

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

(74) 대리인 주성민
 김영

심사관 : 김수미

(54) 난연성 폴리카보네이트 블렌드

요약

본 발명은 포스포네이트 아민, 및 히드로페록사이드-아스코르브산 산화환원 개시제 시스템을 이용하여 제조되는 특수한 그라프트 중합체를 함유하고, 기계적 특성, 예를 들면 내노치충격성, 접합선 강도 및 내응력균열성이 우수한 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리카보네이트 성형 재료에 관한 것이다.

색인어

성형 재료, 폴리카보네이트, 포스포네이트 아민, 그라프트 중합체

명세서

기술분야

본 발명은 포스포네이트 아민, 및 산화환원 개시제 시스템을 이용하여 제조되는 특수한 그라프트 중합체를 함유하고, 기계적 특성이 매우 우수한 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리카보네이트 블렌드를 제공한다.

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 할로겐화 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 포스페이트로부터 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 모노포스페이트로부터 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 내충격성, 접합선(weld line) 강도 및 내응력균열성(stress cracking resistance)이 우수하고, 내열성도 높은 것을 특징으로 하는 PC/ABS 성형 조성물을 제조하는 것이다. 이 특성 범위는 특히 데이터 프로세싱 섹터에서의 응용, 예를 들면, 모니터, 프린터 등의 벽이 얇은 하우징에 요구된다.

놀랍게도, 본 발명에 따른 포스포네이트 아민, 및 산화환원 개시제 시스템에 의해 제조된 그라프트 중합체를 이용함으로써, 내충격성, 접합선 강도 및 내응력균열성이 우수하고 내열성도 높은 성형품을 제공하는 난연성 폴리카보네이트 블렌드를 얻는다는 것을 발견하였다.

따라서, 본 발명은,

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

B) B.1) 1 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%, 바람직하게는, 30 내지 80 중량%, 및

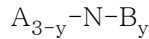
B.2) 유리 전이 온도가 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 -20°C 미만인 1 이상의 미립자성 디엔 고무 95 내지 5 중량%, 바람직하게는, 20 내지 70 중량%

로 이루어지고, 유기 히드로페록사이드 및 아스코르브산으로 이루어진 개시제 시스템을 사용하는 에멀전 중합에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 그라프트 중합체 0.5 내지 60 중량부, 바람직하게는 1 내지 40 중량부, 특히 2 내지 25 중량부;

C) 열가소성 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:

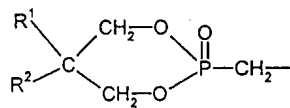
화학식 I



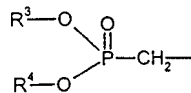
[상기 식에서,

A는 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 기

화학식 IIa



화학식 IIb



(여기서,

R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₀ 알킬기 또는 비치환되거나 치환된 C₆-C₁₀ 아릴기를 나타내고,

R³ 및 R⁴는, 각각 독립적으로, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₀ 알킬기 또는 비치환되거나 치환된 C₆-C₁₀ 아릴기를 나타내거나,

R³ 및 R⁴는 함께 비치환되거나 치환된 C₃-C₁₀ 알킬렌기를 나타냄)

를 나타내고,

y는 0, 1 또는 2의 수치를 갖고,

B는 독립적으로 수소, 임의로 할로겐화된 C₂-C₈ 알킬기 또는 비치환되거나 치환된 C₆-C₁₀ 아릴기를 나타낸다]; 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

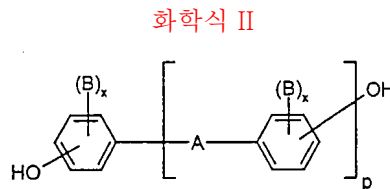
를 함유하는 블렌드를 제공한다.

성분 A

본 발명에 따른 성분 A에 적합한 방향족 폴리카보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르 카보네이트는 문헌에 공지되어 있거나 문헌에 공지된 방법에 의하여 제조할 수 있다 (방향족 폴리카보네이트의 제조는, 예를 들면, 슈넬(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 폴리에스테르 카보네이트의 제조는, 예를 들면, DE-OS 3 077 934를 참조).

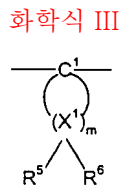
폴리카보네이트는, 예를 들면, 상 계면법(phase interface method)에 의하여, 임의로 사슬 중단제(예: 모노페놀)를 이용하여, 임의로 3관능성 이상의 분지제(branching agent)(예: 트리페놀 또는 테트라페놀)를 이용하여, 디페놀을 카르본산 할라이드, 바람직하게는 포스겐, 및(또는) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드와 반응시킴으로써 제조한다.

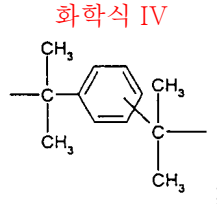
방향족 폴리카보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르 카보네이트를 제조하기 위한 디페놀은 하기 화학식 II의 디페놀이 바람직하다.



상기 식에서,

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





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;

R⁵ 및 R⁶은 각 X¹에 대해 개별적으로 선택될 수 있고, 각각 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, R⁵ 및 R⁶은 동시에 1 이상의 X¹ 원자 상의 알킬기이다.

바람직한 디페놀은 히드록시놀, 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 고리 브롬화되고(되거나) 고리 염화된 그의 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-(1,3-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)-페놀이다. 일반적으로 사슬 중단제의 사용량은 사용하는 각 디페놀의 몰 함계를 기준으로 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 함계를 기준으로, 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 폴리디오르가노실록산도 (사용하는 디페놀의 총량을 기준으로) 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량% 사용할 수 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-A의 호모폴리카보네이트 외에, 바람직한 폴리카보네이트는, 바람직하거나 특히 바람직한 것으로 언급된 디페놀 (특히, 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판) 이외의 디페놀은 디페놀의 몰 함계를 기준으로 15 몰% 이하 함유하는 비스페놀-A의 코폴리카보네이트이다.

방향족 폴리에스테르 카보네이트의 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.

폴리에스테르 카보네이트의 제조시, 카르본산 할라이드(바람직하게는, 포스겐)도 이관능성 산 유도체로서 사용된다.

상기한 모노페놀 외에, 방향족 폴리에스테르 카보네이트의 제조시 사용하기에 적합한 사슬 중단제는 상기한 모노페놀의 클로로카보네이트, 및 방향족 모노카르복실산의 산 염화물(C₁-C₂₂ 알킬기, 또는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환될 수 있음), 및 C₂-C₂₂ 모노카르복실산 염화물이 있다.

각 사슬 중단제의 양은, 페놀계 사슬 중단제의 경우 디페놀의 몰을 기준으로, 모노카르복실산 염화물 사슬 중단제의 경우 디카르복실산 이염화물을 기준으로, 0.1 내지 10 몰%이다.

방향족 폴리에스테르 카보네이트는 공중합된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수도 있다.

방향족 폴리에스테르 카보네이트는 공지된 방법대로 선형 또는 분지형일 수 있다 (이 점에 관해선 역시 DE-OS 2 940 024 및 DE-OS 3 007 934 참조).

분지제로서, 예를 들면, 3 관능성 이상의 산 염화물(예: 트리메스산 삼염화물, 시아누르산 삼염화물, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 삼염화물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 삼염화물 또는 피로멜리트산 삼염화물)을 (사용하는 디카르복실산 이염화물을 기준으로) 0.01 내지 1.0 몰%, 또는 삼관능성 이상의 페놀(예: 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헥트-2-엔, 4,4-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헥탄, 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 디페놀을 기준으로) 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 폴리에스테르 카보네이트에서, 카보네이트 구조 단위의 함량은 어떤 값일 수도 있다. 카보네이트기의 함량은 에스테르기와 카보네이트기의 합을 기준으로 바람직하게는 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하, 그 중에서도 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르 카보네이트 내의 에스테르 부분과 카보네이트 부분 모두 중축합물 내에 블록 형태로 존재하거나 통계적으로 분포할 수 있다.

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

열가소성, 방향족 폴리카보네이트 및 폴리에스테르 카보네이트는 단독으로 사용하거나 서로와의 임의의 혼합물로 사용할 수 있다.

성분 B

성분 B는,

B.1 1 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 80 중량%, 및

B.2 유리 전이 온도가 10°C, 바람직하게는 0°C, 특히 -10°C인 1 이상의 미립자성 디엔 고무 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 70 내지 20 중량%

로 이루어지고, 유기 히드로페록사이드 및 아스코르브산으로 이루어진 개시제 시스템을 이용한 에멀전 중합에 의해 제조된 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(예: 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및(또는) (C_1 - C_8) 알킬 메타크릴레이트(예: 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량부와

B.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 말레이미드) 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.

바람직한 그래프트 기재 B.2는 디엔 고무(예: 부타디엔, 이소프렌 등을 기초로 한 것), 또는 디엔 고무들의 혼합물, 또는 디엔 고무 또는 그의 혼합물과 추가의 공중합 가능한 단량체(예: B.1.1 및 B.1.2에 따른 것)와의 공중합체이다. 단, 성분 B.2의 유리 전이 온도는 10°C, 바람직하게는 0°C, 특히 바람직하게는 -10°C이고, 그 중에서도 -20°C이다.

순수한 폴리부타디엔 고무가 특히 바람직하다.

특히 바람직한 그래프트 공중합체는,

a) 평균 입경이 0.1 내지 0.6 μm 인 미립자성 디엔 고무 40 내지 90 중량%, 및

b) 스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 60 내지 10 중량%

를 에멀전 그래프트 중합하여 제조된 것으로서, 여기서, 에멀전 그래프트 중합은 유기 히드로페록사이드 및 아스코르브산으로 이루어진 개시제 시스템을 사용하고, 그래프트 수율이 (사용하는 단량체 B.1 또는 b를 기준으로) >60 중량%, 바람직하게는 >75 중량%, 특히 >85 중량%인 것을 특징으로 한다.

1 실시태양에 따르면, 단량체 a)의 그래프트 중합은 고무 중합체 b)의 에멀전의 존재 하의 수성 에멀전 중에서, 40 내지 70 $^{\circ}\text{C}$, 특히 50 내지 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행하고, 유기 히드로페록사이드(I) 및 아스코르브산(II)으로 이루어진 개시제 시스템을 이용하며, 여기서 그래프트 중합체 100 중량부를 기준으로 (I)은 0.3 내지 1.5 중량부, (II)는 0.1 내지 1 중량부를 일반적으로 사용하며, (I):(II)의 중량비는 0.3 내지 15, 특히 1 내지 10, 바람직하게는 3 내지 8이다 (DE-A-37 08 913(=US-A-4.859.744) 및 EP-A-315 868(=US-A-4.937.285) 참조).

고무는 일반적으로 부분적으로 가교결합된 것이고, 겔 함량이 10 내지 90 중량%, 특히 40 내지 80 중량%이고, 평균 입도 (d_{50} 값)가 0.1 내지 0.6 μm , 특히 0.2 내지 0.4 μm 인 미립자형이다. 이런 종류의 미립자형 고무는 알려져 있다. 이들은 에멀전 중합에 의해 제조되고 일반적으로 라텍스로서 입수 가능하다.

그라프트 중합체는 수성 에멀전 중에서 수성 에멀전 중에 존재하는 고무 상에 단량체를 중합함으로써 제조된다. 표면 활성 보조제를 일반적으로 사용한다. 에멀전화제 또는 분산제, 및 그라프트 중합 중에 pH 및 전해질 함량을 특정 값으로 조절하기 위한 첨가제도 사용한다. 어떤 경우에는, 에멀전화제를 첨가하지 않고 에멀전 그라프트 중합을 할 수 있는데, 특히 고무의 양에 대하여 적은 양의 단량체를 사용하거나, 고무 에멀전(라텍스) 자체에 이미 존재하는 에멀전화제의 양이 적절한 에멀전 안정성을 가진 에멀전화된 상태에서 단량체를 그라프트 중합할 수 있을 정도로 충분한 경우에 그러하다.

음이온성 에멀전화제가 특히 적합한데, 지방산의 알칼리 금속염, 수지 산, 불균화 수지 산, 알킬술폰산, 아릴술폰산이 바람직하다. 이들은 중합되는 단량체에 대하여 5 중량% 이하, 바람직하게는 2.5 중량% 이하의 양으로 사용한다.

적합한 히드로페록사이드는, 예를 들면, 쿠밀 히드로페록사이드, t-부틸 히드로페록사이드, 과산화수소, 바람직하게는, 쿠밀 히드로페록사이드 및 t-부틸 히드로페록사이드로서 반감기가 긴 히드로페록사이드이다.

부분적으로 가교결합된 디엔 고무의 수성 에멀전은 수성 에멀전 중에서 회분식으로 또는 연속적으로 그라프트된다. 40 내지 70°C, 특히 50 내지 70°C의 중합 온도에서, 그라프트 단량체 및 임의의 추가 에멀전화제 및 히드로페록사이드 및 아스코르브산 용액을 고무 에멀전에 첨가한다. 상기한 중량비는 이 과정 중에 관찰해야 한다. 예외적으로, 촉매량의 적은 중금속 양이온, 특히 Fe을 중합용 출발 시스템의 추가 성분으로 첨가할 수 있는데, 특히 자신이 이미 많은 양의 착화제를 함유하고 있는 경우에 그러하다. 보통, 공정 중에 철 이온은 첨가하지 않는다. 이 방법이 바람직하고, 중금속을 실질적으로 함유하지 않는 공업적으로 유리한 그라프트 중합체를 회수할 수 있게 된다. 왜냐 하면, 그러한 금속은 미량만 있어도 플라스틱의 응용 지향 특성에 나쁜 영향을 줄 수 있기 때문이다. 상기 공정은 아스코르브산의 수용액 및 히드로페록사이드의 수용액을 이용하여 수행한다. 수용성 히드로페록사이드, 예를 들면, 쿠밀 히드로페록사이드를 수성 에멀전 형태의 중합 시스템에 불충분하게 투입하는 것이 유리하다. 그라프트 중합에 사용하는 것과 동일한 에멀전화제를 이 에멀전에 사용하는 것이 유리하다.

히드로페록사이드 및 아스코르브산은 그라프트 중합 시스템에 나누어서 또는 연속적으로 첨가할 수 있다. 바람직한 변형에서, 히드로페록사이드를 초기에 반응기에 그라프트할 고무와 함께 비례하여 투입한다. 그라프트 단량체의 중합이 진행됨에 따라 그라프트 단량체, 및 남아있는 아스코르브산, 히드로페록사이드 및 임의의 에멀전화제를 따로 반응기에 투입한다.

히드로페록사이드 및 아스코르브산의 양이 중요하다. 너무 많은 히드로페록사이드 및(또는) 아스코르브산을 첨가하면, 그라프트 중합 공정이 손상된다. 그라프트 수율이 감소하고, 그라프트 된 수지 및 자유 수지의 분자량이 낮아진다. 또한, 히드로페록사이드 및 아스코르브산의 양을 너무 적게 하거나 너무 많이 하면 단량체 전환 및 에멀전의 안정성에 민감한 영향을 주어 그라프트 중합 공정을 공업적으로 달성하는 것이 불가능해진다. 공정을 수행하고 그라프트 중합체의 구조 및 그 물성을 최적화하기 위해, 온도를 40 내지 70°C로 유지하고 상기한 히드로페록사이드/아스코르브산의 양을 관찰하는 것이 중요하다.

단량체 전환율이 90 중량%, 특히 98 중량% 이상인 그라프트 중합의 경우, 중합체 농도가 25 내지 50 중량%인 저장 안정성 그라프트 중합체 에멀전이 생성된다. 그라프트 중합체 자체는 공지된 응고법(예: 산 또는 염을 이용하여)에 의하여 에멀전으로부터 쉽게 분리할 수 있다. 그라프트 중합체를 자체가 에멀전으로서 존재하는 열가소성 수지와 합친다면, 그라프트 중합체 에멀전을 수지 에멀전과 합칠 수 있고, 혼합물을 하나로 응고시킬 수 있다.

그라프트 기재 B.2의 겔 함량은 적합한 용매 중에서 25°C에서 측정한다(호프만(M. Hoffmann), 크뢰머(H. Kroemer), 쿤(R. Kuhn)의 문헌[Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977]).

평균 입도 d_{50} 은 그 아래 위의 직경을 갖는 입자가 50 중량%인 직경이다. 이것은 초원심분리법에 의하여 측정할 수 있다(문헌[W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796]).

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), (C₁-C₈) 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) (C₁-C₈) 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) (C₁-C₈) 알킬 (메트)아크릴레이트(예: 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산(예: 말레산) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체, 예를 들면 무수물 및 이미드(예: 말레산 무수물 및 N-페닐 말레이미드) 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 20 내지 40 중량부

로부터 제조되는 것들이다.

공중합체 C.1은 수지상이고, 열가소성이며, 고무가 없는 것이다.

C.1.1 스티렌 및 C.1.2 아크릴로니트릴로 이루어지는 공중합체가 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. 성분 C.1에 따른 (공)중합체는 15,000 내지 200,000의 분자량 Mw(중량 평균, 광 산란법 또는 침강법에 의하여 측정함)을 갖는 것이 바람직하다.

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

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 테레프탈산 기, 및 디올 성분을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 에틸렌 글리콜 및(또는) 1,4-부탄디올 기를 함유한다.

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 테레프탈레이트 외에, 8 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 다른 방향족 또는 시클로알리파틱 디카르복실산 또는 4 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산의 기, 예를 들면, 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세마크산, 아젤라산, 시클로헥산-디아세트산의 기를 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하 함유할 수 있다.

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 에틸렌 글리콜 또는 1,4-부탄디올 기 외에, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 다른 지방족 디올 또는 6 내지 21 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알리파틱 디올, 예를 들면, 1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산-디메탄올, 3-에틸-2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 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)-프로판의 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 또는 4가 알코올 또는 3가 또는 4가 카르복실산을 혼입함으로써 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 분지시킬 수 있다. 바람직한 분지제의 예로 트리메스산, 트리멜리트산, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 및 펜타에리트리올이 있다.

순전히 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체(예: 그의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및(또는) 부탄디올-1,4로부터만 제조된 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 및 이 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이 특히 바람직하다.

폴리아킬렌 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.

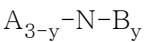
바람직하게 사용되는 폴리아킬렌 테레프탈레이트는, 우벨로데(Ubbelohde) 점도계로 25°C의 페놀/o-디클로로벤젠(중량비 1:1) 중에서 측정된 고유 점도가 일반적으로 0.4 내지 1.5 dl/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dl/g이다.

폴리아킬렌 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.

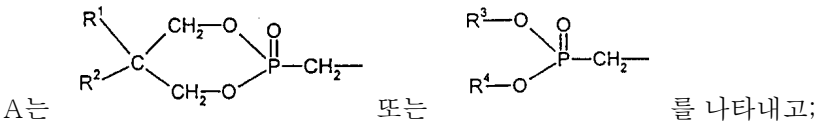
성분 D

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

<화학식 I>



상기 식에서,



R¹, R², R³ 및 R⁴, 및 B 및 y는 위에서 정의한 바와 같다.

B는, 각각 독립적으로, 수소; 에틸, n-프로필 또는 이소-프로필(이들은 할로겐에 의해 치환될 수 있음); 또는 C₁-C₄ 알킬기 및(또는) 할로겐에 의해 비치환되거나 치환된 C₆-C₁₀ 아릴기(특히, 페닐 또는 나프틸)가 바람직하다.

R¹, R², R³ 및 R⁴에서 알킬은, 각각 독립적으로, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-, 이소-, s- 또는 t- 부틸, 펜틸 또는 헥실이 바람직하다.

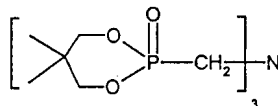
R¹, R², R³ 및 R⁴에서 치환된 알킬은, 각각 독립적으로, 할로겐에 의해 치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 특히 1 또는 2회 치환된 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-, 이소-, s- 또는 t- 부틸, 펜틸 또는 헥실이 바람직하다.

R³ 및 R⁴는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 또는 시클로옥틸, 특히 시클로펜틸 또는 시클로헥실을 형성하는 것이 바람직하다.

R¹, R², R³ 및 R⁴에서 C₆-C₁₀ 아릴은, 각각 독립적으로, 페닐, 나프틸 또는 비나프틸, 특히 o-페닐, o-나프틸, o-비나프틸(이들은 할로겐에 의해(일반적으로 1회, 2회 또는 3회) 치환될 수 있음)이 바람직하다.

다음을 바람직한 예로서 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

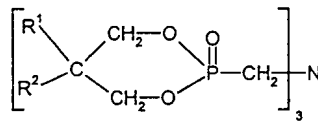


(Solutia Inc.(미국 세인트루이스 소재)의 시험 제품 XPM 1000),

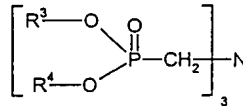
1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디메틸-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디메틸-N-페닐-, P,2-디옥사이드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디부틸-5,5-디메틸-, 2-옥사이드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-N-에틸-5,5-디메틸-, P,2-디옥사이드, 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



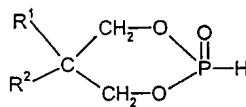
(여기서, R¹, R², R³ 및 R⁴는 위에서 정의한 바와 같다).

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) PCl₃을 10-60°C의 온도에서 1,3-디올 유도체, 물 및 유기 용매의 혼합물에 첨가하여, 하기 화학식 (Ia)의 5,5-이치환된 1,3,2-디옥사포스포리난-2-옥사이드를 얻는다:

화학식 Ia



(여기서, R¹ 및 R²는 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 $1000\ \mu\text{m}$, 바람직하게는 0.08 내지 $20\ \mu\text{m}$ 이다. 플루오르화 폴리올레핀 E는 일반적으로 1.2 내지 $2.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 의 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 $71\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력 및 0 내지 200°C 의 온도에서, 바람직하게는 20 내지 100°C 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 $2.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 이고, 평균 입도는 0.5 내지 $1000\ \mu\text{m}$ 이다.

본 발명에 따른 바람직한 플루오르화 폴리올레핀 E는 평균 입경이 0.05 내지 $20\ \mu\text{m}$, 바람직하게는 0.08 내지 $10\ \mu\text{m}$ 이고, 밀도가 1.2 내지 $1.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ 인 테트라플루오로에틸렌 중합체이고, 바람직하게는 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 에멀전과 그래프트 중합체 B의 에멀전의 응고된 혼합물의 형태로 사용한다.

본 발명에 따른 바람직한 추가의 제제는,

E.1) 플루오르화 폴리올레핀 E와 1 이상의 성분 A 내지 C와의 응고된 혼합물로서, 플루오르화 폴리올레핀 E 또는 폴리올레핀 혼합물을 에멀전 형태로 1 이상의 성분 A 내지 C의 에멀전과 혼합한 후 응고시킨 것;

또는

E.2) 플루오르화 폴리올레핀 E와 1 이상의 성분 A 내지 C와의 예비 화합물 (pre-compound)로서, 플루오르화 폴리올레핀 E를 분말 형태로 1 이상의 성분 A 내지 C의 분말 또는 과립과 혼합한 후, 용융 상태에서, 일반적으로 208°C 내지 330°C 의 온도에서, 내부 컴파운더, 압출기 또는 이축 스크루와 같은 통상의 장치에서 컴파운딩한 것이다.

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

분말 형태로 사용하기에 적합한 플루오르화 폴리올레핀 E는 평균 입경이 100 내지 $1000\ \mu\text{m}$ 이고 밀도가 2.0 내지 $2.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 인 테트라플루오로에틸렌 중합체이다.

B 및 E의 응고된 혼합물의 제조를 위해, 그래프트 중합체 B의 수성 에멀전(라텍스)를 먼저 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 미분된 에멀전과 혼합한다. 적합한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 보통 고체 함량이 30내지 70 중량%, 바람직하게는 50 내지 60 중량%, 특히 30 내지 35 중량%이다.

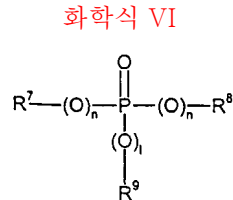
에멀전 혼합물에서 그래프트 중합체 B 또는 (공)중합체 C 대 플루오르화 폴리올레핀 E의 중량비는 95:5 내지 60:40, 바람직하게는 90:10 내지 50:50이다. 이어서, 에멀전 혼합물을 공지된 방법으로, 예를 들면 분무 건조, 동결 건조시키거나, 무기 또는 유기 염, 산, 염기 또는 수용성 유기 용매(예: 알코올 또는 케톤)를 바람직하게는 20 내지 150°C , 특히 50 내지 100°C 의 온도에서 첨가하여 응고시킨다. 필요하다면, 혼합물을 50 내지 200°C , 바람직하게는 70 내지 100°C 에서 건조시킬 수 있다.

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, 성형제, 정전기 방지제, 안정제 또는 착색제 또는 안료를 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물은, 임의로 상승적인 작용을 하는 추가의 난연제를, 전체 성형 조성물을 기준으로 35 중량% 이하 함유할 수 있다. 언급할 수 있는 추가의 난연제의 예에는 유기 할로겐화 화합물(예: 데카브로모비스페닐 에테르, 테트라브로모비스페놀), 무기 할로겐 화합물(예: 암모늄 브로마이드), 질소 화합물(예: 멜라민, 멜라민/포름알데히드 수지), 무기 수산화물 화합물(예: Mg 또는 Al 수산화물), 무기 화합물(예: 산화안티몬, 바륨 메타보레이트, 히드록소안티모네이트, 산화지르코늄, 수산화지르코늄, 산화몰리브덴, 암모늄 몰리브데이트, 붕산아연, 붕산암모늄, 활석, 실리콘, 이산화실리콘 및 산화주석), 및 실록산 화합물이 있다.

또한, 하기 화학식 (VI)의 인 화합물도 난연제로 적합하다.



상기 식에서,

R⁷, R⁸ 및 R⁹는, 각각 독립적으로, 임의로 할로겐화된 C₁-C₈ 알킬, 또는 임의로 할로겐화되고(거나) 알킬화된 C₅ 또는 C₆ 시클로알킬, 또는 임의로 할로겐화되고(거나) 알킬화되고(거나) 아르알킬화된 C₆-C₃₀ 아릴기를 나타내고;

"n" 및 "l"은, 각각 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 C₁-C₈ 알킬기는 1 이상의 할로겐 원자를 함유할 수 있고 선형 또는 분지형일 수 있다. 알킬기의 예에는 클로로에틸, 2-클로로프로필, 2,3-디브로모프로필, 부틸, 메틸 또는 옥틸이 있다.

화학식 (VI)에 따른 임의로 할로겐화되고(거나) 알킬화된 C₅ 또는 C₆ 시클로알킬기는 임의로 단일 또는 다중 할로겐화되고(거나) 알킬화된 C₅ 또는 C₆ 시클로알킬기, 예를 들면, 시클로펜틸, 시클로헥실, 3,3,5-트리메틸시클로헥실 및 완전히 염화된 시클로헥실이다.

화학식 (VI)에 따른 임의로 할로겐화되고(거나) 알킬화되고(거나) 아르알킬화된 C₆-C₃₀ 아릴기는 임의로 단일 핵 또는 다중 핵을 갖고, 단일 또는 다중 할로겐화되고(거나) 알킬화되고(거나) 아르알킬화된 기, 예를 들면 클로로페닐, 브로모페닐, 펜타클로로페닐, 펜타브로모페닐, 페닐, 크레실, 이소프로필페닐, 벤질 치환된 페닐 및 나프틸이다.

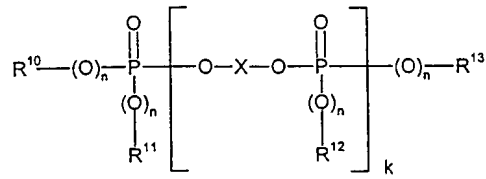
R⁷, R⁸ 및 R⁹는, 각각 독립적으로, 메틸, 에틸, 부틸, 옥틸, 페닐, 크레실, 쿠밀 또는 나프틸이 바람직하다. R⁷, R⁸ 및 R⁹는, 각각 독립적으로, 특히 메틸, 에틸 또는 부틸 또는 페닐(메틸 및(또는) 에틸에 의해 임의로 치환됨)을 나타낸다.

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, R¹⁰, R¹¹, R¹² 및 R¹³은, 각각 독립적으로, 임의로 할로젠화된 C₁-C₈ 알킬, C₅-C₆ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴 또는 C₇-C₁₂ 아르알킬 기를 나타낸다.

R¹⁰, R¹¹, R¹² 및 R¹³은, 각각 독립적으로, C₁-C₄ 알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐-C₁-C₄-알킬 기가 바람직하다. 방향족 기 R¹⁰, R¹¹, R¹² 및 R¹³에 관한 한, 할로젠 원자 및(또는) 알킬기, 바람직하게는 염소, 브롬 및(또는) C₁-C₄ 알킬기로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴기는 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐, 및 그의 상응하는 브롬화 및 염화 유도체이다.

화학식 (VII)에서 X는 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 단핵 또는 다핵 방향족 기를 나타낸다. 이것은 바람직하게는 화학식 (II)의 디페놀로부터 유도될 수 있다. 디페닐페놀, 비스페놀 A, 레조르시놀 또는 히드로퀴논 또는 이들의 염화 또는 브롬화 유도체가 특히 바람직하다.

화학식 (VII)에서 n은, 각각 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.

또한, 1 이상의 화학식 (VI)의 일인(monophosphorus) 화합물 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 12 내지 40 중량%와, 1 이상의 올리고머 인 화합물(예를 들면, EP-A-363 608에 기재된 것 및 화학식 (VII)에 따른 것) 또는 올리고머 인 화합물의 혼합물 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 내지 88 중량%(인 화합물의 전체 양을 기준)의 혼합물도 사용할 수 있다.

화학식 (VI)의 일인(monophosphorus) 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, 할로젠으로 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.

상기 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, 성핵제 및 정전기 방지제를 함유하는 본 발명에 따른 성형 조성물은 관련 구성 성분들을 공지된 방법으로 혼합하고 내부 컴파운더, 압출기 및 이축 스크류와 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 성분들은 공지된 방법으로, 순서대로 또는 동시에, 약 20°C(실온) 이상의 온도에서 혼합할 수 있다.

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

본 발명에 따른 성형 조성물은 어떤 형태의 성형 제품의 제조에도 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 차량용 내부 구조 부품, 허브 캡, 소형 변압기를 포함하는 전기 장치용 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

CH₂Cl₂를 용매로 하여 25°C에서 0.5 g/100ml의 농도에서 측정된 상대 용액 점도가 1.252인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리카보네이트.

성분 B

그라프트 기재:

B.2 평균 입경(d₅₀ 값)이 0.28 μm이고 겔 함량이 55 중량%인 부분적으로 가교결합된 폴리부타디엔의 에멀전. 이 에멀전은 중합체 고체를 50 중량% 함유한다.

그라프트 중합체의 제조:

Ba) 디엔 고무(B.2) 60 중량% 및 DE-A 37 08 913에 따른 SAN 공중합체 4 중량%로 이루어진 그라프트 중합체.

라텍스(B.2) 200 중량부와 물 149 중량부의 혼합물을 처음에 반응기에 넣고 60 내지 62°C로 가열한다. 이 온도에서, 하기 두 용액 또는 에멀전을 하기 순서에 따라 반응기에 넣는다:

1. 쿠밀 히드로페록사이드 0.0836 중량부

물 6.9600 중량부

C₁₄-C₁₆ 알킬술폰산의 Na 염 0.0600 중량부

2. 아스코르브산 0.0557 중량부

물 6.9600 중량부

이어서, 하기 공급 스트림을 4 시간에 걸쳐 60 내지 62°C의 내부 온도로 교반하면서 반응기에 공급한다:

Z1) 물 39.05 중량부

불균화 아비에트산의 Na 염 4.00 중량부

1N 가성 소다 용액 3.10 중량부

쿠밀 히드로페록사이드 0.62 중량부

Z2) 스티렌 59 중량부

아크릴로니트릴 23 중량부

Z3) 물 39.800 중량부

아스코르브산 0.105 중량부

이어서, 혼합물을 60 내지 62°C에서 6 시간 더 중합시킨다. 단량체 전환율은 97 중량% 이상이다.

그라프트 중합체 100 중량부 당 1.2 중량부의 페놀계 산화방지제로 안정화시킨 후에, 아세트산/Mg 술페이트 혼합물로 응고시켜 그라프트 중합체를 분리하고, 세척한 후, 건조시켜 분말을 형성한다.

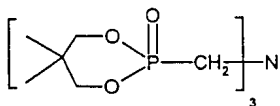
그라프트 수율 89 중량%로 SAN 그라프팅을 진행하였다.

초원심분리기에서 디믹싱 액체 디메틸포름아미드/메틸시클로헥산으로 디믹싱을 분획하고, 이렇게 얻은 분획물의 양 및 화학 조성을 측정함으로써 그라프트 수율을 결정하였다(쿤(R. Kuhn)의 문헌[Makromol-Chemie 177, 1525 (1976)] 참조)

성분 C

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

성분 D



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

성분 E

물 중의 상기한 성분 B에 따른 SAN 그라프트 중합체 에멀전과 물 중의 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전의 응고된 혼합물로서의 테트라플루오로에틸렌 중합체. 혼합물 중 그라프트 중합체 B 대 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 중량비는 90 내지 10 중량%이다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 고체 함량이 60 중량%이고, 평균 입경이 0.05 내지 0.5 μm이다. SAN 그라프트 중합체 에멀전은 고체 함량이 34 중량%이고, 평균 라텍스 입경 $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$ 이다.

E의 제조

테트라플루오로에틸렌 중합체(DuPont의 Teflon 30 N)의 에멀전을 SAN 그라프트 중합체 B의 에멀전과 혼합하고, 중합체 고체에 대하여 1.8 중량%의 페놀계 산화방지제로 안정화시켰다. 혼합물을 85 내지 95°C에서 MgSO_4 (Epsom 염)와 아

세트산의 수성 혼합물을 이용하여 4 내지 5의 pH에서 응고시키고, 여과시킨 후, 전해질이 실질적으로 없을 때까지 세척하였다. 이어서, 물의 대부분을 원심분리에 의해 제거하고 잔류물을 100℃에서 건조시켜 분말을 얻었다. 이어서 이 분말을 상기한 장치에서 다른 성분들과 컴파운드시킬 수 있다.

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.

치수가 170 x 10 x 4 mm인 사출 성형 시편(가공 온도 260℃)의 양쪽에 있는 접합선에서 DIN 53 453에 따라 내충격성을 측정하여 접합선 강도(a_n)를 결정하였다.

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.

치수가 127 x 12.7 x 1.6 mm이고 260℃의 사출 성형 기계에서 제조된 막대에서 UL-Subj. 94 V에 따라 샘플의 화염 거동을 측정하였다.

UL 94 V 테스트를 다음과 같이 수행하였다:

재료 샘플을 성형하여 치수가 127 x 12.7 x 1.6 mm인 막대를 얻었다. 시편의 아래면이 드레싱 재료 조각 위 305 mm에 위치하도록 막대를 세로로 설치하였다. 10초 동안 2회의 연속 발화 과정에 의하여 각 테스트 막대를 발화시키고, 각 발화 과정 후 연소 특성을 관찰한 후, 샘플을 평가하였다. 샘플을 발화시키기 위하여, 100 mm(3.8 인치) 높이의 파란 색 천연 가스 불꽃을 내고, 열 함량이 $3.73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BTU/ft³)인 분젠 버너를 사용한다.

UL 94 V-O 분류는 하기 재료의 특성을 포함하며, 이것은 UL 94 V 지시에 따라 테스트하였다. 이 부류의 성형 조성물들은 테스트 화염을 각각 적용한 후 10초 이상 동안 연소하는 샘플은 포함하지 않는다; 이들은 각 샘플 세트에 화염을 2회 적용하는 동안 50초 이하의 총 화염 시간을 나타낸다; 이들은 샘플의 상부 끝에 고정시킨 지지 클립까지 완전히 연소하는 샘플을 포함하지 않는다; 이들은 연소 방울 또는 입자의 결과 샘플 아래에 배열된 뭉치를 발화시키는 샘플을 포함하지 않는다; 또한, 이들은 테스트 화염을 제거한 후에 30초 이상 동안 빛을 내는 샘플을 포함하지 않는다.

내화성 또는 자기 소화력이 떨어지는 샘플들은 화염 방울 또는 입자를 발산하기 때문에 이들에게는 다른 UL 94 분류들이 할당된다. 이 분류들은 UL 94 V-1 및 V-2라 불린다. N.B는 "내성 없음(non resistant)"을 의미하고 30초 이상의 후-연소 시간을 갖는 샘플의 분류에 관한 것이다.

조성 및 특성을 아래 표에 요약하였다.

[표 1]
성형 조성물 및 그 특성

실시예	1
성분 (중량부)	
A	68.4
Ba	6.8
C	9.3
D	10.8
E	4.2
특성	

a_k (ISO 180/1A) [kJ/m ²]	
Vicat B 120 [°C]	116
UL 94 V 3.2 mm	V-0
a_n 웰드 강도 [kJ/m ²]	4.9
ESC 거동 ϵ_x [%]에서의 파손	2.0

산화환원 개시제 시스템을 이용하여 제조한 특수한 그래프트 중합체를 폴리카보네이트 성형 조성물에 사용하는 경우, 난연제로서 포스포네이트 아민의 존재 하에 우수한 기계적 특성이 나타난다. 우수한 값의 내노치충격성(a_k), 접합선 강도 및 적절한 내응력균열성은 벽이 얇은 하우징 부품에 사용하기 위한 전제 조건이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

A) 방향족 폴리카보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카보네이트 40 내지 99 중량부;

B) B.1) 1 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%, 및

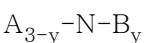
B.2) 유리 전이 온도가 <10°C인 1 이상의 미립자성 디엔 고무 95 내지 5 중량%

로 이루어지고, 유기 히드록시페록사이드 및 아스코르브산으로 이루어진 개시제 시스템을 그래프트 중합에 사용하는 에멀전 중합에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부;

C) 열가소성 비닐 (공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로 이루어진 균으로부터 선택된 1 이상의 열가소성 중합체 0 내지 45 중량부;

D) 하기 화학식 I의 포스포네이트 아민 0.1 내지 30 중량부:

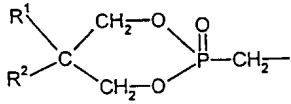
<화학식 I>



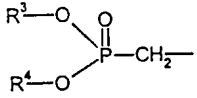
[상기 식에서,

A는 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 기

<화학식 IIa>



<화학식 IIb>



(여기서,

R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₀ 알킬기 또는 비치환되거나 치환된 C₆-C₁₀ 아릴기를 나타내고,

R³ 및 R⁴는, 각각 독립적으로, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₀ 알킬기 또는 비치환되거나 치환된 C₆-C₁₀ 아릴기를 나타내거나,

R³ 및 R⁴는 함께 비치환되거나 치환된 C₃-C₁₀ 알킬렌기를 나타냄)

를 나타내고,

y는 0, 1 또는 2의 수치를 갖고,

B는, 독립적으로, 수소, 임의로 할로겐화된 C₂-C₈ 알킬기, 또는 비치환되거나 치환된 C₆-C₁₀ 아릴기를 나타낸다]; 및

E) 플루오르화된 폴리올레핀 0 내지 5 중량부

를 함유하고, 모든 블렌드 성분의 중량부의 합이 100인 블렌드.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, A를 60 내지 98.5 중량부, B를 1 내지 40 중량부, C를 0 내지 30 중량부, D를 2 내지 25 중량부, E를 0.1 내지 3 중량부 함유하는 블렌드.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, C를 2 내지 25 중량부 함유하는 블렌드.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, D를 5 내지 20 중량부 함유하는 블렌드.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 비닐 단량체 B.1이

B.1.1 비닐 방향족 화합물 및(또는) 고리 치환된 비닐 방향족 화합물 및(또는) C₁-C₈ 알킬 메타크릴레이트 50 내지 99 중량부와

B.1.2 비닐 시아나이드 및(또는) C₁-C₈ 알킬 (메트)아크릴레이트 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 1 내지 50 중량부의 혼합물인 블렌드.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 그래프트 기재가 디엔 고무, 또는 디엔 고무들의 혼합물, 또는 디엔 고무 또는 그의 혼합물과 추가의 공중합 가능한 단량체와의 공중합체로부터 선택된 것인 블렌드.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 그래프트 기재가 폴리부타디엔 고무인 블렌드.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 중합 중의 그래프트 수율이 >60 중량%인 블렌드.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, 그래프트 수율이 >75 중량%인 블렌드.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 그래프트 수율이 >85 중량%인 블렌드.

청구항 11.

제 1 항에 있어서, 쿠밀 히드록시페록사이드, t-부틸 히드록시페록사이드 및(또는) 과산화수소를 히드록시페록사이드로 사용하는 블렌드.

청구항 12.

제 1 항에 있어서, 포스포네이트 아민 D)가 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-디옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 블렌드.

청구항 13.

제 1 항에 있어서, 윤활제 및 이형제, 성핵제, 정전기 방지제, 안정제, 착색제 및 안료로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 첨가제를 함유하는 블렌드.

청구항 14.

제 1 항에 있어서, 성분 D와 상이한 추가의 난연제를 함유하는 블렌드.

청구항 15.

성분 A 내지 E 및 임의의 추가 첨가제를 혼합하고 용융 컴파운딩시키는, 제 1 항에 따른 블렌드의 제조 방법.

청구항 16.

삭제

청구항 17.

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항의 블렌드로부터 얻을 수 있는 성형 제품.

청구항 18.

제 17 항에 따른 하우징 부품.