



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0128475
(43) 공개일자 2009년12월15일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C08L 69/00</i> (2006.01) <i>C08K 5/3492</i> (2006.01)
 <i>C08K 5/00</i> (2006.01) <i>C08J 5/18</i> (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7021214
 (22) 출원일자 2008년03월28일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2009년10월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/002468
 (87) 국제공개번호 WO 2008/125203
 국제공개일자 2008년10월23일
 (30) 우선권주장
 10 2007 017 936.9 2007년04월13일 독일(DE)</p> | <p>(71) 출원인
 바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 데-51368 레버쿠젠
 (72) 발명자
 뤼디거, 클라우스
 독일 47829 크레펠트 볼라이스트라쎄 13
 크라우터, 베리트
 독일 41464 노이스 킬만스트라트 3
 바그너, 미하엘
 독일 47443 피르스 메테오르스트라쎄 34
 (74) 대리인
 양영준, 위혜숙</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 개선된 내연성을 갖는 생성물

(57) 요약

본 발명은, 폴리카르보네이트 및 0.0001 중량% 내지 0.5 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진 (CAS No. 204583-39-1) 및 0.01 중량% 내지 30.00 중량%의 방염 첨가제를 함유하는 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

폴리카르보네이트 및 0.0001 중량% 내지 0.5 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)-1,3,5-트리아진 및 0.01 중량% 내지 30.00 중량%의 방염 첨가제를 함유하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 방염 첨가제가 유기 방염성 염인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 방염 첨가제가 술폰산, 술폰아미드 또는 술폰이미드의 지방족 또는 방향족 유도체의 알칼리 또는 알칼리토류 염인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 유기 방염성 염이 나트륨 또는 칼륨 노나-플루오로-1-부탄술포네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서, 유기 방염성 염이 나트륨 또는 칼륨 디페닐술폰산 술포네이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제3항에 있어서, 방염 첨가제로서 나트륨 또는 칼륨 노나-플루오로-1-부탄술포네이트 및 나트륨 또는 칼륨 디페닐술폰산 술포네이트를 포함하는 혼합물이 사용된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 방염 첨가제가 할로젠-함유 방염 첨가제인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 할로젠-함유 방염 첨가제가 테트라브로모비스페놀 A 올리고카르보네이트 (TBOC)인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 방염 첨가제가 실록산인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 방염 첨가제가 인-함유 방염 첨가제인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 인-함유 방염 첨가제가 트리페닐 포스페이트 (TPP) 또는 비스페놀 A 디포스페이트 (DBP) 또는 레소르시놀 디포스페이트 (RDP)인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 인-함유 방염 첨가제의 혼합물이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

제3항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 방염 첨가제의 혼합물이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 블렌드가 추가로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 질량에 대하여 10 ppm 내지 3000 ppm의 열 안정화제를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 열 안정화제가 트리스-(2,4-디-tert.-부틸페닐)포스페이트 및 트리페닐 포스핀으로 구성된 군으로부터 선택된 조성물.

청구항 17

제1항에 따른 조성물을 함유하는 생성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 함유하는 시트의 하나 이상의 층을 갖는, 단층 또는 다층 고체 다중-벽 또는 골판 시트로 구성된 것을 특징으로 하는 생성물.

청구항 19

제17항에 있어서, 사출-성형 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 생성물.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은, 폴리카르보네이트 및 0.0001 중량% 내지 0.5 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진 (CAS No. 204583-39-1) 및 0.01 중량% 내지 30.00 중량%의 방염 첨가제를 함유하는 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 방염처리된 합성 성형 물질은 다수의 용도에서 사용된다. 이러한 합성 물질의 전형적인 응용 분야는 전기공학 및 전자공학이며, 여기서 이들은 특히 전압-운반 성분의 운반체의 제조를 위해, 또는 텔레비전 하우징 및 모니터 하우징의 형태로 사용된다. 그러나, 방염처리된 합성 물질은 또한 철도 운송수단 및 항공기의 내장재 분야에서 자체적으로 확립되어 있다. 상기 분야에 사용되는 합성 물질은 우수한 방염성 이외에도 또한 추가의 긍정적인 특성을 높은 수준으로 나타내어야 한다. 이들은 특히, 예를 들어 높은 충격 강도와, 또한 열 응력에 대한 또는 빛의 작용에 의한 가능한 손상에 대한 충분한 장기간 안정성과 같은 기계적 특성을 포함한다. 이러한 특성의 조합은 달성하기가 쉽지 않다. 합성 물질에서의 요망되는 내연성은 일반적으로 방염제의 도움으로 용이하게 조정될 수 있지만, 이러한 목적을 위해서는 흔히 비교적 다량이 요구되고, 이는 예를 들어 기계적 특성과 같은 다른 특성의 매우 큰 열화를 빠르게 일으킨다.
- <3> 이와 관련하여, US 2003/0069338에는 시아노아크릴레이트 및 방염제의 상승적 조합물을 함유하는 방염처리된 성형 물질이 개시되어 있다. 이러한 방식으로 마감처리된 성형 물질은 개선된 내연성 및 내선된 내후성을 특징으로 한다.
- <4> EP 1 308 084에는, UV 흡수제의 특정 조합 이외에 방염제를 추가로 함유할 수 있는 중합체 조성물이 개시되어 있으나, 이는 상세히 특정되어 있지는 않다.
- <5> EP 1 762 591에는, 폴리카르보네이트 및 2,4-비스-(4-페닐페닐)-6-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진으로 대표되는 유형의 한정된 UV-흡수제, 및 임의로 추가의 안정화제를 함유하는 조성물이 기재되어 있다. 방염제는 상기 출원의 청구사항이 아니다.
- <6> US 2004/0209020에는, 특히 트리아진-함유 UV-흡수제가 제공된 중합체 필름을 함유하는 광 안정성 구조물이 청구되어 있다.

- <7> US 2006/0234061에는, 폴리알킬렌 (메트)아크릴레이트 및 2,4-비스-(4-페닐페닐)-6-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진으로 대표되는 유형의 화합물을 함유하는 UV-보호층, 및 또한 폴리카르보네이트를 함유하는 제2층을 포함하는 다층 시스템이 기재되어 있다.
- <8> 바이페닐-치환된 트리아진 화합물이 US 6,255,483과, 또한 GB 2 317 174에 기재되어 있다. 추가의 첨가제를 갖는 혼합물이 일반적으로 언급되어 있다. 그러나, 개선된 방염성을 갖는 조성물의 제조에 대한 구체적인 교시는 상기 문헌으로부터 얻을 수 없다.
- <9> 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진 (CAS No. 204583-39-19)은 예를 들어 EP 1 308 084에서 UV-흡수제로서 기재되었다.
- <10> 본 발명의 목적은 개선된 방염성을 나타내는 폴리카르보네이트를 함유하는 조성물을 제공하는 것이다.
- <11> 본 발명의 범위 내에서, 폴리카르보네이트를 함유하는 조성물을 방염제 및 소량의 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진 (CAS No. 204583-39-1)의 상승적 조합물로 마감 처리함으로써 조성물의 방염성이 놀랍게 명백한 정도로 개선된다는 것이 밝혀졌다.

발명의 상세한 설명

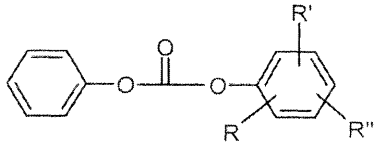
- <12> 따라서, 본 발명은 폴리카르보네이트 및 0.0001 중량% 내지 0.5 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진 (CAS No. 204583-39-19) 및 0.005 중량% 내지 30.00 중량%의 방염 첨가제를 함유하는 조성물에 관한 것이다.
- <13> 본원에서 "0.005 중량% 내지 30.00 중량%의 방염 첨가제"라는 표현은 단일 방염 첨가제로 제한되지 않고, 방염 첨가제의 혼합물도 포함한다.
- <14> 이러한 조성물은 다양한 용도에서 유리하게 사용될 수 있다. 이들은, 예를 들어 전기/전자공학 분야에서의 용도, 예컨대 램프 하우징, 전기 회로-차단기, 다점 연결기 또는 텔레비전 및 모니터 하우징을 포함한다. 본 발명에 따른 조성물은 또한, 각 경우에 내연성에 관한 엄격한 요건이 적용되는 철도 운송수단 및 항공기의 내장재로서, 건축용 또는 산업용 글레이징을 위한 시트 형태로 사용될 수 있다.
- <15> 본 발명은 또한, 폴리카르보네이트 및 0.0001 중량% 내지 0.5 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진 (CAS No. 204583-39-1) 및 0.01 중량% 내지 30.00 중량%의 방염 첨가제를, 임의로는 용매 중에서 함께 도입하여 혼합하고, 이로써 임의로 균질화를 수행하고, 용매를 제거하는 것을 특징으로 하는, 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
- <16> 본 발명에 따른 조성물을 위한 폴리카르보네이트는 호모폴리카르보네이트, 코폴리카르보네이트 및 열가소성 폴리에스테르 카르보네이트이다.
- <17> 본 발명에 따른 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트는 일반적으로 2000 내지 200,000, 바람직하게는 3000 내지 150,000, 특히 5000 내지 100,000, 매우 특히 바람직하게는 8000 내지 80,000, 특히 12,000 내지 70,000의 평균 분자량 (중량평균) (폴리카르보네이트 보정을 이용하여 GC로 측정)을 갖는다.
- <18> 또한, 상기 범위 내에서, 이들은 바람직하게는 16,000 내지 40,000 g/mol의 평균 분자량 (\overline{M}_w)을 갖는다.
- <19> 본 발명에 따른 조성물을 위한 폴리카르보네이트의 제조에 대해서는, 예를 들어 문헌 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964], [D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey, 07960, "Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers" in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980)], [D. Freitag, U. Grigo, P.R. Mueller, N. Nouvertne, Bayer AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, pages 648-718], 및 끝으로 [Drs. U. Grigo, K. Kircher and P.R. Mueller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Vol. 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1992, pages 117-299]을 참조할 수 있다. 제조는 주로 상계면(interphase) 방법 또는 용융-에스테르교환 방법에 의해 수행되고, 이를 먼저 상계면 방법에 기초하여 예시적으로 설명할 것이다.
- <20> 출발 화합물로서 바람직하게 사용되는 화합물은 화학식 HO-Z-OH (여기서, Z는 1개 이상의 방향족 기를 함유하는

6개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 2가 유기 잔기임)의 비스페놀이다. 이러한 화합물의 예는, 디히드록시디페닐, 비스(히드록시페닐) 알칸, 인단 비스페놀, 비스(히드록시페닐) 에테르, 비스(히드록시페닐) 술폰, 비스(히드록시페닐) 케톤 및 α, α' -비스(히드록시페닐) 디이소프로필벤젠을 포함하는 군에 속하는 비스페놀이다.

- <21> 상기한 화합물 군에 속하는 특히 바람직한 비스페놀은 비스페놀 A, 테트라알킬 비스페놀 A, 4,4-(메타-페닐디이소프로필)디페놀 (비스페놀 M), 4,4-(파라-페닐렌디이소프로필)디페놀, N-페닐이사틴 비스페놀, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (BP-TMC), 2-히드록시카르빌-3,3-비스(4-히드록시아릴)프탈이미딘, 특히 2-페닐-3,3-비스(4-히드록시페닐)프탈이미딘으로 대표되는 유형의 비스페놀, 및 또한 임의로는 이들의 혼합물이다. 비스페놀 A를 기재로 하는 호모폴리카르보네이트, 및 단량체 비스페놀 A 및 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산을 기재로 하는 코폴리카르보네이트가 특히 바람직하다. 본 발명에 따라 사용되는 비스페놀 화합물은 탄산 화합물, 특히 포스겐에 의해, 또는 용융-에스테르교환 방법의 경우에는 디페닐 카르보네이트 또는 디메틸 카르보네이트에 의해 전환된다.
- <22> 폴리에스테르 카르보네이트는 상기한 비스페놀, 1종 이상의 방향족 디카르복실산, 및 임의로는 탄산 등가물의 전환에 의해 수득된다. 적합한 방향족 디카르복실산은, 예를 들어 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 3,3'- 또는 4,4'-디페닐디카르복실산 및 벤조페논디카르복실산이다. 폴리카르보네이트 중 카르보네이트기의 일부, 즉 80 mol% 이하, 바람직하게는 20 mol% 내지 50 mol%가 방향족 디카르복실산 에스테르기로 치환될 수 있다.
- <23> 상계면 방법의 경우에 사용되는 불활성 유기 용매는, 예를 들어 디클로로메탄, 각종 디클로로에탄 및 클로로프로판 화합물, 테트라클로로메탄, 트리클로로메탄, 클로로벤젠 및 클로로톨루엔이다. 바람직하게는 클로로벤젠 또는 디클로로메탄, 또는 디클로로메탄과 클로로벤젠의 혼합물이 사용된다.
- <24> 상계면 반응은 3급 아민, 특히 N-알킬피페리딘 또는 오피움 염과 같은 촉매에 의해 가속화될 수 있다. 바람직하게는 트리부틸아민, 트리에틸아민 및 N-에틸피페리딘이 사용된다. 용융-에스테르교환 방법의 경우에는, DE-A 42 38 123에 기재된 촉매가 사용된다.
- <25> 폴리카르보네이트는 소량의 분지화제를 사용하여 주의깊고 조절된 방식으로 분지화될 수 있다. 일부 적합한 분지화제는, 이사틴 비스크레솔, 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵텐-2; 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵탄; 1,3,5-트리(4-히드록시페닐)벤젠; 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄; 트리(4-히드록시페닐)페닐메탄; 2,2-비스[4,4-비스(4-히드록시페닐)시클로헥실]프로판; 2,4-비스(4-히드록시페닐)이소프로필페놀; 2,6-비스(2-히드록시-5'-메틸벤질)-4-메틸페놀; 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판; 헥사(4-(4-히드록시페닐)이소프로필)페닐)오르토테레프탈산 에스테르, 테트라(4-히드록시페닐)메탄; 테트라(4-(4-히드록시페닐)이소프로필)페놀시)메탄; $\alpha, \alpha', \alpha''$ -트리스(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리아이소프로필벤젠; 2,4-디히드록시벤조산; 트리메산; 시아누릭 클로라이드; 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌; 1,4-비스(4',4"-디히드록시트리페닐)메틸벤젠, 및, 특히 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄 및 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌이다.
- <26> 임의로 사용되는, 사용된 디페놀에 대하여 0.05 내지 2 mol%의 분지화제 또는 분지화제의 혼합물이 디페놀과 함께 동시에 사용될 수 있으나, 이는 합성의 이후 단계에서 첨가될 수도 있다.
- <27> 사슬 종결제가 사용될 수 있다. 사슬 종결제로서, 바람직하게는 페놀류, 예컨대 페놀, 알킬페놀류, 예컨대 크레솔 및 4-tert.-부틸페놀, 클로로페놀, 브로모페놀, 쿠밀페놀 또는 이들의 혼합물이 비스페놀 1 mol 당 1 내지 20 mol%, 바람직하게는 2 내지 10 mol%의 양으로 사용된다. 페놀, 4-tert.-부틸페놀 또는 쿠밀페놀이 바람직하다.
- <28> 사슬 종결제 및 분지화제는 별도로, 또는 별법으로는 비스페놀과 함께 합성에 첨가될 수 있다.
- <29> 본 발명에 따른 바람직한 폴리카르보네이트는 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트이다.
- <30> 별법으로, 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 용융-에스테르교환 방법에 의해 제조될 수도 있다. 용융-에스테르교환 방법은, 예를 들어 문헌 [Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)] 및 DE-C 1 031 512에 기재되어 있다.
- <31> 용융-에스테르교환 방법의 경우에는, 상계면 방법과 관련하여 상기에 기재된 방향족 디히드록시 화합물이 적합한 촉매, 및 임의로는 추가의 첨가 물질의 도움 하에 탄산 디에스테르와 용융 상태로 에스테르교환된다.

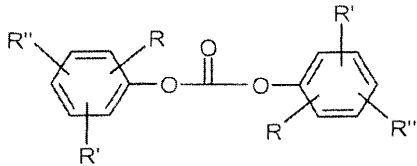
<32> 본 발명의 의미에서 탄산 디에스테르는 하기 화학식 1 및 2:

<33> <화학식 1>



<34>

<35> <화학식 2>



<36>

<37> (상기 식에서, R, R' 및 R''은 서로 독립적으로 H, 임의로는 분지형 C₁-C₃₄ 알킬/시클로알킬, C₇-C₃₄ 알크아릴 또는 C₆-C₃₄ 아릴을 나타낼 수 있음)의 것들,

<38> 예를 들어,

<39> 디페닐 카르보네이트, 부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디부틸 페닐 카르보네이트, 이소부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디이소부틸 페닐 카르보네이트, tert-부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸 페닐 카르보네이트, n-펜틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-(n-펜틸페닐) 카르보네이트, n-헥실페닐 페닐 카르보네이트, 디-(n-헥실페닐) 카르보네이트, 시클로헥실페닐 페닐 카르보네이트, 디시클로헥실 페닐 카르보네이트, 페닐페놀 페닐 카르보네이트, 디페닐 페놀 카르보네이트, 이소옥틸페닐 페닐 카르보네이트, 디이소옥틸 페닐 카르보네이트, n-노닐페닐 페닐 카르보네이트, 디-(n-노닐페닐) 카르보네이트, 쿠밀페닐 페닐 카르보네이트, 디쿠밀 페닐 카르보네이트, 나프틸페닐 페닐 카르보네이트, 디나프틸 페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-(디-tert-부틸페닐) 카르보네이트, 디쿠밀페닐 페닐 카르보네이트, 디-(디쿠밀페닐) 카르보네이트, 4-페녹시페닐 페닐 카르보네이트, 디-(4-페녹시페닐) 카르보네이트, 3-펜타데실페닐 페닐 카르보네이트, 디-(3-펜타데실페닐) 카르보네이트, 트리틸페닐 페닐 카르보네이트, 디트리틸 페닐 카르보네이트,

<40> 바람직하게는

<41> 디페닐 카르보네이트, tert-부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸 페닐 카르보네이트, 페닐페놀 페닐 카르보네이트, 디페닐 페놀 카르보네이트, 쿠밀페닐 페닐 카르보네이트, 디쿠밀 페닐 카르보네이트,

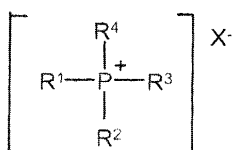
<42> 특히 바람직하게는 디페닐 카르보네이트이다.

<43> 상기한 탄산 디에스테르의 혼합물을 사용할 수도 있다.

<44> 탄산 에스테르의 비율은 디히드록시 화합물에 대하여 100 내지 130 mol%, 바람직하게는 103 내지 120 mol%, 특히 바람직하게는 103 내지 109 mol%에 달한다.

<45> 본 발명의 의미에서 촉매로서는, 상기한 문헌에 기재된 바와 같은 염기성 촉매, 예컨대 알칼리 및 알칼리토류 수산화물 및 산화물 뿐만 아니라 암모늄 및 포스포늄 염 (하기에서 오늄 염으로서 나타냄)이 용융-에스테르교환 방법에서 사용된다. 이 방법에서는 바람직하게는 오늄 염이 사용되며, 특히 바람직하게는 포스포늄 염이 사용된다. 본 발명의 의미에서 포스포늄 염은 하기 화학식 3의 것들이다.

<46> <화학식 3>



<47>

<48> 상기 식에서,

- <49> R^{1-4} 는 동일하거나 상이한 C_1-C_{10} 알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_7-C_{10} 아르알킬 또는 C_5-C_6 시클로알킬, 바람직하게는 메틸 또는 C_6-C_{14} 아릴, 특히 바람직하게는 메틸 또는 페닐일 수 있고,
- <50> X^- 는 히드록시드, 술페이트, 히드로젠술페이트, 히드로젠카르보네이트, 카르보네이트, 할라이드, 바람직하게는 클로라이드, 또는 화학식 OR (여기서, R은 C_6-C_{14} 아릴 또는 C_7-C_{12} 아르알킬, 바람직하게는 페닐일 수 있음)의 알콜레이트 등의 음이온일 수 있다.
- <51> 바람직한 촉매는,
- <52> 테트라페닐포스포늄 클로라이드,
- <53> 테트라페닐포스포늄 히드록시드,
- <54> 테트라페닐포스포늄 페놀레이트,
- <55> 특히 바람직하게는, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트이다.
- <56> 촉매는 바람직하게는 비스페놀 1 mol에 대하여 10^{-8} mol 내지 10^{-3} mol의 양으로, 특히 바람직하게는 10^{-7} mol 내지 10^{-4} mol의 양으로 사용된다.
- <57> 추가의 촉매를 그 자체로, 또는 임의로는 오늄 염에 추가로 사용하여 중합 속도를 증가시킬 수 있다. 상기 촉매는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 염, 예컨대 리튬, 나트륨 및 칼륨의 히드록시드, 알콕시드 및 아릴옥시드, 바람직하게는 나트륨의 히드록시드 염, 알콕시드 염 또는 아릴옥시드 염을 포함한다. 나트륨 히드록시드 및 나트륨 페놀레이트가 특히 바람직하다. 보조촉매(co-catalyst)의 양은 1 내지 200 ppb, 바람직하게는 5 내지 150 ppb, 가장 바람직하게는 10 내지 125 ppb일 수 있다 (각 경우에 나트륨으로서 계산됨).
- <58> 방향족 디히드록시 화합물 및 탄산 디에스테르의 용융 상태에서의 에스테르교환 반응은 바람직하게는 2 단계로 수행된다. 제1 단계에서는, 상압 하에 80°C 내지 250°C , 바람직하게는 100°C 내지 230°C , 특히 바람직하게는 120°C 내지 190°C 의 온도에서 0시간 내지 5시간, 바람직하게는 0.25시간 내지 3시간 내에 방향족 디히드록시 화합물과 탄산 디에스테르의 용융을 수행한다. 촉매의 첨가 후, 진공을 적용하고 (2 mm Hg까지), 온도를 증가시켜 (260°C 까지) 모노페놀을 증류시킴으로써 방향족 디히드록시 화합물 및 탄산 디에스테르로부터 올리고카르보네이트를 제조한다. 상기 증류 동안, 공정으로부터 발생하는 증기의 대부분의 양이 생긴다. 이러한 방식으로 제조된 올리고카르보네이트는 2000 g/mol 내지 18,000 g/mol, 바람직하게는 4000 g/mol 내지 15,000 g/mol 범위의 평균 물질량 M_w (디클로로메탄 또는 동일한 양 (중량)의 페놀/o-디클로로벤젠의 혼합물 중에서의 상대적 용액 점도의 측정에 의해 확인됨, 광 산란에 의해 보정됨)를 갖는다.
- <59> 제2 단계에서는, 축중합 과정에서 2 mm Hg 미만의 압력에서 온도를 250°C 내지 320°C , 바람직하게는 270°C 내지 295°C 로 추가로 증가시킴으로써 폴리카르보네이트가 제조된다. 이 단계 동안, 잔류 증기가 공정으로부터 제거된다.
- <60> 촉매를 서로 조합하여 (2종 이상) 사용할 수도 있다.
- <61> 알칼리 금속/알칼리 토금속 촉매를 사용하는 경우, 알칼리 금속/알칼리 토금속 촉매를 나중 시점에 (예를 들어, 제2 단계에서의 축중합 동안 올리고카르보네이트의 합성 후에) 첨가하는 것이 유리할 수 있다.
- <62> 본 발명에 따른 방법의 의미에서, 폴리카르보네이트를 형성하는 방향족 디히드록시 화합물 및 탄산 디에스테르의 반응은, 예를 들어 교반 용기, 박막 증발기, 강하-막 증발기, 교반 용기의 캐스캐이드, 압출기, 혼련기, 단순 디스크형 반응기 및 고정점 디스크형 반응기에서 비연속적으로 또는 바람직하게는 연속적으로 수행할 수 있다.
- <63> 상계면 방법과 유사한 방식으로, 다관능성 화합물을 사용하여 분지형 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트를 제조할 수 있다.
- <64> 다른 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 다른 합성 물질, 예컨대 방향족 폴리에스테르 카르보네이트, 방향족 폴리에스테르, 예컨대 폴리부틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르 아마이드, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트, 예컨대 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 및, 여기서 특히 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아세탈, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 할로젠-함유 중합체, 폴리술폰, 폴리에테

르 술폰, 폴리에테르 케톤, 폴리실록산, 폴리벤즈이미다졸, 우레아-포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 알키드 수지, 에폭시드 수지, 폴리스티렌, 스티렌 또는 알파-메틸스티렌과 디엔 또는 아크릴 유도체의 공중합체, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 기재의 그래프트(graft) 중합체 또는 아크릴 레이트 고무 (예를 들어, EP-A 640 655에 기재된 그래프트 중합체 참조) 또는 실리콘 고무 기재의 그래프트 공중합체를 본 발명에 따른 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트에 공지된 방식으로, 예를 들어 배합에 의해 혼합할 수도 있다.

<65> 이들 열가소성 수지에 대해 통상적인 첨가제, 예컨대 충전제, UV 안정화제, 열 안정화제, 정전기방지제 및 안료를 본 발명에 따른 폴리카르보네이트에, 또한 적절한 경우 포함되어 있는 추가의 합성 물질에 통상적인 양으로 첨가할 수도 있고; 이형 거동, 유동 거동 및/또는 내연성은 임의로 외부 금형-이형제, 자유-유동제 및/또는 방염제 (예를 들어, 알킬 및 아릴 포스파이트, 포스페이트, 포스판, 저분자량 카르복실산 에스테르, 할로젠 화합물, 염, 백악, 석영 분말, 유리 및 탄소 섬유, 안료 및 이들의 조합)의 첨가에 의해 개선될 수 있다. 이러한 화합물은, 예를 들어 WO 99/55772 (pp 15-25), EP 1 308 084 및 문헌 ["Plastics Additives Handbook", ed. Hans Zweifel, 5th Edition 2000, Hanser Publishers, Munich]의 상응하는 챕터에 기재되어 있다.

<66> 본 발명의 의미에서 적합한 방염제는, 특히 술폰산, 술폰아미드 및 술폰이미드의 지방족 및 방향족 유도체의 알칼리 또는 알칼리토류 염, 예를 들어 칼륨 퍼플루오로부탄 술포네이트, 칼륨 디페닐술폰 술포네이트, N-p-(톨릴술포닐)-p-톨루엔술포네이트 칼륨 염, N-(N'-벤질아미노카르보닐)술포닐이미드 칼륨 염이다.

<67> 본 발명에 따른 성형 물질에 임의로 사용될 수 있는 염은, 예를 들어, 나트륨 또는 칼륨 퍼플루오로부탄 술포네이트, 나트륨 또는 칼륨 퍼플루오로메탄 술포네이트, 나트륨 또는 칼륨 퍼플루오로옥탄 술포네이트, 나트륨- 또는 칼륨-2,5-디클로로벤젠 술포네이트, 나트륨- 또는 칼륨-2,4,5-트리클로로벤젠 술포네이트, 나트륨 또는 칼륨 메틸포스포네이트, 나트륨- 또는 칼륨-(2-페닐에틸렌)포스포네이트, 나트륨 또는 칼륨 펜타클로로벤조에이트, 나트륨- 또는 칼륨-2,4,6-트리클로로벤조에이트, 나트륨- 또는 칼륨-2,4-디클로로벤조에이트, 리튬 페닐포스포네이트, 나트륨 또는 칼륨 디페닐술폰 술포네이트, 나트륨- 또는 칼륨-2-포르밀벤젠 술포네이트, 나트륨- 또는 칼륨-(N-벤젠술포닐)벤젠술폰아미드, 삼나트륨 또는 삼칼륨 헥사플루오로알루미네이트, 이나트륨 또는 이칼륨 헥사플루오로티타네이트, 이나트륨 또는 이칼륨 헥사플루오로실리케이트, 이나트륨 또는 이칼륨 헥사플루오로지르코네이트, 나트륨 또는 칼륨 피로포스페이트, 나트륨 또는 칼륨 메타포스페이트, 나트륨 또는 칼륨 테트라플루오로보레이트, 나트륨 또는 칼륨 헥사플루오로포스페이트, 나트륨 또는 칼륨 또는 리튬 포스페이트, N-(p-톨릴술포닐)-p-톨루엔술포네이트 칼륨 염, N-(N'-벤질아미노카르보닐)술포닐이미드 칼륨 염이다.

<68> 나트륨 또는 칼륨 퍼플루오로부탄 술포네이트, 나트륨 또는 칼륨 퍼플루오로옥탄 술포네이트, 나트륨 또는 칼륨 디페닐술폰 술포네이트 및 나트륨- 또는 칼륨-2,4,6-트리클로로벤조에이트 및 N-(p-톨릴술포닐)-p-톨루엔술포네이트 칼륨 염, N-(N'-벤질아미노카르보닐)술포닐이미드 칼륨 염이 바람직하다. 칼륨 노나-플루오로-1-부탄술포네이트 및 나트륨 또는 칼륨 디페닐술폰산 술포네이트가 매우 특히 바람직하다. 칼륨 노나-플루오로-1-부탄술포네이트는 특히 바요웨트(Bayowet)[®] C4 (란세스(Lanxess, 독일 레버쿠젠 소재), CAS No. 29420-49-3), RM64 (미테니(Miteni, 이탈리아 소재)) 또는 3M[™] 퍼플루오로부탄술포닐 플루오라이드(Perfluorobutanesulfonyl Fluoride) FC-51 (3M (미국 소재))로서 상업적으로 입수가능하다. 상기한 염의 혼합물 또한 적합하다.

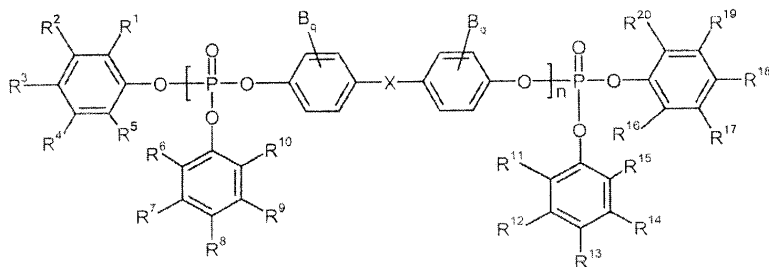
<69> 이들 유기 방염성 염은, 각 경우에 전체 조성물에 대하여 0.01 중량% 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.8 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.6 중량%의 양으로 성형 물질에 사용된다.

<70> 추가의 방염제로서는, 예를 들어, 단량체 및 올리고머 인산 및 포스포산 에스테르, 포스포네이트 아민, 포스포네이트, 포스피네이트, 포스파이트, 하이포포스파이트, 포스핀 옥시드 및 포스파젠을 포함하는 군으로부터 선택된 인-함유 방염제가 고려되고, 여기서 상기 군 중 하나 또는 다수로부터 선택된 여러 성분의 연계 혼합물이 방염제로서 사용될 수 있다. 다른, 바람직하게는 특별히 본원에 언급되지 않은 할로젠-비함유 인 화합물을 그 자체로 또는 다른, 바람직하게는 할로젠-비함유 인 화합물과 임의로 조합하여 사용할 수도 있다. 이들은 또한, 순수 무기 인 화합물, 예컨대 인산붕소 수화물을 포함할 수 있다. 또한, 포스포네이트 아민이 인-함유 방염제로서 고려된다. 포스포네이트 아민의 제조는, 예를 들어 미국 특허 제5,844,028호 명세서에 기재되어 있다. 포스파젠 및 그의 제조는, 예를 들어 EP-A 728 811, DE-A 1 961 668 및 WO 97/40092에 기재되어 있다. 또한, 실록산, 인산화된 유기실록산, 실리콘 또는 실록시실란이 방염제로서 사용될 수 있고, 이는 예를 들어 EP 1 342 753, DE 102 57 079 A, 및 EP 1 188 792에 보다 상세히 기재되어 있다.

<71> 페닐 트리-트리메틸실록시실란 (CAS No. 2116-84-9)이 본 발명의 범위 내에서 사용되었다.

본 발명의 범위 내에서, 하기 화학식 4의 인 화합물이 바람직하다.

<화학식 4>



상기 식에서,

R^1 내지 R^{20} 은 서로 독립적으로 수소, 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기를 나타내고,

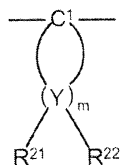
N은 0.5 내지 50의 평균값을 나타내며,

B는 각 경우에 C_1 - C_{12} 알킬, 바람직하게는 메틸, 또는 할로젠, 바람직하게는 염소 또는 브롬을 나타내고,

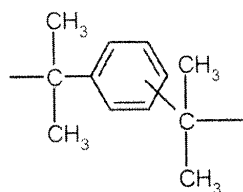
Q는 각 경우에 서로 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내며,

X는 단일 결합, C=O, S, O, SO_2 , $C(CH_3)_2$, C_1 - C_5 알킬렌, C_2 - C_5 알킬리덴, C_5 - C_6 시클로알킬리덴, C_6 - C_{52} 아릴렌 (여기에는 임의로 헤테로원자를 함유하는 추가의 방향족 고리가 축합될 수 있음), 또는 하기 화학식 5 또는 6:

<화학식 5>



<화학식 6>



의 잔기를 나타내고,

여기서, Y는 탄소를 나타내고,

R^{21} 및 R^{22} 는 서로 독립적으로 각각의 Y에 대해 개별적으로 선택될 수 있는 수소 또는 C_1 - C_6 알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내며,

m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수를 나타내되, 단 1개 이상의 원자 Y 상의 R^{21} 및 R^{22} 는 동시에 알킬이다.

R^1 내지 R^{20} 이 서로 독립적으로 수소 또는 메틸 잔기를 나타내고, q가 0인 화학식 4의 인 화합물이 특히 바람직하다. X가 SO_2 , O, S, C=O, C_2 - C_5 알킬리덴, C_5 - C_6 시클로알킬리덴 또는 C_6 - C_{12} 아릴렌을 나타내는 화합물이 특히 바람직하다. X가 $C(CH_3)_2$ 인 화합물이 매우 특히 바람직하다.

올리고머화 정도 (n)은 열거된 인-함유 화합물의 제조 방법으로부터 평균값으로서 얻어진다. 일반적으로, 상기 방법에서 올리고머화 정도는 $n < 10$ 에 달한다. n이 0.5 내지 5, 특히 바람직하게는 0.7 내지 2.5인 화합물이

바람직하다. $n = 1$ 인 분자를 60% 내지 100%, 바람직하게는 70% 내지 100%, 특히 바람직하게는 79% 내지 100%의 고비율로 갖는 화합물이 매우 특히 바람직하다. 제조 방법에 의해, 상기 화합물은 또한 소량의 트리페닐 포스페이트를 함유할 수도 있다. 이 물질의 양은 거의 5 중량% 미만에 달하고, 화학식 4의 화합물에 대하여 0% 내지 5%, 바람직하게는 0% 내지 4%, 특히 바람직하게는 0% 내지 2.5% 범위 내의 트리페닐 포스페이트 함량을 갖는 화합물이 본 발명의 맥락에서 바람직하다.

<91> 본 발명의 범위 내에서, 화학식 4의 인 화합물은 각 경우에 전체 조성물에 대하여 1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 2 중량% 내지 15 중량%의 양으로 사용된다.

<92> 상기한 인 화합물은 공지되어 있거나 (예를 들어, EP-A 363 608, EP-A 640 655 참조), 또는 공지된 방법 (예를 들어, 문헌 [Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, Vol. 18, p 301 ff. 1979]; [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 12/1, p 43; Beilstein Vol. 6, p 177] 참조)에 의해 유사한 방식으로 제조될 수 있다.

<93> 비스페놀 A 디포스페이트가 본 발명의 범위 내에서 특히 바람직하다. 비스페놀 A 디포스페이트는, 특히 레오포스(Reofos)[®] BAPP (미국 인디애나폴리스 소재의 켐투라(Chemtura)), 엔센드엑스(NcendX)[®] P-30 (미국 루이지애나주 바톤 로우지 소재의 알베마를(Albemarle)), 피로플렉스(Fyroflex)[®] BDP (네덜란드 아르하임 소재의 악조 노벨(Akzo Nobel)) 또는 CR 741[®] (일본 오사카 소재의 다이하찌(Daihachi))로서 상업적으로 입수가 가능하다.

<94> 본 발명의 범위 내에서 사용될 수 있는 추가의 인산 에스테르는, 또한, 특히 레오포스[®] TPP (켐투라), 피로플렉스[®] TPP (악조 노벨) 또는 디스플라몰(Disflamoll)[®] TP (란세스)로서 판매되는 트리페닐 포스페이트, 및 레소르시놀 디포스페이트이다. 레소르시놀 디포스페이트는 레오포스 RDP (켐투라) 또는 피로플렉스[®] RDP (악조 노벨)로서 상업적으로 구입할 수 있다.

<95> 적하방지제(anti-dripping agent)로서, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)이 성형 물질에 추가로 첨가될 수 있다. PTFE는 다양한 생성물 등급으로 상업적으로 입수가 가능하다. 이들은, 호스타플론(Hostafion)[®] TF2021과 같은 첨가제, 또는 별법으로 메타블렌(Metablen)[®] A-3800 (미쯔비시-레이온(Mitsubishi-Rayon)으로부터의 약 40%의 PTFE CAS 9002-84-0 및 약 60%의 메틸 메타크릴레이트 / 부틸 아크릴레이트 공중합체 CAS 25852-37-3) 또는 블렌덱스(Blendex)[®] B449 (켐투라에서 제조된 약 50%의 PTFE 및 약 50%의 SAN [80%의 스티렌 및 20%의 아크릴로니트릴로 구성됨])와 같은 PTFE 블렌드를 포함한다.

<96> 본 발명의 범위 내에서, PTFE는 각 경우에 전체 조성물에 대하여 0.05 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1.0 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.5 중량%의 양으로 사용된다.

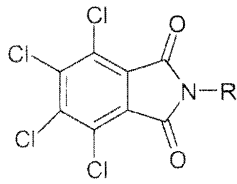
<97> 본 발명의 의미에서 추가의 적합한 방염제는 할로젠-함유 화합물이다. 이들은, 브롬화된 화합물, 예컨대 브롬화된 올리고카르보네이트 (예를 들어, 켐투라에서 제조된 테트라브로모비스페놀 A 올리고카르보네이트 BC-52[®], BC-58[®], BC-52HP[®]), 폴리펜타브로모벤질 아크릴레이트 (예를 들어, 데드 시 브로마인 (Dead Sea Bromine; DS B)에서 제조된 FR 1025), 테트라브롬 비스페놀 A와 에폭시드로부터 생성되는 올리고머 전환 생성물 (예를 들어, DSB에서 제조된 FR 2300 및 2400), 또는 브롬화된 올리고스티렌 및 폴리스티렌 (예를 들어, 페로 코포레이션 (Ferro Corporation)에서 제조된 피로-체크(Pyro-Chek)[®] 68PB, 켐투라에서 제조된 PDBS 80 및 파이어마스터 (Firemaster)[®] PBS-64HW)을 포함한다.

<98> 비스페놀 A 기재의 브롬화된 올리고카르보네이트, 특히 테트라브로모비스페놀 A 올리고카르보네이트가 본 발명의 범위 내에서 특히 바람직하다.

<99> 본 발명의 범위 내에서, 브롬-함유 화합물은 각 경우에 전체 조성물에 대하여 0.1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 매우 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 양으로 사용된다.

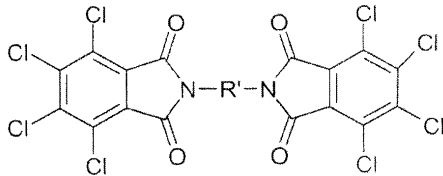
<100> 또한, 예를 들어 테트라클로로프탈이미드와 같은 염소-함유 방염제가 사용될 수 있다.

<101> <화학식 7>



<102>

<103> <화학식 8>



<104>

<105> 본 발명의 의미에서 적합한 화학식 7에 따른 테트라클로로프탈이미드로서는, N-메틸 테트라클로로프탈이미드, N-에틸 테트라클로로프탈이미드, N-프로필 테트라클로로프탈이미드, N-이소프로필 테트라클로로프탈이미드, N-부틸 테트라클로로프탈이미드, N-이소부틸 테트라클로로프탈이미드, N-페닐 테트라클로로프탈이미드, N-(4-클로로페닐)테트라클로로프탈이미드, N-(3,5-디클로로페닐)테트라클로로프탈이미드, N-(2,4,6-트리클로로페닐)테트라클로로프탈이미드, N-나프틸 테트라클로로프탈이미드를 예로 들 수 있다. 본 발명의 의미에서 적합한 화학식 7에 따른 테트라클로로프탈이미드로서는, N,N'-에틸렌 디테트라클로로프탈이미드, N,N'-프로필렌 디테트라클로로프탈이미드, N,N'-부틸렌 디테트라클로로프탈이미드, N,N'-p-페닐렌 디테트라클로로프탈이미드, 4,4'-디테트라클로로프탈이미도디페닐, N-(테트라클로로프탈이미도)테트라클로로프탈이미드를 예로 들 수 있다.

<106> N-메틸, 및 N-페닐 테트라클로로프탈이미드, N,N'-에틸렌 디테트라클로로프탈이미드 및 N-(테트라클로로프탈이미도)테트라클로로프탈이미드가 본 발명의 의미에서 특히 적합하다. 또한, 화학식 7 또는 8의 각종 테트라클로로프탈이미드의 혼합물이 사용될 수 있다.

<107> 본 발명의 범위 내에서, 상기한 염소-함유 화합물은 각 경우에 전체 조성물에 대하여 0.1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 매우 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 양으로 사용된다.

<108> 브롬-함유 및 염소-함유 방염제를 삼산화안티몬과 조합하여 사용할 수도 있다.

<109> 상기한 방염제는 그 자체로 또는 혼합물로 사용될 수 있으나, 항상 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진 (CAS No. 204583-39-1)과 함께 사용된다. 이와 관련하여, 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진 (CAS No. 204583-39-1)은 본 발명에 따라 각 경우에 전체 조성물에 대하여 0.0001 중량% 내지 0.5 중량%, 바람직하게는 0.0001 중량% 내지 0.3 중량%, 특히 바람직하게는 0.001 중량% 내지 0.25 중량%의 양으로 사용된다.

<110> 이와 관련하여, 본 발명은 상기한 방염제로 제한되지 않으며; 추가의 화염-억제 첨가제 (예를 들어, 문헌 [J. Troitzsch "International Plastics Flammability Handbook", Hanser Verlag, Munich 1990]에 기재된 바와 같음)를 사용할 수도 있다.

<111> 조성물의 제조:

<112> 폴리카르보네이트 및 0.001 중량% 내지 0.5 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진 (CAS No. 204583-39-1) 및 0.01 중량% 내지 30.00 중량%의 방염 첨가제를 함유하는 조성물의 제조는 표준 혼합 방법에 의해 수행되며, 예를 들어 디클로로메탄, 할로알칸, 할로방향족, 클로로벤젠 및 크실렌 등의 적합한 용매 중의 폴리카르보네이트의 용액과 방염 첨가제의 용액 및 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진의 용액을 혼합함으로써 수행될 수 있다. 이어서, 바람직하게는 물질 혼합물을 압출에 의해 공지된 방식으로 균질화한다. 용액 혼합물을 바람직하게는, 용매를 증발시키고, 이어서 혼합물을 압출함으로써 공지된 방식으로 재가공 (예를 들어, 배합)한다.

<113> 또한, 조성물을 스크류 압출기 (예를 들어, 이축 압출기), 혼련기, 브라벤더(Brabender) 또는 밴버리(Banbury)

밀과 같은 통상의 혼합 장치에서 혼합하고, 이어서 압출할 수 있다. 압출 후, 압출물을 냉각시키고 분쇄할 수 있다. 개별 성분을 예비혼합할 수도 있고, 이어서 나머지 초기 물질을 개별적으로 밋/또는 마찬가지로 혼합된 상태로 첨가할 수 있다.

<114> 본 발명에 따른 조성물을 공지된 방식으로 재가공하고, 예를 들어 압출, 사출 성형 또는 압출 블로우 성형에 의해 임의의 성형품으로 가공할 수 있다.

<115> 공압출된 폴리카르보네이트 고체 시트는, 예를 들어 하기 기계 및 장치:

<116> - 탈기되는, 스크류 길이가 33 D이고 직경 길이가 70 mm인 주 압출기,

<117> - 스크류 길이가 25 D이고 직경이 35 mm인 최상층 도포를 위한 공압출기,

<118> - 폭이 450 mm인 특수 공압출 슬릿 다이,

<119> - 평탄화 캘린더,

<120> - 롤러 컨베이어,

<121> - 인취(take-off) 장치,

<122> - 플라잉 나이프 (톱),

<123> - 적층 테이블

<124> 의 도움으로 제조할 수 있다.

<125> 공압출된 폴리카르보네이트 다중-벽 시트는, 예를 들어 하기 기계 및 장치:

<126> - 탈기되는, 스크류 길이가 33 D이고 직경이 70 mm인 주 압출기,

<127> - 공압출기 어댑터 (피드블록(feedblock)),

<128> - 스크류 길이가 25 D이고 직경이 30 mm인 최상층 도포를 위한 공압출기,

<129> - 폭이 350 mm인 특수 슬릿 다이,

<130> - 교정기(calibrator)

<131> - 롤러 컨베이어,

<132> - 인취 장치,

<133> - 플라잉 나이프 (톱),

<134> - 적층 테이블

<135> 의 도움으로 제조할 수 있다.

<136> 두가지 유형의 시트 모두를 사용하여, 기재 물질의 폴리카르보네이트 과립을 주 압출기의 공급 호퍼로 공급하고, 공압출 물질을 공압출기의 공급 호퍼로 공급한다. 각각의 물질의 용융 및 이송을 각각의 가소화-시스템 실린더/스크류에서 수행한다. 두 물질을 공압출기 어댑터에서 함께 조합하여 노즐로부터의 배출 및 냉각 후에 복합체를 형성한다. 압출된 시트의 수송, 일정 길이로 절단 및 적층을 위해 추가의 장치가 제공된다.

<137> 공압출층이 없는 시트는, 공압출기를 작동시키지 않거나 이를 주 압출기에서와 동일한 중합체 조성물로 충전시킴으로써 상응하는 방식으로 제조한다.

<138> 폴리카르보네이트의 블로우 성형은, 특히 DE 102 29 594에, 또한 그의 인용 문헌에 보다 상세히 기재되어 있다.

<139> 내연성 시험:

<140> 다수의 내연성 시험이 공지되어 있다. 합성 물질의 내연성은, 예를 들어 방법 UL94V (이에 대하여, a) 문헌 [Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", p 14 ff., Northbrook 1998]; b) 문헌 [J. Troitzsch, "International Plastics Flammability Handbook", p 346 ff., Hanser Verlag, Munich 1990] 참조)에 의해 측정할 수 있다. 이 방법을 이용하여, ASTM 표준 시험편의 연소 시간 및 적하 거동을 평가하였다.

- <141> 방염처리된 합성 물질의 가연성 등급(Flammability Class) UL94V-0의 분류를 위해서는, 상세히는 하기 기준이 만족되어야 한다: 5개의 ASTM 표준 시험편 세트 (치수: 127 x 12.7 x X (여기서, X는 시험편의 두께, 예를 들어 3.2, 3.0, 1.5, 1.0 또는 0.75 mm임)에서, 모든 시험편은 소정 높이의 불꽃(open flame)으로 10초 지속 기간의 2회 화염 처리 후 10초 이하 동안 연소되어야 한다. 5개의 샘플의 10회 화염 처리의 경우 연소 시간의 합은 50초 이하여야 한다. 또한, 각각의 시험편의 연소 적하, 완전한 연소 또는 애프터글로잉(afterglowing)은 30초 이하 동안 일어나야 한다. 등급 UL94V-1은 개별 연소 시간이 총 30초 이하이고, 5개 샘플의 10회 화염 처리의 연소 시간의 합이 250초 이하일 것을 요한다. 총 애프터글로잉 시간은 총 250초 이하여야 한다. 나머지 기준은 상기에 언급한 것들과 동일하다. 가연성 등급 UL94V-2의 분류는 등급 UL94V-1의 나머지 기준이 만족되는 경우 연소 적하가 일어나는 경우에 얻어진다.
- <142> 또한, 시험편의 연소성을 산소 지수 (ASTM D 2863-77에 따른 LOI)의 측정에 의해 평가할 수 있다.
- <143> 추가의 내연성 시험은 DIN IEC 695-2-1에 따른 글로우-와이어(glow-wire) 시험이다. 이 시험에서는, 550℃ 내지 960℃의 온도에서 글로잉 와이어의 도움으로, 연소시 30초의 연소 시간이 초과되지 않고 샘플이 적하되지 않는 최대 온도가 10개의 시험편 (예를 들어, 시트에 대해서 60 x 60 x 2 mm 또는 1 mm의 기하구조를 가짐)에 대해 확인된다. 이 시험은 전기공학 또는 전자공학 분야에서 특히 중요한데, 이는 전자 제품 내의 부품에서는 바로 근처에 포함되는 결함의 경우 또는 과부하의 경우 이러한 고온이 발화를 일으킬 수 있다고 추정되기 때문이다. 글로우-와이어 시험에서는, 이러한 열 응력이 모사된다.
- <144> 글로우-와이어 시험의 특정 형태, IEC 60695-1-13에 따른 글로우-와이어 발화 테스트에서는, 관심의 초점이 시험편의 발화 거동에 있다. 이 시험에서는, 샘플이 시험 과정 동안 발화를 일으키지 않아야 하고, 여기서 점화는 5초 초과 동안 발화가 나타나는 것으로서 정의된다. 샘플의 연소 적하는 허용되지 않는다.
- <145> 기계적 특성:
- <146> 조성물의 기계적 특성에 대한 조사는 하기 기준에 따라 수행할 수 있다.
- <147> 충격 강도는 DIN EN ISO 180, EN ISO 20180, ASTM D256, DIN EN ISO 179, DIN EN 20179, DIN 53453 또는 상응하는 표준법에 따라 측정할 수 있다.
- <148> 아이조드(Izod) 노치형 충격 강도는, 예를 들어 ISO 180/1A, ISO 180/1AR에 따라, 또는 80 x 10 x 4 mm³ 기하구조의 시험 샘플에 대하여 ISO 180/1B에 따라, 또는 63.5 x 12.7 x 3.2 mm³ 기하구조의 시험 샘플에 대하여 ISO 180/4A에 따라 측정할 수 있다.
- <149> 샤르피(Charpy)에 따른 노치형 충격 강도의 측정은, 예를 들어 80 x 10 x 4 mm³ 또는 63.5 x 12.7 x 3.2 mm³ 기하구조의 시험 샘플에 대하여 ISO 179/1eA, ISO 179/1eB 또는 별법으로 ISO 179/1eC 또는 ISO 179/1fA, ISO 179/1fB 또는 ISO 179/1fC에 따라 수행한다.
- <150> 노치형 및 비-노치형 시험편의 인장-충격 강도는 DIN EN ISO 8256, DIN EN 28256, DIN 53448 또는 상응하는 표준법에 따라 확인할 수 있다.
- <151> 추가의 기계적 파라미터, 예컨대 인장 탄성률, 항복 응력, 신장 연신율, 파괴 응력, 파괴 연신율 또는 공칭 파괴 연신율은 DIN EN ISO 527, DIN EN 20527, DIN 53455/53457, DIN EN 61, ASTM D638 또는 상응하는 표준법에 따른 인장 시험으로부터 얻을 수 있다.
- <152> 응력 파라미터 및 연신율 파라미터, 예컨대 굽힘 탄성 계수, 통상적인 변형시의 굽힘 응력 (3.5% 굽힘 응력), 굽힘 강도, 굽힘 강도에서의 굽힘 연신율, 파단시 굽힘 응력 또는 파단시 굽힘 연신율은 DIN EN ISO 178, DIN EN 20178, DIN 53452/53457, DIN EN 63, ASTM D790 또는 상응하는 표준법에 따른 굽힘 시험에 의해 제공된다.
- <153> 비캣(Vicat) 연화 온도 (VST)는 DIN ISO 306, ASTM D1525 또는 상응하는 표준법에 따라 측정할 수 있다.
- <154> 힘 파라미터 및 변형 파라미터는 DIN EN ISO 6603-2 또는 상응하는 표준법에 따른 관통 시험으로부터 얻어진다.
- <155> 내후성:
- <156> 샘플의 내후성은 다양한 방법에 의해 시행할 수 있다. 여기에는 특히 ASTM G6, ASTM G151, ASTM G155, DIN EN ISO 4892-2, SAE J 1885 또는 VDA 75202에 따른 크세논-WOM 방법, DIN EN ISO 4892-3에 따른 LSL-WOM 방법, DIN EN ISO 4892-2 또는 DIN EN 50014에 따른 크세노테스트(Xenotest)[®] 고에너지법, ASTM B117, DIN 50021, DIN EN ISO 7253, DIN EN 9227 또는 ISO 11503에 따른 분무-미스트(spray-mist) 시험, 및 ISO 4892-3 또는

ASTM G154 및 ASTM G53에 따른 QUV 시험이 포함된다.

<157> 레올로지 특성:

<158> 용융 지수 (MFR, MVR)는 ISO 1133에 따라 또는 ASTM D1238 MVR에 따라 측정한다.

<159> 용융 점도는 ISO 11443 또는 DIN 54811에 따라 측정한다.

<160> 용액 점도는, 예를 들어 표준법 ISO 1628-1/-4 또는 DIN 51562-3에 따라 확인할 수 있다.

<161> 광학적 측정:

<162> 광택도는 60 x 40 x 2 mm³ 기하구조의 시트에 대하여 반사계를 사용하여 측정할 수 있으며, 여기서 두께는 2 mm 이외에도 3 mm, 3.2 mm 및 4 mm도 고려된다. DIN 67530, ISO 2813, ASTM D523 또는 상응하는 표준법이 이 측정을 위해 사용된다.

<163> 헤이즈(haze) 및 투과도 측정은 DIN 5036, ASTM D1003, ASTM E179 또는 ISO 13468에 따라 수행한다.

<164> 황색도 지수 (YI)는 ASTM E313에 따라 계산한다.

<165> 반사도 측정은 DIN 5036 또는 ASTM E179에 따라 수행할 수 있다.

<166> 그레이 스케일(grey scale)의 측정을 위해, ISO 105-A02를 이용할 수 있다.

실시예

<167> 실시예의 제조:

<168> 배합 장치는 하기와 같이 구성되었다.

<169> 성분들의 배합 장치:

<170> * 스크류 직경이 53 mm인 동시회전 이축 혼련기 (베르너 앤드 플라이데러(Werner & Pfleiderer)에서 제조된 ZSK 53)

<171> * 용융 스트랜드의 성형을 위한 오리피스 노즐

<172> * 스트랜드의 냉각 및 고형화를 위한 수조

<173> * 제립기.

<174> 상기한 배합 장치의 도움으로, 하기 실시예 1 내지 14의 조성물을 제조하였다.

<175> 마크롤론(Makrolon)[®] 2808 550115는 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG)로부터 상업적으로 입수가 가능하다.

<176> 마크롤론[®] 2808 550115는 EU/FDA 등급을 가지며, UV 흡수제를 함유하지 않는다. ISO 1133에 따른 용융 부피 유동 속도 (MVR)는 300℃ 및 1.2 kg의 하중에서 9.5 cm³/(10분)에 달한다.

<177> 마크롤론[®] 3108 550115는 바이엘 머티리얼사이언스 아게로부터 상업적으로 입수가 가능하다.

<178> 마크롤론[®] 3108 550115는 EU/FDA 등급을 가지며, UV 흡수제를 함유하지 않는다. ISO 1133에 따른 용융 부피 유동 속도 (MVR)는 300℃ 및 1.2 kg의 하중에서 6.0 cm³/(10분)에 달한다.

<179> 실시예 1 내지 9의 배합물의 제조 과정에서의 절차는, 실시예에 기재된 물질을 함유하는 마크롤론[®] 3108 550115 분말을 포함하는 분말 혼합물 5 중량%를 마크롤론[®] 2808 550115 과립 95 중량%에 계량된 양으로 첨가하여, 실시예에 기재된 혼합물 (배합물)을 얻는 것이었다.

<180> 실시예 10의 배합물의 제조 과정에서의 절차는, 실시예에 기재된 UV-흡수제를 함유하는 마크롤론[®] 3108 550115 분말을 포함하는 분말 혼합물 5 중량% 및 마크롤론[®] 3108 550115 과립 20 중량%를 마크롤론[®] 2808 550115 과립 75 중량%에 계량된 양으로 첨가하여, 실시예에 기재된 혼합물 (배합물)을 얻는 것이었다.

<181> 실시예 11 내지 14의 배합물의 제조 과정에서의 절차는, 실시예에 기재된 물질을 함유하는 마크롤론[®] 3108 550115 분말을 포함하는 분말 혼합물 5 중량%를 마크롤론[®] 2808 550115 과립 75 중량%에 계량된 양으로 첨가하고, 마크롤론[®] 3108 550115 85 중량% 및 비스페놀 A 디포스페이트 (알베마를에서 제조된 엔센드엑스[®] P-30) 15 중량%로 구성된 미리 제조된 배합물 20 중량%를 첨가함으로써 비스페놀 A 디포스페이트를 계량된 양으로 첨가하는 것이었다.

<182> 전체적으로, 실시예에 기재된 혼합물 (배합물)이 얻어졌다.

<183> 비스페놀 A 디포스페이트 배합물의 배합 장치는

<184> * 성분들의 계량 장치,

<185> * 스크류 직경이 32 mm인 동시회전 이축 혼련기 (클렉스트랄(Clextral)에서 제조된 이볼륨(Evolume) 32),

<186> * 비스페놀 A 디포스페이트를 20 bar에서 레와(LEWA) 펌프를 통해 75 내지 80℃에서 압출기로 주입하는 것,

<187> * 용융 스트랜드의 성형을 위한 오리피스 노즐,

<188> * 스트랜드의 냉각 및 고형화를 위한 수조,

<189> * 제립기

<190> 로 구성되었다.

<191> **실시예 1: (비교예)**

<192> * 95.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115

<193> * 4.90 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115

<194> * 0.10 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진

<195> **실시예 2:**

<196> * 95.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115

<197> * 4.85 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115

<198> * 0.10 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진

<199> * 0.05 중량%의 칼륨 노나-플루오로-1-부탄술포네이트 (란세스에서 제조된 바요웨트[®] C4)

<200> **실시예 3: (비교예)**

<201> * 95.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115

<202> * 4.95 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115

<203> * 0.05 중량%의 칼륨 노나-플루오로-1-부탄술포네이트 (란세스에서 제조된 바요웨트[®] C4)

<204> **실시예 4:**

<205> * 95.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115

<206> * 4.30 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115

<207> * 0.10 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진

<208> * 0.60 중량%의 칼륨 디페닐술포산 술포네이트

<209> **실시예 5: (비교예)**

- <210> * 95.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115
- <211> * 4.40 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115
- <212> * 0.60 중량%의 칼륨 디페닐술포산 술포네이트
- <213> 실시예 6:
- <214> * 95.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115
- <215> * 3.90 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115
- <216> * 0.10 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진
- <217> * 1.00 중량%의 테트라브로모비스페놀 A 올리고카르보네이트 BC-52 HP (캠투라에서 제조)
- <218> 실시예 7: (비교예)
- <219> * 95.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115
- <220> * 4.00 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115
- <221> * 1.00 중량%의 테트라브로모비스페놀 A 올리고카르보네이트 BC-52 HP (캠투라에서 제조)
- <222> 실시예 8:
- <223> * 95.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115
- <224> * 4.30 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115
- <225> * 0.10 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진
- <226> * 0.10 중량%의 PD5 (페닐트리스(트리메틸실록시)실란) (모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈(Momentive performance materials)에서 제조)
- <227> * 0.50 중량%의 칼륨 디페닐술포산 술포네이트
- <228> 실시예 9: (비교예)
- <229> * 95.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115
- <230> * 4.40 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115
- <231> * 0.10 중량%의 PD5 (페닐트리스(트리메틸실록시)실란) (모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈에서 제조)
- <232> * 0.50 중량%의 칼륨 디페닐술포산 술포네이트
- <233> 실시예 10: (비교예)
- <234> * 75.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115
- <235> * 24.90 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115
- <236> * 0.10 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진
- <237> 실시예 11:
- <238> * 75.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115
- <239> * 4.90 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115
- <240> * 0.10 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진

<241> * 20.00 중량% 비스페놀 A 디포스페이트 배합물 (3.00 중량%의 비스페놀 A 디포스페이트에 상응함)

<242> **실시예 12: (비교예)**

<243> * 75.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115

<244> * 5.00 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115

<245> * 20.00 중량% 비스페놀 A 디포스페이트 배합물 (3.00 중량%의 비스페놀 A 디포스페이트에 상응함)

<246> **실시예 13:**

<247> * 75.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115

<248> * 4.40 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115

<249> * 0.10 중량%의 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진

<250> * 0.50 중량% 블렌덱스[®] B449 (캠투라에서 제조)

<251> * 20.00 중량%의 비스페놀 A 디포스페이트 배합물 (3.00 중량%의 비스페놀 A 디포스페이트에 상응함)

<252> **실시예 14: (비교예)**

<253> * 75.00 중량%의 마크롤론[®] 2808 550115

<254> * 4.50 중량%의 마크롤론[®] 3108 550115

<255> * 0.50 중량%의 블렌덱스[®] B449 (캠투라에서 제조) (PTFE/SAN 블렌드, 중량비 50:50)

<256> * 20.00 중량%의 비스페놀 A 디포스페이트의 마스터 배치 (3.00 중량%의 비스페놀 A 디포스페이트에 상응함)

<257> 이어서, 실시예 1 내지 12의 배합물을 63.5 x 12.7 x 3.2 mm³ 기하구조의 시험편으로 가공하였다. 이는 스크류 직경이 18 mm인 아르부르크 올라운더(Arburg Allrounder) 270S-500-60에 의해 수행되었다.

<258> 이어서, 실시예 10, 13 및 14의 배합물을 63.5 x 12.7 x 1.0 mm³ 기하구조의 시험편으로 가공하였다. 이는 스크류 직경이 18 mm인 아르부르크 올라운더 270S-500-60에 의해 수행되었다.

공정 파라미터	실시예 1 내지 14의 배합물
압출기 가열 대역	
압출기 Z1	290 °C
압출기 Z2	295 °C
압출기 Z3	300 °C
압출기 Z4	300 °C
기계 온도	95 °C
주입 압력 (최대)	1600 bar
유지 압력 (지점 1)	1200 bar
유지 압력 (지점 2)	1000 bar
유지 압력 (지점 3)	800 bar
배압	100 bar

<259>

<260> 이어서, 각각 5개의 UL 시험편을 갖는 4개의 세트 (총 20개의 UL 시험편을 시험함)를 UL94V에 따라 측정하였다. 2개의 세트는 50%의 대기 상대습도 및 23°C에서 48시간 동안 저장한 후에 측정하였다. 2개의 세트는 열풍 로에서 70°C에서 7일 동안 저장한 후에 측정하였다.

<261> 시험 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	No. V0	No. V1	No. V2	No. V n.p.
실시예 1*			1 x V2	3 x V n.p.
실시예 2	4 x V0			
실시예 3*	3 x V0	1 x V1		
실시예 4	4 x V0			
실시예 5*	3 x V0	1 x V1		
실시예 6	1 x V0		3 x V2	
실시예 7*			3 x V2	1 x V n.p.
실시예 8	3 x V0		1 x V2	
실시예 9*	2 x V0	2 x V1		
실시예 10*			1 x V2	3 x V n.p.
실시예 11			3 x V2	1 x V n.p.
실시예 12*			4 x V2	
실시예 13	4 x V0			
실시예 14*	3 x V0	1 x V1		

* 비교예

n.p. 통과되지 않음

<262>

<263>

표 1로부터, UV 안정화제의 첨가가 조성물의 방염성을 개선시킨다는 것이 명백하다.