(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08J 11/04
C08K 5/00

(45) 공고일자 2001년05월02일
(11) 등록번호 10-0289104
(24) 등록일자 2001년02월14일

(21) 출원번호	10-1995-0705601	(65) 공개번호	특1996-0703149
(22) 출원일자	1995년12월06일	(43) 공개일자	1996년06월19일
번역문제출일자	1995년12월06일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP 94/01663	(87) 국제공개번호	WO 94/29377
(86) 국제출원일자	1994년05월24일	(87) 국제공개일자	1994년12월22일

(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 말라위 수단
EA EURASIAN특허 : 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄
EP 유럽특허 : 핀란드
OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고
국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체크 그루지야 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 라트비아 마다가스카르 몽골 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로베니아 슬로바크 트리니다드토바고 우크라이나 미국 우즈베키스탄 베트남

(30) 우선권주장 93-5/1736 1993년06월09일 스위스(CH)
94-0/1257 1994년04월22일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 에프. 아. 프라저
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 에른스트 알테르 (에. 알테르)
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 한스 페터 비틀린 (하. 페. 비틀린)
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 피. 랍 보프
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 브이. 스펜글러
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 페. 아에글러
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 헤르프스트 하인츠
독일 데-64686 라우테르탈 라이헨바흐 호헨슈타이너 스트라세 40
호프만 쿠르트
독일 데-64686 라우테르탈 1 암 코헨그라벤 30
파엔드너 루돌프
독일 데-64668 림바흐/오덴발트 1 색가세 3

(74) 대리인 이태희

심사관 : 백영란

(54) 손상된 열가소성수지의 안정화

요약

손상된 열가소성수지는 a) 안정화될 플라스틱을 기본하여 0.05 내지 20 중량%의 한개 이상의 다관능성 에폭사이드 및 b) 안정화될 플라스틱을 기본하여 0.01 내지 2 중량%의 한개 이상의 입체장애 페놀을 포함하는 혼합물을 사용하는 것에 의해 안정화될 수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

손상된 열가소성수지의 안정화

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 손상된 열가소성수지를 안정화시키는 방법, 안정화제 혼합물 및 상기 방법에 의해 수득할 수 있는 재생 플라스틱에 관한 것이다.

가공 및 사용하는 동안, 열가소성수지 (예컨대, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드····)는 열적 응력, 산화, 노화 및 광에 의해 손상을 입을 수 있기 때문에 광학적 및 기계적 특성과 환경에 대한 저항성도 급격하게 감소된다. 이러한 악영향 때문에 재생 생성물은 원래 용도(예컨대, 농업용 필름의 경우에 농업용 필름으로) 또는 고품질 용도(예컨대, 자동차 분야)에 다시 사용될 수 없다.

따라서, 본 발명의 목적은 열가소성수지의 가공성을 유지하면서 향상된 기계적 특성을 갖는 재생 열가소성수지를 제공하는 방법을 개발하는데 있다.

놀랍게도, 한개 이상의 다관능성 에폭사이드, 한개의 입체장애 페놀 및 한개의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트의 혼합물을 손상된 열가소성수지에 부가하는 것에 의해 특성을 실질적으로 향상시킬 수 있다. 본 발명에 따라 안정화된 재생 열가소성수지는 대체로 원래의 용도 또는 비교적 후속 처리를 필요로하는 용도로 다시 사용될 수 있다.

본 발명은 a) 안정화될 플라스틱을 기본하여 0.05 내지 20 중량%의 한개 이상의 다관능성 에폭사이드 및 b) 안정화될 플라스틱을 기본하여 0.01 내지 2 중량%의 한개 이상의 입체장애 페놀의 혼합물을 손상된 열가소성수지에 부가하는 것을 포함하는 손상된 열가소성수지를 안정화시키는 방법을 제공한다.

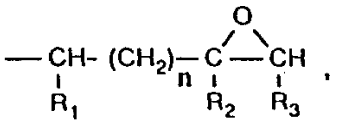
안정화될 손상된 열가소성수지는 예컨대 가정, 소매업(예컨대, 슈퍼마켓) 및 공업용품(예컨대, 연신필름, 백 등)에서 배출된 플라스틱 물품이다. 이들은 예컨대, 필름, 백, 병 및 기타 용기 또는 발포체일 수 있다. 그러나 사용, 저장 또는 가공하는 것에 의해 손상을 입은 단일 유형의 플라스틱, 예컨대 생산 폐기물(필름 등) 또는 별도로 수집된 폐기물질(농업용 필름, 자동자용 부품 등)도 안정화시킬 수 있다.

특히, 본 발명은 폴리올레핀 또는 폴리스티렌과 같은 손상된 열가소성수지 또는 그의 혼합물의 특성을 향상시키는 것에 관한 것이다. 폴리올레핀으로서는 통상 폴리에틸렌(PE) 및 폴리프로필렌(PP), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 뿐만 아니라 에틸렌/프로필렌(EPM) 및 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체(EPDM)과 같은 공중합체를 들 수 있다. 폴리스티렌(PS)은 스티렌 성분(예컨대, ABS, ASA)을 갖는 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 이 용어는 상술한 플라스틱과 다른 통상의 열가소성수지 예컨대, PVC, 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 혼합물도 포괄하여 의미하는 것이다. 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 그의 공중합체, 특히 PP/EPDM 및 폴리스티렌이 바람직하다. 또한 이들 재생 제품은 통상의 불순물의 혼합물, 예컨대 비열가소성수지, 염료, 코팅, 미량 금속의 잔유물, 미량의 작업물질 또는 물, 종이 또는 유리 또는 무기 염을 함유할 수 있다.

본 방법은 자동차 분야, 예컨대 범퍼에서 얻은 PP/EPDM 물질을 안정화시키는데 특히 중요하다. 여기서, 코팅 잔류물의 함량은 기계적 특성(예컨데, 연신성)의 열화를 초래한다. 본 발명에 따른 안정화는 그러한 악영향을 보상한다.

본 발명에 사용될 수 있는 다관능성 에폭사이드 화합물(a)은 지방족, 방향족, 시클로지방족, 방향지방족 또는 헤테로시클릭 구조를 가질 수 있다. 이들은 에폭시기를 측쇄기로 함유한다. 에폭시 기는 바람직하게는 에테르 또는 에스테르 결합을 통하여 글리시딜기로서 분자의 나머지에 결합되거나 또는 이들은 헤테로시클릭 아민, 아미드 또는 이미드의 N-글리시딜 유도체이다. 이들 유형의 에폭사이드 화합물은 일반적으로 공지되어 있고 또 시중에서 시판중이다.

다관능성 에폭사이드 화합물은 2개 이상의 에폭시 라디칼, 특히 탄소, 산소, 질소 또는 황 원자를 통하여 직접적으로 결합되는 하기 일반식(A)의 라디칼을 함유한다:



(A)

식중에서, R_1 및 R_3은 모두 수소이고, R_2는 수소 또는 메틸이며 또 n은 0 이거나, 또는 R_1 및 R_3은 합쳐져서 $-CH_2-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 이고, R_2는 수소이며 또 n은 0 또는 1이다.

다관능성 에폭사이드 화합물의 예로서 다음을 들 수 있다:

I) 분자중에 2개 이상의 카르복시기를 갖는 화합물을 에피클로로히드린 또는 글리세릴디클로로히드린 또는 β-메틸에피클로로히드린과 반응시켜 수득할 수 있는 폴리글리시딜 및 폴리-(β-메틸글리시딜)에스테르, 이 반응은 염기 존재하에서 실행되는 것이 유리하다.

지방족 폴리카르복시산은 분자중에 2개 이상의 카르복시기를 갖는 화합물로서 사용될 수 있다. 이들 폴리카르복시산의 예는 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산 또는 이합화 또는 삼합화된 리놀레산이다.

그러나, 시클로지방족 폴리카르복시산, 예컨대 테트라히드로프탈산, 4-메틸테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 또는 4-메틸헥사히드로프탈산을 사용할 수 있다.

방향족 폴리카르복시산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산 또는 피로멜리트산이 사용될 수 있다.

카르복시 말단 부가생성물, 예컨대 글리세롤 또는 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판과 같은 트리멜리트산과 폴리올의 부가생성물이 또한 사용될 수 있다.

II) 2개 이상의 자유 알코올 히드록시기 및/또는 페놀 히드록시기를 갖는 화합물을 적합하게 치환된 에피클로로히드린과 알칼리성 조건하에서 반응시키거나 또는 산성의 촉매존재하에서 반응시킨 다음 알칼리 처리함으로씨 수득할 수 있는 폴리글리시딜 또는 폴리-(β-메틸글리시딜) 에테르.

상기 유형의 에테르는 비고리형 알코올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 고급 폴리(옥시에틸렌)글리콜, 프로판-1,2-디올 또는 폴리(옥시프로필렌)글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 폴리(옥시테트라메틸렌)글리콜, 펜탄-1,5-디올, 핵산-1,6-디올, 헥산-2,4,6-트리올, 글리세롤, 1,1,1-트리메틸올프로판, 비스트리메틸프로판, 펜타에리트리톨 또는 소르비톨로 부터 및 폴리에피클로로히드린으로 부터 유도될 수 있다.

그러나, 이들은 1,3- 또는 1,4-디히드록시시클로헥산, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-히드록시클로헥실)프로판 또는 1,1-비스(히드록시메틸)시클로헥스-3-엔과 같은 시클로지방족 알코올로 부터 유도되거나, 또는 이들은 N,N-비스(2-히드록시에틸)아닐린 또는 p,p′ -비스(2-히드록시에틸아미노)디페닐메탄과 같은 방향족 핵을 갖는다.

에폭사이드 화합물은 또한 일핵성 페놀, 예컨대 레조르시놀 또는 히드로퀴논으로 부터 유도될 수 있거나, 또는 이들은 다핵성 페놀, 예컨대 비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판 또는 4,4′ -디히드록시디페닐술폰을 기본으로 하거나, 또는 페놀과 포름알데히드의 축합물, 예컨대 페놀 노볼락을 기본으로 하며, 이들 축합물들은 산성 조건하에서 수득된다.

III) 에피클로로히드린과 2개 이상의 아미노히드로겐 원자를 함유하는 아민의 반응 생성물의 탈염산화에 의해 수득할 수 있는 폴리-(N-글리시딜)화합물. 이들 아민은 예컨대 아닐린, 톨루이딘, n-부틸아민, 비스(4-아미노페닐)메탄, m-크실릴렌디아민 또는 비스(4-메틸아미노페닐)메탄 뿐만 아니라 N,N,O-트리글리시딜-m-아미노페놀 또는 N,N,O-트리글리시딜-p-아미노페놀이다.

그러나, 폴리(N-글리시딜)화합물은 또한 시클로알킬렌우레아의 N,N′ -디글리시딜

유도체, 예컨데 에틸렌우레아 또는 1,3-프로필렌우레아 및 히단토인의 N,N′ =디글리시딜 유도체, 예컨대 5,5-디메틸히단토인의 유도체를 포함한다.

IV) 폴리-(S-글리시딜)화합물, 예컨대 디티올로 부터 유도된 디-S-글리시딜 유도체, 예컨대 에탄-1,2-디티올 또는 비스(4-머캅토메틸페닐)에테르이다.

V) R_1 및 R_3이 합쳐져서 $-CH_2-CH_2-$이고 또 n이 0인 일반식 A의 라디칼을 갖는 에폭사이드 화합물은 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르, 2,3-에폭시시클로펜틸 글리시딜 에테르 또는 1,2-비스(2,3-에폭시시클로펜틸옥시)에탄이다. R_1 및 R_3이 합쳐져서 $-CH_2-CH_2-$이고 또 n이 1인 일반식 I의 라디칼을 갖는 에폭시 수지는 에컨대 3′ ,4′ -에폭시 -6′ -메틸시클로헥실메틸 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥산카르복실레이트이다.

적합한 에폭사이드는 예컨대 다음과 같다:

a) 액체 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 예컨대 Araldit® (* 130337TIF *R) GY 240, Araldit® GY 250, Araldit® GY 260, Araldit® GY 266, Araldit® GY 2600, Araldit® MY 790;

b) 고체 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 예컨대 Araldit® GT 6071, Araldit® GT 7071, Araldit® GT 7072, Araldit® GT 6063, Araldit® GT 7203, Araldit® GT 6064, Araldit® GT 7304, Araldit® GT 7004, Araldit® GT 6084, Araldit® GT 1999, Araldit® GT 7077, Araldit® GT 6097, Araldit® GT 7097, Araldit® GT 7008, Araldit® GT 6099, Araldit® GT 6608, Araldit® GT 6609, Araldit® GT 6610;

c) 액체 비스페놀 F 디글리시딜 에테르, 예컨대 Araldit® GY 281, Araldit® GY 282, Araldit® PY 302, Araldit® PY 306;

d) 테트라페닐에탄의 고체 폴리글리시딜 에테르, CG 에폭시 수지® 0163;

e) 페놀/포름알데히드 노볼락의 고체 및 액체 폴리글리시딜 에테르, 예컨대 EPN 1138, EPN 1139, GY 1180, PY 307;

f) o-크레솔/포름알데히드 노볼락의 고체 및 액체 폴리글리시딜 에테르, 예컨대 ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, ECN 1299;

g) 알코올의 액체 글리시딜 에테르, 예컨대 Shell® 글리시딜 에테르 162, Araldit® DY 0390, Araldit® DY 0391;

h) 카르복시산의 액체 글리시딜 에테르, 예컨대 Shell® Cardura E 테레프탈레이트, 트리멜리테이트, Araldit® PY 284;

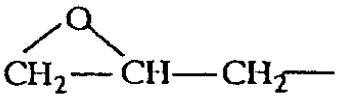
i) 고체 헤테로시클릭 에폭시 수지(트리글리시딜 이소시아누레이트), 예컨대 Araldit® PT 810;

j) 액체 시클로지방족 에폭시 수지, 예컨대 Araldit® CY 179;

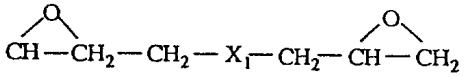
k) p-아미노페놀의 액체 N,N,O-트리글리시딜 에테르, 예컨대 Araldit® MY 05010;

l) 테트라글리시딜-4,4′-메틸린벤즈아민 또는 N,N,N′,N′-테트라글리시딜디아미노페닐메탄, 예컨대 Araldit® MY 720, Araldit® MY 721.

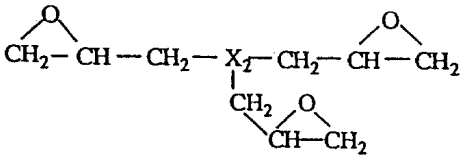
상이한 구조의 에폭사이드 화합물의 혼합물도 필요에 따라서 또한 사용할 수 있다.

성분 a)는 바람직하게는 2개의 일반식  의 기를 포함한다.

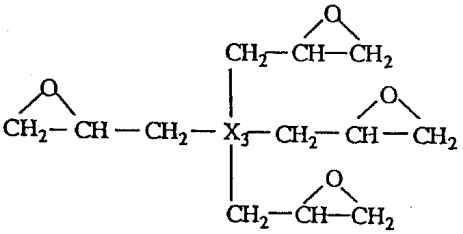
특히 바람직한 성분 a)는 하기 일반식 (I) 내지 (III) 유형의 화합물 또는 그의 혼합물이다:



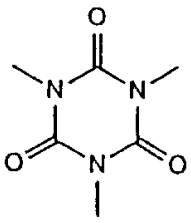
(I)



(II)



(III)

식중에서, X_1, X_2 및 X_3은 비치환되거나 또는 치환될 수 있는 시클로헥실렌, 페닐렌 또는 나프틸렌이고 또 X_1 은 부가적으로 비치환되거나 또는 치환된 일반식  의 라디칼이고 또 X_2는 부가적으로 비치환되거나 또는 치환된 일반식  의 라디칼이다.

상기 라디칼에 적합한 치환기는 -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O_2)-, -C(CF_3)$_2$-, 알킬, 알킬렌, 아릴, 아릴렌, 알콕시, 아릴옥시 또는 할로겐이고 또 몇개의 동일하거나 또는 상이한 치환기가 존재할 수 있거나 또는 치환기도 치환될 수 있다.

적합한 알킬 라디칼은 예컨대 C_1-C_{18} 알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이차부틸, 삼차부틸, n-헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실, 및 또한 측쇄 이성질체이다.

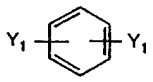
가능한 알킬렌 및 알콕시 라디칼은 추가의 H 원자를 제거하거나 또는 O 원자를 부가하는 것에 의해 상술한 알킬 라디칼로 부터 유도될 수 있다.

적합한 아릴 라디칼은 6 내지 20개 탄소원자를 갖는 라디칼이고, 예컨대 페닐렌, 비페닐렌 또는 나프틸렌이다.

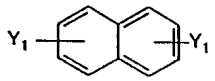
적합한 아릴렌 및 아릴옥시 라디칼은 H원자를 제거하기나 또는 0원자를 부가하는 것에 의해 상술한 아릴 라디칼로 부터 유도될 수 있다.

바람직한 라디칼은 이하의 기이다:

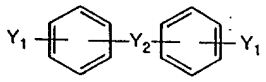
X_1 =



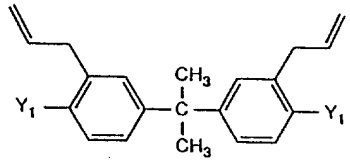
(IVa)



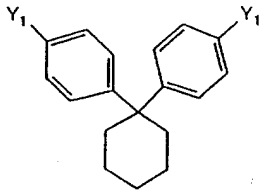
(IVb)



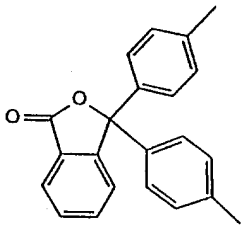
(IVc)



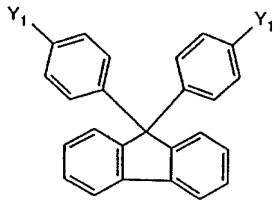
(IVd)



(IVe)



(IVf)



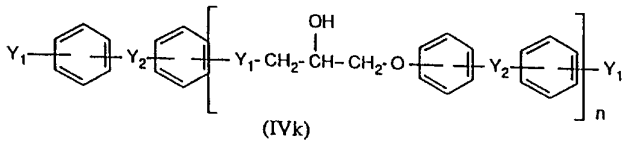
(IVg)



(IVh)

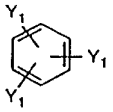


(IVi)

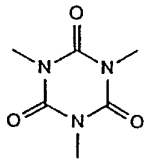


(IVk)

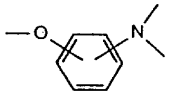
X_2 =



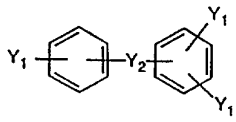
(Va)



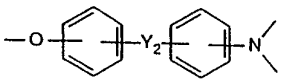
(Vb)



(Vc)

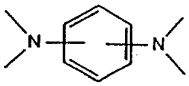


(Vd)

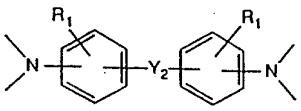


(Ve)

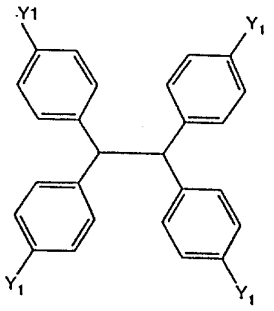
X_3 =



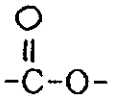
(VIa)



(VIb)



(VIc)

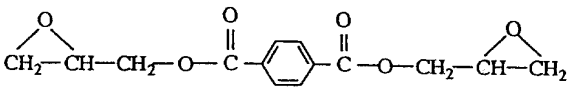
식중에서, Y_1은 직접결합, -O-, -S-,  이고,

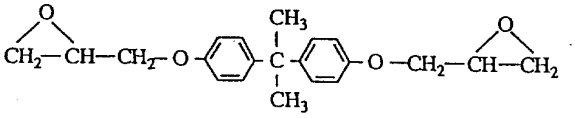
Y_2는 직접결합, $-SO_2-$, -CO-, -S-, -SO-, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$ 또는 $-C(CF_3)_2-$ 이며, 또

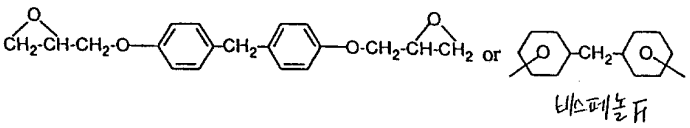
n은 1 내지 100이다.

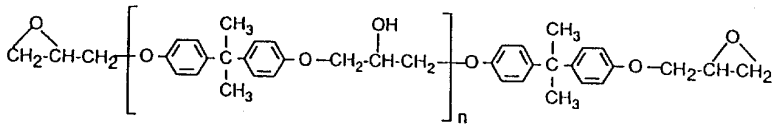
방향족 고리는 상술한 바와 같이 비치환되거나 또는 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시 또는 할로겐에 의해 일치환 또는 다중치환된다.

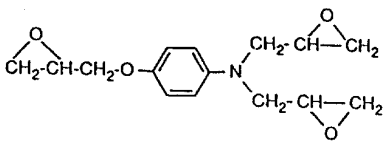
특히 바람직한 성분 a)은 이하의 화합물이다:

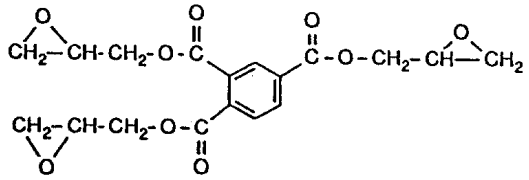


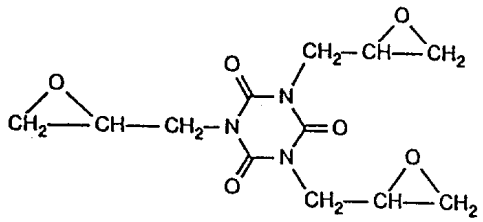


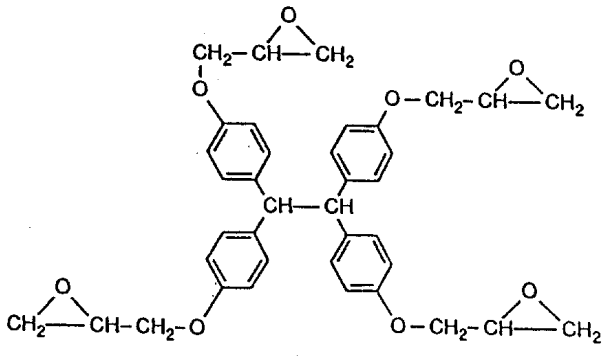




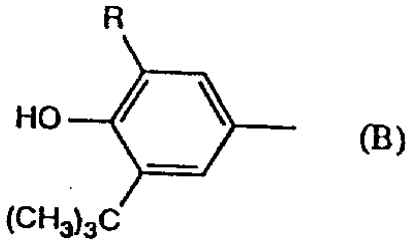








성분 b)로 사용된 입체장애 페놀은 공지된 안정화제이다. 이들 화합물은 R이 수소, 메틸 또는 삼차부틸인 하기 구조식의 기를 한개 이상 포함한다:

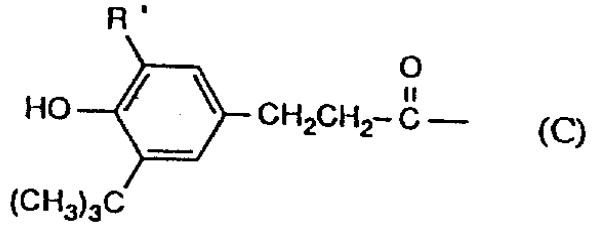


(B)

이러한 입체장애 페놀의 예는 다음과 같다:

2,6-디-삼차부틸-4-메틸페놀, 2-삼차부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디시클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α-메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리시클로헥실페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-메톡시메틸페놀, 2,6-디노닐-4-메틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디 -삼차부틸히드로퀴논, 2,5-디-삼차아밀히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,2′ -티오비스(6-삼차부틸-4-메틸페놀), 2,2′ -티오비스(4-옥틸페놀), 4,4′ -티오비스(6-삼차부틸-3-메틸페놀), 4,4′ -티오비스(6-삼차부틸-2-메틸페놀), 2,2′ -메틸렌비스(6-삼차부틸-4-메틸페놀), 2,2′ -메틸렌비스(6-삼차부틸-4-에틸페놀), 2,2′ -메틸렌비스[4-메틸-6-(α-메틸시클로헥실)페놀], 2,2′ -메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2′ -메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2′ -메틸렌비스(4,6-디-삼차부틸페놀), 2,2′ -에틸리덴비스(4,6-디-삼차부틸페놀), 2,2′ -에틸리덴비스(6-삼차부틸-4-이소부틸페놀), 2,2′ -메틸렌비스[6-(α-메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2′ -메틸렌비스[6-(α,α-디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4′ -메틸렌비스(2,6-디-삼차부틸페놀), 4,4′ -메틸렌비스(6-삼차부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-삼차부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-3-n-도데실머캅토부탄, 에틸렌 글리콜 비스[3,3-비스(3′ -삼차부틸-4′ -히드록시페닐)부티레이트], 비스(3-삼차부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)디시클로펜타디엔, 비스[2-(3′ -삼차부틸-2′ -히드록시-5′ -메틸벤질)-6-삼차부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)술피드, 이소옥틸 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질머캅토아세테이트, 비스(4-삼차부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)디티올 테레프탈레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-삼차부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 2,2′ -메틸렌비스(6-삼차부틸-4-메틸페놀)모노아크릴레이트, 2,4-비스(옥틸티오메틸)-6-메틸페놀, 디옥타데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트 및 모노에틸 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트의 칼슘염, 및 토코페롤로 부터 유도된 화합물.

특히 바람직한 성분 b)은 한개 이상의 하기 구조식의 기를 포함하는 화합물이다:



(C)

식중에서, R′ 는 메틸 또는 삼차부틸이다.

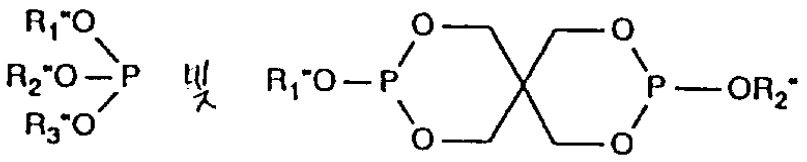
이러한 입채장애 페놀의 예는 β-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 에스테르 및 β-(5-삼차부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)프로피온산과 일가 또는 다가알코올, 예컨대 메탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트 또는 N,N′ -비스(히드록시에틸)옥살아미드와의 에스테르 및 상기 산의 아미드, 예컨대 N,N′ -비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)헥사메틸렌디아민, N,N′ -비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)트리메틸렌디아민 및 N,N′ -비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐히드라진이다.

특히 바람직한 성분 b)는 β-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피온산 및 트리에틸렌 글리콜 비스-3-(3-삼차부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트의 펜타에리트리틸 에스테르 및 옥타데실 에스테르이다.

성분 a) 및 b) 이외에, 안정화를 위하여 필요에 따라서, 안정화될 플라스틱을 기준하여 c) 0.01 내지 2 중량%의 한개 이상의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트를 사용할 수 있다.

성분 c)로서 사용될 수 있는 유기 포스파이트 및 포스포나이트는 플라스틱에 대한 안정화제로서 공지되어 있다.

적합한 유기 포스파이트는 라디칼 R이 동일하거나 또는 상이한 알킬, 알켄일, 아릴 또는 아르알킬 라디칼인 일반식 $P(OR)_3$의 포스파이트이다. 바람직한 유기 포스파이트는 하기 구조식의 포스파이트이다:



식중에서, R_1'' , R_2'' 및 R_3'' 는 동일하거나 상이하며 또 C_6-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 알켄일, 치환되거나 또는 비치환된 페닐 라디칼 또는 C_5-C_7 시클로알킬이다.

C_6-C_{18} 알킬 라디칼 R_1'' , R_2'' 및 R_3'' 는 예컨대 n-헥실, n-옥틸, n-노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실 또는 옥타데실이다. 8 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬기가 바람직하다.

치환된 페닐 라디칼 R_1'' , R_2'' 및 R_3'' 는 예컨대 톨릴, 에틸페닐, 크실릴, 큐밀, 키밀, 크레실, 4-메톡시페닐, 2,4-디메톡시페닐, 에톡시페닐, 부톡시페닐, p-n-옥틸페닐, p-n-노닐페닐 또는 p-n-도데실페닐이다.

이들은 주로 방향족 포스파이트 및 포스포나이트이다. 이들의 예는 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트릴 디포스파이트, 트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리틸 디포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸페닐)펜타에리트릴 디포스파이트, 트리스테아릴소르비틸 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-삼차부틸페닐)-4,4′ -비페닐렌 디포스포나이트, 3,9-비스(2,4-디-삼차부틸-4-메틸페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸, 3,9-트리스(2,4,6-트리스-삼차부틸페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸 및 2,2′ -에틸리덴비스(4,6-디-삼차부틸페닐)플루오로포스파이트이다.

테트라키스(2,4-디-삼차부틸페닐)-4,4′ -비페닐렌 디포스포나이트, 트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트 또는 트리스(4-노닐페닐)포스파이트는 성분 c)로서 특히 적합하게 사용된다.

성분 a) 및 b) 또는 a), b) 및 c)이외에, 안정화를 위하여 금속 산화물, 수산화물 또는 탄산염 또는 지방산의 금속염으로 구성된 군으로 부터 선정되는 무기 화합물 d)을 안정화될 플라스틱을 기준하여 10 중량% 이하 함유한다. 이때 금속은 특히 주 II족 또는 부 II족의 원소일 수 있다.

금속 산화물, 수산화물 또는 탄산염으로 구성된 군으로 부터 선정되는 무기 화합물은 특히 주 II족 및 부 II, IV 또는 VII족 원소의 금속 산화물, 수산화물 또는 탄산염이고, 특히 MgO, TiO_2, ZnO, MnO_2와 같은 산화물이 바람직하고, 특히 CaO가 바람직하다.

지방산의 금속염(금속 비누)은 특히 지방족 포화 C_2-C_{22} 카르복실레이트, 지방족 불포화 C_3-C_{22} 카르복실레이트, 한개 이상의 OH기에 의해 치환된 지방족 C_2-C_{22} 카르복실레이트, 5 내지 22개 탄소원자를 갖는 고리상 및 이환식 카르복실레이트, 비치환 또는 1개 이상의 OH기 및/또는 C_1-C_{16} 알킬에 의해 치환된 페닐카르복실레이트, 비치환 또는 한개 이상의 OH 기 및/또는 C_1-C_{16} 일킬에 의해 치환된 나프틸카르복실레이트, 페닐-C_1-C_{16} 알킬카르복실레이트, 나프틸-C_1-C_{16} 알킬카르복실레이트 또는 비치환 또는 C_1-C_{12} 알킬 치환된 페놀레이트로 구성된 군으로 부터 신정된 아연, 주석, 마그네슘 또는 칼슘염이고, 스테아레이트 및 라우레이트가 바람직하다.

필요에 따라서, 상술한 성분 a), b), c) 및 d)의 화합물의 혼합물이 개별 화합물 대신에 사용될 수 있다.

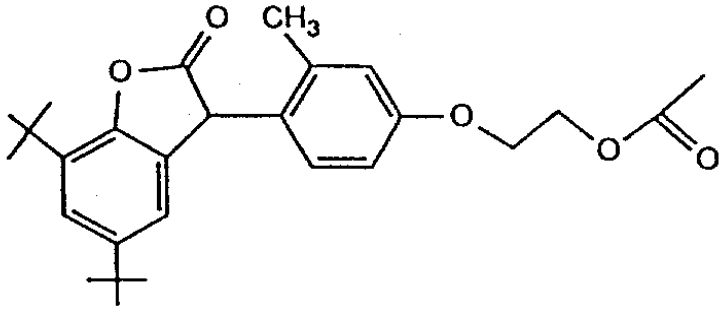
성분 b : c의 중량비는 10 : 1 내지 1 : 10, 특히 4 : 1 내지 1 : 4 이다.

성분(b+c) : d의 중량비는 10 : 1 내지 1 : 20, 특히 5 : 1 내지 1 : 10 이다.

성분 a : (b+c+d)의 중량비는 바람직하게는 100 : 1 내지 1 : 10, 특히 50 : 1 내지 1 : 1 이다.

특정 필요에 따라서, 성분 a) 내지 d) 이외에 하기한 통상의 물질이 손상된 열가소성수지에 부가될 수 있다.

젖산염, 예컨대 젖산 칼슘 또는 칼슘 스테아로일-2-락틸레이트, 또는 락톤, 예컨대



을 포함하는 군으로 부터 선정된 적합한 안정화제가 보조 안정화제로서 부가될 수 있다.

적합한 자외선 흡수제 및 광 안정화제의 예는 다음과 같다:

[1. 2-(2′ -히드록시페닐)-벤조트리아졸]

예를 들어 2-(2′ -히드록시-5′ -메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3′ ,5′ -디-삼차부틸-2′ -히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5′ -삼차부틸-2′ -히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2′ -히드록시-5′ -(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3′ ,5′ -디-삼차부틸-2′ -히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2- (3′ -삼차부틸-2′ -히드록시-5′ -메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3′ -이차부틸-5′ -삼차부틸-2′ -히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2′ -히드록시-4′ -옥틸옥시페닐)벤조트리아졸, 2-(3′ ,5′ -디-삼차-아밀-2′ -히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3′ ,5′ -비스-(α,α-디메틸벤질)-2′ -히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3′ -삼차부틸-2′ -히드록시-5′ -(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸의 혼합물, 2-(3′ -삼차부틸-5′ -[2-(2-에틸헥실옥시)-카르보닐에틸]-2′ -히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3′ -삼차부틸-2′ -히드록시-5′ -(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3′ -삼차부틸-2′ -히드록시-5′ -(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3′ -삼차부틸-2′ -히드록시-5′ -(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3′ -삼차부틸-5′ -[2-(2-에틸헥실옥시)카르보닐에틸]-2′ -히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3′ -도데실-2′ -히드록시-5′ -메틸페닐)벤조트리아졸, 및 2-(3′ -삼차부틸-2′ -히드록시-5′ -(2-이소옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2,2′ -메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 폴리에틸렌 글리콜 300과 2-[3′ -삼차부틸-5′ -(2-메톡시카르보닐에틸)-2′ -히드록시페닐]벤조트리아졸의 에스테르 교환반응 생성물;

R이 3′ -삼차부틸-4′ -히드록시-5′ -2H-벤조트리아졸-2-일페닐인

$[R\text{-}CH_2CH_2\text{-}COO(CH_2)_3]_2$

[2. 2-히드록시벤조페논]

예를들어 4-히드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2′ ,4′ -트리히드록시 및 2′ -히드록시-4,4′ -디메톡시 유도체.

[3. 비치환 또는 치환된 벤조산의 에스테르]

예를들어 4-삼차부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일 레조르시놀, 비스(4-삼차부틸벤조일)레조르시놀, 벤조일 레조르시놀, 2,4-디-삼차부틸페닐 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조산, 헥사데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-디-삼차부틸페닐 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트.

[4. 아크릴레이트]

예를들어 에틸 또는 이소옥틸 α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트, 메틸 α-카르보메톡시신나메이트, 메틸 또는 부틸 α-시아노-β-메틸-p-메톡시-신나메이트, 메틸 α-카르보메톡시-p-메톡시-신나메이트 및 N-(β-카르보메톡시-β-시아노비닐)-2-메틸인돌린.

[5. 니켈 화합물]

예를들어 적절한 경우 부가적인 리간드(예 : n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-시클로헥실디에탄올아민)를 갖는 2,2′ -티오-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀]의 니켈 착물(예컨대 1 : 1 또는 1 : 2 착물), 니켈 디부틸 디티오카르바메이트, 4-히드록시-3,5-디-삼차부틸 벤질 포스폰산 모노알킬 에스테르(예 : 메틸 에스테르 또는 에틸 에스테르)의 니켈 염, 케톡심 (예 : 2-히드록시-4-메틸페닐운데실 케톡심)의 니켈 착물, 적절한 경우 부가적인 리간드가 있는 1-페닐-4-라우로일-5-히드록시 피라졸의 니켈 착물.

[6. 입체 장애 아민]

예를들어 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)숙시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) n-부틸-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질 말로네이트, 1-히드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘과 숙신산의 축합 생성물, N,N′ -비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-삼차옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄-테트라오에이트, 1,1′ -(1,2-에탄디일)비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차부틸벤질)말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)숙시네이트, N,N′ -비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합 생성물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온 및 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온.

[7. 옥살아미드]

예를들어 4,4′ -디옥틸옥시옥사닐리드, 2,2′ -디에톡시옥사닐리드, 2,2′ -디옥틸옥시-5,5′ -디-삼차부틸옥사닐리드, 2,2′ -디도데실옥시-5,5′ -디-삼차부틸옥사닐리드, 2-에톡시-2′ -에틸옥사닐리드, N,N′ -비스(3-디메틸아미노프로필)옥사미드, 2-에톡시-5-삼차부틸-2′ -에틸옥사닐리드 및 그와 2-에톡시-2′ -에틸-5,4′ -디-삼차부틸옥사닐리드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시-이중 치환된 옥사닐리드의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-이치환된 옥사닐리드의 혼합물.

[8. 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진]

예를들어 2,4,6-트리스(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-히드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-부틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-옥틸옥시프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

재생 플라스틱의 양을 기준하여 0.01 내지 2 중량%의 양의 벤조페논, 벤조트리아졸, 옥사닐리드 또는 입체장애 아민 또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로 부터 선정된 광 안정화제를 부가하는 것이 바람직하다. 벤조트리아졸을 포함하는 군으로 부터 선정된 광 안정화제 및 입체장애 아민을 포함하는 군으로 부터 선정된 광 안정화제를 부가하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 혼합물의 안정화 효과, 특히 가공 안정성 및 장기간 안정성은 필요에 따라 소위 티오상승제를 부가하는 것에 의해 상승작용적으로 향상될 수 있다. 이들은 지방족 티오에테르, 특히 티오디프로피온산의 에스테르이다. 이들의 예는 티오디프로피온산의 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르 또는 디스테아로일 술피드이다. 이들 티오상승제는 재생 물질을 기준하여 0.1 내지 1 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

적합한 과산화물 파괴 화합물의 예는 다음과 같다:

β-티오디프로피온산의 에스테르, 예컨대 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실에스테르, 머캅토벤즈이미다졸, 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연염, 아연 디부틸디티오카르바메이트, 디옥타데실 디술피드, 펜타에리트리틸 테트라키스(β-도데실머캅토)프로피오네이트 또는 에틸렌 글리콜 비스머캅토아세테이트.

필요에 따라서, 추가의 통상의 플라스틱 보조제, 예컨대 나무 가루 또는 운모와 같은 충전재, 유리 섬유, 유리구 또는 무기 섬유와 같은 강화제, 안료, 접착제, 가소제, 윤찰제, 난연제, 대전방지제 또는 발포제를 손상된 플라스틱에 부가할 수 있다. 이러한 보조제는 재생 생성물의 사용목적에 따라 다르다.

다른 통상의 플라스틱 첨가제는 손상된 플라스틱의 물질특성을 향상시키는 중합체, 예컨대 탄성중합체(충격 개질계) 및 상용화제이다. 충격 개질제는 저온에서도 우수한 충격강도를 갖도록 부서지기 쉬운 중합체를 개질할 수 있는 동종중합체 또는 공중합체이다. 그중에서, EP(D)M 중합체, ABR, BR 및 SBR 그라프트 중합체가 이 목적에 적합하다.

상용화제는 예컨대 스티렌과 부타디엔 및 필요에 따라 아크릴로니트릴의 공중합체, 특히 블록 공중합체이다. 이들은 에틸렌과 프로필렌의 공중합체로서 필요에 따라 제 3 단량체 성분, 예컨대 부타디엔을 함유할 수 있다.

염소화 폴리에틸렌 또는 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체는 상용화제로서 사용될 수 있고, 재생 생성물의 조성이 중요하다.

다른 적합한 상용화제는 극성기, 예컨대 아크릴산 기를 갖는 무수 말레산/스티렌 공중합체 또는 그라프트 중합체를 함유한다.

중합체 상용화제는 안정화될 플라스틱을 기준하여 2 내지 20 중량%의 양으로 사용된다.

이렇게 안정화된 재생 생성물은 다양한 목적을 위해, 예컨대 파이프, 프로필, 쉬트, 케이블 절연, 스포츠 장비, 정원용 가구, 필름, 구조부품, 자동차 및 기계 부품 및 모든 유형의 용기, 예컨대 병, 발포물질, 예컨대 절연 패널 또는 충전물질에 사용될 수 있다.

재생 생성물은 최초 플라스틱과 함께 혼합될 수 있거나 또는 최초 플라스틱과 함께, 예컨대 공압출 공정으로 사용될 수 있다.

본 발명은 상기 공정에 의해 수득할 수 있는 재생 열가소성수지에 관한 것이다.

본 발명은 또한 a) 안정화될 플라스틱을 기준하여 0.05 내지 20 중량%의 한개 이상의 다관능성 에폭사이드, b) 안정화될 플라스틱을 기준하여 0.01 내지 2 중량%의 한개 이상의 입체장애 페놀 및 필요에 따라 c) 안정화될 플라스틱을 기준하여 0.01 내지 2 중량%의 한개 이상의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트를 포함하는 혼합물의 손상된 열가소성수지를 안정화시키기 위한 용도에도 관한 것이다.

본 발명은 또한 손상된 열가소성수지 이외에 a) 안정화될 플라스틱을 기준하여 0.05 내지 20 중량%의 한개 이상의 다관능성 에폭사이드, b) 안정화될 플라스틱을 기준하여 0.01 내지 2 중량%의 한개 이상의 입체장애 페놀 및 필요에 따라 c) 안정화될 플라스틱을 기준하여 0.01 내지 2 중량%의 한개 이상의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트를 포함하는 혼합물을 제공한다. 이 혼합물에 대해 바람직한 것은 상기 공정에 대해서도 적용된다.

본 발명은 또한 a) 한개 이상의 다관능성 에폭사이드, b) 한개 이상의 입체장애 페놀, c) 한개 이상의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트 및 d) 금속 산화물, 수산화물 또는 탄산염 또는 지방산의 금속염을 포함하는 군으로 부터 선정된 한개 이상의 무기 화합물을 포함하고 성분 b : c 중량비가 10 : 1 내지 1 : 10이고, 성분(b+c) : d의 중량비가 10 : 1 내지 1 : 20이며 또 성분 a : (b+c+d)의 중량비가 100 : 1 내지 1 : 10인 혼합물을 제공한다. 이 혼합물에 비해 바람직한 것은 상기 공정에 대해서도 적용된다.

이하 실시예를 들어 본 발명을 보다 더 상세하게 설명한다. 하기 실시예에서, 부 및 %는 특별히 언급하지 않는 한 중량기준이다.

실시예에서 사용된 손상된 열가소성수지는 다음과 같다:

A) 손상된 폴리올레핀

새로이 제조된 폴리올레핀 물질을 2축 스크류 압출기(ZSK)를 이용하여 압출하는 것에 의해 열손상처리시

키거나 또는 전단손상처리시킨다.

폴리프로필렌 : 압출 1회, 280℃, 100 rpm

폴리에틸렌 : 압출 5회, 280℃, 100 rpm

B) 고온에서 응집시키는 것에 의해 손상된 2축 연신된 PP 필름의 제품 폐기물

C) 중공 폴리올레핀 물질(90% HDPE, 10% PP)

폴리올레핀 단편은 가정용 플라스틱 폐기물을 수집하여 얻은 것이다.

분쇄 및 세척한 후, 히드로사이클론 기술을 이용하여 가정용 폐기물의 잔류 플라스틱으로 부터 폴리올레핀 단편을 분리하고 과립화한다.

D) PP/EPDM으로 제조된 피복 폐 범퍼로 부터 얻은 분쇄 물질

E) PP로 제조된 폐 밧데리 용기로 부터 수득한 재과립화된 물질

F) 포장시에 얻은 EPS 재생물질

사용된 안정화제:

A-1 : N,N,O-트리글리시딜-p-아미노페놀

A-2 : N,N′ N″ -트리글리시딜 이소시아누레이트(Araldit® PT 810)

A-3 : 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 (Araldit® MY 790)

A-4 : 비스페놀 F 디글리시딜 에테르 (Araldit® BY 281)

A-5 : 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 (Araldit® GT 7203)

A-6 : 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 (Araldit® GT 6071)

A-7 : 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 (Araldit® GT 6099)

A-8 : 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 (Araldit® GT 6084)

B-1 : 펜타에리트리틸 β-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트

B-2 : 트리에틸렌 글리콜 비스-3-(3-삼차부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트

B-3 : 모노에틸 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트의 칼슘염

BC-1 : 1부의 B-1 및 1부의 C-1

BC-2 : 1부의 B-1 및 2부의 C-1

C-1 : 트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트

D-1 : 스테아르산 마그네슘

D-2 : 산화 칼슘

D-3 : 스테아르산 칼슘

T-1 : 디스테아릴 티오디프로피오네이트

MVR(용융 부피 비율) 및 MFR(용융유동속도)는 ISO 1133에 따라서 결정한다.

충격강도는 DIN 53448에 의해 또 시편 형상 4는 ASTM D 1822-1979에 따라서 측정한다.

[실시예 1]

200℃로 가열된 브라벤더 혼합기 챔버 W 50 (40 rpm)에서 36.6 g의 손상된 폴리프로필렌(PP)(cf.A)을 N_2 하에서 30분간 반죽한다. PP와 함께 바로 즉시 첨가제(표 1)를 혼합기 챔버로 도입한다. 30분 후, 혼합을 중지하고 중합체 물질을 혼합기 챔버로 부터 제거하며 30℃ 및 약 50 kN에서 1분간 압축성형하였다. 200℃/50 kN에서 압축성형에 의해 2 mm 두께의 쉬트를 제조한다.

상기 쉬트로 부터 시편을 핀치해낸다. 또한 MVI는 쉬트를 분쇄한 후에 측정한다.

[표 1]

실시예	안정화제	MVI (190/2.16)	인장 충격강도 [kJ/m^2]
-	-	79.4	39
1	5% A-1 + 0.07% B-1 + 0.14% C-1	3.6	94

표 1은 본 발명에 따른 첨가제계의 재료 향상 효과를 분명히 나타낸다.

[실시예 2 내지 4]

180℃로 예열된 브라벤더 혼합기 챔버 W50(40 rpm)에 42 g의 손상된 HDPE(cf. A)를 첨가제(표 2)와 함께 도입하고 10분간 반죽한다.

2 mm 두께의 시험 시트를 제조하고 실시예 1와 유사하게 시편을 펀치해낸다.

[표 2]

실시예	안정화제	인장충격강도 [kJ/m^2]
-	-	251
2	5% A-1 + 0.07% B-1 + 0.14% C-1	304
3	5% A-2 + 0.07% B-1 + 0.14% C-1	288
4	5% A-3 + 0.07% B-1 + 0.14% C-1	293

인장충격 시험은 본 발명에 따른 첨가제계의 향상효과를 분명히 나타낸다.

[실시예 5]

200℃로 가열된 브라밴더 혼합기 챔버 W50(40 rpm)에 36.14 g의 BOPP 필름 응집물(참조 B)을 질소하에서 첨가제(표 3)와 함께 30분간 반죽한다.

2 mm 두께 시편을 제조하고 실시예 1과 유사하게 시편을 펀치해낸다.

[표 3]

실시예	안정화제	MVI (230/2.16)	인장충격강도 [kJ/m^2]
-	-	41.0	74
5	5% A-3 + 0.1% B-1 + 0.1% C-1	10.5	196

용융유동 속도 및 인장충격강도는 본 발명에 따라 실시예 5에서 향상된다.

[실시예 6 및 7]

230℃로 가열된 브라밴더 혼합기 챔버 W50 (40 rpm)에 35.5 g의 중공 폴리올레핀 물질(참조 C)을 안정화제 B-1 및 C-1(표 4)와 함께 도입한다. 1.5분 후 에폭사이드 화합물 A-2 또는 A-3(표 4)을 중합체 용융물에 부가하고 30분간 혼합한다.

2 mm 두께의 시험 쉬트를 제조하고 실시예 1과 유사하게 시편을 펀치해낸다.

[표 4]

실시예	안정화제	인장 충격강도 [kJ/m^2]
-	-	109
6	5% A-2 + 0.07% B-1 + 0.14% C-1	234
7	5% A-3 + 0.07% B-1 + 0.14% C-1	317

인장충격강도는 안정화되지 않은 시료와 대조적으로 본 발명에 따른 실시예에서 물질에 대한 향상효과를 나타낸다.

[실시예 8 및 9]

[표 5]

팩케이징한 후 얻은 EPS 재생물질(과립)을 사용한 브라밴더 실험

(20분, 220℃, 40 rpm)

	%	첨가제	MVR (200/2.16)
대조	-	없음	22.8
실시예 8	5/0.10	A-1/B-2	10.4
실시예 9	5/0.10	A-2/B-2	9.4

220℃로 가열된 브라밴더 혼합기 챔버 W50(40 rpm)에 팩케이징한 후 얻은 45 g의 EPS 재생 물질을 20분간 반죽한다. 반응초기에 첨가재(표 5)를 EPS 과립과 함께 혼합기 챔버에 도입한다. 10분 후 혼합을 중지하고 중합체 물질을 혼합기 챔버로 부터 제거하며 30℃ 및 약 20 kN에서 1분간 압축성형시킨다.

200℃/50 kN에서 압축성형함으로써 2 mm 두께의 쉬트를 제조한다.

분쇄한 후 상기 쉬트의 MVR 값을 측정한다.

대조 실시예를 유사하게 실시한다.

본 발명에 따라 안정화된 시료는 대조용에 비하여 작은 MVR 값을 나타낸다.

[실시예 10 내지 13]

[표 6]

브라밴더 시험(230℃, 40rpm, 30분, N_2)

PP 뱃더리 용기물질(재과립화된 물질)

	%	첨가제	MVR (230/2.16)
대조	-	없음	>100
대조	0.07/0.13	B-1/C-1	69
실시예 10	1/0.07/0.13	A-2/B-1/C-1	32.5
실시예 11	2/0.07/0.13	A-2/B-1/C-1	29.0
실시예 12	1/0.07/0.13	A-3/B-1/C-1	37.6

230℃로 가열된 브라밴더 혼합기 챔버 W50(40 rpm)에 폐 뱃더리 용기에서 얻은 재생 PP 물질 38.5 g을 질소하에서 30분간 반죽한다. 반응초기에 첨가제(표 6)를 PP 과립과 함께 혼합기 챔버에 도입한다. 30분 후 혼합을 중지하고 중합체 물질을 혼합기 챔버로 부터 제거하며 30℃ 및 약 20 kN에서 1분간 압축성형시킨다.

200℃/50 kN에서 압축성형함으로써 2 mm 두께의 쉬트를 제조한다.

분쇄한 후 상기 쉬트의 MFR 값을 측정한다.

대조 실시예를 유사하게 실시한다.

본 발명에 따라 안정화된 시료는 대조용에 비하여 작은 MFR 값을 나타낸다.

[표 7]

다중압출(230℃, 75rpm, 2축 스크류 실험실용 압출기)

PP 뱃더리 용기물질(재과립화된 물질)

	%	첨가제	MFR (230/2.16)
대조	-	없음	9.4
실시예 10	1/0.07/0.13	A-2/B-1/C-1	8.2
실시예 11	2/0.07/0.13	A-2/B-1/C-1	8.3
실시예 13	1/0.07/0.13	A-4/B-1/C-1	8.5

폐 뱃더리 용기에서 얻은 재과립화된 PP물질을 본 발명에 따른 안정화제(표 7)와 함께 20℃의 혼합 드럼에서 20분간 예비 혼합한 다음 2축 스크류 실험실용 압출기(T : 230℃)로 압출한다.

과립의 MFR값을 측정한다.

대조 실험을 유사한 방식으로 실시한다.

본 발명에 따라 안정화된 시료는 대조용에서 보다 작은 MFR값을 나타낸다.

[실시예 14-17]

[표 8]

자동차에 사용한 후의 폐 ABS를 이용한 브라밴더 실험
(220℃, 46 rpm, 20분, N_2)

실시예	%	첨가제	인장충격강도 [kJ/m^2]
대조	-	없음	125
실시예 14	1/0.05	A-5/B-2	142
실시예 15	1/0.05/0.05	A-5/B-2/D-1	150
실시예 16	1/0.05	A-5/B-3	142
실시예 17	1/0.05	A-2/B-2	141

220℃로 가열된 브라밴더 혼합기 챔버 W50 (46 rpm)에 자동차에 사용한 후의 44 g의 재생 ABS 물질을 질소하에서 20분간 반죽한다. 반응초기에 첨가제(표 8)를 ABS 과립과 함께 혼합기 챔버에 도입한다. 20분 후, 혼합을 중지하고 중합체 물질을 혼합기 챔버로 부터 제거하며 30℃ 및 약 20 kN에서 1분간 압축성형시킨다.

200℃/50 kN에서 압축성형함으로써 2 mm 두께의 쉬트를 제조한다. 인장충격강도 시험용 시편을 쉬트로 부터 펀치해낸다.

대조 시험은 유사한 방식으로 실시한다.

본 발명에 따라 안정화된 시료는 대조용에 비하여 훨씬 높은 인장충격강도를 나타낸다. 기계적 특성은 본 발명에 따른 첨가제에 의해 높게 유지된다.

[실시예 18 내지 28]

세척되고 조각난 폐 플라스틱 물질(피복된 범퍼로 부터 얻은 PP 공중합체)을 텀블링 혼합기에서 본 발명에 따른 첨가제(표 9)와 함께 균질화시킨 다음 1축 스크류 압출기에서 연속해서 5회 압출한다(T : 260℃). 1회, 3회 및 5회 압출한 후, DIN 53735 M(ISO 1133/12)에 따른 용융유동속도(MFR : 130℃/2.16 kg)를 평가한다.

사출성형기(Aarburg 100)에서 1회 압출 단계의 과립으로 부터 최대 230℃에서 쉬트(두께 : 2mm)를 제조한다. 이들 쉬트를 150℃의 강제 순환식 오븐에서 부서질 때 까지 인공적으로 노화시킨다.

각기 단일 압출된 물질 5개 시험 쉬트를 사용하여 23℃에서 파단연신율%을 측정한다(DIN 53455에 따른 인장강도)(표 9).

본 발명에 따라 안정화된 시료는 반복 압출한 후 용융유동속도에서 작은 증가를 나타낸다. 용융유동속도는 중합체의 분해반응 및 분해(사슬 분해)의 결과로서 증가한다.

본 발명에 따른 안정화제를 첨가함으로써, 150℃의 강제순환식 오븐에서 시료의 부서짐이 발생할 때 까지

걸린 시간은 안정화되지 않은 시료와 대조적으로 향상된다.

또한 본 발명에 따라 안정화된 시료는 안정화되지 않은 시료와 대조적으로 높은 파단연신율을 나타낸다.

[표 9]

PP/EPDM: 분쇄된 피복물질

	첨 가 제		용융유동속도 (230/2.16) 1회	3회	5회 압출후	150℃ 오븐에서 파열될 때까지 걸린 보관 일수	23℃에서 파단 연신율 (%)
	첨가제 없음		4.17	4.97	5.73	13	142
실시예18	0.20 % BC-1	0.25 % A-6	4.25	4.28	4.86	16	225
실시예19	0.20 % BC-1	0.50 % A-6	4.07	4.41	4.40	20	-
실시예20	0.20 % BC-1	1.00 % A-6	4.02	4.42	4.32	25	-
실시예21	0.20 % BC-1	1.00 % A-7	3.99	4.19	4.71	20	329
실시예22	0.20 % BC-1 + 0.10 % T-1	0.50 % A-6	4.12	4.10	4.75	22	>350
실시예23	0.10 % BC-1 + 0.10 % D-2	0.25 % A-6	3.85	4.14	4.37	15	157
실시예24	0.10 % BC-1 + 0.10 % D-2	0.50 % A-6	3.83	4.41	4.33	19	319
실시예25	0.10 % BC-1 + 0.10 % D-2	1.00 % A-6	3.76	3.79	3.96	25	292
실시예26	0.12 % BC-2 + 0.08 % D-3	0.50 % A-6	4.01	4.15	4.59	17	273
실시예27	0.12 % BC-2 + 0.08 % D-3 + 0.20 % T-1	0.50 % A-6	4.03	-	-	20	300
실시예28	0.12 % BC-2 + 0.08 % D-3	0.50 % A-8	3.99	-	-	>23	277

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 안정화될 플라스틱을 기본하여 0.05 내지 20 중량%의 한개 이상의 다관능성 에폭사이드 및 b) 안정화될 플라스틱을 기본하여 0.01 내지 2 중량%의 한개 이상의 입체장애 페놀의 혼합물을 손상된 열가소성수지에 부가하는 것을 포함하는 손상된 열가소성수지를 안정화시키는 방법.

청구항 2

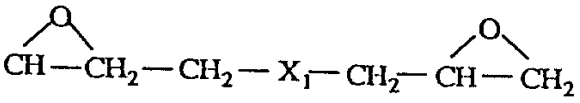
제1항에 있어서, 성분 a) 및 b)이외에 안정화될 플라스틱을 기준하여 0.01 내지 2 중량%의 한개 이상의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트 c)를 부가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 3

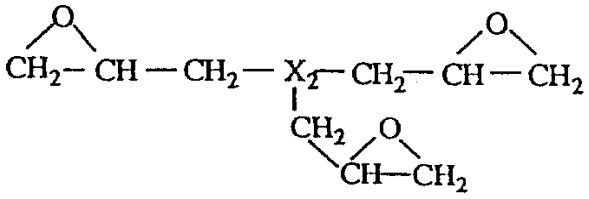
제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 a) 또는 b) 또는 a) 내지 c) 이외에, 안정화될 플라스틱을 기준하여 금속 산화물, 수산화물 또는 탄산염 또는 지방산의 금속염을 포함하는 군으로 부터 선정되는 10 중량% 이하의 무기 화합물 d)가 사용되는 방법.

청구항 4

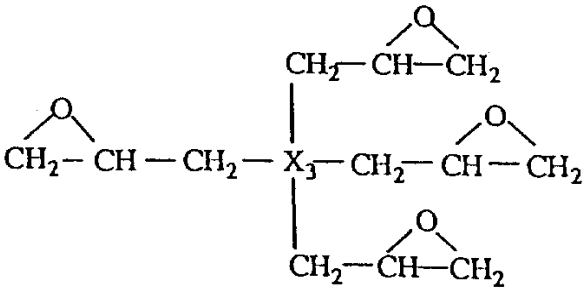
제1항에 있어서, 하기 일반식(I) 내지 (III)의 화합물 또는 이들의 혼합물이 성분 a)로서 사용되는 방법:



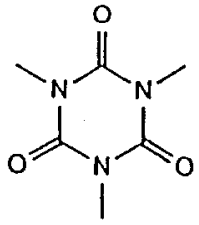
(I)



(II)

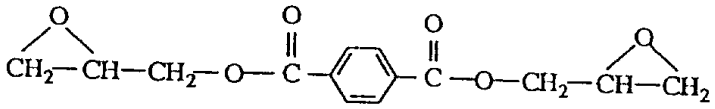


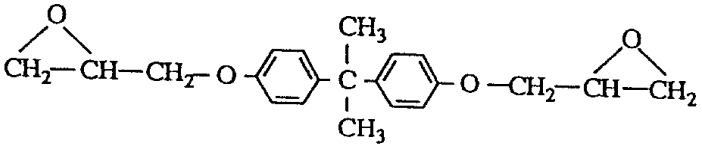
(III)

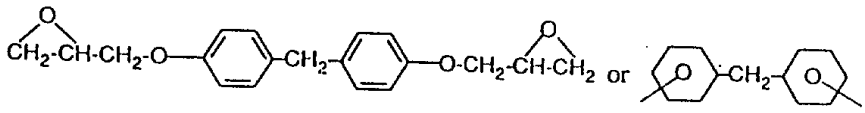
식중에서, X_1, X_2 및 X_3은 비치환되거나 또는 치환될 수 있는 시클로헥실렌, 페닐렌 또는 나프틸렌이고 또 X_1은 부가적으로 비치환되거나 또는 치환된 일반식  의 라디칼이고 또 X_2는 부가적으로 비치환되거나 또는 치환된 일반식  의 라디칼일 수 있다.

청구항 5

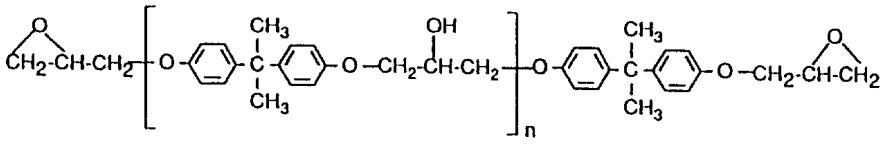
제1항에 있어서, 하기 일반식의 화합물 또는 그의 혼합물이 성분 a)로서 사용되는 방법.



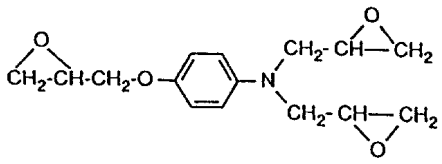


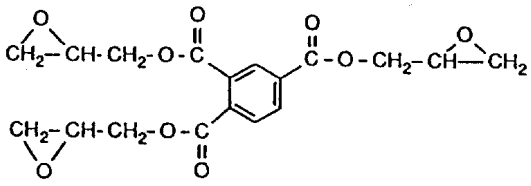


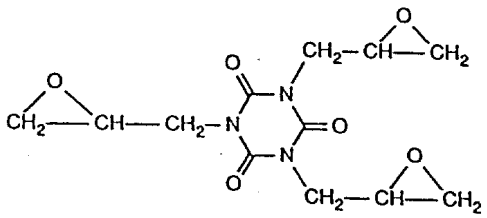
비스페놀 F

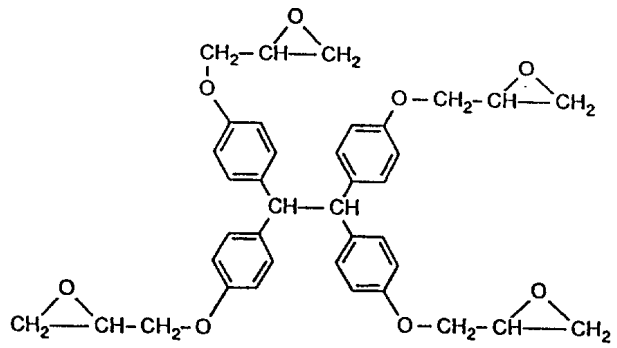


n = 1-10



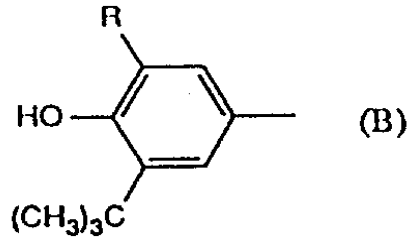






청구항 6

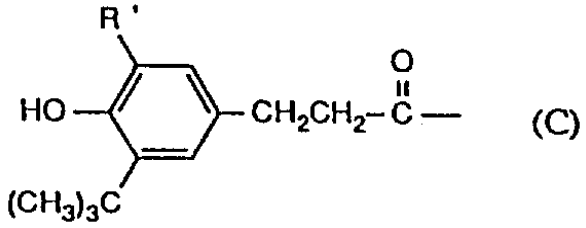
제1항에 있어서, 하기 일반식(B)의 기를 한개 이상 포함하는 화합물이 성분 b)로서 사용되는 방법.



식중에서, R은 수소, 메틸 또는 삼차부틸임.

청구항 7

제1항에 있어서, 하기 일반식(C)의 기를 한개 이상 포함하는 화합물이 성분 b)로서 사용되는 방법:



식중에서, R′ 는 메틸 또는 삼차부틸임.

청구항 8

제1항에 있어서, 방향족 포스파이트 또는 포스포나이트가 성분 c)로 사용되는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 주 II족 및 부 II, IV 또는 VII족 원소의 금속 산화물, 수산화물 또는 탄산염, 특히 산화물; 또는 지방족 포화 C_2-C_{22} 카르복실레이트, 지방족 불포화 C_3-C_{22} 카르복실레이트, 한개 이상의 OH기에 의해 치환된 지방족 C_2-C_{22} 카르복실레이트, 5 내지 22개 탄소원자를 갖는 고리상 및 이환식 카르복실레이트, 비치환 또는 1개 이상의 OH기 및/또는 C_1-C_{16} 알킬에 의해 치환된 페닐카르복실레이트, 비치환 또는 한개 이상의 OH기 및/또는 C_1-C_{16} 알킬에 의해 치환된 나프틸카르복실레이트, 페닐-C_1-C_{16} 알킬카르복실레이트, 나프틸-C_1-C_{16} 알킬카르복실레이트 또는 비치환 또는 C_1-C_{12} 알킬 치환된 페놀레이트로 구성된 군으로 부터 선정된 아연, 주석, 마그네슘 또는 칼슘염이 성분 d)로서 사용되는 방법.

청구항 10

손상된 열가소성수지 이외에 a) 안정화될 플라스틱을 기본하여 0.05 내지 20 중량%의 한개 이상의 다관능성 에폭사이드, b) 안정화될 플라스틱을 기본하여 0.01 내지 2 중량%의 한개 이상의 입체장애 페놀 및 필요에 따라 c) 안정화될 플라스틱을 기준하여 0.01 내지 2 중량%의 한개 이상의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트를 포함하는 혼합물.

청구항 11

a) 한개 이상의 다관능성 에폭사이드, b) 한개 이상의 입체장애 페놀, c) 한개 이상의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트 및 d) 금속 산화물, 수산화물 또는 탄산염 또는 지방산의 금속염을 포함하는 군으로 부터 선정된 한개 이상의 무기 화합물을 포함하고 성분 b : c 중량비가 10 : 1 내지 1 : 10이고, 성분 (b+c) : d의 중량비가 10 : 1 내지 1 : 20이며 또 성분 a : (b+c+d)의 중량비가 100 : 1 내지 1 : 10인 혼합물.

청구항 12

제1항에 있어서, 손상된 열가소성수지가 재생 폴리올레핀 또는 재생 폴리스티렌인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 손상된 열가소성수지가 재생 PP/EPDM인 방법.