



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월04일
(11) 등록번호 10-0800898
(24) 등록일자 2008년01월28일

- (51) Int. Cl.
C08L 69/00 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2006-7022296(분할)
(22) 출원일자 2006년10월26일
심사청구일자 2006년10월26일
번역문제출일자 2006년10월26일
- (65) 공개번호 10-2006-0126840
(43) 공개일자 2006년12월08일
(62) 원출원 특허 10-2000-7010887
원출원일자 2000년09월29일
심사청구일자 2004년02월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US1999/002585
국제출원일자 1999년02월05일
(87) 국제공개번호 WO 1999/50353
국제공개일자 1999년10월07일
- (30) 우선권주장
09/050,779 1998년03월30일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
EP 0771852 A
EP 0829517 A
EP 0755977 A
- 전체 청구항 수 : 총 9 항
- (73) 특허권자
제너럴 일렉트릭 캠퍼니
미합중국 뉴욕, 웨벡테디, 원 리버 로우드
- (72) 발명자
바렌 제임즈 폴
미국 뉴욕주 12302 스코티아 호스트만 드라이브 150
첸 푸-셴 프레드
미국 웨스트버지니아주 26101 파커스버그 씨드 스트리트 201아파트먼트 5제이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김창세, 장성구
- 심사관 : 김용

(54) 난연성 폴리카보네이트 수지/에이비에스 그래프트 공중합체블렌드

(57) 요약

본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 방향족 카보네이트 수지, 연속적 강성 열가소성 상중에 분산된 불연속적 고무 상을 포함하는 고무 개질된 그래프트 공중합체 및 난연량의 유기 인 난연제를 함유하며, 이때 강성 열가소성 상의 적어도 일부는 고무 상에 화학적으로 그래프팅되고, 공중합체중 고무 상은 (C₃₀-C₁₀₈) 폴리산 계면활성제의 존재하에 수성 유화 중합에 의해 제조된다.

(72) 발명자

조지 에릭 알

미국 뉴욕주 12159 슬린저랜즈 케니워크 서클 108

캐츠만 피터

네덜란드 엔엘-4617 엔에이 버젠 옴 줌 듀베니 2지

고배어츠 퀵 캐를로스

벨기에 비-9111 비즈베르스트라트 1에이

반 데르 발 로날드

네덜란드 엔엘-4651 더블유브이 스티버젠 리에트빈

20

(81) 지정국

국내특허 : 중국, 일본, 대한민국, 멕시코, 싱가포르

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

특허청구의 범위

청구항 1

열가소성 수지 조성물 100 중량부를 기준으로, (a) 방향족 폴리카보네이트 수지 40 내지 95 중량부, (b) 연속적인 강성 열가소성 상중에 분산된 불연속적인 고무 상을 포함하는 고무 개질된 그래프트 공중합체 4 내지 59 중량부 및 (c) 유기 인 난연제 1 내지 20중량부를 포함하고,

상기 강성 열가소성 상의 적어도 일부가 고무 상에 화학적으로 그래프팅되고, 상기 공중합체중 고무 상이 (C₃₀-C₁₀₈) 폴리산 계면활성제 및 자유 라디칼 개시제의 존재하에 수성 유화 중합에 의해 제조되는 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

폴리카보네이트 수지가 비스페놀 A 및 포스겐으로부터 유도된 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

고무 상이 폴리부타디엔 중합체 또는 폴리(스티렌-부타디엔) 공중합체를 포함하고 강성 열가소성 상이 비닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도된 구조적 단위를 포함하는 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

강성 상이 스티렌, α-메틸 스티렌 및 아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 공중합체를 포함하는 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

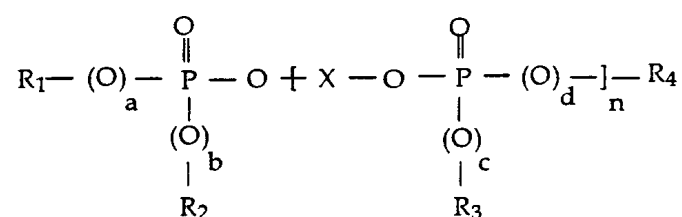
유화 중합이 15보다 큰 팽윤 지수를 갖는 고무를 제공하는데 효과적인 소정량의 쇠 이동제의 존재하에 수행되는 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

유기 인 난연제가 하기 화학식 6의 화합물 하나 이상을 포함하는 조성물:

화학식 6



상기 식에서,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 할로 또는 알킬에 의해 선택적으로 치환될 수 있는 아릴이고,

X는 할로 또는 알킬에 의해 선택적으로 치환되는 아릴렌이고,

a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,
n은 0 내지 5의 정수이다.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

조성물에 적하방지성(anti-drip property)을 부여하기에 효과적인 양으로 플루오로중합체를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

플루오로중합체가 테트라플루오로에틸렌 중합체인 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

플루오로중합체가, 플루오로중합체의 수성 분산액의 존재하에 하나 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체의 유화 중합에 의해 제조된 첨가제 형태로 첨가된 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 향상된 성능을 나타내는 난연성 폴리카보네이트 수지/에이비에스 그래프트 공중합체 블렌드에 관한 것이다.
- <2> 방향족 폴리카보네이트 수지, ABS 그래프트 공중합체, 플루오로중합체 및 유기 인 난연제를 함유하는 난연성 열가소성 수지 조성물은 공지되어 있고 양호한 난연성 및 양호한 내열성을 나타내는 것으로 밝혀진 바 있다[참조: 동시양도된 미국 특허 제 5,204,394 호].

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <3> 낮은 용융 점도를 나타내고 향상된 심미적 외관, 특히 스트리킹(streaking) 내성, 및 향상된 물리적 성질, 특히 가장자리 균열에 대한 향상된 내성을 성형제품에 부여하는 난연성 수지 조성물이 바람직하다.

발명의 구성 및 작용

- <4> 발명의 요약
- <5> 본 발명의 열가소성 수지 조성물은
- <6> (a) 방향족 폴리카보네이트 수지,
- <7> (b) 연속적 강성 열가소성 상중에 분산된 불연속적 고무 상을 포함하는 고무 개질된 그래프트 공중합체, 및
- <8> (c) 난연량의 유기 인 난연제를 포함하고,
- <9> 상기 강성 열가소성 상의 적어도 일부는 고무 상에 화학적으로 그래프팅되고, 상기 고무 개질된 그래프트 공중합체는 (C₃₀-C₁₀₈)폴리산 계면활성제를 사용하는 수성 유화 중합법에 의해 제조된다.
- <10> 본 발명의 조성물은 향상된 유동특성, 향상된 심미적 외관, 특히 일그러짐(splay) 및 스트리킹에 대한 향상된 내성, 및 향상된 물리적 성질, 특히 가장자리 균열에 대한 향상된 내성을 성형제품에 부여한다.
- <11> 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 열가소성 수지 조성물 100중량부를 기준으로, 방향

족 폴리카보네이트 수지 40 내지 95 중량부, 바람직하게는 50 내지 90 중량부, 더욱 바람직하게는 55 내지 80 중량부, 고무 개질된 그래프트 공중합체 4 내지 59 중량부, 바람직하게는 8 내지 48 중량부, 더욱 바람직하게는 14 내지 39 중량부, 및 유기 인 난연제 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 15 중량부, 더욱 바람직하게는 6 내지 12 중량부를 포함한다.

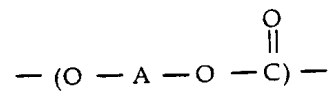
<12> 본 발명의 열가소성 수지 조성물중 폴리카보네이트 수지 성분으로서 사용하기에 적절한 방향족 폴리카보네이트 수지는 그 제조방법 및 성질이 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 3,169,121 호, 제 4,487,896 호 및 제 5,411,999 호에 개시되어 있는 공지된 화합물이다.

<13> 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방향족 폴리카보네이트 수지 성분은 하기 화학식 1에 따른 이가 페놀과 카보네이트 전구체의 반응 생성물이고 하기 화학식 2에 따른 구조적 단위를 함유한다:

화학식 1

<14> HO-A-OH

화학식 2



<15>

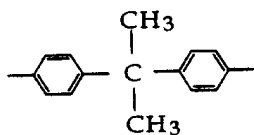
<16> 상기 식에서,

<17> A는 2가 방향족 라디칼이다.

<18> 본원에서 사용된 바와 같이, "2가 방향족 라디칼"은 페닐렌과 같은 하나의 방향족 환을 함유하는 2가 라디칼, 나프탈렌과 같은 축합된 방향족 환 시스템을 함유하는 2가 라디칼, 알킬렌, 알킬리덴 또는 설포닐 기와 같은 비방향족 결합에 의해 연결된 2개 이상의 방향족 환을 함유하는 2가 라디칼을 포함하고, 이들 중 어느 것도 방향족 환상의 1개 이상의 자리에서 예컨대 할로기 또는 (C-C₆) 알킬기에 의해 치환될 수 있다.

<19> 바람직한 실시양태에서, A는 하기 화학식 3에 따른 2가 방향족 라디칼이다:

화학식 3



<20>

<21> 적절한 2가 페놀은 예를 들면 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판("비스페놀 A"), 2,2-비스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)프로판, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 4,4-비스(4-하이드록시페닐)헵탄, 3,5,3',5'-테트라클로로-(4,4'-디하이드록시페닐)프로판, 2,6-디하이드록시 나프탈렌, 하이드로퀴논, 2,4'-디하이드록시페닐 설포늄 하나 이상을 포함한다. 매우 바람직한 양태에서, 2가 페놀은 비스페놀 A이다.

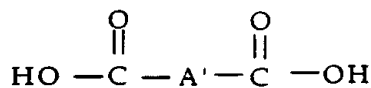
<22> 카보네이트 전구체는 카보닐 할라이드, 카보네이트 에스테르 또는 할로포르메이트중 하나 이상이다. 적절한 카보닐 할라이드는 예를 들면 카보닐 브로마이드 및 카보닐 클로라이드를 포함한다. 적절한 카보네이트 에스테르는 예를 들면 디페닐 카보네이트, 디클로로페닐 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 페닐 톨릴 카보네이트 및 디톨릴 카보네이트를 포함한다. 적절한 할로포르메이트는 예를 들면 2가 페놀(예: 하이드로퀴논) 또는 글리콜(예: 에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜)의 비스할로포르메이트를 포함한다. 매우 바람직한 실시양태에서, 카보네이트 전구체는 카보닐 클로라이드이다.

<23> 적절한 방향족 폴리카보네이트 수지는 선형 방향족 폴리카보네이트 수지, 분지형 방향족 폴리카보네이트 수지를 포함한다. 적절한 선형 방향족 폴리카보네이트 수지는 예를 들면 비스페놀 A 폴리카보네이트 수지를 포함한다. 적절한 분지형 폴리카보네이트는 공지되어 있고 다작용성 방향족 화합물을 2가 페놀 및 카보네이트 전구체와 반응시켜 분지형 중합체를 형성함으로써 제조된다. 일반적으로 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 3,544,514 호, 제 3,635,895 호 및 제 4,001,184 호 참조. 다작용성 화합물은 일반적으로 방향족이고 카복실, 카복실산 무수물, 페놀, 할로포르메이트 또는 이들의 혼합물인 3개 이상의 작용기를 함유하고, 예를 들면

1,1,1-트리(4-하이드록시페닐)에탄, 1,3,5-트리하이드록시벤젠, 트리멜리트산 무수물, 트리멜리트산, 트리멜리틸 트리클로라이드, 4-클로로포르밀 프탈산 무수물, 피로멜리트산, 피로멜리트산 이무수물, 멜리트산, 멜리트산 무수물, 트리메산, 벤조페논테트라카복실산, 벤조페논-테트라카복실산 이무수물이 있다. 바람직한 다작용성 방향족 화합물은 1,1,1-트리(4-하이드록시페닐)에탄, 트리멜리트산 무수물 또는 트리멜리트산 또는 이들의 할로 포르메이트 유도체이다.

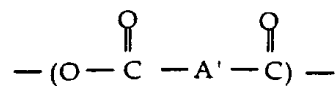
- <24> 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 성분은 비스페놀 A 및 포스겐으로부터 유도된 선형 폴리카보네이트 수지이다.
- <25> 바람직한 실시양태에서, 폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량은 폴리스티렌과 비교하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정했을 때, 약 10,000 내지 약 200,000 g/몰이다. 이러한 수지는 일반적으로 25℃에서 메틸렌 클로라이드중 약 0.3 내지 약 1.5 dℓ/g의 고유 점도를 나타낸다.
- <26> 폴리카보네이트 수지는 공지된 방법, 예를 들면 계면중합, 에스테르전이반응, 용액 중합 또는 용융 중합에 의해 제조된다.
- <27> 코폴리에스테르-카보네이트 수지는 또한 본 발명의 방향족 폴리카보네이트 수지 성분으로서 사용하기에 적절하다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물중 방향족폴리카보네이트 수지 성분으로서 사용하기에 적절한 코폴리에스테르-카보네이트 수지 성분은 그 제조방법 및 성질이 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제 3,169,121 호, 제 4,430,484 호 및 제 4,487,896 호에 개시되어 있는 공지된 화합물이다.
- <28> 코폴리에스테르-카보네이트 수지는 반복되는 카보네이트 기, 카복실레이트 기 및 방향족 카보사이클릭 기를 중합체 쇄중에 함유하는 선형 또는 불규칙 분지형 중합체를 포함하고, 이때 카보네이트 기중 적어도 일부는 방향족 카보사이클릭 기중 환 탄소 원자에 직접 결합된다.
- <29> 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 코폴리에스테르-카보네이트 수지 성분은 카보네이트 전구체, 하나 이상의 2가 페놀 및 하나 이상의 디카복실산 또는 디카복실산 등가물로부터 유도된다. 바람직한 실시양태에서, 디카복실산은 하기 화학식 4에 따른 것이다:

화학식 4



- <30>
- <31> 상기 식에서,
- <32> A'는 알킬렌, 알킬리덴, 치환족 또는 방향족이고 바람직하게는 비치환된 페닐렌 라디칼 또는 방향족 환중 하나 이상의 자리에서 치환된 페닐렌 라디칼이고, 이때 각각의 치환체 기는 독립적으로 (C₁-C₆)알킬이고, 코폴리에스테르-카보네이트 수지는 상기 화학식 2에 따른 제 1 구조적 단위 및 하기 화학식 5에 따른 제 2 구조적 단위를 포함한다:

화학식 5



- <33>
- <34> 상기 식에서,
- <35> A'는 상기 정의된 바와 같다.
- <36> 적절한 카보네이트 전구체 및 2가 페놀은 상기 개시된 바와 같다.
- <37> 적절한 디카복실산은 예를 들면 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 디메틸 테레프탈산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바크산, 디메틸 말론산, 1,12-도데칸산, 시스-1,4-사이클로헥산 디카복실산, 트랜스-1,4-사이클로헥산 디카복실산, 4,4'-비스벤조산, 나프탈렌-2,6-디카복실산을 포함한다. 적절한 디카복실산 등가물은 예를 들면 상기 개시된 디카복실산의 무수물, 에스테르 또는 할라이드 유도체, 예를 들면 프탈산 무수물, 디메틸 테레프탈레이트, 숙시닐 클로라이드를 포함한다.

- <38> 바람직한 실시양태에서, 디카복실산은 방향족 디카복실산, 더욱 바람직하게는 테레프탈산 및 이소프탈산중 하나 이상이다.
- <39> 바람직한 실시양태에서, 코폴리에스테르-카보네이트 수지중에 존재하는 카보네이트 결합에 대한 에스테르 결합의 비는 카보네이트 결합당 0.25 내지 0.9 에스테르 결합이다.
- <40> 바람직한 실시양태에서, 코폴리에스테르-카보네이트 공중합체는 약 10,000 내지 약 200,000 g/몰의 중량평균분자량을 갖는다.
- <41> 코폴리에스테르-카보네이트 수지는 공지된 방법, 예를 들면 계면 중합, 에스테르전이반응, 용액 중합 또는 용융 중합에 의해 제조된다.
- <42> 본 발명의 고무 개질된 열가소성 수지로서 사용하기에 적절한 고무 개질된 열가소성 수지는 벌크 또는 동의어로서 매스(mass) 중합 공정에 의해 제조되고 연속적인 강성 열가소성 상중에 분산된 불연속적인 고무 상을 포함하는 고무 개질된 열가소성 수지이고, 이때 강성 열가소성 상의 적어도 일부는 고무 상에 화학적으로 그래프팅된다.
- <43> 고무 상을 제조하는데 사용하기 위한 적절한 고무는 25℃ 이하, 바람직하게는 0℃ 이하, 및 더욱 바람직하게는 -30℃ 이하의 유리전이온도(Tg)를 갖는 중합체이다. 본원에서 사용한 바와 같은, 중합체의 Tg는 시차 주사 열량계에 의해 측정했을 때 중합체의 Tg 값이다(가열 속도는 20℃/분이고, Tg값은 꺾이는 지점에서 측정함).
- <44> 바람직한 실시양태에서, 고무는 하나 이상의 공액 디엔 단량체로부터 유도된 구조적 단위를 갖는 선형 중합체를 포함한다.
- <45> 적절한 공액 디엔 단량체는 예를 들면 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-헵타디엔, 메틸-1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸부타디엔, 2-에틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,4-헥사디엔, 디클로로부타디엔, 브로모부타디엔 및 디브로모부타디엔 뿐만 아니라 공액 디엔 단량체의 혼합물을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 공액 디엔 단량체는 1,3-부타디엔이다.
- <46> 선택적으로, 고무는 (C₂-C₈) 올레핀 단량체, 비닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 (C₁-C₁₂) 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공중합가능한 모노에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도된 구조적 단위를 포함한다.
- <47> 본원에서 사용한 바와 같이, "(C₂-C₈) 올레핀 단량체"란 용어는 분자당 에틸렌성 불포화의 단일 자리를 가지며 분자당 탄소수 2 내지 8인 화합물을 의미한다. 적절한 (C₂-C₈) 올레핀 단량체는 예를 들면 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 헵텐을 포함한다.
- <48> 적절한 비닐 방향족 단량체는 예를 들면 스티렌 및 방향족 환에 부착된 하나 이상의 알킬, 알콕시, 하이드록시 또는 할로 치환체 기를 갖는 치환된 스티렌, 예를 들면 α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 자일렌, 트리메틸 스티렌, 부틸 스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 브로모스티렌, p-하이드록시스티렌, 메톡시스티렌 및 비닐-치환된 축합된 방향족 환 구조물, 예를 들면 비닐 나프탈렌, 비닐 안트라센 뿐만 아니라 비닐 방향족 단량체의 혼합물을 포함한다.
- <49> 본원에서 사용된 바와 같이, "모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체"는 분자당 하나의 니트릴 기와 에틸렌 불포화의 단일 자리를 포함하는 비환식 화합물을 의미하며 예를 들면 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α-클로로아크릴로니트릴을 포함한다.
- <50> 본원에서 사용된 바와 같이, "(C₁-C₁₂) 알킬"이란 용어는 기당 1 내지 12의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 치환체 기를 의미하고, 예를 들면 메틸, 에틸, n-부틸, s-부틸, t-부틸, n-프로필, 이소-프로필, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실을 포함하며, "(메트)아크릴레이트 단량체"란 용어는 집합적으로 아크릴레이트 단량체 및 메타크릴레이트 단량체를 말한다. 적절한 (C₁-C₁₂) 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 (C₁-C₁₂) 알킬 아크릴레이트 단량체, 예를 들면 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 이소-펜틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트 및 이들의 (C₁-C₁₂) 알킬 메타크릴레이트 유사체, 예를 들면 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소-프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 데실 메타크릴레이트를 포함한다.

- <51> 바람직한 제 1 실시양태에서, 고무는 폴리부타디엔 단독중합체이다.
- <52> 선택적인 바람직한 실시양태에서, 고무는 공중합체, 바람직하게는 하나 이상의 공액 디엔 단량체로부터 유도된 구조적 단위, 및 비닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로부터 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 유도된 구조적 단위 50중량% 이하를 포함하는 블록 공중합체, 예를 들면 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 또는 스티렌-부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체이다.
- <53> 매우 바람직한 실시양태에서, 고무는 부타디엔으로부터 유도된 구조적 단위 50 내지 95중량% 및 스티렌으로부터 유도된 구조적 단위 5 내지 50중량%를 함유하는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체이다.
- <54> 탄성중합체 상은 자유 라디칼 개시제, 폴리산 계면활성제 및, 선택적으로 왜 이동제의 존재하에 수성 유화 중합에 의해 제조되고 응고되어 탄성중합체 상 물질의 입자를 형성한다.
- <55> 적절한 개시제는 통상적인 자유 라디칼 개시제, 예를 들면 유기 과산화물 화합물, 예를 들면 벤조일 과산화물, 퍼셀페이트 화합물, 예를 들면 칼륨 퍼셀페이트, 아조니트릴 화합물, 예를 들면 2,2'-아조비스-2,3,3-트리메틸부티로니트릴, 또는 산화환원 개시제 시스템, 예를 들면 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 황화철, 테트라나트륨 피로포스페이트 및 환원 당의 조합 또는 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트를 포함한다.
- <56> 적절한 왜 이동제는 예를 들면 (C_9 - C_{13}) 알킬 머캅탄 화합물, 예를 들면 노닐 머캅탄, t-도데실 머캅탄을 포함한다.
- <57> 적절한 폴리산 계면활성제는 분자당 탄소수 30 내지 108, 더욱 바람직하게는 32 내지 60의 폴리카복실산의 알칼리 금속염을 포함한다.
- <58> 적절한 폴리카복실산은 에틸렌 결합 및 길이로 탄소 원자 약 14 내지 약 22개를 함유하는 일염기 지방산을 이량체화하여 제조할 수 있다. 적절한 일염기 지방산은 예를 들면 올레산, 엘라이드산, 팔미톨레산, 리놀레산, 리놀렌산, 리칸산, 아라키돈산, 에루크산, 클루파노돈산 및 엘라에오스테아르산을 포함한다. 상업적인 실행에서, 천연적으로 발생하는 이들 산의 혼합물은 일반적으로 이량체화된 지방산의 제조에 사용된다. 이러한 산은 톨유(tall oil) 지방산, 수지(동물성 그리이스) 지방산 및 식물성 오일(예: 콩, 아마씨, 목화씨 및 불포화 지방산 글리세라이드로 이루어진 그 밖의 오일)과 같은 공급원으로부터 유도될 수 있다. 일반적으로, 이량체화는 승온에서 촉매를 사용하거나 사용하지 않고 단량체 산을 가열하여, 분해 및 탈카복실화를 피하면서 수행한다. 미국 특허 제 2,482,761 호, 제 2,664,429 호, 제 2,793,219 호, 제 2,793,220 호, 제 2,955,121 호, 제 3,076,003 호, 제 3,507,890 호 및 제 3,925,342 호에는 이량체화를 더욱 자세히 설명하고 있다.
- <59> 향상된 색상을 위해, 이량체화된 지방산은 다음 문헌에 개시된 후속적인 반응 단계에서 수소화에 의해 부분적으로 또는 완전히 포화될 수 있다[참조: Chapter 5, "Hydrogenation of Fatty Acids", "Fatty Acids in Industry", Robert Johnson 및 Earle Fritz 저, 뉴욕주 소재의 Marcel Dekker, Inc. NY 발간]. 적절한 이량체산은 수평균분자량이 일반적으로 500g/몰 이상임에도 불구하고 25°C에서 액체이다.
- <60> 바람직한 실시양태에서, 폴리산 계면활성제는 하나 이상의 지방산 이량체 및 삼량체 50중량% 이상을 포함한다. 본 발명의 신규한 조성물을 제조하기 위해 사용된 이량체화된 지방산은 바람직하게는 약 70% 이하의 삼염기성 산 및 매우 낮은 비즙특성(non juicing characteristic)을 위해 10% 이하의 일염기성 산을 포함한다. 폴리산 성분의 총중량을 기준으로 5중량% 이하의 일염기성 산이 바람직하다. 이량체화된 산 함량은 바람직하게는 계면활성제의 총중량을 기준으로 75중량% 이상이다. 이들 조성물중에 부분적으로 존재하는 송진 산, 아비에트산 또는 이들의 유도체가 전혀 없다는 점에 주목하는 것이 또한 더욱 중요한데, 왜냐하면 아비에트산과 같은 물질이 불리하게 휘발성이고 따라서 증 생성을 초래하기 때문이다.
- <61> 바람직한 폴리산은 비환식 지방족 폴리산, 환식 지방족 폴리산 및 환식 방향족 폴리산이다. 폴리산은 바람직하게는 탄소수 30 내지 108, 바람직하게는 탄소수 32 내지 60의 고분자량 폴리산이다. 바람직하게는 폴리산은 열가소성 조성물에 가용성 및/또는 혼화성이다.
- <62> 바람직하게는 폴리산 작용기의 카복실레이트 염 형태의 폴리산은 계면활성제, 유화제 또는 비누이다.
- <63> 다양한 유형의 이량체화된 지방산은 시판중이고 이러한 생성물은 일반적으로 일염기성 지방산의 3개의 분자의 중합반응을 통해 부산물로서 형성된 삼염기성 산인 삼량체화된 지방산을 함유한다. 테트라카복실산(C_{72}) 및 헥사카복실산(C_{108})과 같은 고급 다염기성 산이 또한 존재할 수 있다. 또한, 시판중인 제품은 중합되지 않거나 중합반응이 수행된 후 제거되지 않은 적은 비율의 이성질체화된 일염기성 산 또는 미반응된 또는 완전히 포화된

단량체상 일염기성 지방산을 함유할 수 있다.

- <64> 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 고무 개질된 그래프트 공중합체의 고무 상의 유화 중합중에 부타디엔 단량체 100중량부를 기준으로, 0.25 내지 5중량%, 더욱 바람직하게는 0.75 내지 3.5중량%, 더욱 더 바람직하게는 1.5 내지 2.75중량%의 양의 폴리산을 사용한다.
- <65> 바람직한 실시양태에서, 고무는 톨루엔중의 팽윤 지수가 15 이상, 바람직하게는 20 내지 150 및 더욱 바람직하게는 약 40 내지 100인 고무를 제공하는데 효과적인 소정량의 쇠 이동제의 존재하에 중합된다. 팽윤 지수는 톨루엔 약 96 ml중에 샘플 조성물의 캐스트 필름 약 0.2 g을 실온에서 16시간동안 침지시켜 측정한다. 팽윤 지수는 팽윤된 샘플의 중량을 건조한 샘플의 중량으로 나누어 계산한다.
- <66> 바람직한 실시양태에서, 탄성중합체 상 물질의 유화중합된 입자는 투광율(light transmission)에 의해 측정했을 때, 50 내지 800 nm, 더욱 바람직하게는 100 내지 500 nm의 중량평균 입자크기를 갖는다. 유화 중합된 탄성중합체 입자 크기는 공지된 기술에 따라 유화중합된 입자의 기계적, 콜로이드성 또는 화학적 응집에 의해 선택적으로 증가될 수 있다.
- <67> 강성 열가소성 수지 상은 하나 이상의 열가소성 중합체를 포함하고 25℃ 이상, 바람직하게는 90℃ 이상, 더욱 바람직하게는 100℃ 이상의 Tg를 나타낸다.
- <68> 바람직한 실시양태에서, 강성 열가소성 상은 (C₁-C₁₂)알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 비닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 유도된 구조적 단위를 각각 갖는 하나 이상의 중합체를 포함한다.
- <69> 적절한 비닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 (C₁-C₁₂) 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 앞서 고무 상의 설명에서 기재된 것들이다.
- <70> 바람직한 실시양태에서, 강성 열가소성 수지상은 하나 이상의 비닐 방향족 단량체, 바람직하게는 스티렌으로부터 유도된 제 1 구조적 단위, 및 하나 이상의 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체, 바람직하게는 아크릴로니트릴로부터 유도된 제 2 구조적 단위를 갖는 비닐 방향족 중합체를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 강성 상은 스티렌으로부터 유도된 구조적 단위 55 내지 99중량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 90중량% 및 아크릴로니트릴로부터 유도된 구조적 단위 1 내지 45중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 40중량%를 포함한다.
- <71> 강성 열가소성 상과 고무 상 사이에 발생하는 그래프팅의 양은 고무 상의 상대적인 양 및 조성에 따라 변화한다. 바람직한 실시양태에서, 강성 열가소성 상 10 내지 90중량%, 바람직하게는 25 내지 60중량%가 고무 상에 화학적으로 그래프팅되고 강성 열가소성 상의 10 내지 90중량%, 바람직하게는 40 내지 75중량%가 자유로운 상태, 즉 비그래프팅된 상태로 존재한다.
- <72> 고무 개질된 열가소성 수지의 강성 열가소성 상은 (i) 고무 상의 존재하에 수행되는 중합반응 단독에 의해 또는 (ii) 하나 이상의 별도로 중합된 강성 열가소성 중합체를 고무 상의 존재하에 중합된 강성 열가소성 중합체에 첨가함으로써 형성될 수 있다.
- <73> 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 조성물의 점도를 바람직한 범위로 조절하는 것을 보조하기 위해 고무 상의 존재하에 중합된 강성 열가소성 중합체에 하나 이상의 별도로 중합된 강성 열가소성 중합체가 첨가된다. 더욱 바람직한 실시양태에서, 하나 이상의 별도로 중합된 강성 열가소성 중합체의 중량평균분자량은 약 50,000 내지 약 100,000 g/몰이다.
- <74> 바람직한 실시양태에서, 고무 개질된 열가소성 수지는 하나 이상의 공액 디엔 단량체로부터 유도된 구조적 단위를 갖는 중합체, 및 선택적으로 비닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로부터 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 유도된 구조적 단위를 추가로 포함하는 고무 상을 포함하고, 상기 강성 열가소성 상은 비닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로부터 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 유도된 구조적 단위를 갖는 중합체를 포함한다.
- <75> 매우 바람직한 실시양태에서, 고무 개질된 그래프트 공중합체의 고무 상은 폴리부타디엔 또는 폴리(스티렌-부타디엔) 고무를 포함하고 강성 상은 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 포함한다.
- <76> 고무 개질된 열가소성 수지중 고무 상 및 강성 열가소성 수지 상의 중합체 각각은, 각각의 상에 대해 Tg 한계가 만족된다면, 선택적으로 하나 이상의 다른 공중합가능한 모노에틸렌성 불포화 단량체, 예를 들면 모노에틸렌성 불포화 카복실산, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산; 하이드록시(C₁-C₁₂)알킬(메트)아크릴레이트 단량

체, 예를 들면 하이드록시에틸 메타크릴레이트; (C₄-C₁₂)사이클로알킬(메트)아크릴레이트 단량체, 예를 들면 사이클로헥실 메타크릴레이트; (메트)아크릴아미드 단량체, 예를 들면 아크릴아미드 및 메타크릴아미드; 말레이미드 단량체, 예를 들면 N-알킬 말레이미드, N-아릴 말레이미드, 말레산 무수물, 비닐 에스테르, 예를 들면 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트로부터 유도된 구조적 단위를 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같은, "(C₄-C₁₂) 사이클로알킬"의 의미는 기당 탄소수 4 내지 12의 환식 알킬 치환기를 의미하고, "(메트)아크릴아미드"란 용어는 집합적으로 아크릴아미드 및 메타크릴아미드를 말한다.

<77> 바람직한 실시양태에서, 고무 개질된 열가소성 수지의 고무 상은 0.1 내지 3.0 μm , 더욱 바람직하게는 0.2 내지 2.0 μm 의 입자크기를 갖는다.

<78> 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 플루오로중합체를 열가소성 수지 조성물 100 중량부당 0.01 내지 0.5중량부의 양, 즉 수지 조성물에 적하방지성(anti-drip property)을 부여하기에 효과적인 양으로 포함한다. 적절한 플루오로중합체 및 이러한 플루오로중합체를 제조하기 위한 방법은 공지되어 있다[미국 특허 제 3,671,487 호, 제 3,723,373 호 및 제 3,383,092 호 참조]. 적절한 플루오로중합체는 하나 이상의 불소화된 α -올레핀 단량체로부터 유도된 구조적 단위를 포함하는 단독중합체 및 공중합체를 포함한다. "불소화된 α -올레핀 단량체"란 용어는 하나 이상의 불소 원자 치환체를 포함하는 α -올레핀 단량체를 의미한다. 적절한 불소화된 α -올레핀 단량체는 예를 들면 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CHF}=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHF}$, $\text{CClF}=\text{CF}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$, $\text{CClF}=\text{CClF}$, $\text{CHF}=\text{CCl}_2$, $\text{CH}_2=\text{CClF}$, 및 $\text{CCl}_2=\text{CClF}$ 와 같은 플루오로에틸렌, 및 예를 들면 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 와 같은 플루오로프로필렌을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 불소화된 α -올레핀 단량체는 하나 이상의 테트라플루오로에틸렌($\text{CF}_2=\text{CF}_2$), 클로로트리클로로에틸렌($\text{CClF}=\text{CF}_2$), 비닐리덴 플루오라이드($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) 및 헥사플루오로프로필렌($\text{CF}_3=\text{CFCF}_3$)이다.

<79> 적절한 불소화된 α -올레핀 단독중합체는 예를 들면 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리(헥사플루오로에틸렌)을 포함한다.

<80> 적절한 불소화된 α -올레핀 공중합체는 2개 이상의 불소화된 α -올레핀 공중합체, 예를 들면 폴리(테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로에틸렌), 및 하나 이상의 불소화된 단량체 및 불소화된 단량체와 공중합가능한 하나 이상의 비불소화된 모노에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도된 구조적 단위를 포함하는 공중합체(예: 폴리(테트라플루오로에틸렌-에틸렌-프로필렌) 공중합체)를 포함한다. 적절한 비불소화된 모노에틸렌성 불포화 단량체는 예를 들면 α -올레핀 단량체, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 아크릴레이트 단량체(예: 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트), 비닐 에테르(예: 사이클로헥실 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, n-부틸 비닐 에테르), 비닐 에스테르(예: 비닐 아세테이트, 비닐 베르사테이트)를 포함한다.

<81> 바람직한 실시양태에서, 플루오로중합체 입자는 전자현미경으로 측정했을 때, 50 내지 500 nm의 크기이다.

<82> 매우 바람직한 실시양태에서, 플루오로중합체는 폴리(테트라플루오로에틸렌)단독중합체("PTFE")이다.

<83> 플루오로중합체를 열가소성 수지 조성물에 직접 도입하는 것은 어렵기 때문에 플루오로중합체를 제 2 중합체, 예를 들면 방향족 폴리카보네이트 수지 또는 스티렌-아크릴로니트릴 수지와 일정한 방식으로 예비혼합하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 미국 특허 제 5,521,230 호중에 개시된 바와 같이 플루오로중합체 및 폴리카보네이트 수지의 수성 분산액을 스팀 침전시켜서 열가소성 수지 조성물중에 적하 억제 첨가제로서 사용하기 위한 플루오로중합체 농축물을 형성하거나, 또 다르게는 수성 스티렌-아크릴로니트릴 수지 유화액 또는 수성 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지 유화액을 이용할 수 있고, 그 후 공-응집된 플루오로중합체-열가소성 수지 조성물을 침전시키고 건조시켜 예를 들면 미국 특허 제 4,579,906 호에 개시된 바와 같이 PTFE-열가소성 수지 분말을 제공할 수 있다.

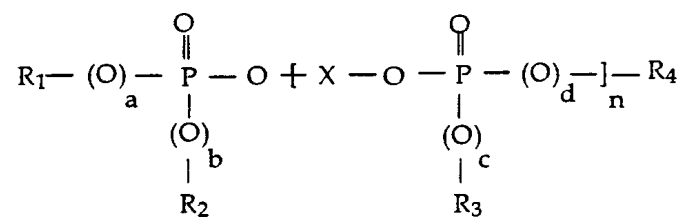
<84> 바람직한 실시양태에서, 플루오로중합체 첨가제는 플루오로중합체 30 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60중량%, 및 제 2 중합체 30 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60중량%을 포함한다.

<85> 바람직한 실시양태에서, 플루오로중합체 첨가제는 본 발명의 수성 플루오로중합체 분산액의 존재하에 하나 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체를 유화 중합시켜 플루오로중합체의 존재하에 제 2 중합체를 형성함으로써 제조한다. 적절한 모노에틸렌성 불포화 단량체는 상기 개시되어 있다. 이어서 유화액을 예를 들면 황산을 첨가하여 침전시킨다. 침전물을 예를 들면 원심분리에 의해 탈수하고 이어서 건조시켜 플루오로중합체 및 관련된 제 2 중합체를 포함하는 플루오로중합체 첨가제를 제조한다. 무수 유화 중합된 플루오로중합체 첨가제는 자유-유

동 분말 형태이다.

- <86> 바람직한 실시양태에서, 유화중합하여 제 2 중합체를 형성하는 모노에틸렌성 불포화 단량체는 비닐 방향족 단량체, 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 (C₁-C₁₂) 알킬(메트)아크릴레이트 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 포함한다. 적절한 비닐 방향족 단량체, 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 (C₁-C₁₂)알킬(메트)아크릴레이트 단량체는 위에 기술되어 있다.
- <87> 매우 바람직한 실시양태에서, 제 2 중합체는 스티렌 및 아크릴로니트릴로부터 유도된 구조적 단위를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 제 2 중합체는 스티렌으로부터 유도된 구조적 단위 60 내지 90중량% 및 아크릴로니트릴로부터 유도된 구조적 단위 10 내지 40중량%를 포함한다.
- <88> 유화 중합 반응 혼합물은 선택적으로 제 3 중합체의 유화되거나 또는 분산된 입자, 예를 들면 유화된 부타디엔 고무 라텍스를 포함한다.
- <89> 유화중합 반응은 고무 개질된 그래프트 공중합체와 관련하여 상기 기술한 통상적인 자유 라디칼 개시제를 사용하여 개시된다.
- <90> 쇠 이동제, 예를 들면 (C₉-C₁₃) 알킬 머캅탄 화합물, 예를 들면 노닐 머캅탄, t-도데실 머캅탄은 선택적으로 중합반응중에 반응 용기에 첨가하여 제 2 중합체의 분자량을 감소시킨다. 바람직한 실시양태에서, 어떠한 쇠 이동제도 사용되지 않는다.
- <91> 바람직한 실시양태에서, 안정화된 플루오로중합체 분산액을 반응 용기에 충전하고 교반하면서 가열한다. 이어서 개시제 시스템 및 하나 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체를 반응 용기에 충전하고 가열하여 단량체를 분산액의 플루오로중합체 입자의 존재하에 중합시킴으로써 제 2 중합체를 형성한다.
- <92> 적절한 플루오로중합체 첨가제 및 유화 중합 방법은 유럽 특허 공개 제 0 739 914 A1 호에 개시되어 있다.
- <93> 바람직한 실시양태에서, 제 2 중합체는 약 10,000 내지 약 200,000 g/몰의 중량평균분자량을 나타낸다.
- <94> 본 발명의 유기 인 난연제로서 적절한 유기 인 화합물은 모노포스페이트 에스테르, 예를 들면 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 트리톨릴 포스페이트, 디페닐 트리크레실포스페이트, 페닐 비스도데실 포스페이트, 에틸 디페닐 포스페이트 뿐만 아니라 디포스페이트 에스테르 및 올리고머상 포스페이트, 예를 들면 레소르시놀 디포스페이트, 디페닐 하이드로젠 포스페이트, 2-에틸헥실 하이드로젠 포스페이트를 비롯한 공지된 화합물이다. 적절한 올리고머상 포스페이트 화합물은 본원에서 참조로서 인용하고 조앤 씨. 고센 등에게 동시양도된 미국 특허 제 5,672,645 호["Polymer Mixture Having Aromatic Polycarbonate, Styrene Containing Copolymer and/or Graft Copolymer and a Flame Retardant, Articles Formed Therefrom"]에 설명되어 있다.
- <95> 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 유기 인 난연제는 하기 화학식 6의 하나 이상의 화합물을 포함한다:

화학식 6



- <96>
- <97> 상기 식에서,
- <98> R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 할로 또는 알킬에 의해 선택적으로 치환될 수 있는 아릴이고,
- <99> X는 할로 또는 알킬에 의해 선택적으로 치환된 아릴렌이고,
- <100> a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,
- <101> n은 0 내지 5, 더욱 바람직하게는 1 내지 5의 정수이다.
- <102> 본원에서 사용된 바와 같이, 아릴은 라디칼당 하나 이상의 방향족 환을 함유하는 1가 라디칼이고, 상기 라디칼

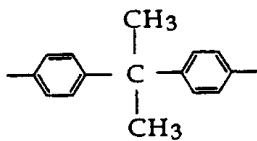
이 2개 이상의 환을 함유하는 경우, 상기 라디칼은 접합된 환이고 선택적으로 하나 이상의 방향족 환상에서 하나 이상의 알킬기, 각각 바람직하게는 (C_1-C_6) 알킬에 의해 치환될 수 있다.

<103> 본원에서 사용된 바와 같은, 아틸렌은 선택적으로 하나 이상의 방향족 환상에서 하나 이상의 알킬기(각각 바람직하게는 (C_1-C_6) 알킬이다)에 의해 치환될 수 있는 라디칼당 하나 이상의 방향족 환을 함유하는 2가 라디칼을 의미하며, 2가 라디칼이 2개 이상의 환을 함유하는 경우, 상기 환은 예를 들면 알킬렌, 알킬리덴과 같은 비방향족 결합에 의해 접합되거나 결합될 수 있고, 이중 어느 것도 방향족 환상에서 하나 이상의 자리에서 할로기 또는 (C_1-C_6) 알킬기에 의해 치환될 수 있다.

<104> 매우 바람직한 실시양태에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 페닐이고, a, b, c 및 d는 각각 1이고, X는 페닐렌, 더욱 바람직하게는 1,3-페닐렌이다.

<105> 선택적인 매우 바람직한 실시양태에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 페닐이고, a, b, c 및 d는 각각 1이고, X는 하기 화학식 3에 따른 2가 라디칼이다:

<106> 화학식 3



<107>

<108> 바람직한 실시양태에서, 유기 인 난연제는 각각 화학식 6(여기서, n은 각각의 올리고머에 대해 독립적으로 1 내지 5의 정수이고, 올리고머의 블렌드는 1 내지 5, 더욱 바람직하게는 1 내지 3, 더욱 바람직하게는 1 내지 2, 더욱 바람직하게는 1.2 내지 1.7의 평균을 갖는다)에 따른 유기 인 올리고머의 블렌드를 포함한다.

<109> 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 선택적으로 또한 다양한 통상적인 첨가제, 예를 들면 산화방지제, 예를 들면 오가노포스파이트, 예를 들면 트리스(노닐-페닐)포스파이트, (2,4,6-트리-t-부틸페닐)(2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올)포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트 또는 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 뿐만 아니라 알킬화된 모노페놀, 폴리페놀, 폴리페놀과 디엔의 알킬화된 반응 생성물, 예를 들면 파라-크레솔 및 디사이클로펜타디엔의 부틸화된 반응 생성물, 알킬화된 하이드로퀴논, 하이드록실화 티오디페닐 에테르, 알킬리덴-비스페놀, 벤질 화합물, 아실아미노페놀, 베타-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페놀)-프로피온산과 1가 또는 다가 알콜의 에스테르, 베타-(5-t-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)-프로피온산과 1가 또는 다가 알콜의 에스테르, 베타-(5-t-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐) 프로피온산과 1가 또는 다가 알콜의 에스테르, 티오알킬 또는 티오아릴 화합물의 에스테르, 예를 들면 디스테아릴티오프로피오네이트, 디라우릴티오프로피오네이트, 디트리데실티오프로피오네이트, 베타-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페놀)-프로피온산의 아마이드; (i) 2-(2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-하이드록시-벤조페논; (ii) 치환된 및 비치환된 벤조산의 에스테르, (iii) 아크릴레이트, (iv) 니켈 화합물과 같은 UV 흡수제 및 광안정화제; 입체 장애 아민, 예를 들면 트리이소프로판올 아민 또는 2,4-디클로로-6-(4-모르폴리닐)-1,3,5-트리아진과 1,6-디아민의 반응생성물, N,N'-비스-(2,2,4,6-테트라메틸-4-피페리데닐)헥산; 마그네슘 스테아레이트, 마그네슘 산화물, 아연 산화물, 아연 스테아레이트, 하이드로탈사이트와 같은 중화제; 충격 개질제; 충전제 및 보강제, 예를 들면 실리카이트, TiO_2 , 유리 섬유, 카본블랙, 흑연, 탄산칼슘, 활석, 운모; 및 기타 첨가제, 예를 들면 윤활제, 예를 들면 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, EBS 왁스, 실리콘 유체, 가소제, 광학 증백제, 안료, 염료, 착색제, 불꽃 방지제; 대전방지제; 및 취입제, 뿐만 아니라 상기 개시된 유기 인 난연제 및 플루오로중합체에 더하여 기타 난연제를 포함한다.

<110> 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 성분의 블렌드 형성을 위해 적절한 조건하에서 예를 들면 2-롤 분쇄기, 밴버리 믹서(Banbury mixer) 또는 단축 또는 이축 압출기를 사용하여 용융혼합함으로써 본 발명의 조성물의 성분을 결합 및 혼합하고, 이어서 예를 들면 조성물을 펠렛화하거나 분쇄함으로써 선택적으로 상기 형성된 조성물을 미립자 형태로 감소시켜서 제조한다.

<111> 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 다양한 수단(예: 사출 성형, 압출, 회전 성형, 취입 성형 및 열 성형)에 의해 유용한 형상화된 제품으로 성형하여 예를 들면 컴퓨터 및 사무 기계 하우징, 가전제품과 같은 제품으로 제조할 수 있다.

<112>

실시예

<113>

실시예 1 내지 6 및 비교예 C1 내지 C6

<114>

실시예 1 내지 6 및 비교예 C1 내지 C6을 2가지 상이한 유형의 ABS 수지를 사용하여 제조하였다.

<115>

방법 A

<116>

물(159중량부) 속에서 비누(수지 지방산, 3중량부), 중합 개시제(칼륨 퍼설페이트, 0.135 중량부) 및 쇠 이동제(t-도데실 머캅탄, 0.2중량부)의 존재하에 부타디엔 단량체(100 중량부)를 유화 중합하여 고무 상을 제조하였다. 이어서 반응 혼합물을 균일화하여 약 295 nm의 평균 입자 크기를 갖는 고무 라텍스를 제조하였다. 이어서 약 75중량% 스티렌 및 25중량% 아크릴로니트릴을 포함하는 강성 상을 그래프팅하여 고무 라텍스의 입자를 제조하였다.

<117>

방법 B

<118>

물(159중량부) 속에서 비누(Empol 1018, Henkel Corporation, 3 중량부), 중합 개시제(칼륨 퍼설페이트, 0.135 중량부), 쇠 이동제(t-도데실 머캅탄, 0.55중량부) 및 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트(0.05중량부)의 존재하에 부타디엔 단량체(100 중량부)를 유화 중합하여 고무 상을 제조하였다. 이어서 반응 혼합물을 균일화하여 약 310 nm의 평균 입자 크기를 갖는 고무 라텍스를 제조하였다. 이어서 스티렌 약 75중량% 및 아크릴로니트릴 25중량%를 포함하는 강성 상을 고무 라텍스의 입자에 그래프팅하였다.

<119>

본 발명의 실시예 1 내지 6 및 비교예 C1 내지 C6의 열가소성 수지 조성물을 각각 하기 표 1 및 2에 설명된 상대량(각각 중량부로 표현됨)의 하기 설명된 성분을 조합하여 제조하였다. 열가소성 수지 조성물에 사용된 성분은 다음과 같다:

PC-1	비스페놀 A 및 포스젠으로부터 유도된 선형 폴리카보네이트 수지
PC-2	비스페놀 A 및 포스젠으로부터 유도된 선형 폴리카보네이트 수지
PC-3	비스페놀 A, 포스젠으로부터 유도되고 25℃에서 메틸렌 클로라이드중 약 47 ml/g의 고유 점도를 갖는 선형 폴리카보네이트 수지
PC-4	비스페놀 A, 포스젠으로부터 유도되고 25℃에서 메틸렌 클로라이드중 약 49.3 ml/g 고유 점도를 갖는 선형 폴리카보네이트 수지
PC-5	비스페놀 A, 포스젠으로부터 유도되고 25℃에서 메틸렌 클로라이드중 약 51.7 ml/g 고유 점도를 갖는 선형 폴리카보네이트 수지
PC-6	비스페놀 A, 포스젠으로부터 유도되고 25℃에서 메틸렌 클로라이드중 약 54 ml/g 고유 점도를 갖는 선형 폴리카보네이트 수지

<120>

ABS-1	상기 설명된 방법 A에 의해 제조되고, 약 12.99의 팽윤 지수를 갖는 불연속적 폴리부타디엔 고무 상 약 50중량% 및 강성 스티렌-아크릴로니트릴 열가소성 상(스티렌 75중량% 및 아크릴로니트릴 25중량%의 공중합체) 약 50중량%를 포함하는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체
ABS-2	상기 설명된 방법 B에 의해 제조되고, 약 73.2의 팽윤 지수를 갖는 불연속적 폴리부타디엔 고무 상 약 50중량% 및 강성 스티렌-아크릴로니트릴 열가소성 상(스티렌 75중량% 및 아크릴로니트릴 25중량%의 공중합체) 약 50중량%를 포함하는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그라프트 공중합체
SAN-1	약 60,000 g/몰의 중량평균분자량을 갖는 아크릴로니트릴 25중량% 및 스티렌 75중량%의 공중합체
SAN-2	94,000 g/몰의 중량평균분자량을 갖는 아크릴로니트릴 25중량% 및 스티렌 75중량%의 공중합체
TSAN	스티렌 및 아크릴로니트릴을 PTFE의 수성 분산액의 존재하에 공중합시켜 제조한 첨가제(PTFE 50중량부, 스티렌 75중량% 및 아크릴로니트릴 25중량%를 함유하는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 50중량부)
RDP	레소르시놀 디포스페이트(Fyroflex™ RDP, Akzo Chemicals)

<121>

<122>

실시에 1 및 2 및 비교예 C1 및 C2의 각각의 조성물에 대해 용융점도(MV)는 500°F 및 500s⁻¹, 1000s⁻¹ 및 1500s⁻¹의 전단속도에서 모세관 레오미터(Kayeness, Model 8052)를 사용하여 측정하고 노치 아이조드(notched Izod) 충격 강도는 ASTM D256에 따라 측정하였다. 조성물 각각에 대해 프아즈(Poise)로 나타내는 용융점도 및 ft-lb/in로 표현된 노치 아이조드 충격 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

<123>

조성물을 사용하여 샘플 플라크를 사출성형하였다. 플라크의 외관은 5명의 조작자가 각각의 조성물의 5개의 샘플 플라크를 1 내지 5의 눈금으로 등급을 매겨 평가하였다(이때, 1은 최상이고 5는 최악이다). 하기 표 1에서 조성물에 대해 주어진 총 측정치를 위해 모두 5개의 각각의 조성물의 샘플에 대한 값을 합하였다:

표 1

	C1	C2	1	2
PC-1	44.03	44.03	44.03	44.03
PC-2	29.36	29.36	29.36	29.36
ABS-1	6.5	6.5	-	-
ABS-2	-	-	6.5	6.5
SAN-1	8.8	-	8.8	-
SAN-2	-	8.8	-	8.8
RDP	9.5	9.5	9.5	9.5
TSAN	0.5	0.5	0.5	0.5
첨가제	0.31	0.31	0.31	0.31
500s ⁻¹ 에서의 MV, 260°C, 2.16 kg	2359	2825	2367	2634
1000s ⁻¹ 에서의 MV, 260°C, 2.16 kg	1807	2101	1821	1988
1500s ⁻¹ 에서의 MV, 260°C, 2.16 kg	1518	1712	1511	1635
스트리킹(육안 검사에 의해 등급을 매김)	125	63	79	45
노치 아이조드 충격, RT(lb/in)	10.3	10.8	9.8	10.9

<124>

<125>

각각의 조성물에 대해 10분 당 그램(g/10분)으로 표현되는 용융 유동 지수(MFI), ft-lb/in로 표현되는 23°C에서의 노치 아이조드 충격 강도를 하기 표 2에 나타낸다.

<126>

샘플 플라크를 조성물 각각으로부터 성형하고 가장자리 균열의 증거로서 평가하였다. 결과는 하기 표 2에서 설명한다:

표 2

	C3	C4	C5	C6	3	4	5	6
PC-3	73.09	-	-	-	73.09	-	-	-
PC-4	-	73.09	-	-	-	73.09	-	-
PC-5	-	-	73.09	-	-	-	73.09	-
PC-6	-	-	-	73.09	-	-	-	73.09
ABS-1	6.5	6.5	6.5	6.5	-	-	-	-
ABS-2	-	-	-	-	6.5	6.5	6.5	6.5
RDP	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
TSAN	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
첨가제	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36
MVR, 260℃, 2.16 kg (㎖/10분)	24.70	19.60	14.20	10.80	21.90	17.70	13.50	10.67
노치 아이조드 충격(kJ/m ²)	16.0	10.1	11.7	30.1	11.5	10.8	13.5	10.67
가장자리 균열수	33.7	17	7.7	0	14.4	7.8	0.4	3

발명의 효과

본 발명을 통해 낮은 용융 강도와 높은 충격 강도, 그리고 스트리킹 및 가장자리 균열에 대한 우수한 내성을 갖는 열가소성 수지 조성물이 얻어질 수 있다.