 561 518 및 또한 아직 심사받지 않은 일본 명세서 (출원번호 62039/1986, 62040/1986 및 105550/1986)에 개시되어 있다.
- <148> 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산 및 그의 제조 방법은 예를 들어 US-A 4 982 014에 개시되어 있다.
- <149> 인단 비스페놀 및 그의 제조 방법은 예를 들어 US-A 3 288 864, JP-A 60 035 150, US-A 4 334 106에 개시되어 있다. 인단 비스페놀은 예를 들어 이소프로페닐 페놀 또는 그의 유도체로부터 또는 이소프로페닐 페놀 또는 그의 유도체의 이량체로부터 유기 용매 중 프리델-크라프트(Friedel-Craft) 촉매의 존재하에 제조될 수 있다.
- <150> 폴리카르보네이트는 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 폴리카르보네이트 제조에 적합한 방법은, 예를 들어 포스젠을 사용하여 비스페놀로부터 상 전이 공정으로 제조하거나, 포스젠을 사용하여 비스페놀로부터 피리딘 공정이라고 공지된 균일 상 공정으로 제조하거나 또는 탄산 에스테르를 사용하여 비스페놀로부터 용융 에스테르교환 공정으로 제조하는 것이다. 이러한 제조 방법은 예를 들어 문헌 [H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, p.31-76, Interscience Publishers, New York, London,

Sydney, 1964]에 기재되어 있다. 언급된 제조 방법은 또한 문헌 ([D. Freitag, U. Grigo, P.R. Mueller, H. Nouvertne, "Polycarbonates" in the Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume II, Second Edition, 1988, pages 648-718] 및 [U. Grigo, K. Kirchner and P.R. Mueller "Polycarbonates" in Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, Volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl-Hanser-Verlag Munich, Vienna, 1992, pages 117-299] 및 [D.C. Prevorsek, B.T. Debona and Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester carbonate) Copolymers" in the Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980)])에도 기재되어 있다.

- <151> 용융 에스테르교환 공정은 특히 문헌 [H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, p.44-51, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964] 및 DE-A 1 031 512, US-A 3 022 272, US-A 5 340 905 및 US-A 5 399 659에 기재되어 있다.
- <152> 폴리카르보네이트를 제조하는 경우, 불순도가 낮은 원료 및 보조 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 특히 용융 에스테르교환 공정으로 제조하는 경우, 사용되는 비스페놀 및 탄산 유도체는 알칼리 이온 및 알칼리 토금속 이온이 가능한 한 없어야 한다. 이러한 순수한 원료는 예를 들어 탄산 유도체, 예를 들어 탄산 에스테르 및 비스페놀을 재결정화, 세척 또는 증류하여 수득할 수 있다.
- <153> 본 발명에 적합한 폴리카르보네이트는 예를 들어 초원심분리 또는 광-산란 측정법으로 측정할 수 있는 중량 평균 몰 질량 (Mw)이 바람직하게는 10,000 내지 200,000 g/mol이다. 특히, 이들의 중량 평균 몰 질량은 12,000 내지 80,000 g/mol, 특히 20,000 내지 35,000 g/mol이다.
- <154> 본 발명에 따른 폴리카르보네이트의 평균 몰 질량은 예를 들어 공지된 방법에 따라 상응하는 양의 쇄 종결제에 의해 설정할 수 있다. 쇄 종결제는 개별적으로 사용될 수도 있고 또는 각종 쇄 종결제들의 혼합물로서 사용될 수도 있다.
- <155> 적합한 쇄 종결제는 모노페놀 및 모노카르복실산 둘다이다. 적합한 모노페놀의 예로는 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀, 큐밀페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀 뿐만 아니라 장쇄 알킬페놀, 예를 들어 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀 또는 알킬 치환체에 총 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예를 들어 3,5-디-tert-부틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀, 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 또는 4-(3,5-디메틸-헵틸)-페놀 등이 있다. 적합한 모노카르복실산은 벤조산, 알킬벤조산 및 할로젠벤조산이다.
- <156> 바람직한 쇄 종결제는 페놀, p-tert-부틸페놀, 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀 및 큐밀페놀이다.
- <157> 쇄 종결제의 양은 각 경우에 사용되는 전체 비스페놀에 대해 0.25 내지 10 mol%인 것이 바람직하다.
- <158> 본 발명에 적합한 폴리카르보네이트는 공지된 방법으로 분지시킬 수 있으며, 삼관능성 또는 삼관능성 초과 분지형성제를 혼입하여 분지시키는 것이 바람직하다. 적합한 분지형성제의 예로는 3개 또는 3개 초과 페놀기를 갖거나 또는 3개 또는 3개 초과 카르복실산기를 갖는 것들 등이 있다.
- <159> 적합한 분지형성제의 예로는 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵텐-2, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵탄, 1,3,5-트리-(4-히드록시페닐)-벤젠, 1,1,1-트리스-(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)-테레프탈산 에스테르, 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄, 테트라-(4-(4-히드록시페닐)-이소프로필)-페녹시)-메탄 및 1,4-비스-(4',4"-디히드록시트리페닐)-메틸벤젠 뿐만 아니라 2,4-디히드록시벤조산, 트리메스산, 시아누르산 클로라이드, 3,3-비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌, 트리메스산 트리클로라이드 및 a, a', a"-트리스-(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리이소프로필 벤젠 등이 있다.
- <160> 바람직한 분지형성제는 1,1,1-트리스-(4-히드록시페닐)-에탄 및 3,3-비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌이다.
- <161> 임의로 사용되는 분지형성제의 양은 사용되는 비스페놀의 mol에 대해 0.05 mol% 내지 2 mol%인 것이 바람직하다.
- <162> 예를 들어 폴리카르보네이트를 상 전이 공정으로 제조하는 경우, 분지형성제는 알칼리성 수성상 중의 비스페놀 및 쇄 종결제와 함께 제공되거나 또는 유기 용매 중에 용해된 상태로 탄산 유도체와 함께 첨가될 수 있다. 예

스테르교환 공정에서, 분지형성제는 디히드록시 방향족 화합물 또는 비스페놀과 함께 첨가되는 것이 바람직하다.

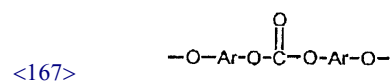
<163> 용융 에스테르교환 공정에 의한 폴리카르보네이트 제조에 사용되는 바람직한 촉매는 문헌에 공지된 알루미늄 염 및 포스포늄 염이다 (예컨대 US-A 3 442 864, JP-A 14742/72, US-A 5 399 659 및 DE-A 19 539 290 참조).

<164> 코폴리카르보네이트가 사용될 수도 있다. 특히, 본 발명에 따른 코폴리카르보네이트는 폴리디오르가노실록산-폴리카르보네이트 블록 공중합체이며, 이의 중량 평균 분자량 (Mw)은 바람직하게는 10,000 내지 200,000 g/mol, 특히 20,000 내지 80,000 g/mol (광-산란 측정법 또는 초원심분리에 의한 사전 보정 후에 겔 크로마토그래피로 측정함)이다. 폴리디오르가노실록산-폴리카르보네이트 블록 공중합체 중 방향족 카르보네이트 구조 요소의 함량은 바람직하게는 75 내지 97.5 중량%, 특히 바람직하게는 85 내지 97 중량%이다. 폴리디오르가노실록산-폴리카르보네이트 블록 공중합체 중 폴리디오르가노실록산 구조 요소의 함량은 바람직하게는 25 내지 75 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 3 중량%이다. 폴리디오르가노실록산-폴리카르보네이트 블록 공중합체는 예를 들어 평균 중합도가 바람직하게는 $P_n = 5$ 내지 100, 특히 바람직하게는 $P_n = 20$ 내지 80인 α, ω -비스히드록시아릴옥시 말단기-함유 폴리디오르가노실록산을 기재로 하여 제조될 수 있다.

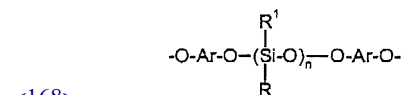
<165> 폴리디오르가노실록산-폴리카르보네이트 블록 공중합체는 폴리디오르가노실록산-폴리카르보네이트 블록 공중합체와 폴리실록산이 없는 통상적인 열가소성 폴리카르보네이트의 혼합물일 수도 있으며, 상기 혼합물 중 폴리디오르가노실록산 구조 요소의 총 함량은 2.5 내지 25 중량%인 것이 바람직하다.

<166> 이러한 폴리디오르가노실록산-폴리카르보네이트 블록 공중합체는 이들이 중합체쇄 중에 한편으로는 방향족 카르보네이트 구조 요소 (1)을 함유하고 다른 한편으로는 아릴옥시 말단기-함유 폴리디오르가노실록산 (2)를 함유하는 것을 특징으로 한다:

화학식 1



화학식 2



<169> 상기 식에서,

<170> Ar은 동일하거나 상이한 이관능성 방향족기이고,

<171> R 및 R^1 은 동일하거나 상이하고, 선형 알킬, 분지형 알킬, 알케닐, 할로젠화 선형 알킬, 할로젠화 분지형 알킬, 아릴, 또는 할로젠화 아릴, 바람직하게는 메틸을 의미하며,

<172> n은 평균 중합도를 의미하며, 바람직하게는 5 내지 100, 특히 바람직하게는 20 내지 80이다.

<173> 상기 화학식 (2)의 알킬은 C_1 - C_{20} -알킬인 것이 바람직하고, 상기 화학식 (2)의 알케닐은 C_2 - C_6 -알케닐인 것이 바람직하며, 상기 화학식 (2)의 아릴은 C_6 - C_{14} -아릴인 것이 바람직하다. 상기 화학식에서, 할로젠화는 부분적 또는 완전 염소화, 브롬화 또는 불화된 것을 의미한다.

<174> 알킬, 알케닐, 아릴, 할로젠화 알킬 및 할로젠화 아릴의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, tert-부틸, 비닐, 페닐, 나프틸, 클로로메틸, 퍼플루오로부틸, 퍼플루오로옥틸 및 클로로페닐 등이 있다.

<175> 이러한 폴리디오르가노실록산-폴리카르보네이트 블록 공중합체 및 이들의 제조 방법은 예를 들어 US-A 3 189 662, US-A 3 821 325 및 US-A 3 832 419에 개시되어 있다.

<176> 바람직한 폴리디오르가노실록산-폴리카르보네이트 블록 공중합체는 예를 들어 α, ω -비스히드록시아릴옥시 말단기-함유 폴리디오르가노실록산을 다른 비스페놀과 반응시키고, 임의로는 또한 분지형성제를 통상적인 양으로 사용하여 예를 들면 2-상 전이 공정에 의해 제조할 수 있다 (예컨대 문헌 [H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, p.31-76, Interscience Publishers, New York, London,

Sydney, 1964]에 기재되어 있는 바와 같음). 이러한 합성에 유도체(educt)로 사용되는 α, ω -비스히드록시아릴 옥시 말단기-함유 폴리디오르가노실록산 및 이의 제조 방법은 예를 들어 US-A 3 419 634에 개시되어 있다.

- <177> 폴리카르보네이트는 용융물에 혼합되거나 표면에 도포되는 통상적인 첨가제, 예를 들어 성형 이형제, 안정화제 및(또는) 유동화제를 함유할 수 있다. 사용되는 폴리카르보네이트는 본 발명에 따른 성형 조성물의 기타 성분들과 배합되기 전에 성형 이형제를 미리 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- <178> 본 발명에 있어서, 여러가지 열가소체들의 조합물, 예를 들어 바람직하게는 PC/폴리알킬렌 테레프탈레이트, PC/PBT, PC/PET, PC/ABS 역시 특별히 성분 B 및 성분 E로서 사용될 수 있다. PC:폴리알킬렌 테레프탈레이트의 중량비가 3:1 내지 1:3의 범위인 PC/폴리알킬렌 테레프탈레이트 혼합물, 예를 들어 PC/PBT 및 PC/PET가 특히 바람직하다.
- <179> **성분 F**
- <180> 성분 F는
- <181> F.1 1종 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 90 중량%, 및
- <182> F.2 유리 전이 온도가 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -20°C 미만인 1종 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 70 내지 10 중량%
- <183> 의 1종 이상의 그래프트 중합체를 포함한다.
- <184> 그래프트 기재 F.2는 일반적으로 평균 입도 (d_{50} 값)가 0.05 내지 10 μm , 바람직하게는 0.1 내지 5 μm , 특히 0.2 내지 1 μm 이다.
- <185> F.1 단량체는 하기 성분들의 혼합물인 것이 바람직하다:
- <186> F.1.1 비닐 방향족 화합물 및(또는) 코어-치환된 비닐 방향족 화합물 (예컨대 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및(또는) 메타크릴산($\text{C}_1\text{-C}_8$) 알킬 에스테르 (예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량%, 및
- <187> F.1.2 비닐시아나이드 (불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및(또는) (메트)아크릴산 ($\text{C}_1\text{-C}_8$) 알킬 에스테르 (예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드) (예컨대 말레산 무수물 및 N-페닐-말레산 이미드) 1 내지 50 중량%.
- <188> 바람직한 단량체 F.1.1은 1종 이상의 단량체 스티렌, α -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트로부터 선택되고, 바람직한 단량체 F.1.2는 1종 이상의 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트로부터 선택된다.
- <189> 특히 바람직한 단량체는 F.1.1 스티렌 및 F.1.2 아크릴로니트릴이다.
- <190> 그래프트 중합체 F에 적합한 그래프트 기재 F.2의 예로는 디엔 고무, EP(D)M 고무, 즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의로는 디엔을 기재로 하는 것, 아크릴레이트-, 폴리우레탄-, 규소-, 클로로프렌- 및 에틸렌/비닐아세테이트 고무 등이 있다.
- <191> 바람직한 그래프트 기재 F.2는 디엔 고무 (예를 들어 부타디엔, 이소프렌 등을 기재로 하는 디엔 고무) 또는 디엔 고무의 혼합물 또는 디엔 고무의 공중합체 또는 이들과 기타 공중합가능한 단량체 (예를 들어 F.1.1 및 F.1.2에 따른 단량체)의 혼합물이되, 이때 성분 F.2의 유리 전이 온도는 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -10°C 미만이다.
- <192> 순수한 폴리부타디엔 고무가 특히 바람직하다.
- <193> 특히 바람직한 중합체 F의 예로는 예를 들어 DE-A 2 035 390 (= US-A 3 644 574) 또는 DE-A 2 248 242 (= GB-A 1 409 275) 또는 문헌 [Ulmann, Enzyklopaedie der Technischen Chemie, Vol. 19 (1980), p.280 ff.]에 개시되어 있는 바와 같은 ABS 중합체 (에멀전, 괴상(mass)- 및 현탁 ABS) 등이 있다. 그래프트 기재 F.2의 겔 함량은 30 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상이다 (톨루엔 중에서 측정함).
- <194> 그래프트 공중합체 F는 라디칼 중합, 예를 들어 에멀전-, 현탁-, 용액- 또는 괴상 중합, 바람직하게는 에멀전-

또는 괴상 중합으로 제조된다.

- <195> 또한, 특히 적합한 그라프트 고무는 US-A 4 937 285에 따른 유기 히드로과산화물 및 아스코르브산의 개시제 시스템을 이용한 산화환원 개시로 제조된 ABS 중합체이다.
- <196> 그라프트 단량체가 그라프트 반응 동안에 그라프트 기재상에 반드시 완전히 그라프트되는 것은 아니라는 점이 공지되어 있으므로, 그라프트 기재의 존재 하에서 그라프트 단량체의 (공)중합에 의해서 수득되고 가공 동안에 생성되는 생성물 역시 본 발명에 따른 그라프트 중합체 B로 간주된다.
- <197> 중합체 F의 F.2에 따른 적합한 아크릴레이트 고무는, 기타 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체를 F.2에 대해 임의로 40 중량% 함유하는 아크릴산 알킬 에스테르의 중합체인 것이 바람직하다. 바람직한 중합가능한 아크릴산 에스테르로는 C₁-C₈ 알킬 에스테르, 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로젠 알킬 에스테르, 바람직하게는 할로젠화 C₁-C₈ 알킬 에스테르, 예를 들어 클로로에틸아크릴레이트 및 또한 이들 단량체의 혼합물 등이 있다.
- <198> 1개 초과와 중합가능한 이중 결합을 갖는 단량체는 가교를 위해 공중합시킬 수 있다. 바람직한 가교 단량체의 예로는, 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산 및 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 불포화 1가 알콜 또는 2 내지 4개의 OH기 및 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 폴리올의 에스테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 폴리불포화 헤테로시클릭 화합물, 예를 들어 트리비닐- 및 트리알릴 시아누레이트; 다관능성 비닐 화합물, 예를 들어 디- 및 트리비닐 벤젠; 및 또한 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트 등이 있다.
- <199> 바람직한 가교 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 3개 이상의 에틸렌계 불포화기를 갖는 헤테로시클릭 화합물이다.
- <200> 특히 바람직한 가교 단량체는 시클릭 단량체인 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아크릴로일 헥사히드로-s-트리아진, 트리알릴 벤젠이다. 가교된 단량체의 양은 그라프트 기재 F.2에 대해 바람직하게는 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.
- <201> 3개 이상의 에틸렌계 불포화기를 갖는 시클릭 가교 단량체의 경우에는 그의 양을 그라프트 기재 F.2의 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.
- <202> 아크릴산 에스테르에 더하여 그라프트 기재 F.2의 제조에 임의로 기능할 수도 있는 바람직한 "기타" 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체의 예로는 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐-C₁-C₆ 알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트, 부타디엔 등이 있다. 그라프트 기재 F.2로 바람직한 아크릴레이트 고무는 겔 함량이 60 중량% 이상인 에멀전 중합체이다.
- <203> DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 및 DE-A 3 631 539에 개시된 바와 같이, F.2에 따른 기타 적합한 그라프트 기재는 그라프트 활성 부위를 갖는 규소 고무이다.
- <204> 그라프트 기재 F.2의 겔 함량은 25°C에서 적합한 용매 중에 측정한다 [M. Hoffmann, H.Kroemer, R.Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977].
- <205> 평균 입도 d₅₀은, 그 값의 초과 및 미만의 직경을 갖는 입자가 각각 입자의 50 중량%가 되는 직경이다. 이것은 초원심분리 측정법으로 결정할 수 있다 [W. Scholtan, H.Lange, Kolloid, Z. und Z.Polymere 250 (1972), 782-1796].
- <206> **성분 G**
- <207> 성분 G는 첨가제이다. 통상적인 첨가제의 예로는 안정화제 (예컨대 UV 안정화제, 열안정화제, 감마선 안정화제), 대전방지제, 유동성 보조제, 성형 이형제, 방화 첨가제, 유화제, 핵형성제, 가소제, 성형 윤활제, 염료 및 안료 등이 있다. 이들 첨가제 및 기타 적합한 첨가제는 예를 들어 문헌 [Gaechter, Mueller, Kunststoff-Additive, 3rd Edition, Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1989]에 기재되어 있다. 상기 첨가제는 단독으로 사용되거나 혼합물로서 사용될 수도 있고, 또는 마스터(master) 배치물의 형태로 사용될 수도 있다.
- <208> 안정화제로서는, 예를 들어 입체 장애된 페놀, 히드로퀴논, 디페닐아민과 같은 방향족 2차 아민, 치환된 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 벤조페논 뿐만 아니라 이들 군의 다양하게 치환된 예 및 이들의 혼합물이

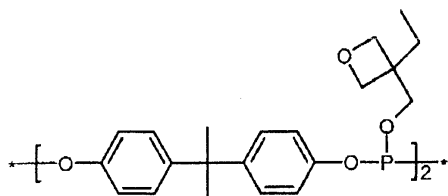
사용될 수 있다.

- <209> 안료로서는, 예를 들어 이산화티탄, 울트라마린 블루(ultramarine blue), 산화철, 카본 블랙, 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 페틸렌, 니그로신 및 안트라퀴논이 사용될 수 있다.
- <210> 핵형성제로서는, 예를 들어 나트륨 페닐포스피네이트, 산화알루미늄, 이산화규소 및 또한 바람직하게는 활석이 사용될 수 있다.
- <211> 성형 윤활제 및 성형 이형제로서는, 에스테르 왁스, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 (PETS), 장쇄 지방산 (예컨대 스테아르산 또는 베헨산), 이들의 염 (예컨대 Ca- 또는 Zn-스테아레이트) 및 또한 아마이드 유도체 (예컨대 에틸렌-비스-스테아릴아미드) 또는 몬탄 왁스 (쇄 길이가 28 내지 32개의 탄소 원자인 직쇄 포화 카르복실산의 혼합물) 뿐만 아니라 저분자량의 폴리에틸렌- 또는 폴리프로필렌 왁스가 사용될 수 있다.
- <212> 가소제로서는, 예를 들어 프탈산 디옥틸 에스테르, 프탈산 디벤질 에스테르, 프탈산 부틸벤질 에스테르, 탄화수소 오일, N-(n-부틸)벤젠 술폰아미드가 사용될 수 있다.
- <213> 본 발명에 따른 조성물의 제조는 그 자체가 공지된 방법에 따라 성분들을 혼합함으로써 제조된다. 상기 성분들은 적절한 중량비로 혼합한다. 상기 성분들은, 바람직하게는 실온 (바람직하게는 0 내지 40℃) 및(또는) 220 내지 330℃의 온도에서 성분들을 함께 블렌딩, 혼합, 혼련, 압출 또는 롤링(rolling)함으로써 혼합한다. 성분들 중 일부를 예비 혼합하는 것이 유리할 수 있다. 또한, 성형된 부품 또는 반-마감처리된 생성물을 예비 혼합된 성분들 및(또는) 실온 (바람직하게는 0 내지 40℃)에서 제조된 개개의 성분들의 물리적 혼합물 (건식 블렌딩)로부터 바로 제조하는 것이 유리할 수도 있다.
- <214> 추가로, 본 발명은 상기 조성물의 제조 방법 및 이들의 용도를 제공하며, 성형된 부품의 제조 방법 및 성형된 부품 그 자체를 제공한다.
- <215> 본 발명에 따른 중합체성 포스파이트는 저분자량의 포스파이트의 경우에 비해 열가소체, 바람직하게는 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 및(또는) 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 함유하는 성형 조성물의 열가소체에 매우 양호한 안정성 특성, 특히 열 및 가수분해에 대한 안정화와 관련한 특성을 특징으로 한다. 추가로, 본 발명에 따른 중합체성 포스파이트를 함유하는 조성물에서의 접촉 부식 거동은 저분자량의 포스파이트를 함유하는 조성물보다 현저하게 더 양호하다.

실시예

<216> 성분 A1: 중합체성 폴리포스파이트

- <217> 트리페닐 포스파이트 456 g, 3-에틸-3-히드록시메틸 옥세탄 375 g, 비스페놀 A 225 g 및 나트륨 페놀레이트 2.5 g을 질소 대기하에 40℃에서 공급하였다. 이어서, 100 mbar에서 진공을 인가하였다. 상기 혼합물을 1시간 이내에 115℃로 가열하고 30분 동안 교반하였다. 이어서, 30분 동안 10 mbar에서 환류시키고, 1 mbar에서 최대 기저물질 온도 170℃로 증류시켰다. 75% 포스파이트 1.5 g을 첨가한 후, 이것을 190℃로 가열하였다. 냉각시킨 후의 기저물질은 무색 조성물이었고 실온에서 고도의 점성이 있었으며, 이것을 성분 A1로 사용하였다. 상기 생성물은 GPC에서 중량 평균 $M_w = 1150 \text{ g/mol}$ 이었으며 수 평균 $M_n = 656 \text{ g/mol}$ 이었다. 화학식 (Ia) 내지 (Ic)에 따라 비스페놀 A 단량체 2개 및 포스파이트 단량체 2개의 4개 단량체 단위를 함유하는 구조식



의 구조요소의 몰 질량은 744 g/mol인 것으로 계산되었다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에서의 용출 용적물의 생성물 신호를 통합했을 때, 분자량 800 g/mol 이상인 것의 질량 함량이 52%인 것으로 측정되었으며, 따라서 반응 생성물의 50 중량% 이상이 4개 이상의 단량체로 구성되었다.

- <218> 60℃에서 가열한 후에는 성분 A1을 성분 B의 PBT 분말과 혼합하고, 이 형태로 사용하여 배합하였다. 표 1은 조성물 전체에 대한 포스파이트의 실제 함량을 나타낸다.
- <219> **안정화제 S1:** 저분자량의 포스파이트인 포스파이트-(1-메트에틸리덴)디-4,1-페닐렌-테트라키스(3-에틸-(3-옥세타닐)메틸)-에스테르 CA:53184-75-1)를 참조물질로서 사용하였다. 포스파이트는 성분 B인 고유 점도 $IV = 0.95$

cm³/g의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT) (독일 레버쿠젠에 소재하는 바이엘 아게(Bayer AG) 제품) 중의 마스 터 배치물 (10%)로서 사용하였다. 표 1은 조성물 전체에 대한 포스파이트의 실제 함량 (DE-A 22 55 639의 실 시에 1과 같음)을 제공한다.

- <220> **안정화제 S2:** 비-옥세탄-관능화된 포스파이트 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)(1,1-비페닐)4,4'-디일비포스포 나이트) (독일 프랑크푸르트에 소재하는 시바 가이키 게엠베하(Ciba Geigy GmbH)가 상표명 IRGAFOS PEPQ-FF로 시판하는 것일 수 있음)를 참조물질로 사용하였다.
- <221> **성분 B:** 고유 점도 약 0.93 cm³/g (25℃에서 페놀:1,2-디클로로벤젠 = 1:1 중에서 측정함)의 선형 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (Pocan B 1300, 독일 레버쿠젠에 소재하는 바이엘 아게가 시판하는 제품).
- <222> **성분 C:** 실란-함유 화합물로 사이징된 직경 10 μm의 유리 섬유 (CS 7967, 벨기에 안트워프에 소재하는 바이엘 안트워펜 엔.브이.(Bayer Antwerpen N.V.)가 시판하는 제품).
- <223> 통상적인 핵형성제 및 성형 이형제를 첨가제로서 사용하였다.
- <224> 표 1 및 표 2의 실시예는 ZSK32형 2축 압출기 (위너 운트 플라이더러(Werner und Pfleiderer) 제품) 중에서 전 체 온도 260℃ 내지 290℃에서 배합하였다.
- <225> 시험편을 안부르크(Arburg) 320-210-500 주입 성형기에서 조성물 온도 약 260℃ 및 성형 온도 약 80℃에서 주입 성형하여 솔더 바(shoulder bar) (3 mm 두께, ISO 527에 따름) 및 바 (80 ×10 ×4 mm, ISO 178에 따름)를 얻 었다.
- <226> MVR 측정을 제외하고는, 표 1의 모든 시험을 상기 솔더 바에서 수행하였다.
- <227> 표 2의 열풍 노화 (파단 신장률) 시험을 상기 솔더 바에서 수행하였다: 가수분해 내성에 대한 모든 시험 (굴곡 강도에서의 경계 섬유 스트레인(boundary fibre strain), COOH)은 상기한 80 ×10 ×4 mm 바에서 수행하였다.
- <228> COOH 말단기를 측정하는 경우, 표본 물질을 또한 크레졸/클로로포름 중에 용해한 후에 광도 측정하였다.
- <229> 파단 신장률: 상기 언급한 솔더 바에서 DIN/EN/ISO 527-2/1A에 따라 인장 시험으로 측정함.
- <230> 굴곡 강도에서의 경계 섬유 스트레인: DIN/ISO 178에 따라 측정함.
- <231> MVR: 260℃ 및 2.16 kg에서 DIN/ISO 1133에 따른 유동성.
- <232> GPC: 용출액 - 테트라히드로푸란, 굴절률 (RI) 검출기, DIN 55672-1에 따른 방법, 폴리스티렌 표준물에 대해 보 정함.
- <233> 가수분해 시험은 시험편을 바리오클라브(Varioklav) 증기 멸균기 (300/400/500 EP-Z형)의 100℃ 포화 증기 대기 중에 저장하여 수행하였다.
- <234> 시험편의 열적 노화는 110℃의 공기 순환식 건조 오븐에서 수행하였다.
- <235> 접촉 부식성: 접촉 부식성을 측정하기 위해, 4 cm 길이의 청동 스트립 (독일 본에 소재하는 뮐러(Moeller)가 시 판하는 CuSn6 알로이(alloy))을 140℃의 공기 순환식 건조 캐비닛 중 에를렌마이어(Erlenmeyer) 플라스크에서 절반은 과립 형태로, 절반은 그대로(in air) 저장하였다. 청동 스트립의 변색/부식을 등급화하였다: ++ = 매우 양호 = 변색/부식 없음; + = 양호 = 변색/부식 거의 없음; 0 = 보통 = 약간의 변색/부식이 일어남; - = 불량 = 유의한 변색/ 부식이 일어남.
- <236> 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 성형 조성물 (실시예 1)은 336시간 및 672시간의 열풍 노화 후 및 증기 중 72시간, 168시간 및 240시간의 저장 후에 참조예 1 및 2보다 인장 시험에서의 파단 신장률 값이 더 높고(높거나) COOH 말단기 함량이 더 낮다. 증기 중에서의 저장 후에 COOH 말단기 함량이 더 낮고 파단 신 장률 값이 더 높다는 것은, 중합체 파괴에 의한 중합체 손상이 줄어들고 내열성 및 가수분해 내성이 개선되어 성분 A의 안정화 특성이 개선되었음을 지시하는 것이다. 또한, 참조예 1 및 2에서의 저분자량 안정화제와 비교 할 때, 중합체성 포스파이트를 함유하는 실시예 1이 가장 우수한 접촉 부식 특성을 나타낸다.
- <237> 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 유리 섬유 강화된 성형 조성물 (실시예 2)은 336시간 및 672 시간의 열풍 노화 후 인장 시험에서의 파단 신장률 값이 더 높다. 굴곡 시험에서 유리 섬유 강화된 열가소체의 굴곡 강도에서의 경계 섬유 스트레인은 가수분해 내성에 특히 의미있는 것으로서, 증기 중에서 72시간, 168시간

및 240시간 저장한 후의 상기 스트레인은 저분자량의 안정화제를 함유하는 참조예 (참조예 3)보다 본 발명에 따른 성형 조성물 (실시예 2)에서 일관되게 더 높다. 증기 중에서 72시간, 168시간 및 240시간 저장 후 실시예 2의 COOH 말단기 함량은 참조예 3의 경우보다 더 낮다. 이러한 결과는 중합체 파괴에 의한 중합체 손상이 줄어들었음을 입증하는 것이며, 성분 A의 내열성 및 가수분해 내성이 개선되어 그의 안정화 특성이 개선되었음을 나타내는 것이다. 또한, 중합체성 포스파이트를 함유하는 실시예 2는 참조예 3의 저분자량의 안정화제에 비해 가장 우수한 접촉 부식 특성을 나타내었다.

표 1

		참조예 1	참조예 2	실시예 1
성분 A	[%]	--	--	0.10
성분 B	[%]	99.5	99.5	99.5
안정화제 S1	[%]	0.1	--	--
안정화제 S2	[%]	--	0.10	--
첨가제	[%]	0.40	0.40	0.40
260℃/2.16 kg에서의 MVR	[cm ³ /10 분]	60.5	63.8	62.9
가수분해 또는 열풍 노화 전, 주입 직후의 파단 신장률	[%]	18.7	22.9	21.2
110℃, 336시간의 열풍 노화 후의 파단 신장률	[%]	12.8	19.1	22.2
110℃, 672시간의 열풍 노화 후의 파단 신장률	[%]	8.9	10.0	10.2
가수분해 또는 열풍 노화 전, 주입 직후의 COOH 말단기	[mmol/kg]	21	24	20
110℃, 336시간의 열풍 노화 후의 COOH 말단기	[mmol/kg]	23	24	22
72시간 가수분해 후의 파단 신장률	[%]	11.2	11.2	13.8
168시간 가수분해 후의 파단 신장률	[%]	4.3	3.2	4.8
240시간 가수분해 후의 파단 신장률	[%]	0.6	0.6	1.3
72시간 가수분해 후의 COOH 말단기	[mmol/kg]	31	33	31
168시간 가수분해 후의 COOH 말단기	[mmol/kg]	47	51	47
240시간 가수분해 후의 COOH 말단기	[mmol/kg]	64	68	62
240시간 후 청동 스트립의 부식성		+	O	++

표 2

		참조예 3	참조예 2
성분 A	[%]	--	0.10
성분 B	[%]	78.6	78.6
성분 C	[%]	20.0	20.0
안정화제 S1	[%]	0.10	--
안정화제 S2	[%]	--	--
첨가제	[%]	0.40	0.40
260℃/2.16 kg에서의 MVR	[cm ³ /10 분]	23.5	23.6
열풍 노화 전, 주입 직후의 파단 신장률	[%]	3.4	3.5
110℃, 336시간의 열풍 노화 후의 파단 신장률	[%]	3.3	3.5
110℃, 672시간의 열풍 노화 후의 파단 신장률	[%]	3.2	3.5
가수분해 전, 주입 직후에 굴곡 강도에서의 경계 섬유 스트레인	[%]	4.2	4.5
72시간 가수분해 후에 굴곡 강도에서의 경계 섬유 스트레인	[%]	3.1	3.2
168시간 가수분해 후에 굴곡 강도에서의 경계 섬유 스트레인	[%]	2.5	2.5
240시간 가수분해 후에 굴곡 강도에서의 경계 섬유 스트레인	[%]	1.9	2.0
가수분해 또는 열풍 노화 전, 주입 직후의 COOH 말단기	[mmol/kg]	18	16
72시간 가수분해 후의 COOH 말단기	[mmol/kg]	27	22
168시간 가수분해 후의 COOH 말단기	[mmol/kg]	38	36
240시간 가수분해 후의 COOH 말단기	[mmol/kg]	51	48
240시간 후 청동 스트립의 부식성		+	++

<239>