



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월01일
 (11) 등록번호 10-0843026
 (24) 등록일자 2008년06월25일

(51) Int. Cl.

C08L 59/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7016532

(22) 출원일자 2003년12월18일

심사청구일자 2007년03월15일

번역문제출일자 2003년12월18일

(65) 공개번호 10-2004-0014564

(43) 공개일자 2004년02월14일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/006193

국제출원일자 2002년06월06일

(87) 국제공개번호 WO 2002/102896

국제공개일자 2002년12월27일

(30) 우선권주장

10129231.7 2001년06월19일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

EP 0732363 A

EP 0855424 A

JP 05320475 A

전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 데-67056 루트빅샤펜

(72) 발명자

다메스, 부르크하르트

독일데-64646 헤켄하임실바네르베크6

사우에르어, 볼프강

독일데-67134 비르켄하이데마리-유카츠-베크10

(74) 대리인

김영, 장수길

심사관 : 김관

(54) 안정화된 열가소성 성형 배합물

(57) 요약

본 발명은

- A) 1중 이상의 열가소성 중합체 29 중량% 내지 99.9 중량%,
- B) 1중 이상의 폴리에틸렌이민 단독중합체 또는 공중합체 1 ppb 내지 5 중량%,
- C) 1중 이상의 입체 힌더드 아민 화합물 0.05 내지 2 중량%, 및 또한
- D) 다른 첨가제 0 내지 70 중량%를 주성분으로서 포함하며, 상기 성분 A) 내지 D)의 중량%의 합이 항상 100 중량%인 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- A) 1종 이상의 열가소성 호모폴리옥시메틸렌 또는 코폴리옥시메틸렌 또는 이들의 혼합물 29 중량% 내지 99 중량%,
- B) 1종 이상의 폴리에틸렌이민 단독중합체 또는 공중합체 1 ppb 내지 5 중량%,
- C) 1종 이상의 입체 힌더드 (hindered) 아민 화합물 0.05 내지 2 중량%, 및 또한
- D) 다른 첨가제 0 내지 70 중량%를 주성분으로서 포함하며, 상기 성분 A) 내지 D)의 중량%의 합이 항상 100 중량%인 열가소성 성형 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리에틸렌이민 중합체가

- 에틸렌이민의 단독중합체,
- 에틸렌이민과, 2개 이상의 아미노기를 갖는 아민의 공중합체,
- 가교결합된 폴리에틸렌이민,
- 그래프트된 폴리에틸렌이민,
- 폴리에틸렌이민과 카르복실산 또는 카르복실산 에스테르, 카르복실산 무수물, 카르복사미드, 또는 카르보닐 할로겐화물과의 반응으로 얻어질 수 있는 아미드화 중합체,
- 알콕실화된 폴리에틸렌이민,
- 히드록실기를 함유하는 폴리에틸렌이민,
- 양쪽성 폴리에틸렌이민, 및
- 친지질성 폴리에틸렌이민

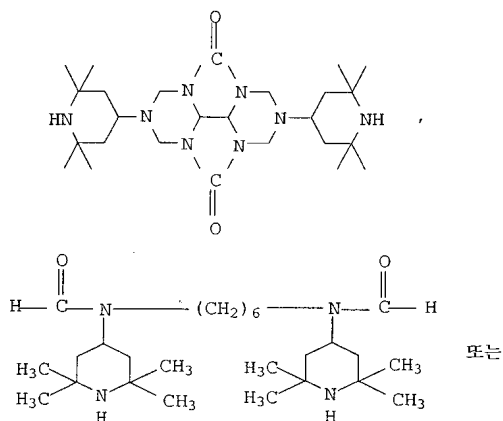
으로부터 선택되는 것인 열가소성 성형 조성물.

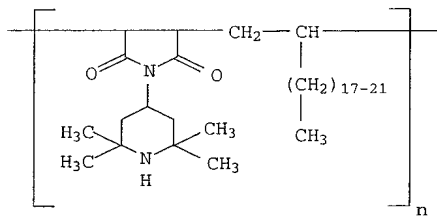
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리에틸렌이민 중합체 B)의 비율이 1 ppm 내지 0.1 중량%인 열가소성 성형 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 C)로서 하기 화학식의 화합물 중 하나 이상 또는 이들의 혼합물을 포함하는 열가소성 성형 조성물.





(식 중, n은 3보다 크다)

청구항 5

폴리에틸렌이민 단독중합체 또는 공중합체 B) 1 ppb 내지 5 중량% 및 1종 이상의 입체 힌더드 아민 화합물 0.05 내지 2 중량%를 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 공중합체 A)에 첨가하는 것을 포함하는, 열 안정성 또는 디젤 연료 내성 또는 둘 다를 증대시키는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 기재의 열가소성 성형 조성물로부터 취득할 수 있는 필름.

청구항 8

제5항 기재의 방법으로 또는 제1항 기재의 열가소성 성형 조성물로부터 취득할 수 있는 디젤-연료-내성 또는 열-내성을 갖거나 디젤-연료-내성과 열-내성을 모두 갖는 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 공중합체 성형품.

청구항 9

제1항 기재의 열가소성 성형 조성물로부터 취득할 수 있는 섬유.

청구항 10

제1항 기재의 열가소성 성형 조성물로부터 취득할 수 있는 발포체.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은
- <2> A) 1종 이상의 열가소성 중합체 29 중량% 내지 99 중량%,
- <3> B) 1종 이상의 폴리에틸렌이민 단독중합체 또는 공중합체 1 ppb 내지 5 중량%,
- <4> C) 1종 이상의 입체 힌더드(hindered) 아민 화합물 0.05 내지 2 중량%, 및 또한
- <5> D) 다른 첨가제 0 내지 70 중량%를 주성분으로서 포함하며, 상기 성분 A) 내지 D)의 중량%가 항상 100 중량%인 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.
- <6> 본 발명은 또한 임의의 유형의 성형품을 제조하기 위한 본 발명의 성형 조성물의 용도 및 또한 제조된 임의의 유형의 성형품에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 특히 고온에 노출될 경우에 폴리옥시메틸렌의 열 안정성 및(또는) 그의 디젤 연료 내성을 증대시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 제조된 폴리옥시메틸렌 성형품에 관한 것이다.

배경기술

<7> 적합한 첨가제로 열가소성 물질, 특히 폴리옥시메틸렌 성형 조성물을 안정화시키는 것은 선행기술이다. 산화방지제, 예컨대 입체 힌더드 페놀 유도체는 이 목적을 위해 사용되는 예이다. 이러한 유형의 페놀 유도체는 예를 들어 DE-A 제27 02 661호에 기재되어 있다. EP-A 제19 761호는 그의 인성을 개선시키기 위해 유리-섬유-강화

폴리옥시메틸렌 성형 조성물 중에 알콕시메틸셀라민을 혼입하는 것을 교시하고 있다. EP-A 제52 740호에 따르면, 부분적으로 에테르화된 특정 셀라민-포름알데히드 축합물을 첨가하여 100 내지 150 °C에서 연장된 기간에 걸쳐 폴리옥시메틸렌 성형 조성물을 열 작용에 대해 안정화시킨다. DE-A 제3 011 280호에는 안정제가 1종 이상의 아미노 치환된 트리아진, 1종 이상의 입체 hinderd 페놀 및 1종 이상의 금속 함유 화합물의 혼합물을 포함하는 안정화된 옥시메틸렌 공중합체 조성물이 기재되어 있다. 금속 함유 화합물은 바람직하게는 수산화칼슘, 수산화칼슘, 수산화마그네슘 또는 탄산마그네슘이다.

- <8> 그러나, 이들 수단에도 불구하고, 공지된 폴리옥시메틸렌 성형 조성물의 열 안정성은 몇몇 응용분야에 대해 충분하지 않고, 성형품을 수득하는 공정에 불리하게 영향을 미치고, 예를 들어 주형상의 침착물 형성 또는 이형의 결함을 야기하고(하거나) 성형품의 후속 사용 동안 탈색 및 기계적 특성의 저하를 초래한다. 또다른 불리한 점은 혼합물이 승온에서 가공 동안 포름알데히드의 방출에 기인한 악취 문제를 초래할 수 있는 포름알데히드 부가물을 여전히 함유할 수 있다는 것이다.
- <9> DE-A 제36 28 560호, 동 제36 28 561호 및 동 제36 28 562호에는 안정제가 입체 hinderd 페놀 및 알칼리 토금속 실리케이트 및 알칼리 토금속 글리세로포스페이트로부터 제조된 혼합물을 포함하는 폴리옥시메틸렌 성형 조성물이 개시되어 있다. 기재된 바에 따르면, 폴리아미드도 또한 추가의 공-안정제로서 사용될 수 있다. 이들 조성물은 더 양호한 열 안정성을 가지지만, 그의 색상의 품질은 여전히 불만족스럽다.
- <10> 고 결정성을 가진 열가소성 물질은 다수의 화합물에 대해 양호한 내성을 가지고, 특히 본 명세서에서는 연료(메탄올이 존재하는 연료를 포함함), 지방, 오일, 브레이크액 및 냉각제에 대해 높은 내성을 가진다는 것이 강조된다. 폴리아세탈은 예를 들면 단지 약간의 팽윤도를 나타내어 높은 치수 안정성을 나타낸다. 저장기 케이징(연료 추출 장비)의 제조에 이 용도로 통합된 플러그 커넥터가 고도의 누설방지성을 가져야 하기 때문에 폴리아세탈의 양호한 성형 수축성(다른 공학용 열가소성 물질과 비교함)이 이용된다. 동시에, 저장기 케이징에 사용되는 재료는 법률에 의해 부과된 충돌 요구도를 충족하기 위해 높은 파단신도를 가져야 한다. 여기서, 또한, 폴리아세탈은 연료 공급계 및 연료 반환계 영역에서 요구되는 높은 내열성을 위해 다시 선택된 재료이다.
- <11> 이전보다 강력하지만, 동시에 보다 경제적인 엔진을 개발하려는 자동차 부문의 경향은 디젤 운송 기구 부문에서 특이하고 예상치 못한 문제를 유발시킨다. 디젤 연료의 최적 연소를 달성하기 위해, 디젤 연료는 약 1300 바아의 압력에서 분무된다. 이어서, 1 바아로 갑작스럽게 감압한다. 커먼 레일 시스템(common rail system)으로 공지된 이 방법을 사용하는 경우, 160 °C이하의 단수명 온도가 엔진 구획에서 발생할 수 있다. 따라서, 디젤 연료와 접촉되는 모든 부위의 온도는 현저하게 상승되고, 탱크로부터의 차가운 연료가 연료 공급계 및 연료 반환계 내의 엔진 영역으로부터의 고온 연료와 혼합됨으로써 온도가 약 90 °C로 된다. 탱크 영역에서 조차, 연료 주입계가 과잉의 디젤 연료(여전히 고온임)를 탱크로 반환하기 때문에, 90 °C 초과 온도도 여전히 가능하다. 이들 조건하에 폴리아세탈은 분해되고, 라인내에서 침전하며, 이들은 부서지기 쉽게 되고, 또한 디젤 연료가 통과할 수 없다.
- <12> 또한, 황 및(또는) 황 화합물은 특히 산 황 화합물이 공기의 존재하에 생성되고, 중합체를 분해하기 때문에 디젤 연료 중에 존재하여 POM 매트릭스를 손상시킨다.
- <13> 이들 황 화합물은 또한 전동기 운송 기구 부품에서 발견되는데, 이들 화합물에는 가황화된 탄성체가 존재하거나 또는 이 유형의 탄성체 내에 캡슐화된다. (예컨대, 분진으로부터의 보호를 위한 탄성체 슬리브를 가진 전동 기구 영역 또는 조타 영역의 베어링 부재).
- <14> EP-A 제855 424호에는 입체 hinderd 아민이 첨가제로서 제시되어 있다. 여기에서, 폴리옥시메틸렌의 빈약한 색상 특성, 및 또한 비교적 다량의 값비싼 첨가제의 사용이 불리하다.
- <15> 폴리에틸렌이민은 마찬가지로 그 자체로 공지되어 있고, 제지 분야에 사용되고 있다. 폴리에틸렌이민은 종이 섬유를 응집시키고, 응집제, 침전제(flocculator) 및 복합제(complexer)로서 사용되는 원치않는 부성분을 결합하여, 종이의 습윤 강도를 증대시킨다. 폴리에틸렌이민은 또한 착색제 및 코팅제의 제조에 사용되고, 물 처리를 위해 사용되며, 또한 적층된 폴리프로필렌 복합 필름 중의 점착층으로 사용되고, 석유 및 천연 가스의 제조에 사용되고, 마지막으로 효소의 고정화에 사용된다. 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edtn., 1999 Electronic Release, Verlag VCH Weinheim, keyword "Aziridines", Chap. 6 "Uses", (이하, "울만 일렉트로닉 릴리즈(Ullmann Electronic Release)"로 칭함)] 참조. 열가소성 성형 조성물의 구성성분으로서 폴리에틸렌이민을 사용하는 것은 최근의 출원 DE-A 제100 30 553, 동 제100 30 635 및 동 제100 30 632호에서 제안되었다.

발명의 상세한 설명

- <16> 따라서, 본 발명의 목적은 특히 고온에 노출될 경우에 높은 열 안정성을 가지고, 동시에 양호한 색상 특성 및 더 높은 디젤 연료 내성을 가지는 열가소성 성형 조성물을 제공하는 것이다.
- <17> 본 발명자들은 이 목적이 상기에서 정의한 성형 조성물에 의해 달성됨을 밝혀내었으며, 바람직한 실시양태를 중속항으로서 나타내었다.
- <18> 또한, 임의의 유형의 성형품을 제조하기 위한 이들 성형 조성물의 용도, 제조된 성형품, 폴리옥시메틸렌의 열 안정성 및(또는) 디젤 연료 내성을 증대시키기 위한 방법, 이 방식으로 수득할 수 있는 POM 성형품, 및 폴리옥시메틸렌의 열 안정성 및(또는) 디젤 연료 내성을 증대시키기 위한 폴리에틸렌이민의 용도를 밝혀냈다.
- <19> 성분 A)로서, 본 발명의 성형 조성물은 1종 이상의 열가소성 중합체 29 중량% 내지 99.9 중량%를 포함한다. A)의 비율은 바람직하게는 40 중량% 내지 99 중량%, 특히 30 중량% 내지 80 중량%이다. 이들 데이터는 성형 조성물 A) 내지 D)에 기준한다.
- <20> 대체로, 상기 유리한 효과는 임의의 유형의 열가소성 물질을 가진 본 발명의 성형 조성물에서 명백하다. 적절한 열가소성 물질의 실례의 목록은 참조 문헌으로 인용되는 문헌[Kunststoff-Taschenbuch (Ed. Saechtling), 1989 Edition]에서 발견된다. 이들 열가소성 물질의 제조 방법은 그 자체로 숙련자에게 공지되어 있다. 하기의 바람직한 유형의 플라스틱 일부를 좀더 상세하게 설명한다.
- <21> 1. 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르
- <22> 일반적으로 방향족 디카르복실산, 및 지방족 또는 방향족 디히드록시 화합물을 기재로하는 폴리에스테르 A)를 사용한다.
- <23> 바람직한 폴리에스테르의 제1군은 특히 알콜 잔기 중에 탄소 원자수가 2 내지 10개인 폴리알킬렌 테레프탈레이트군이다.
- <24> 이 유형의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 그 자체로 공지되어 있고, 문헌에 기술되어 있다. 이들의 주쇄는 방향족 디카르복실산으로부터 유도되는 방향족 고리를 함유한다. 또한, 예를 들면 할로젠, 예컨대 염소 또는 브롬, 또는 C₁-C₄-알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 이소- 또는 n-프로필, 또는 n-, 이소- 또는 tert-부틸에 의해 방향족 고리 중에서 치환이 일어날 수 있다.
- <25> 이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 방향족 디카르복실산, 또는 그의 에스테르 또는 다른 에스테르 형성 유도체를 지방족 디히드록시 화합물과 그 자체로 공지된 방법으로 반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- <26> 바람직한 디카르복실산에는 2,6-나프탈렌디카르복실산, 테레프탈산 및 이소프탈산, 및 이들의 혼합물이 있다. 방향족 디카르복실산은 30 mol% 이하, 바람직하게는 10 mol% 이하가 지방족 또는 치환족 디카르복실산, 예컨대 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디오산 및 시클로헥산디카르복실산에 의해 치환될 수 있다.
- <27> 바람직한 지방족 디히드록시 화합물에는 탄소 원자수 2 내지 6개의 디올, 특히 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 및 네오펜틸 글리콜, 및 이들의 혼합물이 있다.
- <28> 특히 바람직한 폴리에스테르 (A)에는 탄소 원자수 2 내지 6개의 알칸디올로부터 유도된 폴리알킬렌 테레프탈레이트가 있다. 이들 중에는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 또한, 다른 단량체 단위로서 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.75 중량% 이하의 1,6-헥산디올 및(또는) 2-메틸-1,5-펜탄디올을 포함하는 PET 및(또는) PBT가 바람직하다.
- <29> ISO 1628에 따른 폴리에스테르 (A)의 점도수는 일반적으로 50 내지 220, 바람직하게는 80 내지 160의 범위이다 (25 °C에서 페놀/o-디클로로벤젠 혼합물 (중량비가 1:1임)중에 0.5 중량% 농도의 용액 중에서 측정됨).
- <30> 카르복실 말단기 함량이 폴리에스테르 1 kg 당 100 mval 이하, 바람직하게는 50 mval 이하, 특히 40 mval이하인 폴리에스테르가 특히 바람직하다. 이 유형의 폴리에스테르는 예를 들면 DE-A 제44 01 055호의 방법에 의해 제조될 수 있다. 카르복실 말단기 함량은 보통 적정 방법 (예컨대, 전위차법)으로 측정된다.
- <31> 특히 바람직한 성형 조성물은 성분 A)로서 PBT 이외의 폴리에스테르, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 및(또는) 폴리카르보네이트의 혼합물을 포함한다. 혼합물 중의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및(또는) 폴

리카르보네이트의 비율의 예는 성분 A) 100 중량%를 기준으로 하여 바람직하게는 50 중량% 이하, 특히 10 내지 30 중량%이다.

<32> 또한, 필요하다면, 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 예컨대 PBT를 가진 혼합물 중에 재생 PET 물질 (또한, 스크랩 (scrap) PET로도 칭함)을 사용하는 것이 유리하다.

<33> 재생 물질로는 일반적으로 하기의 물질이 있다:

<34> 1) 공업적 사용 이후의 재생 물질로서 공지된 것: 이들은 중축합 또는 가공 동안의 제조 폐기물이며, 그 예에는 사출 성형으로부터 생성된 스프루(sprue), 사출 성형 또는 압출로부터의 개시 물질, 또는 압출된 시트 또는 필름의 모서리 절취물 (edge trim)이 있다.

<35> 2) 소비자 사용 이후의 재생 물질: 이들은 최종 소비자가 사용한 이후에 수집되거나 처리된 플라스틱품이다. 광천수, 청량 음료 및 주스용 취입 성형 PET 병이 용량면에서 분명히 주요 품목이다.

<36> 재생 물질의 상기 두 유형은 재분쇄물(regrind)로서 또는 펠렛 형태로 사용될 수 있다. 펠렛 형태의 경우, 조 재생 물질을 단리하고, 정제하고, 이어서 용융시키고, 압출기를 사용하여 펠렛화시킨다. 이는 일반적으로 취급 및 자유 유동 특성, 및 가공에서의 추가 단계를 위한 계량을 용이하게 한다.

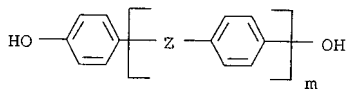
<37> 사용되는 재생 물질은 펠렛화되거나 또는 재분쇄물 형태로 될 수 있다. 모서리 길이는 6 mm 이하, 바람직하게는 5 mm 미만이어야 한다.

<38> 폴리에스테르가 가공 동안 (미량의 수분에 기인하여) 가수분해되기 때문에, 재생 물질을 예비건조시키는 것이 타당하다. 건조 이후의 잔존 수분은 바람직하게는 0.01 내지 0.7%, 특히 0.2 내지 0.6%이다.

<39> 언급되는 또다른 부류는 방향족 디카르복실산 및 방향족 디히드록시 화합물로부터 유도된 완전 방향족 폴리에스테르류가 있다.

<40> 적절한 방향족 디카르복실산은 폴리알킬렌 테레프탈레이트용으로 이미 기재된 화합물이다. 바람직하게 사용되는 혼합물은 이소프탈산 5 내지 100 mol%, 테레프탈산 0 내지 95 mol%, 특히 약 50 내지 약 80% 및 이소프탈산 20 내지 약 50%로 이루어져 있다.

<41> 방향족 디히드록시 화합물은 바람직하게는 하기 화학식의 구조를 가진다.



<42> 식 중, Z는 탄소 원자수 8개 이하의 알킬렌 또는 시클로알킬렌, 탄소 원자수 12개 이하의 아릴렌, 카르보닐, 술폰, 산소 또는 황 또는 화학 결합이고, m은 0 내지 2이다. 화합물 중의 페닐렌기는 또한 C₁-C₆-알킬 또는 알콕시, 및 불소, 염소 또는 브롬에 의해 치환될 수 있다.

<44> 이들 화합물에 대한 모(母) 화합물의 실례에는

<45> 디히드록시디페닐,

<46> 디(히드록시페닐)알칸,

<47> 디(히드록시페닐)시클로알칸,

<48> 디(히드록시페닐)설파이드,

<49> 디(히드록시페닐)에테르,

<50> 디(히드록시페닐)케톤,

<51> 디(히드록시페닐)술폰,

<52> α, α'-디(히드록시페닐)디알킬벤젠,

<53> 디(히드록시페닐)술폰, 디(히드록시벤조일)벤젠,

<54> 레소르시놀, 및

<55> 히드로퀴논, 및 또한 이들의 고리 알킬화 및 고리 할로젠화 유도체가 있다.

<56> 이들 중에는,

<57> 4,4'-디히드록시디페닐,

<58> 2,4-디(4'-히드록시페닐)-2-메틸부탄,

<59> α, α'-디(4-히드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠,

<60> 2,2-디(3'-메틸-4'-히드록시페닐)프로판, 및

<61> 2,2-디(3'-클로로-4'-히드록시페닐)프로판이 바람직하고,

<62> 2,2-디(4'-히드록시페닐)프로판,

<63> 2,2-디(3',5-디클로로디히드록시페닐)프로판,

<64> 1,1-디(4'-히드록시페닐)시클로헥산,

<65> 3,4'-디히드록시벤조페논,

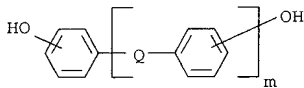
<66> 4,4'-디히드록시디페닐 술폰 및

<67> 2,2-디(3',5'-디메틸-4'-히드록시페닐)프로판 또는 이들의 혼합물이 특히 바람직하다.

<68> 또한, 물론 폴리알킬렌 테레프탈레이트와 완전 방향족 폴리에스테르 및(또는) 폴리카르보네이트의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 이들은 일반적으로 20 내지 98 중량%, 바람직하게는 50 내지 96 중량%의 폴리알킬렌 테레프탈레이트 및 2 내지 80 중량%, 바람직하게는 4 내지 50 중량%의 완전 방향족 폴리에스테르 및(또는) 폴리카르보네이트를 포함한다.

<69> 또한, 물론 폴리에스테르 블록 공중합체, 예컨대 코폴리에테르에스테르를 사용하는 것이 가능하다. 이 유형의 생성물은 그 자체로 공지되어 있고, 문헌, 예컨대 US A 제3 651 014호에 기재되어 있다. 상응하는 생성물은 또한 시판 입수가능하며, 그 예에는 히트렐 (Hytrel (등록상표)) (듀폰(DuPont))이 있다.

<70> 다른 바람직한 성분 A)는 할로젠 무함유 폴리카르보네이트이다. 적절한 할로젠 무함유 폴리카르보네이트의 사례에는 하기 화학식의 디페놀을 기재로 하는 것이 있다.



<71>

<72> 식 중, Q는 단일 결합, C₁-C₈-알킬렌, C₂-C₃-알킬리덴, C₃-C₆-시클로알킬리덴, C₆-C₁₂-아릴렌, 또는 -O-, -S- 또는 -SO₂-이고, m은 정수 0 내지 2이다.

<73> 비페놀의 페닐렌 라디칼은 또한 치환체, 예컨대 C₁-C₆-알킬 또는 C₁-C₆-알콕시를 가질 수 있다.

<74> 상기 화학식의 바람직한 비페놀의 예에는 히드로퀴논, 레소르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산이 있다. 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 및 또한 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산이 특히 바람직하다.

<75> 호모폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트는 성분 A로서 적절하고, 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트, 뿐만 아니라 비스페놀 A 단독중합체가 바람직하다.

<76> 적절한 폴리카르보네이트는 공지된 방법에 의해, 구체적이고 바람직하게는, 사용되는 비페놀의 총량을 기준으로 하여, 1종 이상의 삼관능성 화합물, 예를 들면 3개 이상의 페놀계 OH기를 가진 삼관능성 화합물 0.05 내지 2.0 mol%를 혼입시킴으로써 분지될 수 있다.

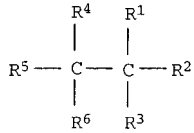
<77> 특히 적절하다고 입증된 폴리카르보네이트는 상대 점도 n_{rel}이 1.10 내지 1.50, 특히 1.25 내지 1.40이다. 이는 평균 분자량 Mw (중량 평균) 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 20,000 내지 80,000에 상응한다. 이 화학식의 비페놀은 그 자체로 공지되어 있거나 또는 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

- <78> 폴리카르보네이트는 예를 들면 비페놀을 계면 방법으로 포스겐과 반응시키거나, 또는 동질상 방법 (피리딘 방법으로 공지됨)으로 포스겐과 반응시켜 제조될 수 있고, 각각의 경우에 목적하는 분자량은 적절한 양의 공지된 쇠 종결제를 사용하여 공지된 방법으로 달성될 수 있다 (폴리디유기실록산 함유 폴리카르보네이트에 관하여 예를 들면 DE A 제33 34 782호 참조).
- <79> 적절한 쇠 종결제의 예에는 페놀, p-tert-부틸페놀, 또는 장쇄 알킬페놀, 예컨대 DE A 제28 42 005호에서와 같은 4-(1,3-테트라메틸부틸)페놀, 또는 알킬 치환체 중에 탄소 원자수가 8 내지 20개인 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 및 DE-A 제35 06 472호에 개시된 바와 같은 p-노닐페닐, 3,5-디-tert-부틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀, 2-(3,5-디메틸헵틸)페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)페놀 등이 있다.
- <80> 본 발명의 목적을 위해, 할로젠 무함유 폴리카르보네이트는 할로젠 무함유 비페놀, 할로젠 무함유 쇠 종결제 및, 필요한 경우, 할로젠 무함유 분지제로부터 제조된 폴리카르보네이트가 있으며, 이 때 예를 들면 폴리카르보네이트를 포스겐과 계면 방법으로 제조하여 생성된 가수분해성 염소의 함량이 ppm 수준으로 미량인 것은 본 발명의 목적을 위해 용어 "할로젠 함유"라고 하지는 않는다. 가수분해성 염소의 함량이 ppm 수준인 이 유형의 폴리카르보네이트는 본 발명의 목적을 위한 할로젠 무함유 폴리카르보네이트이다.
- <81> 언급될 수 있는 다른 적절한 성분 A)는 포스겐이 제조 동안 방향족 디카르복실산 단위, 예컨대 이소프탈산 및 (또는) 테레프탈산 단위에 의해 치환되는 무정형 폴리에스테르 카르보네이트이다. 이에 관한 관점에서 추가의 상세한 설명은 EP-A 제711 810호를 참조할 수 있다.
- <82> 시클로알킬 라디칼을 단량체 단위로서 가지는 다른 적절한 코폴리카르보네이트는 EP-A 제365 916호에 기재되어 있다.
- <83> 또한, 비스페놀 A를 비스페놀 TMC로 치환하는 것이 가능하다. 이 유형의 폴리카르보네이트는 상표 APEC HT (등록상표)로 바이엘 (Bayer)로부터 시판 입수가 가능하다.
- <84> 2. 폴리아미드
- <85> 본 발명의 성형 조성물 중 폴리아미드는 일반적으로 점도수가 90 내지 350 ml/g, 바람직하게는 110 내지 240 ml/g이며, 이는 ISO 307에 따라 25 °C에서 96 중량% 농도의 황산 중의 0.5 중량% 농도의 용액 중에서 측정된다.
- <86> 예컨대, 미국 특허 제2 071 250호, 동 제2 071 251호, 동 제2 130 523호, 동 제2 130 948호, 동 제2 241 322호, 동 제2 312 966호, 동 제2 512 606호 및 동 제3 393 210호에 기재되어 있는 바와 같이, 분자량 (중량-평균)이 5000 이상인 반결정질 또는 무정형 수지가 바람직하다.
- <87> 이들의 예에는 고리원 7 내지 13개의 락탐으로부터 유도되는 폴리아미드, 예를 들면 폴리카프로락탐, 폴리카프릴로락탐 및 폴리라우로락탐이 있으며, 또한 디카르복실산을 디아민과 반응시킴으로써 수득되는 폴리아미드가 있다.
- <88> 사용될 수 있는 디카르복실산에는 탄소 원자수 6 내지 12개, 특히 탄소 원자수 6 내지 10개의 알칸디카르복실산, 및 방향족 디카르복실산이 있다. 단지 예로서, 본 명세서에는 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디오산, 및 테레프탈산 및 이소프탈산이 언급될 수 있다.
- <89> 특히 적절한 디아민에는 탄소 원자수 6 내지 12개, 특히 탄소 원자수 6 내지 8개의 알칸디아민, 및 또한 m-크실릴렌디아민, 디(4-아미노페닐)메탄, 디(4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-디(4-아미노페닐)프로판, 및 2,2-디(4-아미노시클로헥실)프로판이 있다.
- <90> 바람직한 폴리아미드에는 특히 카프로락탐 단위 5 내지 95 중량%의 비를 가진 폴리헥사메틸렌아디파미드, 폴리헥사메틸렌세바카미드 및 폴리카프로락탐, 또한 나일론-6/6,6이 있다.
- <91> 예를 들면, 1,4-디아미노부탄을 아디프산과 승온에서 축합시킴으로써 수득되는 폴리아미드가 언급될 수 있다 (나일론-4,6). 이 구조의 폴리아미드에 대한 제조 방법은 예를 들면 EP-A 제38 094호, EP-A 제38 582호 및 EP-A 제39 524호에 기재되어 있다.
- <92> 임의의 원하는 혼합비로 2종 이상의 상술한 단량체, 또는 2종 이상의 폴리아미드의 혼합물을 공중합시킴으로써 수득될 수 있는 폴리아미드도 또한 적절하다.
- <93> 트리아민 함량이 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.3 중량% 미만인 반방향족 코폴리아미드, 예를 들면 나일론-6/6,T 또는 나일론-6,6/6,T는 또한 특히 유리하다고 입증된 바 있다 (EP-A 제299 444호 참조).

- <94> EP-A 제129 195호 및 동 제129 196호에 기재된 방법은 트리아민의 함량이 낮은 바람직한 반방향족 코폴리아미드의 제조에 사용될 수 있다.
- <95> 3. 폴리페닐렌 에테르
- <96> 적절한 폴리페닐렌 에테르는 일반적으로 분자량 (중량-평균)이 10,000 내지 80,000, 바람직하게는 20,000 내지 60,000, 특히 40,000 내지 55,000의 범위이다.
- <97> 분자량 분포는 일반적으로 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정된다. 이를 위해, PPE 시편을 110 °C에서 가압 하에 THF 중에 용해시킨다. THF를 용리액으로 사용하는 적절한 분리 칼럼 상에 실온에서 0.25% 농도의 용액 0.16 ml를 주입한다. UV 검출기를 일반적으로 사용한다. 분리 칼럼은 공지된 분자량 분포의 PPE 시편으로 편리하게 보정된다.
- <98> 이는 감소된 비점도 n_{red} 가 0.2 내지 0.9 dl/g, 바람직하게는 0.35 내지 0.8 dl/g, 특히 0.45 내지 0.6 dl/g에 상응하며, 이는 25 °C에서 클로로포름 중의 0.5중량% 농도의 용액에 대해 측정된다.
- <99> 비개질된 폴리페닐렌 에테르 a_1)은 그 자체로 공지되어 있고, 바람직하게는 오르토 이치환 페놀의 산화성 커플링에 의해 제조된다.
- <100> 예로서 언급될 수 있는 치환체에는 할로겐 원자, 예컨대 염소 또는 브롬, 및 탄소 원자수가 1 내지 4개이고, 바람직하게는 α -위치에 3차 수소 원자를 가지지 않는 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸이 있다. 알킬 라디칼은 다시 할로겐 원자, 예컨대 염소 또는 브롬, 또는 히드록실기에 의해 치환될 수 있다. 가능한 치환체의 다른 예에는 바람직하게는 탄소 원자수가 4개 이하인 알콕시, 및 할로겐 원자 및(또는) 알킬기에 의해 치환되거나 또는 비치환된 페닐이 있다. 상이한 페놀의 공중합체는 또한 예컨대 2,6-디메틸페놀과 2,3,6-트리메틸페놀의 공중합체가 적절하다. 물론, 또한 상이한 폴리페닐렌 에테르의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- <101> 성분 a_1)으로서 사용되는 폴리페닐렌 에테르는 적절한 경우, 제조 방법, 예를 들면 문헌[White 등, *Macromolecules* 23, 1318-1329 (1990)]에 기재된 방법으로부터 발생된 결함을 가질 수 있다.
- <102> 사용되는 폴리페닐렌 에테르는 바람직하게는 비닐방향족 중합체와 상용성인, 즉 이들 중합체 중에서 완전히 또는 거의 실질적으로 가용성인 것이다 (비교, 문헌[A. Noshay, *Block Copolymer*, pp. 8-10, Academic Press, 1977 및 O. Olabisi, *Polymer-Polymer Miscibility*, 1979, pp. 117-189]).
- <103> 폴리페닐렌 에테르의 예에는
- <104> 폴리(2,6-디라우릴-1,4-페닐렌 에테르),
- <105> 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌 에테르),
- <106> 폴리(2,6-디메톡시-1,4-페닐렌 에테르),
- <107> 폴리(2,6-디에톡시-1,4-페닐렌 에테르),
- <108> 폴리(2-메톡시-6-에톡시-1,4-페닐렌 에테르),
- <109> 폴리(2-에틸-6-스테아릴옥시-1,4-페닐렌 에테르),
- <110> 폴리(2,6-디클로로-1,4-페닐렌 에테르),
- <111> 폴리(2-메틸-6-페닐-1,4-페닐렌 에테르),
- <112> 폴리(2,6-디벤질-1,4-페닐렌 에테르),
- <113> 폴리(2-에톡시-1,4-페닐렌 에테르),
- <114> 폴리(2-클로로-1,4-페닐렌 에테르), 및
- <115> 폴리(2,5-디브로모-1,4-페닐렌 에테르)가 있다. 치환체가 탄소 원자수 1 내지 4개의 알킬인 폴리페닐렌 에테르, 예를 들면
- <116> 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르),
- <117> 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌 에테르),

- <118> 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌 에테르),
- <119> 폴리(2-메틸-6-프로필-1,4-페닐렌 에테르),
- <120> 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌 에테르), 및
- <121> 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌 에테르)를 사용하는 것이 바람직하다.
- <122> 폴리페닐렌 에테르 및 비닐방향족 중합체로부터 제조된 그래프트 공중합체, 예컨대 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔 또는 클로로스티렌이 또한 적절하다.
- <123> 관능화되거나 또는 개질된 폴리페닐렌 에테르는 그 자체로, 예컨대 WO-A 제86/02086호, 동 제87/00540호, EP-A 제222 246호, 동 제223 116호 및 동 제254 048호에 공지되어 있는데, 이들을 PA 또는 폴리에스테르를 가진 혼합물에 사용하는 것이 바람직하다.
- <124> 비개질된 폴리페닐렌 에테르 a_1)은 일반적으로 1종 이상의 카르보닐, 카르복실산, 무수물, 카르복사미드, 카르복스이미드, 카르복실산 에스테르, 카르복실레이트, 아미노, 히드록실, 에폭시, 옥사졸린, 우레탄, 우레아, 락탐 또는 할로벤질기를 도입시킴으로써 개질시켜, 예컨대 폴리아미드와의 충분한 상용성을 확보한다.
- <125> 비개질된 폴리페닐렌 에테르 a_1)을, 적절한 비닐방향족 중합체 또는 충격 개질제가 존재하는 것이 적절하고, 필요하다면 자유 라디칼 개시제가 존재할 수 있는, 용액 (WO-A 제86/2086호), 수분산액, 기상 방법 (EP-A 제25 200호), 또는 용융물 중에 1종 이상의 상술된 기, 및 1종 이상의 탄소-탄소 이중 결합 또는 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 개질제와 반응시킴으로써 개질된다.
- <126> 적절한 개질제 (a_3)의 예에는 말레산, 메틸말레산, 이타콘산, 테트라히드로프탈산, 이들의 무수물 및 이미드, 푸마르산, 및 이들 산과 예컨대 C_1 알칸올 또는 C_2 - C_8 알칸올 (a_{31})의 모노- 및 디에스테르, 이들 산의 모노- 및 디아미드, 예컨대 N-페닐말레이미드 (단량체 a_{32}) 및 말레산 히드라지드가 있다. 언급될 수 있는 다른 예에는 N-비닐피롤리돈 및 (메트)아크릴로일카프로락탐 (a_{33})이 있다.
- <127> 본 발명의 성형 조성물 중에 사용되는 성분 A)는 바람직하게는
- <128> a_1) 비개질된 폴리페닐렌 에테르 70 내지 99.95 중량%, 바람직하게는 76.5 내지 99.94 중량%,
- <129> a_2) 비닐방향족 중합체 0 내지 25 중량%, 바람직하게는 0 내지 20 중량%,
- <130> a_3) a_{31}) 임의의 α, β -불포화 디카르보닐 화합물, a_{32}) 아미드기를 함유하고, 중합성 이중 결합을 가진 임의의 단량체, 및 a_{33}) 락탐기를 함유하고, 중합성 이중 결합을 가진 임의의 단량체로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 2.5 중량%, 및
- <131> a_4) 자유 라디칼 개시제 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.09 중량%를 240 내지 375 °C에서 0.5 내지 15 분 동안 적절한 혼합 또는 혼련 조립체, 예컨대 이축 압출기에서 반응시킴으로써 수득할 수 있는 개질된 폴리페닐렌 에테르이며, 상기 중량%는 a_1) 내지 a_4)의 총 중량%를 기준으로 한다.
- <132> 비닐방향족 중합체 a_2)는 사용되는 폴리페닐렌 에테르와 상용성인 것이 바람직하다.
- <133> 폴리페닐렌 에테르와 상용성인 바람직한 비닐방향족 중합체의 실례는 상술한 전공 논문[Olabisi, pp. 224-230 및 245]에서 찾을 수 있다.
- <134> 언급될 수 있는 자유 라디칼 개시제 a_4)에는 디(2,4-디클로로벤조일) 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥시드, 디(3,5,5-트리메틸헥사노일) 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드, 디데카노일 퍼옥시드, 디프로피오닐 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥소에이트, tert-부틸 퍼옥시디에틸아세테이트, tert-부틸 퍼옥시이소부틸레이트, 1,1-디-tert-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로hex산, tert-부틸퍼옥시 이소프로필 카르보네이트, tert-부틸퍼옥시 3,3,5-트리메틸헥소에이트, tert-부틸 퍼아세테이트, tert-부틸 퍼벤조에이트, 부틸 4,4-디-tert-부틸퍼옥시발레레이트, 2,2-디-tert-부틸퍼옥시부탄, 디쿠밀 퍼옥시드, tert-부틸 쿠밀 퍼옥시드, 1,3-디(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 및 디-tert-부틸 퍼옥시드가 언급될 수 있다. 유기 히드로퍼옥시드, 예컨대 디이소프로필벤젠 모노히드로퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, tert-부틸 히드로퍼옥시드, p-메틸 히드로퍼옥시드, 및

피난 히드로퍼옥시드, 및 하기 화학식의 고도로 분지된 알칸이 언급될 수 있다.



<135>

<136> (식 중, R¹ 내지 R⁶은 탄소 원자수 1 내지 8개의 알킬, 탄소 원자수 1 내지 8개의 알콕시, 아릴, 예컨대 페닐 또는 나프틸, 또는 π 전자계를 함유하고, 질소, 산소 또는 황을 헤테로원자로서 갖는 5원- 또는 6원 헤테로환이다) 치환체 R¹ 내지 R⁶은 다시 관능기, 예컨대 카르복실기, 카르복실 유도체기, 히드록실기, 아미노기, 티올기 또는 에폭시기에 의해 치환될 수 있다. 이들 화합물의 예에는 2,3-디메틸-2,3-디페닐부탄, 3,4-디메틸-3,4-디페닐헥산, 및 2,2,3,3-테트라페닐부탄이 있다.

<137> 본 발명의 성형 조성물 중의 특히 바람직한 폴리페닐렌 에테르 A)는 말레산, 말레산 무수물 및 푸마르산으로 개질시킴으로써 수득된다. 이 유형의 폴리페닐렌 에테르는 바람직하게는 산가가 1.8 내지 3.2, 특히 2.0 내지 3.0이다.

<138> 산가는 폴리페닐렌 에테르 개질의 척도이고, 일반적으로 불활성 가스 조건하에 염기로 적정함으로써 측정된다.

<139> 산가는 일반적으로 이 방식으로 산 개질된 폴리페닐렌 에테르 A) 1 g을 중화시키는 데 요구되는 염기의 양 (mg)에 상응한다 (DIN 53 402에 따름).

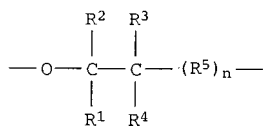
<140> 4. 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 공중합체

<141> 이러한 유형의 중합체는 당업자에게 그 자체로 공지되어 있고, 문헌에 기재되어 있다.

<142> 매우 일반적으로, 이 중합체는 중합체 주쇄에 50 mol% 이상의 -CH₂O- 반복 단위를 갖는다.

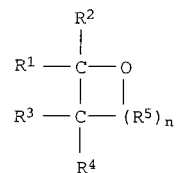
<143> 단독중합체는 일반적으로, 바람직하게는 적합한 촉매의 존재하에 포름알데히드 또는 트리옥산을 중합시킴으로써 제조된다.

<144> 본 발명의 목적을 위해, 성분 A)로는 폴리옥시메틸렌 공중합체가 바람직한데, 특히 -CH₂O- 반복 단위 이외에도 하기 화학식의 반복 단위를 50 mol% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 20 mol%, 특히 0.3 내지 10 mol%, 매우 특히 바람직하게는 2 내지 6 mol%로 포함하는 폴리옥시메틸렌 공중합체이다.



<145>

<146> (식 중, R¹ 내지 R⁴는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄-알킬 또는 탄소 원자수 1 내지 4개의 할로젠 치환된 알킬이고, R⁵는 -CH₂-, -CH₂O- 또는 C₁-C₄-알킬- 또는 C₁-C₄-할로알킬 치환된 메틸렌 또는 상응하는 옥시메틸렌기이고, n은 0 내지 3이다) 유리하게는, 이들 기는 시클릭 에테르의 개환 반응에 의해 공중합체내로 도입될 수 있다. 바람직한 시클릭 에테르는 하기 화학식의 구조를 가진다.

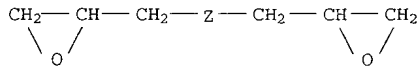


<147>

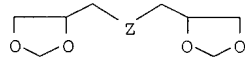
<148> (식 중, R¹ 내지 R⁵ 및 n은 상기 정의된 바와 같다) 단지 예로서, 에틸렌 옥시드, 프로필렌-1,2-옥시드, 부틸렌-1,2-옥시드, 부틸렌-1,3-옥시드, 1,3-디옥산, 1,3-디옥솔란 및 1,3-디옥세판을 시클릭 에테르로서 언급하고, 또한 폴리디옥솔란 또는 폴리디옥세판과 같은 선형의 올리고- 또는 폴리포르말을 공단량체로서 언급할 수 있다.

<149> 다른 적합한 성분 A)는 예를 들어, 트리옥산 및 상술된 시클릭 에테르 중 하나와 제3의 단량체, 바람직하게는

하기 화학식의 이관능성 화합물을 반응시켜 제조한 옥시메틸렌 삼원중합체이다.



및/또는



<150>

<151>

(식 중, z는 화학 결합, -O- 또는 -ORO- (R= C₁-C₈-알킬렌 또는 C₂-C₈-시클로알킬렌)이다)

<152>

이러한 유형의 바람직한 단량체로는 에틸렌 디글리시드, 디글리시딜 에테르 및 글리시딜렌 화합물의 디에테르, 및 포름알데히드, 디옥산 또는 트리옥산 (몰비가 2:1임), 및 글리시딜 화합물 2 몰과 탄소 원자수 2 내지 8개의 지방족 디올 1 몰과의 디에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,3-시클로부탄디올, 1,2-프로판디올 또는 1,4-시클로헥산디올의 디글리시딜 에테르를 몇몇 예로서 언급할 수 있다.

<153>

상기한 단독중합체 및 공중합체의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있고 문헌에 기재되어 있어서 본 명세서에서 더 이상의 상세한 기재는 불필요하다.

<154>

바람직한 폴리옥시메틸렌 공중합체는 150 °C 이상의 용점 및 5000 내지 250,000, 바람직하게는 7000 내지 150,000의 분자량 (중량-평균) M_w을 갖는다.

<155>

말단기에서 안정화되고 말단 외에 C-C 결합을 갖는 폴리옥시메틸렌 중합체가 특히 바람직하다.

<156>

사용되는 성분 A)는 특히 또한 상대적으로 고비율의 (일반적으로 0.1 중량% 초과) 열 불안정 분해를 여전히 함유하는 생성물일 수도 있다. 성분 C) 및 D)는 혼합 과정 전에 폴리옥시메틸렌과 예비혼합된다면 조 폴리옥시메틸렌 유형에 대해 특히 탁월한 안정화 작용을 한다.

<157>

5. 열가소성 폴리우레탄

<158>

언급될 수 있는 다른 적절한 열가소성 물질에는 예를 들면 EP-A 제115 846호 및 동 제115 847호, 및 또한 동 제 117 664호에 기재된 열가소성 폴리우레탄 (TPU)이 언급될 수 있다. 성분 A)로서 POM과의 혼합물이 특히 바람직하다.

<159>

6. 추가의 열가소성 물질

<160>

다른 적절한 중합체에는 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 단독중합체 또는 공중합체 및(또는) 폴리프로필렌 단독중합체 또는 공중합체, 및 또한 폴리케톤, 폴리아릴렌 에테르 (HT 열가소성 물질로 공지됨), 및 특히 폴리에테르 술폰, 폴리비닐 클로라이드, 폴리(메트)아크릴레이트, 및 또한 상기 임의의 열가소성 물질로부터 제조된 혼합물 (블렌드)가 언급될 수 있다.

<161>

본 발명에 따르면, 열가소성 성형 조성물은 성분 B)로서 1종 이상의 폴리에틸렌이민 단독중합체 또는 폴리에틸렌이민 공중합체 1 ppb 내지 5 중량%를 포함한다. B)의 비율은 바람직하게는 1 ppm 내지 1 중량%, 특히 0.01 내지 0.1 중량%이다. 이들 데이터는 성분 A) 내지 D)로부터 제조된 성형 조성물을 기재로 한다. 용어 ppb 및 ppm은 각각 "10억 당 부" 및 "100만 당 부"를 의미한다.

<162>

본 발명의 목적을 위해, 폴리에틸렌이민은 색인어 아지리딘으로 또는 예를 들면 WO-A 제94/12560호에서의 올만 일렉트로닉 릴리즈 방법에 의해 제조되는 단독중합체 또는 공중합체이다.

<163>

단독중합체는 일반적으로 산 유리 화합물, 산 또는 루이스 산의 존재하에 수성 또는 유기 용액 중에서 에틸렌이민 (아지리딘)을 중합시킴으로써 수득될 수 있다. 이 유형의 단독중합체는 일반적으로 1급, 2급 및 3급 아미노기 (비율이 약 30%:40%:30%임)를 함유하는 분지형 중합체이다. 아미노기의 분포는 일반적으로 ¹³C NMR 분광법에 의해 측정될 수 있다.

<164>

사용되는 공단량체는 바람직하게는 2개 이상의 아미노 관능기를 가진 화합물이다. 예로서 언급될 수 있는 적절한 공단량체에는 알킬렌 라디칼 중의 탄소 원자수가 2 내지 10개인 알킬렌디아민, 바람직하게는 에틸렌디아민 또는 프로필렌디아민이 있다. 다른 적절한 공단량체에는 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 디프로필렌트리아민, 트리프로필렌테트라민, 디헥사메틸렌트리아민, 아미노프로필에틸렌디아민 및 비스아미노프로필에틸렌디아민이 있다.

<165> 폴리에틸렌이민은 일반적으로 평균 분자량 (중량-평균)이 100 내지 3,000,000, 바람직하게는 800 내지 2,000,000 (광산란에 의해 측정함)이다. ISO 2555에 따른 점도 (20 ℃)는 일반적으로 100 내지 200,000 mPas, 바람직하게는 1000 내지 100,000 mPas의 범위 내이다.

<166> 다른 적절한 폴리에틸렌이민에는 폴리에틸렌이민을, 관능기로서 1종 이상의 할로히드린, 글리시딜, 아지리딘, 또는 이소시아네이트 단위, 또는 할로젠 원자를 갖는 이- 또는 다관능성 가교제와 반응시킴으로써 수득될 수 있는 가교결합된 폴리에틸렌이민이 있다. 언급될 수 있는 실례에는 2 내지 100 단위의 에틸렌 옥시드 및(또는) 프로필렌 옥시드를 갖는 폴리알킬렌 글리콜의 에피클로로히드린 및 비스클로로히드린 에테르, 및 또한 DE A 제 19 93 17 20호 및 US 제4 144 123호에 기입된 화합물이 있다. 가교결합된 폴리에틸렌이민의 제조 방법은 예를 들면 상술한 간행물, 및 또한 EP-A 제895 521호 및 EP-A 제25 515호에 공지되어 있다.

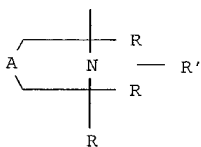
<167> 그래프트된 폴리에틸렌이민도 또한 적절하고, 본 명세서에 사용되는 그래프트체는 폴리에틸렌이민의 아미노기 및(또는) 이미노기와 반응될 수 있는 임의의 화합물일 수 있다. 적절한 그래프트체 및 그래프트된 폴리에틸렌이민의 제조 방법은 예를 들면 EP-A 제675 914호에서 찾을 수 있다.

<168> 본 발명의 목적을 위한 다른 적절한 폴리에틸렌이민은 폴리에틸렌이민을 카르복실산, 그의 에스테르 또는 무수물, 카르복사미드, 또는 카르보닐 할로겐화물과 반응시킴으로써 일반적으로 수득될 수 있는 아미드화 중합체이다. 이어서, 폴리에틸렌이민 쇠중의 아미드화된 질소 원자의 비율에 따라, 아미드화 중합체는 언급된 가교제를 사용하여 가교결합될 수 있다. 1차 및(또는) 2차 질소 원자가 후속 가교 반응에 사용되기에 여전히 충분하도록, 30% 이하의 아미노 관능기가 바람직하다.

<169> 알콕실화 폴리에틸렌이민도 또한 적절하고, 예를 들면 폴리에틸렌이민을 에틸렌 옥시드 및(또는) 프로필렌 옥시드와 반응시킴으로써 수득될 수 있다. 이들 알콕실화된 중합체도 또한 후속적으로 가교결합될 수 있다.

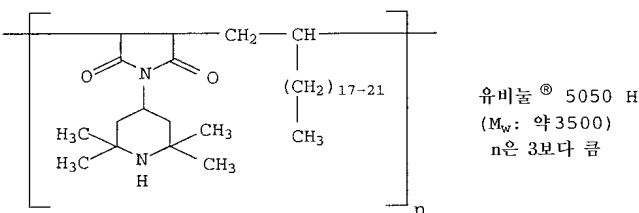
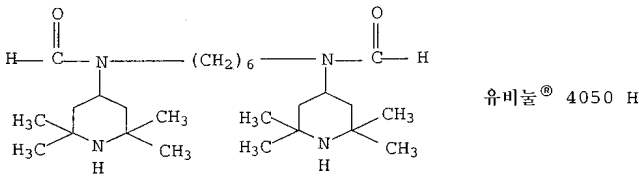
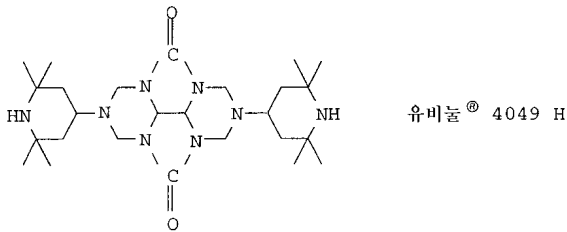
<170> 또한, 히드록실기를 함유하는 폴리에틸렌이민, 및 양쪽성 폴리에틸렌이민 (음이온기가 도입됨)은 장쇄 탄화수소 라디칼을 중합체 쇠에 도입시킴으로써 일반적으로 수득되는 본 발명의 다른 적절한 폴리에틸렌이민 (친지질성 폴리에틸렌이민일 수 있음)으로서도 언급될 수 있다. 이 유형의 폴리에틸렌이민의 제조 방법은 숙련자에게 공지되어 있어서, 이와 관련하여 추가의 상세한 설명은 불필요하다.

<171> 성분 C)로서 본 발명의 성형 조성물은 1개 이상의 입체 힌더드 아민 화합물 0.05 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%, 및 특히 0.2 내지 0.6 중량%를 포함하며, 사용될 수 있는 화합물의 바람직한 예는 하기 화학식의 화합물이다.



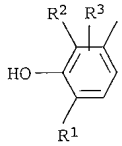
- <172>
- <173> (식 중,
- <174> R은 동일하거나 상이한 알킬 라디칼이고,
- <175> R'은 수소 또는 알킬이고,
- <176> A'은 비치환 또는 치환된 2원 또는 3원 알킬렌쇄이다)
- <177> 바람직한 성분 B)는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 유도체, 예컨대
- <178> 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘,
- <179> 4-스테아로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘,
- <180> 4-아틸로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘,
- <181> 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘,
- <182> 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘,
- <183> 4-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘,
- <184> 4-페녹시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘,

- <185> 4-벤족시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘,
- <186> 4-(페닐카르바모일옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이다.
- <187> 다른 적절한 화합물은
- <188> 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)옥살레이트,
- <189> 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)말로네이트,
- <190> 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아디페이트,
- <191> 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트,
- <192> 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)테레프탈레이트,
- <193> 1,2-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜옥시)에탄,
- <194> 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌 1,6-디카르바메이트,
- <195> 비스(1-메틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아디페이트, 및
- <196> 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트이다.
- <197> 다른 적절한 화합물은 고분자량 피페리딘 유도체, 예컨대 디메틸숙시네이트와 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘에탄올의 중합체, 및 폴리-6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노-1,6-헥산디일(2,2,6,6-테트라메틸-14-피페리딜)이미노이며, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트가 특히 매우 적합하다.
- <198> 이러한 유형의 화합물은 티누빈(Tinuvin (등록상표)) 또는 치마소르브(Chimasorb (등록상표)) (시바-가이키 아게(Ciba-Geigy AG)의 등록상표)의 상품명으로 시판된다.
- <199> 언급될 수 있는 특히 바람직한 다른 아민 화합물 C)는 바스프 아게(BASF AG)제 유비닐(Uvinul (등록상표)) 4049H, 4050H 및 5050H이다.



- <202>
- <203> 성분 D)로서 본 발명의 성형 조성물은 다른 첨가제 0 내지 70 중량%, 바람직하게는 0 내지 30 중량%를 포함할 수 있다.
- <204> 적절한 입체 hinder드 페놀 D)는 원칙적으로 페놀 구조를 가지고, 페놀계 고리상에 1종 이상의 벌크성 기를 가지는 임의의 화합물이다.

<205> 사용하기에 바람직한 화합물의 예에는 하기 화학식의 화합물이 있다.



<206>

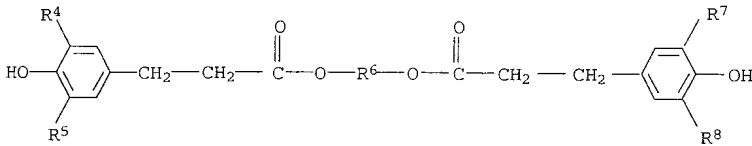
<207> (식 중,

<208> R¹ 및 R²는 알킬, 치환된 알킬기 또는 치환된 트리아졸릴기로서 동일하거나 상이할 수 있으며, R³은 알킬, 치환된 알킬, 알콕시 또는 치환된 아미노이다)

<209> 언급된 유형의 산화방지제는 예를 들어, DE-A 제27 02 661호 (US-A 제4 360 617호)에 기재되어 있다.

<210> 바람직한 입체 힌더드 페놀의 또다른 군은 치환된 벤젠카르복실산, 특히 치환된 벤젠프로피온산으로부터 유도된다.

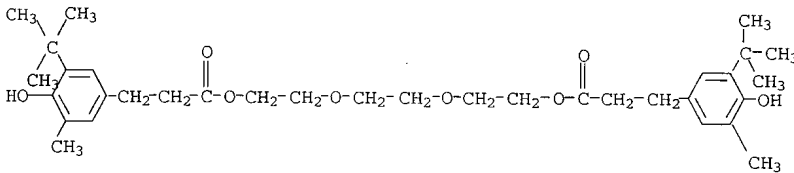
<211> 이 부류에서 특히 바람직한 화합물은 하기 화학식의 구조를 가진다.



<212>

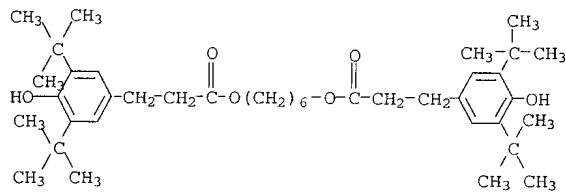
<213> (식 중, R⁴, R⁵, R⁷ 및 R⁸은 서로 독립적으로 C₁-C₈-알킬이며, 이들은 다시 치환 (이들 중 하나 이상은 벌크성 기임)될 수 있고, R⁶은 주쇄에 C-O 결합을 가질 수 있는 탄소 원자수 1 내지 10개의 2가 지방족 라디칼이다)

<214> 상기 화학식의 바람직한 화합물에는 하기 화학식의 화합물이 있다.



<215>

<216> (이르가녹스 (Irganox (등록상표)) 245, 시바 가이기에)



<217>

<218> (이르가녹스 (등록상표) 259, 시바-게이기에)

<219> 언급될 수 있는, 입체 힌더드 페놀의 예로는 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 1,6-헥산디올비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 디스테아릴 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 2,6,7-트리옥사-1-포스파비시클로[2.2.2]옥트-4-일메틸 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐-3,5-디스테아릴티오테리아질아민, 2-(2'-히드록시-3'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2,6-디-tert-부틸-4-히드록시메틸페놀, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질디메틸아민 및 N,N'-헥사메틸렌비스-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나미드를 들 수 있다.

<220> 특히 효과적인 것으로 입증되어, 바람직하게 사용되는 화합물로는 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 1,6-헥산디올 비스-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 (이르가녹스 (등록상표) 259), 펜타에

리트리톨 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 및 특히 적합한 상기 기재된 이르기록스 (등록상표) 245 (시바 가이기에)가 있다.

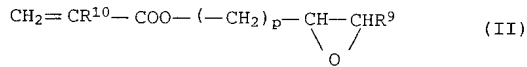
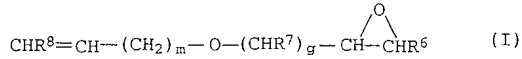
- <221> 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있는 산화방지제 (D)의 양은 성형 조성물 A 내지 C)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 2 중량% 이하, 바람직하게는 0.005 내지 2 중량%, 특히 0.1 내지 1 중량%이다.
- <222> 입체 힌더드 페놀은 특히 오랜 기간에 걸쳐 발산된 빛에 대한 보관시의 색상 안정성 평가에 특히 유리한 것으로 입증된 바 있는데, 일부의 경우에, 페놀계 히드록실에 대한 오르토 위치에 1개 이하의 입체 힌더드기를 가진다.
- <223> 성분 D)로 사용될 수 있는 폴리아미드는 그 자체로서 공지되어 있다. 예를 들어 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, John Wiley & Sons, Inc., 1988, pp 315-489]에 기재된 것과 같이 부분결정질 또는 무정형 수지를 사용할 수 있다. 상기 폴리아미드의 용점은 바람직하게는 225 °C 미만, 특히 바람직하게는 215 °C 미만이다.
- <224> 이들의 예로서 폴리헥사메틸렌 아젤라미드, 폴리헥사메틸렌 세바카미드, 폴리헥사메틸렌 도데칸디아미드, 폴리-11-아미노운데칸아미드 및 비스(p-아미노시클로헥실)메틸도데칸디아미드, 또는 락탐의 개환 반응에 의해 얻어지는 생성물, 예를 들어 폴리라우로락탐을 들 수 있다. 다른 적절한 폴리아미드는 산 성분으로서 테레프탈산 또는 이소프탈산 및(또는) 디아민 성분으로서 트리메틸헥사메틸렌디아민 또는 비스(p-아미노시클로헥실)프로판, 및 2중 이상의 상술된 중합체 또는 이들의 성분의 공중합에 의해 제조된 폴리아미드 기재 수지를 기재로 한다.
- <225> 카프로락탐, 헥사메틸렌디아민, p,p'-디아미노디시클로헥실메탄 및 아디프산 기재의 코폴리아미드가 특히 적합한 폴리아미드로 언급될 수 있다. 이들의 예로는 상표명 울트라미드 (Ultramid (등록상표)) 1C (바스프 악티엔 게젤샤프트 (BASF Aktiengesellschaft))로 시판되는 제품이 있다.
- <226> 다른 적합한 폴리아미드는 상표명 엘바미드 (Elvamide (등록상표)) (듀폰)로 시판된다.
- <227> 이들 폴리아미드의 제조는 상술된 문헌에 기재되어 있다. 말단 산 기에 대한 말단 아미노 기의 비율은 출발 화합물의 몰비를 변화시킴으로써 조절할 수 있다.
- <228> 본 발명의 성형 조성물 중의 폴리아미드의 비율은 2 중량% 이하, 바람직하게는 0.005 내지 1.99 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 0.08 중량%이다.
- <229> 몇몇 경우에 사용된 폴리아미드의 분산성은 2,2-디(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A) 및 에피클로로히드린의 중축합물의 존재에 의해 개선될 수 있다.
- <230> 에피클로로히드린 및 비스페놀 A로부터 제조된 이러한 유형의 축합물은 시판 입수가 가능하다. 이들의 제조 방법은 또한 당업자에게 공지되어 있다. 중축합물의 상표명은 페녹시 (Phenoxy (등록상표)), 유니온 카바이드 코포레이션 (Union Carbide Corporation)제 및 에피코테 (Epikote (등록상표), 셸(Shell)제)이다. 중축합물의 분자량은 넓은 범위내에서 변할 수 있다. 대체로, 임의의 시판 입수가 가능한 등급이라면 적합하다.
- <231> 본 발명의 폴리옥시메틸렌 성형 조성물에 존재할 수 있는 다른 안정제는 성형 조성물의 총중량을 기준으로 1종 이상의 알칼리 토금속 실리케이트 및(또는) 알칼리 토금속 글리세로포스페이트를 2.0 중량% 이하, 바람직하게는 0.005 내지 0.5 중량%, 특히 0.01 내지 0.3 중량% 포함한다. 실리케이트 및 글리세로포스페이트의 형성에 바람직한 것으로 입증된 알칼리 토금속에는 칼슘 및 특히 마그네슘이 있다. 유용한 화합물에는 칼슘 글리세로포스페이트, 바람직하게는 마그네슘 글리세로포스페이트 및(또는) 칼슘 실리케이트 및 바람직하게는 마그네슘 실리케이트가 있다. 본 명세서에서 특히 바람직한 알칼리 토금속 실리케이트는 하기 화학식으로 기재된다.
- <232> $Me \cdot x SiO_2 \cdot nH_2O$
- <233> (식 중,
- <234> Me는 알칼리 토금속, 바람직하게는 칼슘 또는 특히 마그네슘이고,
- <235> x는 1.4 내지 10, 바람직하게는 1.4 내지 6이고,
- <236> n은 0 이상, 바람직하게는 0 내지 8이다)
- <237> 상기 화합물은 미분된 형태로 사용하는 것이 유리하다. 평균 입도가 100 μm 미만, 바람직하게는 50 μm 미만인 생성물이 특히 적합하다.

- <238> 바람직한 칼슘 실리케이트 및 마그네슘 실리케이트 및(또는) 칼슘 글리세로포스페이트 및 마그네슘 글리세로포스페이트를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 이들의 실례는 하기 특성 값으로 보다 정확하게 정의될 수 있다.
- <239> 칼슘 실리케이트 및 마그네슘 실리케이트 각각:
- <240> CaO 및 MgO의 각 함량: 4 내지 32 중량%, 바람직하게는 8 내지 30 중량%, 특히 12 내지 25 중량%,
- <241> SiO₂:CaO 및 SiO₂:MgO의 각 몰비(mol/mol): 1.4 내지 10, 바람직하게는 1.4 내지 6, 특히 1.5 내지 4,
- <242> 벌크 밀도: 10 내지 80 g/100 ml, 바람직하게는 10 내지 40 g/100 ml, 및
- <243> 평균 입도: 100 μm 미만, 바람직하게는 50 μm 미만.
- <244> 칼슘 및 마그네슘 글리세로포스페이트 각각:
- <245> CaO 및 MgO의 각 함량: 70 중량% 초과, 바람직하게는 80 중량% 초과,
- <246> 연소후 잔류물: 45 내지 65 중량%,
- <247> 융점: 300 °C 초과, 및
- <248> 평균 입도: 100 μm 미만, 바람직하게는 50 μm 미만.
- <249> 본 발명의 성형 조성물에 존재할 수 있는 바람직한 윤활제 C)는 탄소 원자수 2 내지 40개, 바람직하게는 2 내지 6개의 폴리올 또는 포화 지방족 알콜 또는 아민, 또는 알콜 및 에틸렌 옥시드로부터 유도된 에테르와 함께 탄소 원자수 10 내지 40개, 바람직하게는 16 내지 22개의 포화 또는 불포화 지방족 카르복실산의 1중 이상의 에스테르 또는 아미드를 5 중량% 이하, 바람직하게는 0.09 내지 2 중량%, 특히 0.1 내지 0.7 중량% 포함한다.
- <250> 카르복실산은 1염기성 또는 2염기성일 수 있다. 언급될 수 있는 예로는 펠라르곤산, 팔미트산, 라우르산, 마르 가르산, 도데칸디오산, 베헨산 및 특히 바람직하게는 스테아르산, 카프르산 및 몬탄산 (탄소 원자수 30 내지 40 개인 지방산의 혼합물)이 있다.
- <251> 지방족 알콜은 1가 내지 4가일 수 있다. 알콜의 예로는 n-부탄올, n-옥탄올, 스테아릴 알콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜 및 펜타에리트리톨이 있고, 글리세롤 및 펜타에리트리톨이 바람직하다.
- <252> 지방족 아민은 1염기성 내지 3염기성일 수 있다. 이들의 예로는 스테아릴아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민 및 디(6-아미노헥실)아민이 있고, 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민이 특히 바람직하다. 바람직한 에스테르 및 아미드는 따라서 글리세롤 디스테아레이트, 글리세롤 트리스테아레이트, 에틸렌디아민모늄 디스테아레이트, 글리세롤 모노팔미테이트, 글리세롤 트리라우레이트, 글리세롤 모노베헤네이트 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트이다.
- <253> 임의의 바람직한 혼합 비율로 상이한 에스테르 또는 아미드의 혼합물 또는 조합된 아미드를 가진 에스테르도 또한 사용될 수 있다.
- <254> 다른 적합한 화합물에는 1염기성 또는 다염기성 카르복실산, 바람직하게는 지방산으로 에스테르화 또는 에테르화된 폴리에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올이 있다. 적합한 생성물은 예를 들어 헨켈(Henkel) KGaA제의 록시올 (Loxiol (등록상표)) EP 728로 시판 입수가 가능하다.
- <255> 알콜 및 에틸렌 옥시드로부터 유도된 바람직한 에테르는 하기 화학식의 구조를 가진다.
- <256> RO (CH₂CH₂O)_n H
- <257> (식 중, R은 탄소 원자수 6 내지 40개의 알킬이고, n은 1 이상의 정수이다)
- <258> 특히 바람직하게는, R은 n이 50인 포화 C₁₆-C₁₈ 지방 알콜이고, 이것은 바스프제의 상표명 루텐솔 (Lutensol (등록상표)) AT 50로 시판 입수가 가능하다.
- <259> 본 발명의 성형 조성물은 멜라민-포름알데히드 축합물 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 5 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 3 중량%, 특히 0.05 내지 1 중량%를 포함할 수 있다. 이것은 바람직하게는 가교결합되고 수불용성인 미분 형태의 침전 축합물이다. 포름알데히드 대 멜라민의 몰비는 바람직하게는 1.2:1 내지 10:1, 특히 1.2:1 내지 2:1이다. 이 유형의 축합물의 구조 및 그의 제조 방법은 DE-A 제25 40 207호에서 알 수

있다.

- <260> 본 발명의 성형 조성물은 성분 D)로서 핵형성제(nucleating agent) 0.0001 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 0.8 중량%, 특히 0.01 내지 0.3 중량%를 포함할 수 있다.
- <261> 적합한 핵형성제는 임의의 공지된 화합물, 예를 들어 펠라민 시아누레이트, 질화붕소와 같은 붕소 화합물, 실리카, 안료, 예를 들어 헬리오겐 (Heliogen (등록상표)) 블루 (Blue) (구리 프탈로시아닌 안료; 바스프 악티엔게 젤샤프트의 등록 상표명) 또는 분지형 폴리옥시메틸렌이 있으며, 이들은 소량으로도 핵형성 작용을 갖는다.
- <262> 특히, 활석은 핵형성제로서 사용되고, 화학식 $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ 또는 $MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ 의 조성을 갖는 수화된 마그네슘 실리케이트이다. 이를 3층 필로실리케이트라 칭하고, 삼사정계, 단사정계 또는 사방정계 결정 구조 및 박층 형태를 갖는다. 존재할 수 있는 다른 미량 원소에는 Mn, Ti, Cr, Ni, Na 및 K이 있고, 일부 OH기가 불소에 의해 치환될 수 있다.
- <263> 입도 100%가 20 μm 미만인 활석을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 입도 분포는 보통 침강 분석에 의해 결정되고, 바람직하게는 하기와 같다:
- <264> < 20 μm 100 중량%
- <265> < 10 μm 99 중량%
- <266> < 5 μm 85 중량%
- <267> < 3 μm 60 중량%
- <268> < 2 μm 43 중량%
- <269> 이러한 생성물은 마이크로-탈크 아이.티. 엑스트라 (Micro-Talc I.T. extra) (노르웨이기안 탈크 미네랄즈 (Norwegian Talc Minerals)제)로 시판 입수가가능하다.
- <270> 50 중량% 이하, 바람직하게는 5 내지 40 중량%의 언급될 수 있는 충전제의 예로는 티탄산칼륨 수염형 결정, 탄소 섬유 및 바람직하게는 유리 섬유를 들 수 있다. 유리 섬유는 예를 들어 저-알칼리 E 유리로부터 제조된 유리 직물, 매트, 부직물 및(또는) 유리 조방사물 또는 잘게 썬 유리 필라멘트의 형태로 사용될 수 있고, 직경이 5 내지 200 μm , 바람직하게는 8 내지 50 μm 이다. 이들을 혼입한 후에, 섬유상 충전제의 평균 길이는 바람직하게는 0.05 내지 1 μm , 특히 0.1 내지 0.5 μm 이다.
- <271> 다른 적합한 충전제의 예로는 바람직하게는 분쇄된 형태의 탄산칼슘 및 유리 비드 또는 이들 충전제들의 혼합물이 있다.
- <272> 언급될 수 있는 다른 첨가제로는 50 중량% 이하, 바람직하게는 0 내지 40 중량%의 충격 개질 중합체 (또한 하기에서 탄성 중합체 또는 탄성체로도 칭함)가 있다.
- <273> 이러한 탄성체의 바람직한 유형은 에틸렌-프로필렌 (EPM) 및 에틸렌-프로필렌-디엔 (EPDM) 고무로 공지된 유형이다.
- <274> EPM 고무는 이중 결합을 사실상 거의 갖지 않는 반면, EPDM 고무는 탄소 원자수 100개 당 1 내지 20개의 이중 결합을 가질 수 있다.
- <275> EPDM 고무의 디엔 단량체로 언급될 수 있는 예에는 이소프렌 및 부타디엔과 같은 공액 디엔, 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 및 1,4-옥타디엔과 같은 탄소 원자수 5 내지 25개의 비공액 디엔, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 시클로옥타디엔 및 디시클로펜타디엔과 같은 시클릭 디엔, 및 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 5-부틸리텐-2-노르보르넨, 2-메탈릴-5-노르보르넨 및 2-이소프로페닐-5-노르보르넨과 같은 알케닐노르보르넨, 및 3-메틸-트리시클로[5.2.1.0.^{2,6}]-3,8-데카디엔과 같은 트리시클로디엔, 또는 이들의 혼합물이 있다. 1,5-헥사디엔, 5-에틸리텐노르보르넨 및 디시클로펜타디엔이 바람직하다. EPDM 고무의 디엔 함량은 고무의 총량을 기준으로 바람직하게는 0.5 내지 50 중량%, 특히 1 내지 8 중량%이다.
- <276> EPDM 고무는 다른 단량체, 예를 들어 글리시딜 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴계 에스테르 또는 (메트)아크릴아미드로 그래프트될 수도 있다.
- <277> 에틸렌과 (메트)아크릴산의 에스테르와의 공중합체는 바람직한 고무의 다른 균이다. 또한, 고무는 에폭시기를 갖는 단량체를 함유할 수도 있다. 이들 에폭시기 함유 단량체는 단량체 혼합물에, 하기 화학식 I 또는 II의 에

폭시기 함유 단량체를 첨가함으로써 고무에 바람직하게 혼입된다.



<278>

<279> (식 중, R⁶ 내지 R¹⁰은 수소 또는 탄소 원자수 1 내지 6개의 알킬이고, m은 0 내지 20의 정수이며, g는 0 내지 10의 정수이고, p는 0 내지 5의 정수이다)

<280> 바람직하게는 R⁶ 내지 R⁸은 수소이고, m은 0 또는 1이고, g는 1이다. 상응하는 화합물로는 알릴 글리시딜 에테르 및 비닐 글리시딜 에테르가 있다.

<281> 화학식 II의 바람직한 화합물은 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트와 같은, 에폭시기를 갖는 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 에스테르이다.

<282> 유리하게는, 공중합체는 50 내지 98 중량%의 에틸렌 및 0 내지 20 중량%의 에폭시기를 갖는 단량체를 포함하고, 나머지는 (메트)아크릴산 에스테르이다.

<283> 50 내지 98 중량%, 특히 55 내지 95 중량%의 에틸렌, 특히 0.3 내지 20 중량%의 글리시딜 아크릴레이트, 및(또는)

<284> 0 내지 40 중량%, 특히 0.1 내지 20 중량%의 글리시딜 메타크릴레이트, 및

<285> 1 내지 50 중량%, 특히 10 내지 40 중량%의 n-부틸 아크릴레이트 및(또는) 2-에틸헥실 아크릴레이트로 된 공중합체가 특히 바람직하다.

<286> 다른 바람직한 (메트)아크릴레이트로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸 및 tert-부틸 에스테르가 있다.

<287> 이들 이외에, 사용될 수 있는 공단량체로는 비닐 에스테르 및 비닐 에테르가 있다.

<288> 상술된 에틸렌 공중합체는 그 자체로 공지된 방법, 바람직하게는 고압 및 승온에서 랜덤 공중합에 의해 제조될 수 있다. 적절한 방법은 잘 공지되어 있다.

<289> 또한 바람직한 탄성체는 제조가 예를 들어 전공 논문[Blackley, "Emulsion Polymerization"]에 기재되어 있는 유화 중합체를 포함한다. 사용될 수 있는 유화제 및 촉매는 그 자체로 공지되어 있다.

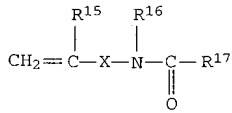
<290> 원칙적으로, 균일 구조의 탄성체 또는 셀 구조의 탄성체를 사용하는 것이 가능하다. 셀형 구조는 특히 개별 단량체의 첨가 순서에 의해 결정된다. 그 첨가 순서는 또한 중합체의 형태에도 영향을 미친다.

<291> 탄성체의 고무 분획 제조를 위한 단지 예로서 본 명세서에 언급될 수 있는 단량체로서는 아크릴레이트, 예를 들어 n-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 상응하는 메타크릴레이트, 부타디엔 및 이소프렌, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 이들 단량체는 다른 단량체, 예를 들어 스티렌, 아크릴로니트릴, 비닐 에테르, 및 다른 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들면 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 프로필 아크릴레이트와 공중합될 수 있다.

<292> 탄성체의 연질 또는 고무 상 (유리 전이 온도가 0 °C 미만임)은 코어, 외부 껍데기 또는 중간 셀 (구조가 2개 이상의 셀을 가지는 탄성체의 경우)일 수 있다. 탄성체가 하나 이상의 셀을 갖는 경우, 하나 이상의 셀이 고무 상으로 구성될 수도 있다.

<293> 고무 상 이외에, 1종 이상의 경질 성분 (유리 전이 온도가 20 °C 초과임)이 탄성체의 구조에 포함되어 있다면, 이것은 일반적으로 주 단량체로서 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트를 중합시켜 제조된다. 이들 외에도, 다른 공단량체를 비교적 소량 사용할 수 있다.

<294> 일부의 경우에, 표면에 반응기를 갖는 유화 중합체를 사용하는 것이 유리한 것으로 입증되었다. 이러한 유형의 기의 예로는 에폭시, 아미노 또는 아미드 기, 및 또한 하기 화학식의 단량체를 사용하여 도입될 수 있는 관능기가 있다.



<295>

<296>

(식 중,

<297>

R¹⁵는 수소 또는 C₁-C₄-알킬이고,

<298>

R¹⁶은 수소, C₁-C₈-알킬 또는 아릴, 특히 페닐이고,

<299>

R¹⁷은 수소, C₁-C₁₀-알킬, C₆-C₁₂-아릴 또는 -OR¹⁸이고,

<300>

R¹⁸은 C₁-C₈-알킬 또는 C₆-C₁₂-아릴 (필요에 따라, O- 또는 N-함유기로 치환될 수 있음)이고,

<301>

X는 화학 결합, C₁-C₁₀-알킬렌 또는 C₆-C₁₂-아릴렌 또는 $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}$ 이고,

<302>

Y는 O-Z 또는 NH-Z이고, Z는 C₁-C₁₀-알킬렌 또는 C₆-C₁₂-아릴렌이다)

<303>

EP-A 제208 187호에 기재된 그래프트 단량체는 또한 표면에 반응기를 도입하는데 적합하다.

<304>

언급될 수 있는 다른 예로는 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 (N-tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, (N,N-디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, (N,N-디메틸아미노)메틸 아크릴레이트 및 (N,N-디에틸아미노)에틸 아크릴레이트와 같은 치환된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트가 있다.

<305>

또한, 고무 상의 입자들이 가교결합될 수도 있다. 가교결합 단량체의 예로는 1,3-부타디엔, 디비닐벤젠, 디알릴 프탈레이트, 부탄디올 디아크릴레이트 및 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트 및 EP-A 제50 265호에 기재된 화합물들을 들 수 있다.

<306>

그래프트-결합 단량체, 즉 중합 동안 상이한 속도로 반응하는 2개 이상의 중합가능한 이중 결합을 갖는 단량체로서 공지된 단량체를 사용할 수도 있다. 1종 이상의 반응기가 다른 단량체와 대략 동일한 속도로 중합되는 한편, 다른 반응기 (또는 반응기들)는 예를 들어, 훨씬 더 느리게 중합되는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 상이한 중합 속도는 고무에 불포화 이중 결합을 일정 비율로 형성한다. 또다른 상이 이 유형의 고무에 그래프트된다면, 고무에 존재하는 이중 결합의 적어도 일부는 그래프트 단량체와 반응하여 화학 결합을 형성하는데, 즉 그래프트된 상은 적어도 부분적으로 화학 결합을 통해 그래프트 기재에 결합된다.

<307>

이러한 그래프트-결합 단량체의 예로는 알릴기를 함유하는 단량체, 특히 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 말레레이트, 디알릴 푸마레이트 및 디알릴 이타코네이트와 같은 에틸렌계 불포화 카르복실산의 알릴 에스테르, 및 이들 디카르복실산의 상응하는 모노알릴 화합물이 있다. 이들 외에도, 적합한 그래프트-결합 단량체가 다수 존재한다. 추가의 상세한 설명을 위해, 예를 들어, US-A 제4 148 846호를 참조문헌으로 인용한다.

<308>

일반적으로, 성분 D)중의 이들 가교결합 단량체의 비율은 D)를 기준으로 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하이다.

<309>

일부 바람직한 유화 중합체는 하기에 언급된다. 본 명세서에서는 코어 및 하나 이상의 외부 셀 및 하기 구조를 갖는 그래프트 중합체를 먼저 언급한다:

<310>

코어용 단량체	겉데기용 단량체
적절하게는 가교결합 단량체와 함께, 1,3-부타디엔, 이소프렌, n-부틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물	적절하게는 본 명세서에 기재된 반응기를 갖는, 스티렌, 아크릴로니트릴, (메트)아크릴레이트

<311>

하나 이상의 셀을 갖는 구조의 그래프트 중합체 대신에 균일한, 즉 단일 셀의, 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 n-부틸 아크릴레이트 또는 이들의 공중합체로 이루어진 탄성체를 사용하는 것도 또한 가능하다. 이들 생성물은 또

한 가교결합 단량체, 또는 반응기를 갖는 단량체를 동시에 사용하여 제조될 수 있다.

- <312> 기술된 단성체 D)는 또한 다른 통상적인 방법, 예를 들어 현탁 중합으로 제조될 수도 있다. 물론 상술된 고무 형태의 혼합물을 사용하는 것도 또한 가능하다.
- <313> 본 발명의 성형 조성물은 다른 통상의 첨가제 및 가공 보조제를 포함할 수 있다. 단지 예로서, 포름알데히드 스캐빈저 (scavenger), 가소제, 커플링제 및 안료를 언급할 수 있다. 이러한 유형의 첨가제의 비율은 일반적으로 0.001 내지 5 중량%이다.
- <314> 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 그 자체로 공지된 방법으로 성분들을 혼합함으로써 제조되므로 이와 관련하여 상세 정보는 불필요하다. 압출기에서 성분들을 혼합하는 것이 유리하다.
- <315> 하나의 바람직한 제조 방법에는, 성분 C), 및 또한 적절하게는, 성분(들) D)를 바람직하게는 실온에서 A)의 펠렛에 가하고, 이어서 압출할 수 있다.
- <316> 성형 조성물은 임의의 유형의 성형품 (또는 반완성된 생성물, 필름, 시트 또는 발포체)를 제조하는 데 사용될 수 있다. 성형 조성물은 고온에 노출될 때 개선된 안정성을, 양호한 색상 특성 (질소 함유 화합물의 첨가에도 불구하고), 및 또한 개선된 디젤 연료 내성과 함께 가진다. 따라서, 이 유형의 성형품은 전동기 운송 기구의 엔진 중의 체인 연결기, 캐스터(caster), 슬라이드 레일 (slide rail), 기어 휠(gear wheel), 디젤 연료 내성 성형품, 또는 전동기 운송 기구의 전동 기구 또는 조타 영역에 대한 엔진 구획 또는 베어링 부재, 예를 들면 연료 추출 장비, 롤오버(rollover) 밸브, 디젤 연료 배출기, 부압 밸브, 디젤 연료 펌프에 대한 홀더(holder), 펌프 하우징, 디젤 연료 펌프의 내부 부품, 및 특히 전기 전동기의 로터 및 시동기로서 사용하기에 특히 적절하다.

실시예

- <317> 하기 성분들을 사용하였다:
- <318> **성분 A**
- <319> 폴리옥시메틸렌 공중합체를 트리옥산 98.8 중량% 및 부탄디올 포르말 1.2 중량%로부터 제조하였다. 생성물은 비변환된 트리옥산 약 3 중량% 및 열 불안정 분획물 5 중량%를 포함하였다. 열 불안정 분획물의 분해 후에, 공중합체의 용융 부피 속도는 11 cm³/10 분 (190 °C, 2.16 kg, ISO 1133/B)이었다.

성분 B/1

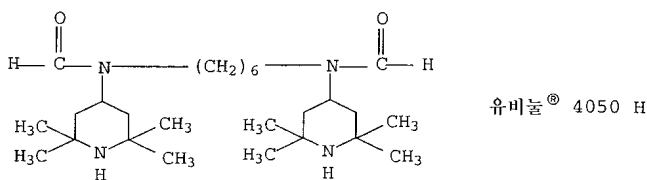
- <321> 광산란으로 측정된 Mw가 750,000이고, ISO 2555에 따른 점도가 20 °C에서 약 24,000 mPas인 폴리에틸렌이민 (바스프 아게제 루파솔(Lupasol (등록상표)) P).

성분 B/2

- <323> 광산란으로 측정된 Mw가 750,000이고, ISO 2555에 따른 점도가 20 °C에서 약 1400 mPas인 폴리에틸렌이민 (바스프 아게제 루파솔(등록상표) PS).

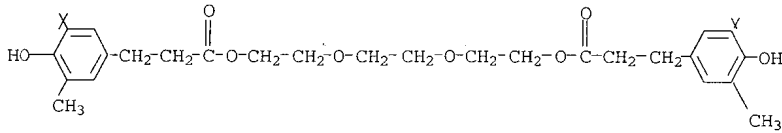
성분 C

- <325> 바스프 아게제 유비놀(등록상표) 4050 H:



- <326>
- <327> **성분 D/1**

<328> 시마 가이기에 이르가녹스(등록상표) 245:

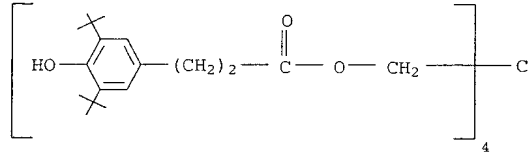


<329>

<330> 성분 D/2

<331> 시마 가이기에 이르가녹스(등록상표) 1010:

<332> 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-페닐)프로피오네이트)



<333>

<334> 성분 D/3

<335> US-A 제3 960 984호의 실시예 5-4의 방법을 기초로 하여 카프로락탐, 헥사메틸렌디아민, 아디프산 및 프로피온산 (분자량 조절제로서)으로부터 제조된, 분자량 약 3000의 폴리아미드 올리고머 ("2캡핑된 PA").

<336> 성분 D/4

<337> 하기 특성을 갖는 합성 Mg 실리케이트 (암보솔 (Ambosol (등록상표)), 소시에테 노벨(Societe Nobel, Puteaux)제):

<338> MgO 함량 ≥ 14.8 중량%

<339> SiO₂ 함량 ≥ 59 중량%

<340> SiO₂:MgO 몰비 2.7 mol/mol

<341> 벌크 밀도 20 내지 30 g/100 m

<342> 연소후 손실: < 25 중량%

<343> 성분 D/5

<344> DE-A 제25 40 207호의 실시예 1에서와 같은 멜라민-포름알데히드 축합물.

<345> 성분 D/6

<346> 코그니스(Cognis)제 록시올(Loxiol (등록상표)) P 1200: 글리세롤 디스테아레이트

<347> 각 혼합물은 가공 보조제로서, 성분 D/1 0.35 중량%, 성분 D/2 0.1 중량%, 성분 D/3 0.04 중량%, 성분 D/4 0.05 중량%, 성분 D/5 0.20 중량% 및 성분 D/6 0.15 중량%를 포함하였다.

<348> 혼합물을 제조하기 위해서, 성분 A를 하기 표 1에 주어진 양의 성분 B/1, B/2 및 C와 혼합하고, 상기 기재된 양의 D/1, D/2, D/3, D/4, D/5 및 D/6와 혼합하고, 220 °C의 이축 압출기에서 배합 및 탈휘발시키고, 압출 및 펠렛화하였다. 이어서 사출 성형 시험 시편을 190 °C에서 제조하였다.

<349> 고온 디젤 연료에 대한 폴리아세탈 물질의 내성을 표준화된 시험 시편의 중량 변화를 이용하여 실험실에서 측정하였다. 실제 사용되는 조건에 더욱 근접하고 시험 시간을 단축하기 위해서, ISO 527에서 인자 4로 제공되는 4 mm 두께의 1A형 시험 시편의 크기를 줄여서 얻어진 1 mm 두께의 시험 시편 (이하에서 약어 "1/4 ISO 시편"으로 나타냄)을 사용하는 것이 이롭다.

<350> 고온 디젤 연료에서 폴리아세탈 시험 시편을 노화시킨 결과는 다양한 파라미터, 특히 다음과 같은 파라미터에 따른다:

<351> · 노화 온도

- <352> · 시험 시편의 형태
- <353> · 디젤 연료 부피에 대한 시험 시편 수의 비율
- <354> · 디젤 연료의 성질 (표준화된 기준 연료를 사용하는 경우에도 배치에서 배치 사이에 관찰되는 결과에 상당한 변수가 자주 존재함)
- <355> · 디젤 연료의 교환 빈도
- <356> · 공기 또는 산소의 공급.
- <357> 결정적이고 유용한 결과를 달성하기 위해서는 공지된 성능을 갖는 POM 기준 물질로부터 제조된 시편이 동시에 노화되는 것이 필수적임을 알게 되었다. 사용된 POM 기준 물질은 울트라폼(Ultraform (등록상표)) S 1320 003 이었다.
- <358> 하기 실시예 및 비교예에서 다음과 같은 설정 및 파라미터를 선택하였다:
- <359> · 독일 함부르크 할테르만(Haltermann)제 기준 연료 CEC-RF 90-A-92가 반 채워진 3리터 부피의, V2A 강철로 제조된 오토클레이브.
- <360> · 오토클레이브 당 사출 성형된 1/4 ISO 시편 60개 (무색 울트라폼 S 1320 003의 특정 배치 및 3개의 다른 제제로부터 각각 15개씩)
- <361> · 노화 온도 100 °C
- <362> · 연료 교환 없음
- <363> · 오토클레이브에 존재하는 각 제제 중 시편 5개를 실온에서 칭량하여 중량 변화를 관찰함; 오토클레이브를 치운 후, 점착지를 사용하여 이들 시편에서 연료의 점착 잔류물을 조심스럽게 제거하고, 실온으로 냉각함
- <364> · 기준 물질로부터 제조된 시험 시편에서 초기 중량의 40 %가 손실되는 시점에서, 오토클레이브에 존재하는 다른 제제에 대한 중량 손실을 마찬가지로 측정함; 이 시점에서 제제의 중량 손실에 대한 기준 물질의 중량 손실의 비는 상기 물질에 대한 특성 값 k1이 됨.
- <365> 물질의 특성 값 k1은 연구되는 제제의 고온-디젤 내성의 비교 평가에 적합하였다. k1이 1보다 큰 경우, 기준 물질의 내성이 초과되었다. k1이 클 수록, 내성이 좋다.
- <366> 성형 조성물의 측정 결과 및 구성을 하기 표에서 찾을 수 있다.

<367>

실시예	B/1	B/2	C	k1
1	0.05	-	0.2	7.2
2	-	0.05	0.2	5.0
c1	0.05	-	-	1.8
c2	-	0.05	-	1.6
c3	-	-	0.2	2.1

<368> 실시예 1 및 2에서는 폴리에틸렌이민과 입체 헥사드 아민과의 배합물이 고온 디젤에 대한 내성에 있어서 이롭다는 것을 확인하였다.