



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08K 5/523 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년06월18일
 (11) 등록번호 10-0729334
 (24) 등록일자 2007년06월11일

(21) 출원번호	10-2002-7011641	(65) 공개번호	10-2002-0079944
(22) 출원일자	2002년09월05일	(43) 공개일자	2002년10월19일
심사청구일자	2006년02월21일		
번역문 제출일자	2002년09월05일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2001/001925	(87) 국제공개번호	WO 2001/66635
국제출원일자	2001년02월21일	국제공개일자	2001년09월13일

(81) 지정국

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

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

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

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

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

(30) 우선권주장

10010941.1

2000년03월06일

독일(DE)

(73) 특허권자

바이엘 악티엔케겔샤프트
 독일 데-51368 래버쿠센

(72) 발명자

자이델, 안드레아스
 독일41542도르마겐크로쉬스트라쎄14

엑켈, 토마스
 독일41540도르마겐파우엔스트라쎄51

켈러, 베른트

독일47608겔 테른임 윈 켈34

비트만, 디터

독일51375레버쿠센에른스트-루드비히-키르쉬너-스트라쎄41

(74) 대리인

김영

장수길

(56) 선행기술조사문현

EP 0754531 A

심사관 : 정진성

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 난연성 폴리카보네이트 성형 컴파운드

(57) 요약

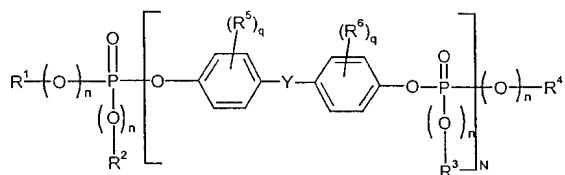
본 발명은 염소 또는 브롬을 사용하지 않고 난연성을 부여한 난연성 폴리카보네이트 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 플루오르 함량이 ≤ 0.1 중량%이고, 낮은 벽 두께에서도 탁월한 난연성을 가짐과 함께 향상된 기계적, 열적 및 유연화적 특성을 갖고, 특히 우수한 ESC 특성을 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 또한 성형체 및 성형 부품 및 모든 종류의 압출 프로필을 제조하기 위한, 독창적 폴리카보네이트 성형 컴파운드의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

1종 이상의 폴리카보네이트 60 내지 98 중량%, 1종 이상의 충격 개질제인 그라프트 중합체 0.5 내지 30 중량%, 인을 포함하고 하기 화학식 (I)에 상응하는 1종 이상의 난연제 1 내지 20 중량%, 및 미립자, 플레이크 또는 섬유 형태의 무기 물질 0 내지 5 중량%를 포함하고, 상기 성분들의 중량%의 합이 100이며, 플루오르 함량이 총 조성물을 기준으로 ≤ 0.1 중량%인 것을 특징으로 하는 성형 조성물:

<화학식 I>



상기 식에서,

R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 C_1-C_8 -알킬 및(또는) 임의적으로 알킬 치환된 C_5-C_6 -시클로알킬, C_6-C_{10} -아릴 또는 C_7-C_{12} -아르알킬을 나타내며,

n 은 각각 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

q 는 각각 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

N은 0.1 내지 30을 나타내며,

R⁵ 및 R⁶는 각각 서로 독립적으로 C₁-C₄-알킬을 나타내고,

Y는 C₁-C₇-알킬리텐, C₁-C₇-알킬렌, C₅-C₁₂-시클로알킬리텐, C₅-C₁₂-시클로알킬리렌, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, 또는 -CO-이다.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 1종 이상의 방향족 폴리카보네이트, 70 내지 95 중량%, 1종 이상의 그라프트 중합체, 1 내지 15 중량%, 인을 포함하고 화학식 (I)에 상응하는 1종 이상의 난연제, 2 내지 15 중량%, 및 미립자, 플레이크 또는 섬유 형태의 무기 물질, 0 내지 3 중량%를 포함하고, 상기 성분들의 중량%의 합이 100인 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 1종 이상의 방향족 폴리카보네이트, 75 내지 90 중량%, 1종 이상의 그라프트 중합체, 2 내지 10 중량%, 인을 포함하고 화학식 (I)에 상응하는 1종 이상의 난연제, 2 내지 15 중량%, 및 미립자, 플레이크 또는 섬유 형태의 무기 물질, 0 내지 1.5 중량%를 포함하고, 상기 성분들의 중량%의 합이 100인 조성물.

청구항 5.

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물 중 플루오르 함량이 ≤0.1 중량%가 되는 양으로, 임의적으로 그라프트 중합체 또는 비닐 (공)중합체와의 응집체, 프리컴파운드 또는 마스터배치로 사용되는 플루오르화 폴리올레핀을 추가로 함유하는 조성물.

청구항 6.

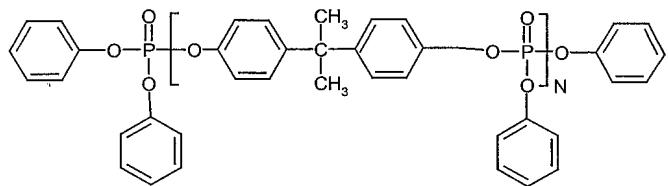
제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 비닐 (공)중합체, 폴리알킬렌 테레프탈레이트 또는 이들의 혼합물을 더 함유하는 조성물.

청구항 7.

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (1)에 상응하며 N 값이 0.7 내지 5인 난연제를 함유하는 조성물.

청구항 8.

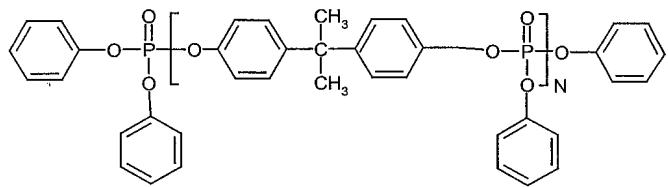
제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 난연제로서 하기 화학식의 비스페놀 A 기재 올리고포스페이트를 함유하는 조성물:



상기 식에서 N은 0.1 내지 30이다.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 난연제로서 하기 화학식의 비스페놀 A 기재 올리고포스페이트를 함유하는 조성물:



상기 식에서 N은 0.7 내지 5이다.

청구항 10.

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 충격 개질제로서 1종 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%와 유리 전이 온도가 < 10°C인 1종 이상의 그라프트 기재 95 내지 5 중량%의 그라프트 중합체 1종 이상을 함유하는 조성물.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 디엔, EP(D)M, 아크릴 또는 실리콘 고무를 기재로 하는 그라프트 중합체를 함유하는 조성물.

청구항 12.

제 10 항에 있어서, 충격 개질제로서 에멀젼 ABS 또는 벌크 ABS 또는 이들의 혼합물을 함유하는 조성물.

청구항 13.

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 점적 방지제, 추가의 난연제, 윤활제 및 이형제, 성핵제, 정전기 방지제, 안정화제 및 착색제 및 안료와 같은 시판 첨가제를 더 함유하는 조성물.

청구항 14.

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 물질로서 활석을 함유하는 조성물.

청구항 15.

제 14 항에 있어서, 활석을 기준으로 Al_2O_3 함량이 ≤ 1 중량%인 고순도 활석을 함유하는 조성물.

청구항 16.

제 14 항에 있어서, 평균 입경 d_{50} 이 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 인 미세하게 분쇄된 활석을 함유하는 조성물.

청구항 17.

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 물질로서 평균 입경이 $\leq 100 \text{ nm}$ 인 미세하게 분쇄된 분말을 함유하는 조성물.

청구항 18.

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, $\leq 1.5 \text{ mm}$ 의 벽 두께에서 UL94 V 테스트를 V-0 등급으로 통과하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 성형 조성물.

청구항 19.

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 총 조성물을 기준으로 염소, 브롬 및 요오드 함량이 ≤ 0.2 중량%인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 성형 조성물.

청구항 20.

무기 물질을 이용하여 염소 및 브롬이 없는 충격 개질된 폴리카보네이트 성형 조성물의 용융 점도 및 용융 안정성을 증가시키기 위한 방법.

청구항 21.

개별 성분들을 혼합하고, 승온 상태에서 컴파운딩하는 단계를 포함하는, 제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 폴리카보네이트 성형 조성물의 제조 방법.

청구항 22.

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 폴리카보네이트 성형 조성물을 이용하여 모든 종류의 성형품 또는 성형 부품을 제조하기 위한 방법.

청구항 23.

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 폴리카보네이트 성형 조성물을 이용하여 프로필, 시트, 튜브 또는 덕트를 압출 공정에 의해 제조하기 위한 방법.

청구항 24.

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 폴리카보네이트 성형 조성물로부터 얻을 수 있는 성형품 또는 성형 부품.

청구항 25.

제 24 항에 있어서, 프로필, 시트, 튜브 또는 덕트인 성형품 또는 성형 부품.

명세서

기술분야

본 발명은 낮은 벽 두께에서도 난연성이 우수할 뿐만 아니라 화학적 내성 및 내열성이 특히 우수한 것을 특징으로 하는, 폴리오르 함량이 낮은 충격 개질 폴리카보네이트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

염소나 브롬이 없이 난연성을 갖는 충격 개질 폴리카보네이트 성형 조성물은 알려져 있다.

EP-A 0 345 522는 방향족 폴리카보네이트, ABS 그라프트 중합체, 및(또는) 스티렌을 포함하는 공중합체로부터 제조되고, 일인산 에스테르로 난연성을 부여한 중합체 혼합물을 기술하고 있다. 상기 중합체 조성물은 또한 점적 방지제로서 테플론을 0.3 중량% 농도로 함유한다.

US-A 5,204,394 및 US-A 5,672,645는 올리고인산 에스테르 및 올리고인산 에스테르 및 일인산 에스테르의 혼합물을 각각에 의해 난연성을 갖는 PC/ABS 성형물을 기술하고 있다. 상기 성형 조성물은 또한 점적 방지제로서 테플론을 테플론이 없는 성형 조성물 100 중량부를 기준으로 0.2 내지 0.5 중량부의 농도로 함유한다.

JP-A 111 997 68은 단량체성 및 올리고머성 인산 에스테르로 난연성을 부여한 PC/ABS 블렌드를 기술하고 있는데, 상기 난연성은 예를 들면 활석과 같은 무기 충전재를 첨가함으로써 크게 향상된다. 연소 물질의 점적을 방지하기 위해 테플론도 PC + ABS 100 중량부를 기준으로 0.2 내지 0.5 중량부의 농도로 이 성형 컴파운드에 첨가해야 한다. 각 경우에, 이것은 > 0.15 중량%의 테플론 농도에 해당한다. JP-A 111 997 68은 또한 난연제로서 트래페닐 포스페이트를 기재로 하는 난연성 PC/ABS 성형 조성물을 개시하고 있는데, 이것은 테플론을 첨가하지 않아도 UL94 V 테스트에서의 V-0 기준을 충족한다. 이 성형 조성물은 안정화된 홍색 인 및 더 많은 양의 활석을 함유하는데, 이들은 기계적 특성 및 중합체 블렌드의 본래 색깔에 크게 불리한 영향을 준다.

US-A 5,849,827은 레조르시놀 기재의 올리고포스페이트로 난연성을 부여한 PC/ABS 성형 조성물을 기술하고 있는데, 나노 스케일의 무기 물질을 낮은 농도로 첨가함으로써 연소후 시간이 크게 줄어든다. 경험에 의하면 연소 물질을 점적시키는 경향은 나노 입자에 의해서 감소하지 않으므로, UL94 V 테스트에서의 V-0 기준을 충족하기 위해선 예를 들면 테플론과 같은 점적 방지제의 첨가는 계속 필요하다.

WO 99/07782는 비스페놀 A로부터 제조된 특수한 올리고포스페이트로 난연성을 부여하고 상승적 양의 나노 스케일 무기 화합물을 추가로 함유하는 PC/ABS 성형 조성물을 기술하고 있다. 이 성형 조성물은 환경적 응력 균열(ESC)이 향상되고 내열성이 높은 것이 특징이다. 상기 성형 조성물은 테플론을 0.35 %의 농도로 함유한다.

또한, EP-A 0 754 531은 특히 비스페놀 A형의 올리고포스페이트 또는 그의 메틸 치환된 유도체로 난연성을 부여하고 운모 및(또는) 유리 플레이크와 같은 플레이크 형태의 충전재를, 임의적으로 유리 섬유도 함께 포함하는 난연성 PC/ABS 성형 조성물을 기술하고 있다. 상기 성형 조성물은 테플론을 함유하지 않는다. 상기 성형 조성물은 우수한 강성 및 치수 안정성(힘이 적음)이 특징이고 사출 성형으로 가공하는 경우 무시할 만한 플레이트-아웃을 나타낸다. PC/ABS 성형 조성물의 난연성의 품질, 특히 연소 물질을 점적시키는 경향에 관해서는 아무런 정보도 개시되지 않았다. 상기 성형 조성물의 무기 충전재 함량이 높으면 일부 기계적 특성에 부정적 영향을 준다. 예를 들면, 이 경우 많은 적용 분야에서 충격 강도 수준이 부적절하다.

일부 플라스틱 용도에서, 특히 전기 및 전자 산업내 일부 용도에서, 안전성을 고려하여 소비자 요건 또는 심지어 법적 요건을 정하여 염소 및 브롬 함량 뿐만 아니라 플루오르 함량에 제한을 두고 있다. 예를 들면, DIN/VDE 표준 0472 815부에 따르면 염소, 브롬 및 요오드와 같은 할로겐의 질량%를 염소로 계산하여 0.2% 이하이고 플루오르의 질량 비율도 0.1% 이하인 경우에만 "할로겐이 없는" 것으로 본다.

WO 99/57198은 레조르시놀로부터 유도된 올리고포스페이트(RDP)로 난연성을 부여한 PC/ABS 성형 조성물을 기술하고 있는데, 0.1(이것은 0.076%의 플루오르 함량에 상응함) 밖에 안되는 낮은 테플론 함량 덕분에 VDE/DIN 0472 815부에 따라 할로겐이 없는 것으로 분류된다. 하지만, 이러한 성형 조성물은 특히 압출 용도의 경우에 ESC에 대한 내성이 불량하고 내열성이 부적합할 뿐만 아니라 용융 안정성이 부적합한 경우가 종종 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 VDE/DIN 0472 815부에 따르고, 플루오르 함량이 0.1% 이하이고, 탁월한 난연성, 우수한 기계적 특성, 향상된 내열성 및 향상된 ESC 내성을 특징으로 하며, 그의 유연학적 특성(용융 점도 및 용융 안정성) 덕분에 압출 용도에도 사용가능한 성형 조성물을 제공하는 것이었다.

본 발명에서는 비스페놀 A 또는 유사한 디올로부터 제조된 특수한 올리고포스페이트로 난연성을 부여하고 임의적으로 적은 양의 무기 물질을 추가로 함유하는 충격 개질 폴리카보네이트 조성물이 원하는 특성 프로필을 나타낸다는 것을 발견하였다.

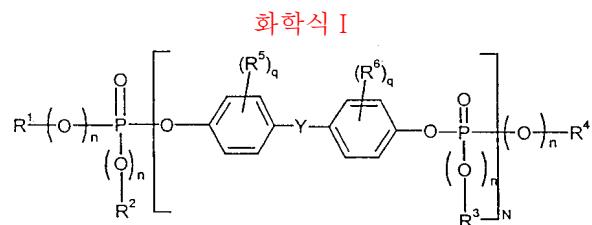
결과적으로 본 발명은,

A) 1종 이상의 방향족 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 카보네이트,

B) 1종 이상의 충격 개질제, 및

C) 하기 화학식 (I)에 상응하는 1종 이상의 인화합물

을 함유하고, VDE/DIN 기준 0472 815부를 따르는, 다시 말해 총 조성물을 기준으로 플루오르 함량이 ≤0.1 중량%이고 염소, 브롬 및 요오드 함량이 ≤0.2 중량%인 폴리카보네이트 조성물을 제공한다:



상기 식에서, R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 서로 독립적으로 C₁–C₈–알킬 및(또는) 임의적으로 알킬 치환된 C₅–C₆–시클로알킬, C₆–C₂₀–아릴 또는 C₇–C₁₂–아르알킬을 나타내며,

n은 각각 서로 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

q는 각각 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타내고,

N은 0.1 내지 30, 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 0.7 내지 5를 나타내며,

R⁵ 및 R⁶는 각각 서로 독립적으로 C₁–C₄–알킬, 바람직하게는 메틸이고,

Y는 C_1-C_7 -알킬리덴, C_1-C_7 -알킬렌, C_5-C_{12} -시클로알킬렌, C_5-C_{12} -시클로알킬리덴, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, 또는 $-CO-$ 이다.

임의적으로 상기 조성물은 추가로

- D) 점적 방지제로서 플루오르화 폴리올레핀 화합물,
- E) 추가의 중합체 성분,
- F) 무기 물질, 및
- G) 통상의 중합체 첨가제, 예를 들면 점적 방지제, 윤활제 및 이형제, 성핵제, 정전기 방지제, 안정화제, 착색제 및 안료를 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 조성물은 또한 바람직하게는 ≤ 1.55 mm의 벽 두께에서 UL94 V 테스트를 V-0 등급으로 통과하는 것을 특징으로 한다.

플루오르 함량은 DIN/VDE 기준 0472, 815부에 기재된 광도 분석법에 의하여 측정하는 것이 바람직하다.

바람직한 성형 조성물은,

- A) 1종 이상의 방향족 폴리카보네이트, 60 내지 98 중량부, 바람직하게는 70 내지 95 중량부, 특히 바람직하게는 75 내지 90 중량부,
- B) 1종 이상의, 고무 기재를 갖는 그라프트 중합체, 0.5 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 10 중량부,
- C) 비스페놀 A 기재 올리고포스페이트, 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 15 중량부,
- D) 태플론, 0 내지 0.13 중량부,
- E) 비닐 (공)중합체 또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 또는 이들의 혼합물, 0 내지 20 중량부, 바람직하게는 0 내지 10 중량부, 특히 0 내지 5 중량부,
- F) 미세하게 분쇄된 미립자, 플레이크 형태 또는 섬유 형태의 무기 물질, 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 0 내지 3 중량부, 특히 0 내지 1.5 중량부

를 포함하고, 여기서 모든 성분들(A 내지 F, 및 임의적으로 추가의 성분)의 중량부의 합은 100이다.

특히 바람직한 폴리카보네이트 조성물은 < 1.6 mm의 벽 두께에서 UL94 V 테스트를 V-0 등급으로 통과하는 것을 특징으로 한다.

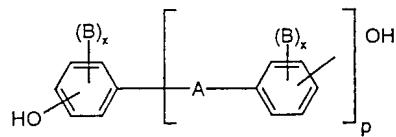
성분 A

본 발명에 적합한 성분 A에 있어서 방향족 폴리카보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르카보네이트는 문헌에 공지되어 있거나 문헌에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다(방향족 폴리카보네이트의 제조를 위해서는 예를 들어 문헌 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964] 및 DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396를 참조하고; 방향족 폴리에스테르카보네이트의 제조를 위해서는 예를 들어 DE-OS 3 077 934를 참조할 것).

방향족 폴리카보네이트는 예를 들면 디페놀과 카르복실산 할라이드, 바람직하게는 포스겐 및/또는 방향족 디카르복실산 디 할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디 할라이드를 상 경계 방법(phase boundary process)에 의해 반응시키는데, 임의적으로 사슬 종결제(예: 모노페놀) 및 임의적으로 기능기가 3 개 이상인 분자 제제(예: 트리페놀 또는 테트라페놀)을 사용한다.

방향족 폴리카보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르카보네이트를 제조하기 위한 디페놀류는 바람직하게는 하기 화학식 (II)의 화합물들이다:

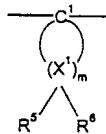
화학식 II



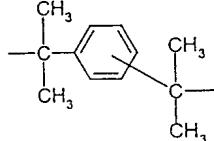
상기 식에서,

A는 단일 결합, C_1-C_5 -알킬렌, C_2-C_5 -알킬리덴, C_5-C_6 -시클로알킬리텐, $-O-$, $-SO-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$, C_6-C_{12} -아릴렌(임의적으로 이종원자를 포함하는 다른 방향족 고리와 축합될 수 있다), 또는 화학식(III) 또는 화학식(IV)의 기이고,

화학식 III



화학식 IV



B는 서로 독립적으로 C_1-C_{12} -알킬, 바람직하게는 메틸, 할로겐, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬이고,

x는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p는 1 또는 0이고,

R^5 및 R^6 은 각 X^1 에 대해서 개별적으로 선택가능하며, 서로 독립적으로, 수소 또는 C_1-C_6 -알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 의미하고,

X^1 은 탄소를 의미하고,

m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수를 의미하는데,

단, 하나 이상의 X^1 원자 상에서 R^5 및 R^6 은 공히 알킬이다.

선호되는 디페놀류는 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페놀, 비스(히드록시페닐)- C_1-C_5 -알칸, 비스(히드록시페닐)- C_5-C_6 -시클로알칸, 비스(히드록시페닐)-에테르, 비스(히드록시페닐)-술폭시드, 비스(히드록시페닐)-케톤, 비스(히드록시페닐)-술폰 및 α,α -비스(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠 및 그의 고리가 브롬화 및/또는 염소화된 유도체이다.

특히 선호되는 디페놀류는 4,4'-디히드록시디페놀, 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'-디히드록시디페닐술피드, 4,4'-디히드록시디페닐술폰 및 그의 디브롬화 및 테트라브롬화 또는 염소화 유도체[예: 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)-프로판]이다.

2,2-비스(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀-A)가 특히 선호된다.

상기 디페놀류는 개별적으로 또는 임의의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

상기 디페놀류는 문헌에 공지되어 있거나 문헌에 공지되어 있는 방법에 의해 얻을 수 있다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트를 제조하기 위한 적절한 사슬 종결제로는 예를 들면, 폐놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀이 있고, 또한 장쇄 알킬페놀로서 예를 들면 DE-OS 2 842 005에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀 또는 알킬 치환기에 총 8 내지 20 개의 탄소원자를 가지고 있는 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀(예: 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소-옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀)이 있다. 사슬 종결제의 사용량은 일반적으로 각 경우에 사용된 디페놀의 총 몰수 기준으로 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트의 평균 중량 평균 분자량(Mw, 예를 들어 초원심분리(ultracentrifuge) 또는 광산란법으로 측정함)은 10,000 내지 200,000이다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트는 공지된 수단을 사용하여 분지시킬 수 있는데, 바람직하게는 기능기가 3 개 이상인 화합물(예: 폐놀기를 3 개 이상 가진 화합물)을, 사용된 디페놀의 총량 기준으로, 0.05 내지 2.0 몰% 혼입시키는 방법을 사용할 수 있다.

폴리카보네이트 단일 중합체 및 폴리카보네이트 공중합체가 공히 적합하다. 본 발명에 따른 성분 A의 폴리카보네이트를 제조하기 위하여 히드록시-아릴옥시 말단 기를 갖는 폴리디오가노실록산을, 디페놀 총 사용량 기준으로 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량% 사용하는 것도 가능하다. 이들은 공지되어 있거나(예: 미국 특허 제3,419,634호), 또는 문헌에 공지된 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 폴리디오르가노실록산 함유 폴리카보네이트 공중합체의 제조 방법은 예를 들면 DE-OS 3 334 782에 개시되어 있다.

비스페놀-A의 폴리카보네이트 단일 중합체 외에, 바람직한 폴리카보네이트는 바람직하거나 특히 바람직하다고 언급된 것 외의 다른 디페놀을 디페놀의 몰 합계를 기준으로 15 몰% 이하 함유하는 비스페놀 A의 코폴리카보네이트이다.

방향족 폴리에스테르카보네이트를 제조하기 위한 방향족 디카르복실산디 할라이드는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산 및 2,6-나프탈렌디카르복실산의 2염화물인 것이 바람직하다.

1:20 내지 20:1 비율의 이소프탈산과 테레프탈산의 2가산 2염화물의 혼합물이 특히 선호된다.

폴리에스테르카보네이트를 제조함에 있어서, 2기능기 산 유도체로서 카르복실산 할라이드, 바람직하게는 포스젠이 추가적으로 혼입된다.

방향족 폴리에스테르카보네이트의 제조를 위한 사슬 종결제로서 앞서 언급된 모노페놀류에 더하여 그들의 클로로카르본산 에스테르 및 방향족 모노카르복실산의 산 염화물(이들은 임의적으로 C_1-C_{22} 알킬 기 또는 할로겐 원자들에 의해 치환될 수 있다) 그리고 지방족 C_2-C_{22} -모노카르복실산 염화물이 있다.

상기 사슬 종결제의 양은 각 경우에 0.1 내지 10 몰%이다(폐놀계 사슬 종결제의 경우에는 디페놀 몰 수 기준으로 그리고 모노카르복실산 염화물 사슬 종결제의 경우에는 디카르복실산 2염화물의 몰 수 기준).

상기 방향족 폴리에스테르카보네이트는 또한 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수 있다.

상기 방향족 폴리에스테르카보네이트는 공지된 방법(예: DE-OS 29 40 024 및 DE-OS 30 07 934 참조)에 의해서 선형이거나 분지될 수 있다.

사용될 수 있는 분지 제제의 예로는 기능기가 3 개 이상인 카르복실산 염화물(예: 트리메스산 3염화물, 시아누르산 3염화물, 3,3'-4,4'-벤조페논테트라카르복실산 4염화물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 4염화물 또는 피로멜리트산 4염화물: 디카르복실산 2염화물 사용량 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 양), 기능기가 3 개 이상인 폐놀류(예: 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)-헵텐, 2,4-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵탄, 1,3,5-트리(4-히드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄, 트리-(4-히드록시페닐)페닐메탄, 2,2-비스[4,4-비스(4-히드록시페닐)-시클로헥실]프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐-이소프로필)페놀, 테트라(4-히드록시페닐)메탄, 2,6-비스(2-히드록시-5-메틸-벤질)-4-메틸-페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판, 테트라(4-[4-히드록시페닐-이소프로필]-페녹시)메탄, 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리-페닐]-메틸]-벤젠: 디페놀 사용량 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 양)가 있다. 폐놀계 분지 제제는 디페놀과 함께 초기에 사용될 수 있으며, 산 염화물 분지 제제는 산 2염화물과 함께 도입될 수 있다.

상기 열가소성, 방향족 폴리에스테르카보네이트에서 카보네이트 구조 단위의 비율은 의도에 따라 변할 수 있다. 카보네이트 기의 함량은 바람직하게는 100 몰%이하, 특히 80 몰% 이하, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다(에스테르 기와 카보네이트 기의 합계 기준).

방향족 폴리에스테르카보네이트의 에스테르 부분 및 카보네이트 부분은 공히 블록 형태 또는 축중합물 내에 랜덤 분산 형태로 존재할 수 있다.

방향족 폴리에스테르카보네이트의 상대 용액 점도(η_{rel})의 범위는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.26 내지 1.4, 특히 1.28 내지 1.35이다(25 °C에서 100 ml 염화메틸렌 중 0.5 g의 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 카보네이트 용액으로 측정함).

열가소성, 방향족 폴리카보네이트 및 폴리에스테르카보네이트는 단독으로 또는 서로 임의의 혼합물로 사용될 수 있다.

성분 B

성분 B는 하기 성분들의 그라프트 중합체 1 종 이상을 포함한다:

B.1 비닐 단량체 1 종 이상, 5 내지 95, 바람직하게는 30 내지 90 중량%,

B.2 그라프트 기재 1 종 이상(10 °C 미만, 바람직하게는 0 °C 미만, 더욱 바람직하게는 - 20 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는다), 95 내지 5, 바람직하게는 70 내지 10 중량%.

상기 그라프트 기재 B.2의 평균 입자 크기(d_{50})는 일반적으로 0.05 내지 10 μm , 바람직하게는 0.1 내지 5 μm , 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 μm 이다.

단량체 B.1은 바람직하게는 하기 성분들의 혼합물이다:

B.1.1 비닐 방향족 화합물 및/또는 핵에서 치환된 비닐 방향족 화합물(예: 스티렌, α -메틸스티렌, p -메틸스티렌, p -클로로스티렌) 및/또는 메타크릴산 C_1-C_8 -알킬 에스테르(예: 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트), 50 내지 99 중량% 및

B.1.2 비닐 시아나이드(예: 불포화 니트릴, 예를 들어 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및/또는 메타크릴산 C_1-C_8 -알킬 에스테르(예: 메틸메타크릴레이트, n -부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트) 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체(예: 무수물 및 이미드, 구체적으로 말레산 무수물, N-페닐 말레이미드), 1 내지 50 중량%.

선호되는 단량체 B.1.1은 스티렌, α -메틸스티렌 및 메틸메타크릴레이트 중 1 종 이상으로부터 선택되고, 선호되는 단량체 B.1.2는 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸메타크릴레이트 중 1 종 이상으로부터 선택된다.

특히 선호되는 단량체들은 B.1.1의 경우 스티렌이고, B.1.2의 경우 아크릴로니트릴이다.

그라프트 중합체 B에 대한 적합한 그라프트 기재 B.2는 예를 들면 디엔 고무, EP(D)M 고무, 즉 에틸렌/프로필렌 및 임의 적으로 디엔, 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무에 기반한 것들이다.

선호되는 그라프트 기재 B.2는 디엔 고무(예: 부타디엔, 이소프렌 등에 기반한 것들), 또는 디엔 고무들의 혼합물 또는 디엔 고무들의 공중합체 또는 다른 공중합가능한 단량체들(예: B.1.1 및 B.1.2에 따른 것들)과의 혼합물인데, 단 성분 B.2의 유리전이온도는 10 °C 미만, 바람직하게는 0 °C 미만, 더욱 바람직하게는 - 10 °C 미만의 유리전이온도를 갖는다).

순수한 폴리부타디엔 고무가 특히 선호된다.

특히 선호되는 중합체 B는 예를 들면 DE-OS 20 35 390 (= 미국 특허 제3,644,574호) 또는 DE-OS 22 48 242(= GB-PS 1 409 275) 또는 문헌[Ullmann, Encyclopaedie der technischen Chemie, vol 19, (1980) p. 280 ff.]에 기재된 바와 같은 ABS-중합체(에멀젼 중합, 괴상 중합 및 혼탁 중합 ABS)이다. 상기 그라프트 기재 B.2의 젤 함량은 30 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상(톨루엔 중에서 측정)이다.

그라프트 공중합체 B는 자유-라디칼 중합 반응, 예를 들어 에멀젼 중합, 혼탁 중합, 용액 또는 괴상 중합 반응, 바람직하게는 에멀젼 또는 괴상 중합 반응에 의해 제조된다.

에멀젼 ABS가 성분 B로서 특히 바람직하다.

특히 적합한 그라프트 고무는 또한 US-P 4 937 285에 따르는 유기 히드로퍼옥시드 및 아스코르브산의 개시제 시스템을 사용하는 산화환원(redox) 개시제에 의해 제조되는 ABS 중합체이다.

그라프트 반응에서 그라프트 단량체는 그라프트 기재 위에 반드시 완전히 그라프트될 필요는 없는 것으로 알려져 있기 때문에, 그라프트 기재의 존재 하에 그라프트 단량체를 (공)중합함으로써 얻어지는 것과 같은 제품 및 마무리 중의 공-발생(co-arise)도 그라프트 중합체 B에 속하는 것으로 이해된다.

중합체 B의 B.2에 따르는 적절한 아크릴레이트 고무는 아크릴산 알킬 에스테르의 중합체이고, 임의적으로 B.2 기준으로 다른 중합가능한 에틸렌성 불포화 단량체들을 40 중량%까지 포함할 수 있다. 선호되는 중합가능한 아크릴산 에스테르에는 C_1-C_8 -알킬에스테르(예: 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르), 할로겐알킬에스테르(바람직하게는 할로겐 C_1-C_8 -알킬에스테르, 예를 들어 클로로에틸아크릴레이트) 및 이들 단량체들의 혼합물이다.

중합가능한 이중 결합이 2 개 이상인 단량체들은 가교 반응을 위하여 공중합될 수 있다. 선호되는 가교 반응 단량체들로는 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산과 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 불포화 1가 알콜, 또는 2 내지 20 개의 탄소 원자 및 2 내지 4 개의 OH 기를 갖는 포화 다가 알콜과의 에스테르(예: 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트); 폴리불포화 헤테로시클릭 화합물(예: 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이트); 다기능기 비닐 화합물(예: 디- 및 트리비닐벤젠); 그리고 트리알릴포스페이트 및 디알릴프탈레이트가 있다.

선호되는 가교 반응 단량체로는 알릴메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메틸아크릴레이트, 디알릴프탈레이트, 그리고 3 개 이상의 에틸렌 기를 갖는 헤�테로시클릭 화합물이 있다.

특히 선호되는 가교 반응 단량체로는 고리형 단량체인 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리아크릴로일헥사히드로-s-트리아진, 트리알릴벤젠이 있다. 가교 반응 단량체의 양은 그라프트 기재 B.2 기준으로 바람직하게는 0.02 내지 5, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.

에틸렌 기가 3 개 이상인 고리형 가교 반응 단량체를 사용하는 경우, 그라프트 기재 B.2의 1 중량% 미만으로 그 양을 제한하는 것이 유리하다.

상기 아크릴레이트류에 더하여 그라프트 기재 B.2를 제조하기 위하여 임의적으로 사용될 수 있는 선호되는 다른 중합가능한 에틸렌 기를 가지고 있는 단량체들은 예를 들면, 아크릴로니트릴, 스티렌, α -메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐 C_1-C_6 -알킬에테르, 메틸메타크릴레이트, 부타디엔이 있다. 그라프트 기재 B.2로서 선호되는 폴리아크릴레이트 고무류는 겔 함량이 60 중량% 이상인 에멀젼 중합체류이다.

B.2에 따른 다른 적절한 그라프트 기재는 문헌[DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 및 DE-OS 36 31 539]에 기술된 바와 같은 그라프트-활성 점을 갖는 실리콘(silicone) 고무이다.

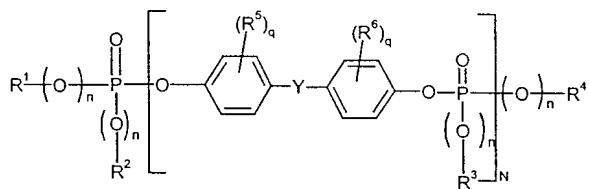
상기 중합체 주체 B.2의 겔 함량은 25 °C, 디메틸포름아미드 중에서 측정한다(문헌[M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977] 참조).

평균 입자 크기 d_{50} 은 그 위로 또한 그 아래로 각각 50 중량%의 입자들이 존재하는 직경이다. 울트라센트리퓨지 측정 수단을 사용하여 결정할 수 있다(문헌 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796] 참조).

성분 C

본 발명에 따른 성형 조성물은 난연제로서 하기 화학식 (I)에 따른 인화합물을 1종 이상 포함한다:

<화학식 I>



상기 식에서, 라디칼들은 일반적으로 상기한 바와 같다.

본 발명에 따른 적당한 성분 C에 상응하는 인화합물은 공지되어 있다(예를 들면, 문헌 [Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, vol. 18, p. 301 et seq., 1979]; [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, p. 43; Beilstein vol. 6, p. 177] 참조).

바람직한 치환체 R^1 내지 R^4 는, 예를 들면 메틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, t-부틸, 옥틸, 페닐, 나프틸, 및 C_1-C_4 -알킬 치환된 아릴, 예를 들면 크레실, 크실레닐, 프로필페닐, 부틸페닐 및 쿠밀을 나타낸다. 페닐이 특히 바람직하다.

R^5 및 R^6 은 바람직하게는 메틸을 나타낸다.

Y는 바람직하게는 C_1-C_7 -알킬렌, 특히 이소프로필리덴 또는 메틸렌을 나타낸다.

q 는 0, 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 0, 1 또는 2이다.

n 은 0 또는 1, 바람직하게는 1이다.

N 은 0.1 내지 30의 값을 가질 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 10이고, 특히 0.7 내지 5이다. 화학식 (I)에 상응하는 상이한 포스페이트들의 혼합물도 본 발명에 따른 성분 C로 사용할 수 있다. 이 경우, N 은 상기한 값들의 평균값을 가질 수 있다. 모노포스포러스 화합물($N=0$)도 혼합물 내에 포함될 수 있다.

화학식 (IV)의 모노포스포러스 화합물은 특히 트리부틸포스페이트, 트리스(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레질 포스페이트, 디페닐크레질 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이

트, 디페닐-2-에틸크레질포스페이트, 트리(이소프로필페닐)-포스페이트, 할로겐 치환된 아릴포스페이트, 디메틸 메틸포스포네이트, 디페닐 메틸포스포네이트, 디에틸 페닐포스포네이트, 트리페닐포스핀옥시드 또는 트리크레질포스핀옥시드이다. 특히 바람직한 모노포스포러스 화합물은 트리페닐 포스페이트이다.

평균 N 값은 적당한 방법(가스 크로마토그래피(GC), 고압 액체 크로마토그래피(HPLC), 겔 침투 크로마토그래피(GPC))에 의해 포스페이트 혼합물의 조성(분자량 분포)을 측정하고 그로부터 N의 평균값을 계산함으로써 정할 수 있다.

성분 D

성분 D로서 본 발명에 따른 조성물은 점적 방지제로서의 플루오르화 폴리올레핀을 함유할 수도 있다. 하지만, 플루오르화 폴리올레핀의 첨가량은 여전히 DIN/VDE 기준 0472, 815부의 요건을 만족할 수 있을 정도로 충분히 작아야 한다. 다시 말해, 총 조성물의 플루오르 함량이 0.1 중량%를 넘어선 안된다.

플루오르화 폴리올레핀류는 일반적으로 공지되어 있다 (예를 들어 EP-A 640 655 참조). 상업적으로 입수가능한 제품은 예를 들어 듀폰(DuPont)사의 테플론 30 N(Teflon?30N)이다.

상기 플루오르화 폴리올레핀류는 상기 플루오르화 폴리올레핀의 에멀젼과 상기 그라프트 중합체 B의 에멀젼 또는 바람직하게는 스티렌/아크릴로니트릴 기재 공중합체의 에멀젼과의 응집 혼합물의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 상기 에멀젼 형태의 플루오르화 폴리올레핀은 상기 그라프트 중합체 또는 공중합체의 에멀젼과 혼합되고, 이후에 응집된다.

상기 플루오르화 폴리올레핀은 상기 그라프트 중합체 B 또는 바람직하게는 스티렌/아크릴로니트릴 기재 공중합체와의 프리컴파운드의 형태로 사용될 수도 있다. 상기 플루오르화 폴리올레핀은 분말 형태로, 상기 그라프트 중합체 또는 공중합체의 분말 또는 과립과 혼합되고, 종래의 장치들(예: 내부 반죽기, 압출기 또는 이축 스크류)을 사용하여 일반적으로 온도가 200 내지 330 °C의 용융 상태에서 컴파운딩한다.

상기 플루오르화 폴리올레핀은 또한 마스터배치(masterbatch)의 형태로 사용할 수도 있는데, 마스터배치는 플루오르화 폴리올레핀의 수성 분산액의 존재하에 1 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체를 에멀젼 중합하여 제조한다. 선호되는 단량체는 스티렌, 아크릴로니트릴 및 이들의 혼합물이다. 상기 중합체는 산 침전 및 후속의 건조 공정을 거친 후 부을 수 있는 분말 형태로 사용된다.

상기 응집물, 프리-컴파운드 및 마스터배치의 경우 플루오르화 폴리올레핀의 고형분 함량이 보통 5 내지 95 중량%이고, 바람직하게는 7 내지 60 중량%이다.

성분 E

본 발명에 따른 조성물들은 성분 E로서 추가의 중합체를 포함할 수도 있다.

비닐 방향족 화합물들, 비닐 시아나이드(불포화 니트릴), (메트)아크릴산(C_1-C_8)-알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화카르복실산의 유도체(예: 무수물 및 이미드)의 군의 1 종 이상의 단량체의 비닐(공)중합체(E.1)가 바람직하다. 특히 적합한 것은 하기 성분의 (공)중합체이다:

E.1.1 비닐 방향족 화합물 및/또는 핵에서 치환된 비닐 방향족 화합물(예: 스티렌, α -메틸스티렌, p -메틸스티렌, p -클로로스티렌) 및/또는 메타크릴산 C_1-C_8 -알킬 에스테르(예: 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트), 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 60 내지 90 중량%, 및

E.1.2 비닐 시아나이드(불포화 니트릴), 예를 들어 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 및/또는 (메트)아크릴산 C_1-C_8 -알킬 에스테르(예: 메틸메타크릴레이트, n -부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트) 및/또는 불포화 카르복실산(예: 말레산) 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체(예: 무수물 및 이미드, 구체적으로 말레산 무수물, N-페닐 말레이미드), 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%.

상기 (공)중합체 E.1은 수지와 유사하고, 열가소성이며 고무 성분이 없다.

E.1.1 스티렌과 E.1.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 선호된다.

E.1에 따르는 (공)중합체들은 공지되어 있으며, 자유-라디칼 중합 반응, 특히 에멀젼 중합, 혼탁 중합, 용액 또는 괴상 중합 반응에 의해 제조된다. E.1에 따르는 (공)중합체들의 분자량 Mw (중량 평균, 광산란법 또는 침전법으로 결정)는 15,000 내지 200,000이다.

EP-A 841 187에 기술되어 있는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 (F.2)가 또한 적합하다.

테레프탈산 및/또는 그의 반응성 유도체(예: 그의 디알킬 에스테르)와 에틸렌 글리콜 및/또는 1,4-부탄디올로부터 제조되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 그리고 이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이 선호된다.

성분 F

폴리카보네이트 조성물에 무기 물질도 첨가할 수 있는데, 특히 틱소트로피 효과로 인해 용융 안정성을 증가시키고(거나) 성형 조성물의 난연성을 향상시키는 무기 물질이 바람직하다. 상기 무기 물질은 가능한 한 작지만 효과적이고, 재료의 기계적 특성에 긍정적인 영향을 주거나 최소한 부정적 영향은 주지 않는 양으로 사용한다. 원칙적으로 모든 무기 물질을 사용할 수 있지만, 미분쇄된 상태의 무기 물질이 바람직하다. 예를 들면, 미립자상, 플레이크형 또는 섬유상일 수 있다. 여기서 들 수 있는 예들은 백악, 석영 분말, 이산화티탄, 실리케이트/알루미노실리케이트, 예를 들면 백악, 규화석, 운모 층상형 클레이 미네랄, 몬모렐로나이트, 특히 이온 교환 개질된 친오르가노 형태, 고령토, 지올라이트, 질석 및 산화알루미늄, 실리카, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄 및 유리 섬유/유리 플레이크가 있다. 상이한 무기 물질들의 혼합물도 사용할 수 있다.

무기 물질을 표면 처리, 예를 들면, 실란화하여 중합체 사용성을 향상시킬 수 있다.

무기 물질은 총 조성물을 기준으로 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0 내지 3 중량%, 특히 0 내지 1.5 중량%의 농도로 사용한다.

플레이크형의 무기 물질을 사용하는 것이 바람직한데, 예를 들면 활석, 마이카/클레이 층상형 미네랄, 몬모렐로나이트, 특히 이온 교환 개질된, 친오르가노 형태의 것, 고령토 및 질석이 있다.

활석이 특히 바람직하다.

활석은 천연 또는 합성 활석을 의미한다.

순수한 활석의 화학 조성은 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이고, 따라서 MgO 함량 31.9 중량%, SiO_2 함량 63.4 %, 화학적으로 결합된 물 함량 4.8 중량%이다. 이것은 층 구조를 갖는 실리케이트이다.

천연 활석은 일반적으로 상기 언급한 이상적인 조성을 갖지 않는다. 왜냐하면 다른 원소들, 예를 들어 알루미늄 등에 의해 마그네슘 및 실리콘의 부분적으로 치환되고, 및/또는 다른 광물질들 예를 들어 돌로마이트, 마그네사이트 및 클로라이트 등과 함께 상호 성장을 하여 순도가 떨어지기 때문이다. 그런 오염된 천연 활석 분말도 본 발명에 따른 성형 조성물에 사용할 수 있지만, 고순도의 활석을 사용하는 것이 바람직하다. 그런 종류의 활석은 MgO 함량이 28 내지 35 중량%, 바람직하게는 30 내지 33 중량%, 특히 바람직하게는 30.5 내지 32 중량%이고, SiO_2 함량이 55 내지 65 중량%, 바람직하게는 58 내지 64 중량%, 특히 바람직하게는 60 내지 62.5 중량%이다. 선호되는 유형의 활석은 추가로 Al_2O_3 함량이 5 중량% 미만이고, 특히 바람직하게는 1 중량% 미만이고, 특히 0.7 중량% 미만이다.

본 발명에 따르는 활석을 평균 최대 입자 크기 $d_{50} < 20 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $d_{50} < 10 \mu\text{m}$, 특히 바람직하게는 $d_{50} < 5 \mu\text{m}$, 매우 특히 바람직하게는 $d_{50} \leq 2.5 \mu\text{m}$ 인 미분 형태로 사용하는 것이 특히 유리하다.

보다 바람직한 무기 성분들로 들 수 있는 것은, 주기율표의 주족 1 내지 5 및 부족 1 내지 8, 바람직하게는 주족 2 내지 5 및 부족 4 내지 8, 특히 바람직하게는 주족 3 내지 5 및 부족 4 내지 8의 1 이상의 금속 및 산소, 황, 붕소, 인, 탄소, 질소, 수소 및(또는) 실리콘 원소들의 아주 미세하게 분쇄된(나노 스케일) 무기 화합물이다.

바람직한 화합물은 예를 들면 옥사이드, 히드록사이드, 물 함유/염기성 옥사이드, 술페이트, 카보네이트, 카바이드, 니트레이트, 니트라이트, 니트라이드, 보레이트, 실리케이트, 포스페이트 및 하이드라이드이다.

특히 바람직한 매우 미세하게 분쇄된 무기 화합물은, 예를 들면 TiN , TiO_2 , SnO_2 , WC , ZnO , Al_2O_3 , $AlO(OH)$, ZrO_2 , SiO_2 , 산화철, $BaSO_4$, 산화바나듐, 붕산아연, 실리케이트, 예를 들면 Al 실리케이트, Mg 실리케이트이다. 혼합물 및(또는) 도핑된 화합물도 사용할 수 있다. 나노 스케일의 입자는 유기 분자로 표면 처리할 수 있다.

나노 스케일의 $AlO(OH)$ 가 특히 바람직하다.

나노 스케일 무기 물질의 평균 입경은 200 nm 이하, 바람직하게는 150 nm 이하, 특히 1 내지 100 nm이다.

입도 및 입경은 언제나 솔탄(W. Scholtan) 등의 문헌 [Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), p. 782 to 796]에 따른 울트라센트리퓨지 측정법에 의해 측정한 평균 입경 d_{50} 을 의미한다.

나노 스케일 무기 화합물은 분말, 페이스트, 콜, 분산액 또는 혼탁액 형태로 존재할 수 있다. 분말은 분산액, 콜 또는 혼탁액으로부터 침전에 의해 얻을 수 있다.

성분 G

본 발명에 따르는 상기 성형 조성물은 종래의 첨가제, 예를 들어 점적 방지제, 윤활제 및 이형제, 성핵제, 정전기 방지제, 안정화제, 착색제 및 안료를 유효한 농도로 더 포함할 수 있다.

성분 A-G, 및 임의적인 추가의 첨가제들을 포함하는 본 발명에 따르는 상기 성형 조성물은 개개의 성분들을 공지 방법으로 혼합하고, 종래의 장치들(예: 내부 반죽기, 압출기 및 2축 스크류)을 사용하여 200 내지 300 °C의 온도에서 용융-컴파운딩 또는 용융-압출하여 제조한다.

순차적으로 또는 동시에 약 20 °C(실온)에서 또는 승온 상태에서 공지 방법을 사용하여 개별 성분들을 혼합할 수 있다.

본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물은 탁월한 난연성, 우수한 기계적 특성 및 우수한 가공 특성 덕분에 모든 종류의 성형품, 특히 DIN/VDE 기준 0472, 815부에 따라야 하는 것들을 제조하는 데 적합하다. 성형품들은 공지된 방법, 예를 들면 사출 성형 및 압출에 의해 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 또한 그 유연학적 특성 덕분에 특히 시트, 프로필 및 성형품을 압출, 압출 블로우 몰딩 및 열성형 공정에 의해 제조하는 데 적합하다.

제조할 수 있는 몰드 제품의 예로는 모든 유형의 하우징 성분, 가정용 전기 기구의 경우, 예를 들어 쥬스 압착기, 커피 메이커, 믹서, 전기 모터의 경우, 예를 들어 잔디 기계, 드릴 기계 등에서의 하우징 성분, 사무기기의 경우, 모니터, (휴대용) 컴퓨터, 프린터, 복사기 등이 있다. 다른 가능한 적용 분야는 커버 플레이트, 창/문 프로필 및 전기 설비 덕트/튜브, 케이블 도관 및 와이어링 덕트, 버스-바 커버, 및 자동차/기차/항공기 섹터(예를 들면 내부 판넬링)의 성형 부품, 압출 프로필 또는 시트이다. 성형 조성물은 또한 전기 공학 분야, 예를 들어 스위치, 소켓 및 회로 기판, 및 배분 케비넷 및 전류 미터링 케비넷에도 사용 가능하다.

본 발명은 또한 상기 성형 조성물의 제조 방법, 성형체, 시트 및 프로필의 제조에 있어서 상기 성형 조성물의 용도, 및 성형체, 시트 및 프로필 자체에 관한 것이다.

실시예

성분 A

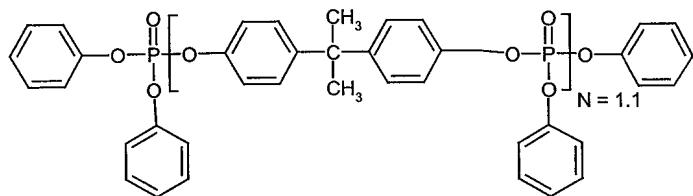
염화메틸렌 중에서 0.5 g/100 ml의 농도로 25°C에서 측정한 상대 용액 점도가 1.32인, 비스페놀 기재의 분지형 폴리카보네이트.

성분 B

72:28 비율의 스티렌과 아크릴로니트릴 45 중량부와, 입자상 가교결합된 폴리부타디엔 고무(평균 입경 $d_{50} = 0.3$ 내지 $0.4 \mu\text{m}$) 55 중량부를 에멀젼 중합시켜 제조한 그라프트 중합체.

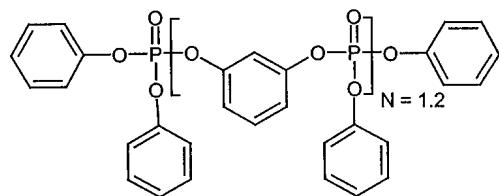
성분 C.1

비스페놀 A 기재 올리고포스페이트



성분 C.2

레조르시놀 기재 올리고포스페이트 (비교)



성분 C.1 및 C.2의 표시된 수평균 N 값을 결정하기 위해, 먼저 HPLC 측정에 의해 올리고머성 포스페이트의 비율을 측정하였다.

컬럼 종류: LiChrosorp RP-8

용출 기울기: 아세토니트릴/물 50:50 내지 100:0

농도: 5 mg/ml

이어서 개별 성분(모노- 및 올리고-포스페이트)의 비율로부터 공지된 방법에 의하여 수 가중 평균 N 값을 측정하였다.

성분 D.1

사용한 폴리테트라플루오로에틸렌 제제(D.1)는 그라프트 중합체(B)의 수성 에멀젼과 테트라플루오로에틸렌 중합체의 혼합물을 공침전시켜 제조한다. 응집체 중 그라프트 중합체(B) 대 테트라플루오로에틸렌 중합체의 중량비는 90 내지 10 중량%이다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼의 고체 함량은 60 중량%이고, 평균 PTFE 입경은 0.05 내지 $0.5 \mu\text{m}$ 이다. 그라프트 중합체 에멀젼의 고체 함량은 34 중량%이고 평균 라텍스 입경은 0.3 내지 $0.4 \mu\text{m}$ 이다.

(D.1)의 제조를 위해, 테트라플루오로에틸렌 중합체(듀폰사의 테플론 30 N)의 에멀젼을 그라프트 중합체(B)의 에멀젼과 혼합하고 중합체 고체를 기준으로 1.8 중량%의 폐놀계 항산화제로 안정화시킨다. 85 내지 95°C에서, 상기 혼합물을 MgSO_4 (Epsom 염)의 수용액 및 pH 4 내지 5의 아세트산으로 응집시키고, 전해질이 실질적으로 없어질 때까지 여과 및 세척하고, 이어서 원심분리에 의해 대부분의 물을 없앤 후 100°C에서 분말로 건조시킨다.

성분 D.2

블렌덱스 449: SAN 공중합체 매트릭스 중의 PTFE 50 중량%로 구성된 제네랄 일렉트릭 플라스틱사의 분말성 PTFE 제제.

성분 F.1

나인치(Naintsch) A3: 나인치 미네랄워크 게엠베하(오스트리아 그라츠 소재)의 극히 미세하게 분쇄된 고순도 활석.

성분 F.2

푸랄 200: Condea Chemie GmbH(독일 함부르크 소재)의 베마이트 구조를 갖는 나노 스케일 AlO(OH).

성분 G.1

포스파이트 안정화제.

성분 G.2

이형제로서 펜타에리트리올 테트라스테아레이트.

본 발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험

성분 A 내지 E를 ZSK 25 실험실 압출기(Werner & Pfleiderer)에서 물질 온도 260°C에서 토출량 15 kg/h 및 스크류 회전수 200 r.p.m.으로 혼합하였다. 사출 성형 기계(Arburg 270E 모델)에서 260°C에서 성형품을 제조하였다. 상기 몰드 제품들을 Arburg 270E 사출 성형기를 이용하여 240 °C에서 제조한다. 응력 균열 내성은 막대가 테스트 매질 중에서 5분 노출 시간 내에 파괴되는 데 필요한 최소 외부 섬유 변형율에 의해 평가한다.

80 × 10 × 4 mm의 막대에 대해서 상기 응력 균열 내성을 테스트한다. 사용된 테스트 매질은 60 부피% 톨루엔과 40 부피% 이소프로판올의 혼합물이다. 원형 아크 템플릿을 사용하여 상기 테스트 시편을 미리 팽창시키고 (0.2 내지 2.4 %의 사전 팽창) 실온의 테스트 매질 중에서 5 분 동안 보관한다.

노치 막대 충격 강도(a_k)를 ISO 180-1A에 따라 실온에서 측정한다.

Vicat B 120 온도를 가열 속도 120 K/h 및 금형 하중 50 N으로 ISO 306에 따라 측정한다.

두께가 1.5 mm인 막대에 대해 UL94 V 연소 거동 시험으로 난연성을 측정한다.

DIN 54811에 따라 260°C에서 압출 가공하는 경우의 용융 안정성의 척도로서 낮은 전단 영역(전단 속도 100 s⁻¹)에서의 용융 점도를 측정한다.

5 kg의 금형 하중을 이용하여 260°C에서 ISO 1133에 따라 MVR(용융 부피 속도)를 측정한다.

[표 1]

조성 및 특성		V1*	V2*	V3*	1	2	3	4
실험/성분								
A	폴리카보네이트	84.2	84.2	84.2	84.2	84.2	84.2	82.75
B	그라프트 중합체	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	6.0
C.1	BDP	-	-	-	10.0	10.0	10.0	10.0
C.2	RDP	10.0	10.0	10.0	-	-	-	-
D.1	PTFE 재제 (10%)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	-
D.2	PTFE 재제 (50%)	-	-	-	-	-	-	0.25
F.1	율석	-	0.7	-	-	0.7	-	-
F.2	나노스케일 Al(OH) ₃	-	-	0.7	-	-	0.7	-
G.1	안정제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
G.2	이영제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
특성	절단시 외부 변형율[%]	0.6	1.0	0.8	1.4	2.2	1.8	1.8
ESC	a _k (23°C)	[kJ/m ²]	14.0	16.4	13.8	15.5	37.4	28.8
Vicat B 120	[°C]		108	106	107	117	115	115
MVR [260°C/5 kg]	[mL/10 min]		15.0	12.5	12.3	10.4	8.8	9.4
용융 점도 [260°C, 100(s ⁻¹)]	[Pa.s]		772	933	980	1127	1236	1245
1.5mm에 서[의]	표준(종연소 시간)	V-0 (5s)	V-0 (7s)	V-0 (3s)	V-0 (6s)	V-0 (7s)	V-0 (2s)	V-0 (10s)
UL94 V 1.2mm에 서[의]	표준(종연소 시간)	V-0 (17s)	V-0 (17s)	V-0 (22s)	V-0 (24s)	V-0 (8s)	V-0 (19s)	V-0 (21s)

*비교 테스트

표 1로부터, 레조르시놀 기재 올리고포스페이트(비교예 V1 대신에 비스페놀 A 기재 올리고포스페이트(실시예 1 대지 3)을 사용하면,

- a) 내열성을 높이고,
- b) ESC에 대한 내성을 크게 향상시키고,
- c) 노치 충격 강도를 향상시키고,
- d) 압출 용도에 대하여 용융 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.

난연성은 변함없이 우수한 수준이다. 모든 실시예 및 비교예의 텤플론 함량은 DIN/VDE 기준 0472, 815부에 의해 부과되는 제한을 따른다.

표 1은 또한 적은 양의 무기 물질, 예를 들면 활석 또는 나노 스케일 AlO(OH)를 첨가함으로써 노치 충격 강도, ESC 내성 및 용융 안정성을 더욱 향상시킬 수 있고, 활석의 경우에는 난연성도 향상시킬 수 있다. 하지만, 그라프트 중합체 함량을 증가시킴으로써 무기 물질을 첨가하지 않아도 상응하는 기계적 및 유변학적 특성을 향상시킬 수 있다(실시예 4).