



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0096185  
 (43) 공개일자 2010년09월01일

(51) Int. Cl.

*C08L 69/00* (2006.01) *C08L 51/08* (2006.01)  
*C08K 5/5313* (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7013518

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월09일  
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년06월18일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/010415

(87) 국제공개번호 WO 2009/080201

국제공개일자 2009년07월02일

(30) 우선권주장

10 2007 061 758.7 2007년12월20일 독일(DE)

(71) 출원인

바이엘 머티리얼사이언스 아게  
 독일, 51368 레버쿠젠, 카이저-빌헬름 알레

(72) 발명자

엑켈, 토마스  
 독일 41540 도르마겐 파원스트라쎄 51  
 타슈너, 폐라

독일 50823 쾰른 루카스스트라쎄 16아  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 방염 내충격성-개질된 폴리카보네이트 조성물

### (57) 요 약

본 발명은 A) 50 내지 99.4 중량부의 방향족 폴리카보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카보네이트, B) 0.5 내지 20 중량부의 실리콘 고무 또는 실리콘 아크릴레이트 고무를 포함하는 그래프트 공중합체, C) 0.1 또는 30 중량부의 포스핀산의 염을 포함하며, 성분 A, B 및 C 각각의 중량부는 성분 A+B+C의 총 중량부에 대한 것인 내충격성-개질된 폴리카보네이트 조성물에 관한 것이다. 상기 폴리카보네이트 조성물은 우수한 난연성, 우수한 열안정성, 우수한 기계적 성질 및 우수한 내화학성의 최적의 조합을 특징으로 한다. 또한, 본 발명은 성형품의 제조를 위한 상기 폴리카보네이트 조성물의 용도뿐 아니라 상기 성형품에 관한 것이다.

(72) 발명자  
비트만, 디터  
독일 51375 레버쿠젠 에른스트-루트비크-카르히너  
-스트라쎄 41

벤츠, 에크하르트  
독일 50679 쾨льн 쥐펜스트라쎄 5

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- A) 방향족 폴리카보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카보네이트 50 내지 99.4 중량부(각각의 경우에서 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 함),
- B) 실리콘 고무 또는 실리콘/아크릴레이트 고무를 포함하는 그래프트 중합체 0.5 내지 20 중량부(각각의 경우에서 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 함),
- C) 포스핀산의 염 0.1 내지 30 중량부(각각의 경우에서 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 함)를 포함하는 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 성분 B)에 따른 실리콘 고무 또는 실리콘/아크릴레이트 고무를 포함하는 그래프트 중합체 3 내지 8 중량부(각각의 경우에서 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 함)를 포함하는 조성물.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 포스핀산의 염 7 내지 12 중량부(각각의 경우에서 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 함)를 포함하는 조성물.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 고무 비함유 비닐 (공)중합체 및/또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 0 내지 20 중량부(성분 A+B+C의 중량부의 합=100을 기준으로 함)를 성분 D)로서 포함하는 조성물.

### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 고무 비함유 비닐 (공)중합체 및/또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 포함하지 않는 조성물.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, B.2 실리콘 고무(B.2.1) 및 실리콘/아크릴레이트 고무(B.2.2)의 군으로부터 선택된 하나 이상의 그래프트 베이스 95 내지 5 중량% 상의 B.1 하나 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%의 하나 이상의 그래프트 중합체를 성분 B)로서 포함하는 조성물.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 비닐 단량체를 B.1로서 포함하는 조성물.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 입자 크기( $d_{50}$   $\mu\text{m}$ )가 0.08 내지 1  $\mu\text{m}$ 인 그래프트 베이스 B.2를 갖는 성분 B)에 따른 그래프트 중합체를 포함하는 조성물.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 그래프트 중합체가 그래프트 베이스 B.2로서 실리콘/아크릴레이트 고무(B.2.2)를 포함하는 조성물.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 실리콘/아크릴레이트 고무가 실리콘 고무 함유량이 10 내지 90 중량%이고, 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 함유량이 90 내지 10 중량%인 그래프팅-활성 부위를 갖는 복합 고무이고, 언급한 2 종의 고무

성분은 복합 고무내에서 서로 침투되어 실질적으로 서로 분리될 수 없도록 하는 것을 특징으로 하는 조성물.

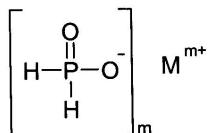
### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 포스핀산의 염 또는 염의 혼합물을 성분 C)로서 포함하며, 여기서 금속 양이온이  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  및/또는  $\text{Fe}^{3+}$ 인 조성물.

### 청구항 12

제11항에 있어서, 염 또는 염의 혼합물로서 하기 화학식 IV의 포스핀산을 포함하는 조성물:

<화학식 IV>



[상기 화학식에서,

$\text{M}^{m+}$ 는 원소주기율표의 1족 주족(알칼리 금속;  $m=1$ )의 금속 양이온, 2족 주족(알칼리 토금속;  $m=2$ )의 금속 양이온 또는 3족 주족( $m=3$ )의 금속 양이온 또는 2, 7 또는 8족 부족(여기서  $m$ 은 1 내지 6의 정수를 나타냄)의 금속 양이온임].

### 청구항 13

제12항에 있어서,  $\text{M}^{m+}$ 가  $\text{Ca}^{2+}$ 이고,  $m$ 이 2이거나 또는  $\text{M}^{m+}$ 가  $\text{Al}^{3+}$ 이고,  $m$ 이 3인 조성물.

### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 포스핀산 염(성분 C)의 평균 입자 크기  $d_{50}$ 이  $80 \mu\text{m}$  미만인 조성물.

### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 모노- 및 올리고머 인산 및 포스폰산 에스테르, 포스포네이트-아민 및 포스파젠의 군으로부터 선택된 인 함유 방염제를 포함하지 않는 조성물.

### 청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가제 0 내지 50 중량부(각각의 경우에서 성분 A+B+C의 중량부의 합=100을 기준으로 함)를 성분 E)로서 포함하는 조성물.

### 청구항 17

제16항에 있어서, 성분 E)에 따른 시판중인 첨가제가 성분 B)와 상이한 고무-개질된 그래프트 중합체, 방염성 상승작용제, 점적 방지제, 윤활제 및 이형제, 핵 생성제, 안정화제, 대전방지제, 산, 충전제 및 보강 물질 및 염료 및 안료인 조성물.

### 청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 조성물이 성분 B와 상이한 그래프트 중합체를 포함하지 않는 조성물.

### 청구항 19

성형품의 제조를 위한 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 용도.

### 청구항 20

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 성형품.

## 청구항 21

제20항에 있어서, 성형품이 자동차, 철도 차량, 항공기 또는 해상 운반기구 또는 모든 유형의 필름, 프로파일 또는 하우징 부품의 일부인 것을 특징으로 하는 성형품.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 실리콘 고무 또는 실리콘/아크릴레이트 고무를 포함하는 그래프트 중합체 및 포스핀산의 염을 포함하는 충격-개질된 폴리카보네이트 조성물, 성형품의 제조를 위한 폴리카보네이트 조성물의 용도 및 성형품 그 자체에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002]

국제 특허 출원 공개 공보 제2005/044906호에는 차인산의 1 이상의 금속 염 및 1 이상의 방향족 폴리카보네이트 수지 및, 고무 함유량이 5 내지 15%인 스티렌-함유 그래프트 공중합체 수지와의 혼합물을 포함하는 열가소성 성형 조성물이 개시되어 있다. 스티렌-함유 그래프트 공중합체의 함유량은 10 내지 40 중량%이다. 얻은 성형 조성물은 우수한 난연성, 가공 조건하에서의 높은 열 안정성 및 우수한 내후성을 특징으로 한다. 고무 함유량이 낮기 때문에, 기타의 성질, 특히 기계적 성질은 낮은 수준에 있다.

[0003]

국제 특허 출원 공개 공보 제1999/57192호에는 5 내지 96 중량%의 폴리에스테르 또는 폴리카보네이트, 1 내지 30 중량%의 포스핀산 염 및/또는 디포스핀산 염 및/또는 이의 중합체, 1 내지 30 중량%의 1 이상의 유기 인 함유 방염제 및 가능한 추가의 첨가제를 포함하는 열가소성 성형 조성물이 기재되어 있다.

[0004]

독일 특허 출원 공개 공보 제102004049342호에는 10 내지 98 중량%의 열가소성 중합체, 0.01 내지 50 중량%의 고 분자된 폴리카보네이트 또는 고 분자된 폴리에스테르 또는 이의 혼합물, P-함유 또는 N-함유 화합물 또는 P-N 축합물 또는 이의 혼합물의 군으로부터 선택된 1 내지 40 중량%의 할로겐 비함유 방염제 및 가능한 추가의 첨가제를 포함하는 열가소성 성형 조성물이 개시되어 있다.

[0005]

일본 특허 출원 공개 공보 제2001-335699호에는 스티렌 수지, 방향족 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지 및 폴리페닐렌 에테르 수지 및 1 이상의 (무기)유기 포스핀산 염 및 가능한 추가의 첨가제로부터 선택된 2종 이상의 열가소성 수지를 포함하는 방염 처리된 수지 조성물이 개시되어 있다.

[0006]

일본 특허 출원 공개 공보 제2001-261973호(다이셀 케미칼 인더스트리즈 리미티드)에는 열가소성 수지 및 (무기)유기 포스핀산 염의 조성물이 기재되어 있다. PBT, 포스핀산칼슘 및 PTFE의 조합이 예로서 제시되어 있다.

[0007]

일본 특허 출원 공개 공보 제2002-161211호에는 열가소성 수지 및 방염제, 예컨대 포스핀산 및 인산의 염 및 이의 유도체의 조성물이 개시되어 있다. PBT, ABS, 폴리옥시페닐렌, 포스핀산칼슘, 유기인산염 및 유리 섬유의 조합이 예로서 제시되어 있다.

[0008]

종래 기술에 의한 폴리카보네이트/ABS 혼합물에 대하여 통상적인 방염제는 유기 방향족 포스페이트이다. 이들 화합물은 저분자량 형태, 각종 올리고머의 혼합물의 형태 또는, 올리고머와 저분자량 화합물의 혼합물의 형태가 될 수 있다(예를 들면 국제 특허 출원 공개 공보 제99/16828호 및 국제 특허 출원 공개 공보 제00/31173호). 방염제로서 우수한 활성은 중합체 성분상에서의 이들 화합물의 높은 가소 작용에 의하여 불리하게 약화되어 이들 성형 조성물의 열 변형점이 다수의 용도에 만족스럽지 않게 된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009]

본 발명은 우수한 방염성, 높은 열변형점, 탁월한 기계적 성질 및 우수한 내화학성의 최적의 조합을 갖는 충격-개질된 폴리카보네이트 성형 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0010]

이제, 놀랍게도 A) 폴리카보네이트, B) 실리콘 고무 또는 실리콘/아크릴레이트 고무를 포함하는 그래프트 중합

체 및 C) 포스핀산의 염을 포함하는 성형 조성물 또는 조성물은 바람직한 성질의 프로파일을 갖는다는 것을 발견하였다.

[0011] 놀랍게도,

A) 방향족 폴리카보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카보네이트 50 내지 99.4 중량부, 바람직하게는 73 내지 98 중량부, 특히 바람직하게는 80 내지 90 중량부(각각의 경우에서 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 함),

B) 실리콘 고무 또는 실리콘/아크릴레이트 고무를 포함하는 그래프트 중합체 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 12 중량부, 특히 바람직하게는 3 내지 8 중량부(각각의 경우에서 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 함),

C) 포스핀산의 염 0.1 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부, 특히 바람직하게는 7 내지 12 중량부(각각의 경우에서 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 함),

D) 고무 비함유 비닐 (공)중합체 및/또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 0 내지 20 중량부(성분 A+B+C의 중량부의 합=100을 기준으로 함)를 포함하며, 바람직하게는 고무 비함유 비닐 (공)중합체 및/또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 포함하지 않으며,

E) 첨가제 0 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 25 중량부(각각의 경우에서 성분 A+B+C의 중량부의 합=100을 기준으로 함)를 포함하며, 여기서 본 출원에 언급된 모든 중량부는 조성물중의 성분 A+B+C의 중량부의 합이 100이 되도록 표준화시킨 조성물이 전술한 기술적 목적을 달성한다는 것을 발견하였다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

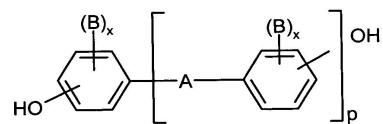
성분 A

성분 A에 의한 방향족 폴리카보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카보네이트는 문헌에 공지되어 있거나 또는 문헌(방향족 폴리카보네이트 제조 경우, 예를 들면 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964] 및 독일 특허 출원 공개 공보 제1 495 626호, 독일 특허 출원 공개 공보 제2 232 877호, 독일 특허 출원 공개 공보 제2 703 376호, 독일 특허 출원 공개 공보 제2 714 544호, 독일 특허 출원 공개 공보 제3 000 610호 및 독일 특허 출원 공개 공보 제3 832 396호를 참조하고; 방향족 폴리에스테르 카보네이트의 제조의 경우, 독일 특허 출원 공개 공보 제3 077 934호를 참조함)에 공지된 방법에 의하여 생성될 수 있다.

방향족 폴리카보네이트는 디페놀파, 카본산 할로겐화물, 바람직하게는 포스젠과 및/또는 방향족 디카르복실산이 할로겐화물, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 이 할로겐화물과 반응에 의하여, 임의로 쇄 종결제, 예를 들면 모노페놀을 사용하고, 임의로 3작용성 또는 3작용성보다 큰 분지화제, 예를 들면 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용한 계면 공정에 의하여 제조된다. 디페놀을 예를 들면 디페닐 카보네이트와 반응시켜 용융 중합 공정에 의한 제조도 마찬가지로 가능하다.

방향족 폴리카보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카보네이트의 제조를 위한 디페놀은 하기 화학식 I를 갖는 것이 바람직하다:

[0021] <화학식 I>



[0022] (상기 화학식에서,

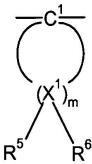
[0024] A는 단일 결합, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬렌, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 알킬리텐, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 시클로알킬리텐, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, 이종원자를 임의로 포함하는 추가의 방향족 고리가 융합될 수 있는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴렌 또는 하기 화학식 II 또는 하기 화학식 III의 라디칼이고,

[0025] B는 각각의 경우에서 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 할로겐, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬이며,

[0026] x는 각각의 경우에서 서로에 대하여 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

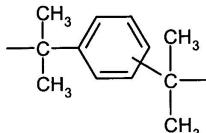
[0027] p는 1 또는 0임),

[0028] <화학식 II>



[0029]

[0030] <화학식 III>



[0031]

[0032] (상기 화학식에서,

[0033] R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 각각의 X<sup>1</sup>에 대하여 개별적으로 선택될 수 있으며, 서로에 대하여 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내며,

[0034] X<sup>1</sup>은 탄소를 나타내며,

[0035] m은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5를 나타내지만, 단 1 이상의 원자 X<sup>1</sup>상에서 R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 동시에 알킬이어야 함).

[0036] 바람직한 디페놀로는 히드록시논, 레소르시놀, 디히드록시디페놀, 비스(히드록시페닐)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알칸, 비스(히드록시페닐)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 시클로알칸, 비스(히드록시페닐) 에테르, 비스(히드록시페닐) 설포시드, 비스(히드록시페닐) 케톤, 비스(히드록시페닐) 설휐 및 α, α-비스(히드록시페닐)디이소프로필벤젠 및, 핵상에서 브롬화된 및/또는 핵상에서 염소화된 이의 유도체를 들 수 있다.

[0037] 특히 바람직한 디페놀로는 4,4'-디히드록시디페닐, 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 설피드, 4,4'-디히드록시디페닐 설휐 및 이의 2- 및 4-브롬화 또는 염소화 유도체, 예를 들면 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)프로판을 들 수 있다. 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A)이 특히 바람직하다.

[0038] 디페놀은 개별적으로 사용될 수 있거나 또는 임의의 바람직한 혼합물로서 사용될 수 있다. 디페놀은 문헌에 공지되어 있거나 또는 문헌으로부터 공지된 방법에 의하여 얻을 수 있다.

[0039] 열가소성 방향족 폴리카보네이트의 제조에 적절한 쇄 종결제의 예로는 폐놀, p-클로로페놀, p-t-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀뿐 아니라, 장쇄 알킬페놀, 예컨대 독일 특허 출원 공개 공보 제2 842 005호에 의한 4-[2-(2,4,4-트리메틸펜틸)]페놀, 4-(1,3-테트라메틸부틸)페놀 또는, 알킬 치환체에서 총 8 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예컨대 3,5-디-t-부틸페놀, p-이소옥틸페놀, p-t-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)페놀을 들 수 있다. 사용하고자 하는 쇄 종결제의 양은 일반적으로 사용한 특정 디페놀의 몰의 합을 기준으로 하여 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

[0040] 열가소성 방향족 폴리카보네이트는 평균 중량-평균 분자량(M<sub>w</sub>, 예를 들면 GPC, 초원심분리 또는 산란된 광 측정에 의하여 측정함)이 10,000 내지 200,000 g/mol, 바람직하게는 15,000 내지 80,000 g/mol, 특히 바람직하게는 24,000 내지 32,000 g/mol이다.

[0041] 열가소성 방향족 폴리카보네이트는 공지된 방식으로 또한 특히 바람직하게는 사용한 디페놀의 합을 기준으로 하여 0.05 내지 2.0 몰%의 3작용성 또는 3작용성보다 큰 화합물, 예를 들면 3 개 이상의 폐놀 기를 갖는 화합물을 혼입시켜 분지화시킬 수 있다.

- [0042] 호모폴리카보네이트 및 코폴리카보네이트 모두가 적절하다. 사용하고자 하는 디페놀의 총량을 기준으로 하여 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%의 히드록시아릴옥시 말단 기를 갖는 폴리디오르가노실록산을 성분 A에 의한 본 발명에 의한 코폴리카보네이트의 제조에 사용할 수 있다. 이는 공지되어 있으며(미국 특허 제3,419,634호), 문헌으로부터 공지된 방법에 의하여 생성될 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 포함하는 코폴리카보네이트의 제조는 독일 특허 출원 공개 공보 제3 334 782호에 기재되어 있다.
- [0043] 바람직한 폴리카보네이트는, 비스페놀 A 호모폴리카보네이트 이외에, 바람직한 것으로 또는 특히 바람직한 것으로 언급된 기타의 디페놀, 특히 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판을 디페놀의 몰의 합을 기준으로 하여 15 몰% 이하로 갖는 비스페놀 A의 코폴리카보네이트이다.
- [0044] 방향족 폴리에스테르 카보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 이 할로겐화물은 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르 4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 2산 2염화물인 것이 바람직하다.
- [0045] 이소프탈산 및 테레프탈산의 2산 2염화물의 1:20 내지 20:1 비의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0046] 폴리에스테르 카보네이트의 제조에 카르본산 할로겐화물, 바람직하게는 포스겐이 2작용성 산 유도체로서 추가로 함께 사용된다.
- [0047] 방향족 폴리에스테르 카보네이트의 제조를 위한 가능한 쇄 종결제로는 이미 상기에서 언급한 모노페놀 이외에, 이의 클로로카본산 에스테르 및 방향족 모노카르복실산의 산 염화물( $C_1-C_{22}$  알킬 기 또는 할로겐 원자로 임의로 치환될 수 있음) 및 지방족  $C_2-C_{22}$  모노카르복실산 염화물이 있다.
- [0048] 쇄 종결제의 양은 각각의 경우에서, 폐놀성 쇄 종결제의 경우에는 디페놀의 몰을 기준으로 하여 또한, 모노카르복실산 염화물 쇄 종결제의 경우에는 디카르복실산 2염화물의 몰을 기준으로 하여 0.1 내지 10 몰%이다.
- [0049] 방향족 폴리에스테르 카보네이트는 또한 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 포함할 수 있다.
- [0050] 방향족 폴리에스테르 카보네이트는 공지의 방식으로 직선형 또는 분지형이 될 수 있다(이와 관련하여 독일 특허 출원 공개 공보 제2 940 024호 및 독일 특허 출원 공개 공보 제3 007 934호를 참조한다).
- [0051] 사용할 수 있는 분지화제는 예를 들면 0.01 내지 1.0 몰%(사용한 디카르복실산 이염화물을 기준으로 함)의 양으로 3작용성 또는 3작용성보다 큰 카르복실산 염화물, 예컨대 트리메스산 3염화물, 시아누르산 3염화물, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 4염화물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 4염화물 또는 피로멜리트산 4염화물 또는, 사용한 디페놀을 기준으로 하여 0.01 내지 1.0 몰%의 양으로 3작용성 또는 3작용성보다 큰 폐놀, 예컨대 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-트리-(4-히드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리-(4-히드록시페닐)에탄, 트리-(4-히드록시페닐)페닐 메탄, 2,2-비스[4,4-비스(4-히드록시페닐)시클로헥실]프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐이소프로필)페놀, 테트라-(4-히드록시페닐)메탄, 2,6-비스(2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐이소프로필]벤옥시)메탄 또는 1,4-비스[4,4'-디히드록시트리페닐]메틸]벤젠을 들 수 있다. 폐놀성 분지화제는 디페놀과 함께 초기에 투입될 수 있으며, 산 염화물 분지화제는 산 이염화물과 함께 투입될 수 있다.
- [0052] 열가소성 방향족 폴리에스테르 카보네이트중의 카보네이트 구조 단위의 함유량은 요구되는 바에 따라 변경될 수 있다. 카보네이트 기의 함유량은 에스테르 기 및 카보네이트 기의 합을 기준으로 하여 바람직하게는 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르 카보네이트의 에스테르 및 카보네이트 함유량 모두는 중축합물중에서 블록 또는 무작위 분포된 형태로 존재할 수 있다.
- [0053] 방향족 폴리카보네이트 및 폴리에스테르 카보네이트의 상대적 용액 점도( $n_{rel}$ )는 (100  $\text{mL}$ 의 염화메틸렌 용액중의 0.5 g의 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 카보네이트의 용액에 대하여 25°C에서 측정하여) 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.20 내지 1.32 범위내이다.
- [0054] 열가소성 방향족 폴리카보네이트 및 폴리에스테르 카보네이트는 그 자체로서 사용될 수 있거나 또는 임의의 소정의 혼합물중에서 사용될 수 있다.
- [0055] 성분 B
- [0056] 성분 B는 실리콘 고무(B.2.1) 및 실리콘/아크릴레이트 고무(B.2.2)의 군으로부터 선택된 하나 이상의 그래프트 베이스 B.2 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 90 내지 10 중량% 상의 하나 이상의 비닐 단량체 B.1 5 내지 95 중

량%, 바람직하게는 10 내지 90 중량%의 하나 이상의 그래프트 중합체를 포함한다.

[0057] 그래프트 중합체 B는 자유 라디칼 중합, 특히 유화, 혼탁, 용액 또는 괴상 중합, 바람직하게는 유화 또는 괴상 중합에 의하여 생성된다.

[0058] 적절한 단량체 B.1로는 비닐 단량체, 예컨대 비닐방향족 화합물 및/또는 핵상에서 치환된 비닐방향족 화합물(예컨대 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌 및 p-클로로스티렌), 메타크릴산 ( $C_1-C_8$ ) 알킬 에스테르(예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트), 아크릴산 ( $C_1-C_8$ ) 알킬 에스테르(예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 아크릴레이트), 유기 산(예컨대 아크릴산 및 메타크릴산) 및/또는 시안화비닐(예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체(예컨대 무수물 및 이미드)(예를 들면 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드)를 들 수 있다. 이들 비닐 단량체는 그 자체로서 또는 2종 이상의 단량체의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0059] 바람직한 단량체 B.1은 단량체 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 아크릴로니트릴 중 1 이상으로부터 선택된다. 메틸 메타크릴레이트가 단량체 B.1로서 사용되는 것이 특히 바람직하다.

[0060] 그래프트 베이스 B.2의 유리 전이 온도는  $<10^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $<0^\circ\text{C}$ , 특히 바람직하게는  $<-20^\circ\text{C}$ 이다. 그래프트 베이스 B.2는 일반적으로 평균 입자 크기( $d_{50}$  값)가 0.05 내지 10  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.06 내지 5  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 0.08 내지 1  $\mu\text{m}$ 이다.

[0061] 평균 입자 크기  $d_{50}$ 은 각각의 경우에서 입자의 50 중량%가 상위 및 하위에 존재하는 직경이다. 이는 초원심분리 측정[W. Scholtan, H. Lange, *Kolloid, Z. und Z. Polymere* 250 (1972), 782-796]에 의하여 측정할 수 있다.

[0062] B.2.1에 의한 적절한 실리콘 고무는 그래프팅 활성 부위를 갖는 실리콘 고무이며, 이의 제조 방법은 예를 들면 미국 특허 제2,891,920호, 미국 특허 제3,294,725호, 독일 특허 출원 공개 공보 제3,631,540호, 유럽 특허 출원 공개 공보 제249964호, 유럽 특허 출원 공개 공보 제430134호 및 미국 특허 제4,888,388호에 기재되어 있다.

[0063] B.2.1에 의한 실리콘 고무는 유화 중합에 의하여 생성되는 것이 바람직하며, 여기서 실록산 단량체 단위, 가교제 또는 분지화제(화학식 IV) 및 임의로 그래프팅제(화학식 V)를 사용한다.

[0064] 사용한 실록산 단량체 단위는 예를 들면 또한 바람직하게는 디메틸실록산 또는 3 개 이상의 고리 원, 바람직하게는 3 내지 6 개의 고리 원을 갖는 고리형 유기실록산, 예를 들면 또한 바람직하게는 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐시클로트리실록산, 테트라메틸테트라페닐시클로테트라실록산 및 옥타페닐시클로테트라실록산을 들 수 있다.

[0065] 유기실록산 단량체는 그 자체로서 또는 2종 이상의 단량체와의 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 실리콘 고무는 실리콘 고무 성분의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 50 중량% 이상, 특히 바람직하게는 60 중량% 이상의 유기실록산을 포함한다.

[0066] 작용가가 3 또는 4, 특히 바람직하게는 4인 실란계 가교제는 가교제 또는 분지화제(화학식 IV)로서 사용되는 것이 바람직하다. 예로서 또한 바람직하게는 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시페닐실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로포시실란 및 테트라부톡시실란을 언급할 수 있다. 가교제는 그 자체로서 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 테트라에톡시실란이 특히 바람직하다.

[0067] 가교제는 실리콘 고무 성분의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 40 중량% 양의 범위로 사용된다. 가교제의 양은 톨루엔중에서 측정한 실리콘 고무의 팽윤도가 3 내지 30, 바람직하게는 3 내지 25, 특히 바람직하게는 3 내지 15가 되도록 선택한다. 팽윤도는  $25^\circ\text{C}$ 에서 톨루엔으로 포화되었을 경우 실리콘 고무가 흡수하는 톨루엔의 양과, 건조 상태의 실리콘 고무의 양 사이의 중량비로서 정의된다. 팽윤도는 유럽 특허 출원 공개 공보 제249964호에 구체적으로 기재되어 있다.

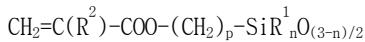
[0068] 팽윤도가 3보다 작을 경우, 즉 가교제의 함유량이 너무 클 경우, 실리콘 고무는 적절한 고무 탄성을 나타내지 않는다. 팽윤 지수가 30보다 클 경우, 실리콘 고무는 매트릭스 중합체중의 도메인 구조체를 형성할 수 없으며, 그리하여 충격 강도를 개선시킬 수 없어서 효과는 폴리디메틸실록산의 단순 첨가와 유사하게 된다.

[0069] 4작용성 가교제가 3작용성 가교제에 비하여 바람직한데, 이는 팽윤도가 전술한 한계치내에서 매우 용이하게 조절될 수 있기 때문이다.

[0070] 적절한 그래프팅제(화학식 V)는 하기 화학식 V-1, 화학식 V-2 또는 화학식 V-3의 구조를 형성할 수 있는 화합물

이다:

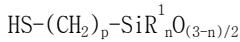
[0071] <화학식 V-1>



[0073] <화학식 V-2>



[0075] <화학식 V-3>



[0077] (상기 화학식에서,

[0078]  $\text{R}^1$ 은  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 프로필 또는, 페닐을 나타내며,

[0079]  $\text{R}^2$ 는 수소 또는 메틸을 나타내며,

[0080] n은 0, 1 또는 2를 나타내며,

[0081] p는 1 내지 6의 정수를 나타낸다.

[0082] 아크릴로일- 또는 메타크릴로일옥시실란은 전술한 화학식 V-1을 형성하기에 특히 적절하며, 그래프팅 효율이 높다. 그리하여 그래프트 쇄의 효과적인 형성이 보장되며, 생성된 수지 조성물의 충격 강도는 바람직하게 된다.

[0083] 예로서 또한 바람직하게는  $\beta$ -메타크릴로일옥시에틸디메톡시메틸실란,  $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필메톡시디메틸실란,  $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필디메톡시메틸실란,  $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란,  $\delta$ -메타크릴로일옥시프로필에톡시디에틸실란,  $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필디에톡시메틸실란,  $\delta$ -메타크릴로일옥시부틸디에톡시메틸실란 또는 이의 혼합물을 언급할 수 있다.

[0084] 실리콘 고무의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 20 중량%의 그래프팅제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0085] 실리콘 고무는 예를 들면 미국 특허 제2,891,920호 및 미국 특허 제3,294,725호에 기재된 바와 같이 유화 중합에 의하여 생성될 수 있다. 실리콘 고무는 이에 의하여 수성 라텍스의 형태로 얻는다. 이를 위하여, 유기실록산, 가교제 및 임의로 그래프팅제를 포함하는 혼합물을 전단력의 작용하에서, 예를 들면 균질화기에 의하여, 설 폰산계 유화제, 예컨대 알킬벤젠설폰산 또는 알킬설폰산의 존재하에서 물과 혼합하고, 혼합물을 중합시켜 실리콘 고무 라텍스를 얻는다. 알킬벤젠설폰산이 특히 적절한데, 이는 유화제로서 뿐 아니라, 중합 개시제로서 작용하기 때문이다. 이와 같은 경우에서, 설 폰산과, 알킬벤젠설폰산의 금속 염 또는 알킬설폰산의 금속 염과의 조합이 바람직한데, 이는 차후의 그래프팅 중합중에 중합체가 안정화되기 때문이다.

[0086] 중합후, 반응은 알칼리 수용액의 첨가에 의하여, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 탄산칼륨 수용액의 첨가에 의하여 반응 혼합물을 중화시켜 종료된다.

[0087] 본 발명에 의하면, 실리콘/아크릴레이트 고무(B.2.2)는 또한 그래프트 베이스 B.2로서 적절하다. 이들 실리콘/아크릴레이트 고무는 실리콘 고무 함유량이 10 내지 90 중량%이고, 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 함유량이 90 내지 10 중량%인 그래프팅-활성 부위를 갖는 복합 고무이고, 언급한 2 종의 고무 성분은 복합 고무내에서 서로 침투되어 실질적으로 서로 분리될 수 없도록 한다.

[0088] 복합 고무중의 실리콘 고무 성분의 함유량이 너무 높으면, 최종 수지 조성물은 불리한 표면 성질을 지니며, 쉽게 착색될 수 없다. 반대로, 복합 고무중의 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분의 함유량이 너무 높으면, 최종 수지 조성물의 충격 강도가 불리하게 영향을 받을 수 있다.

[0089] 실리콘/아크릴레이트 고무는 공지되어 있으며, 예를 들면 미국 특허 제5,807,914호, 유럽 특허 출원 공개 공보 제430134호 및 미국 특허 제4,888,388호에 기재되어 있다.

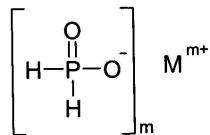
[0090] B.2.2에 의한 실리콘/아크릴레이트 고무의 적절한 실리콘 고무 성분은 B.2.1에서 이미 설명한 바와 같은 것이다.

- [0091] B.2.2에 의한 실리콘/아크릴레이트 고무의 적절한 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분은 메타크릴산 알킬 에스테르 및/또는 아크릴산 알킬 에스테르, 가교제(화학식 VI) 및 그래프팅제(화학식 VII)로부터 생성될 수 있다. 예로서 바람직한 메타크릴산 알킬 에스테르 및/또는 아크릴산 알킬 에스테르로는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 에스테르, 예를 들면 메틸, 에틸, n-부틸, t-부틸, n-프로필, n-헥실, n-옥틸, n-라우릴 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 에스테르, 예컨대 클로로에틸 아크릴레이트 및 이들 단량체의 혼합물을 들 수 있다. n-부틸 아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0092] 실리콘/아크릴레이트 고무의 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분에 사용될 수 있는 가교제(화학식 VI)는 하나보다 많은 중합성 이중 결합을 갖는 단량체이다. 가교 단량체의 바람직한 예로는 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 불포화 모노카르복실산 및 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 불포화 1가 알콜, 또는 2 내지 4 개의 OH 기를 갖는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 포화 폴리올의 에스테르, 예컨대 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 1,4-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트를 들 수 있다. 가교제는 그 자체로서 또는, 2종 이상의 가교제의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0093] 바람직한 그래프팅제(화학식 VII)의 예로는 알릴 메타크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트 또는 이의 혼합물을 들 수 있다. 알릴 메타크릴레이트도 또한 가교제(화학식 VI)로서 사용될 수 있다. 그래프팅제는 그 자체로서 사용될 수 있거나 또는 2종 이상의 그래프팅제의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0094] 가교제(화학식 VI) 및 그래프팅제(화학식 VII)의 양은 실리콘/아크릴레이트 고무의 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 20 중량%이다.
- [0095] 실리콘/아크릴레이트 고무는 수성 라텍스로서 B.2.1에 의한 실리콘 고무를 우선 생성하여 제조된다. 그후, 이러한 라텍스는 사용하고자 하는 메타크릴산 알킬 에스테르 및/또는 아크릴산 알킬 에스테르, 가교제(화학식 VI) 및 그래프팅제(화학식 VII)가 농축되었으며, 중합을 실시하였다. 자유 라디칼에 의하여, 예를 들면 퍼옥시드 개시제 또는 아조 또는 산화환원 개시제에 의하여 개시된 유화 중합이 바람직하다. 산화환원 개시제계, 구체적으로 황산철, 2나트륨 에틸렌디아민테트라아세테이트, 론갈리트(Rongalit) 및 히드로퍼옥시드의 조합에 의하여 생성된 살포실레이트 개시제계의 사용이 특히 바람직하다.
- [0096] 실리콘 고무의 제조에 사용된 그래프팅제(화학식 V)는 실리콘 고무 내용물에 공유 결합되는 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 내용물을 생성한다. 중합중에, 2 가지의 고무 성분은 서로 투과되며, 이러한 방식으로 복합 고무를 형성하며, 이는 중합후 실리콘 고무 성분 및 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분의 성분으로 더 이상 분리될 수 없다.
- [0097] 성분 B)로서 언급된 실리콘(/아크릴레이트) 그래프트 고무 B의 제조의 경우, 단량체 B.1은 고무 베이스 B.2상에 그래프팅된다.
- [0098] 이때, 예를 들면 유럽 특허 출원 공개 공보 제249964호, 유럽 특허 출원 공개 공보 제430134호 및 미국 특허 제4,888,388호에 개시된 중합 방법을 사용할 수 있다.
- [0099] 예를 들면, 그래프팅 중합은 하기의 중합 방법에 의하여 실시하였다: 목적하는 비닐 단량체 B.1을 자유 라디칼에 의하여 개시되는 1단계 또는 다단계 유화 중합으로 수성 라텍스 형태로 존재하는 그래프트 베이스상에서 중합시킨다. 그래프팅 효율은 가능한한 높아야하며, 10% 이상인 것이 바람직하다. 그래프팅 효율은 사용한 그래프팅제(화학식 V) 및 (화학식 VII)에 결정적으로 의존한다. 중합 반응에 의하여 실리콘(/아크릴레이트) 그래프트 고무를 생성한 후, 수성 라텍스를 고온수에 투입하고, 여기서 금속 염, 예컨대 염화칼슘 또는 황산마그네슘을 미리 용해시킨다. 실리콘(/아크릴레이트) 그래프트 고무는 이러한 절차중에 응고되며, 분리될 수 있다.
- [0100] 성분 B)로서 언급된 메타크릴산 알킬 에스테르 및 아크릴산 알킬 에스테르 그래프트 고무는 통상적으로 입수 가능하다. 미츠비시 레이온 컴파니 리미티드로부터의 메타블렌(Metablen)<sup>®</sup> SX 005 및 메타블렌<sup>®</sup> SRK 200을 예로서 들 수 있다.
- [0101] 성분 C
- [0102] 본 발명에 의한 포스핀산의 염(성분 C)은 임의의 적절한 금속 양이온과의 포스핀산의 염을 의미하는 것으로 이해하여야 한다. 금속 양이온이 상이한 염의 혼합물도 또한 사용할 수 있다. 금속 양이온으로는 원소주기율표의 1족 주족 금속(알칼리 금속, 바람직하게는 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)의 양이온, 2족 주족 금속(알칼리 토금속; 바람직하

계는  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , 특히 바람직하게는  $Ca^{2+}$ 의 양이온 또는 3족 주족 금속(붕소족의 원소, 바람직하게는  $Al^{3+}$ )의 양이온 및/또는 2, 7 또는 8족 부족 금속(바람직하게는  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ )의 양이온을 들 수 있다.

[0103] 하기 화학식 IV의 포스핀산의 염 또는 염의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다:

[0104] <화학식 IV>



[0105]

[0106] [상기 화학식에서,

[0107]  $M^{m+}$ 는 원소주기율표의 1족 주족(알칼리 금속;  $m=1$ )의 금속 양이온, 2족 주족(알칼리 토금속;  $m=2$ )의 금속 양이온 또는 3족 주족( $m=3$ )의 금속 양이온 또는 2, 7 또는 8족 부족(여기서  $m$ 은 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 3의 정수, 특히 바람직하게는 2 또는 3을 나타냄)의 금속 양이온임].

[0108] 화학식 IV에서,  $m$ 이 1인 경우, 금속 양이온  $M^+$ 는  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ 이고,  $m$ 이 2인 경우, 금속 양이온  $M^{2+}$ 는  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ 이고,  $m$ 이 3인 경우 금속 양이온  $M^{3+}$ 는  $Al^{3+}$ 인 것이 특히 바람직하며,  $Ca^{2+}$ ( $m=2$ ) 및  $Al^{3+}$ ( $m=3$ )이 매우 바람직하다.

[0109] 바람직한 실시태양에서, 포스핀산 염(성분 C)의 평균 입자 크기  $d_{50}$ 은  $80 \mu m$  미만, 바람직하게는  $60 \mu m$  미만이고,  $d_{50}$ 은 특히 바람직하게는 10 내지  $55 \mu m$ 이다. 평균 입자 크기  $d_{50}$ 은 각각의 경우에서 입자의 50 중량%가 상위 및 하위에 존재하는 직경이다. 평균 입자 크기  $d_{50}$ 이 상이한 염의 혼합물도 또한 사용할 수 있다.

[0110] 포스핀산 염의 입자 크기  $d_{50}$ 의 요건은 각각의 경우에서 포스핀산 염의 방염성 효율이 증가되는 기술적 효과와 관련되어 있다.

[0111] 포스핀산 염은 그 자체로서 사용될 수 있거나 또는 기타의 인 함유 방염제와 조합하여 사용될 수 있다. 본 발명에 의한 조성물은 모노- 및 올리고머 인산 및 포스폰산 에스테르, 포스포네이트-아민 및 포스파젠의 군으로부터 선택된 인 함유 방염제를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이를 기타의 인 함유 방염제, 예컨대 모노- 및 올리고머 인산 및 포스폰산 에스테르는 포스핀산 염에 비하여 성형 조성물의 열 변형점을 저하시키는 단점을 갖는다.

[0112] 성분 D

[0113] 성분 D는 1 이상의 열가소성 비닐 (공)중합체 D.1 및/또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 D.2를 포함한다.

[0114] 적절한 비닐 (공)중합체 D.1은 비닐방향족 화합물, 시안화비닐(불포화 니트릴), (메트)아크릴산 ( $C_1-C_8$ ) 알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체(예컨대 무수물 및 이미드)의 군으로부터의 1 이상의 단량체의 중합체이다. 특히 적절한 (공)중합체로는 하기의 것을 들 수 있다.:

[0115] D.1.1 비닐방향족 화합물 및/또는 핵상에서 치환된 비닐방향족 화합물, 예컨대 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌,  $p$ -메틸스티렌 및  $p$ -클로로스티렌 및/또는 (메트)아크릴산 ( $C_1-C_8$ ) 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트 50 내지 99 중량부, 바람직하게는 60 내지 80 중량부 및

[0116] D.1.2 시안화비닐(불포화 니트릴), 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 및/또는 (메트)아크릴산 ( $C_1-C_8$ ) 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트,  $n$ -부틸 아크릴레이트 및  $t$ -부틸 아크릴레이트 및/또는 불포화 카르복실산, 예컨대 말레산 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체, 예컨대 무수물 및 이미드, 예를 들면 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 20 내지 40 중량부.

[0117] 비닐 (공)중합체 D.1은 수지상, 열가소성이며, 고무를 포함하지 않는다. D.1.1 스티렌 및 D.1.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 바람직하다.

- [0118] D.1에 의한 (공)중합체는 공지되어 있으며, 자유 라디칼 중합, 특히 유화, 혼탁, 용액 또는 괴상 중합으로 생성될 수 있다. (공)중합체는 평균 분자량  $M_w$ (중량-평균, 광 산란 또는 침강에 의하여 측정함)이 15,000 내지 200,000인 것이 바람직하다.
- [0119] 성분 D.2의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 방향족 디카르복실산 또는 이의 반응성 유도체, 예컨대 디메틸 에스테르 또는 무수물 및 지방족, 시클로지방족 또는 방향족지방족 디올의 반응 생성물 및 이를 반응 생성물의 혼합물을 들 수 있다.
- [0120] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분을 기준으로 하여 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 테레프탈산 라디칼 및, 디올 성분을 기준으로 하여 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 에틸렌 글리콜 및/또는 부탄-1,4-디올의 라디칼을 포함한다.
- [0121] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 테레프탈산 라디칼 이외에, 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하의  $C_8-C_{14}$  기타 방향족 또는 시클로지방족 디카르복실산 또는  $C_4-C_{12}$  지방족 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산 및 시클로헥산디아세트산의 라디칼을 포함할 수 있다.
- [0122] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 에틸렌 글리콜 또는 프로판-1,3-디올 또는 부탄-1,4-디올의 라디칼 이외에, 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몲% 이하의  $C_3-C_{12}$  기타 지방족 디올 또는  $C_6-C_{21}$  시클로지방족 디올, 예를 들면 1,3-프로판디올, 2-에틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 시클로헥산-1,4-디메탄올, 3-메틸펜탄-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, 2,5-헥산디올, 1,4-디-( $\beta$ -히드록시에톡시)벤젠, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸시클로부탄, 2,2-비스-(3- $\beta$ -히드록시에톡시페닐)프로판 및 2,2-비스(4-히드록시프로포시페닐)프로판의 라디칼을 포함할 수 있다(독일 특허 출원 공개 공보 제24 07 674호, 제24 07 776호 및 제27 15 932호).
- [0123] 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 비교적 소량의 3가 또는 4가 알콜 또는 3- 또는 4-염기성 카르복실산, 예를 들면 독일 특허 출원 공개 공보 제1 900 270호 및 미국 특허 공보 제3,692,744호에 의한 것을 혼입하여 분지화될 수 있다. 바람직한 분지화제의 예로는 트리메스산, 트리멜리트산, 트리메틸올에탄 및 -프로판 및 펜타에리트리톨을 들 수 있다.
- [0124] 테레프탈산 및 이의 반응성 유도체(예, 이의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및/또는 부탄-1,4-디올 및 이를 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물만으로 생성된 폴리알킬렌 테레프탈레이트가 특히 바람직하다.
- [0125] 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.
- [0126] 바람직하게 사용한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 일반적으로 폐놀/o-디클로로벤젠(1:1 중량부)중에서 25°C에서 우베로데 (Ubbelohde) 점도계로 측정한 극한 점도가 이 0.4 내지 1.5 dL/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dL/g이다.
- [0127] 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지의 방법에 의하여 생성될 수 있다. 예를 들면 문헌[Kunststoff-Handbuch, volume VIII, p. 695 et seq., Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973].
- [0128] 성분 E
- [0129] 조성물은 성분 E)에 따른 통상의 첨가제, 예컨대 성분 B)와 상이한 고무-개질된 그래프트 중합체, 방염성 상승 작용제, 점적 방지제(예를 들면 불소화 폴리올레핀의 물질 유형의 화합물, 실리콘 및 아라미드 섬유의 화합물), 윤활제 및 이형제(예를 들면 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트), 핵 생성제, 안정화제, 대전방지제(예를 들면 전도성 카본 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 유기 대전방지제, 예컨대 폴리알킬렌 에테르, 알킬설포네이트 또는 폴리아미드-함유 중합체), 산, 충전제 및 보강 물질(예를 들면 유리 섬유 또는 탄소 섬유, 운모, 카울린, 탈크,  $CaCO_3$  및 유리 박편) 및 염료 및 안료를 추가로 포함할 수 있다.
- [0130] 성분 B와 상이한 그래프트 중합체  $E^*$ 로는 특히 E.2 디엔 고무, EP(D)M 고무(즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의로 디엔계에 기초한 고무) 및 아크릴레이트, 폴리우레тан, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 그래프트 베이스 95 내지 5 중량% 상의 E.1 하나 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중

량%의 하나 이상의 그래프트 중합체를 들 수 있다.

[0131] 단량체 E.1은

[0132] E.1.1 비닐방향족 화합물 및/또는 핵상에서 치환된 비닐방향족 화합물(예컨대 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌 및 p-클로로스티렌) 및/또는 (메트)아크릴산 ( $C_1-C_8$ ) 알킬 에스테르(예컨대 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량부(100 중량부인 E.1.1 및 E.1.2의 합을 기준으로 함) 및

[0133] E.1.2 시안화비닐(불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및/또는 (메트)아크릴산  $C_1-C_8$  알킬 에스테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 아크릴레이트 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체(예컨대 무수물 및 이미드), 예를 들면 말레산 무수물 및 N-페닐말레이이미드 1 내지 50 중량부(100 중량부인 E.1.1 및 E.1.2의 합을 기준으로 함)의 혼합물이 바람직하다.

[0134] 본 발명에 의한 조성물은 성분 B와 상이한 그래프트 중합체 E<sup>\*</sup>를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0135] 성형 조성물 및 성형품의 제조

[0136] 본 발명에 의한 열가소성 성형 조성물은 특정의 성분을 공지의 방식으로 혼합하고, 혼합물을 240°C 내지 300°C의 온도에서 통상의 유닛, 예컨대 내부 혼련기, 압출기 및 이중 스크류 압출기내에서 용융 배합 및 용융 압출시켜 생성된다.

[0137] 각각의 성분의 혼합은 공지의 방식으로 연속적으로 또는 동시에 또한 특히 약 20°C(실온)에서 또는 더 고온에서 실시할 수 있다.

[0138] 마찬가지로, 본 발명은 성형 조성물의 제조 방법 및, 성형품의 제조를 위한 성형 조성물의 용도 및, 성형물 그 자체를 제공한다.

[0139] 본 발명에 의한 성형 조성물은 모든 유형의 성형품의 제조에 사용될 수 있다. 이들은 사출 성형, 압출 및 취입 성형 공정으로 생성될 수 있다. 추가의 형태의 처리는 미리 생성된 시이트 또는 필름으로부터 열성형시켜 성형품을 생성하는 것이다.

[0140] 상기 성형품의 예로는 모든 유형의 필름, 프로파일, 하우징 부품, 예를 들면 가전 기기, 예컨대 텔레비전, 쥬스 암착기, 커피 머신 및 믹서기; 사무용 기기, 예컨대 모니터, 평판 스크린, 노트북, 프린터 및 복사기; 시이트, 튜브, 전기 설치관, 창문, 도어 및 건설 부문을 위한 추가의 프로파일(내부 마감재 및 외부용) 및 전기 및 전자 부품, 예컨대 스위치, 플러그 및 소켓 및, 유틸리티 차량, 특히 자동차 부문을 위한 차체 또는 내장 부품을 들 수 있다.

[0141] 또한, 본 발명에 의한 성형 조성물은 특히 예를 들면 철도 차량, 선박, 항공기, 버스 및 기타의 자동차용 내부 마감재 부품, 소형 변압기를 포함하는 전기 장치의 하우징, 정보의 프로세싱 및 전송을 위한 장치용 하우징, 의료 장치의 하우징 및 라이닝, 마사지 장치 및 이를 위한 하우징, 어린이용 장난감 자동차, 평면 벽 엘리먼츠, 안전 장치용 및 텔레비전용 하우징, 열 절연된 수송 컨테이너, 위생 및 욕실 판이음쇠용 몰딩, 환기장치 통로용 커버 그리드 및 정원 장치용 하우징과 같은 성형품 또는 몰딩의 제조에 사용할 수 있다.

[0142] 하기의 실시예는 본 발명을 추가로 설명하고자 한다.

[0143] 실시예

[0144] 성분 A

[0145] 용매로서  $CH_2Cl_2$  중에서 25°C에서 측정한 상대적 용액 점도  $n_{rel}$ 가 1.34이며, 농도가 0.5 g/100 mL이고, 비스페놀 A 및 이사틴-비스크레졸의 합을 기준으로 하여 0.3 몰%의 이사틴-비스크레졸을 사용하여 분지된 비스페놀 A 계 분지된 폴리카보네이트.

[0146] 성분 B-1

[0147] 충격 개질제, 메틸 메타크릴레이트-개질된 실리콘/아크릴레이트 고무, 미츠비시 레이온 컴파니 리미티드로부터의 메타블렌® SX 005, CAS 143106-82-5.

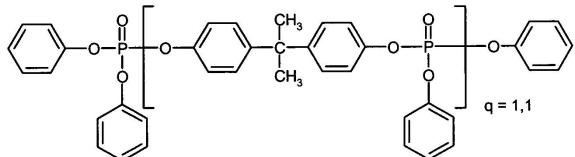
[0148] 성분 B-2

[0149] 충격 개질제, 스티렌/아크릴로니트릴-개질된 실리콘/아크릴레이트 고무, 미츠비시 레이온 컴파니 리미티드로부터의 메타블렌® SRK 200, CAS 178462-89-0.

[0150] 성분 C

[0151] 성분 C-1(비교용)

[0152] 비스페놀 A계 올리고포스페이트



[0153]

[0154] 성분 C-2

[0155] 포스핀산칼슘, 평균 입자 크기  $d_{50}=50 \mu\text{m}$ .

[0156] 성분 E

[0157] 성분 E-1: 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)

[0158] 성분 E-2: 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트

[0159] 성분 E-3: 이르가녹스(Irganox)® B900(제조업자: 스위스 바젤에 소재하는 시바 스페셜티 케미칼스 인코포레이티드)

[0160] 성형 조성물의 제조 및 테스트

[0161] 하기 표 1에 제시한 출발 물질을 배합하고, 2축 스크류 압출기(ZSK-25)(베르너 운트 플라이데러)에서 225 rpm의 회전 속도 및 20 kg/h의 처리량에서 260°C의 기기 온도에서 과립으로 만들었다.

[0162] 마무리 처리된 과립을 사출 성형기상에서 처리하여 해당 테스트 검체(용융 온도 260°C, 몰드 온도 80°C, 유동 선단 속도 240 mm/s)를 얻었다. 특성화는 DIN EN ISO 180/1A(이조드 노치 충격 강도  $a_K$ ), DIN EN ISO 527(인장 E 탄성률), DIN ISO 306(Vicat 연화 온도, 50 N의 하중 및 120 K/h의 가열 속도를 사용한 방법 B), ISO 4599 (톨루엔:이소프로판 60:40에 대한 환경 응력 균열(ESC) 테스트, 10 분 동안 2.4% 엣지 섬유 연신에서 실온에서 테스트 검체의 노출) 및 UL 94 V(치수 127×12.7×1.5 mm의 바아상에서 측정함)에 의하여 실시하였다.

[0163] 하기 표 1에 의하면, 폴리카보네이트, 실리콘 충격 개질제 및 포스핀산칼슘의 조합을 사용한 실시예 2 및 실시 예 3의 조성물만이 본 발명에 의한 목적을 달성하였으며, 즉 우수한 방염성, 높은 열 변형점, 우수한 기계적 성질 및 우수한 내화학성을 제공한다는 것을 알 수 있다.

표 1

## 조성 및 이의 성질

조성		1 (비교예)	2	3
A	중량부	85.2	85.2	85.2
B-1	중량부	4.7	4.7	
B-2	중량부			4.7
C-1	중량부	10.1		
C-2	중량부		10.1	10.1
E-1	중량부	0.4	0.4	0.4
E-2	중량부	0.2	0.2	0.2
E-3	중량부	0.1	0.1	0.1
성질:				
$a_k / RT$ (DIN EN ISO 180/1A) (인성)	kJ/m <sup>2</sup>		70.2	69.1
$a_k / RT$ (DIN EN ISO 180/1A) (취성)	kJ/m <sup>2</sup>	11.2		
$a_k / -30^\circ C$ (DIN EN ISO 180/1A) (취성)	kJ/m <sup>2</sup>	7.9	26.2	19.2
인장 E 탄성률 (DIN EN ISO 527)	N/mm <sup>2</sup>	2515	2673	2753
Vicat B 120 (DIN ISO 306)	°C	114	145	145
ESC 성질/(2.4%)	등급	BR	n. BR	n. BR
연소 성질(UL 94 V, 1.5 mm)				
UL 94 V 1.5mm / 2d (등급)		V0	V0	V0
UL 94 V 1.5mm / 2d (총 ABT)	s	13	7	7

BR = 파단

n. BR = 파단 없음

ABT = 후연소 시간