



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0090827
(43) 공개일자 2020년07월29일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) C08K 5/521 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01) C08K 5/5399 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08L 69/00 (2013.01)
C08K 3/34 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7017432</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년12월13일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년06월17일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/084655</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/121272
국제공개일자 2019년06월27일</p> <p>(30) 우선권주장
17208734.8 2017년12월20일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
코베스트로 도이칠란트 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60</p> <p>(72) 발명자
타슈너, 페라
독일 40764 랑겐펠트 슐리퍼스트라쎄 13
쿠르치담, 디르크
독일 50259 풀하임 로사커베크 42
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
양영준, 이상영</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **우수한 난연성 수준을 갖는 폴리카르보네이트 조성물**

(57) 요약

본 발명은 열가소성 성형 배합물의 제조를 위한 조성물로서, 하기 성분을 함유하거나 또는 그로 이루어진 조성물에 관한 것이다: A) 50-90 wt.%, 용매로서의 CH₂Cl₂ 중 25°C 및 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정된 적어도 1.285의 상대 용액 점도를 갖는 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트; B) 1-10 wt.%의 고무-개질된 그래프트 중합체; C) 2.5-10 wt.%의 질화붕소; D) 4-20 wt.%의 탈크; E) 2-20 wt.%의 인-함유 난연제 수단; F) 0-20 wt.%의 추가의 첨가제. 본 발명은 또한 상기 열가소성 성형 배합물을 제조하는 방법, 상기 성형 배합물 그 자체, 성형품을 제조하기 위한 상기 성형 배합물의 용도, 및 상기 성형품 그 자체에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/38 (2013.01)
C08K 5/521 (2013.01)
C08K 5/5313 (2013.01)
C08K 5/5399 (2013.01)
C08L 51/04 (2013.01)
C08L 69/005 (2013.01)
C08K 2003/385 (2013.01)
C08L 2666/24 (2013.01)

(72) 발명자

윙크, 토마스

독일 41515 그레벤브로이히 기르스베르크스트라쎄
24

크라너, 클라우스

독일 42651 졸링겐 자우에를란트스트라쎄 15

제미슈, 비르테

독일 50733 쾰른 암 노르트파르크 23

에켈, 토마스

독일 41540 도르마겐 파우엔스트라쎄 51

벤츠, 에카르트

독일 50937 쾰른 구스타프스트라쎄 30아

루돌프, 라이너

독일 40764 랑겐펠트 슈리퍼스트라쎄 36

호바이카, 스펜

독일 42699 졸링겐 빅스펠트 5

크로, 마티아스

독일 72348 로젠펠트 레렌베크 10

명세서

청구범위

청구항 1

열가소성 성형 배합물의 제조를 위한 조성물로서, 하기 구성성분을 포함하거나 또는 그로 이루어진 조성물:

- A) 50-90 중량%의, 용매로서의 CH_2Cl_2 중 25°C 및 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정된 적어도 1.285의 상대 용액 점도를 갖는 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트,
- B) 1-10 중량%의 고무-개질된 그라프트 중합체,
- C) 2.5-10 중량%의 질화붕소,
- D) 4-20 중량%의 탈크,
- E) 2-20 중량%의 인-함유 난연제,
- F) 0-20 중량%의 추가의 첨가제.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 A가 비스페놀 A를 기재로 하는 분지형 폴리카르보네이트인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 B로서,

B.1 5 중량% 내지 95 중량%의 적어도 1종의 비닐 단량체의

B.2 95 중량% 내지 5 중량%의, 디엔 고무, EP(D)M 고무, 아크릴레이트 고무, 폴리우레탄 고무, 실리콘 고무, 클로로프렌 고무 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무, 및 또한 실리콘/아크릴레이트 복합 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 그라프트 기재 상으로의

1종 이상의 그라프트 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 그라프트 기재 B.2가 상호 침투된 실리콘 고무 및 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무로 구성된 실리콘-아크릴레이트 복합 고무이며, 여기서 실리콘 고무의 비율은 B.2를 기준으로 하여 50-95 중량%인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C가 육방정 질화붕소인 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C가 레이저 회절에 의해 결정된, 0.1 내지 50 μm 의 중앙 입자 크기 D50을 갖는 것인 조성물.

청구항 7

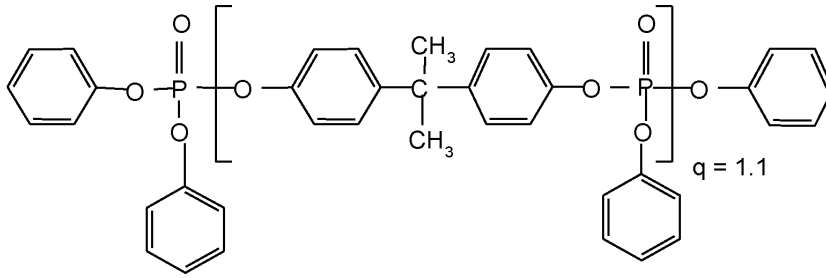
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 D가 침강 분석에 의해 결정된, 0.7 내지 2.5 μm 의 평균 입자 크기 d_{50} 을 갖는 것인 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 E가 올리고포스페이트, 포스파젠 및 포스핀산의 염을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 난연제인 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 성분 E가 하기 구조를 갖는 화합물인 조성물.



청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 F로서, 윤활제 및 이형제, 점적방지제, 핵형성제, 대전방지제, 전도성 첨가제, 안정화제, 유동 촉진제, 상용화제, 성분 B 이외의 다른 추가의 충격 개질제, 추가의 중합체성 블렌드 파트너, 성분 D 이외의 다른 충전제 및 강화제, 및 염료 및 안료를 포함하는 균으로부터 선택된 적어도 1종의 첨가제를 포함하는 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 F로서, 붕산아연 수화물 $Zn_2B_6O_{11} \cdot 3.5 H_2O$ 를 포함하는 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 하기를 함유하거나 또는 그로 이루어진 조성물:

- 55-80 중량%의 성분 A,
- 1-8 중량%의 성분 B,
- 2.5-8 중량%의 성분 C,
- 5-15 중량%의 성분 D,
- 3-15 중량%의 성분 E,
- 0.1-10 중량%의 성분 F.

청구항 13

사출 성형물 또는 열성형된 성형물의 제조를 위한 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 용도.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 수득가능한 성형물.

청구항 15

제14항에 있어서, ISO 527에 따라 측정된 적어도 4000 MPa의 인장 탄성률, ISO 5660-1에 따른 90 kW/m^2 이하의 열 방출, ISO 5659-2에 따른 300 이하의 $D_s(4)$ 및 600 이하의 VOF4의 연기 기체 밀도, 및 평지씨 오일에서의 ESC 시험에서 2.4% 에지 섬유 신율에서의 적어도 2시간의 파괴 전의 시간을 갖는 성형물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 열가소성 성형 배합물의 제조를 위한 폴리카르보네이트 조성물, 상기 열가소성 성형 배합물을 제조하는 방법, 상기 성형 배합물 그 자체, 성형물의 제조를 위한 상기 성형 배합물의 용도, 및 상기 성형물 그 자체에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 폴리카르보네이트 조성물은 오랫동안 공지되어 있었다. 추가적으로 수많은 특허 출원에서, 이들은 고무-개질된 그라프트 중합체를 사용함으로써 그의 인성 특성의 측면에서 개선될 수 있다고 언급하고 있다. 또한, 인-함유 난연제의 사용으로 매우 우수한 난연성을 달성할 수 있는 것으로 공지되어 있다.
- [0003] 조성물 중 구성성분 및 그의 비율의 변화는 성형 배합물의 열적, 레올로지적 및 기계적 특성이 넓은 범위 내에서 특정한 요구조건에 적합화되도록 한다.
- [0004] WO 2007/107252 A1에는 증가된 화재 방호 요건을 달성하는, 분지형 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 분지형 방향족 폴리에스테르카르보네이트, 실리콘 고무 및 실리콘-아크릴레이트 고무의 군으로부터 선택된 1종 이상의 그라프트 기체를 함유하는 그라프트 중합체, 탈크, 인-함유 난연제, 1종 이상의 무기 붕소 화합물 및 점적방지제를 포함하는 충격-개질된 폴리카르보네이트 조성물이 개시되어 있다.
- [0005] WO 99/57198에는 올리고포스페이트로 난연성이 되었으며 고분자량을 갖는 선형 또는 분지형 폴리카르보네이트가 사용되는 PC/ABS 성형 배합물이 개시되어 있다. 개시된 성형 배합물의 레올로지적 특성은 압출 공정에 의한 가공을 가능하게 한다.
- [0006] EP 2492303 A1에는 열가소성 물질 예컨대 폴리카르보네이트 또는 폴리카르보네이트/ABS 및 육방정 질화붕소를 포함하는 중합체 조성물이 개시되어 있다. 조성물은 난연제로 개질될 수 있으며, 가열 시 낮은 종방향 신장 및 높은 치수 안정성을 특색으로 한다.
- [0007] US 2014/0356551 A1에는 폴리카르보네이트 및 무기 충전제, 및 임의적으로 그라프트 중합체, 비닐 공중합체 및 추가의 첨가제를 포함하는 열가소성 조성물이 개시되어 있다. 조성물은 고급 표면 품질, 높은 치수 안정성 및 높은 열 변형 내성을 갖는 성형품을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0008] WO 01/81470에는 폴리에스테르, 질소-함유 난연제, 인-함유 난연제, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 아황산아연, 붕산아연 및 질화붕소로부터 선택된 아연 및/또는 붕소를 포함하는 성분을 포함하는 난연성 조성물이 개시되어 있다. 상기 성분은 글로우 와이어 시험 (GWT)에서 성능을 개선시킨다.
- [0009] 철도 차량에서의 사용을 위해서는, 기술 및 규제 관점에서, 내장재에 특히 까다로운 요건이 요구된다. 예를 들어, 사용되는 성형물은 공격적인 매질에 대해 우수한 안정성 및 높은 강성을 가져야 하며, 동시에, 예를 들어, EN45545에 기재된 바와 같은 특정한 난연성 시험을 견뎌야 한다.
- [0010] 이러한 요구조건 프로파일은 선행 기술로부터 공지된 성형 배합물에 의해서는 적절한 정도로 충족되지 않는다.
- [0011] 따라서, 성형 배합물로부터 만들어진 성형물이 높은 탄성률 및 우수한 화학적 안정성과 동시에, ISO 5660-1에 따른 낮은 열 방출 및 ISO 5659-2에 따른 낮은 연기 기체 밀도의 최적의 조합을 갖는, 높은 난연성의 충격-개질된 PC 블렌드로부터 만들어진 성형 배합물을 제공하는 것이 바람직하였다.

발명의 내용

- [0012] 놀랍게도, 목적하는 특성 프로파일이 열가소성 성형 배합물을 제조하기 위한 조성물로서, 하기 구성성분을 함유하거나 또는 그로 이루어진 조성물에 의해 나타나는 것으로 밝혀졌다:
- [0013] A) 50-90 중량%, 바람직하게는 55-80 중량%, 보다 바람직하게는 60-75 중량%의, 용매로서의 CH₂Cl₂ 중 25℃ 및 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정된 적어도 1.285의 상대 용액 점도를 갖는 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트,
- [0014] B) 1-10 중량%, 바람직하게는 1-8 중량%, 보다 바람직하게는 1-6 중량%의 고무-개질된 그라프트 중합체,
- [0015] C) 2.5-10 중량%, 바람직하게는 2.5-8 중량%, 보다 바람직하게는 3-6 중량%의 질화붕소,
- [0016] D) 4-20 중량%, 바람직하게는 5-15 중량%, 보다 바람직하게는 6-13 중량%의 탈크,
- [0017] E) 2-20 중량%, 바람직하게는 3-15 중량%, 보다 바람직하게는 5-13 중량%의 인-함유 난연제,
- [0018] F) 0-20 중량%, 바람직하게는 0.1-10 중량%, 보다 바람직하게는 0.3-6 중량%의 추가의 첨가제.
- [0019] 바람직한 실시양태에서, 조성물은 적어도 90 중량%의 정도까지, 보다 바람직하게는 적어도 95 중량%의 정도까지

성분 A-F로 이루어진다. 가장 바람직하게는, 조성물은 성분 A-F로만 이루어진다.

[0020] 바람직하게는, 적어도 4000 MPa의 ISO 527에 따른 탄성률이 달성되어야 한다. 마찬가지로 바람직하게는, 화학적 안정성의 척도로서, 시험 매질로서 평지씨 오일을 사용한 ESC (환경 응력 균열) 시험에서 2.4% 에지 섬유 신율에서의 파괴까지의 시간이 적어도 2시간이어야 한다. 바람직하게는, 열 방출 시험에서, 90 kW/m²의 MARHE (최대 평균 열 방사율) 값을 초과하지 않아야 한다.

[0021] 바람직하게는, 연기 기체 발생 시험에서, 300의 Ds(4) 값 및 600 min의 VOF 4 값을 초과하지 않아야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 성분 A

[0023] 본 발명과 관련하여 폴리카르보네이트는 호모폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트이며; 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로 선형 또는 분지형일 수 있다. 본 발명에 따르면, 폴리카르보네이트의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0024] 열가소성 방향족 폴리에스테르카르보네이트를 포함한 열가소성 폴리카르보네이트는 1.285 내지 1.40, 바람직하게는 1.29 내지 1.36의, CH₂Cl₂ 중 25℃ 및 100 ml의 CH₂Cl₂당 0.5 g의 농도에서의 상대 용액 점도를 갖는다.

[0025] 본 발명에 따라 사용되는 폴리카르보네이트에서 카르보네이트 기의 80 mol% 이하, 바람직하게는 20 mol% 내지 50 mol%의 부분은 방향족 디카르복실산 에스테르 기에 의해 대체되어 있을 수 있다. 분자쇄로 혼입된 탄산의 산 라디칼 및 방향족 디카르복실산의 산 라디칼 둘 다를 함유하는, 이러한 폴리카르보네이트는 방향족 폴리에스테르카르보네이트라 지칭된다. 본 발명과 관련하여, 이들은 열가소성 방향족 폴리카르보네이트라는 포괄적 용어에 포함된다.

[0026] 폴리카르보네이트는 디페놀, 탄산 유도체, 임의적으로쇄 중결제 및 임의적으로 분지화제로부터 공지된 방식으로 제조되고, 폴리에스테르카르보네이트는 방향족 폴리카르보네이트의 카르보네이트 구조 단위가 방향족 디카르복실산 에스테르 구조 단위에 의해 대체되어야 하는 정도에 따라 탄산 유도체의 부분이 방향족 디카르복실산 또는 디카르복실산의 유도체로 대체됨으로써 제조된다.

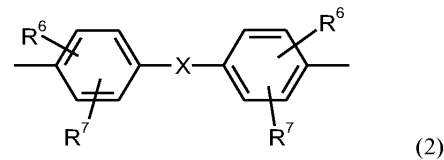
[0027] 폴리카르보네이트를 제조하는데 적합한 디히드록시아릴 화합물은 화학식 (1)의 것들을 포함한다:



[0029] 여기서

[0030] Z는 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 라디칼이며, 이는 1개 이상의 방향족 고리를 함유할 수 있고, 치환될 수 있으며, 가교 요소로서 지방족 또는 시클로지방족 라디칼 또는 알킬아릴 또는 헤테로원자를 함유할 수 있다.

[0031] 바람직하게는, 화학식 (1)에서의 Z는 화학식 (2)의 라디칼이다:



[0032] 여기서

[0033] 여기서

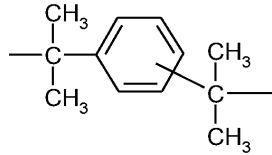
[0034] R⁶ 및 R⁷은 독립적으로 H, C₁- 내지 C₁₈-알킬-, C₁- 내지 C₁₈-알콕시, 할로젠 예컨대 Cl 또는 Br, 또는 각각의 경우에 임의적으로 치환된 아릴 또는 아르알킬, 바람직하게는 H 또는 C₁- 내지 C₁₂-알킬, 보다 바람직하게는 H 또는 C₁- 내지 C₈-알킬, 가장 바람직하게는 H 또는 메틸이고,

[0035] X는 단일 결합, -SO₂-, -CO-, -O-, -S-, C₁- 내지 C₆-알킬렌, C₂- 내지 C₅-알킬리텐 또는 C₅- 내지 C₆-시클로알킬리텐이며, 이는 C₁- 내지 C₆-알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸에 의해 치환될 수 있고, 또한 추가의 헤테로원

자를 함유하는 방향족 고리에 임의적으로 융합될 수 있는 C₆- 내지 C₁₂-아릴렌이다.

[0036] 바람직하게는, X는 단일 결합, C₁- 내지 C₅-알킬렌, C₂- 내지 C₅-알킬리덴, C₅- 내지 C₆-시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-이거나,

[0037] 또는 화학식 (2a)의 라디칼이다:



(2a)

[0038]

[0039] 디히드록시아릴 화합물 (디페놀)의 예는: 디히드록시벤젠, 디히드록시디페닐, 비스(히드록시페닐)알칸, 비스(히드록시페닐)시클로알칸, 비스(히드록시페닐)아릴, 비스(히드록시페닐) 에테르, 비스(히드록시페닐) 케톤, 비스(히드록시페닐) 술피드, 비스(히드록시페닐) 술폰, 비스(히드록시페닐) 술폭시드, 1,1'-비스(히드록시페닐)디이소프로필벤젠 및 그의 고리-알킬화 및 고리-할로젠화 화합물이다.

[0040] 본 발명에 따라 사용될 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 디페놀의 예는 히드로퀴논, 테조르시놀, 디히드록시디페닐, 비스(히드록시페닐)알칸, 비스(히드록시페닐)시클로알칸, 비스(히드록시페닐) 술피드, 비스(히드록시페닐) 에테르, 비스(히드록시페닐) 케톤, 비스(히드록시페닐) 술폰, 비스(히드록시페닐) 술폭시드, α, α'-비스(히드록시페닐)디이소프로필벤젠 및 그의 알킬화, 고리-알킬화 및 고리-할로젠화 화합물이다.

[0041] 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 (비스페놀 M), 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐) 술폰, 2,4-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,3-비스[2-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산 (비스페놀 TMC)이다.

[0042] 특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 1,1-비스(4-히드록시페닐)페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산 (비스페놀 TMC)이다.

[0043] 이들 및 추가의 적합한 디페놀은, 예를 들어, US 2 999 835 A, 3 148 172 A, 2 991 273 A, 3 271 367 A, 4 982 014 A 및 2 999 846 A, 독일 공개 명세서 1 570 703 A, 2 063 050 A, 2 036 052 A, 2 211 956 A 및 3 832 396 A, 프랑스 특허 1 561 518 A1, 연구논문 "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, p. 28 ff.; p.102 ff." 및 "D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, p. 72ff."에 기재되어 있다.

[0044] 호모폴리카르보네이트의 경우에는 단지 1종의 디페놀이 사용되고; 코폴리카르보네이트의 경우에는 2종 이상의 디페놀이 사용된다. 사용되는 디페놀은, 합성에 첨가되는 모든 다른 화학물질 및 보조제와 마찬가지로, 그 자체의 합성, 취급 및 저장으로부터 유래하는 불순물로 오염될 수 있다. 그러나, 가능한 최고 순도의 원료를 사용하여 작업하는 것이 바람직하다.

[0045] 분자량을 제어하기 위해 요구되는 일관능성 쇠 중결제, 예컨대 페놀류 또는 알킬페놀류, 특히 페놀, p-tert-부틸페놀, 이소옥틸페놀, 쿠밀페놀, 그의 클로로탄산 에스테르 또는 모노카르복실산의 산 클로라이드 또는 이들 쇠 중결제의 혼합물은 비스페놀시드(들)와 함께 반응에 공급되거나 또는 달리 임의의 목적하는 시점에서, 단, 포스겐 또는 클로로탄산 말단 기가 반응 혼합물에 여전히 존재하거나, 또는 쇠 중결제로서의 산 클로라이드 및 클로로탄산 에스테르의 경우에는, 형성되고 있는 중합체의 충분한 페놀계 말단 기가 이용가능할 때 합성에 첨가된다. 그러나, 쇠 중결제(들)는 포스겐화 후 포스겐이 더 이상 존재하지 않지만 촉매가 아직 첨가되지 않은 위치에서 또는 시점에서 첨가될 때, 또는 이들이 촉매 전에 또는 촉매와 함께 또는 병렬식으로 첨가될 때 바람직하다.

[0046] 사용될 임의의 분지화제 또는 분지화제 혼합물도 동일한 방식으로 합성에 첨가되지만, 전형적으로는 쇠 중결제 전에 첨가된다. 전형적으로, 트리스페놀, 쿼터페놀 또는 트리- 또는 테트라카르복실산의 산 클로라이드, 또는

그밖에 폴리페놀 또는 산 클로라이드의 혼합물이 사용된다.

- [0047] 분지화제로서 사용가능한, 3개 또는 3개 초과와 페놀계 히드록실 기를 갖는 일부 화합물은, 예를 들어, 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵트-2-엔, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵탄, 1,3,5-트리스(4-히드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄, 트리스(4-히드록시페닐)페닐메탄, 2,2-비스[4,4-비스(4-히드록시페닐)시클로헥실]프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)이소프로필)페놀, 테트라(4-히드록시페닐)메탄이다.
- [0048] 일부 다른 삼관능성 화합물은 2,4-디히드록시벤조산, 트리메산, 시아누르산 클로라이드 및 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌이다.
- [0049] 바람직한 분지화제는 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌 및 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄이다.
- [0050] 사용될 임의의 분지화제의 양은, 다시 각각의 경우에 사용된 디페놀의 mol을 기준으로 하여 0.05 mol% 내지 2 mol%이다.
- [0051] 분지화제는 초기 충전된 수성 알칼리성 상에 디페놀 및 쇠 중결체와 함께 포함될 수 있거나 또는 포스겐화 전에 유기 용매 중에 용해되어 첨가될 수 있다.
- [0052] 폴리카르보네이트의 제조를 위한 모든 이들 조치는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 익숙하다.
- [0053] 폴리에스테르카르보네이트의 제조에 적합한 방향족 디카르복실산은, 예를 들어, 오르토프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, tert-부틸이소프탈산, 3,3'-디페닐디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 4,4-벤조페논디카르복실산, 3,4'-벤조페논디카르복실산, 4,4'-디페닐 에테르 디카르복실산, 4,4'-디페닐 술폰 디카르복실산, 2,2-비스(4-카르복시페닐)프로판, 트리메틸-3-페닐인단-4,5'-디카르복실산이다.
- [0054] 방향족 디카르복실산 중에서, 테레프탈산 및/또는 이소프탈산을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0055] 디카르복실산의 유도체는 디아실 디할라이드 및 디알킬 디카르복실레이트, 특히 디카르보닐 디클로라이드 및 디메틸 디카르복실레이트이다.
- [0056] 카르보네이트 기는 본질적으로 화학량론적으로 및 또한 정량적으로 방향족 디카르복실산 에스테르 기에 의해 대체되며, 따라서 공반응물의 몰비는 또한 최종 폴리에스테르카르보네이트에서 반영된다. 방향족 디카르복실산 에스테르 기는 랜덤으로 또는 블록으로 혼입될 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따라 사용될, 폴리에스테르카르보네이트를 포함한 폴리카르보네이트의 바람직한 제조 모드는 공지된 계면 공정 및 공지된 용융 에스테르교환 공정이다 (예를 들어 WO 2004/063249 A1, WO 2001/05866 A1, WO 2000/105867, US 5,340,905 A, US 5,097,002 A, US-A 5,717,057 A 참조).
- [0058] 전자의 경우에 사용되는 산 유도체는 바람직하게는 포스겐 및 임의적으로 디카르보닐 디클로라이드이고; 후자의 경우에는 바람직하게는 디페닐 카르보네이트 및 임의적으로 디카르복실산 디에스테르이다. 폴리카르보네이트의 제조 또는 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위한 촉매, 용매, 후처리, 반응 조건 등은 이들 경우 둘 다에 대해 충분히 잘 기재되어 있으며 공지되어 있다.
- [0059] 성분 B
- [0060] 성분 B는 고무-개질된 그래프트 중합체를 포함한다.
- [0061] 성분 B로서 사용되는 고무-개질된 그래프트 중합체는
- [0062] B.1 성분 B를 기준으로 하여 5 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 8 중량% 내지 92 중량%, 특히 10 중량% 내지 60 중량%의 적어도 1종의 비닐 단량체를
- [0063] B.2 성분 B를 기준으로 하여 95 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 92 중량% 내지 8 중량%, 특히 90 중량% 내지 40 중량%의 1종 이상의 고무-유사 그래프트 기재, 바람직하게는 < 10°C, 보다 바람직하게는 < 0°C, 특히 바람직하게는 < -20°C의 유리 전이 온도를 갖는 그래프트 기재 상에
- [0064] 포함한다.
- [0065] 유리 전이 온도는 표준 DIN EN 61006에 따라 10 K/min의 가열 속도로 동적 시차 열량측정 (DSC)에 의해 측정되

며, T_g 는 중간점 온도로서 정의된다 (탄젠트 방법).

- [0066] 그래프트 기재 B.2는 일반적으로 0.05 내지 10 μm , 바람직하게는 0.1 내지 5 μm , 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 μm 의 중앙 입자 크기 (d_{50})를 갖는다.
- [0067] 중앙 입자 크기 d_{50} 은 입자의 50 중량%가 그 크기를 초과하고, 입자의 50 중량%가 그 크기 미만인 직경이다. 이는 초원심분리 측정에 의해 결정될 수 있다 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).
- [0068] 단량체 B.1은 바람직하게는 하기의 혼합물이다:
- [0069] B.1.1 B.1을 기준으로 하여 50 내지 99, 바람직하게는 60 내지 80, 특히 70 내지 80 중량부의, 비닐방향족 및/또는 고리-치환된 비닐방향족 (예컨대 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및/또는 (C_1 - C_8)-알킬 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 및
- [0070] B.1.2 B.1을 기준으로 하여 1 내지 50, 바람직하게는 20 내지 40, 특히 20 내지 30 중량부의, 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및/또는 (C_1 - C_8)-알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드), 예를 들어 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드.
- [0071] 바람직한 단량체 B.1.1은 단량체 스티렌, α -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 적어도 1종으로부터 선택되고; 바람직한 단량체 B.1.2는 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 중 적어도 1종으로부터 선택된다. 특히 바람직한 단량체는 B.1.1 스티렌 및 B.1.2 아크릴로니트릴 또는 B.1.1 = B.1.2 메틸 메타크릴레이트이다.
- [0072] 그래프트 중합체 B를 위한 적합한 그래프트 기재 B.2는, 예를 들어, 디엔 고무, EP(D)M 고무, 즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의적으로 디엔을 기재로 하는 것들, 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무 및 또한 실리콘-아크릴레이트 복합 고무이다.
- [0073] 바람직한 그래프트 기재 B.2는 디엔 고무, 예를 들어 부타디엔 및 이소프렌을 기재로 하는 것, 또는 추가의 공중합성 단량체 (예를 들어 B.1.1 및 B.1.2에 따른 것)와의 디엔 고무의 혼합물 또는 디엔 고무의 공중합체 또는 그의 혼합물, 및 또한 아크릴레이트 고무 및 실리콘-아크릴레이트 복합 고무이다.
- [0074] 바람직한 중합체 B는, 예를 들어, ABS 중합체 또는 MBS 중합체, 예를 들어, DE-A 2 035 390 (= US-A 3 644 574) 또는 DE-A 2 248 242 (= GB-A 1 409 275), 또는 문헌 [Ullmann's, Enzyklopaedie der Technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], vol. 19 (1980), p. 280 ff.]에 기재된 바와 같은 것이다.
- [0075] 그래프트 공중합체 B는 라디칼 중합에 의해, 예를 들어 유화, 현탁, 용액 또는 괴상 중합에 의해, 바람직하게는 유화 또는 괴상 중합에 의해, 특히 유화 중합에 의해 제조된다.
- [0076] 그래프트 기재 B.2의 겔 함량은, 각각의 경우에 B.2를 기준으로 하여 톨루엔 중 불용물 분획으로서 측정 시, 적어도 30 중량%, 바람직하게는 적어도 40 중량%, 특히 적어도 60 중량%이다.
- [0077] 그래프트 기재 B.2의 겔 함량은 적합한 용매 중 25°C에서 이들 용매에 불용성인 분획으로서 결정된다 (M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II [Polymer Analysis I and II], Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).
- [0078] 특히 적합한 그래프트 고무는 또한, 미국 특허 4 937 285에 따라 유기 히드로퍼옥시드 및 아스코르브산으로 구성된 개시제 시스템을 사용하는 산화환원 개시에 의해 제조된 ABS 중합체이다.
- [0079] 널리 공지된 바와 같이, 그래프트 단량체가 그래프팅 반응에서 그래프트 기재 상으로 반드시 모두 그래프팅되는 않으므로, 본 발명에 따르면, 그래프트 중합체 B는 또한 그래프트 기재의 존재 하에 그래프트 단량체의 (공)중합을 통해 수득되며, 또한 후처리 동안 수득되는 생성물을 의미하는 것으로 이해된다. 따라서, 이들 생성물은 그래프트 단량체의 유리 (공)중합체, 즉, 고무에 화학적으로 결합되지 않은 (공)중합체를 또한 포함할 수 있다.
- [0080] 적합한 아크릴레이트 고무 B.2는 바람직하게는 알킬 아크릴레이트의 중합체이며, 이는 임의적으로 B.2를 기준으로

로 하여 40 중량% 이하의 다른 중합성 에틸렌계 불포화 단량체를 갖는다. 바람직한 중합성 아크릴산 에스테르는 C₁- 내지 C₈-알킬 에스테르, 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로-C₁-C₈-알킬 에스테르, 예컨대 클로로에틸 아크릴레이트, 및 또한 이들 단량체의 혼합물을 포함한다.

- [0081] 가교 목적을 위해 1개 초과 중합성 이중 결합을 갖는 단량체가 공중합될 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산 및 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 불포화 1가 알콜의, 또는 2 내지 4개의 OH 기 및 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 폴리올의 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 다중불포화 헤테로시클릭 화합물, 예컨대 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이트; 다관능성 비닐 화합물, 예컨대 디- 및 트리비닐벤젠; 뿐만 아니라 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트이다. 바람직한 가교 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 적어도 3개의 에틸렌계 불포화기를 갖는 헤테로시클릭 화합물이다. 특히 바람직한 가교 단량체는 시클릭 단량체 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아크릴로일헥사히드로-s-트리아진, 트리알릴벤젠이다. 가교 단량체의 양은 그래프트 기재 B.2를 기준으로 하여, 바람직하게는 0.02 중량% 내지 5 중량%, 특히 0.05 중량% 내지 2 중량%이다. 적어도 3개의 에틸렌계 불포화기를 갖는 시클릭 가교 단량체의 경우에, 그 양을 그래프트 기재 B.2의 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.
- [0082] 아크릴레이트 이외에, 그래프트 기재 B.2의 제조에 임의적으로 사용될 수 있는 바람직한 "다른" 중합성 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐 C₁-C₆-알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트, 부타디엔이다. 그래프트 기재 B.2로서 사용하기에 바람직한 아크릴레이트 고무는 적어도 60 중량%의 겔 함량을 갖는 유화 중합체이다.
- [0083] 추가의 적합한 그래프트 기재 B.2는 DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 및 DE-A 3 631 539에 기재된 바와 같은, 활성 그래프팅 자리를 갖는 실리콘 고무이다.
- [0084] 사용되는 그래프트 기재 B.2는 또한 바람직하게는 실리콘-아크릴레이트 복합 고무일 수 있다. 이들 실리콘-아크릴레이트 복합 고무는 바람직하게는, 10-95 중량%, 바람직하게는 50-95 중량%의 실리콘 고무 성분 B.2.1 및 90 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 50 중량% 내지 5 중량%의 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무 성분 B.2.2를 함유하는, 그래프트-활성 자리를 갖는 복합 고무이며, 여기서 이들 두 고무 성분은 복합 고무에서 서로를 침투하므로, 이들은 본질적으로 분리될 수가 없다.
- [0085] 실리콘-아크릴레이트 복합 고무는 공지되어 있으며, 예를 들어, US 5,807,914, EP 430134 및 US 4888388에 기재되어 있다.
- [0086] 실리콘-아크릴레이트 복합 고무 B.2의 적합한 실리콘 고무 성분 B.2.1은 그래프트-활성 자리를 갖는 실리콘 고무이며, 그의 제조 방법은, 예를 들어, US 2891920, US 3294725, DE-A 3 631 540, EP 249964, EP 430134 및 US 4888388에 기재되어 있다.
- [0087] B.2.1에 따른 실리콘 고무는 바람직하게는 유화 중합에 의해 제조되며, 여기서 실록산 단량체 단위, 가교제 또는 분지화제 (IV) 및 임의적으로 그래프팅제 (V)가 사용된다.
- [0088] 사용되는 실록산 단량체 단위는, 예를 들어 및 바람직하게는, 디메틸실록산 또는 적어도 3개의 고리원, 바람직하게는 3 내지 6개의 고리원을 갖는 시클릭 유기실록산, 예를 들어 및 바람직하게는 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐시클로트리실록산, 테트라메틸테트라페닐시클로테트라실록산, 옥타페닐시클로테트라실록산이다.
- [0089] 유기실록산 단량체는 단독으로 또는 2종 이상의 단량체를 갖는 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.
- [0090] 사용되는 가교제 또는 분지화제 (IV)는 바람직하게는, 3 또는 4개, 보다 바람직하게는 4개의 관능기를 갖는 실란-기체 가교제이다. 바람직한 예는: 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시페닐실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란 및 테트라부톡시실란을 포함한다. 가교제는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 특히 바람직한 것은 테트라에톡시실란이다.
- [0091] 그래프팅제 (V)의 예는: β-메타크릴로일옥시에틸디메톡시메틸실란, γ-메타크릴로일옥시프로필메톡시디메틸실란, γ-메타크릴로일옥시프로필디메톡시메틸실란, γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴로일옥시프로필에톡시디에틸실란, γ-메타크릴로일옥시프로필디에톡시메틸실란, δ-메타크릴로일옥시부틸디에톡시메

틸실란 및 그의 혼합물을 포함한다.

- [0092] 바람직하게는, 실리콘 고무의 총 중량을 기준으로 하여 0 중량% 내지 20 중량%의 그래프팅제가 사용된다.
- [0093] 실리콘 고무는 유화 중합에 의해, 예로서 US 2891920 및 US 3294725에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.
- [0094] 실리콘-아크릴레이트-복합 고무의 적합한 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무 성분 B.2.2는 알킬 메타크릴레이트 및/또는 알킬 아크릴레이트, 가교제 (VI) 및 그래프팅제 (VII)로부터 제조될 수 있다. 이와 관련하여, 알킬 메타크릴레이트 및/또는 알킬 아크릴레이트의 바람직한 예는 C₁- 내지 C₈-알킬 에스테르, 예를 들어 메틸, 에틸, n-부틸, t-부틸, n-프로필, n-헥실, n-옥틸, n-라우릴 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로-C₁-C₈-알킬 에스테르, 예컨대 클로로에틸 아크릴레이트, 및 이들 단량체의 혼합물이다. 특히 바람직한 것은 n-부틸 아크릴레이트이다.
- [0095] 실리콘-아크릴레이트 고무의 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무 성분을 위해 사용되는 가교제 (VI)는 1개 초과와 중합성 이중 결합을 갖는 단량체일 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산 및 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 불포화 1가 알콜의, 또는 2 내지 4개의 OH 기 및 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 폴리올의 에스테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 1,4-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트이다. 가교제는 단독으로 또는 적어도 2종의 가교제의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0096] 그래프팅제 (VII)의 바람직한 예는 알릴 메타크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트 및 그의 혼합물이다. 알릴 메타크릴레이트는 또한 가교제 (VI)로서 사용하는 것도 가능하다. 그래프팅제는 단독으로 또는 적어도 2종의 그래프팅제의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0097] 가교제 (VI) 및 그래프팅제 (VII)의 양은 실리콘-아크릴레이트 고무의 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무 성분의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 중량% 내지 20 중량%이다.
- [0098] 실리콘-아크릴레이트 복합 고무는 먼저 B.2.1에 따른 실리콘 고무를 수성 라텍스로서 생성함으로써 제조된다. 후속적으로 이 라텍스에 사용되어야 할 알킬 메타크릴레이트 및/또는 알킬 아크릴레이트, 가교제 (VI) 및 그래프팅제 (VII)가 보충되고, 중합이 수행된다.
- [0099] 언급된 실리콘-아크릴레이트 복합 그래프트 고무는 단량체 B.1을 고무 기재 B.2 상으로 그래프팅함으로써 제조된다.
- [0100] 이는, 예를 들어, EP 249964, EP 430134 및 US 4888388에 기재된 중합 방법을 이용하여 수행될 수 있다.
- [0101] 성분 B로서 언급된 실리콘-아크릴레이트 복합 그래프트 고무는 상업적으로 입수가 가능하다. 그의 예는: 미츠비시 레이온 캄파니 리미티드(Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)로부터의 메타블렌(Metablen)® SX 005, 메타블렌® S-2001 및 메타블렌® SRK 200을 포함한다.
- [0102] 바람직한 실시양태에서, 실리콘-아크릴레이트 복합 고무 B.2 중 실리콘 고무 B.2.1의 비율은 각각의 경우에 B.2를 기준으로 하여 적어도 50 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 70 중량%이다.
- [0103] 성분 C
- [0104] 본 발명에 따르면, 질화붕소가 성분 C로서 사용된다.
- [0105] 본 발명에 따른 조성물에 사용되는 질화붕소는 입방정 질화붕소, 육방정 질화붕소, 무정형 질화붕소, 부분 결정질 질화붕소, 난층구조 질화붕소, 우르츠형 질화붕소, 능면정 질화붕소 및/또는 추가의 동소체 형태일 수 있으며, 육방정 형태가 바람직하다.
- [0106] 질화붕소의 제조법은, 예를 들어, 문헌 US 6,652,822 B2, US 2001/0021740 A1, US 5,898,009 A, US 6,048,511 A, US 2005/0041373 A1, US 2004/0208812 A1, US 6,951,583 B2 및 WO 2008/042446 A2에 기재되어 있다.
- [0107] 질화붕소는 소판, 분말, 나노분말, 섬유 및 응집체, 또는 상기 언급된 형태의 혼합물의 형태로 사용된다.
- [0108] 이산되어 있는 소판 및 응집체 형태의 질화붕소의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0109] 레이저 회절에 의해 결정된, 1 μm 내지 100 μm, 바람직하게는 3 μm 내지 60 μm, 보다 바람직하게는 5 μm 내지 30 μm의 응집 입자 크기 (D50)를 갖는 질화붕소를 사용하는 것도 마찬가지로 바람직하다.

- [0110] 레이저 회절에서, 입자 크기 분포는 분산된 입자 샘플을 통해 관통하는 레이저 빔의 산란광 강도의 각도 의존도를 측정함으로써 결정된다. 이 방법에서, 광 산란에 관한 미(Mie) 이론을 사용하여 입자 크기 분포가 계산된다. 사용되는 측정 기기는, 예를 들어, 마이크로텍 S3500일 수 있다. D50 값은 조사된 물질에서 발생하는 모든 입자의 50 부피%가 언급된 값보다 작다는 것을 의미한다.
- [0111] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 상기 기재된 바와 같은 레이저 회절에 의해 결정된, 0.1 μm 내지 50 μm , 바람직하게는 1 μm 내지 30 μm , 보다 바람직하게는 3 μm 내지 25 μm 의 D50을 갖는 질화붕소가 이용되며, 육방정 질화붕소가 바람직하다.
- [0112] 상이한 입자 크기 분포를 갖는 질화붕소가 본 발명에 따른 조성물에 사용될 수 있다.
- [0113] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 상이한 입자 크기 분포를 갖는 2종의 질화붕소가 이용되며, 이는 이중모드 분포의 조성을 발생시킨다.
- [0114] 사용되는 질화붕소의 탄소 함량은 ≤ 1 중량%, 바람직하게는 ≤ 0.5 중량%, 보다 바람직하게는 ≤ 0.2 중량%이다.
- [0115] 질화붕소의 순도, 즉, 각각의 경우에 이용된 첨가제 중 순수 질화붕소의 비율은 적어도 90 중량%, 바람직하게는 적어도 95 중량%, 추가로 바람직하게는 적어도 97 중량%이다.
- [0116] 본 발명에 따라 사용되는 질화붕소는 DIN-ISO 9277 (버전 DIN-ISO 9277:2014-01)에 따른 BET (S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller) 결정 방법에 의해 결정된, 0.1 m^2/g 내지 25 m^2/g , 바람직하게는 1.0 m^2/g 내지 10 m^2/g , 보다 바람직하게는 2 m^2/g 내지 9 m^2/g 의 표면적을 갖는다.
- [0117] 질화붕소의 벌크 밀도는 바람직하게는 $\leq 1 \text{ g}/\text{cm}^3$, 보다 바람직하게는 $\leq 0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$, 가장 바람직하게는 $\leq 0.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이다.
- [0118] 상업적으로 사용가능한 질화붕소의 예는 3M™ 테크니컬 세라믹스(3M™ Technical Ceramics)로부터의 보론 니트라이드 쿨링 필러 플레이트리트(Boron Nitride Cooling Filler Platelets) 009, 보론 니트라이드 쿨링 필러 플레이트리트 012 및 보론 니트라이드 쿨링 필러 플레이트리트 015/400 HR 또는 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼스(Momentive Performance Materials)로부터의 쿨플로우(CoolFlow)™ 보론 니트라이드 파우더 CF500 및 쿨플로우™ 보론 니트라이드 파우더 CF600 분말이다. 추가로, 질화붕소는 표면-개질되어 있을 수 있으며, 이는 충전제의 본 발명에 따른 조성물과의 상용성을 증가시킨다. 적합한 개질제는 유기, 예를 들어 유기규소 화합물을 포함한다.
- [0119] 성분 D
- [0120] 열가소성 성형 배합물은 성분 D로서 탈크를 기재로 하는 광물 충전제를 포함한다.
- [0121] 관련 기술분야의 통상의 기술자가 탈크 또는 탈컴과 연관시키는 임의의 미립자 충전제가 본 발명과 관련하여 탈크-기재 광물 충전제로서 적합하다. 상업적으로 입수가 가능하며, 그의 제품 설명이 특징화 특색으로서 탈크 또는 탈컴이라는 용어를 함유하는 것인 모든 미립자 충전제가 또한 적합하다.
- [0122] 탈크를 기재로 하는 다양한 광물 충전제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0123] 본 발명에 따른 광물 충전제는 전체 충전제 조성물을 기준으로 하여 80 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 보다 바람직하게는 98 중량% 초과, DIN 55920 (2006년 버전)에 따른 탈크 함량을 갖는다.
- [0124] 탈크는 자연 발생된 탈크 또는 합성 제조된 탈크를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0125] 순수한 탈크는 층 구조를 갖는 실리케이트이다.
- [0126] 성분 D로서 사용되는 탈크 등급은 28 중량% 내지 35 중량%, 바람직하게는 30 중량% 내지 33 중량%, 특히 바람직하게는 30.5 중량% 내지 32 중량%의 MgO 함량 및 55 중량% 내지 65 중량%, 바람직하게는 58 중량% 내지 64 중량%, 특히 바람직하게는 60 중량% 내지 62.5 중량%의 SiO₂ 함량을 특징으로 하는, 특별히 높은 순도를 특색으로 한다. 특히 바람직한 탈크 등급은 추가로 5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 1 중량% 미만, 특히 0.7 중량% 미만의 Al₂O₃ 함량을 특색으로 한다.

[0127] 또한, 본 발명의 탈크를 0.2 내지 10 μm, 바람직하게는 0.5 내지 5 μm, 보다 바람직하게는 0.7 내지 2.5 μm, 특히 바람직하게는 1.0 내지 2.0 μm의 d₅₀ 중앙 입자 크기를 갖는 미분 등급의 형태로 사용하는 것이 특히 유리하며, 그 정도로 바람직하다.

[0128] 중앙 입자 크기 d₅₀은 입자의 50 중량%가 그 크기를 초과하고, 입자의 50 중량%가 그 크기 미만인 직경이다. 그 의 d₅₀ 중앙 입자 크기가 상이한 탈크 등급의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0129] 본 발명에 따라 사용될 탈크 등급은 바람직하게는 50 μm 미만, 바람직하게는 10 μm 미만, 특히 바람직하게는 6 μm 미만, 특히 바람직하게는 2.5 μm 미만의 상위 입자 크기 또는 상위 결정립 크기 d₉₇을 갖는다. 탈크의 d₉₇ 및 d₅₀ 값은 ISO 13317-1 및 ISO 13317-3 (2000년 버전)에 따라 세디그래프 5100 (독일 41238 뮌헨글라트바흐 에르프트스트라쎄 43 소재의 마이크로메리틱스 게엠베하(Micromeritics GmbH))을 사용하여 침강 분석에 의해 결정된다.

[0130] 탈크는 중합체와의 보다 우수한 상용성을 보장하기 위해 표면-처리, 예를 들어 실란화되어 있을 수 있다. 탈크는 예로서 관능화된 실란을 기재로 하는 커플링제 시스템을 갖추고 있을 수 있다.

[0131] 성형 배합물의 가공 및 제조와 관련하여, 압착된 탈크를 사용하는 것이 또한 유리하다.

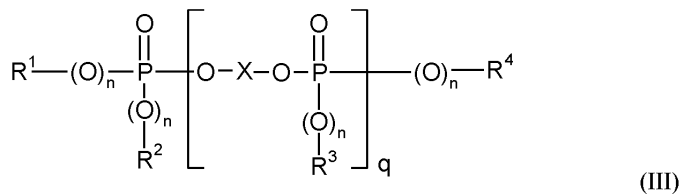
[0132] 성형 배합물을 제공하거나 또는 성형물을 제공하는 가공의 결과로서, 사용된 탈크의 d₉₇ 및/또는 d₅₀ 값은 출발 물질에서보다 성형 배합물 및/또는 성형물에서 더 작을 수 있다.

[0133] 성분 E

[0134] 인-함유 난연제가 성분 E로서 사용된다.

[0135] 본 발명과 관련하여 인-함유 난연제는 바람직하게는 단량체성 및 올리고머성 인산 및 포스포산 에스테르, 포스포젠 및 포스포산의 염의 군으로부터 선택되며, 이들 중에서 하나의 군 또는 다양한 군으로부터 선택된 복수의 화합물의 혼합물을 난연제로서 사용하는 것이 또한 가능하다. 여기서 구체적으로 언급되지 않은 다른 인 화합물을 단독으로 또는 다른 인 화합물과의 임의의 목적하는 조합으로 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0136] 바람직한 단량체성 및 올리고머성 인산 및 포스포산 에스테르는 화학식 (III)의 인 화합물이다:



[0137]

[0138] 여기서

[0139] R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 임의적으로 할로겐화된 C1 내지 C8-알킬, 각각의 경우에 임의적으로 알킬-치환된, 바람직하게는 C1 내지 C4-알킬-치환된, 및/또는 할로겐-치환된, 바람직하게는 염소- 또는 브로민-치환된, C5- 내지 C6-시클로알킬, C6- 내지 C20-아릴 또는 C7- 내지 C12-아르알킬이고,

[0140] n은 독립적으로 0 또는 1이고,

[0141] q는 0 내지 30이고,

[0142] X는 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭 방향족 라디칼, 또는 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 라디칼이며, 이는 OH-치환될 수 있고, 8개 이하의 에테르 결합을 함유할 수 있다.

[0143] 바람직하게는, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 C1- 내지 C4-알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐-C1-C4-알킬이다. 방향족 R1, R2, R3 및 R4 기는 궁극적으로 할로겐 및/또는 알킬 기, 바람직하게는 염소, 브로민 및/또는 C1- 내지 C4-알킬에 의해 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴 모이어티는 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 및 부틸페닐, 및 또한 그의 상응하는 브로민화 및 염소화 유도체이다.

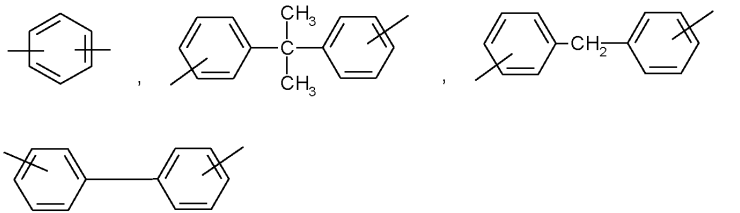
[0144] 화학식 (III)에서의 X는 바람직하게는 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 모노- 또는 폴리시클릭 방향족 라디칼이

다. 후자는 바람직하게는 디페놀로부터 유래한다.

[0145] 화학식 (III)에서의 n은 독립적으로 0 또는 1일 수 있고; n은 바람직하게는 1이다.

[0146] q는 0 내지 30의 값을 갖는다. 화학식 (III)의 상이한 성분의 혼합물이 사용될 때, 혼합물은 바람직하게는 0.3 내지 10, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 1.05 내지 1.4의 수-평균 q 값을 가질 수 있다.

[0147] X는 보다 바람직하게는

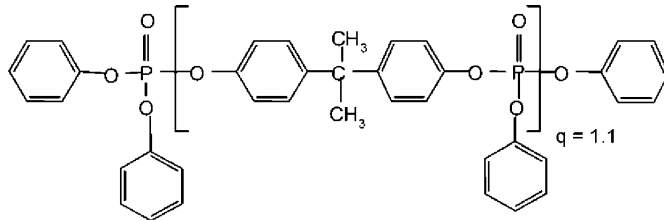


[0148] 또는 그의 염소화 또는 브로민화 유도체이고; 보다 특히, X는 레조르시놀, 히드로퀴논, 비스페놀 A 또는 디페놀 페놀로부터 유래한다. 보다 바람직하게는, X는 비스페놀 A로부터 유래한다.

[0150] 사용되는 본 발명의 성분 C는 모노포스페이트 (q = 0), 올리고포스페이트 (q = 1-30) 또는 모노- 및 올리고포스페이트의 혼합물일 수 있다.

[0151] 화학식 (III)의 모노인 화합물은 특히 트리부틸 포스페이트, 트리스(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리카레실 포스페이트, 디페닐 크레실 포스페이트, 디페닐 옥틸 포스페이트, 디페닐 2-에틸크레실 포스페이트, 트리(이소프로필페닐) 포스페이트, 할로젠-치환된 아릴 포스페이트, 디메틸 메틸포스포네이트, 디페닐 메틸포스포네이트, 디에틸 페닐포스포네이트, 트리페닐포스핀 옥시드 또는 트리카레실포스핀 옥시드이다.

[0152] 성분 D로서 가장 바람직한 것은 화학식 (IIIa)의 비스페놀 A-기재 올리고포스페이트이다:

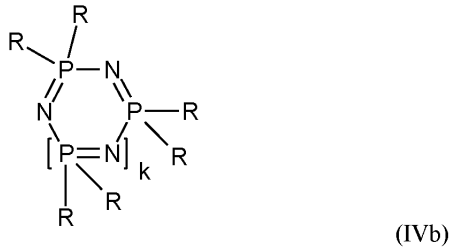
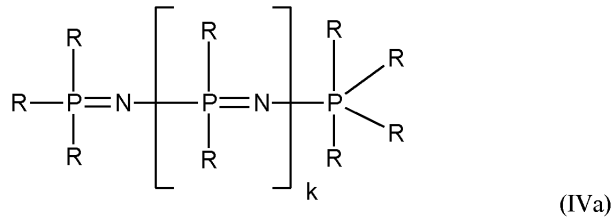


(IIIa)

[0153] 화학식 (III)의 인 화합물은 공지되어 있거나 (예를 들어, EP-A 363 608, EP-A 640 655 참조), 또는 공지된 방법에 의해 유사한 방식으로 제조될 수 있다 (예를 들어 문헌 [Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, vol. 18, p. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], vol. 12/1, p. 43; Beilstein vol. 6, p. 177]).

[0155] 평균 q 값은 적합한 방법 (기체 크로마토그래피 (GC), 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC), 겔 투과 크로마토그래피 (GPC))을 사용하여 포스페이트 혼합물의 조성 (분자량 분포)을 결정하고, 이를 사용하여 q의 평균 값을 계산함으로써 결정될 수 있다.

[0156] 포스파젠은 화학식 (IVa) 및 (IVb)의 화합물이다:



[0157]

[0158] 여기서

[0159] R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 아미노, 각각의 경우에 임의적으로 할로젠화된, 바람직하게는 플루오린화된, C1- 내지 C8-알킬, 또는 C1- 내지 C8-알콕시, 각각의 경우에 임의적으로 알킬-치환된, 바람직하게는 C1- 내지 C4-알킬-치환된, 및/또는 할로젠-치환된, 바람직하게는 염소- 및/또는 브로민-치환된, C5- 내지 C6-시클로알킬, C6- 내지 C20-아릴, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸, C6- 내지 C20-아릴옥시, 바람직하게는 페녹시, 나프틸옥시, 또는 C7- 내지 C12-아르알킬, 바람직하게는 페닐-C1-C4-알킬이고,

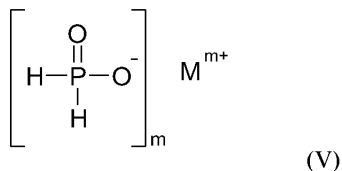
[0160] k는 0 또는 1 내지 15의 수, 바람직하게는 1 내지 10의 수이다.

[0161] 그의 예는 프로폭시포스파젠, 페녹시포스파젠, 메틸페녹시포스파젠, 아미노포스파젠 및 플루오로알킬포스파젠을 포함한다. 페녹시포스파젠이 바람직하다.

[0162] 포스파젠은 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다. R 라디칼은 항상 동일할 수 있거나, 또는 화학식 (IVa) 및 (IVb)에서의 2개 이상의 라디칼은 상이할 수 있다. 포스파젠 및 그의 제조법은, 예를 들어, EP-A 728 811, DE-A 1 961668 및 WO 97/40092에 기재되어 있다.

[0163] 본 발명과 관련하여 포스핀산의 염은 포스핀산의 임의의 금속 양이온과의 염을 의미하는 것으로 이해된다. 그의 금속 양이온의 측면에서 상이한 염의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 금속 양이온은 주기율표의 제 1 주족 (알칼리 금속, 바람직하게는 Li^+ , Na^+ , K^+), 제 2 주족 (알칼리 토금속, 바람직하게는 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , 보다 바람직하게는 Ca^{2+}) 또는 제 3 주족 (붕소족 원소, 바람직하게는 Al^{3+}) 및/또는 제 2, 제 7 또는 제 8 전이족 (바람직하게는 Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+})의 금속 양이온이다.

[0164] 화학식 (V)의 포스핀산의 염 또는 염의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다:



[0165]

[0166] 여기서 M^{m+} 는 주기율표의 제 1 주족 (알칼리 금속; $m = 1$), 제 2 주족 (알칼리 토금속; $m = 2$) 또는 제 3 주족 ($m = 3$) 또는 제 2, 제 7 또는 제 8 전이족 (m 이 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 3의 정수, 보다 바람직하게는 2 또는 3인 경우)의 금속 양이온이다.

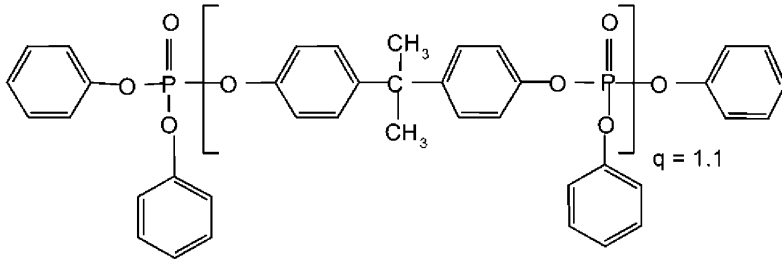
[0167] 보다 바람직하게는, 화학식 (V)에서,

[0168] $m = 1$ 일 때, 금속 양이온 $M^+ = Li^+$, Na^+ , K^+ 이고,

- [0169] $m = 2$ 일 때, 금속 양이온 $M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ 이고,
- [0170] $m = 3$ 일 때, 금속 양이온 $M^{3+} = Al^{3+}$ 이며;
- [0171] 가장 바람직한 것은 Ca^{2+} ($m = 2$)이다.
- [0172] 바람직한 실시양태에서, 포스핀산 염 (성분 C)의 중앙 입자 크기 d_{50} 은 80 μm 미만, 바람직하게는 60 μm 미만 이고; 보다 바람직하게는, d_{50} 은 10 μm 내지 55 μm 이다. 중앙 입자 크기 d_{50} 은 입자의 50 중량%가 그 크기를 초과하고, 입자의 50 중량%가 그 크기 미만인 직경이다. 그의 중앙 입자 크기 d_{50} 의 측면에서 상이한 염의 혼합 물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0173] 성분 F
- [0174] 조성물은, 성분 F로서, 성분 B 이외의 다른 추가의 상용용 표준 중합체 첨가제를 포함할 수 있으며, 여기서 사용되는 첨가제는 특히 및 바람직하게는 난연성 상승작용제 (예를 들어 나노규모 금속 산화물), 점적방지제, 연기 억제제 (예를 들어 붕산아연), 윤활제 및 이형제 (예를 들어 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트), 핵형성제, 대전방지제, 전도성 첨가제, 안정화제 (예를 들어 가수분해, 열 노화 및 UV 안정화제, 및 또한 에스테르교환 억제제 및 산/염기 쉐커), 유동 촉진제, 상용화제, 성분 C 이외의 다른 추가의 충격 개질제 (코어-셸 구조를 갖거나 또는 갖지 않음), 추가의 중합체성 구성성분 (예를 들어 기능성 블렌드 파트너), 성분 D 이외의 다른 충전제 및 강화제 (예를 들어 탄소 섬유, 운모, 카울린, $CaCO_3$) 및 또한 염료 및 안료 (예를 들어 이산화 티타늄 또는 산화철)의 군으로부터 선택된다. 상이한 첨가제의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0175] 첨가제 중 하나로, 연기 억제제로서 붕산아연 수화물 ($Zn_2B_6O_{11} \cdot 3.5 H_2O$)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0176] 추가의 바람직한 실시양태에서, 조성물은 점적방지제, 연기 억제제, 안정화제, 염료 및 안료로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 중합체 첨가제를 함유한다.
- [0177] 사용되는 점적방지제는, 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 또는 PTFE-함유 조성물일 수 있으며, 그의 예로는 분말 또는 응고된 혼합물 형태의 스티렌- 또는 메틸-메타크릴레이트-함유 중합체 또는 공중합체, 예를 들어 성분 B와의 PTFE의 마스터배치가 있다.
- [0178] 바람직한 실시양태에서, 조성물은 이형제로서 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트를 함유한다.
- [0179] 바람직한 실시양태에서, 조성물은 안정화제로서 입체 장애 페놀, 유기 포스파이트, 황-기재 공-안정화제 및 유기 및 무기 브린스테드 산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 대표물을 함유한다.
- [0180] 특히 바람직한 실시양태에서, 조성물은 안정화제로서 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 및 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 대표물을 포함한다.
- [0181] 성형 배합물 및 성형물의 제조
- [0182] 본 발명에 따른 조성물은 열가소성 성형 배합물을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0183] 본 발명에 따른 열가소성 성형 배합물은 예를 들어, 바람직하게는 200°C 내지 320°C의 온도에서, 보다 바람직하게는 240°C 내지 300°C에서, 통상의 장치, 예를 들어 내부 혼련기, 압출기 및 이축 스크류 시스템에서, 공지된 방식으로, 조성물의 각각의 구성성분을 혼합하고 생성된 혼합물을 용융 배합하고 용융 압출함으로써 제조될 수 있다.
- [0184] 본 출원과 관련하여, 이러한 방법은 일반적으로 배합이라 지칭된다. 따라서, 성형 배합물이라는 용어는 조성물의 구성성분이 용융-배합되고 용융-압출될 때 수득된 생성물을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0185] 조성물의 개별 구성성분의 혼합은 약 20°C (실온)에서 또는 보다 고온에서, 연속적으로 또는 동시에, 공지된 방식으로 수행될 수 있다. 따라서, 예로서, 구성성분의 일부가 압출기의 주요 유입구에 의해 시스템으로 계량투입되고, 나머지 구성성분이 후속적으로 보조 압출기에 의해 배합 공정에 도입되는 것이 가능하다.
- [0186] 본 발명은 또한 본 발명의 성형 배합물을 제조하는 방법 및 성형물을 제조하기 위한 상기 성형 배합물의 용도를 제공한다.

- [0187] 본 발명에 따른 성형 배합물은 임의의 종류의 성형물을 제조하는데 사용될 수 있다. 이들은 예를 들어 사출 성형, 압출 및 블로우-성형 공정에 의해 제조될 수 있다. 추가의 가공 형태는 사전에 제조된 시트 또는 필름으로부터의 딥 드로잉에 의한 성형물의 제조이다. 본 발명에 따른 성형 배합물은 압출, 블로우-성형 및 열성형 방법에 의한 가공에 특히 적합하다.
- [0188] 조성물의 구성성분이 또한 사출 성형기 또는 압출 유닛으로 직접 계량투입되어 성형물로 가공될 수 있다.
- [0189] 본 발명에 따른 조성물 및 성형 배합물로부터 제조될 수 있는 이러한 성형물의 예는, 예를 들어 가정용 기구 예컨대 주스 프레스, 커피 머신, 믹서; 사무 기기 예컨대 모니터, 평면스크린, 노트북, 프린터, 복사기를 위한 임의의 유형의 필름, 프로파일, 하우스 부재; 건설 부문 (내부 부속품 및 외부 적용)을 위한 시트, 파이프, 전기 설비 덕트, 창문, 문 및 다른 프로파일, 및 또한 전기 및 전자 부품 예컨대 스위치, 플러그 및 소켓, 및 상용차를 위한, 특히 자동차 부품을 위한 부품 부재이다. 본 발명에 따른 조성물 및 성형 배합물은 또한 하기 성형물 또는 성형품의 제조에도 적합하다: 선박, 항공기, 버스 및 다른 자동차, 자동차 차체 부품, 소형 변압기를 함유하는 전기 장비의 하우스, 정보의 프로세싱 및 전송 장비를 위한 하우스, 의료 장비를 위한 하우스 및 페이스, 마사지 장비 및 그를 위한 하우스, 아동용 장난감 자동차, 시트형 벽체 요소, 안전 장비를 위한 하우스, 단열 수송 컨테이너, 위생 및 욕실 기구를 위한 성형 부재, 환기구를 위한 보호 그릴 및 원예 장비를 위한 하우스.
- [0190] 성형물은 철도 차량을 위한 내장 부속 부품에 특히 적합하다.
- [0191] 본 발명의 추가의 실시양태 1 내지 25가 하기에 기재되어 있다:
- [0192] 1. 열가소성 성형 배합물의 제조를 위한 조성물로서, 하기 구성성분을 포함하거나 또는 그로 이루어진 조성물:
- [0193] A) 50-90 중량%의, 용매로서의 CH_2Cl_2 중 25°C 및 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정된 적어도 1.285의 상대 용액 점도를 갖는 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트,
- [0194] B) 1-10 중량%의 고무-개질된 그래프트 중합체,
- [0195] C) 2.5-10 중량%의 질화붕소,
- [0196] D) 4-20 중량%의 탈크,
- [0197] E) 2-20 중량%의 인-함유 난연제,
- [0198] F) 0-20 중량%의 추가의 첨가제.
- [0199] 2. 실시양태 1에 있어서, 성분 A가 비스페놀 A를 기재로 하는 분지형 폴리카르보네이트인 조성물.
- [0200] 3. 실시양태 1 또는 2에 있어서, 성분 A가 용매로서의 CH_2Cl_2 중 25°C 및 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정된, 1.285 내지 1.40의 상대 용액 점도를 갖는 것인 조성물.
- [0201] 4. 실시양태 1 또는 2에 있어서, 성분 A가 용매로서의 CH_2Cl_2 중 25°C 및 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정된, 1.29 내지 1.36의 상대 용액 점도를 갖는 것인 조성물.
- [0202] 5. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 B로서,
- [0203] B.1 5 중량% 내지 95 중량%의 적어도 1종의 비닐 단량체의
- [0204] B.2 95 중량% 내지 5 중량%의, 디엔 고무, EP(D)M 고무, 아크릴레이트 고무, 폴리우레탄 고무, 실리콘 고무, 클로로프렌 고무 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무, 및 또한 실리콘/아크릴레이트 복합 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 그래프트 기재 상으로의
- [0205] 1종 이상의 그래프트 중합체를 포함하는 조성물.
- [0206] 6. 실시양태 5에 있어서, 각각의 경우에 성분 B를 기준으로 하여, 성분 B 중 B.1의 비율이 10 중량% 내지 60 중량%이고 성분 B.2의 비율이 90 중량% 내지 40 중량%인 조성물.
- [0207] 7. 실시양태 5 및 6 중 어느 하나에 있어서, 그래프트 기재 B.2가 상호 침투된 실리콘 고무 및 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무로 구성된 실리콘-아크릴레이트 복합 고무이며, 여기서 실리콘 고무의 비율은 B.2를 기준으로 하여 50-95 중량%인 조성물.
- [0208] 8. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 C가 육방정 질화붕소인 조성물.

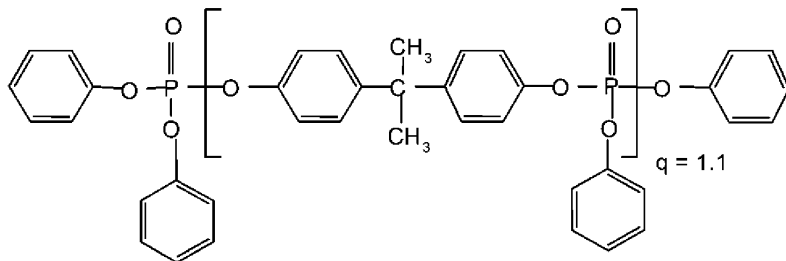
- [0209] 9. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 C가 레이저 회절에 의해 결정된, 0.1 내지 50 μm 의 중앙 입자 크기 D50을 갖는 것인 조성물.
- [0210] 10. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 C가 레이저 회절에 의해 결정된, 3 내지 25 μm 의 중앙 입자 크기 D50을 갖는 것인 조성물.
- [0211] 11. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 질화붕소가 ≤ 0.2 중량%의 탄소 함량을 갖는 것인 조성물.
- [0212] 12. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 질화붕소가 적어도 97 중량%의 순도를 갖는 것인 조성물.
- [0213] 13. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 질화붕소가 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 갖는 것인 조성물.
- [0214] 14. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 D가 침강 분석에 의해 결정된, 0.7 내지 2.5 μm 의 중앙 입자 크기 d_{50} 을 갖는 것인 조성물.
- [0215] 15. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 D가 침강 분석에 의해 결정된, 1.0 내지 2.0 μm 의 중앙 입자 크기 d_{50} 을 갖는 것인 조성물.
- [0216] 16. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 E가 올리고포스페이트, 포스파젠 및 포스핀산의 염을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 난연제인 조성물.
- [0217] 17. 실시양태 16에 있어서, 성분 E가 하기 구조를 갖는 화합물인 조성물.



- [0218]
- [0219] 18. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 F로서, 윤활제 및 이형제, 점적방지제, 핵형성제, 대전방지제, 전도성 첨가제, 안정화제, 유동 촉진제, 상용화제, 성분 B 이외의 다른 추가의 충격 개질제, 추가의 중합체성 블렌드 파트너, 성분 D 이외의 다른 충전제 및 강화제, 및 염료 및 안료를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 첨가제를 포함하는 조성물.
- [0220] 19. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 F로서, 붕산아연 수화물 $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3.5 \text{ H}_2\text{O}$ 를 포함하는 조성물.
- [0221] 20. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 하기를 함유하거나 또는 그로 이루어진 조성물:
 - [0222] 55-80 중량%의 성분 A,
 - [0223] 1-8 중량%의 성분 B,
 - [0224] 2.5-8 중량%의 성분 C,
 - [0225] 5-15 중량%의 성분 D,
 - [0226] 3-15 중량%의 성분 E,
 - [0227] 0.1-10 중량%의 성분 F.
- [0228] 21. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 하기를 함유하거나 또는 그로 이루어진 조성물:
 - [0229] 60-75 중량%의 성분 A,
 - [0230] 1-6 중량%의 성분 B,
 - [0231] 3-6 중량%의 성분 C,
 - [0232] 6-13 중량%의 성분 D,

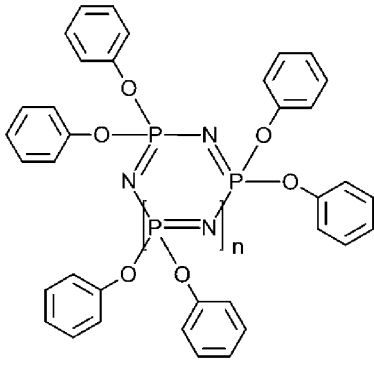
- [0233] 5-13 중량%의 성분 E,
- [0234] 0.3-6 중량%의 성분 F.
- [0235] 22. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 조성물이 성분 A) 내지 F)로만 이루어진 것을 특징으로 하는 조성물.
- [0236] 23. 사출 성형물 또는 열성형된 성형물의 제조를 위한 실시양태 1 내지 22 중 어느 하나에 따른 조성물의 용도.
- [0237] 24. 실시양태 1 내지 22 중 어느 하나에 따른 조성물로부터 수득가능한 성형물.
- [0238] 25. 실시양태 24에 있어서, ISO 527에 따라 측정된 적어도 4000 MPa의 인장 탄성률, ISO 5660-1에 따른 90 kW/m² 이하의 열 방출, ISO 5659-2에 따른 300 이하의 Ds(4) 및 600 이하의 VOF4의 연기 기체 밀도, 및 평지씨 오일에서의 ESC 시험에서 2.4% 에지 섬유 신율에서의 적어도 2시간의 파괴 전의 시간을 갖는 성형물.
- [0239] 실시예
- [0240] 성분 A-1
- [0241] 용매로서의 CH₂Cl₂ 중 25℃ 및 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정된 $n_{rel} = 1.325$ 의 상대 용액 점도를 가지며, 비스페놀 A 및 THPE의 총 합계를 기준으로 하여 0.4 중량%의 THPE (1,1,1-트리스(p-히드록시페닐)에탄)를 사용하여 분지화된, 비스페놀 A를 기재로 하는 분지형 폴리카르보네이트.
- [0242] 성분 A-2
- [0243] 용매로서의 CH₂Cl₂ 중 25℃ 및 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정된 $n_{rel} = 1.32$ 의 상대 용액 점도를 갖는, 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트.
- [0244] 성분 A-3
- [0245] 용매로서의 CH₂Cl₂ 중 25℃ 및 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정된 $n_{rel} = 1.29$ 의 상대 용액 점도를 갖는, 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트.
- [0246] 성분 A-4
- [0247] 용매로서의 CH₂Cl₂ 중 25℃ 및 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정된 $n_{rel} = 1.28$ 의 상대 용액 점도를 갖는, 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트.
- [0248] 성분 B-1
- [0249] B-1.1 11 중량%의 메틸 메타크릴레이트의
- [0250] B-1.2 89 중량%의 그래프트 기재로서의 실리콘-아크릴레이트 복합 고무 상으로의
- [0251] 그래프트 중합체로서, 여기서 실리콘-아크릴레이트 고무는
- [0252] B-1.2.1 92 중량%의 실리콘 고무 및
- [0253] B-1.2.2 8 중량%의 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무
- [0254] 를 함유하며, 여기서 이들 두 고무 성분 B.2.1 및 B.2.2는 복합 고무에서 서로를 침투하므로, 이들이 본질적으로 서로 분리될 수가 없는 것인
- [0255] 충격 개질제.
- [0256] 성분 B-2
- [0257] B-2.1 17 중량%의 메틸 메타크릴레이트의
- [0258] B-2.2 83 중량%의 그래프트 기재로서의 실리콘-아크릴레이트 복합 고무 상으로의
- [0259] 그래프트 중합체로서, 여기서 실리콘-아크릴레이트 고무는
- [0260] B-2.2.1 11 중량%의 실리콘 고무 및

- [0261] B-2.2.2 89 중량%의 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무
- [0262] 를 함유하며, 여기서 이들 두 고무 성분 B.2.1 및 B.2.2는 복합 고무에서 서로를 침투하므로, 이들이 본질적으로 서로 분리될 수가 없는 것인
- [0263] 충격 개질제.
- [0264] 성분 B-3
- [0265] ABS 중합체를 기준으로 하여 57 중량%의 미립자-가교된 폴리부타디엔 고무 (중양 입자 직경 $d_{50} = 0.35 \mu\text{m}$)의 존재 하에서의, ABS 중합체를 기준으로 하여 43 중량%의 혼합물 (27 중량%의 아크릴로니트릴 및 73 중량%의 스티렌의 혼합물)의 유화 중합에 의해 제조된, 코어-셸 구조를 갖는 ABS 그래프트 중합체인 충격 개질제.
- [0266] 성분 B-4
- [0267] MBS 중합체를 기준으로 하여 76 중량%의 미립자-가교된 공중합체 (88 중량%의 부타디엔 및 12 중량%의 스티렌의 공중합체)의 존재 하에서의, 24 중량%의 메틸 메타크릴레이트의 유화 중합에 의해 제조된, 코어-셸 구조를 갖는 MBS 그래프트 중합체인 충격 개질제.
- [0268] 성분 B-5
- [0269] MB 중합체를 기준으로 하여 75 중량%의 미립자-가교된 폴리부타디엔 고무의 존재 하에서의, 25 중량%의 메틸 메타크릴레이트의 유화 중합에 의해 제조된, 코어-셸 구조를 갖는 MB 그래프트 중합체인 충격 개질제.
- [0270] 성분 B-6
- [0271] 그래프트 중합체를 기준으로 하여 60 중량%의 미립자-가교된 폴리-n-부틸아크릴레이트 고무 (중양 입자 직경 $d_{50} = 0.50 \mu\text{m}$)의 존재 하에서의, 40 중량%의 메틸 메타크릴레이트의 유화 중합에 의해 제조된, 코어-셸 구조를 갖는 그래프트 중합체인 충격 개질제.
- [0272] 성분 C
- [0273] 중양 입자 크기 $D50 = 16 \mu\text{m}$, > 97 중량%의 순도, < 0.1 중량%의 탄소 함량 및 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 갖는 육방정 질화붕소; (BN, CAS 번호 10043-11-5).
- [0274] 성분 D
- [0275] 탈크, 즉, 32 중량%의 MgO 함량, 61 중량%의 SiO_2 함량 및 0.3 중량%의 Al_2O_3 함량을 갖는 이메리스(Imerys)로부터의 제트파인 3CA, 중양 입자 크기 $d_{50} = 1.0 \mu\text{m}$.
- [0276] 성분 E-1
- [0277] 8.9 중량%의 인 함량을 갖는 비스페놀-A-기재 올리고포스페이트.



- [0278]
- [0279] 성분 E-2

[0280] n = 1인 것을 70 중량%로, n = 2-10인 것을 30 중량%로 갖는 화학식 (a)의 페녹시포스포젠.



(a)

- [0281]
- [0282] 성분 E-3
- [0283] 포스라이트 MB 9545, 즉, 45 중량%의 칼슘 포스피네이트 및 55 중량%의 방향족, 비스페놀 A-기재 폴리카르보네이트로 구성된 마스터배치 (제조업체: 이탈리아 케미칼스(Italmatch Chemicals)).
- [0284] 성분 F-1
- [0285] 붕산아연 수화물 ($Zn_2B_6O_{11} \cdot 3.5 H_2O$, CAS 번호 138265-88-0)
- [0286] 성분 F-2
- [0287] 폴리테트라플루오로에틸렌 분말인 테플론 PTFE CFP 6000 X (제조업체: 케무어스(Chemours))
- [0288] 성분 F-3
- [0289] 윤활제/이형제로서의 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트
- [0290] 성분 F-4
- [0291] 열 안정화제인 이르가녹스(Irganox)TM B900
- [0292] (80% 이르가포스(Irgafos)[®] 168 (트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트) 및 20% 이르가녹스TM 1076 (2,6-디-tert-부틸-4-(옥타데칸옥시카르보닐에틸)페놀)의 혼합물) (제조업체: 바스프 아게(BASF AG))
- [0293] 성형 배합물의 제조 및 시험
- [0294] 이축-스크류 압출기 (베르너 운트 플라이테러 ZSK-25)에서, 표 1에 열거된 공급원료를 260℃의 기계 온도에서 225 rpm의 속도 및 20 kg/h의 처리량으로 배합하고 펠릿화한다.
- [0295] 최종 펠릿화된 물질을 사출-성형기에서 가공하여 적절한 시편을 제공한다 (용융 온도 240℃, 금형 온도 80℃, 유동 선단 속도 240 mm/s).
- [0296] ISO 180/1U (1982년 버전, 아이조드 내충격성), ISO 527 (1996년 버전, 인장 탄성률), ISO 306 (2013년 버전, 비켓 연화 온도, 50 N의 하중 및 120 K/h의 가열 속도를 사용한 방법 B), ISO 11443 (2014년 버전, 용융 점도) 및 ISO 1133 (2012년 버전, 260℃/5 kg에서의 용융 부피 유량 (MVR))에 따라 특징화를 실시한다. 제조된 조성물의 내화학적성에 대해 사용되는 척도는 하기와 같이 수행되는, DIN EN ISO 22088 (2006년 버전)에 따른 환경 응력 균열 (ESC) 시험이다: 시험 매질로서 평지씨 오일을 사용하여, 2.4% 에지 섬유 신율에 노출시키는데; 다시 말해서, 시험 시편 (치수 80 x 10 x 4 mm의 시험 막대)의 파괴가 발생하는 소요시간을 확인하고 보고한다.
- [0297] 열 방출은 ISO 5660-1:2015 (콘 열량계)에 따라 두께 3 mm의 시험 시편에 대해 50 kW/m²의 조사 강도에서 시험 되고; MARHE (= 최대 평균 열 방사율) 값이 결정된다. 유럽 철도 차량 표준 EN45545-2:2013의 규격 세트 R1/R6에 따른 위험 수준 2 (HL2)로의 분류를 위해서는, 90 kW/m²의 MARHE 값을 초과하지 않아야 한다.
- [0298] 연기 기체 발생은 ISO 5659-2:2006에 따라 두께 3 mm의 시험 시편에 대해 착화 화염 없이 50 kW/m²의 조사 강도에서 측정되어 Ds(4) 및 VOF 4가 결정된다. 유럽 철도 차량 표준 EN45545-2:2013의 규격 세트 R1/R6에 따른 위험 수준 2 (HL2)로의 분류를 위해서는, 300의 D(s)4 값 및 600 min의 VOF 4 값을 초과하지 않아야 한다.

- [0299] 실시예 3-7, 9-11, 14-21 및 24-35의 조성물이 본 발명의 목적, 즉, 높은 탄성률 (적어도 4000 MPa) 및 우수한 화학적 안정성 (평지씨 오일을 사용하여, 예지 섬유 신율 2.4%에서의 적어도 2 h의 파괴 전의 시간)과 동시에 ISO 5660-1:2015에 따른 낮은 열 방출 (MARHE max. 90 kW/m²) 및 ISO 5659-2:2006에 따른 낮은 연기 기체 밀도 (Ds(4) max. 300 및 VOF4 max. 600 min)의 조합을 달성한다는 것을 표 1로부터 알 수 있다.
- [0300] 실시예 1-5의 조성물의 특성은 적어도 2.5 중량%의 질화붕소가 존재하여야 한다는 것을 제시한다.
- [0301] 실시예 5-8은, 분지형 폴리카르보네이트 이외에도, 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트가 용매로서의 CH₂Cl₂ 중 25°C 및 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정된 $n_{rel} = 1.28$ 초과의 상대 용액 점도를 갖는 경우에 그를 사용하는 것이 또한 가능하다는 것을 제시한다.
- [0302] 실시예 9-13은 적어도 1.0 중량%의 충격 개질제가 사용되어야 한다는 것을 제시하며, 충격 개질제의 화학적 성질은 가변적일 수 있다 (실시예 14-18).
- [0303] 실시예 19-23의 조성물의 특성은 적어도 4 중량%의 탈크가 사용되어야 한다는 것을 제시한다. 봉산아연 수화물의 사용은 임의적이다 (실시예 24-27).
- [0304] 실시예 28-35는 인-함유 난연제의 함량 및 화학적 성질이 둘 다 가변적일 수 있다는 것을 제시한다.

표 1: 선형 배합물의 조성 및 특성

공급원료 (중량%)	(비교예)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
A-1	71	70	69	68	67	67			
A-2							67		
A-3								67	
A-4									
B-1	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	
C	1	2	3	4	5	5	5	5	
D	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	
E-1	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	
F-1	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	
F-2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
F-3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
F-4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
시험	표준								
아이조드 내충격성	조건								
인장 단장률	23°C	단위							
비켓 연화 온도	140	109	84	71	78	92	70	42	
점도 함수	ISO 180/1U	3755	3984	4150	4281	4456	4472	4198	4396
	ISO 527-F-2	112	111	111	110	109	108	108	107
ISO 306									
용융 점도 [100 s-1]	260°C	1180	1176	1125	1116	1017	880	642	422
용융 점도 [1000 s-1]	260°C	421	415	392	393	395	386	319	227
용융 점도 [1500 s-1]	260°C	325	319	304	305	306	299	254	193
용융 부피 유량 (MVR)	260°C, 5 kg	7.5	7.6	7.6	7.8	7.9	12.4	17.9	28.0
평지씨 오일에서의 ESC	ISO 1133								
과과각기의 시간	2.4%에지 섬유 신율	21	20	16	15	23	23	2.3	0.3
열 방출 (3mm) MARHE	50 kW/m ²	83	71	64	70	59	47	50	57
연기 기체 밀도 (3mm) Ds(4)	적화 화염 연이 50 kW/m ²	212	239	203	169	167	207	205	185
VOF4	ISO 5659-2	432	404	322	301	324	352	340	277
	mm								

[0305]

공급원료 (중량%)				단위	19	20	21	22	23	24	25	26	27
					(비교예)	(비교예)	(비교예)	(비교예)	(비교예)	(비교예)	(비교예)	(비교예)	
A-1					64	68.5	70	73	76.5	67.8	68.8	69.8	70.8
B-1					4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
C					5	5	5	5	5	5	5	5	5
D					12.5	8	6.5	3.5	0	9.5	9.5	9.5	9.5
E-1					9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
F-1					3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3	2	1	0
F-2					0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
F-3					0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
F-4					0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
시험	조건	표준											
아이즈드 내충격성	23°C	ISO 180 / IU		kJ/m ²	67	73	106	128	144	59	62	64	64
인장탄성률	1mm/min	ISO 527-1, -2		MPa	4729	4582	4037	3627	3302	4463	4429	4311	4320
비켓연화 온도	50N, 120°C/h	ISO 306		°C	109	109	111	111	113	111	111	112	112
점도 합수													
용융 점도 [100 s-1]	260°C	ISO 11443		Pas	1093	1097	1088	1088	982	1077	1078	1098	1159
용융 점도 [1000 s-1]	260°C	ISO 11443		Pas	397	391	404	404	382	385	382	391	402
용융 점도 [1500 s-1]	260°C	ISO 11443		Pas	306	303	317	317	300	295	291	301	311
용융 부피 유량 (MVR)	260°C, 5 kg	ISO 1133		cm ³ /(10min)	7.2	7.3	9.3	9.9	10.4	7.4	7.4	7.2	7.6
평지세 오일에서의 ESC													
과괴까지의 시간	2.4% 에지 섬유 신장	ISO 4599		h	23	23	41	23	7	26	31	39	23
열밀출 (3mm)	50 kW/m ²	ISO 5660-1		kW/m ²	53	54	54	76	81	31	36	37	35
연기 기체 밀도 (3mm)	각화 화염 없이 50 kW/m ²	ISO 5659-2		min	224	254	249	287	361	217	168	228	190
Ds(4)					364	408	432	482	578	355	318	412	376
VOF4													

[0307]

