(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월24일
(11) 등록번호 10-1606070
(24) 등록일자 2016년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/02 (2006.01) *C08K 5/3492* (2006.01)
C08K 5/5333 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7003339
(22) 출원일자(국제) 2008년07월16일
심사청구일자 2013년07월15일
(85) 번역문제출일자 2010년02월16일
(65) 공개번호 10-2010-0058480
(43) 공개일자 2010년06월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/070131
(87) 국제공개번호 WO 2009/012286
국제공개일자 2009년01월22일
(30) 우선권주장
60/949,970 2007년07월16일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP08120180 A*
US20070129511 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에프알엑스 폴리머스, 인코포레이티드
미국 매사추세츠주 01824 첼름스포드 턴파이크 로드 200
(72) 발명자
프라이타크 디터
미국 메사추세츠주 01824 첼름스포드 리틀톤 로드 181
스탈 가드
이스라엘 엠.피. 네게브 키부츠 크파르-아자
리벨 마크
미국 메사추세츠주 01824 첼름스포드 턴파이크 로드 200
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 **난연성 엔지니어링 중합체 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 탁월한 가공 특성, 열적 및 기계적 특성 및 내염성을 나타내는, 엔지니어링 플라스틱; 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체; 및 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트를 포함하는 조성물, 및 섬유, 필름, 피복 기재, 성형물, 발포체, 섬유 보강된 제품 또는 이들의 임의 조합물과 같은, 상기 물질로부터 제조된 제품에 관한 것이다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

엔지니어링 플라스틱,

멜라민, 또는 이의 유도체 또는 염, 및

중량 평균 분자량(Mw)이 20,000 이상인 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 또는 이들의 배합물을 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 엔지니어링 플라스틱이 전체 조성물의 15 내지 90중량%인, 중합체 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 엔지니어링 플라스틱이 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드, 액정 중합체, 셀룰로스 중합체 및 이들의 공중합체 또는 배합물로부터 선택되는, 중합체 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 엔지니어링 플라스틱이 결정성 또는 반결정성인, 중합체 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 엔지니어링 플라스틱이 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(나프틸렌 테레프탈레이트), 및 이들의 혼합물 또는 공중합체로부터 선택되는, 중합체 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 멜라민, 또는 이의 유도체 또는 염이 멜라민 시아누레이트인, 중합체 조성물.

청구항 7

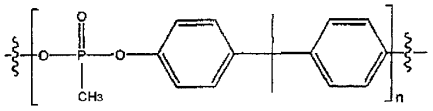
제1항에 있어서, 멜라민, 또는 이의 유도체 또는 염이 전체 조성물의 5 내지 20중량%인, 중합체 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 이의 배합물이 전체 조성물의 5 내지 40중량%인, 중합체 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트가 화학식



의 하나 이상의 구조 단위를 갖는 하나 이상의 블록을 포함하고, 여기서, n이 정수인, 중합체 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트가 하나 이상의 카보네이트를 추가로 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 충전제, 유리 섬유, 탄소 섬유, 무기 섬유, 유기 섬유, 충전제, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교결합제, 커플링제, 드립핑(dripping) 방지제, 테플론, 착색제, 잉크, 염료, 산화방지제 및 이들의 배합물로부터 선택된 하나 이상의 성분을 추가로 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 테플론을 전체 조성물의 1중량% 이하로 추가로 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 유리 섬유를 전체 조성물의 40중량% 이하로 추가로 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트가 증류된 포스폰산 디아릴 에스테르로부터 제조되거나, 증류되지 않은 포스폰산 디아릴 에스테르로부터 제조되는, 중합체 조성물.

청구항 15

엔지니어링 플라스틱,

멜라민, 또는 이의 유도체 또는 염, 및

중량 평균 분자량(Mw)이 20,000 이상인 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 또는 이들의 배합물을 포함하는 중합체 조성물로부터 제조된, 제품.

청구항 16

제15항에 있어서, 섬유, 필름, 피복물(coating), 성형물, 발포체, 섬유 보강된 제품 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 제품.

청구항 17

엔지니어링 플라스틱을 제공하고,

상기 엔지니어링 플라스틱 속으로 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체, 및 중량 평균 분자량(Mw)이 20,000 이상인 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 또는 이들의 배합물을 혼합시킴을 포함하는, 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 혼합 단계가 용융 상태에서 수행되는, 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 유리 섬유 및 테플론을, 엔지니어링 플라스틱, 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체 및 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 또는 이들의 배합물 속으로 혼합시킴을 추가로 포함하는, 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 20

제17항에 있어서, 혼합 단계가,

엔지니어링 플라스틱과 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체를 배합하는 제1 혼합 단계 및

배합된 엔지니어링 플라스틱과 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체 속으로 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트와 유리 섬유를 혼합시키는 제2 혼합 단계를 포함하는, 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 21

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0002] 본원은 2007년 7월 16일자로 출원된 "난연성 엔지니어링 중합체 조성물"을 발명의 명칭으로 하는 미국 가출원 제60/949,970호로부터의 우선권을 주장하며, 당해 출원의 내용은 본원에 이의 전문이 참조로 인용된다.

[0003] 정부 이권: 해당 없음

[0004] 공동 연구 동의에 대한 관여: 해당 없음

[0005] 컴팩트 디스크로 제출한 참조 자료에 의한 포함: 해당 없음

[0006] 배경

[0007] 발명의 분야

[0008] 본원에 기재된 조성물은 일반적으로 탁월한 가공 특성 및 열적 및 기계적 특성을 나타내는 난연성 엔지니어링 플라스틱에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이러한 조성물의 제조방법 및 당해 난연성 조성물로부터 제조된 제품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0009] 범용 엔지니어링 플라스틱, 예를 들면, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌 등은 다양한 용도에 사용된다. 대부분의 엔지니어링 플라스틱은 고유하게 내화성이 아니고, 따라서 예를 들면, 브롬화 화합물 및 중합체, 금속 함유 화합물 및 인 함유 화합물과 같은 특정 첨가제를 엔지니어링 플라스틱에 가하여 내화성을 제공하여야 한다. 그러나, 이러한 첨가제는 통상적으로 가공 특성, 유리 전이 온도, 열변형 온도, 광학 투명도 또는 기타 특성에 유해한 영향을 미치고, 최근에는 할로겐화 및 금속 함유 난연성 첨가제의 사용이 환경적 관심으로 인하여 배제되어 왔다.

[0010] 예를 들면, 용융 가공성, 기계적 특성, 열 안정성, 작동 온도 등을 포함하는 특성들의 허용되는 조합을 또한 갖는 내화성 엔지니어링 중합체 조성물에 대한 요구 뿐만 아니라 할로겐화 또는 금속 함유 난연성 첨가제를 포함하지 않는 난연성 엔지니어링 플라스틱 제형을 제공하는 데 대한 요구가 존재한다.

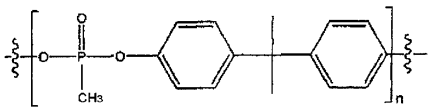
발명의 내용

[0011] 발명의 간략한 요약

[0012] 본 발명의 양태는 엔지니어링 플라스틱; 멜라민 또는 이의 유도체 또는 염; 및 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 또는 이들의 배합물을 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다. 몇 가지 양태에서, 엔지니어링 플라스틱은 전체 조성물의 약 15 내지 약 90중량%일 수 있고, 특정 양태에서, 엔지니어링 플라스틱은 제한 없이 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드, 액정 중합체, 셀룰로스 중합체 및 공중합체 및 이들의 배합물을 포함할 수 있다. 몇 가지 양태에서, 엔지니어링 플라스틱은 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(나프틸렌 테레프탈레이트) 또는 이들의 혼합물 또는 공중합체일 수 있고, 특정 양태에서, 엔지니어링 플라스틱은 결정성 또는 반결정성일 수 있다.

[0013] 몇 가지 양태에서, 멜라민 또는 이의 유도체 또는 염은 멜라민 시아누레이트일 수 있고, 기타 양태에서, 멜라민

또는 이의 유도체 또는 염은 전체 조성물의 약 5 내지 약 20중량%일 수 있다.

[0014] 몇 가지 양태에서, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트는 중량 평균 분자량(Mw)이 약 20,000 이상이고, 특정 양태에서, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 이들의 배합물은 전체 조성물의 약 5 내지 약 40중량%이다. 특정 양태에서, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트는 화학식  의 하나 이상의 구조 단위(여기서, n은 정수이다)를 갖는 하나 이상의 블록을 포함할 수 있고, 몇 가지 양태에서, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트는 하나 이상의 카보네이트를 추가로 포함한다.

[0015] 추가의 기타 양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 예를 들면, 충전제, 유리 섬유, 탄소 섬유, 무기 섬유, 유기 섬유, 충전제, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교결합제, 커플링제, 드립핑(dripping) 방지제, TEFLON®, 착색제, 잉크, 염료, 산화방지제 및 이들의 배합물과 같은 하나 이상의 성분들을 포함할 수도 있다. 몇 가지 양태에서, 조성물은 TEFLON®을 전체 조성물의 약 1중량% 이하로 포함할 수 있고, 기타 양태에서, 조성물은 유리 섬유를 전체 조성물의 약 40중량% 이하로 포함할 수 있다.

[0016] 특정 양태에서, 선형 또는 분지형 폴리포스페이트 또는 코폴리포스페이트는 증류된 포스폰산 디아릴 에스테르로부터 제조할 수 있거나, 증류되지 않은 포스폰산 디아릴 에스테르로부터 제조할 수 있다

[0017] 본 발명의 기타 양태는 엔지니어링 플라스틱; 멜라민 또는 이의 유도체 또는 염; 및 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 또는 이들의 배합물을 포함하는 중합체 조성물로부터 제조된 제품을 포함한다. 몇 가지 양태에서, 제품은 섬유, 필름, 피복물(coating), 성형물, 발포체, 섬유 보강된 제품 또는 이들의 조합물일 수 있다.

[0018] 본 발명의 기타 양태는 엔지니어링 플라스틱을 제공하는 단계 및 당해 엔지니어링 플라스틱 속으로 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체 및 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 또는 이들의 배합물을 혼합시키는 단계를 포함하는, 중합체 조성물의 제조방법을 포함한다. 몇 가지 양태에서, 혼합 단계는 용융 상태로 수행할 수 있다. 기타 양태에서, 방법은 유리 섬유 및 TEFLON®을 엔지니어링 플라스틱, 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체 및 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 또는 이들의 배합물 속으로 혼합시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 혼합 단계는 엔지니어링 플라스틱과 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체를 배합하는 제1 혼합 단계; 및 배합된 엔지니어링 플라스틱과 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체 속으로 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트와 유리 섬유를 혼합시키는 제2 혼합 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 도면의 설명: 해당 없음

[0020] 상세한 설명

[0021] 본 발명의 조성물 및 방법을 설명하기 전에, 본 발명이 기재된 특정한 공정, 조성물 또는 방법론으로 제한되지 않음을 이해하여야 하는데, 이는 이들이 변화될 수 있기 때문이다. 또한, 설명에서 사용된 용어는 특정한 버전 또는 양태만을 설명하려는 것이며, 첨부된 특허청구범위에 의해서만 제한되는 본 발명의 영역을 제한하려는 것이 아님을 이해하여야 한다.

[0022] 본원에서 그리고 첨부된 특허청구범위에서 사용된 바와 같이, 단수 형태("a", "an" 및 "the")는 문맥에서 달리 명백하게 나와 있지 않는 한, 복수 언급을 포함한다. 달리 정의되어 있지 않는 한, 본원에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 당업자에 의하여 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본원에 기재된 것과 유사하거나 동일한 어떠한 방법이라도 본 발명의 양태를 실시하거나 시험하는 데 사용될 수 있지만, 바람직한 방법을 이제 설명한다. 본원에서 언급된 모든 간행물 및 참조문헌은 참조로 인용된다. 본원에서 어느 것도 본 발명이 선행 발명 덕분에 이러한 기재 사항을 예상할 권리가 있지 않다는 승인으로서 해석되지 않는다.

[0023] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "약"은 사용된 숫자의 수치의 ±10%를 의미한다. 그러므로, 약 50%는 45 내

지 55% 범위를 의미한다.

[0024] "임의의" 또는 "임의로"는 후속적으로 기재된 구조, 결과 또는 환경이 발생하거나 발생되지 않을 수 있으며, 기재 내용이 결과가 발생하는 경우와 발생하지 않는 경우를 포함함을 의미하도록 사용될 수 있다.

[0025] 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "난연성의", "내염성의", "내화성의" 또는 "내화성"은 제한하는 산소 지수(LOI) 약 27 이상 및/또는 전자 조성물에 대한 화염 참조 표준 UL-94를 나타냄을 의미한다.

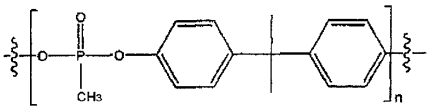
[0026] 본원에 기재된 발명은 일반적으로 하나 이상의 엔지니어링 중합체, 하나 이상의 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체, 및 하나 이상의 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트를 포함하는 난연성 중합체 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 난연성 엔지니어링 중합체 조성물의 다양한 양태는 또한, 높은 열 변형 온도를 유지하면서 내화성 및 치수 안정성의 조합을 갖는 복합물을 제공하는 보강재, 예를 들면 유리 섬유를 포함할 수도 있다. 따라서, 본 발명의 난연성 조성물은 개질되지 않은 엔지니어링 중합체의 특성에 근접한 특성들의 조합을 나타낼 수 있다.

[0027] 본 발명의 양태에 이용되는 엔지니어링 플라스틱은 당해 기술분야에 공지된 어떠한 엔지니어링 플라스틱이라도 될 수 있다. 예를 들면, 몇 가지 양태에서, 엔지니어링 플라스틱은 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 고 충격 강도 폴리스티렌, 신디오택틱 폴리스티렌, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리에폭시, 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드 등 및 이러한 물질의 공중합체와 같은 중합체 물질일 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 기타 양태에서, 사용된 중합체 물질은 액정 중합체, 셀룰로스 중합체 또는 이들의 임의 배합물일 수 있고, 또 다른 기타 양태에서, 중합체 물질은 결정성 또는 반결정성 중합체일 수 있다. 특정 양태에서, 엔지니어링 플라스틱은 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(나프탈렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 또는 이들의 혼합물 또는 공중합체일 수 있지만 이들로 제한되지는 않는다.

[0028] 유사하게, 어떠한 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트라도 본 발명의 양태에 사용될 수 있지만; 특정 양태에서, 사용된 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 및 코폴리포스포네이트는 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정된 중량 평균 분자량(Mw)이 20,000g/mol 이상이다. 다양한 양태에서, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트는 공지된 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 물질, 예를 들면, 2005년 3월 1일자의, "특성의 유리한 조합을 나타내는 분지형 폴리포스포네이트 및 이에 대한 방법"을 발명의 명칭으로 하는, 본원에서 이의 전문이 참조로 인용된 미국 특허공보 제6,861,499호에 기재된 폴리포스포네이트일 수 있다. 이러한 폴리포스포네이트는 내화성을 포함하는 특성들의 예외적인 조합을 나타낸다. 기타 양태에서, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 및 코폴리포스포네이트는 예를 들면, 미국 특허공보 제4,331,614호, 제2,716,101호; 제3,326,852호; 제4,328,174호; 제4,331,614호; 제4,374,971호; 제4,415,719호; 제5,216,113호; 제5,334,692호; 및 제4,374,971호에 기재된 하나 이상의 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트일 수 있으며, 당해 문헌 각각의 기재 내용은 본원에 이의 전문이 참조로 인용된다.

[0029] 본 발명의 특정 양태에 유용한 코폴리포스포네이트는 당해 기술분야에 익히 공지되어 있다. 예를 들면, 몇 가지 양태에서, 본 발명에 사용된 코폴리포스포네이트는 미국 특허공보 제4,223,104호; 제4,322,520호; 제4,401,802호; 제4,481,350호; 제4,508,890호; 제4,762,905호; 제4,719,279호; 제4,782,123호 또는 제4,332,921호에 기재된 것일 수 있으며, 당해 문헌 각각의 기재 내용은 본원에 이의 전문이 참조로 인용된다. 본 발명의 기타 양태에서, 사용된 코폴리포스포네이트는 기재 내용이 본원에서 이의 전문이 참조로 인용된, "폴리(블록-포스포네이토-에스테르) 및 폴리(블록-포스포네이토-카보네이트) 및 이의 제조방법"을 발명의 명칭으로 하는, 2007년 6월 7일자로 출원된 미국 특허공보 제2007/0129511호에 기재된 것일 수 있다. 발명의 특정 양태에 이용된 코폴리포스포네이트는 약 50% 이상의 포스포네이트 단위를 함유할 수 있고, 몇 가지 양태에서, 사용된 코폴리포스포네이트는 디페닐 카보네이트의 단량체로부터 적어도 부분적으로 유도될 수 있다.

[0030] 특정 양태에서, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트는 화학식



의 하나 이상의 구조 단위(여기서, n은 약 90 이하의 정수이다)를 포함할 수 있다. 몇 가지 양태에서, 이러한 분지형또는 선형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트는 또한

하나 이상의 카보네이트 구조 단위를 포함할 수도 있다.

[0031] 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트는 당업계에서 공지된 어떠한 방법에 의해서라도 제조할 수 있다. 그러나, 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트의 제조 방법은 최종 혼합물의 특성에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, 몇 가지 양태에서, 폴리포스포네이트 성분은 하나 이상의 디페닐 포스포네이트(DPP)와 하나 이상의 비스페놀, 예를 들면, 비스페놀 A(BPA)의 중합에 의하여 제조할 수 있다. 사용된 DPP와 비스페놀은 어떠한 방법에 의해서라도 제조할 수 있고, 어떠한 방법에 의해서라도 합하여 폴리포스포네이트를 형성할 수 있다. 추가로, 예를 들면, 분지화제 및 촉매와 같은 기타 성분을 이러한 공정에 사용할 수 있다. 몇 가지 양태에서, DPP는 이의 제조 후에 증류시켜 실질적으로 기타 성분이 부재한 DPP를 제공할 수 있다. 기타 양태에서, 폴리포스포네이트의 제조에 사용된 DPP는 증류되지 않을 수 있다. 이론에 의하여 제약하려는 것은 아니지만, 증류되지 않은 DPP로부터 제조된 폴리포스포네이트를 포함하는 본 발명의 양태에 기재된 것들과 같은 중합체 조성물은 증류된 DPP로부터 제조된 폴리포스포네이트를 포함하는 중합체 조성물보다 개선된 특성을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 몇 가지 양태에서, 증류되지 않은 DPP로부터 제조된 폴리포스포네이트를 포함하는 중합체 혼합물은 개선된 용융 유량 점도를 나타낼 수 있으며, 반응 속도를 개선시킬 수 있다.

[0032] 멜라민, 멜라민 염 및 멜라민 유도체, 예를 들면, 멜라민 시아누레이트는 당해 기술분야에 익히 공지되어 있으며, 어떠한 이러한 화합물이라도 본 발명의 다양한 양태에 이용될 수 있다. 멜라민 및 이의 염 및 유도체는 다양한 용도에 사용되며, 시판중인데, 예를 들면, 멜라민 시아누레이트는 JLS 케미칼 캄파니(JLS Chemical Co.)로부터 입수 가능하다.

[0033] 본 발명의 조성물은 조성물을 감안한 기재된 성분들 중의 어느 하나의 어떠한 양이라도 포함하여 특성의 우수한 성질의 조합을 보유하는 한편, 내염성을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 몇 가지 양태에서, 조성물은 엔지니어링 플라스틱을 전체 조성물의 약 15 내지 약 90중량%로 함유할 수 있다. 기타 양태에서, 본 발명의 조성물은 분지형 또는 선형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트를 전체 조성물의 약 5 내지 약 40중량%로 포함할 수 있고, 추가의 기타 양태에서, 본 발명의 조성물은 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체를 전체 조성물의 약 5 내지 약 20중량%로 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 특정 양태의 조성물은 또한 충전제, 섬유, 계면활성제, 결합제, 예를 들면, 유기 결합제 또는 중합체성 결합제, 가교결합제, 커플링제, 드립핑 방지제, 착색제, 잉크, 염료, 산화방지제 또는 이들의 임의 배합물을 포함하는 기타 성분을 함유할 수도 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 본 발명에 의하여 포함되는 섬유 보강된 복합물은 유리 섬유, 탄소 섬유, 유기 섬유 또는 무기 섬유, 예를 들면, 탄화규소 및 이러한 섬유의 다양한 배합물을 포함하는, 연속, 제직 또는 촙드 섬유(chopped fiber)인 보강재를 포함할 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 위에서 기재한 기타 성분들의 사용은 익히 공지되어 있으며, 당해 기술 분야에 이용되고, 기타 성분들의 어떠한 이러한 기타 성분 배합물이라도 사용될 수 있다. 예를 들면, 특정 양태에서, 본 발명의 조성물은 유리 섬유 및/또는 TEFLON®을 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 당해 기술분야에 공지되고 사용되는 농도로 본 발명의 조성물에 포함될 수 있다. 예를 들면, 유리 섬유가 포함되는 양태에서, 유리 섬유는 전체 조성물의 약 40중량% 이하일 수 있고, TEFLON®이 제공되는 양태에서, TEFLON®은 전체 조성물의 약 1중량% 이하일 수 있다.

[0035] 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 멜라민 또는 이의 염 또는 유도체와 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트와의 배합물은 본 발명의 조성물의 현저한 특징을 제공할 수 있다. 따라서, 당해 성분들은 다양한 범용 엔지니어링 플라스틱과 배합하여 엔지니어링 플라스틱의 가공 특성 또는 열적 특성을 크게 떨어뜨리지 않고 내화성을 부여할 수 있다. 본 발명의 조성물은 화염으로부터 제거되는 경우 연소를 중단하고, 화염 속의 당해 조성물의 용융에 의하여 생성된 어떠한 방울이라도 거의 즉시 연소를 중단할 수 있고, 어떠한 주위 물질에 대해서라도 연소시 즉시 퍼지지 않도록 하는 자기 소화성(self-extinguishing)일 수 있다. 더욱이, 본 발명의 조성물은 화염을 가하는 경우 현저한 연기를 발생시키지 않을 수 있다.

[0036] 본 발명의 다양한 양태에 의하여 포함되는 엔지니어링 플라스틱은 매우 다양한 적용에 유용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 엔지니어링 플라스틱 조성물은 피복물로서 사용될 수 있거나, 제품, 예를 들면, 독립형(free-standing) 필름, 섬유, 발포체, 성형품 및 섬유 보강된 복합재를 제작하는 데 사용될 수 있다. 이러한 제품은 내화성을 필요로 하는 용도에 적합할 수 있다.

[0037] 본 발명의 조성물의 성분은 당해 기술분야에 공지된 어떠한 방법으로라도 배합될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 다양한 양태는 내부 혼합 장치, 이들로 제한하려는 것은 아니지만, 밴버리 혼합기, 일축 스크류 압출기 또는 이축 스크류 압출기 속에서 조성물의 성분들을 합함을 포함하는 이러한 조성물의 제조방법을 포함한다. 이러한

혼합기 및 압출기는 익히 공지되어 있고, 당해 기술분야에서 일반적으로 사용된다. 예를 들면, 본 발명의 양태의 내염성 엔지니어링 플라스틱의 제조에 유용한 이축 스크류 압출기는 예를 들면, 베르너(Werner)와 프들라이데러(Pdleiderer) 또는 베르스토르프(Berstorff)에 의하여 제조된 것이다. 특정 양태에서, 조성물의 성분들(예: 엔지니어링 플라스틱, 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트, 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체, 첨가제, 예를 들면, 산화방지제, 이형 화합물, 드립 방지 화합물 및 유리)은 성분들을 압출, 블렌딩 또는 혼합 동안 약 200 내지 약 300℃의 온도로 가열하여 용융 블렌딩시킬 수 있다.

[0038] 조성물의 성분들의 첨가 순서는 본 발명의 양태를 통하여 변화될 수 있으며, 이론으로 제약하려는 것은 아니지만, 달성하려는 특정한 특성(기계적, 레올로지, 난연성)이 성분들이 첨가되는 순서에 의하여 영향받을 수 있다. 예를 들면, 몇 가지 양태에서는, 조성물의 모든 성분들을 동시에 합할 수 있다. 다른 양태에서는, 엔지니어링 플라스틱을 용융시키고, 기타 성분들을 가하는 한편, 용융된 엔지니어링 플라스틱을 혼합한다. 기타 양태에서, 유리 섬유를 예를 들면, 압출기의 말단 부근에 위치한 공급기(feeder)에 혼합 공정의 종료시에 가할 수 있다. 기타 성분들은 압출기 및 이의 어떠한 조합의 전방, 중간 또는 말단에 가할 수 있다. 이론으로 제약하려는 것은 아니지만, 혼합 공정의 종료시에 유리 섬유를 가하는 것은 조성물 중의 유리 섬유의 종횡비(aspect ratio)의 감소를 최소화시킬 수 있다.

[0039] 특정 양태에서, 엔지니어링 플라스틱은 제1 단계에서 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체와 혼합할 수 있고, 유리 및 분지형 또는 선형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트를 혼합 공정의 종료에 임박하여 제2 단계에서 가할 수 있다. 예를 들면, 엔지니어링 플라스틱 및 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체는 배합하고, 혼합하고, 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 및 유리를 혼합 공정의 종료에 임박하여 또는 압출기 말단 부근에 위치한 공급기에 가할 수 있다. 이러한 양태에서, 제조된 중합체 조성물은 모든 성분들을 동시에 합하거나 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트를 엔지니어링 플라스틱 및 멜라민, 멜라민 염 또는 멜라민 유도체에 동시에 혼합하여 제조된 중합체 조성물보다 개선된 특성을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트를 혼합 공정의 종료시에 첨가한 중합체 조성물은 혼합 공정 개시시 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 중에서 혼합하여 제조된 유사한 중합체 조성물보다 개선된 열 변형 온도(HDT), 개선된 충격 강도 및 개선된 연신율을 나타낼 수 있다.

[0040] 본원에 기재되고 이러한 방법을 사용하여 제조된 엔지니어링 플라스틱 조성물은 단량체성 또는 올리고머성 인 또는 멜라민 함유 난연제를 함유하는 엔지니어링 중합체 조성물과 비교할 때, 일반적으로 개선된 내화성을 포함한 특성들의 조합을 나타낸다. 본 발명의 엔지니어링 플라스틱 조성물은 또한 할로겐화 또는 금속 함유 난연제를 함유하는 엔지니어링 플라스틱 조성물과 적어도 동일하고, 몇 가지 양태에서는, 이보다 우수한 내화성을 나타낸다. 추가로, 본 발명의 양태의 엔지니어링 플라스틱 조성물은 또한 엔지니어링 플라스틱 단독과 비교하여 탁월한 고온 성능, 높은 모듈러스, 우수한 인성 및 개선된 저점도를 제공한다.

[0041] 본 발명을 일반적으로 설명하였지만, 이의 보다 완전한 이해가 본 발명을 단지 예시하려는 목적으로 제공되며 본 발명을 제한하지 않는 다음의 실시예를 참조로 하여 수득될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] BPA-폴리포스포네이트의 제조

[0043] 증류 컬럼 및 기계적 교반기를 갖춘 12ℓ 반응기 속으로 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A) 3.329kg, 나트륨 페놀레이트 촉매 600mg, 1,1,1 트리스(4-하이드록시 페닐)에탄 89g 및 메틸포스폰산 디페닐 에스테르(디페닐메틸포스포네이트) 3726g을 넣었다. 혼합물을 250 내지 300℃에서 약 15시간에 걸쳐 150mmHg에서 1.5mmHg로 감압시켜 가열하였다. 추가의 나트륨 페놀레이트 촉매 600mg을 11시간에 가하였다. 용융 점도의 현저하고 신속한 증가가 반응의 마지막 시간에 걸쳐 관찰되었다.

[0044] 증류물 약 3372g을 반응 동안 회수하였다. 폴리포스포네이트를 반응기로부터 수욕 속으로 압출시켜 스트랜드를 형성하고, 후속적으로 펠릿화시켜 폴리포스포네이트 3827g을 수득하였다. 분지형 폴리포스포네이트는 인 10.8%이고, 무색 투명하고, 강인하며, 103℃의 Tg를 나타내었다. 생성물은 12시간 후 메틸렌 클로라이드에 완전히 가용성이 아니었다.

[0045] 실시예 1 및 2

[0046] 분지형 폴리포스포네이트 및 폴리에스테르

[0047] 유리 섬유 30중량%를 포함하는 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT, PF300G6, 제조원: Polyram, Inc)를 폴리포스페이트를 포함하지 않은 폴리(테트라플루오로에틸렌)(TEFLON® 6C-N) 0.6중량%(실시예 1) 또는 위와 같이 제조된 분지형 폴리포스포네이트(FRX) 30중량%를 포함한 TEFLON®(실시예 2)과 용융 혼합하였다. 당해 조성물을 사출 성형하여 시험 제품으로 제작하였다. 이어서, 당해 제작품을 노치드 이조드 충격 방법(notched Izod impact method)을 사용한 인성; 1.82MPa하의 열 변형 온도(HDT); 및 0.8mm 두께의 시험편 위에서 UL 94 방법을 사용한 내화성에 대하여 시험하였다.

[0048] 실시예 3 및 4

[0049] 멜라민 시아누레이트 및 폴리에스테르

[0050] 유리 섬유 30중량%를 함유하는 PBT를 폴리(테트라플루오로에틸렌) 0.6중량% 및 폴리포스포네이트 0중량%와 용융 혼합하거나(실시예 1), TEFLON® 0.6중량% 및 멜라민 시아누레이트(MC, JLS-MC810D, 제조원: JLS Chemical Co.) 15중량%와 용융 혼합하거나(실시예 3), TEFLON® 0.6중량% 및 MC 30중량%와 용융 혼합하였다(실시예 4). 이어서, 당해 조성물을 사출 성형하여 시험 제품으로 제작하였다. 이어서, 당해 제작품을 노치드 이조드 충격 방법을 사용한 인성; 1.82MPa하의 열 변형 온도(HDT); 및 0.8mm 두께의 시험편 위에서 UL 94 방법을 사용한 내화성에 대하여 시험하였다.

[0051] 실시예 5 및 6

[0052] 멜라민 시아누레이트, 분지형 폴리포스포네이트 및 폴리에스테르

[0053] 유리 섬유 30중량%를 함유하는 PBT를 TEFLON® 0.6중량%, MC 15중량% 및 FRX 15중량%와 용융 혼합하거나(실시예 5), TEFLON® 0.6중량%, MC 20중량% 및 FRX 10중량%와 용융 혼합하였다(실시예 6). 실시예 5 및 실시예 6 모두에서, PBT는 전체 조성물의 48.6중량%를 구성하였다. 조성물을 사출 성형하여 시험 제품으로 제작하였다. 이어서, 당해 제작품을 노치드 이조드 충격 방법을 사용한 인성; 1.82MPa하의 열 변형 온도(HDT); 및 0.8mm 두께의 시험편 위에서 UL 94 방법을 사용한 내화성에 대하여 시험하였다.

[0054] 전체 조성물에 대한 중량%로 나타낸 실시예 1 내지 6의 조성물을 표 1에 제시하고, 열 기계적 및 연소 시험 결과를 표 2에 제시한다.

표 1

실시예 1 내지 6의 조성물

실시예	PBT, 중량%	TEFLON®, 중량%	MC, 중량%	FRX, 중량%	유리 섬유, 중량%
1	69.6	0.6	0	0	29.8
2	48.6	0.6	0	30	20.8
3	59.1	0.6	15	0	25.3
4	48.6	0.6	30	0	20.8
5	48.6	0.6	15	15	20.8
6	48.6	0.6	20	10	20.8

[0055]

표 2

실시예 1 내지 6의 특징

[0056]

실시예	노치드 이조드 충격, J/m	HDT, °C 1.82 MPa	내화성, UL 94 0.8 mm 두께
1	58.8	203	NR
2	-----	91	강한 V0 @ 0.4 mm
3	34.0	206	NR
4	27.9	205	NR
5	30.9	177	강한 V0
6	30.3	189	강한 V0

[0057] * NR은 내화성이 아니고, 클램프까지 연소됨을 말함.

[0058] 표 2에 나타낸 바와 같이, 유리 충전된 PBT는 우수한 노치드 충격 강도 및 HDT를 갖지만, 내화성이 아니다(실시예 1). TEFLON® 및 폴리포스포네이트(FRX)와 복합된 유리 충전된 PBT(실시예 2)는 탁월한 내화성을 나타내지만, 조성물은 열 변형 온도의 심한 감소 및 불량한 노치드 충격 강도를 나타낸다. TEFLON® 및 MC와 복합된 유리 충전된 PBT(실시예 3 및 4)는 우수한 HDT 및 노치드 충격 강도를 나타내지만 내화성이 아니다. 실시예 5 및 6에 나타낸 바와 같이, TEFLON®, MC 및 FRX와 복합된 유리 충전된 PBT는 HDT, 노치드 충격 강도 및 내화성의 탁월한 조합을 나타낸다.

[0059] 실시예 7

[0060] 디페닐 메틸포스포네이트의 제조

[0061] 오버헤드 교반기, N_2 유입구, 온도계 및 냉각기를 갖춘 반응 플라스크에, 트리페닐포스파이트(TPP) 및 요오도메탄을 실온에서 함께 혼합한 다음, N_2하에 240℃로 가열하였다. 이 시점에서는 발열이 관찰되지 않았다. 가열 동안 암자색 변색이 주목된다. 반응 온도가 240℃에 이르는 경우 공급 깔때기로부터 트리메틸포스파이트(TMP(i))의 첨가를 개시하고, 3.0 내지 3.5시간 동안 진행한다. TMP(i) 공급 동안 환류가 관찰되지 않지만, TMP(i)의 첨가가 시작된 후 즉시, 주목된 암자색 변색이 소멸된다. TMP(i)의 첨가 후, 반응 온도를 240 내지 260℃에서 3.5시간 동안 유지시킨다. 기체 크로마토그래피(GC)가 미량의 출발 물질이 전혀 검출되지 않음을 나타낸 후, 반응을 종료한다. 이어서, 조 생성물을 증류시켜 기타 성분들을 제거한다.

[0062] 1. 증류되지 않은 디페닐 메틸포스포네이트(DPP, 실시예 7a)는 옅은 담황색이고, 페놀 0 내지 1.0%를 함유할 수 있다.

[0063] 2. 증류된 DPP(실시예 7b)는 무색이고, GC/MS를 사용하여 측정시 불순물의 증거가 없이 증류한 후 100% DPP가 회수된다.

[0064] 실시예 8

[0065] BPA-폴리포스포네이트의 합성

[0066] 증류되지 않은 DPP(실시예 7a) 및 증류된 DPP(실시예 7b) 둘 다를 사용하여 다음과 같이 폴리포스포네이트를 제조하였다:

[0067] 증류 컬럼 및 기계적 교반기를 갖춘 6ℓ 반응기 속으로 2,2-비스-(4-하이드록시페닐) 프로판(비스페놀 A) 1.308kg(5.737mol), 증류된 디페닐메틸포스포네이트(실시예 9b) 1467g(5.915mol), 1,1,1-트리스(4-하이드록스페닐)에탄 35.1g, 나트륨 페놀레이트(NaOPh) 촉매 120mg, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀의 화학적 착체(각각 약 70%와 약 30%로 이루어짐)(m.p. 145℃)인 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPOP) 225mg을 넣었다. 혼

합물을 250 내지 300℃로 가열하는 한편, 압력을 150에서 1.5mmHg로 약 10시간에 걸쳐 감소시켰다. 용융물의 용액 점도의 현저한, 신속한 증가가 반응의 마지막 시간에 걸쳐 관찰되었다. 증류물 약 1227g을 반응에 걸쳐 회수하였다. 폴리포스포네이트를 반응기로부터 수욕 속으로 압출시켜 스트랜드를 형성하고, 이후 이를 펠릿화시켜 폴리포스포네이트 1476g의 수율로 수득하였다.

[0068] 증류되지 않은 DPP로부터 제조된 폴리포스포네이트(실시예 8a)는 투명하고, 거의 무색이고, 강인하며, Tg가 104℃이고 인이 10.8%였다. 생성물은 12시간 후 메틸렌 클로라이드 중의 0.5% 용액으로서 완전히 가용성이 아니었다.

[0069] 증류된 DPP로부터 제조된 폴리포스포네이트(실시예 8b)는 투명하고, 거의 무색이고, 강인하며, η_{rel}=1.41(CH_2Cl_2 중의 0.5% 용액으로서 측정됨) 및 Tg 106℃를 나타내었다. 당해 중합체 중의 인의 백분율은 10.8%였다. PS 표준을 기준으로 한 굴절률 검출기를 사용한 GPC에 의하여 측정된 분자량은 Mn = 10657 및 Mw = 75955와 다분산도 7.1을 나타내었다.

[0070] 실시예 9

[0071] 유리 보강된 난염성 폴리부틸렌 테레프탈레이트

[0072] 당해 실시예에서는, 증류되지 않은 디페닐 메틸포스포네이트로부터 제조된 폴리포스포네이트(실시예 8a)를 사용하였다.

[0073] 이축 스크류 압출기 속으로 MC 10중량%, PBT 39.5중량%, 실시예 8a에 기재된 바와 같이 제조된 폴리포스포네이트 20중량%, 유리 섬유 30중량% 및 TEFLON® 0.5중량%를 가한다. 유리를 제외한 모든 성분들을 압출기 전방에서 가하고, 유리는 압출기 말단에서 가하였다. 압출기를 230 내지 280℃의 온도 범위 및 스크류 RPM 100 내지 5000에서 작동시켰다.

[0074] 결과 특성:

[0075] 1.6mm에서의 UL 94 V0

[0076] 파단시 인장 강도: 121Mpa

[0077] 파단시 연신율: 1.3%

[0078] MFR(250C/5Kg): 51g/10min

[0079] 실시예 10

[0080] 유리 보강된 난연성 폴리부틸렌 테레프탈레이트 조성물

[0081] 당해 실시예에서는, 본 발명자들은 실시예 8b에 기재된 방법을 통하여 제조된 디페닐 메틸 포스포네이트로부터 제조된 폴리포스포네이트를 사용한다.

[0082] 이축 스크류 압출기 속으로 MC 10중량%, PBT 39.5중량%, 실시예 8b에 기재된 바와 같이 제조된 분지된 폴리포스포네이트 20중량%, 유리 섬유 30중량% 및 TEFLON® 0.5중량%를 가한다. 유리를 제외한 모든 성분들을 압출기 전방에서 가하고, 유리는 압출기 말단에서 가하였다. 또 다른 방법으로, 폴리포스포네이트를 압출기 말단에서 유리와 함께 가하고, 모든 다른 성분들은 압출기의 전방에서 가할 수 있다. 압출기를 230 내지 280℃의 온도 범위 및 스크류 RPM 100 내지 5000에서 작동시켰다.

[0083] 결과 특성:

[0084] 1.6mm에서의 UL 94 V0

[0085] 파단시 인장 강도: 118 Mpa

[0086] 파단시 연신율: 1.4 %

[0087] MFR(250C/5Kg): 17g/10min

[0088] 실시예 11

[0089] 증류된 DPP로부터 제조된 폴리포스포네이트(실시예 8b)를 다음 실시예에서 사용하였다.

[0090] 이축 스크류 압출기 속으로 PBT 39중량%, MC 15중량%, 실시예 8b에 기재된 바와 같이 증류된 DPP로부터 제조된 폴리포스포네이트 15중량%, TEFLON 0.6중량% 및 첨가제 0.4중량%를 가하고, 이들 성분들을 혼합하였다. 압출기 말단의 공급기를 통하여, 유리 섬유 30중량%를 가하여 실시예 11a의 중합체 혼합물을 제조하거나 또는,

[0091] 이축 스크류 압출기 속으로 PBT 39중량%, MC 10중량%, TEFLON 0.6중량% 및 첨가제 0.4중량%를 가하고, 이들 성분들을 혼합하였다. 압출기 말단의 공급기를 통하여, 실시예 8b에 기재된 바와 같은 증류된 DPP로부터 제조된 폴리포스포네이트 15중량% 및 유리 섬유 30중량%를 가하여 실시예 11b의 중합체 혼합물을 제조하였다.

표 3

[0092] 실시예 11a와 11b의 비교

	실시예 11a	실시예 11b
HDT(1.82Mpa)	154℃	181℃
노치드 내충격성(KJ/㎡)	5.1	6.2
UL 94	V0, 0.8mm	V0, 0.8mm
파단시 연신율	1.1	1.5
인장 강도(MPa)	100.1	113.1
MFR (250C/5Kg)	10	7.1