

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년05월17일
C08L 69/00 (2006.01) (11) 등록번호 10-0580990
(24) 등록일자 2006년05월10일

(21) 출원번호	10-2001-7006244	(65) 공개번호	10-2001-0082305
(22) 출원일자	2001년05월17일	(43) 공개일자	2001년08월29일
번역문 제출일자	2001년05월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/008412	(87) 국제공개번호	WO 2000/29476
국제출원일자	1999년11월04일	국제공개일자	2000년05월25일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 인도, 인도네시아, 크로아티아, 가나, 감비아, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 19853108.7 1998년11월18일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 에켈, 토마스
독일 데-41540도르마겐파우엔스트라쎄51

비트만, 디터
독일 데-51375레버쿠젠에른스트-루트빅-키르히너-스트라쎄41

스틸팅, 외른
독일 데-51061쾰른로젠도르프스트라쎄69

초벨,미카엘
독일데-40547뒤셀도르프린니허스트라쎄10

(74) 대리인 주성민
 김영

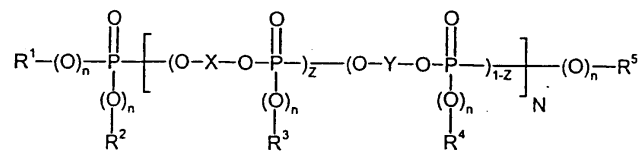
심사관 : 박함용

(54) 내화성 열안정성 폴리카르보네이트 ABS 성형 조성물

요약

본 발명은 방향족 폴리(에스테르)카르보네이트, 유리 전이 온도가 10℃ 미만인 1 종 이상의 그래프트 기재 상의 1 종 이상의 비닐 단량체의 그래프트 중합체, 열가소성 비닐 (공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 2 종 이상의 성분; 및 0.5 내지 20 중량부의 화학식 I의 인 화합물을 함유하는 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

<화학식 I>



색인어

열가소성 성형 조성물, 비닐 단량체의 그래프트 중합체, 내화성 성형 조성물, 인 화합물, 방향족 폴리(에스테르)카르보네이트, 열가소성 비닐 (공)중합체, 폴리알킬렌 테레프탈레이트.

명세서

본 발명은 인 화합물로 내화 처리되고, 우수한 기계적 특성의 프로파일, 높은 열변형점(heat distortion point) 및 양호한 가공 특성을 갖는 폴리카르보네이트-ABS 성형 조성물에 관한 것이다.

US-A 5 061 745에는 방향족 폴리카르보네이트, 그래프트 중합체 및 모노포스페이트의 성형 조성물이 기재되어 있다. 이들 혼합물은 양호한 유동 특성을 나타내지만, 모노포스페이트의 높은 가소 효과로 인해 열변형점이 종종 부적절하다.

EP-A-0 640 655에는 단량체 및(또는) 올리고머의 인 화합물로 내화 처리될 수 있는 방향족 폴리카르보네이트, 스티렌-함유 공중합체 및 그래프트 중합체의 성형 조성물이 기재되어 있다. 단량체 포스페이트의 존재로 인해, 필요한 열변형점 수준이 종종 달성될 수 없다.

EP-A 747 424에는 여러가지 열가소성 수지가 나열되어 있는데, 분자량이 대략 500 내지 2,000인 포스페이트와 분자량이 대략 2,300 내지 11,000인 포스페이트의 조합물을 열가소성 수지에서 내화제로서 사용하는 것이 기재되어 있다.

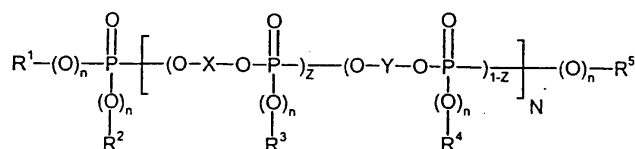
EP-A 0363608에는 내화 첨가제로서, 방향족 폴리카르보네이트, 스티렌-함유 공중합체 또는 그래프트 공중합체 및 올리고머 포스페이트의 내화성 중합체 혼합물이 기재되어 있다. 일부 분야, 예를 들면, 하우스링 부품의 성형에서 이들 혼합물의 열변형점은 종종 부적절하다.

따라서, 본 발명의 목적은 우수한 열변형점뿐만 아니라 양호한 가공 특성을 갖는 내화성 폴리카르보네이트-ABS 성형 조성물을 제조하는 것이다. 이러한 특성의 조합으로, 본 발명의 재료는 전류-전도 성분의 경우 열에 많이 노출될 것으로 예상되므로, 전류-전도 성분의 하우스링에 특히 적절하다.

놀랍게도, 매우 양호한 기계적 특성의 프로파일 및 뛰어난 열변형점과 함께 양호한 가공 특성을 갖는 성형 용품을 제공하는 내화성 성형 조성물은 그 구조가 다른 구조 단위와는 구별되는 본 발명에 따른 인 화합물을 사용하여 얻을 수 있는 것으로 밝혀졌다.

본 발명은 방향족 폴리(에스테르)카르보네이트, 유리 전이 온도가 10℃ 미만인 1 종 이상의 그래프트 기재 상의 1 종 이상의 비닐 단량체의 그래프트 중합체, 열가소성 비닐 (공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 2 종 이상의 성분 및 하기 화학식 I의 인 화합물 0.5 내지 20 중량부를 포함하는 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

화학식 I



식 중에서,

X 및 Y는 탄소 원자수 6 내지 30의 일- 또는 다핵 방향족기를 나타내며, 서로 다르고,

R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 임의로 할로젠화된 C₁-C₈-알킬, 또는 C₅-C₆-시클로알킬, 각각의 경우에 임의로 할로젠 및(또는) C₁-C₄-알킬로 치환될 수 있는, C₆-C₂₀-아릴 또는 C₇-C₁₂-아랄킬을 나타내며,

z는 0.05 내지 0.95, 바람직하게는 0.15 내지 0.85를 나타내고,

n은 서로 독립적으로 0 또는 1, 바람직하게는 1을 나타내며,

N은 0.5 내지 30을 나타낸다.

본 발명은 바람직하게는

A) 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르-카르보네이트 5 내지 95, 바람직하게는 10 내지 90 중량부, 특히 바람직하게는 20 내지 80 중량부,

B) B.2 5 내지 95, 바람직하게는 40 내지 80 중량%의 유리 전이 온도 10℃ 미만, 바람직하게는 0℃, 특히 바람직하게는 -20℃ 미만의 1 종 이상의 그래프트 기재 상의

B.1 5 내지 95, 바람직하게는 20 내지 60 중량%의 1 종 이상의 비닐 단량체

로 된 1 종 이상의 그래프트 중합체 1 내지 60, 바람직하게는 1 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 30 중량부,

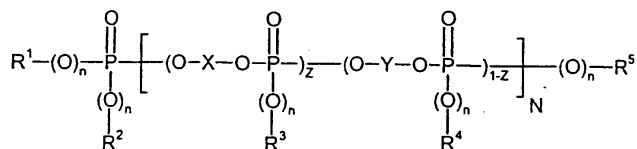
C) 열가소성 비닐 (공)중합체 및(또는) 열가소성 폴리알킬렌 테레프탈레이트 0 내지 50, 바람직하게는 1 내지 30, 특히 바람직하게는 2 내지 25 중량부,

D) 화학식 I의 1 종 이상의 인 화합물 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 18 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 15 중량부,

E) 불소화된 폴리올레핀 0.05 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부

를 포함하는 내화성 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

<화학식 I>



식 중에서,

X 및 Y는 탄소 원자수 6 내지 30의 일- 또는 다핵 방향족기를 나타내며, X 및 Y는 서로 다르고,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 은 서로 독립적으로, 임의로 할로겐화된 C_1 - C_8 -알킬, 또는 C_5 - C_6 -시클로알킬, 각각의 경우에 임의로 할로겐 및(또는) C_1 - C_4 -알킬로 치환될 수 있는, C_6 - C_{20} -아릴 또는 C_7 - C_{12} -아랄킬을 나타내고,

z는 0.05 내지 0.95, 바람직하게는 0.15 내지 0.85을 나타내고,

n은 서로 독립적으로 0 또는 1, 바람직하게는 1을 나타내며,

N은 0.5 내지 30을 나타낸다.

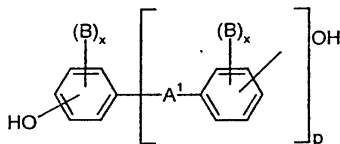
성분 A

본 발명에 적절한 성분 A의 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르-카르보네이트는 문헌에 공지되어 있거나, 문헌에 공지된 방법 (예를 들면, 방향족 폴리카르보네이트의 제조는 문헌 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates," Interscience Publishers, 1964 및 DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610 및 DE-OS 3 832 396] 참조, 방향족 폴리에스테르-카르보네이트의 제조는 DE-OS 3 077 934 등 참조)으로 제조할 수 있다.

방향족 폴리카르보네이트는 예를 들면, 상 경계(phase boundary) 방법으로, 임의로는 사슬 정지제, 예를 들어 모노페놀을 사용하고, 임의로 삼관능 또는 삼관능 이상인 분지제(branching agent), 예컨대 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용하여, 디페놀을 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠과 반응시키고(거나) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드와 반응시켜 제조한다.

방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르-카르보네이트를 제조하기 위한 디페놀은 하기 화학식 II의 화합물이 바람직하다.

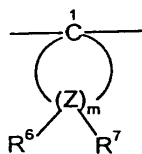
화학식 II



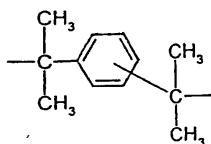
식 중에서,

A^1 는 단결합, C_1 - C_5 -알킬렌, C_2 - C_5 -알킬리덴, C_5 - C_6 -시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, 임의로 헤테로원자를 함유할 수 있는 추가의 방향족 고리와 융합될 수 있는 C_6 - C_{12} -아릴렌, 또는 하기 화학식 III의 기 또는 화학식 IV의 기이고,

화학식 III



화학식 IV



B는 서로 독립적으로 C_1-C_8 -알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 -알킬, 특히 메틸; 할로젠, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬; C_6-C_{10} -아릴, 바람직하게는 페닐; C_7-C_{12} -아랄킬 또는 페닐- C_1-C_4 -알킬, 바람직하게는 벤질이고,

x는 각각의 경우 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p는 1 또는 0이고,

R^6 및 R^7 은 각 Z에 대해서 개별적으로 선택될 수 있으며, 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_6 -알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 및(또는) 에틸을 나타내고,

Z는 탄소를 나타내고,

m은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5를 나타내되,

하나 이상의 Z 원자 상의 R^6 및 R^7 은 동시에 알킬이다.

바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레소르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스-(히드록시페닐)- C_1-C_5 -알칸, 비스-(히드록시페닐)- C_5-C_6 -시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 술폰사이드, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술폰 및 α,α -비스-(히드록시페닐)-디이소프로필-벤젠, 및 이들의 핵 상에 브롬화되고(거나) 핵 상에 염소화된 유도체이다.

특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디페닐페놀, 비스페놀 A, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰사이드, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰, 및 이들의 이- 및 사브롬화 또는 -염소화된 유도체, 예컨대 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 또는 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판이다.

2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A)이 특히 바람직하다.

디페놀은 단독으로 또는 임의의 원하는 혼합물로 사용할 수 있다.

디페놀은 문헌에 공지되어 있거나, 문헌에 공지된 방법에 따라 얻을 수 있다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 적절한 사슬 정지제의 예로는 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀, 및 장쇄 알킬페놀, 예컨대 DE-OS 2 842 005에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀, 또는 알킬

치환기 중의 총 탄소 원자수가 8 내지 20인 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예컨대 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소-옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀이다. 사용하는 사슬 정지제의 양은 일반적으로 사용하는 특정 디페놀의 몰 함량을 기준으로 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 평균 중량-평균 분자량(M_w , 예컨대 초원심 분리 측정, 또는 산란광 측정에 의해 측정함)이 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 20,000 내지 80,000이다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 특히 바람직하게는 사용하는 디페놀의 함을 기준으로 삼관능 이상인 화합물, 예를 들어 3 개 이상의 페놀기를 가진 화합물 0.05 내지 2.0 몰%를 혼입하여 분지시킬 수 있다.

호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트가 적절하다. 성분 A로서 본 발명에 따른 코폴리카르보네이트를 제조하기 위해서, 히드록시-아릴옥시 말단기가 있는 폴리디오르가노실록산 (사용하는 디페놀의 총량을 기준으로) 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%를 사용할 수도 있다. 이것들은 공지되어 있거나 (예, US 3 419 634 참조), 문헌에 공지되어 있는 방법으로 제조할 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 함유하는 코폴리카르보네이트의 제조 방법은 예를 들어 DE-OS 3 334 782에 기재되어 있다.

바람직한 폴리카르보네이트는 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외에, 디페놀의 몰 함량을 기준으로 15 몰% 이하의, 바람직한 것 또는 특히 바람직한 것으로 언급된 다른 디페놀, 특히 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판과 함께 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트이다.

방향족 폴리에스테르-카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 디할라이드로는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 이산 디클로라이드가 바람직하다.

비율이 1:20 내지 20:1인 이소프탈산 및 테레프탈산의 이산 디클로라이드의 혼합물이 특히 바람직하다.

탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠을 부가적으로 이관능 산 유도체로서 폴리에스테르-카르보네이트의 제조시 함께 사용한다.

방향족 폴리에스테르-카르보네이트의 제조를 위한 가능한 사슬 정지제는 상기에 언급한 모노페놀 이외에, 그의 염화탄산 에스테르 및 임의로 C_1 - C_{22} -알킬기 또는 할로젠 원자로 치환될 수 있는 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드뿐 아니라 지방족 C_2 - C_{22} -모노카르복실산 클로라이드가 있다.

사슬 정지제의 양은 페놀계 사슬 정지제의 경우에는 디페놀의 몰을 기준으로 하고 모노카르복실산 클로라이드 사슬 정지제의 경우에는 디카르복실산 디클로라이드의 몰을 기준으로 하여 각각의 경우 0.1 내지 10 몰%이다.

방향족 폴리에스테르-카르보네이트는 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수도 있다.

방향족 폴리에스테르-카르보네이트는 공지된 방식 (예를 들어, DE-OS 2 940 024 및 DE-OS 3 007 934 참조)으로 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

분지제는 3-관능 또는 3-관능 이상인 카르복실산 클로라이드, 예를 들어 트리메스산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 테트라클로라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 테트라클로라이드 또는 피로멜리트산 테트라클로라이드를 0.01 내지 1.0 몰%의 양으로 (사용되는 디카르복실산 디클로라이드 기준), 또는 3-관능 또는 3-관능 이상의 페놀, 예컨대 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵트-2-엔, 4,4-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)-이소프로필-페놀, 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄, 2,6-비스-(2-히드록시-5-메틸-벤질)-4-메틸-페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-히드록시페닐)-프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐-이소프로필]-페녹시)-메탄 및 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리페닐]-메틸]-벤젠을 사용하는 디페놀을 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 양으로 사용할 수 있다. 페놀계 분지제를 먼저 디페놀과 함께 반응 용기에 도입하고, 산 클로라이드 분지제를 산 디클로라이드와 함께 도입할 수 있다.

열가소성 방향족 폴리에스테르-카르보네이트 중의 카르보네이트 구조 단위의 함량은 원하는 바에 따라 달라질 수 있다.

카르보네이트기의 함량은 에스테르기와 카르보네이트기의 함량을 기준으로 바람직하게는 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다.

방향족 폴리에스테르-카르보네이트 중의 에스테르 및 카르보네이트는 블록 형태이거나 다중축합물로 무작위로 분산되어 포함될 수 있다.

방향족 폴리(에스테르)카르보네이트의 상대 용액 점도 (n_{rel})는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.22 내지 1.3 (25℃에서 100 ml 메틸렌 클로라이드 용매 중 0.5 g의 폴리(에스테르)카르보네이트의 용액으로 측정함)이다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르-카르보네이트는 단독으로 또는 원하는 바에 따라 혼합물로 사용할 수 있다.

성분 B

본 발명에 따른 성분 B는 그래프트 중합체를 포함한다. 이들은 클로로프로펜, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 스티렌, 아크릴로니트릴, 에틸렌, 프로필렌, 비닐 아세테이트 및 알코올 성분의 탄소 원자수가 1 내지 18인 (메트)아크릴산 에스테르 중의 2 종 이상의 단량체로부터 사실상 얻을 수 있는 고무-탄성을 갖는 그래프트 공중합체, 즉 문헌 ["Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), vol. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, p. 393-406 및 C. B. Bucknall. "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977]에 기재된 것과 같은 중합체를 포함한다. 바람직한 중합체 B는 부분적으로 가교되고, 겔 함량이 20 중량% 초과, 바람직하게는 40 중량% 초과, 특히 바람직하게는 60 중량% 초과인 것이다.

바람직한 그래프트 중합체 B는

B.2 유리 전이 온도가 -10℃ 미만인 디엔 및(또는) 알킬 아크릴레이트 기재의 중합체 5 내지 95, 바람직하게는 20 내지 70 중량부 상의

B.1 B.1.1 스티렌, α -메틸스티렌, 핵 상에 할로젠 또는 메틸로 치환된 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 또는 이들 화합물의 혼합물 50 내지 99 중량부 및

B.1.2 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 말레산 무수물, C_1 - C_4 -알킬- 또는 페닐-N-치환된 말레이미드 또는 이들 화합물의 혼합물 1 내지 50 중량부

의 혼합물 5 내지 95, 바람직하게는 30 내지 80 중량부로 된 그래프트 중합체를 포함한다.

바람직한 그래프트 중합체 B는 예를 들어 스티렌 및(또는) 아크릴로니트릴 및(또는) (메트)아크릴산 알킬 에스테르가 그래프트된 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체 및 아크릴레이트 고무와 같은 기재 B.2, 즉 DE-OS 1 694 173 (=US-A 3 564 077)에 기재되어 있는 유형의 공중합체; DE-OS 2 348 377 (=US-A 3 919 353)에 기재되어 있는 바와 같이, 아크릴산 또는 메타크릴산 알킬 에스테르, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 및(또는) 알킬스티렌이 그래프트되어 있는 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 또는 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체, 폴리이소부텐 또는 폴리이소프렌이다.

특히 바람직한 중합체 B는 예컨대 DE-OS 2 035 390 (=US-A 3 644 574) 또는 DE-OS 2 248 242 (=GB-B 1 409 275)에 기재되어 있는 것과 같은 ABS 중합체이다.

특히 바람직한 그래프트 중합체 B는

α 1 종 이상의 (메트)아크릴산 에스테르 10 내지 70, 바람직하게는 15 내지 50, 특히 20 내지 40 중량% (그래프트 중합체 B를 기준), 또는 혼합물을 기준으로 10 내지 50, 바람직하게는 20 내지 35 중량%의 아크릴로니트릴 또는 (메트)아크릴산 에스테르와 혼합물을 기준으로 50 내지 90, 바람직하게는 65 내지 80 중량%의 스티렌의 혼합물 10 내지 70, 바람직하게는 15 내지 50, 특히 20 내지 40 중량%를 그래프트 기재 B.1으로 하고

β 를 기준으로 50 중량% 이상의 부타디엔기를 갖는 부타디엔 중합체 30 내지 90, 바람직하게는 50 내지 85, 특히 60 내지 80 중량% (그래프트 중합체 B를 기준)를 기재 B.2로 하여

그래프트 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

그래프트 기재 β 의 겔함량은 일반적으로 20 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상 (톨루엔 중에서 측정)이고, 그래프팅 정도 G는 0.15 내지 0.55이며, 그래프트 중합체 B.2의 평균 입자 직경 d_{50} 은 0.05 내지 2 μm , 바람직하게는 0.1 내지 0.6 μm 이다.

(메트)아크릴산 에스테르 α 는 탄소 원자수 1 내지 18의 일가 알코올과 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르이다. 메틸, 에틸 및 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 메타크릴레이트가 특히 바람직하다.

부타디엔기 이외에, 그래프트 기재 β 는 다른 에틸렌 불포화 단량체의 기, 예를 들어 스티렌, 아크릴로니트릴, 알코올 성분의 탄소 원자수가 1 내지 4인 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르 (예, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트), 비닐 에스테르 및(또는) 비닐 에테르를 β 를 기준으로 50 중량% 이하로 함유할 수 있다. 바람직한 그래프트 기재 β 는 순수 폴리부타디엔으로 구성된다.

그래프팅 정도 G는 그래프트 기재에 대한 그래프팅된 그래프팅 단량체의 중량비이며 단위는 없다.

평균 입도 d_{50} 은 각 경우에 입자의 50 중량%가 놓여 있는 위아래의 직경이다. 이것은 초원심 분리 측정에 의해 측정할 수 있다 [W. Scholtan, H. Lnage, Kolloid. Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796].

특히 바람직한 중합체 B로는 예를 들어

τ . 그래프트 기재 B.2로서 성분 B를 기준으로 20 내지 90 중량%의, 유리 전이 온도가 -20°C 미만인 아크릴레이트 고무, 및

δ . 그래프트 단량체 B.1으로서 성분 B를 기준으로 10 내지 80 중량%의 1 종 이상의 중합성 에틸렌 불포화 단량체의 그래프트 중합체이다.

중합체 B의 아크릴레이트 고무 τ 는 바람직하게는, 임의로는 τ 를 기준으로 40 중량% 이하의 다른 중합성 에틸렌 불포화 단량체와 함께, 아크릴산 알킬 에스테르의 중합체이다. 바람직한 중합성 아크릴산 에스테르로는 C_1 - C_8 -알킬 에스테르, 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸-헥실 에스테르; 할로게노알킬 에스테르, 바람직하게는 할로게노- C_1 - C_8 -알킬 에스테르, 예컨대 클로로에틸 아크릴레이트, 및 이들 단량체의 혼합물을 들 수 있다.

가교를 위해서, 하나보다 많은 중합 가능한 이중 결합을 갖는 단량체를 공중합시킬 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예로는 탄소 원자수 3 내지 8의 불포화 모노카르복실산과 탄소 원자수 3 내지 12의 불포화 일가 알코올 또는 OH기가 2 내지 4 개이고 탄소 원자수가 2 내지 20인 포화 폴리올의 에스테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 또는 알릴 메타크릴레이트; 다불포화 헤테로시클릭 화합물, 예를 들어 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이트; 다관능성 비닐 화합물, 예를 들어 디- 및 트리비닐벤젠; 및 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트를 들 수 있다.

바람직한 가교 단량체로는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 및 3 개 이상의 에틸렌계 불포화기를 함유하는 헤테로시클릭 화합물이 있다.

특히 바람직한 가교 단량체로는 시클릭 단량체 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리비닐 시아누레이트, 트리아크릴로일헥사히드로-s-트리아진 및 트리알릴벤젠을 들 수 있다.

가교 단량체의 양은 그래프트 기재 τ 를 기준으로 바람직하게는 0.02 내지 5, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.

3 개 이상의 에틸렌계 불포화기를 갖는 시클릭 가교 단량체의 경우, 그 양을 그래프트 기재 τ 를 기준으로 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.

아크릴산 에스테르 이외에 그래프트 기재 τ 의 제조에 임의로 사용할 수 있는 바람직한 "다른" 중합성 에틸렌계 불포화 단량체는 예를 들어, 아크릴로니트릴, 스티렌, α -메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐 C_1 - C_6 -알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트 및 부타디엔이 있다. 그래프트 기재 τ 로서 바람직한 아크릴레이트 고무는 겔 함량이 60 중량% 이상인 유화 중합체이다.

B.2의 다른 적절한 그래프트 기재는 그래프트 활성 부위가 있는 실리콘 고무이며, 예를 들면 DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 및 DE-OS 3 631 539에 기재된 것이 있다.

그래프트 기재 B.2의 겔 함량은 디메틸포름아미드 중 25°C에서 측정된다 [M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977].

그래프트 중합체 B는 벌크, 현탁, 유화 또는 벌크-현탁 방법 등의 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

알려진 바와 같이 그래프팅 반응 동안에 그래프팅 단량체가 그래프트 기재에 완전히 그래프트될 필요는 없기 때문에, 본 발명에 따르면 그래프트 중합체 B는 그래프트 기재의 존재하에 그래프팅 단량체를 중합시켜 얻어지는 생성물을 의미하는 것으로도 이해된다.

평균 입도 d_{50} 은 입자의 50 중량%가 놓여 있는 위아래의 직경이다. 이것은 초원심 분리 측정을 통해 측정할 수 있다 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796].

성분 C

성분 C는 1 종 이상의 열가소성 비닐 (공)중합체 C.1 및(또는) 폴리알킬렌 테레프탈레이트 C.2를 포함한다.

적절한 비닐 (공)중합체 C.1은 비닐방향족, 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴), (메트)아크릴산 (C_1 - C_8)-알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예, 무수물 및 이미드)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 단량체의 중합체이다. 특히 적절한 (공)중합체는

C.1.1 비닐방향족 및(또는) 핵 상에 치환된 비닐방향족 (예, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌 및 p-클로로스티렌) 및 (또는) 메타크릴산 (C_1 - C_8)-알킬 에스테르 (예, 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99, 바람직하게는 60 내지 80 중량부, 및

C.1.2 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴), 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 및(또는) (메트)아크릴산 (C_1 - C_8)-알킬 에스테르 (예, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산 (예, 말레산) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 (예, 무수물 및 이미드) (예를 들면, 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이미드) 1 내지 50, 바람직하게는 20 내지 40 중량부의 중합체이다.

(공)중합체 C.1은 수지성, 열가소성이고 비-고무질이다.

C.1.1 스티렌과 C.1.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 바람직하다.

C.1의 (공)중합체는 공지되어 있으며, 자유-라디칼 중합, 특히 유화, 현탁, 용액 또는 벌크 중합으로 제조할 수 있다. 바람직하게는 (공)중합체의 분자량 M_w (중량-평균, 광산란 또는 침강에 의해 측정)가 15,000 내지 200,000이다.

성분 C.2의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 방향족 디카르복실산 또는 그의 반응성 유도체, 예컨대 디메틸 에스테르 또는 무수물과, 지방족, 치환족 또는 아로알리파틱 디올의 반응 생성물, 및 이들 반응 생성물의 혼합물이다.

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 테레프탈산기 및 디올 성분을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 에틸렌 글리콜기 및(또는) 부탄-1,4-디올기를 함유한다.

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 테레프탈산기 이외에, 탄소 원자수 8 내지 14의 다른 방향족 또는 지환족 디카르복실산기 또는 탄소 원자수 4 내지 12의 지방족 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산 및 시클로헥산-디아세트산의 기를 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하로 함유할 수 있다.

에틸렌 글리콜 기 또는 부탄-1,4-디올 기 이외에, 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 탄소 원자수 3 내지 12의 다른 지방족 디올 또는 탄소 원자수 6 내지 21의 지환족 디올, 예컨대, 프로판-1,3-디올, 2-에틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸글리콜, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 시클로헥산-1,4-디메탄올, 3-에틸펜탄-2,4-디올, 2-메틸펜탄-2,4-디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 2-에틸헥산-1,3-디올, 2,2-디에틸프로판-1,3-디올, 헥산-2,5-디올, 1,4-디-(β-히드록시에톡시)-벤젠, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)-프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸-시클로부탄, 2,2-비스-(4-β-히드록시에톡시-페닐)-프로판 및 2,2-비스-(4-히드록시프로폭시페닐)-프로판 (DE-OS 2 407 674, 2 407 776 및 2 715 932)를 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하로 함유할 수 있다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트는 DE-OS 1 900 270 및 US-A 3 692 744에 따라, 비교적 소량의 3 또는 4가 알코올 또는 3 또는 4가 카르복실산을 혼입함으로써 분지시킬 수 있다. 바람직한 분지제는 트리메산, 트리멜리트산, 트리메틸올에탄 및 -프로판 및 펜타에리트리톨이다.

특히 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 단지 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체 (예, 그의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및(또는) 부탄-1,4-디올로부터 제조된 것, 및 이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물은 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 내지 99 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 포함한다.

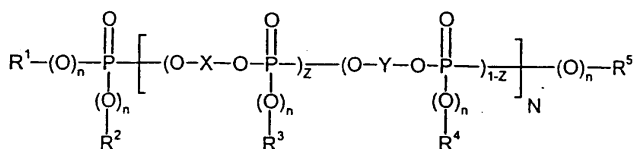
바람직하게 사용되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 일반적으로 우벨로데(Ubbelohde) 점도계에서 페놀/o-디클로로벤젠 (1:1 중량부) 중 25℃에서 측정한 고유 점도가 0.4 내지 1.5 dl/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dl/g이다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지된 방법으로 제조될 수 있다 (문헌 [Kunststoff-Handbuch, volume VIII, p. 695 이하, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973] 참조).

성분 D

본 발명에 따른 성형 조성물은 내화제로서 화학식 I의 인 화합물을 1 종 이상 포함한다.

<화학식 I>



식 중에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, X, Y, n, N 및 z는 상기에서 언급한 바와 같다.

R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵의 정의 중 방향족기는 서로 독립적으로, 할로젠 및(또는) 알킬기, 바람직하게는 염소, 브롬 및(또는) C₁-C₄ 알킬로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴기는 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐 및 상응하는 그의 브롬화된 유도체 및 염소화된 유도체이다.

N은 0.3 내지 30의 값, 바람직하게는 0.3 내지 20의 평균 값, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 6의 값을 나타낸다. 인 화합물의 혼합물인 경우, N은 상기 언급한 평균 값으로 가정할 수 있다. 이 혼합물은 단량체 인 화합물 및(또는) 올리고머 및(또는) 중합체 인 화합물을 포함할 수 있다. N=0인 경우, 화학식 I은 단량체 인 화합물을 나타낸다.

화학식 I 중 X 및 Y는 각각의 경우 다르고, 탄소 원자수 6 내지 30의 일- 또는 다핵 방향족기를 나타낸다. 바람직한 기는 화학식 II에 따른 디페놀로부터 유도된다.

바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레소르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스-(히드록시페닐)-C₁-C₅-알칸, 비스-(히드록시페닐)-C₅-C₆-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 술폰사이드, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술폰 및 α,α-비스-(히드록시페닐)-다이소프로필 벤젠, 및 이들의 핵 상에 브롬화되고(거나) 핵 상에 염소화된 유도체이다.

특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디페닐페놀, 비스페놀 A, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰사이드, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰 및 이- 및 사브롬화되거나 -염소화된 그의 유도체, 예를 들어 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 또는 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판이다.

특히 바람직한 디페놀은 비스페놀 A, 레소르시놀, 히드로퀴논, 디히드록시디페닐 및 디히드록시디페닐 술폰이다.

화학식 I의 인 화합물의 혼합물, 바람직하게는 평균 N 값이 0.5 내지 1.0, 특히 0.5 내지 6인 화학식 I의 모노- 및(또는) 올리고머 포스페이트가 성분 D로서 특히 바람직하게 사용된다.

화학식 I의 단량체 및 올리고머 인 화합물은 상승 작용이 얻어지는 혼합물로 선택되는 것이 바람직하다. 혼합물은 일반적으로 10 내지 90 중량%의 화학식 I의 올리고머 인 화합물 및 90 내지 10 중량%의 화학식 I의 단량체 인 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 단량체 인 화합물 및(또는) 일-포스페이트 화합물은 12 내지 50, 특히 14 내지 40, 특히 바람직하게는 15 내지 40 중량%의 범위에서 상보적인 양의 올리고머 포스페이트 화합물과 혼합된다.

가능한 단량체 인 화합물, 즉 N=0인 화합물은 트리부틸 포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐 크레실 포스페이트, 디페닐 옥틸 포스페이트, 디페닐 2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐) 포스페이트, 할로젠 치환된 아릴 포스페이트, 메틸포스폰산 디메틸 에스테르, 메틸포스폰산 디페닐 에스테르, 페닐포스폰산 디에틸 에스테르, 트리페닐포스핀 옥사이드 또는 트리크레실포스핀 옥사이드와 같은 화합물이다.

성분 D의 인 화합물은 일반적으로 유기 화학에서 공지된 화합물이거나, 공지된 방법과 유사한 방식으로, 제조시 2 종 이상의 다른 디히드록시 화합물, 예컨대 비스페놀과 히드로퀴논을 사용하여 제조할 수 있다 (문헌 [Ullmanns Encyklopaedie der Technischen Chemie, vol. 18, p. 301 이하, 179; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. 12/1, p. 43; Beilstein, vol. 6, p. 177] 참조).

성분 E

불소화된 폴리올레핀 E는 고분자량이고, 유리 전이 온도가 -30℃ 이상, 일반적으로 100℃ 이상이며, 불소 함량은 바람직하게는 65 내지 76 중량%, 특히 70 내지 76 중량%이고, 평균 입자 직경 d₅₀은 0.05 내지 1,000 μm, 바람직하게는 0.08 내지 20 μm이다.

일반적으로, 불소화된 폴리올레핀 E는 밀도가 1.2 내지 2.3 g/cm³이다. 바람직한 불소화 올레핀 E는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 및 테트라플루오로에틸렌/헥사-플루오로프로필렌 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체이다. 불소화된 폴리올레핀은 공지되어 있다 (문헌 [Schildknecht, "Vinyl and Related Polymers", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pp. 484-494; Wall, "Fluoropolymers", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, volume 13, 1970, pp. 623-654; "Modern Plastics Encyclopaedia", 1970-1971, volume 47, no. 10 A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 134 및 774; "Modern Plastics Encyclopaedia", 1975-1976, October 1975, volume 52, no. 10 A, McGraw-Hill, Inc., New York, pp 27, 28 및 472, 및 US-A 3 671 487, 3 723 373 및 3 838 092] 참조).

따라서, 이들은 공지된 방법, 7 내지 71 kg/cm²의 압력하에, 0 내지 200℃, 바람직하게는 20 내지 100℃의 온도에서, 예를 들어 자유 라디칼을 형성하는 촉매, 예컨대 소듐 퍼옥시디술페이트, 포타슘 퍼옥시디술페이트 또는 암모늄 퍼옥시디술페이트와 함께 수성 용매 중에서 테트라플루오로에틸렌을 중합하여 제조할 수 있다 (자세한 사항은 US 2 393 967 참조). 사용하는 형태에 따라, 이들 물질의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm³일 수 있고, 평균 입도는 0.5 내지 1,000 μm일 수 있다.

본 발명에 따라 바람직한 불소화된 폴리올레핀 E는 평균 입자 직경이 0.05 내지 20 μm, 바람직하게는 0.08 내지 10 μm이고, 밀도가 1.2 내지 1.9 g/cm³인 테트라플루오로에틸렌 중합체이고, 바람직하게는 그래프트 중합체 B의 에멀전과 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 에멀전을 응고시킨 혼합물의 형태로 사용한다.

분말 형태로 사용할 수 있는 적절한 불소화된 폴리올레핀 E는 평균 입자 직경이 100 내지 1,000 μm이고 밀도가 2.0 g/cm³ 내지 2.3 g/cm³인 테트라플루오로에틸렌 중합체이다.

B와 E의 응고된 혼합물을 제조하기 위하여, 그래프트 중합체 B의 수성 에멀전 (라텍스)을 먼저 불소화된 폴리올레핀 E의 미분된 에멀전과 혼합하는데, 적절한 불소화된 폴리올레핀의 에멀전은 일반적으로 고형 함량이 30 내지 70 중량%, 특히 50 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 35 중량%이다.

성분 B의 기재 부분에 언급된 양은 그래프트 중합체와 불소화된 폴리올레핀의 응고된 혼합물의 경우 그래프트 중합체의 함량을 포함하지 않는다.

에멀전 혼합물 중에서 그래프트 중합체 B 대 불소화된 폴리올레핀 E의 평형비는 95:5 내지 60:40이다. 에멀전 혼합물은 공지된 방식, 예컨대, 스프레이 건조, 동결 건조, 또는 무기 또는 유기 염, 산 또는 염기의 첨가, 또는 알코올 또는 케톤과 같은 수-혼화성 유기 용매의 첨가에 의한 응고에 의해 바람직하게는 20 내지 150℃, 특히 50 내지 100℃의 온도에서 응고시킨다. 필요할 경우, 생성물을 50 내지 200℃, 바람직하게는 70 내지 100℃에서 건조시킬 수 있다.

적절한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 상업적으로 입수 가능한 생성물이며, 예를 들어 듀폰(DuPont)사로부터 테플론(Teflon) 30 N으로 입수 가능하다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 1 종 이상의 통상적인 첨가제, 예를 들어 윤활제 및 이형제, 핵화제, 정전 방지제, 안정화제 및 염료, 안료 및(또는) 보강재를 포함할 수 있다. 가능한 무기 보강제는 임의로 절단 또는 분쇄된 유리 섬유, 유리 비드, 유리 볼, 엽형(葉形)의 보강재, 예컨대 고령토, 탈크, 운모 또는 탄소 섬유이다. 바람직하게는 길이가 1 내지 10 mm이고 직경이 20 μm 미만인 절단 또는 분쇄된 유리 섬유를 보강재로서 1 내지 40 중량부의 양으로 사용하는 것이 바람직하고, 유리 섬유는 표면 처리된 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 또한 주기율표 상에서 1 내지 5의 주족 또는 1 내지 8의 아족의 1 종 이상의 금속과 산소, 황, 붕소, 탄소, 인, 질소, 수소 및 규소로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 원소를 함유하는 1 종 이상의 극성 화합물을 미분된 무기 분말로서 포함할 수 있다. 바람직하게 사용되는 극성 화합물은 평균 입자 직경이 200 nm 미만, 바람직하게는 0.1 내지 100 nm, 특히 바람직하게는 1 내지 50 nm인 산화물 또는 수산화물, 바람직하게는 TiO₂, SiO₂, SnO₂, ZnO, 보에마이트, ZrO₂, Al₂O₃, 산화철 및 이들의 혼합물 및 도핑된 화합물, 특히 바람직하게는 보에마이트 또는 TiO₂이다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 임의로 상승 작용을 갖는 하나 이상의 추가의 내화제를 포함할 수 있다. 일례로 언급되는 추가의 내화제는 성분 D와는 다른 인 화합물, 유기 할로젠 화합물, 예를 들면 데카브로모비스페닐 에테르 및 테트라브로모비스페놀, 무기 할로젠 화합물, 예컨대 브롬화암모늄, 질소 화합물, 예컨대 멜라민 및 멜라민-포름알데히드 수지, 무기 수산화 화합물, 예컨대 수산화마그네슘 및 수산화알루미늄, 및 무기 화합물, 예컨대 산화안티몬, 메타붕산바륨, 히드록소안티모네이트, 산화지르코늄, 수산화지르코늄, 산화몰리브데늄, 암모늄 몰리브데이트, 붕산아연, 붕산암모늄 및 산화주석뿐만 아니라 실록산 화합물이 있다. 이들 내화제는 일반적으로 20 중량% 이하 (성형 조성물 총량을 기준으로)로 첨가한다.

성분 A 내지 E, 및 임의로 추가의 공지된 첨가물, 예컨대 안정화제, 염료, 안료, 윤활제 및 이형제, 핵화제, 나노입자 및 정전 방지제 및 보강재 및 내화제를 포함하는 본 발명의 성형 조성물은 특정 성분을 공지된 방식으로 혼합하고, 혼합물을 용융시키고, 200 내지 300℃의 온도에서 내부 혼련기, 압출기 및 이축 압출기와 같은 통상적인 장치로 용융 압출시켜 제조하는데, 성분 E는 상기에 언급한 바와 같이 응고시킨 혼합물의 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

각 성분의 혼합은 특히 약 20℃ (실온) 또는 그보다 높은 온도에서 순차적으로 또는 동시에 공지된 방식으로 행할 수 있다.

본 발명의 성형 조성물은 모든 유형의 성형품의 제조에 사용할 수 있다. 특히, 성형품은 사출 성형으로 제조될 수 있다. 제조할 수 있는 성형품의 예로는 모든 유형의 하우징 부품, 예컨대 주스 프레스, 커피 기계 및 믹서 등의 가정용품, 모니터, 프린터 또는 복사기와 같은 사무용 기계, 또는 건물의 커버 시트 및 자동차의 부품이 있다. 또한 이들은 전기적 특성이 매우 양호하기 때문에, 전기 공학 분야에도 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 또한 예를 들어 하기의 성형품 또는 몰딩의 제조에 사용할 수도 있다:

철로 수송기의 인테리어 부품, 휠캡, 소형 변압기를 포함하는 전기 기기용 하우징, 데이터 전송 및 이동 기기용 하우징, 의학 적 용도의 하우징 및 라이닝, 마사지 기기 및 그 용도의 하우징, 어린이용 장난감 차량, 플랫폼 벽 부품, 안전 장치용 하우징, 후방 스포일러, 단열 운송 컨테이너, 작은 동물의 거주 및 보호용 장치, 위생 및 욕실 부품용 몰딩, 환기 설비의 개구부용 커버 창살, 정원 및 기기 창고용 몰딩, 및 정원 기기용 하우징.

성형 조성물은 사용하는 플라스틱에 높은 열변형점이 요구되는 몰딩의 제조에 특히 적절하다.

가공의 또다른 형태는 미리 제조한 시트 또는 필름으로부터 열형성시켜 성형품을 제조하는 것이다.

따라서 본 발명은 모든 유형의 성형품, 특히 상기에 언급한 것의 제조를 위한 본 발명에 따른 성형 조성물의 용도, 및 본 발명에 따른 성형 조성물로 제조된 성형품을 제공한다.

실시예

성분 A

A1 25℃에서, CH₂Cl₂ 용매 중 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정한 상대 용액 점도가 1.278인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리 카르보네이트.

A2 25℃에서, CH₂Cl₂ 용매 중 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정한 상대 용액 점도가 1.202인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리 카르보네이트.

성분 B

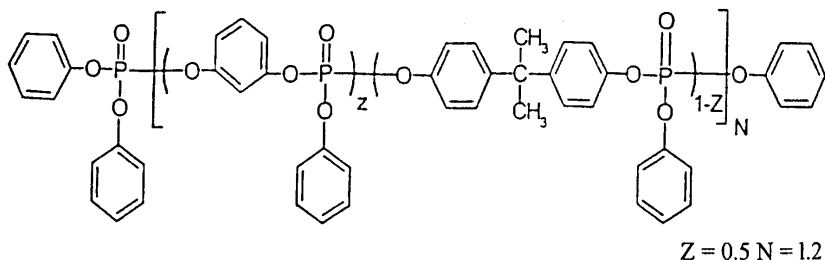
입상의 가교된 폴리부타디엔 고무 (평균 입자 직경 d₅₀=0.4 μm) 60 중량부 상의, 중량비가 73:27인 스티렌과 아크릴로니 트릴의 공중합체 40 중량부로 된, 유화 중합으로 제조한 그래프트 중합체.

성분 C

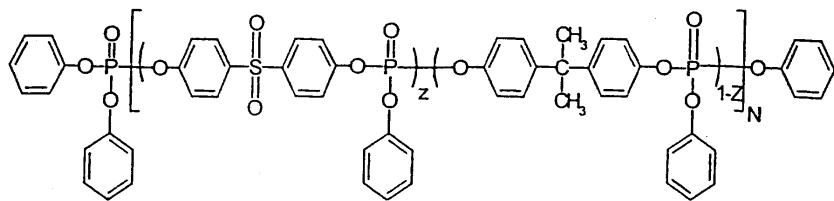
스티렌/아크릴로니트릴의 중량비가 72:28이고, 고유 점도가 0.55 dl/g (20℃에서 디메틸포름아미드 중에서 측정)인 스티 렌/아크릴로니트릴 공중합체.

성분 D

D1



D 2



$$Z = 0.5 \quad N = 1.1$$

D 3 (비교)

m-페닐렌-비스(디-페닐 포스페이트), 아크조(Akzo)사의 피롤플렉스 (등록상표 Fyrolflex) RDP

성분 E

물 중의 성분 B의 SAN 그래프트 중합체 에멀전과 물 중의 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전의 응고된 혼합물로서 테트라플루오로에틸렌 중합체. 혼합물 중의 테트라플루오로에틸렌 중합체 E에 대한 그래프트 중합체 B의 중량비는 90 중량% 내지 10 중량%이다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전의 고형분은 60 중량%이고, 평균 입자 직경은 0.05 내지 0.5 μm 이다. SAN 그래프트 중합체 에멀전의 고형분은 34 중량%이고, 평균 라텍스 입자 직경은 0.4 μm 이다.

E의 제조

테트라플루오로에틸렌 중합체 (듀폰사의 테플론 30 N)의 에멀전을 SAN 그래프트 중합체 B의 에멀전과 혼합하고, 이 혼합물을 중합체 고형분을 기준으로 1.8 중량%의 페놀성 항산화제로 안정화시킨다. 혼합물을 85 내지 95°C에서 pH 4 내지 5의 MgSO_4 (엡솜(Epsom) 염) 및 아세트산의 수용액으로 응고시키고, 여과한 후, 잔류물을 세척하여 사실상 전해질이 없게 하고, 원심 분리하여 사실상 대부분의 물을 제거한 후, 100°C에서 건조시켜 분말을 얻었다. 이어서 이 분말을 상기 기재된 장치로 추가 성분과 함께 혼합할 수 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험

성분 A 내지 E를 3 L 내부 혼련기 상에서 혼합하였다. 260°C에서 사출 성형 기계, 타입 Arburg 270 E로 성형품을 제조하였다.

노치 충격 강도를 실온에서 $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ 치수의 막대에 대해 ISO 180 1 A 방법으로 측정하였다.

비캣(Vicat) B 열변형점을 DIN 53 460에 따라 측정하였다.

응력 균열 특성을 재료 온도 260°C에서 $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ 치수의 막대에 대해 조사하였다. 60 부피%의 톨루엔과 40 부피%의 이소프로판올의 혼합물을 시험 매질로 사용하였다. 시험 표본을 원형 아크 주형을 사용하여 예비-신장시키고, 동시에 실온에서 5 분 동안 시험 매질 중에 두었다. 예비 신장율 δ_x 는 0.2 내지 2.4%였다. 응력 균열 특성은 파쇄를 통해 예비 신장율 및 노출 시간의 함수로서 평가된다.

시험한 재료의 조성물 및 얻은 데이터를 하기 표 1에 요약한다.

[표 1]

폴리카르보네이트-ABS 성형 조성물의 조성 및 특성

실시예	1 (비교)	2	3
-----	--------	---	---

성분 (중량부)			
A 1	42.2	42.2	42.2
A 2	26.2	26.2	26.2
B	6.8	6.8	6.8
C	9.3	9.3	9.3
D 1	-	12.0	-
D 2	-	-	12.0
D 3	12.0	-	-
E	4.2	4.2	4.2
이형제	0.4	0.4	0.4
특성			
비켓(Vicat) B 120 (°C)	95	104	110
노치 충격 강도 (kJ/m ²)	35	39	37
260°C에서의 용융 점도/전단율 1,000 cm ⁻¹ (Pa.s)	130	127	132
ESC 특성			
5 분/2.0%	-	BR 1:52	-
5 분/1.8%	BR 3:05	-	BR 5:00

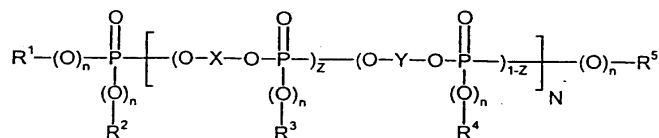
상기 표로부터 본 발명의 내화성 성형 조성물은 기계적 특성과 관련된 매우 양호한 특성, 특히 응력 균열에 대한 저항, 노치 충격 강도 및 열변형점에서 향상이 있음을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 때때로 상당히 높은 열변형점에도 불구하고 260°C의 가공 온도에서 용융 점도가 증가하지 않고, 비교 시험의 정도로 남아 있다는 사실은 매우 놀라운 일이다. 또한 다른 구조적 단위로 제조된 포스페이트를 사용하여, 다양한 특성, 예컨대 기계적 또는 열적 특성이 가공 중에 열화되지 않고 조절된 방식으로 향상될 수 있음은 명백하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

방향족 폴리(에스테르)카르보네이트, 유리 전이 온도가 10°C 미만인 1 종 이상의 그래프트 기재 상의 1 종 이상의 비닐 단량체로 된 그래프트 중합체, 열가소성 비닐 (공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 2 종 이상의 성분 및 추가 성분으로서의 하기 화학식 I의 인 화합물 0.5 내지 20 중량부를 포함하는 열가소성 성형 조성물.

<화학식 I>



식 중에서,

X 및 Y는 탄소 원자수 6 내지 30의 일- 또는 다핵 방향족기를 나타내며, X 및 Y는 서로 다르고,

R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로, 임의로 할로젠화된 C₁-C₈-알킬, 또는 C₅-C₆-시클로알킬, 각각의 경우 임의로 할로젠 및(또는) C₁-C₄-알킬로 치환될 수 있는, C₆-C₂₀-아릴 또는 C₇-C₁₂-아릴을 나타내고,

Z는 0.05 내지 0.95, 바람직하게는 0.15 내지 0.85를 나타내고,

n은 서로 독립적으로 0 또는 1, 바람직하게는 1을 나타내고,

N은 0.5 내지 30을 나타낸다.

청구항 2.

A. 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르-카르보네이트 5 내지 95 중량부,

B. B.2 5 내지 95 중량%의 유리 전이 온도 -10°C 미만의 1 종 이상의 그래프트 기재 상의

B.1 5 내지 95 중량%의 1 종 이상의 비닐 단량체

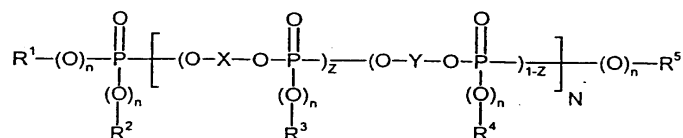
로 된 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부,

C. 열가소성 비닐 (공)중합체 및(또는) 폴리알킬렌 테레프탈레이트 0 내지 50 중량부,

D. 화학식 I의 인 화합물 0.5 내지 20 중량부, 및

E. 불소화된 폴리올레핀 0.05 내지 5 중량부를 포함하고, 모든 성형 조성물 성분의 중량부의 합이 100인 열가소성 성형 조성물.

<화학식 I>



식 중에서,

X 및 Y는 탄소 원자수 6 내지 30의 일- 또는 다핵 방향족기를 나타내며, X 및 Y는 서로 다르고,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 서로 독립적으로, 임의로 할로젠화된 C_1 - C_8 -알킬, 또는 C_5 - C_6 -시클로알킬, 각각의 경우 임의로 할로젠 및(또는) C_1 - C_4 -알킬로 치환될 수 있는, C_6 - C_{20} -아릴 또는 C_7 - C_{12} -아릴킬을 나타내고,

z는 0.05 내지 0.95, 바람직하게는 0.15 내지 0.85를 나타내고,

n은 서로 독립적으로 0 또는 1, 바람직하게는 1을 나타내고,

N은 0.5 내지 30을 나타낸다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 화학식 I의 인 화합물이 N의 평균 값 0.3 내지 20을 갖는 성형 조성물.

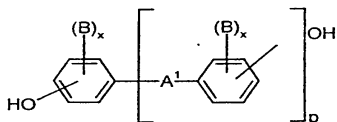
청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 인 화합물이 N의 평균 값 0.5 내지 10을 갖는 인 화합물들의 혼합물인 성형 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 화학식 I에서 X 및 Y가 서로 다르고, 하기 화학식 II의 디페놀로부터 유도된 것인 성형 조성물.

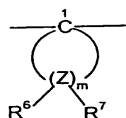
<화학식 II>



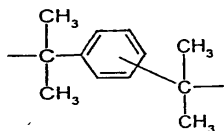
식 중에서,

A¹은 단결합, C₁-C₅-알킬렌, C₂-C₅-알킬리덴, C₅-C₆-시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, 임의로 헤테로원자를 함유할 수 있는 추가의 방향족 고리와 융합될 수 있는 C₆-C₁₂-아릴렌, 또는 하기 화학식 III의 기 또는 화학식 IV의 기이고,

<화학식 III>



<화학식 IV>



B는 서로 독립적으로, C₁-C₈-알킬, 할로젠, C₆-C₁₀-아릴, C₇-C₁₂-아랄킬이고,

x는 각각의 경우 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p는 1 또는 0이고,

R⁶ 및 R⁷은 각 Z에 대해서 개별적으로 선택될 수 있으며, 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆-알킬을 나타내고,

Z는 탄소를 나타내고,

m은 4 내지 7의 정수를 나타내며,

하나 이상의 원자 Z 상의 R⁶ 및 R⁷은 동시에 알킬이다.

청구항 6.

제1항에 있어서, 화학식 I에서 X 및 Y는 서로 다르고, 히드로퀴논, 레소르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스-(히드록시페닐)-C₁-C₅-알칸, 비스-(히드록시페닐)-C₅-C₆-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 술폰, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술폰 및 α,α-비스(히드록시페닐)-다이소프로필-벤젠, 및 이들의 핵 상에서 브롬화되고(거나) 핵 상에서 염소화된 유도체로 이루어진 군에서 선택된 디페놀로부터 유도된 것인 성형 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 성형 조성물의 총량을 기준으로 0.01 내지 35 중량%의 1 종 이상의 추가의 내화제를 포함하는 성형 조성물.

청구항 8.

제2항에 있어서, 10 내지 90 중량부의 성분 A, 1 내지 40 중량부의 성분 B 및 1 내지 18 중량부의 성분 D를 포함하는 성형 조성물.

청구항 9.

제2항에 있어서, 20 내지 80 중량부의 성분 A, 2 내지 30 중량부의 성분 B 및 2 내지 15 중량부의 성분 D를 포함하는 성형 조성물.

청구항 10.

제2항에 있어서, 그래프트 기재 B.2가 디엔 고무, 아크릴레이트 고무, 실리콘 고무 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 고무인 성형 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 산소, 황, 붕소, 탄소, 인, 질소, 수소 및 규소로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 원소와 함께 주기율 표 상의 1 내지 5 주족 또는 1 내지 8 아족의 극도로 미분된 화합물을 포함하는 성형 조성물.

청구항 12.

제1항에 있어서, 안정화제, 안료, 이형제, 유동 보조제, 무기 보강재, 나노입자 및 정전 방지제로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 첨가제를 포함하는 성형 조성물.

청구항 13.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 성형 조성물을 사용하여 성형품을 제조하는 방법.

청구항 14.

제13항에 따른 방법에 의해 제조된 성형품.