

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년09월19일
C08L 69/00 (2006.01) (11) 등록번호 10-0624634
(24) 등록일자 2006년09월08일

(21) 출원번호 10-2002-7002866 (65) 공개번호 10-2002-0027619
(22) 출원일자 2002년03월02일 (43) 공개일자 2002년04월13일
번역문 제출일자 2002년03월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2000/008162 (87) 국제공개번호 WO 2001/18119
국제출원일자 2000년08월22일 국제공개일자 2001년03월15일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

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

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

(30) 우선권주장 19941823.3 1999년09월02일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 약티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 조벨,미카엘
독일데-40547뒤셀도르프리니세르스트라췌10

엑켈,토마스
독일데-41540도르마겐파우엔스트라췌51

데르,토르스텐
독일데-41542도르마겐요한-헨델-스트라췌15

비트만,디터
독일데-51375레버쿠첸에른스트-루드비히-키르쉬너-스트라쎄41

(74) 대리인 주성민
 김영

심사관 : 김수미

(54) 난연성 폴리카보네이트 블렌드

요약

본 발명은 포스페이트 아민을 포함하며, 폴리카보네이트 및 그라프트 기재로 실리콘, EP(D)M 및 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 그라프트 중합체 기재성형 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 성형 물질은 우수한 난연성 및 내응력균열 또는 유동성 또는 가공성과 같은 매우 우수한 기계적 성질을 갖는다.

색인어

성형 조성물, 난연성, 내응력균열.

명세서

기술분야

본 발명은 포스페이트 아민을 포함한, 폴리카보네이트 및 그라프트 기재로 실리콘, EP(D)M 및 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 그라프트 중합체 기재의 블렌드를 제공한다. 상기 블렌드는 우수한 난연성 및 매우 높은 내응력균열성(stress cracking resistance)과 같은 매우 우수한 기계적 성질을 갖는다.

배경기술

US-P 4 073 767 및 US-P 5 844 028은 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리에스테르 및 폴리아미드에 적합한 난연제로서 포스포리난(phosphorinane) 고리를 포함하는 시클릭 인 화합물을 기재하고 있다. US-P 4 397 750에서는, 특정 시클릭 포스포네이트 에스테르가 폴리프로필렌 및 기타 폴리올레핀에 효과적인 난연제로 기재되어 있다. US-P 5 276 066 및 US-P 5 844 028은 폴리우레탄, 폴리에스테르, 스티렌 중합체, PVC, PVAc 또는 폴리카보네이트에 적합한 난연제인 특정(1,3,2-디옥사포스포리난메탄) 아민을 기재하고 있다.

US-P 3 505 431, FR-P 1 371 139, US-P 3 711 577, US-P 4 054 544는 비시클릭 트리포스포네이트 아민(이 중 일부는 할로젠화 된 것임)을 기재하고 있다.

EP-A 0 640 655는 방향족 폴리카보네이트, 스티렌 함유 공중합체 및 그라프트 중합체로부터 제조되고, 단량체 및(또는) 올리고머 형태의 인 화합물을 이용하여 난연성으로 만들 수 있는 성형 조성물을 기재하고 있다.

EP-A 0 363 608은 방향족 폴리카보네이트, 스티렌 함유 공중합체 또는 그라프트 공중합체 및 난연 첨가제인 올리고머 형태의 포스포네이트로부터 제조된 난연성 중합체 혼합물을 기재하고 있다. 예를 들어 하우징의 내부 섹션에서와 같은 많은 분야에서, 이러한 혼합물은 내열성이 부적합한 경우가 종종 있다.

US-P 5 061 745는 방향족 폴리카보네이트, ABS 그라프트 중합체 및(또는) 스티렌 함유 공중합체 및 난연 첨가제인 모노 포스페이트로부터 제조된 중합체 혼합물을 기재하고 있다. 벽이 얇은 하우징 부품의 제조에 있어서, 이 혼합물의 내응력균열성 수준이 부적합한 경우가 종종 있다.

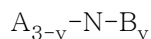
발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명의 목적은 내열성 및 내충격성, 내응력균열성(stress cracking resistance), 가공성 및 유동 용이성과 같은 기계적 특성이 우수한 폴리카르보네이트 블렌드를 제조하는 것이다. 이 특성 범위는 특히 데이터 프로세싱 섹터에서의 응용, 예를 들면, 모니터, 프린터 및 복사기 등에서의 응용에서 요구된다.

폴리카르보네이트 및 실리콘, EP(D)M 및 아크릴레이트 고무로 이루어진 군에서 선택된 그래프트 중합체 기재의, 포스페이트 아민을 함유한 블렌드가 요구되는 성질을 가진다는 것이 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은, 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르카보네이트, 그래프트 기재로서 실리콘, EP(D)M 및 아크릴레이트 고무로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 고무 탄성 그래프트 중합체 및 하기 화학식 (I)의 포스페이트 아민 0.1 내지 30 중량부(전체 혼합물에 대해)을 함유하는 블렌드를 제공한다.

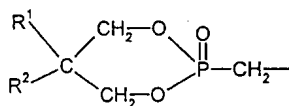
화학식 I



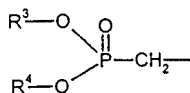
[상기 식에서,

A는 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 기

화학식 IIa



화학식 IIb



(여기서,

R^1 및 R^2 는, 독립적으로, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{10} 알킬기 또는 비치환 또는 치환된 C_6-C_{10} 아릴기를 나타내고,

R^3 및 R^4 는, 독립적으로, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{10} 알킬기 또는 비치환 또는 치환된 C_6-C_{10} 아릴기를 나타내거나,

R^3 및 R^4 는 함께 독립적으로 비치환 또는 치환된 C_3-C_{10} 알킬렌기를 나타냄)

를 나타내고,

y는 0, 1 또는 2의 수이며,

B는 독립적으로, 수소, 임의로 할로겐화된 C_2-C_8 알킬기 또는 비치환되거나 치환된 C_6-C_{10} 아릴기를 나타낸다]

본 발명은 바람직하게는

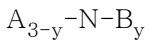
A) 방향족 폴리카보네이트 및(또는) 폴리에스테르카보네이트 40 내지 99 중량부, 바람직하게는, 60 내지 98.5 중량부;

B) 그래프트 기재로서 실리콘, EP(D)M 및 아크릴레이트 고무로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 고무 탄성 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부, 특히 2 내지 25 중량부;

C) 비닐 (공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 열가소성 중합체 0 내지 45 중량부, 바람직하게는 0 내지 30 중량부, 특히 2 내지 25 중량부;

D) 하기 화학식 I의 포스포네이트 아민 0.1 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 25 중량부, 특히 2 내지 20 중량부:

<화학식 I>



(식에서,

A, B 및 y는 상기와 같다), 및

E) 플루오르화된 폴리올레핀 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부, 특히 0.1 내지 1 중량부, 그 중에서도 0.1 내지 0.5 중량부

(모든 성분의 중량부 합은 100임)

를 함유하는 열가소성 성형 조성물을 제공한다.

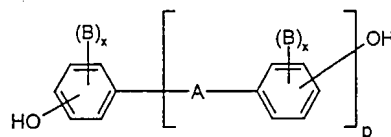
성분 A

본 발명에 따라 사용하기에 적합한 성분 A에 따른 방향족 폴리카보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르카보네이트는 문헌에 공지되어 있거나 문헌에 공지된 방법에 의하여 제조할 수 있다 (방향족 폴리카보네이트를 제조하기 위해서는, 예를 들면, 쉬넬(Schnell)의 문헌["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 396을 참조하고, 방향족 폴리에스테르카보네이트를 제조하기 위해서는, 예를 들면, DE-OS 3 077 934를 참조).

폴리카보네이트는, 예를 들면, 상 계면법(phase interface method)에 의하여, 임의로 사슬 중단제(예: 모노페놀)를 이용하여, 임의로 3관능성 이상의 분지제(branching agent)(예: 트리페놀 또는 테트라페놀)를 이용하여, 디페놀을 카르본산 할라이드, 바람직하게는 포스젠, 및(또는) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드와 반응시킴으로써 제조한다.

방향족 폴리카보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르카보네이트를 제조하기 위한 디페놀은 하기 화학식 II의 디페놀이 바람직하다.

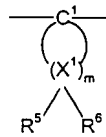
화학식 III



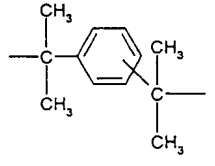
상기 식에서,

A는 단일 결합, C₁-C₅ 알킬렌, C₂-C₅ 알킬리덴, C₅-C₆ 시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂, 또는 C₆-C₁₂ 아릴렌 기(이들 기에는 헤테로 원자를 임의로 함유하는 추가의 방향족 고리가 축합될 수 있음), 또는 하기 화학식 IV 또는 V의 기를 나타내고:

화학식 IV



화학식 V



B는 각각 C₁-C₁₂ 알킬기(바람직하게는, 메틸), 또는 할로젠(바람직하게는, 염소 및(또는) 브롬)을 나타내고;

x는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고;

p는 1 또는 0이고;

R⁷ 및 R⁸은 각 X¹에 대해 독립적으로 선택될 수 있고, 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆ 알킬기, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고;

X¹은 탄소를 나타내고;

m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수이되, 단, R⁷ 및 R⁸은 동시에 1 이상의 X¹ 원자 상의 알킬기이다.

바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)-C₁-C₅-알칸, 비스-(히드록시페닐)-C₅-C₆-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐)-에테르, 비스-(히드록시페닐)-술폰사이드, 비스-(히드록시페닐)-케톤, 비스-(히드록시페닐)-술폰 및 α,α-비스-(히드록시페닐)-다이소프로필벤젠 및 이들의 고리 브롬화된(되거나) 고리 염화된 유도체들이다.

특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 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'-디히드록시디페닐 술폰사이드, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰 및 이들의 2- 및 4- 브롬화 또는 염화된 유도체들, 예를 들면 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)-프로판이다.

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

디페놀은 개별적으로 또는 그의 임의의 혼합물로 사용할 수 있다.

디페놀은 문헌에 공지된 것이거나 문헌에 공지된 방법에 의하여 얻을 수 있다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트를 제조하는 데 적합한 사슬 중단제는, 예를 들면, 페놀, p-클로로페놀, p-t-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀 뿐만 아니라, 장쇄 알킬페놀, 예를 들면 DE-OS 2 842 005에 따른 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀, 또는 알킬 치환체 중의 탄소 원자수가 총 8 내지 20 개인 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예를 들면 3,5-디-t-부틸페놀, p-이소-옥틸페놀, p-t-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀이 다. 일반적으로 사슬 중단제의 사용량은 사용하는 각 디페놀의 몰 함계에 대하여 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트의 평균 중량 평균 분자량(M_w ; 예를 들면, 초원심분리법 또는 광산란법에 의해 측정함)은 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 20,000 내지 80,000이다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트는 공지된 방법으로 분지시킬 수 있다. 바람직하게는, 3 관능성 이상의 화합물, 예를 들면 3 이상의 페놀기를 갖는 화합물을, 사용하는 디페놀의 함계에 대하여, 0.05 내지 2.0 몰% 혼입한다.

폴리카보네이트의 단일 중합체 및 공중합체 모두 적합하다. 본 발명의 성분 A에 따른 코폴리카보네이트를 제조하기 위해, 히드록시-아릴옥시 말단기를 갖는 폴리디오르가노실록산을 (사용하는 디페놀의 총량에 대하여) 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량% 사용할 수도 있다. 이들은 공지된 것이거나(예를 들면 미국 특허 제3,419,634호 참조), 문헌에 공지된 방법에 의하여 제조할 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 함유하는 코폴리카보네이트의 제조는 예를 들어 DE-OS 3 334 782에 기재되어 있다.

비스페놀-A 호모폴리카보네이트 외에 바람직한 폴리카보네이트는, 바람직하거나 특히 바람직한 것으로 언급된 디페놀(특히, 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판) 이외의 디페놀의 함량이 디페놀의 몰 함계에 대하여 15 몰% 이하인 비스페놀-A의 코폴리카보네이트이다.

방향족 폴리에스테르카보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 디할라이드는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 이산 이염화물이 바람직하다.

이소프탈산 및 테레프탈산의 이산 이염화물들이 1:20 내지 20:1로 혼합된 혼합물이 특히 바람직하다.

폴리에스테르카보네이트의 제조시, 카르본산 할라이드, 바람직하게는 포스젠은 이관능성 산 유도체로도 사용된다.

방향족 폴리에스테르카보네이트의 제조시 사용하기에 적합한 사슬 중단제는, 상기한 모노페놀 외에, 그의 클로로카보네이트, 및 방향족 모노카르복실산의 산 염화물(C_1 - C_{22} 알킬기, 또는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환될 수 있음), 및 지방족 C_2 - C_{22} 모노카르복실산 염화물이 있다.

각 사슬 중단제의 양은, 페놀계 사슬 중단제의 경우 디페놀의 몰에 대하여, 모노카르복실산 염화물 사슬 중단제의 경우 디카르복실산 이염화물에 대하여, 0.1 내지 10 몰%이다.

또한, 방향족 폴리에스테르카보네이트는 공중합된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수도 있다.

방향족 폴리에스테르카보네이트는 공지된 대로 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다(이 점에 관해선 역시 DE-OS 2 940 024 및 DE-OS 3 007 934 참조).

분지제는, 예를 들면, 3 관능성 이상의 산 염화물(예를 들어, 트리메스산 삼염화물, 시아누르산 삼염화물, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 사염화물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 사염화물 또는 피로멜리트산 사염화물)을 (사용하는 디카르복실산 이염화물에 대하여) 0.01 내지 1.0 몰%, 또는 삼관능성 이상의 페놀(예를 들어, 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵트-2-엔, 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-히드록시페닐이소프로필)-페놀, 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄, 2,6-비스-(2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐이소프로필]-페녹시)-메탄, 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리페닐-메틸]-벤젠)을 (사용하는 디페놀에 대하여) 0.01 내지 1.0 몰% 사용할 수 있다. 페놀계 분지제는 디페놀과 함께 초기에 투입할 수 있고, 산 염화물 분지제는 산 이염화물과 함께 투입할 수 있다.

열가소성, 방향족 폴리에스테르카보네이트에서, 카보네이트 구조 단위의 비율은 임의의 값이다. 카보네이트기의 비율은 에스테르기와 카보네이트기의 합에 대하여 바람직하게는 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하, 그 중에서도 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르카보네이트의 에스테르 부분과 카보네이트 부분 모두 블록 형태로 존재하거나 중축합물 내에 통계적으로 분포할 수 있다.

방향족 폴리카보네이트 및 폴리에스테르 카보네이트의 상대 용액 점도(n_{rel})는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.22 내지 1.3(25°C에서, 염화메틸렌 용액 100 ml 중 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르카보네이트 0.5 g의 용액을 이용하여 측정)이다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트 및 폴리에스테르카보네이트는 따로 사용하거나 각각의 임의의 혼합물로 사용할 수 있다.

성분 B

성분 B는 실리콘, 아크릴레이트 및 EP(D)M 고무로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 고무 탄성 그래프트 중합체를 그래프트 기재로 함유한다.

성분 B는,

B.1 1 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 20 내지 80 중량%, 특히 30 내지 80 중량% 가

B.2 유리 전이 온도가 <10°C, 바람직하게는 <0°C, 특히 <-20°C인 실리콘, 아크릴레이트 및 EP(D)M 고무로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 80 내지 20 중량%, 특히 70 내지 20 중량% 상에 그래프트된 1 이상의 그래프트 중합체를 함유한다.

그래프트 기재 B.2는 일반적으로 평균 입도(d_{50} 값)가 0.05 내지 5 μm , 바람직하게는 0.10 내지 0.6 μm , 특히 0.20 내지 0.40 μm 이다.

단량체 B.1은 바람직하게는,

B.1.1 비닐 방향족 화합물 및(또는) 고리 치환된 비닐 방향족 화합물(예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및(또는) (C_1 - C_8) 알킬 메타크릴레이트(예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량부와

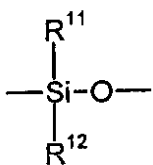
B.1.2 비닐 시아나이드(불포화 니트릴, 예를 들어, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및(또는) (C_1 - C_8) 알킬 (메트)아크릴레이트(예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체, 예를 들면 무수물 및 이미드(예를 들어, 말레산 무수물 및 N-페닐-말레산 이미드) 1 내지 50 중량부

의 혼합물이다.

바람직한 단량체 B.1.1은 단량체 스티렌, α -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 1 이상으로부터 선택되고, 바람직한 단량체 B.1.2는 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 중 1 이상으로부터 선택된다.

특히 바람직한 단량체는 B.1.1 스티렌 및 B.1.2 아크릴로니트릴이다.

본 발명에 따른 적합한 실리콘 고무 B.2는 주로 하기 화학식의 구조 단위로 구성된다.



(식에서,

R^{11} 및 R^{12} 는 동일 또는 상이하고, C_1 - C_6 알킬 또는 시클로알킬 또는 C_6 - C_{12} 아릴기를 나타낸다.

바람직한 실리콘 고무 B.2는 평균 입도 d_{50} 이 0.09 내지 $1\mu\text{m}$, 바람직하게는 0.09 내지 $0.4\mu\text{m}$ 이고, 겔 함량이 70 중량% 이상, 바람직하게는 73 내지 98 중량%인 입자로,

- 1) 디할로-오르가노실란
- 2) 1)에 대해 0 내지 10 몰%의 트리할로실란 및
- 3) 1)에 대해 0 내지 3 몰%의 테트라할로실란 및
- 4) 1)에 대해 0 내지 0.5 몰%의 할로트리오르가노실란

으로부터 획득할 수 있다.

여기서, 화합물 1), 2) 및 4)에서 유기기는

- a) C_1-C_6 알킬 또는 시클로알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고,
- b) C_6-C_{12} 아릴, 바람직하게는 페닐이고,
- γ) C_1-C_6 알케닐, 바람직하게는 비닐 또는 알릴이고,
- δ) 말캅토- C_1-C_6 알킬, 바람직하게는 말캅토프로필임

단, (γ+ δ)의 합은 화합물 1), 2) 및 4)의 모든 유기기에 대해 2 내지 10 몰%이고, γ: δ의 비는 3:1 내지 1:3, 바람직하게는 2:1 내지 1:2이다.

바람직한 실리콘 고무 B.2는 유기기로 80 몰% 이상의 메틸기를 함유한다. 말단기는 일반적으로 디오르카닐-히드록실-실록시 단위, 바람직하게는 디메틸히드록시실록시 단위이다.

실리콘 고무 B.2를 제조하기에 바람직한 실란 1)내지 4)는 염소를 할로젠 치환기로 함유한다.

"획득할 수 있는"이란 실리콘 고무 B.2가 할로젠화된 화합물 1) 내지 4)로부터 단독으로 제조될 필요가 없다는 것을 의미한다. 이는 상이한 가수분해성기, 예를 들어, C_1-C_6 알콕시기를 갖는 실란 또는 시클릭 실록산 올리고머로부터 제조된 동일한 구조의 실리콘 고무 B.2를 또한 포함한다는 것을 의미한다.

특히 바람직한 실리콘 그래프트 고무는 성분 B.2이다. 이들은 예를 들어, 3상 방법에 의해 제조될 수 있다.

첫번째 단계에서, 디메틸디클로로실란, 비닐메틸디클로로실란 또는 디클로로실란과 같은 단량체와 다른 치환기가 반응하여 증류로 용이하게 정제될 수 있는 시클릭 올리고머 (옥타메틸시클로테트라실록산 또는 테트라비닐테트라메틸시클로테트라실록산)을 생성한다(Chemie in unserer Zeit 4 (1987), 121-127 참조).

두번째 단계에서, 말캅토프로필메틸디메톡시실란 첨가에 의한 고리 열림 양이온성 중합화에 의해 이들 시클릭 올리고머로부터 가교 결합된 실리콘 고무를 얻는다.

세번째 단계에서, 그래프트 반응성 비닐 및 말캅토기를 갖는, 획득한 실리콘 고무를 비닐 단량체 (또는 혼합물)와 라디칼 그래프트 중합화시킨다.

옥타메틸시클로테트라실록산 및 테트라메틸테트라비닐시클로테트라실록산과 같은 시클릭 실록산 올리고머의 혼합물은 바람직하게는 두번째 단계에서 에멀전 중 고리 열림 양이온성 방법으로 중합화된다. 실리콘 고무는 입자 에멀전으로 제조된다.

특히 GB-PS 1 024 014에 따라 촉매 및 에멀전화제 모두로 작용하는 알킬벤젠술포산을 사용하여 방법을 수행한다. 중합화 후, 산을 중성화시킨다. 알킬벤젠술포산 대신, n-알킬술포산이 또한 사용될 수 있다. 또한, 술포산 외에 추가적인 보조 에멀전화제를 사용하는 것이 가능하다.

보조 에멀전화제는 비이온성 또는 음이온성이다. 적합한 음이온성 보조 에멀전화제는 특히 n-알킬술포산 또는 알킬벤젠술포산의 염이다. 비이온성 에멀전화제는 지방 알콜 및 지방산의 폴리옥시에틸렌 유도체이다. 예를 들어, POE (3)-라우릴 알콜, POE (20)-올레일 알콜, POE (7)-노닐 알콜 또는 POE (10)-스테아레이트이다. (POE(수)... 알콜로 표기된 형태는 언급된 숫자에 해당하는 산화에틸렌 단위 수가 1 분자의 ... 알콜에 첨가되었다는 것을 의미한다. POE는 산화폴리에틸렌을 나타낸다. 수는 평균 수이다).

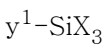
가교기 및 그래프트 반응성기(비닐 및 메캅토기, 유기기 γ 및 δ 참조)가 적절한 실란 올리고머를 사용하여 실리콘 고무 중으로 도입될 수 있다. 이들의 예는 예를 들어, 테트라메틸테트라비닐시클로테트라실록산, 또는 γ -메캅토프로필메틸디메틸실록산 또는 그 가수분해물이다.

이들은 두번째 단계에서, 요구되는 양으로 주요 올리고머, 예를 들어, 옥타메틸시클로테트라실록산 중에 첨가된다.

장쇄 알킬기, 예를 들어 에틸, 프로필 등의 혼입 또는 페닐기의 혼입 또한 같은 방식으로 달성될 수 있다.

실리콘 고무의 적절한 가교반응은 γ 및 δ 기가 에멀전 중합화 중 서로 반응하여 외부로부터의 가교제 첨가가 불필요할 때 달성될 수 있다. 그러나, 실리콘 고무의 가교 결합 정도를 증가시키기 위해 가교 결합 실란이 두번째 반응 단계 중에 첨가될 수 있다.

분지화 및 가교 결합은 예를 들어, 테트라히드로실란 또는 하기 화학식의 실란을 첨가하여 생성될 수 있다.



상기 식에서,

X는 가수분해성기, 특히 알콕시기 또는 할로젠 원자이고,

y^1 은 유기기이다.

바람직한 실란 $y^1-\text{SiX}_3$ 은 메틸트리메톡시실란 및 페닐트리메톡시실란이다.

겔 함량은 25°C에서 아세톤 중에서 측정된다 (DE-AS 2 521 288, 칼럼 6, 17 내지 37행 참조). 본 발명에 따른 실리콘 고무의 경우 70% 이상, 바람직하게는 73 내지 98 중량% 이상이다.

그래프트된 실리콘 고무 B는 예를 들어, DE-PS 2 421 288 중의 방법과 동일하게 라디칼 그래프트 중합화에 의해 제조될 수 있다.

그래프트된 실리콘 고무를 제조하기 위해, 그래프트 단량체는 세번째 단계에서, 실리콘 고무 중에서 특히 40 내지 90°C에서 라디칼 그래프트 중합화된다. 그래프트 중합화는 현탁액, 분산액 또는 에멀전 중에서 수행될 수 있다. 연속 또는 배치 방식 에멀전 중합화가 바람직하다. 이 그래프트 중합화 반응은 라디칼 개시제(예를 들어, 아조 화합물, 히드로과산화물, 과황산염, 과인산염) 및 임의로, 음이온성 에멀전화제, 예를 들어, 카르복소늄염, 술포네이트, 또는 유기 황산염으로 수행된다. 이후, 그래프트 중합체는 높은 그래프트 수율로, 즉 그래프트 단량체로부터 형성된 높은 비율의 중합체가 실리콘 고무에 화학적으로 결합되도록 생산된다. 실리콘 고무는 그래프트 반응성기를 갖고 있어서, 높은 정도의 그래프팅을 촉진하기 위한 특별한 방법은 불필요하다.

그래프트된 실리콘 고무는 5 내지 95 중량부, 바람직하게는 20 내지 80 중량부의 실리콘 고무 상의 5 내지 95 중량부, 바람직하게는 20 내지 80 중량부의 비닐 단량체 또는 비닐 단량체의 혼합물의 그래프트 중합화에 의해 제조될 수 있다.

특히 바람직한 비닐 단량체는 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트이다. 비닐 단량체의 적합한 혼합물은 한편으론 50 내지 96 중량부의 스티렌, α -메틸스티렌 (또는 다른 알킬 또는 할로젠 고리 치환된 스티렌) 또는 다른 한 편으론 메틸 메타크릴레이트 및 5 내지 50 중량부의 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C_1 - C_{18} 알킬 아크릴레이트, C_1 - C_{16} 알킬 메타크릴레이트, 무수 말레산 또는 치환된 말레산 이미드를 가진다. 또한, 추가적인 비닐 단량체는 일차 또는 이차 지방족 C_2 - C_{10} 알콜, 바람직하게는 n-부틸 아크릴레이트 또는 t-부틸 알콜, 바람직하게는 t-부틸 아크릴레이트의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트가 소량으로 존재할 수 있다. 특히 바람직한 단량체 혼합물은 30 내지 40 중량부의 α -메틸스티렌, 52 내지 62 중량부의 메틸 메타크릴레이트 및 4 내지 14 중량부의 아크릴로니트릴을 함유한다.

이 방식으로 그래프트된 실리콘은 공지의 방식, 예를 들어 전해질로 격자를 응고시켜 가공될 수 있다.

그래프트된 실리콘 고무의 제조시, 현재 그래프트 공중합체와 아울러 그래프트층을 형성하는 그래프트 단량체의 자유 중합체 또는 공중합체 또한 일반적으로 어느 정도 생성된다. 여기서, 실리콘 고무 존재 하의 그래프트 단량체 중합화에 얻어졌으며, 따라서 실제로 일반적으로 그래프트 단량체의 그래프트 공중합체 및 자유 (공)중합체의 혼합물을 포함하는 생성물은 그래프트된 실리콘 고무로 불린다.

아크릴레이트 기재의 그래프트 중합체는 바람직하게는

- (a) 그래프트 기재로서 -20°C 이하의 유리 전이 온도를 가진 아크릴레이트 고무의 20 내지 90 중량% (그래프트 중합체에 대해), 및
- (b) 그래프트 단량체로서 1 이상의 중합가능한 에틸렌화 불포화된 단량체 (B.1 참조) 10 내지 80 중량% (그래프트 중합체에 대해)

로부터 형성된다.

아크릴레이트 고무 (b)는 바람직하게는 알킬 아크릴레이트, 임의로는 다른 중합가능한 에틸렌화 불포화된 단량체 40 중량% 이하 ((a)에 대해)의 중합체이다. 바람직한 중합가능한 아크릴레이트는 C_1 - C_8 알킬 에스테르, 예를 들어, 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로겐화된 알킬 에스테르, 바람직하게는 할로겐화된 C_1 - C_8 알킬 에스테르, 예를 들어, 클로로에틸 아크릴레이트 및 이들 단량체의 혼합물을 포함한다.

가교 결합 목적을 위해, 1 이상의 중합가능한 이중 결합을 가진 단량체가 공중합된다. 가교 결합 단량체의 바람직한 실시예는 탄소 원자 수가 3 내지 8개인 불포화된 모노카르복실산 및 탄소 원자 수가 3 내지 12개인 불포화된 일가 알콜의 에스테르, 또는 OH기의 수가 2 내지 4개이고, 탄소 원자 수가 2 내지 20개인 불포화된 폴리올, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 고도불포화된 헥테로시클릭 화합물, 예를 들어, 삼비닐 및 삼알릴 시아누레이드; 다관능기 비닐 화합물, 예를 들어, 이비닐 및 삼비닐 벤젠; 또는 삼알릴 포스페이트 및 이알릴 프탈레이트이다.

바람직한 가교 결합 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 이알릴 프탈레이트 및 3 이상의 에틸렌화 불포화기를 함유한 헥테로시클릭 화합물이다.

특히 바람직한 가교 결합 단량체는 시클릭 단량체 삼알릴 시아누레이드, 삼알릴 이소시아누레이드, 삼아크릴로헥사히드로-s-트리아진, 삼알릴 벤젠이다.

사용된 가교 결합 단량체의 양은 고무 기재에 대해 바람직하게는 0.02 내지 5, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.

3 이상의 에틸렌화 불포화기를 갖는 가교 결합 단량체의 경우, 고무 기재를 1 중량% 이하의 양으로 제한하는 것이 바람직하다.

그래프트 기재 B.2 제조를 위해 아크릴레이트와 더불어 임의로 사용될 수 있는 바람직한 "다른" 중합가능한 에틸렌화 불포화된 단량체는 예를 들어, 아크릴로니트릴, 스티렌, α -메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐- C_1 - C_6 알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트, 부타디엔이다. 그래프트 기재 B.2로 바람직한 아크릴레이트 고무는 60 중량% 이상의 겔 함량을 갖는 에멀전 중합체이다.

아크릴레이트 기재의 중합체가 일반적으로 공지되어 있고, 공지의 방법(예를 들어, EP-A 244 857)에 의해 얻을 수 있거나, 또는 상업적으로 구입할 수 있는 제품이다.

그라프트 기재의 겔 함량은 적합한 용매 중 25℃에서 측정된다 (M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977).

평균 입도 d_{50} 은 입자 직경의 50 중량% 이상 또는 이하인 것으로 관측되었다. 이는 초원심분리 측정법에 의해 측정될 수 있다 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

에틸렌 및 프로필렌을 함유하고, 소수의 이중 결합을 갖는 1 이상의 공중합체 또는 3량체가 EP(D)M 그라프트 기재로 사용된다 (EP-A 163 411, EP-A 244 857 참조).

사용된 EP(D)M 고무는 -60 내지 -40℃ 범위의 유리 전이 온도를 가진 것들이다. 고무는 단지 소수의 이중 결합, 즉 탄소 원자 1,000 개 당 20개 이하의 이중 결합, 특히 탄소 원자 1,000개 당 3 내지 10개 이중 결합을 갖는다. 이같은 고무의 예는 에틸렌/프로필렌 및 에틸렌/프로필렌 3량체로 이루어진 공중합체이다. 후자는 30 중량% 이상의 에틸렌, 30 중량% 이상의 프로필렌 및 0.5 내지 15 중량%의 비콘주게이트된, 디올레핀 성분의 중합화에 의해 제조된다. 사용된 세번째 성분은 일반적으로 5-에틸리텐오르판, 디시클로펜타디엔, 2,2,1-디시클로펜타디엔 및 1,4-헥사디엔과 같은 탄소 원자 수 5개 이상의 디올레핀이다. 아울러, 폴리펜테나머, 폴리옥테나머, 폴리도데세나머 또는 이들 물질의 혼합물과 같은 폴리알킬렌나머 또한 적합하다. 아울러, 70% 이상의 나머지 이중 결합이 수소화된 부분적으로 수소화된 폴리부타데인 고무 또한 적합하다. 상기에서 언급된 고무 중에서, 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 에틸렌/프로필렌 3량체 (EPDM 고무)가 특히 사용된다. 일반적으로, EPDM 고무는 25 내지 120의 Mooney 점도 ML_{1-4} (100℃)를 갖는다. 이들은 상업적으로 구입할 수 있다.

EP(D)M 고무 기재의 그라프트 중합체는 다양한 방식으로 제조될 수 있다. 단량체 혼합물 및 (임의로) 불활성 용매 중의 EP(D)M 엘라스토머 (고무) 용액이 바람직하게 제조되고, 그라프트 반응은 상승된 온도에서 아조 화합물 또는 과산화물과 같은 라디칼 개시제에 의해 개시된다. 예로 DE-AS 23 02 014 및 DE-OS 25 33 991 중의 방법을 언급할 수 있다. 또한 US-PS 4 202 948에 기술된 것과 같이 현탁액 중에서 작업하는 것이 가능하다.

성분 C

성분 C는 1 이상의 열가소성 비닐 (공)중합체 C.1 및(또는) 폴리알킬렌 테레프탈레이트 C.2를 함유한다.

C.1로 사용하기에 적합한 (공)중합체는 비닐 방향족 화합물, 비닐 시아나이드(불포화 니트릴), (C_1-C_8) 알킬 (메트)아크릴레이트, 불포화 카르복실산 및 불포화카르복실산의 유도체(예: 무수물 및 이미드)의 군으로부터 선택된 1 이상의 단량체의 중합체이다. 특히 적합한 (공)중합체는,

C.1.1 비닐 방향족 화합물 및(또는) 고리 치환된 비닐 방향족 화합물(예: 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및(또는) (C_1-C_4) 알킬 메타크릴레이트(예: 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량부, 바람직하게는 60 내지 80 중량부, 및

C.1.2 비닐 시아나이드(불포화 니트릴), 예를 들면, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 및(또는) (C_1-C_8) 알킬 (메트)아크릴레이트(예: 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체, 예를 들면 무수물 및 이미드(예: 말레산 무수물 및 N-페닐-말레산 이미드) 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 20 내지 40 중량부

로부터 제조되는 것들이다.

(공)중합체 C.1은 수지상이고, 열가소성이며, 고무가 없는 것이다.

상기 공중합체는 C.1.1 스티렌 및 C.1.2 아크릴로니트릴로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.

C.1에 따른 (공)중합체는 공지된 것이고, 라디칼 중합에 의하여, 특히 에멀전 중합, 현탁 중합, 용액 중합 또는 벌크 중합에 의하여 제조할 수 있다. (공)중합체는 15,000 내지 200,000의 분자량 Mw(중량 평균, 광 산란법 또는 침강법에 의하여 측정함)을 갖는 것이 바람직하다.

성분 C.1에 따른 (공)중합체는 흔히 성분 B의 그래프트 중합화 중, 특히 다량의 단량체 B.1이 소량의 고무 B.2 상에 그래프트될 때 이차 생성물로 생성된다.

또한 임의로 본 발명에 따라 사용되는 C.1의 양은 B의 그래프트 중합화의 이차 생성물을 포함하지 않는다.

성분 C.2의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 방향족 디카르복실산 또는 그들의 반응성 유도체(예: 디메틸 에스테르 또는 무수물)와 지방족, 시클로지방족 또는 아르지지방족 디올의 반응 생성물, 및 이 반응 생성물들의 혼합물이다.

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분에 대하여 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 테레프탈레이트, 및 디올 성분에 대하여 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 에틸렌 글리콜 및(또는) 부탄디올-1,4 기를 함유한다.

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 테레프탈레이트 외에, 탄소 원자 수가 8 내지 14 개인 다른 방향족 또는 시클로알리파틱 디카르복실산 또는 탄소 원자 수가 4 내지 12 개인 지방족 디카르복실산으로부터 유래한 기, 예를 들면, 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산, 시클로헥산-디아세트산으로부터 나온 기를 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하 함유할 수 있다.

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 에틸렌 글리콜 또는 부탄디올-1,4 기 외에, 탄소 원자 수가 3 내지 12 개인 다른 지방족 디올 또는 탄소 원자 수가 6 내지 21 개인 시클로지방족 디올, 예를 들면, 프로판디올-1,3, 2-에틸프로판디올-1,3, 네오펜틸 글리콜, 펜탄디올-1,5, 헥산디올-1,6, 시클로헥산-디메탄올-1,4, 3-에틸펜탄디올-2,4, 2-메틸펜탄디올-2,4, 2,2,4-트리메틸펜탄디올-1,3, 2-에틸헥산디올-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-(4-β-히드록시에톡시페닐)-프로판 및 2,2-비스-(4-히드록시프로폭시페닐)-프로판으로부터 유래한 기를 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하 함유할 수 있다 (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

예를 들면, DE-OS 1 900 270 및 US-PS 3 692 744에 따라, 비교적 적은 양의 3가 알코올 또는 3가 또는 4가 카르복실산을 혼입함으로써 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 분지시킬 수 있다. 바람직한 분지제의 예로 트리메스산, 트리멜리트산, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판, 및 펜타에리트리올이 있다.

특히 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 순전히 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체(예: 그의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및(또는) 부탄디올-1,4로부터만 제조된 것들, 및 이 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 내지 99 중량%를 함유한다.

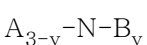
바람직하게 사용되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 우벨로데(Ubbelohde) 점도계로 25°C의 페놀/o-디클로로벤젠(중량비 1:1) 중에서 측정한 고유 점도가 0.4 내지 1.5 dl/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dl/g이다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지된 방법(예를 들면, 문헌[Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, p. 695 et seq., Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973] 참조)에 의하여 제조할 수 있다.

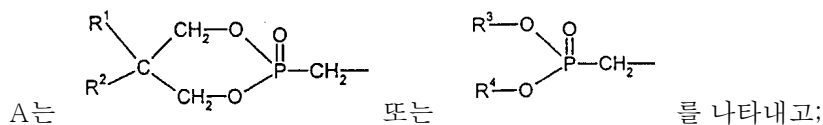
성분 D

본 발명에 따른 성형 조성물은 난연제로서 하기 화학식 I의 포스포네이트 아민 화합물을 1 이상 함유한다.

<화학식 I>



상기 식에서,



R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 , 및 B 및 y는 위에서 정의한 바와 같다.

B는, 바람직하게는, 독립적으로, 수소, 에틸, n-프로필 또는 이소-프로필(이들은 할로젠에 의해 치환될 수 있음), 또는 C_1 - C_4 알킬기 및(또는) 할로젠에 의해 비치환 또는 치환된 C_6 - C_{10} 아릴기, 특히 페닐 또는 나프틸을 나타낸다.

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 에서 알킬은, 바람직하게는, 독립적으로, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-, 이소-, s- 또는 t- 부틸, 펜틸 또는 헥실을 나타낸다.

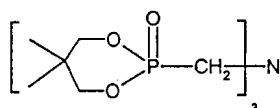
R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 에서 치환된 알킬은, 바람직하게는, 독립적으로, 할로젠에 의해 치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 특히 일치환 또는 이치환된 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-, 이소-, s- 또는 t- 부틸, 펜틸 또는 헥실을 나타낸다.

R^3 및 R^4 는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 또는 시클로옥틸, 특히 시클로펜틸 또는 시클로헥실을 형성하는 것이 바람직하다.

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 에서 C_6 - C_{10} 아릴은, 독립적으로, 페닐, 나프틸 또는 비나프틸, 특히 o-페닐, o-나프틸, o-비나프틸(이들은 할로젠에 의해(일반적으로 일치환, 이치환 또는 삼치환될 수 있음)을 나타내는 것이 바람직하다.

예로서 및 바람직한 것으로서 하기의 것들을 든다: 하기 화학식 (I-1)의 5,5,5',5',5'',5'''-헥사메틸-트리스-(1,3,2-디옥사포스포리난-메탄)-아미노-2,2',2'''-트리옥사이드

화학식 I-1

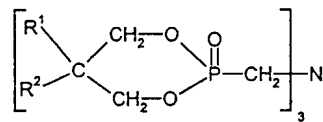


(Solutia Inc.(미국 세인트루이스 소재)의 시험 제품 XPM 1000)

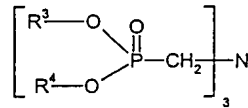
1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디메틸-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디메틸-N-페닐-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디부틸-5,5-디메틸-, 2-옥사이드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-N-에틸-5,5-디메틸-, P,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N-[(5,5-디클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디-클로로메틸-, P,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디-클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디-클로로메틸-N-페닐-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디-(4-클로로부틸)-5,5-디메틸-2-옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메탄]-N-(2-클로로에틸)-5,5-디-(클로로메틸)-, P2-디옥사이드.

또한, 하기 화학식 (I-2) 또는 (I-3)의 화합물들이 바람직하다:

화학식 I-2



화학식 I-3



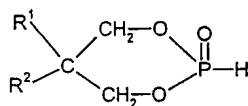
(여기서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 위에서 정의한 바와 같다).

화학식 (I-2) 및 (I-1)의 화합물들이 특히 바람직하다. 상기한 개별 화합물들도 특히 바람직하다.

화학식 (I)의 화합물들은 하기 방법에 의해 제조할 수 있다:

a) PCl_3 을 10-60°C의 온도에서 1,3-디올 유도체, 물 및 유기 용매의 혼합물에 첨가한다. 하기 화학식 (Ia)의 5,5-이치환된 1,3,2-디옥사포스포리난-2-옥사이드를 얻는다:

화학식 Ia



(여기서, R^1 및 R^2 는 위에서 정의한 바와 같다);

b) 정제 후에, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-옥사이드를, 파라포름알데히드 중에서, 아민 B_yNH_{3-y} (여기서, B 및 y는 위에서 정의한 바와 같다)와 반응시킨다;

c) 다시 정제하고 건조시킨 후에, 화학식 (I)의 포스포네이트 아민을 얻는다.

제조 방법에 관한 상세한 설명은 미국 특허 제5,844,028호에서 찾을 수 있다.

성분 E

플루오르화 폴리올레핀 E는 분자량이 높고, 유리 전이 온도가 -30°C 이상, 일반적으로 100°C 이상이고, 플루오르 함량이 바람직하게는 65 내지 76 중량%, 특히 70 내지 76 중량%이고, 평균 입경 d_{50} 이 0.05 내지 1000 μm , 바람직하게는 0.08 내지 20 μm 이다. 플루오르화 폴리올레핀 E는 일반적으로 1.2 내지 2.3 g/cm³의 밀도를 갖는다. 바람직한 플루오르화 폴리올레핀 E는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체이다. 플루오르화 폴리올레핀은 공지되어 있다 (문헌 ["Vinyl and Related Polymers" by Schilknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pp. 484-494]; ["Fluoropolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. 13, 1970, pp. 623-654]; ["Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, vol. 47, no. 10 A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 134 and 774]; ["Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, October 1975, vol. 52, no. 10 A, McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 27, 28 and 472]; 및 US-PS 3 671 487, 3 723 373 및 3 838 092).

이들은 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 테트라플루오로에틸렌을 수성 매질 중에서 자유 라디칼 생성 촉매(예: 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 페록시디술페이트)를 이용하여, 7 내지 71 kg/cm²의 압력 및 0 내지 200℃의 온도에서, 바람직하게는 20 내지 100℃의 온도에서 중합하여 제조할 수 있다(보다 상세한 내용은 예를 들어 미국 특허 제2,393,967호 참조). 초기 형태에 따라서, 이 물질들의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm³이고, 평균 입도는 0.5 내지 1000 μm이다.

본 발명에 따르면, 바람직한 플루오르화 폴리올레핀 E는 평균 입경이 0.05 내지 20 μm, 바람직하게는 0.08 내지 10 μm이고, 밀도가 1.2 내지 1.9 g/cm³인 테트라플루오로에틸렌 중합체이고, 바람직하게는 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 에멀전 및 그래프트 중합체 B의 에멀전의 응고된 혼합물의 형태로 사용한다.

본 발명에 따른 바람직한 추가의 제제는 플루오르화 폴리올레핀 E이다:

E.1) 1 이상의 성분 A 내지 C와의 응고된 혼합물로서(여기서, 플루오르화 중합체 E 또는 에멀전으로서의 폴리올레핀 혼합물을 1 이상의 성분 A 내지 C의 에멀전과 혼합한 후 응고시킨다)

또는

E.2) 1 이상의 성분 A 내지 C와의 예비 화합물로서(여기서, 분말로서의 플루오르화 폴리올레핀 E를 1 이상의 성분 A 내지 C의 분말 또는 과립과 혼합하고 용융 상태에서 일반적으로 208℃ 내지 330℃의 온도에서 내부 컴파운더, 압출기 또는 이축 스크루와 같은 통상의 장치에서 컴파운딩한다).

바람직한 플루오르화 폴리올레핀 E의 제제는 그래프트 중합체 B 또는 비닐 (공)중합체 C와의 응고된 혼합물이다.

분말 형태로 사용하기에 적합한 플루오르화 폴리올레핀 E는 평균 직경이 100 내지 1000 μm이고 밀도가 2.0 내지 2.3 g/cm³인 테트라플루오로에틸렌 중합체이다.

그래프트 중합체와 성분 E의 응고된 혼합물을 제조하기 위하여, 그래프트 중합체 B의 수성 에멀전(라텍스)를 먼저 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 미분된 에멀전과 혼합한다. 적합한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 보통 고체 함량이 30 내지 70 중량%, 바람직하게는 50 내지 60 중량%, 특히 30 내지 35 중량%이다.

성분 A, B 및 C의 기술 중의 양에 관계된 데이터는 E.1) 및 E.2)에 따른 응고된 혼합물의 그래프트 중합체, 비닐 (공)중합체 또는 폴리카보네이트의 비는 포함하지 않는다.

에멀전 혼합물에서 그래프트 중합체 B 또는 (공)중합체 대 플루오르화 폴리올레핀 E의 중량비는 95:5 내지 60:40, 바람직하게는 90:10 내지 50:50이다. 이어서, 에멀전 혼합물을 공지된 방법으로 응고시킨다. 예를 들면 분무 건조, 동결 건조시키거나, 무기 또는 유기 염, 산, 염기 또는 수용성 유기 용매(예: 알코올 또는 케톤)를 바람직하게는 20 내지 150℃, 특히 50 내지 100℃의 온도에서 첨가함으로써 응고시킨다. 필요하다면, 혼합물을 50 내지 200℃, 바람직하게는 70 내지 100℃에서 건조시킬 수 있다.

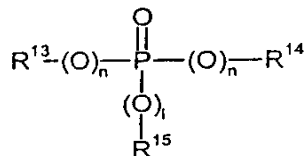
적합한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 상업적으로 입수 가능한 제품이고, 예를 들면 DuPont에서 Teflon[®] 30N으로 판매한다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 1 이상의 통상의 첨가제, 예를 들면 윤활제 및 이형제, 핵제, 정전기 방지제, 안정제 또는 착색제 또는 안료를 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물은, 임의로, 추가적인 상승적인 난연제를, 전체 성형 조성물에 대하여 35 중량% 이하 함유할 수 있다. 언급할 수 있는 추가의 난연제의 예에는 유기 인 화합물(예를 들어, 삼페닐 포스페이트, 또는 m-페닐렌=비스-(디페닐포스페이트)), 유기 할로젠화 화합물(예: 데카브로모비스페닐 에테르, 테트라브로모비스페놀), 무기 할로젠 화합물(예: 암모늄 브로마이드), 질소 화합물(예: 멜라민, 멜라민/포름알데히드 수지), 무기 수산화물 화합물(예: Mg 또는 Al 수산화물), 무기 화합물(예: 산화안티몬, 히드록소안티모네이트, 산화지르코늄, 수산화지르코늄, 산화몰리브덴, 암모늄 몰리브데이트, 붕산아연, 붕산암모늄, , 바륨 메타보레이트, 활석, 실리카이트 산화실리콘, 및 산화주석), 및 실록산 화합물이 있다.

또한, 하기 화학식 (VI)의 인 화합물도 난연제로 적합하다.

화학식 VI



상기 식에서,

R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는, 독립적으로, 임의로 할로겐화된 C_1 - C_8 알킬, 또는 임의로 할로겐화 및(또는) 알킬화된 C_5 또는 C_6 시클로알킬, 또는 임의로 할로겐화 및(또는) 알킬화 및(또는) 아르알킬화된 C_6 - C_{30} 아릴기를 나타내고;

"n" 및 "l"은 독립적으로 0 또는 1이다.

이 인 화합물은 일반적으로 알려진 것이다 (예를 들면, 문헌[Ullmann, Enzyklopaedie der technischen Chemie, vol. 18, pp. 301 et seq., 1979] 및 EP-A 345 522 참조). 아르알킬화된 인 화합물은 예를 들어 DE-OS 38 24 356에 기재되어 있다.

화학식 (VI)에 따른 임의로 할로겐화된 C_1 - C_8 알킬기는 1 이상의 할로겐 원자를 함유할 수 있고 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 알킬기의 예에는 클로로에틸, 2-클로로프로필, 2,3-디브로모프로필, 부틸, 메틸 또는 옥틸이 있다.

화학식 (VI)에 따른 임의로 할로겐화 및(또는) 알킬화된 C_5 또는 C_6 시클로알킬기는 임의로 단일 또는 다중 할로겐화 및(또는) 알킬화된 C_5 또는 C_6 시클로알킬기, 예를 들면, 시클로펜틸, 시클로헥실, 3,3,5-트리메틸시클로헥실 및 완전히 염화된 시클로헥실이다.

화학식 (VI)에 따른 임의로 할로겐화 및(또는) 알킬화 및(또는) 아르알킬화된 C_6 - C_{30} 아릴기는 임의로 단일 핵 또는 다중 핵을 가지고, 단일 또는 다중 할로겐화 및(또는) 알킬화 및(또는) 아르알킬화된 기, 예를 들면 클로로페닐, 브로모페닐, 펜타클로로페닐, 펜타브로모페닐, 페닐, 크레실, 이소프로필페닐, 벤질 치환된 페닐 및 나프틸이다.

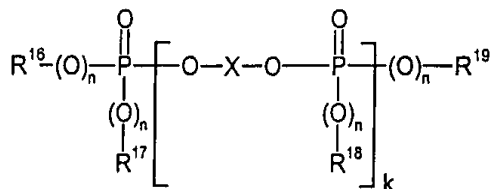
R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는, 바람직하게는, 독립적으로, 메틸, 에틸, 부틸, 옥틸, 페닐, 크레실, 쿠밀 또는 나프틸을 나타낸다. R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는, 독립적으로, 특히 메틸, 에틸 또는 부틸 또는 페닐(메틸 및(또는) 에틸에 의해 임의로 치환됨)을 나타낸다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 화학식 (VI)에 따른 인 화합물은, 예를 들면, 트리부틸 포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐크레실 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐) 포스페이트, 트리스-(p-벤질페닐) 포스페이트, 트리페닐포스핀 옥사이드, 디메틸 메탄포스포네이트, 디페닐 메탄포스포네이트 및 디에틸 페닐포스포네이트이다.

또한, 적합한 난연제는, 예를 들면 EP-A-0 363 608에 기재된 바와 같은, 이량체 및 올리고머 포스페이트이다.

또한, 본 발명에 따른 성형 조성물은 난연제로서 하기 화학식 (VII)에 따른 인 화합물을 함유할 수 있다.

화학식 VII



상기 식에서, R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 는, 독립적으로, 각각 임의로 할로겐화된 C_1-C_8 알킬, C_5-C_6 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴 또는 C_7-C_{12} 아르알킬 기를 나타낸다.

R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 는, 독립적으로, 바람직하게는, C_1-C_4 알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐- C_1-C_4 -알킬 기를 나타낸다. 방향족 기 R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 에 관한 한, 할로겐 원자 및(또는) 알킬기, 바람직하게는 염소, 브롬 및(또는) C_1-C_4 알킬기로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴기는 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐, 및 이들의 상응하는 브롬화 및 염화 유도체이다.

화학식 (VII)에서 X는 탄소 원자 수가 6 내지 30 개인 단핵 또는 다핵 방향족 기를 나타낸다. 이것은 바람직하게는 화학식 (III)의 디페닐로부터 유도될 수 있다. 디페닐페놀, 비스페놀 A, 레조르시놀 또는 히드로퀴논 또는 이들의 염화 또는 브롬화 유도체가 특히 바람직하다.

화학식 (VII)에서 n은, 독립적으로, 0 또는 1일 수 있고, 바람직하게는 1이다.

k는 0 내지 30의 값을 갖고, 바람직하게는 0.3 내지 20, 특히 0.5 내지 10, 그 중에서도 0.5 내지 6의 평균값을 갖는다.

1 이상의 화학식 (VI)의 일인 화합물 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 12 내지 40 중량%와 1 이상의 올리고머 인 화합물의 혼합물, 예를 들면, EP-A-363 608에 기재된 것과 같은 올리고머 인 화합물과 화학식 (VII)에 따른 인 화합물의 혼합물을 (인 화합물의 전체 양에 대하여) 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 내지 88 중량%의 양으로 사용할 수 있다.

화학식 (VI)의 일인 화합물은 특히 트리부틸 포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐크레실 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐) 포스페이트, 할로겐으로 치환된 아릴 포스페이트, 디메틸 메틸포스포네이트, 디페닐 메틸포스포네이트 및 디에틸 페닐포스포네이트, 트리페닐포스핀 옥사이드 또는 트리크레실포스핀 옥사이드이다.

화학식 (VII)의 단량체 및 올리고머 인 화합물의 혼합물은 평균 k 값이 0.3 내지 20, 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 6이다.

언급한 인 화합물은 공지되어 있거나(예: EP-A-363 608, EP-A-640 655), 공지된 방법에 의하여 유사하게 제조할 수 있다(예: 문헌 [Ullmanns Encyclopaedie 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]).

성분 A 내지 E, 및 임의로 추가의 공지된 첨가제, 예를 들면 안정제, 착색제, 안료, 윤활제 및 이형제, 핵제 및 정전기 방지제를 함유하는 본 발명에 따른 성형 조성물은 관련 구성 성분들을 공지된 방법으로 혼합하고 내부 컴파운더, 압출기 및 이축 스�크류와 같은 통상의 장치에서 200 내지 300°C의 온도에서 용융 컴파운딩 및 용융 압출함으로써 제조한다. 여기서, 성분 E는 상기한 응고된 혼합물의 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

개별 구성 성분들의 혼합은 공지된 방법으로, 순서대로 또는 동시에, 약 20°C(실온) 이상의 온도에서 일어날 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 성형 조성물의 제조 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 열가소성 블렌드는 그 탁월한 난연성 및 우수한 기계적 특성 때문에 임의 형태의 성형 제품, 특히 내과손상에 관한 요구가 높은 제품의 제조에 적합하다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 어떤 형태의 성형 제품도 제조하는 데 사용할 수 있다. 특히, 사출 성형에 의해 성형 제품을 제조할 수 있다. 제조 가능한 성형 제품의 예로는, 임의 형태의 하우징 섹션, 예를 들면 실내 장치(예: 주스 프레스, 커피 기계, 믹서), 사무 기계(예: 모니터, 프린터, 복사기), 건축 섹터용 덮개 및 자동차 섹터용 부품이 있다. 또한, 전기적 특성이 우수하기 때문에 전기 공학 분야에도 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 성형 조성물은, 예를 들면 하기 성형 제품 또는 성형 부품을 제조하는 데 사용할 수 있다:

철도 차량(FR)용 내부 구조 부품, 허브 캡, 전기 장치를 포함하는 소형 변압기용 하우징, 정보 배포 및 전달용 장치의 하우징, 의료 목적의 하우징 및 커버, 메세지 장치 및 그의 하우징, 유아용 장난감 차, 평형 벽 판넬, 안전 장치의 하우징, 후면 스포일러, 단열 전달 용기, 작은 동물들의 하우징 또는 보호용 장치, 위생 및 욕실 용품의 성형 부품, 통기구용 커버 그리드, 별장 및 정원 오두막용 성형 부품, 정원 장치용 하우징.

또다른 가공 형태는 이전에 제조된 시트 또는 필름으로 열변형하여 성형 제품을 제조하는 것이다.

따라서, 본 발명은 또한 임의 형태의 성형 제품, 바람직하게는 상기한 제품을 제조하기 위한 본 발명에 따른 성형 조성물의 용도, 및 본 발명에 따른 성형 조성물로부터 제조된 성형 제품을 제공한다.

실시예

성분 A

CH_2Cl_2 를 용매로 하여 25℃에서 0.5 g/100ml의 농도에서 측정한 상대 용액 점도가 1.252인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리카보네이트.

성분 B

B.1 실리콘 그래프트 고무

1. 실리콘 고무 에멀전의 제조

38.4 중량부의 옥타메틸시클로테트라실란, 1.2 중량부의 테트라메틸테트라비닐시클로테트라실록산 및 1 중량부의 메캅토프로필메틸디메톡시실란을 함께 교반하였다. 0.5 중량부의 도데실벤젠술포산을 첨가한 후, 58.4 중량부의 물을 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 격렬하게 교반하였다. 예비 에멀전을 고압력 에멀전화 기계를 사용하여 200bar에서 두 번 균일화하였다. 추가의 0.5 중량부의 도데실벤젠술포산을 첨가하였다. 에멀전을 85℃에서 2시간 동안 교반한 후, 20℃에서 36시간 동안 교반하였다. 혼합물을 5N NaOH를 사용하여 중화시켰다. 약 36 중량%의 고형 함량을 가진 안정한 에멀전을 획득하였다. 중합체는 톨루엔 중에서 측정된 82 중량%의 겔 함량을 갖는다. 평균 입도 d_{50} 은 300nm이다.

2. 그래프트된 실리콘 고무의 제조

먼저 하기 성분을 반응기 중에 첨가하였다.

1)에 따른 2107 중량부의 라텍스, 및

1073 중량부의 물

65℃에서 195 중량부의 물 중 7.5 중량부의 포타슘 퍼옥시디술포이트 용액으로 반응을 시작한 후, 그래프트 고무를 제조하기 위해 하기 용액 각각을 4시간에 걸쳐 균일하게 공급하였다.

용액 1: 540 중량부의 스티렌, 및

210 중량부의 아크릴로니트릴;

용액 2: 375 중량부의 물, 및

15 중량부의 C_{14} - C_{18} 알킬술포산의 나트륨염

이후, 혼합물을 65℃에서 6시간 동안 중합화시켰다. 약 33 중량%의 고형 함량을 갖는 라텍스를 획득하였다.

염화 마그네슘/아세트산 수용액으로 응교시킨 후, 여과시키고 진공 하에서 건조시켜서 흰색 분말 형태의 그래프트 중합체를 획득하였다.

B.2 아크릴레이트 그래프트 고무

에멀전 중합화로 제조된 입상의 가교 결합된 폴리아크릴레이트 고무(평균 입도 $d_{50}=0.5\mu\text{m}$) 60 중량부 상의 72:28 중량비의 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합체 40 중량부의 그래프트 중합체

B.3 EPDM 그래프트 고무

가교 결합된 EPDM 고무 (Uniroyal Chemical Company, 상품명 Royaltuf 372 P20) 50 중량부 상의 72:28 중량비의 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합체 50 중량부의 그래프트 중합체

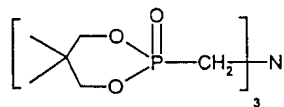
B.4 에멀전 중합화로 제조된 입상의 가교 결합된 폴리부타디엔 고무(평균 입도 $d_{50}=0.40\mu\text{m}$) 55 중량부 상의 72:28 중량비의 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합체 45 중량부의 그래프트 중합체

성분 C

스티렌/아크릴로니트릴의 중량비가 72:28이고 고유 점도가 0.55 dl/g(20℃, 디메틸포름알데히드 중에서 측정)인 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체

성분 D

하기 화학식의 포스페이트 아민



(Soutia(미국 세인트 루이스 소재)의 XPM 1000 개발 제품)

성분 E

중량비 1:1의 Blendex 446 (미국 뉴욕주, General Electric 사)과 SAN/Teflon의 배치

본 발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험

성분들을 3 l의 내부 컴파운더에서 혼합하였다. Arburg 270 E형의 사출 성형 기계에서 260℃에서 성형 제품을 제조하였다.

치수가 80 x 10 x 4 mm인 막대를 이용하여 DIN 53 460(ISO 306)에 따라 Vicat B에 따른 내열성을 측정하였다.

260℃의 가공 온도에서 치수가 80 x 10 x 4 mm인 막대를 이용하여 응력 균열 거동(ESC 거동)을 조사하였다. 톨루엔 60 부피%와 이소프로판올 40 부피%의 혼합물을 시험 매질로 사용하였다. 시편을 호 모양의 지그를 이용하여 예비 신장시키고(퍼센트 예비 신장) 실온에서 시험 매질 중에 저장하였다. 균열 또는 파손을 생성함으로써 시험 매질 중의 예비 신장의 함수로서 응력 균열 거동을 평가한다.

MVI(240/5)[cm³/10 분]을 ISO 1133에 따라 측정하였다. 점도를 DIN 54 811에 따라 측정하였다.

하기에 제시된 표에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 성형 조성물은 난연성 및 기계적 성질로 이루어진 유익한 성질의 조합이라는 특징이 있다. 놀랍게도, 화학물질에 대한 내성 측정방법인 내노치충격성 및 ESC 거동 특징이 있는 기재 고무가 선행 기술에 비해 개질되었고, 상당히 개량되었었다. 내응력균열 시험에서, 본 발명에 따른 성형 조성물은 상당히 긴 파쇄에 견뎌냈고, 이는 응용에 중요하다(복잡한 기하구조의 부품).

표: 성형 조성물 및 이들의 성질

실시예	1	2	3	4 비교예
성분(중량부)				
A	67.60	67.60	67.60	67.60
B.1	10.50	-	-	-
B.2	-	10.50	-	-
B.3	-	-	10.50	-
B.4	-	-	-	10.50
C	8.80	8.80	8.80	8.80
D	11.90	11.90	11.90	11.90
E	0.8	0.8	0.8	0.8
이형제	0.4	0.4	0.4	0.4
성질				
Vicat B 120 (ISO 306) (°C)	116	116	116	116
ESC 성질				
파쇄 ϵ_x (%)	AL* 2.4 (10 분)	2.4 (5 분)	2.4 (5 분)	2.0 (5 분)
UL 94V 3.2 mm	V-0	V-0	V-0	V-0
MVI [cm ³ /10 min]	12.8	25.0	15.0	12.2
점도측 260°C/1500 s ⁻¹	116.7	94.1	90.3	117.4

*AL:어택(attacked)

(57) 청구의 범위

청구항 1.

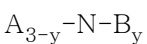
A) 폴리카보네이트 및(또는) 폴리에스테르카보네이트,

B) 그래프트 기재로서 실리콘, EP(D)M 및 아크릴레이트 고무로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 고무 탄성 그래프트 중합체,

C) 임의로, 비닐 (공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 열가소성 중합체,

D) 하기 화학식 I의 포스포네이트 아민 0.1 내지 30 중량부(전체 중량부에 대해)를 함유하는 블렌드.

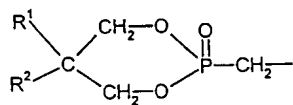
<화학식 I>



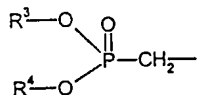
[상기 식에서,

A는 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 기이고,

<화학식 IIa>



<화학식 IIb>



(여기서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{10} 알킬기 또는 비치환 또는 치환된 C_6-C_{10} 아릴기이며,

R^3 및 R^4 는 독립적으로, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{10} 알킬기 또는 비치환 또는 치환된 C_6-C_{10} 아릴기이며,

R^3 및 R^4 는 함께 비치환 또는 치환된 C_3-C_{10} 알킬렌기임)

y는 0, 1 또는 2의 수이며,

B는 독립적으로, 수소, 임의로 할로겐화된 C_2-C_8 알킬기, 또는 비치환되거나 치환된 C_6-C_{10} 아릴기를 나타낸다].

청구항 2.

제1항에 있어서, 성분 A 40 내지 99 중량부, 성분 B 0.5 내지 60 중량부, 성분 C 0 내지 45 중량부, 성분 D 0.1 내지 25 중량부 및 플루오르화된 폴리올레핀 0 내지 5 중량부를 함유하는 블렌드.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 D를 2 내지 20 중량부 함유하는 블렌드.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 B)가

B.1 1 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%

B.2 실리콘, 아크릴레이트 및 EP(D)M 고무로 이루어진 군에서 선택된, 유리 전이 온도가 10°C 미만인 1 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량% 상에 그래프트된 1 이상의 그래프트 중합체로부터 선택된 것인 블렌드.

청구항 5.

제4항에 있어서, 비닐 단량체 B.1이

B.1.1 비닐 방향족 화합물 및(또는) 고리 치환된 비닐 방향족 화합물 및(또는) C_1-C_8 알킬 메타크릴레이트 50 내지 99 중량부 및

B.1.2 비닐 시아나이드 및(또는) C_1-C_8 알킬 (메트)아크릴레이트 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 1 내지 50 중량부로부터 선택된 것인 블렌드.

청구항 6.

제5항에 있어서,

B.1.1이 스티렌, α -메틸스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고,

B.1.2가 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 말레산 무수물 또는 메틸 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 블렌드.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 성분 C 중의 비닐(공)중합체 성분인 C.1이

C.1.1 비닐 방향족 화합물 및(또는) C_1-C_8 알킬(메트)아크릴레이트 50 내지 99 중량부 및

C.1.2 비닐 시아나이드 및(또는) C_1-C_8 알킬(메트)아크릴레이트 및(또는) 불포화 카르복실산 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 1 내지 50 중량부

으로 이루어진 것인 블렌드.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 5,5,5',5',5",5"-헥사메틸-트리스-(1,3,2-디옥사포스포리난-메탄)-아미노-2,2',2"-트리옥사이드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디메틸-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디메틸-N-페닐-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디부틸-5,5-디메틸-, 2-옥사이드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-N-에틸-5,5-디메틸-, P,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N-[(5,5-디클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디-클로로메틸-, P,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디-클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디-클로로메틸-N-페닐-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디-(4-클로로부틸)-5,5-디메틸-2-옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메탄]-N-(2-클로로에틸)-5,5-디-(클로로메틸)-, P2-디옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 포스포네이트 아민을 함유하는 블렌드.

청구항 9.

제1항 또는 제2항에 있어서, 윤활제 및 이형제, 핵제, 정전기 방지제, 안정제, 착색제 및 안료로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 첨가제를 함유하는 블렌드.

청구항 10.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 D와 상이한 난연제를 함유하는 블렌드.

청구항 11.

성분 A 내지 E 및 임의의 첨가제를 혼합하고 용융 컴파운딩시키는, 제1항 또는 제2항에 따른 블렌드의 제조 방법.

청구항 12.

삭제

청구항 13.

제1항 또는 제2항의 블렌드로부터 얻을 수 있는 성형 제품 또는 성형 부품.

청구항 14.

제13항에 따른 하우징(Housing) 부품.