

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁸ (45) 공고일자 2006년01월12일
C08K 5/49 (2006.01) (11) 등록번호 10-0541297

(24) 등록일자 2005년12월29일

(21) 출원번호	10-1999-7010783	(65) 공개번호	10-2001-0012819
(22) 출원일자	1999년11월22일	(43) 공개일자	2001년02월26일
번역문 제출일자	1999년11월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/002730	(87) 국제공개번호	WO 1998/53002
국제출원일자	1998년05월11일	국제공개일자	1998년11월26일

(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, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 인도네시아, 가나, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 감비아, 기니 비사우,

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

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

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,

(30) 우선권주장 19721628.5 1997년05월23일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠센

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

 뵈디거, 미카엘
독일 데-41539도르마겐반호프스트라쎄41

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

 알베르츠, 하인리히

독일테-51519오덴탈슐스트라제1아

호른,클라우스

독일테-41539도르마겐반호프스트라제13

(74) 대리인 주성민
 김영

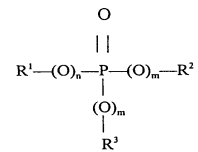
심사관 : 정진성

(54) 고온에서 치수 안정성이 있고 용접선 강도가 높은 난연성폴리카르보네이트 성형 조성물

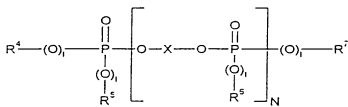
요약

본 발명은 A) 70 내지 98 중량부의 방향족 폴리카르보네이트, B) 0.5 내지 20 중량부의 그래프트 중합체, C) C.1) C를 기준으로 하여 10 내지 90 중량%의 화학식 I의 모노인 함유 화합물 및 C.2) C를 기준으로 하여 90 내지 10 중량%의 화학식 II의 인 화합물의 혼합물 0.5 내지 5 중량부, 및 D) 평균 입경 0.05 내지 1000 μm, 밀도 1.2 내지 2.3 g/cm³ 및 65 내지 76 중량%의 불소 함량을 갖는 플루오르화 폴리올레핀 0.05 내지 5 중량부를 함유하는 난연성 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

<화학식 I>



<화학식 II>



색인어

용접선 강도, 난연성 열가소성 성형 조성물, 방향족 폴리카르보네이트, 그래프트 중합체

명세서

본 발명은, 모노인 함유 화합물 및 인 화합물 올리고머의 활성 첨가제 조합에 의해 난연성을 갖는, 폴리카르보네이트 및 그래프트 중합체의 난연성 성형 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 성형 조성물은 높은 내열성, 매우 높은 용접선(weld line) 강도 및 우수한 난연성을 특징으로 한다.

유럽특허출원공개 제0 174 493호 (미국특허 제4 983 658호)에는, 방향족 폴리카르보네이트, 스티렌-함유 그래프트 공중합체, 모노포스페이트 및 특별한 폴리테트라플루오로에틸렌 조성의 난연성 할로젠-함유 중합체 혼합물이 기재되어 있다. 그러나, 이들 혼합물은 화재 특성 및 기계적 수치의 수준에서는 적절하지만, 용접선 강도 및 열 안정성에 있어서는 결함이 있을 수도 있다.

미국특허 제5 030 675호에는, 방향족 폴리카르보네이트, ABS 중합체, 폴리알킬렌 테레프탈레이트와 함께 난연제로서의 모노포스페이트 및 플루오르화 폴리올레핀으로 구성된 난연성 열가소성 성형 조성물이 기재되어 있다. 이들은 응력 균열

내성 및 용접선 강도가 양호한 반면, 노치 충격 강도가 부족하고 예를들어 가공시에 높은 열 응력하에서 열 안정성이 부적절하다는 단점이 있다. 또한, 효과적인 방염을 달성하기 위해서는 비교적 다량의 난연제가 필요하고, 이는 결국 내열성을 상당히 감소시킨다는 점에서 또다른 단점도 나타날 수 있다.

디포스페이트도 난연제로서 공지되어 있다. 일본특허공개 제59-202 240호에는, 옥시염화인, 히드로퀴논 또는 비스페놀 A와 같은 디페놀 및 페놀 또는 크레졸과 같은 모노페놀로부터의 이러한 생성물의 제조에 대해 기재되어 있다. 이러한 디포스페이트는 폴리아미드 또는 폴리카르보네이트에서 난연제로서 사용될 수 있다.

유럽특허출원공개 제0 363 608호 (= 미국특허 제5 204 394호)에는, 방향족 폴리카르보네이트, 스티렌-함유 공중합체 및 그래프트 공중합체와 함께 난연제로서의 인산염 올리고머로 구성된 중합체 혼합물이 기재되어 있다. 이들 혼합물은 난연성이 양호하고 금형의 플래이트 아웃(plate-out)이 감소되었으나, 높은 용접선 강도 및 많은 용도에서 요구되는 방염 효과를 갖고 있지 않다. 또한 인산염 올리고머의 분자량이 증가함에 따라, 방염 효과는 저하된다.

유럽특허출원공개 제0 640 655호에는, 폴리카르보네이트, 스티렌 공중합체, ABS 그래프트 중합체 및 난연제로서의 모노포스페이트 및 인산염 올리고머의 조합으로 구성된 성형 조성물이 기재되어 있다. 여기서도 마찬가지로, 스티렌 공중합체에 의해 유발되는 낮은 용접선 강도를 단점으로 들 수 있다.

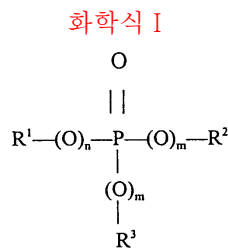
독일특허출원공개 제195 47 013호에 따르면, 폴리카르보네이트, 그래프트 중합체 및 난연제로서의 인산염 올리고머로 구성된 성형 조성물은 뛰어난 난연성을 갖고 있다. 상기 발명에 따른 성형 조성물에는 모노포스페이트가 함유되어 있지 않다.

유럽특허출원공개 제0 731 140호에는, 폴리카르보네이트, 그래프트 중합체 및 난연제로서의 모노포스페이트 및 인산염 올리고머의 조합으로 구성된 중합체 혼합물이 기재되어 있다. 이들 혼합물은 양호한 난연성 및 양호한 열 안정성을 갖고 있다. 그러나, 효과적인 난연성 (UL 94V에 의거, 1.6mm 두께에 대해 V-0)을 달성하기 위해서는 5 중량부 이상의 인 화합물이 필요한데, 이는 내열성에 부정적인 영향을 미친다는 단점이 존재한다.

놀랍게도, 폴리카르보네이트, 그래프트 중합체, 및 모노인 함유 화합물과 인 화합물의 난연제 조합으로 구성된 할로젠-무함유 성형 조성물이 높은 내열성, 양호한 기계적 수치 (노치 충격 강도, 용접선 강도) 및 우수한 난연성과 같은 특성의 매우 바람직한 조합을 갖는다는 것을 알아내었다.

본 발명은 하기 성분들 A 내지 D를 함유하는 난연성 열가소성 성형 조성물을 제공한다:

- A) 70 내지 98 중량부, 바람직하게는 75 내지 98 중량부, 특히 바람직하게는 80 내지 98 중량부의 방향족 폴리카르보네이트,
- B) 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 12 중량부의 그래프트 중합체,
- C) 0.5 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 4 중량부, 특히 바람직하게는 0.5 내지 3 중량부의,
 - C.1) (C의 총량을 기준으로 하여) 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 12 내지 50 중량%, 특히 14 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 40 중량%의 화학식 I의 모노인 함유 화합물



[상기 식 중에서,

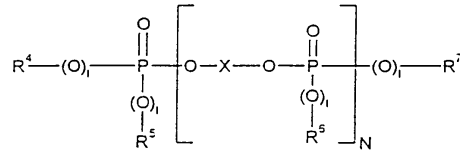
R¹, R² 및 R³는 서로 독립적으로 C₁~C₈-알킬, C₆~C₂₀-아릴 또는 C₇~C₁₂-아르알킬을 나타내고,

m 은 0 또는 1 을 나타내고,

n 은 0 또는 1 을 나타낸다]; 및

C.2) (C의 총량을 기준으로 하여) 90 내지 10 중량%, 바람직하게는 88 내지 50 중량%, 특히 86 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 85 내지 60 중량%의 화학식 II의 인 화합물

화학식 II



[상기 식 중에서,

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 은 서로 독립적으로 C₁~C₈-알킬, C₅~C₆-시클로알킬, C₆~C₁₀-아릴 또는 C₇~C₁₂-아르알킬을 나타내고,

I 는 서로 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

N 은 1 내지 5를 나타내고,

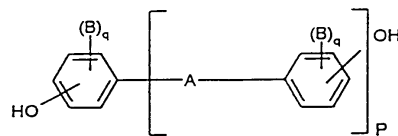
X 는 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵 방향족 기를 나타낸다]의 혼합물, 및

D) 0.05 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부의, 평균 입경 0.05 내지 1000 μm, 1.2 내지 2.3 g/cm³의 밀도 및 65 내지 76 중량%의 불소 함량을 갖는 플루오르화 폴리올레핀.

성분 A

본 발명에 있어서 적합한 성분 A의 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 하기 화학식 III의 디페놀 또는 하기 화학식 IV의 알킬-치환된 디히드록시페닐시클로알칸을 기재로 하는 화합물이다:

화학식 III



[상기 식 중에서,

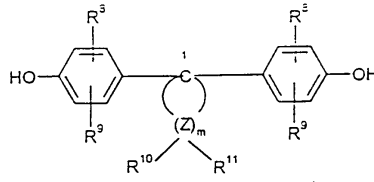
A는 단일 결합, C₁~C₅-알킬렌, C₂~C₅-알킬리덴, C₅~C₆-시클로알킬리덴, -S- 또는 -SO₂- 를 나타내고,

B는 서로 독립적으로 C₁~C₈-알킬, C₆~C₁₀-아릴, C₇~C₁₂-아르알킬을 나타내고,

q는 0, 1 또는 2를 나타내고,

p는 1 또는 0을 나타낸다]

화학식 IV



[상기 식 중에서,

R^8 및 R^9 는 서로 독립적으로 수소, $C_1 \sim C_8$ -알킬, $C_5 \sim C_6$ -시클로알킬, $C_6 \sim C_{10}$ -아릴, 바람직하게는 페닐, 및 $C_7 \sim C_{12}$ -아르알킬, 바람직하게는 페닐- $C_1 \sim C_4$ -알킬, 특히 벤질을 나타내고,

m 은 4, 5, 6 또는 7, 바람직하게는 4 또는 5를 나타내고,

R^{10} 및 R^{11} 는 각각의 Z 에 대해 개별적으로 선택되며, 서로 독립적으로 수소 또는 $C_1 \sim C_6$ -알킬을 나타내고,

Z 는 탄소를 나타내며, 단 적어도 하나의 Z 원자 상에서 R^{10} 및 R^{11} 모두가 동시에 알킬기를 나타낸다]

화학식 III의 적합한 디페놀은 예를들면 히드록시놀, 레조르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산이다.

화학식 III의 바람직한 디페놀은 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2- 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산이다.

화학식 IV의 바람직한 디페놀은 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-2,4,4-트리메틸시클로펜탄이다.

본 발명에 있어서 적합한 폴리카르보네이트는 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 모두이다.

성분 A는 또한 상기 정의된 열가소성 폴리카르보네이트의 혼합물일 수도 있다.

폴리카르보네이트는 디페놀로부터 공지된 수단에 의해, 즉 상 계면 방법에 의한 포스겐과의 반응에 의해, 또는 균일상 방법, 이른바 피리딘 방법에 의한 포스겐과의 반응에 의해 생성될 수도 있으며, 분자량은 적절한 양의 공지된 사슬 종결제를 사용하여 공지된 방법에 의해 조절가능하다.

적절한 사슬 종결제는 예를들면 페놀, p -3급 부틸페놀 또는 기타 장쇄 알킬페놀, 예컨대 독일특허출원공개 제2 842 005 호에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)페놀, 또는 독일특허출원공개 제3 506 472.2호에 따른 알킬 치환기에 총 8 내지 20개의 탄소원자를 가진 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예컨대 3,5-디-3급 부틸페놀, p -이소옥틸페놀, p -3급 옥틸페놀, p -도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)페놀이다.

일반적으로 사슬 종결제의 양은 각각의 경우에 사용되는 화학식 III 및(또는) IV의 디페놀의 총합을 기준으로 하여 0.5 내지 10 몰%이다.

본 발명에 있어서 적합한 폴리카르보네이트 A는 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 20,000 내지 80,000의 평균 분자량 (M_w , 예를들어 초원심분리법 또는 혼탁측정법에 의해 측정된 중량 평균 분자량)을 갖는다.

본 발명에 있어서 적합한 폴리카르보네이트 A는 공지된 방법에 의해, 바람직하게는 사용되는 디페놀의 총합을 기준으로 하여 0.05 내지 2 몰%의 삼관능성 또는 삼관능성 이상의 화합물, 예를들어 3 개 이상의 페놀기를 갖는 화합물을 혼입함으로써 분지쇄화될 수도 있다.

비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외의 바람직한 폴리카르보네이트는 디페놀의 몰 총합을 기준으로 하여 60 몰% 이하의 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산과 비스페놀 A와의 코폴리카르보네이트이다.

폴리카르보네이트 A는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트로 일부분 또는 완전히 대체될 수도 있다.

다른 실시형태에 있어서, 방향족 폴리카르보네이트 A는 동일하거나 상이한 구조를 갖고 상이한 상대 용액 점도를 갖는 2종 이상의 폴리카르보네이트 A.1 및 A.2의 혼합물로 대체될 수도 있다. 폴리카르보네이트들이 동일한 구조를 갖는 것이 바람직하다.

폴리카르보네이트 A.1 및 A.2의 혼합물을 기준으로 하여, A.1의 중량비는 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 25 내지 75 중량%, 특히 10 내지 35 중량% 이고, A.2의 중량비는 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 75 내지 25 중량%, 특히 35 내지 10 중량%이다.

폴리카르보네이트 A.1 및 A.2의 혼합물은 A.1의 상대 용액 점도가 1.18 내지 1.24이고, A.2의 상대 용액 점도가 1.24 내지 1.34임을 특징으로 한다. A.1 및 A.2의 상대 용액 점도간의 차이는 바람직하게는 0.06 이상이고, 특히 0.09 이상이며, 다시말해서 상대 용액 점도(A.2) - 상대 용액 점도(A.1) \geq 0.06, 특히 \geq 0.09 이다. 상대 용액 점도는 용매로 사용되는 CH₂Cl₂ 중에서 25 °C, 0.5 g/100ml의 농도에서 측정된다.

혼합물중의 두개의 폴리카르보네이트 성분 A.1 또는 A.2중의 하나는 재생 폴리카르보네이트일 수 있다. 재생 폴리카르보네이트란, 이미 가공 사이클과 그의 가공 사이클을 지나서, 특수 재가공 공정에 의하여 다른 용도에 적절한 정도로 부착 불순물을 제거시킨 물질을 의미한다.

성분 B

그래프트 중합체 B는, 예를들면 필수적으로 다음의 단량체: 클로로프렌, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 스티렌, 아크릴로니트릴, 에틸렌, 프로필렌, 비닐 아세테이트 및 알콜 성분에 1 ~ 18개의 탄소원자를 가진 (메트)아크릴산 에스테르 중의 2 이상의 단량체로부터 수득가능한 고무-탄성을 가진 그래프트 중합체를 포함하며; 즉, 예를 들면 문헌 ["Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), vol.14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, p.393-406] 및 문헌 [C.B.Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977]에 기재된 중합체이다. 바람직한 중합체 B는 부분적으로 가교결합되고, 20 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상, 특히 60 중량% 이상의 겔 함량을 갖는 것이다.

바람직한 그래프트 중합체 B는

B.1) 5 내지 95 중량부, 바람직하게는 30 내지 80 중량부의 하기 성분 B.1.1) 및 B.1.2)의 혼합물의:

B.1.1) 50 내지 95 중량부의 스티렌, α -메틸 스티렌, 고리에 메틸 치환기를 갖는 스티렌, C₁~C₈-알킬 메타크릴레이트 (특히 메틸 메타크릴레이트), C₁~C₈-알킬 아크릴레이트 (특히 메틸 아크릴레이트), 또는 이 화합물들의 혼합물 및

B.1.2) 5 내지 50 중량부의 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C₁~C₈-알킬 메타크릴레이트, 특히 메틸 메타크릴레이트, C₁~C₈-알킬 아크릴레이트, 특히 메틸 아크릴레이트, 말레산 무수물, C₁~C₄-알킬- 또는 -페닐-N-치환 말레이미드 또는 이 화합물들의 혼합물,

B.2) 5 내지 95 중량부, 바람직하게는 20 내지 70 중량부의, 유리 전이 온도가 -10 °C미만인 중합체

에 대한 그래프트 중합체로 이루어진다.

바람직한 그래프트 중합체 B는, 예를들면 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체 및 스티렌 및(또는) 아크릴로니트릴 및(또는) 알킬(메트)아크릴레이트와 그래프트된 폴리아크릴레이트 고무, 다시말해서 독일특허출원공개 제 1 694 173호 (= 미국특허 제 3 564 077호)에 기재된 종류의 공중합체; 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 또는 부타디엔/아크릴로니트릴 공

중합체, 폴리이소부텐, 또는 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 및(또는) 알킬 스티렌과 그래프트된 폴리이소프렌, 예를들어 독일특허출원공개 제2 348 377호 (=미국특허 제3 919 353호)에 기재된 공중합체이다.

특히 바람직한 그래프트 중합체 B는,

I. 그래프트 생성물을 기준으로 하여 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%, 특히 20 내지 40 중량%의 하나 이상의 (메트)아크릴산 에스테르; 또는 아크릴로니트릴 또는 (메트)아크릴산 에스테르 (혼합물을 기준으로 하여 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 35 중량%)와 스티렌 (혼합물을 기준으로 하여 50 내지 90 중량%, 바람직하게는 65 내지 80 중량%)와의 혼합물 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%, 특히 20 내지 40 중량%를,

II. 그래프트 생성물을 기준으로 하여 30 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 내지 85 중량%, 특히 60 내지 80 중량%의 그래프트 베이스로서의 부타디엔 중합체 (부타디엔기를 II를 기준으로 50 중량% 이상 포함함) 상에 그래프트 반응시킴으로써 수득가능하고,

그래프트 베이스 II의 겔 함량이 70 중량% 이상 (톨루엔중에서 측정)이고, 그래프트도 G가 0.15 내지 0.55 이며, 그래프트 중합체 B의 평균 입경 d_{50} 이 0.05 내지 2, 바람직하게는 0.1 내지 0.6 μm 인 그래프트 중합체이다.

(메트)아크릴산 에스테르 I은 아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소수 1~18의 1가 알콜과의 에스테르이다. 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 및 프로필 메타크릴레이트가 특히 바람직하다.

그래프트 베이스 II는, 부타디엔기 이외에도, II를 기준으로 하여 50 중량% 이하의 기타 에틸렌성 불포화 단량체의 기, 예컨대 스티렌, 아크릴로니트릴, 아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소수 1~4의 알콜 성분과의 에스테르 (예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트), 비닐 에스테르 및(또는) 비닐 에테르를 추가로 함유할 수 있다. 바람직한 그래프트 베이스 II는 순수한 폴리부타디엔으로 구성된다.

그래프트 반응 동안에, 그래프트 단량체가 반드시 그래프트 베이스상으로 완전히 그래프트되어야 하는 것은 아님이 공지되어 있으므로, 본 발명에 따른 그래프트 중합체 B는 그래프트 베이스의 존재하에 그래프트 단량체를 중합함으로써 수득되는 생성물을 또한 포함한다.

그래프트도 G는 그래프트 베이스상에 그래프트된 그래프트 단량체의 중량비를 뜻하며, 무차원이다.

평균 입경 d_{50} 이란, 그 값의 위 및 아래에 입자의 50 중량%가 존재하는 입경의 값을 말한다. 이는 초원심분리 측정법에 의해 결정될 수 있다 [W.Scholtan, H.Lange, Kolloid,Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796].

특히 바람직한 그래프트 중합체 B는 예를들면

(a) 그래프트 베이스로서, 유리 전이 온도가 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만인 폴리아크릴레이트 고무 20 내지 90 중량% (B를 기준으로 함) 및

(b) 그래프트 단량체로서, 하나 이상의 중합가능한 에틸렌성 불포화 단량체이고 a)의 부재하에 형성된 그의 단독중합체 또는 공중합체가 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 유리 전이 온도를 갖는 단량체 10 내지 80 중량% (B를 기준으로 함)

의 그래프트 중합체이다.

중합체 B의 폴리아크릴레이트 고무 (a)는 바람직하게는 알킬 아크릴레이트와 임의로 (a)를 기준으로하여 40 중량% 이하의 기타 중합가능한 에틸렌성 불포화 단량체와의 중합체이다. 바람직한 중합가능한 아크릴레이트는 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ -알킬 에스테르, 예를들면 메틸, 에틸, n-부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르, 및 이 단량체들의 혼합물을 포함한다.

하나 이상의 중합가능한 이중 결합을 가진 단량체는 가교결합을 위해 공중합될 수 있다. 가교결합 단량체의 바람직한 예는 탄소수 3~8의 불포화 모노카르복실산과 탄소수 3~12의 불포화 1가 알콜 또는 2 내지 4개의 -OH 기를 갖고 탄소수

2~20의 포화 폴리올과의 에스테르, 예를들면 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 고도불포화 헤테로고리 화합물, 예를들어 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이드; 다가 비닐 화합물, 예를들어 디- 및 트리비닐 벤젠, 뿐만 아니라 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트이다.

바람직한 가교결합 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 적어도 3 개의 에틸렌성 불포화 기를 가진 헤테로고리 화합물이다.

특히 바람직한 가교결합 단량체는 고리형 단량체 트리알릴 시아누레이드, 트리알릴 이소시아누레이드, 트리비닐 시아누레이드, 트리아크릴로일 헥사히드로-s-트리아진, 트리알릴 벤젠류이다.

가교결합 단량체의 양은 바람직하게는 그래프트 베이스 (a)를 기준으로 하여 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.

적어도 3 개의 에틸렌성 불포화 기를 가진 고리형 가교결합 단량체의 경우에, 그래프트 베이스 (a)의 양을 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.

그래프트 베이스 (a)의 제조를 위해 아크릴산 에스테르외에 임의로 사용될 수 있는 바람직한 "기타" 중합가능한 에틸렌성 불포화 단량체는 예를들면 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸 스티렌, 아크릴아미드, 비닐-C₁~C₆-알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트, 부타디엔이다. 그래프트 베이스 (a)로서 바람직한 폴리아크릴레이트 고무는 60 중량% 이상의 겔 함량을 갖는 에멀전 중합체이다.

기타 적절한 그래프트 베이스는, 문헌 [독일특허출원공개 제37 04 657호, 동 제37 04 655호, 동 제36 31 540호 및 동 제36 31 539호]에 기재된 바와 같이, 그래프트-활성 점을 가진 실리콘 고무이다.

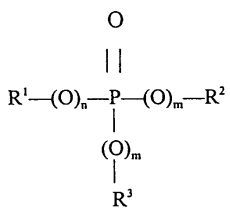
그래프트 베이스 (a)의 겔 함량은 디메틸 포름아미드 중에서 25 °C에서 결정된다 [M.Hoffmann, H.Kroemer, R.Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977].

테트라플루오로에틸렌 중합체 D와의 바람직한 공침전을 위해 사용되는, 그래프트 중합체 B의 수성 분산액은 일반적으로 25 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 45 중량%의 고형물 함량을 갖는다.

성분 C

본 발명에 따른 중합체 혼합물은 모노인 함유 화합물 C.1 및 인 화합물 C.2의 혼합물을 난연제로서 함유한다. 성분 C.1은 화학식 I에 따른 인 화합물을 나타낸다.

<화학식 I>



[상기 식 중에서,

R¹, R² 및 R³는 서로 독립적으로 C₁~C₈-알킬, 바람직하게는 C₁~C₄-알킬, C₆~C₂₀-아릴, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸, 또는 C₇~C₁₂-아르알킬, 바람직하게는 페닐-C₁~C₄-알킬을 나타내고,

m 은 0 또는 1 을 나타내고,

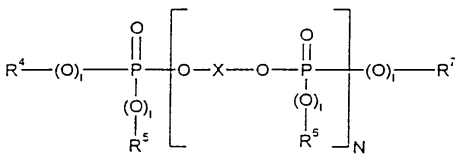
n 은 0 또는 1 을 나타낸다]

본 발명에 있어서 적합한 성분 C.1에 따른 인 화합물은 일반적으로 공지되어 있다 (예를 들면 문헌 [Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, vol.18, pp. 301 ff., 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. 12/1, p.43; Beilstein, vol.6, p.177] 참조). 바람직한 치환기 R¹ 내지 R³는 메틸, 부틸, 옥틸, 페닐, 크레실, 쿠밀 및 나프틸을 포함한다. 메틸, 에틸, 부틸, 임의로 메틸 또는 에틸로 치환된 페닐이 특히 바람직하다.

바람직한 인 화합물 C.1 (화학식 I)은 예를들면 트리부틸 포스페이트, 트리페틸 포스페이트, 트리카레실 포스페이트, 디페닐크레실 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레실 포스페이트, 트리(이소프로필페닐)포스페이트, 디메틸 메틸포스포네이트, 디페닐 메틸포스포네이트, 디에틸 페닐포스포네이트, 트리페닐포스핀 옥사이드 및 트리카레실포스핀 옥사이드를 포함한다.

성분 C.2는 하기 화학식 II의 인 화합물을 나타낸다:

<화학식 II>



상기 식 중에서, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 은 서로 독립적으로 C₁~C₈-알킬, 바람직하게는 C₁~C₄-알킬, C₅~C₆-시클로알킬, C₆~C₁₀-아릴 또는 C₇~C₁₂-아르알킬을 나타내고, 페닐, 나프틸 및 벤질이 바람직하다. 방향족 기 R⁴, R⁵, R⁶, 및 R⁷ 은 그 자체로 알킬기로 치환될 수도 있다. 특히 바람직한 아릴기는 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐이다.

화학식 II에서 X는 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵 방향족 기를 나타낸다. 이는 비스페놀 A, 레조르시놀 또는 히드로퀴논과 같은 디페놀 또는 상기 언급된 화학식 III에 기재된 디페놀로부터 유래된다.

화학식 II에서 I는 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있으며, 바람직하게는 1 이다.

N은 1 내지 5의 값으로 추정되며, 바람직하게는 1 내지 2 이다. 여러 인산염의 혼합물이 본 발명에 따른 성분 C.2로서 사용될 수 있다. 이 경우에, N은 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2의 평균 값을 갖는다.

본 발명에 따른 중합체 혼합물은 난연제로서 C.1 및 C.2의 혼합물을 함유한다. 여기에서 C.1 및 C.2의 양적 비율은 상승 작용이 달성될 정도로 선택되어야 한다. 혼합물은 일반적으로 10 내지 90 중량%의 C.1 및 90 내지 10 중량%의 C.2 (각 경우에 C를 기준으로 함)로 구성된다. 특히 바람직한 특성 조건은 12 내지 50 중량%, 특히 14 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 40 중량%의 C.1 및 88 내지 50 중량%, 특히 86 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 85 내지 60 중량%의 C.2의 바람직한 범위에서 수득된다.

성분 D

플루오르화 폴리올레핀 D는 고 분자량이고, -30 °C 이상, 통상 100 °C 이상의 유리 전이 온도를 가지며, 바람직하게는 65 내지 76 중량%, 특히 70 내지 76 중량%의 불소 함량을 갖고, 평균 입경 d₅₀이 0.05 내지 1000, 바람직하게는 0.08 내지 20 μm이다. 플루오르화 폴리올레핀 D는 일반적으로 1.2 내지 2.3 g/cm³의 밀도를 갖는다. 바람직한 플루오르화 폴리올레핀 D는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체이다. 플루오르화 폴리올레핀은 공지되어 있다 (문헌 ["Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, p. 484-494; "Fluorpolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, vol.13, 1970, p.623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, vol.47, part 10A, October 1970, McGraw Hill, Inc., New York, p. 134 및 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, October 1975, vol.52, part 10A, McGraw Hill, Inc., New York, p.27,28 및 472; 미국특허 제3 671 487호, 동 제3 723 373호 및 동 제3 838 092호] 참조)

이들은 공지된 방법, 예를들면 7 내지 71 kg/cm²의 압력하에 0 내지 200 °C, 바람직하게는 20 내지 100 °C의 온도에서 수성 매질중에서 자유 라디칼-형성 촉매, 예를들어 퍼옥시이황산 나트륨, 퍼옥시이황산 칼륨 또는 퍼옥시이황산 암모늄을 사용하여 테트라플루오로에틸렌을 중합함으로써 제조될 수 있다 (더욱 상세한 것은 예를들어 미국특허 제2 393 967호를 참조). 이들이 사용되는 형태에 따라, 이들 물질의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm³일 수 있고, 평균 입자 크기는 0.05 내지 1000 μm이다.

본 발명에 따른 바람직한 플루오르화 폴리올레핀 D는 테트라플루오로에틸렌 중합체이고, 0.05~20 μm, 바람직하게는 0.08~10 μm의 평균 입경 및 1.2~1.9 g/cm³의 밀도를 가지며, 바람직하게는 테트라플루오로에틸렌 중합체 D의 에멀전과 그래프트 중합체 B의 에멀전과의 응고 혼합물의 형태로 사용된다.

B 및 D의 응고 혼합물을 제조하기 위해서는, 0.05~2 μm, 특히 0.1~0.6 μm의 평균 라텍스 입경을 가진 그래프트 중합체 B의 수성 에멀전 (라텍스)을 0.05~20 μm, 특히 0.08~10 μm의 평균 입경을 가진 테트라플루오로에틸렌 중합체 D의 수중 미립자 에멀전과 먼저 블렌딩한다. 적절한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 통상 30 내지 70 중량%, 특히 50 내지 60 중량%의 고형물 함량을 갖는다. 그래프트 중합체 B)의 에멀전은 25 내지 50 중량%, 바람직하게는 30 내지 45 중량%의 고형물 함량을 갖는다.

성분 B에 대한 설명에서 언급된 양은 그래프트 중합체 및 플루오르화 폴리올레핀의 응고 혼합물에 대한 그래프트 중합체의 비율을 포함한다.

에멀전 혼합물중의 그래프트 중합체 B 대 테트라플루오로에틸렌 중합체 D의 중량비는 95:5 내지 60:40이다. 이어서, 에멀전 혼합물을 공지된 방법, 예를들면 분무-건조, 동결건조, 또는 무기 또는 유기 염류, 산, 염기, 또는 알콜, 케톤과 같은 유기 수-혼화성 용매의 첨가에 의한 응고 방법에 의해 바람직하게는 20~150 °C, 특히 50~100 °C의 온도에서 응고시킨다. 필요하다면, 50~200 °C, 바람직하게는 70~100 °C에서 건조를 수행할 수도 있다.

적절한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 시판되는 제품이며, 예를들면 듀퐁(DuPont)사에 의해 테플론(Teflon)(등록상표) 30N으로 공급된다.

분말 형태로 사용될 수 있는 적절한 플루오르화 폴리올레핀 D는 100~1000 μm의 평균 입경 및 2.0~2.3 g/cm³의 밀도를 가진 테트라플루오로에틸렌 중합체이다. 적절한 테트라플루오로에틸렌 중합체 분말은 시판되는 제품이며, 예를들면 듀퐁사에 의해 테플론(등록상표)로 공급된다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 윤활제 및 이형제, 핵형성제, 대전방지제, 안정제, 충전제 및 강화재 뿐만 아니라 염료 및 안료와 같은 통상적인 첨가제를 함유할 수도 있다.

충전 및(또는) 강화된 성형 조성물은, 충전 및(또는) 강화된 성형 조성물을 기준으로하여 60 중량% 이하, 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 충전제 및(또는) 강화재를 함유할 수 있다. 바람직한 강화재는 유리 섬유이다. 강화 효과를 또한 가질 수 있는 바람직한 충전제는 유리 비드, 운모, 실리케이트, 석영, 활석, 이산화티탄 및 규회석이다.

성분 A 내지 D 및 임의로 안정제, 염료, 안료, 윤활제 및 이형제, 충전제 및 강화재, 핵형성제 및 대전방지제와 같은 기타 공지된 첨가제로 구성된 본 발명에 따른 성형 조성물은, 관련된 성분들을 공지된 방법에 의해 배합하고 내부 믹서, 압출기 및 이축 스크류와 같은 통상적인 장치내에서 200~330 °C의 온도에서 용융-배합 또는 용융-압출시킴으로써 제조된다.

따라서, 본 발명은 또한, 성분 A 내지 D 및 임의로 안정제, 염료, 안료, 유동 촉진제, 충전제 및 강화재, 윤활제 및 이형제, 핵형성제 및(또는) 대전방지제를 배합하고, 배합이 완료된 후 통상적인 장치내에서 200~330 °C의 온도에서 용융-배합 또는 용융-압출시키는 것으로 구성되고, 바람직하게는 성분 D를 성분 B와의 응고 혼합물의 형태로 사용함을 특징으로 하는, 성분 A 내지 D 및 임의로 안정제, 염료, 안료, 윤활제 및 이형제, 충전제 및 강화재, 핵형성제 및 대전방지제로 구성된 열가소성 성형 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

각각의 성분들은 공지된 수단에 의해 연속적으로 및 동시에 배합될 수 있으며, 배합을 약 20 °C(실온) 및 고온에서 수행할 수 있다.

본 발명의 성형 조성물은 모든 형태의 성형물을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 특히, 사출 성형에 의해 성형물을 제조할 수 있다. 제조될 수 있는 성형물의 예는 모든 형태의 하우스징 부품; 예를들면 주스 압착기, 커피 기계, 믹서와 같은 가전 제품, 브라운관 디스플레이 장치(VDU) 또는 프린터와 같은 사무 기기, 건축 구역의 덮개판 및 자동차 부품의 부품이다. 이들은 또한 매우 양호한 전기적 특성을 갖고 있으므로 전기 공학 분야에서도 사용된다.

성형 조성물은 사용되는 플라스틱의 노치 충격 강도, 용접선 강도 및 난연성에 관한 기준이 상당히 높은 박판 성형물 (예를 들어, 데이터 시스템 테크놀로지의 하우스징 부품)의 제조를 위해 특히 적절하다.

다른 형태의 가공은 미리 제조된 시트 또는 필름으로부터 블로우 성형 또는 열 성형에 의해 성형물을 제조하는 것이다.

실시예

성분 A.1

25 °C, 0.5 g/100ml의 농도에서, 염화 메틸렌중에서 측정된 상대 용액 점도가 1.26~1.28인 비스페놀A 계 폴리카르보네이트.

성분 A.2

25 °C, 0.5 g/100ml의 농도에서, 염화 메틸렌중에서 측정된 상대 용액 점도가 1.195~1.205인 비스페놀A 계 폴리카르보네이트.

성분 A.3

25 °C, 0.5 g/100ml의 농도에서, 염화 메틸렌중에서 측정된 상대 용액 점도가 1.305~1.315인 비스페놀A 계 폴리카르보네이트.

성분 A.4

25 °C, 0.5 g/100ml의 농도에서, 염화 메틸렌중에서 측정된 상대 용액 점도가 1.235~1.245인 비스페놀A 계 폴리카르보네이트.

성분 B

에멀전 중합에 의해 제조된, 가교 폴리부타디엔 고무 60 중량부상에 그래프트된 73:27 비율의 스티렌 및 아크릴로니트릴 40 중량부의 입자형 그래프트 중합체 (평균 입경 $d_{50}=0.3 \mu\text{m}$).

성분 C

C.1) 트리페닐 포스페이트 (바이엘사로부터의 디스플라몰(Disflamoll)(등록상표) TP)

C.2) m-페닐렌-비스(디페닐 포스페이트) (악조(Akzo)사로부터의 피롤플렉스(Fyrolflex) RDP)

성분 D

수중 그래프트 중합체 에멀전 B 및 수중 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전의 응고 혼합물로서의 테트라플루오로에틸렌 중합체 (듀폰사로부터의 테플론(등록상표)). 혼합물중의 그래프트 중합체 B) 대 테트라플루오로에틸렌 중합체 D의 중량비는 90 중량% 내지 10 중량%이다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 60 중량%의 고형물 함량을 갖고, 평균 입경은 0.05~0.5 μm 이다. SAN 그래프트 중합체 에멀전은 34 중량%의 고형물 함량 및 0.3 μm 의 평균 라텍스 입경을 갖는다.

응고 혼합물의 제조

테트라플루오로에틸렌 중합체 (듀폰사로부터의 Teflon® 30N)의 에멀전을 그래프트 중합체 B의 에멀전과 배합하고, 중합체 고형물을 기준으로하여 1.8 중량%의 페놀계 산화방지제로 안정화시켰다. 85~95 °C에서 혼합물을 MgSO₄ (Epsom 염)의 수용액 및 pH 4~5의 아세트산으로 응고시키고, 여과하고, 실제로 전해질이 없어질때까지 세척하고, 이어서 원심분리에 의해 다량의 물을 제거한 다음, 100 °C에서 분말로 건조하였다. 이어서, 이 분말을 상기 기재된 장치내에서 기타 성분들과 배합할 수도 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험

성분 A 내지 D를 3 리터 용량의 내부 믹서내에서 혼합한다. 재료 온도는 220~240 °C이다.

사출 성형기상에서 80×10×4 mm³ (가공 온도 260 °C)크기의 성형 조성물의 막대를 제조하고, 실온에서 그의 노치 내충격성 (ISO 방법 180 1A에 의해 측정) 및 DIN 53 460에 따른 비켓 B 연화점을 측정하였다.

용접선 강도를 결정하기 위하여, 양측으로 사출된(가공 온도 260 °C) 170×10×4 mm치수를 가진 견본의 용접선에서 DIN 53 453에 의거하여 a_nF 내충격성을 측정하였다.

260 °C에서 사출 성형기상에서 제조된 127×12.7×1.6 mm 치수를 가진 막대에 대해 UL-Subj.94V에 의거하여 견본의 화재 특성을 측정하였다.

UL94V 시험은 다음과 같이 수행하였다:

물질의 시료를 127×12.7×1.6 mm 치수의 막대형으로 성형하였다. 막대를 견본의 바닥이 마감재 조각 위 305 mm에 있도록 수직으로 세웠다. 각각의 시험 막대를 10 초간의 2회 연속 점화 조작에 의해 개별적으로 발화시키고, 각각의 점화 조작후에 연소 특성을 관찰한 다음 시료를 평가하였다. 시료를 발화시키기 위하여, 3.73×10⁴ kJ/m³ (ft³ 당 1000 BUT)의 열 단위를 가진 10 cm(3.8 인치)높이 청색 불꽃의 천연 가스를 이용하는 분젠 (Bunsen) 버너를 사용하였다.

UL 94 V-0 유형은 UL 94 V 세목에 따라 시험시 하기 기재된 특성의 물질을 포함한다. 이 유형의 성형 조성물은, 각각의 시험 화염 적용후에 10초 이상동안 연소되는 시료를 포함하지 않으며; 각각의 시료 세트에 화염을 2 회 적용하였을때 50 초 이상의 총 화염 시간을 나타내지 않으며; 시료의 상단끝에 부착된 고정 클램프까지 완전히 연소되는 시료를 포함하지 않으며; 떨어지는 불똥이나 불꽃 파편으로 인해 시료 아래에 놓인 원면이 발화되는 시료를 포함하지 않으며; 시험 화염을 제거한후 30초 이상동안 진행되는 어떠한 시료도 포함하지 않는다.

기타 UL 94 유형은, 떨어지는 불똥이나 불꽃 파편을 발하였을때 난연성이 낮거나 자연소화성이 낮은 시료를 나타낸다. 이러한 유형은 UL 94 V-1 및 V-2로 명명된다. F는 "실패"를 의미하며 30 초이상의 잔류연소 시간을 갖는 유형의 시료이다.

본 발명에 따른 성형 조성물의 특성을 하기 표 1 및 표 2에 요약하였다:

[표 1]

성형 조성물의 조성 및 특성

실시예	A1	A2	A3	SAN	B	C.1	C.2	D	ak [KJ/m ²]	a ₁ F [KJ/m ²]	비젯 B120 [°C]	1.6 mm이하의 UL 94 V
1	55.0	38.0	---	---	4.5	0.50	1.50	0.5	56.7	80.9	135	V-0
2 (비젯예)	55.0	35.0	---	3.0	4.5	0.50	1.50	0.5	54.4	17.5	135	V-0
3 (비젯예)	55.0	33.0	---	5.0	4.5	0.50	1.50	0.5	50.5	11.4	133	V-1
4	93.0	---	---	---	4.5	0.50	1.50	0.5	65.0	93.1	136	V-0
5	---	---	93.0	---	4.5	0.50	1.50	0.5	66.0	87.8	136	V-0
6	65.0	28.0	---	---	4.5	0.50	1.50	0.5	57.0	83.7	135	V-0
7	45.0	48.0	---	---	4.5	0.50	1.50	0.5	52.0	78.3	133	V-0
8	84.5	10.0	---	---	3.6	0.37	1.13	0.4	65.0	92.1	137	V-0
9	74.5	20.0	---	---	3.6	0.37	1.13	0.4	63.0	92.6	137	V-0
10	64.5	30.0	---	---	3.6	0.37	1.13	0.4	61.0	93.1	137	V-0
11	54.5	40.0	---	---	3.6	0.37	1.13	0.4	58.0	85.3	136	V-0

[표 2]

성형 조성물의 조성 및 특성

실시에	A1	A2	A4	B	C.1	C.2	D	ak [kJ/m ²]	비켓 B 120 [°C]	1.6 mm에서의 UL 94 V
12	---	---	93.0	4.7	0.50	1.50	0.3	57.0	133	V-0
13	---	---	92.0	4.7	0.75	2.25	0.3	55.0	128	V-0
14	---	---	91.0	4.7	1.00	3.00	0.3	49.0	124	V-0
15	---	---	90.0	4.7	1.25	3.75	0.3	46.0	121	V-0
16 (비표예)	---	---	89.0	4.7	1.50	4.50	0.3	40.0	115	V-0
17 (비표예)	---	---	93.0	4.7	2.00	---	0.3	59.0	132	f
18 (비표예)	---	---	92.0	4.7	3.00	---	0.3	58.0	128	f
19 (비표예)	---	---	91.0	4.7	4.00	---	0.3	54.0	123	V-2
20 (비표예)	---	---	90.0	4.7	5.00	---	0.3	50.0	118	V-2
21 (비표예)	---	---	89.0	4.7	6.00	---	0.3	48.0	114	V-1

본 발명에 따른 성형 조성물은 높은 내열성, 노치 충격 강도 및 용접선 강도와 같은 양호한 기계적 특성, 및 우수한 난연성 (UL-94V에 의거, 1.6 mm에서 V-0)의 매우 유리한 특성의 조합을 나타낸다.

스티렌 공중합체의 첨가는 내열성 및 노치 충격 강도를 약간 저하시키고 용접선 강도를 상당히 저하시킨다.

난연제의 양이 증가하면 내열성이 현저히 감소되는 영향이 있다.

모노포스페이트를 단독으로 사용하면, 다시말해서 올리고인산염 없이 사용하면, 난연성을 본 발명에 따른 실시예의 높은 수준으로 달성할 수 없다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

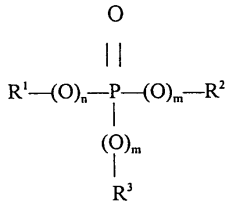
A) 70 내지 98 중량부의 방향족 폴리카르보네이트,

B) 0.5 내지 20 중량부의 그래프트 중합체,

C) 0.5 내지 5 중량부의,

C.1) C를 기준으로 하여 10 내지 90 중량%의 화학식 I의 모노인 함유 화합물

<화학식 I>



[상기 식 중에서,

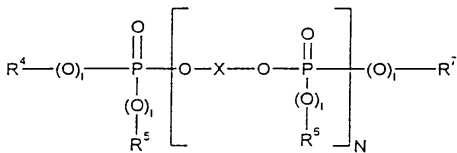
R¹, R² 및 R³는 서로 독립적으로 C₁~C₈-알킬, C₆~C₂₀-아릴 또는 C₇~C₁₂-아르알킬을 나타내고,

m 은 0 또는 1 을 나타내고,

n 은 0 또는 1 을 나타낸다]; 및

C.2) C를 기준으로 하여 90 내지 10 중량%의 화학식 II의 인 화합물

<화학식 II>



[상기 식 중에서,

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 은 서로 독립적으로 C₁~C₈-알킬, C₅~C₆-시클로알킬, C₆~C₁₀-아릴 또는 C₇~C₁₂-아르알킬을 나타내고,

l 는 서로 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

N 은 1 내지 5를 나타내고,

X 는 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵 방향족 기를 나타낸다]의 혼합물, 및

D) 0.05 내지 5 중량부의, 평균 입경 0.05 내지 1000 μm, 밀도 1.2 내지 2.3 g/cm³ 및 65 내지 76 중량%의 불소 함량을 갖는 플루오르화 폴리올레핀, 및

E) 안정제, 염료, 안료, 윤활제, 이형제, 충전제, 강화제, 핵형성제 및 대전 방지제로 구성된 군에서 선택되는 첨가제로 구성된 난연성 열가소성 성형 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 75 내지 98 중량부의 방향족 폴리카르보네이트 A를 함유하는 성형 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서,

50 내지 95 중량부의 스티렌, α -메틸 스티렌, 고리에 알킬 치환기를 가진 스티렌, $C_1 \sim C_8$ -알킬 메타크릴레이트, $C_1 \sim C_8$ -알킬 아크릴레이트 또는 이 화합물들의 혼합물 및 5 내지 50 중량부의 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, $C_1 \sim C_8$ -알킬 메타크릴레이트, $C_1 \sim C_8$ -알킬 아크릴레이트, 말레산 무수물, $C_1 \sim C_4$ -알킬- 또는 페닐-N-치환된 말레이미드 또는 이 화합물들의 혼합물을 함유하는 혼합물 5 내지 95 중량부를, 유리 전이 온도가 -10°C 미만인 고무 5 내지 95 중량부에 공중합시켜 제조된 그래프트 중합체 B)를 함유하는 성형 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 고무로서 디엔 고무, 폴리아크릴레이트 고무, 실리콘 고무 또는 에틸렌-프로필렌-디엔 고무를 함유하는 성형 조성물.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제1항에 있어서, 성분 C로, 12 내지 50 중량%의 C.1 및 50 내지 88 중량%의 C.2의 혼합물을 함유하는 성형 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 성분 C.1로, 트리페닐 포스페이트를 함유하는 성형 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 성분 C.2로, R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 이 페닐기를 나타내고, X가 페닐렌기를 나타내는 인산염 올리고머를 함유하는 성형 조성물.

청구항 9.

제8항에 있어서, X가 비스페닐이소프로필리덴기를 나타내는 것인 성형 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 성분 D가 성분 B와의 응고 혼합물의 형태로 사용되는 것인 성형 조성물.

청구항 11.

삭제

청구항 12.

제1항의 성형 조성물로부터 제조된 성형품.