



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년05월13일
 (11) 등록번호 10-0957883
 (24) 등록일자 2010년05월06일

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7001627

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년07월18일

심사청구일자 2008년05월08일

(85) 번역문제출일자 2005년01월28일

(65) 공개번호 10-2005-0032099

(43) 공개일자 2005년04월06일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/007826

(87) 국제공개번호 WO 2004/013229

국제공개일자 2004년02월12일

(30) 우선권주장

10234420.5 2002년07월29일 독일(DE)

10254549.9 2002년11월21일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

EP0933396 A*

EP0761746 A

EP1142957 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바이엘 머티리얼사이언스 아게

독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자

자이넬, 안드레아스

독일 41542 도르마겐 비르넨베크 5

예켈, 토마스

독일 41540 도르마겐 파우엔스트라쎄 51

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 이상우

(54) 난연성 폴리카르보네이트 성형 화합물

(57) 요 약

본 발명은 평균 분자량의 폴리카르보네이트, 특정 ABS 그래프트 중합체, 추가로 올리고머 유기 인산 에스테르, 미립상 무기 입자, 아크릴레이트 및 플루오르화 폴리올레핀을 함유하는 중합체 중에서 선택된 적어도 하나의 추가적인 성분을 함유하는 조성물이 요구되는 특성을 갖는다는 사실에 관한 것이다.

(72) 발명자
비트만, 디터
독일 51375 레버쿠젠 에른스트-루트비-키르히너-스
트라쎄 41

쿠르찌딤, 디르크
독일 50765 쾨льн 말베르크스트라쎄 41

특허청구의 범위

청구항 1

- A) 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트 또는 이들의 혼합물 40 내지 95 중량부,
 B) (메트)아크릴로니트릴, 부타디엔 및 적어도 하나의 스티렌 단량체로부터 매스 중합법에 의해 제조된 그래프트 중합체 5 내지 40 중량부,
 C) 무할로겐 인 화합물 0 내지 20 중량부,
 D) 플루오르화 폴리올레핀 0 내지 1 중량부,
 E) 아크릴레이트 단량체 함유 중합체 0 내지 5 중량부 및
 F) 평균 최대 입경이 1000 nm 이하인 미립자 무기 물질 0 내지 3 중량부를 함유하되,
 (i) 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트의 중량 평균 분자량 \overline{M}_w 가 25,000 내지 35,000 g/mol이고,
 (ii) 성분 B)에 따른 그래프트 중합체는, 부타디엔 함량이 그래프트 중합체를 기준으로 11 내지 14 중량%이고, (메트)아크릴로니트릴 함량이 그래프트 중합체 B 중의 (메트)아크릴로니트릴 및 스티렌 단량체의 합을 기준으로 15 내지 30 중량%이고, 중량 평균 분자량 \overline{M}_w 가 $5 \cdot 10^4$ 내지 $14 \cdot 10^4$ g/mol인 스티렌 단량체-(메트)아크릴로니트릴 공중합체를 함유하는 것인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트의 중량 평균 분자량 \overline{M}_w 가 26,000 내지 31,000 g/mol인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분 B)가 아크릴로니트릴, 부타디엔 및 스티렌으로부터 형성된 것인 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 B)가 중량 평균 분자량 \overline{M}_w 가 $6 \cdot 10^4$ 내지 $11 \cdot 10^4$ g/mol인 스티렌-아크릴산 유도체 공중합체를 함유하는 것인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 성분 B)가 (메트)아크릴로니트릴 및 스티렌 단량체의 양의 합을 기준으로 21 내지 26 중량%의 (메트)아크릴로니트릴을 함유하는 것인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 방향족 폴리(에스테르)카르보네이트의 함량이 60 내지 80 중량부인 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 매스 중합법에 의해 제조된 그래프트 중합체 B)의 함량이 10 내지 20 중량부인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 무할로겐 인 화합물 8 내지 16 중량부를 함유하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 플루오르화 폴리올레핀 0.2 내지 0.5 중량부를 함유하는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 아크릴레이트 단량체 함유 중합체 E) 0.5 내지 2 중량부를 함유하는 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 미립자 무기 물질 0.2 내지 1.5 중량부를 함유하는 조성물.

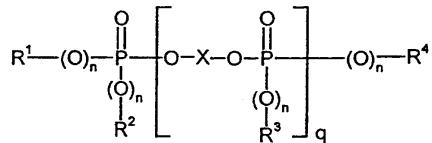
청구항 13

제1항에 있어서, 주형 윤활제 및 주형 이형제, 기핵제, 대전방지제, 안정화제, UV-보호제, 가수분해 안정화제, 충전재 및 강화제, 난연제, 상승작용제, 염료 및 안료의 군에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 함유하는 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 무할로겐 인 화합물로서 하기 화학식 IV의 올리고머 유기 인산 에스테르를 함유하는 조성물.

<화학식 IV>



상기 식에서,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로, C_1-C_8 알킬, 치환된 C_5-C_6 시클로알킬 (각각 알킬에 의해 임의로 치환됨), C_6 내지 C_{20} -아릴 또는 C_7 내지 C_{12} -아르알킬이고,

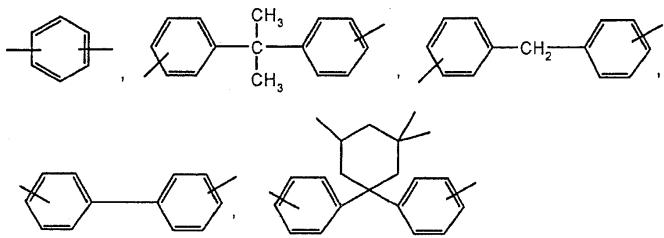
n 은 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

q 는 0 내지 30이고,

X 는 OH 치환될 수 있고 최대 8개의 에테르 결합을 함유할 수 있는, 탄소 원자수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵 방향족 기 또는 탄소 원자수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄 지방족 기이다.

청구항 15

제14항에 있어서, X가



인 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 플루오르화 폴리올레핀이 마스터 배치, 예비-배합물 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 및 비닐 단량체 함유 중합체의 공침전물의 형태로 혼입된 것인 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 아크릴레이트 단량체 함유 중합체가,
유리 전이 온도가 0 °C 미만인 하나 이상의 고무 90 내지 10 중량%의 그래프트 기재 상의
적어도 하나의 비닐 방향족 또는 코어-치환된 비닐 방향족 0 내지 60 중량% 및 적어도 하나의 메타크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르 또는 아크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르 40 내지 100 중량%의 혼합물 10 내지 90 중량%의 그
래프트 셀로 이루어진 그래프트 중합체인 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 고무 성분이 폴리부타디엔 고무, 실리콘 고무 및 실리콘-아크릴레이트 복합재 고무의 군에서
선택되는 것인 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서, 미립자 무기 물질의 평균 최대 입경이 200 nm 이하인 조성물.

청구항 20

제1항에 있어서, 유화 중합법에 의해 제조된 아크릴로니트릴부타디엔-스티렌 공중합체를 함유하지 않는 조성물.

청구항 21

제1항의 조성물로부터 수득할 수 있는 성형 부품.

명세서**기술 분야**

[0001]

본 발명은 개선된 용융 유동성, 내화학약품성 및 크립 내성의 조합을 특징으로 하는, 내충격성을 갖도록 개질된 폴리카르보네이트 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 또한 양호한 인성, 가수분해 내성 및 가공 안정성을 갖는다. 본 발명은 바람직하게는 난연성 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

정보 기술 장치, 예를 들어 프린터, 복사기, 노트북, 모니터, 휴대폰 등을 위한 케이스 재료에 대한 제조사들의 요구가 증가하고 있다. 이들 대부분은 난연성을 요구한다. 무할로겐 난연제를 함유하는 재료에 대한 수요는 특히 유기 인산 에스테르에 의해 제공되는 난연성을 갖는 PC+ABS 블렌드에 의해 충족된다. 이러한 조성물에 대한 종래의 기술은 방대하다. EP-A 0 345 522호, EP-A 0 640 655호 및 EP 0 363 608호를 예로 들 수 있다. 상기 조성물로부터 제조된 성형체들은 예컨대 다수의 적용에 대한 양호한 인성, 높은 열성형 내성 및 만족스러운 가공 거동과 같은 양호한 적용 특성의 조합을 갖지만, 일반적으로 제한된 가공 범위 내에서만 그러하다.

[0003]

보다 최근에, 화학약품 및 가수분해에 대한 내성, 및 사출 성형 거동 및 가공 안정성, 즉 고온 가공에서 상기 성형 조성물의 특성의 일관성에 대한 요구가 증가하였다. 상기 요구는 난연제로서 유기 인산 에스테르, 특히 올리고머 포스페이트를 함유하고, ABS 성분으로서 매스 중합법에 의해 제조된 ABS를 함유하는 PC/ABS 조성물에 의해 충족된다. 이러한 조성물은 이미 특히 문헌에 개시된 바 있다.

[0004]

요컨대 EP-A 0 755 977호에는 고무 함량이 낮은 ABS, 바람직하게는 매스 ABS 및 저함량의 난연제를 함유하는 PC+ABS 블렌드가 개시되어 있다. 상기 성형 조성물에서, 요구되는 용융 유동성은 상대적으로 저분자량의, 가장 바람직하게는 중량 평균 분자량이 25,000 g/mol 미만인 폴리카르보네이트를 사용함으로써 달성되며, 이것은 응력 균열 내성을 제한한다. 전부는 아니지만 다수의 적용에 있어서 충분한 응력 균열 내성 및 난연성의 조합은 단지 난연제 및 고무의 함량을 제한함으로써 얻어진다. 용융 유동성, 난연성 및 응력 균열 내성에 대한 현재의 증가된 요구는 더 이상 이러한 조성물에 의해 충족되지 않는다. 응력 균열 내성은 고분자 폴리카르보네이트를 사용함으로서 개선되지만, 용융 유동성은 한층 더 감소된다. 더 많은 양의 난연제를 사용하면 유동성 조건을 충족시키지만 내화학약품성의 감소를 초래한다.

[0005]

EP-A 0 933 396호에는 매스 ABS를 함유하고, 올리고포스페이트 난연제를 구비하고, 양호한 노치 내충격성, 가수

분해 내성 및 개선된 가공 안정성을 특징으로 하는 폴리카르보네이트 혼합물이 개시되어 있다. 그러나, 상기 출원에 개시된 성형 조성물은 다수의 적용에 있어서 특히 난연성 및 이음선 강도가 불충분하다.

[0006] JP-A 11 302 523호에는 모노포스페이트 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 난연제를 함유하는, 폴리카르보네이트, 매스 ABS, 에멀젼 ABS 및 아크릴로니트릴-비닐 공중합체의 조성물이 개시되어 있다. 이러한 성형 조성물은 고온 가공시 응집되는 경향이 있어서, 기계적 특성을 손상시키고, 난연 첨가제를 유출시키기 때문에 불충분한 가공 범위를 갖는다. 또한, 경험상 이러한 조성물은 가수분해 내성이 불충분하다.

[0007] DE 198 53 105 A1호에도 또한 폴리카르보네이트, 매스 ABS (바람직하게는 에멀젼 ABS와의 조합물로서 사용됨) 및 인산 에스테르를 함유하는 조성물이 개시되어 있다. DE 198 53 105 A1호에 개시된 조성물에 따른 성형 조성물은 특히 유동성, 내화학약품성 및 가수분해에 대한 내성이 불충분하고 크립 거동이 불량하다.

[0008] EP-A 1 026 205호에는 폴리카르보네이트, ABS 그래프트 중합체 (바람직하게는 매스 중합법에 의해 제조됨), 단량체 또는 올리고머 인산 에스테르 및 실리케이트 강화 재료의 성형 조성물이 개시되어 있는데, 이것은 조성물의 염소 함량이 100 ppm 이하인 것이 특징이다. 추가 성분으로서 코어/쉘 구조와 함께 아크릴레이트-기재 그래프트 중합체를 함유하는 조성물도 또한 개시되어 있다. 상기 출원에 개시된 성형 조성물은 우수한 가수분해 내성을 갖지만, 저분자량의 폴리카르보네이트를 사용한 결과 일반적으로 내화학약품성이 불량하고 크립 거동이 불충분한 것이 특징이다. 그러나, 상기 개시된 조성물에서 성형 조성물의 충분한 용융 유동성을 달성하는데 저분자량이 필요하다. 상기 출원에서 사용된 매스 ABS는 고분자 폴리카르보네이트를 사용하는 적절한 유동성 수준을 달성하는 것이 불가능하다. 이것은 난연성 첨가제로서 저산가 (low acid value)의 비스페놀 A-가교된 올리고포스페이트를 함유하는 것이 특징인 WO 00/39210호에 개시된 성형 조성물에도 동일하게 적용된다.

[0009] US-A 5,849,827호에는 폴리카르보네이트 및 에멀젼 ABS, 및 통상적인 난연성 첨가제에 추가하여 무기 초미립자를 갖고, 개선된 난연성을 갖는 것이 특징인 난연성 조성물이 개시되어 있다. 성형 조성물의 용융 유동성 및 가수분해 내성에 대한 상기 입자들의 긍정적인 효과는 상기 출원에 개시되지 않았다.

발명의 상세한 설명

[0010] 본 발명의 목적은 우수한 응력 균열 내성 및 크립 내성과 개선된 용융 유동성의 조합을 특징으로 하고 또한 높은 수준의 인성, 가공 안정성 및 가수분해 내성을 갖는 폴리카르보네이트 조성물을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 스코어 V-0으로 1.5 mm 벽 두께에서 UL94V 시험을 통과하는 성형체를 제조할 수 있는, 통상적인 가공 조건에서 난연성 첨가제가 유의하게 유출되지 않는 난연성 조성물을 제공하는 것이다.

[0011] 평균 분자량의 폴리카르보네이트, 매스 중합법에 의해 제조된 특정 ABS 그래프트 중합체, 및 임의로 올리고머 유기 인산 에스테르, 무기 초미립자, 아크릴레이트-함유 중합체 및 플루오르화 폴리올레핀 중에서 선택된 하나 이상의 다른 성분을 함유하는 조성물이 원하는 특성을 갖는다는 것이 밝혀졌다.

[0012] 따라서, 본 발명은

[0013] A) 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트 또는 이들의 혼합물 (이들의 중량 평균 분자량 \overline{M}_w 는 25,000 내지 35,000, 바람직하게는 26,000 내지 33,000, 특히 26,000 내지 31,000 g/mol임) 40 내지 95 중량부, 바람직하게는 50 내지 80 중량부, 특히 60 내지 80 중량부,

[0014] B) 그래프트 중합체를 기준으로 부타디엔 함량이 8 내지 15 중량%, 바람직하게는 10 내지 15 중량%, 특히 11 내지 14 중량%이고, 그래프트 중합체 중의 (메트)아크릴로니트릴 및 스티렌 단량체의 합을 기준으로 (메트)아크릴로니트릴 함량이 15 내지 30 중량%, 바람직하게는 18 내지 27 중량%, 특히 21 내지 26 중량%인, 하나 이상의 아크릴로니트릴 및(또는) 메타크릴로니트릴 (이하에서는 (메트)아크릴로니트릴), 또한 부타디엔 및 하나 이상의 스티렌 단량체로부터 매스 중합법에 의해 제조된 그래프트 중합체 5 내지 40 중량부, 바람직하게는 7 내지 30 중량부, 특히 10 내지 20 중량부 (이 그래프트 중합체는 중량 평균 분자량 \overline{M}_w 가 50,000 내지 140,000, 바람직하게는 60,000 내지 130,000, 특히 60,000 내지 110,000 g/mol인 스티렌(메트)아크릴로니트릴 공중합체를 함유),

[0015] C) 무할로겐 인 화합물, 바람직하게는 올리고머 유기 인산 에스테르 (특히 비스페놀-A 및 그의 유도체 기재의 올리고머 유기 인산 에스테르) 0 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 18 중량부, 특히 8 내지 16 중량부,

[0016] D) 플루오르화 폴리올레핀 (바람직하게는 마스터 배치, 예비-배합물 또는 PTFE 및 비닐 단량체 함유 중합체의

공침전물의 형태로 혼입됨) 0 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부, 특히 0.2 내지 0.5 중량부,

[0017] E) 아크릴레이트 단량체 함유 중합체 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부, 특히 0.5 내지 2 중량부 (바람직하게는, 그래프트 기재로서 유리 전이 온도가 0 °C 미만, 바람직하게는 -20 °C 미만, 특히 -40 °C 미만인 입자 형태 중합체를, 그래프트 중합체를 기준으로 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 30 내지 80 중량%, 특히 50 내지 80 중량% 함유하고, 비닐 단량체의 그래프트 헬을, 그래프트 중합체를 기준으로 90 내지 10 중량%, 바람직하게는 70 내지 20 중량%, 특히 50 내지 20 중량% 함유하는 그래프트 중합체로서, 특히 그래프트 기재로서 바람직한 아크릴레이트 단량체, 폴리부타디엔 또는 실리콘 또는 실리콘-아크릴레이트 복합체 고무를 그래프트 헬을 기준으로 적어도 40 중량%, 바람직하게는 적어도 60 중량%, 특히 적어도 80 중량% 함유함),

[0018] F) 평균 최대 입경이 1000 nm 이하, 바람직하게는 500 nm 이하, 특히 200 nm 이하인 무기 물질 0 내지 3 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량부, 특히 0.2 내지 1.5 중량부, 및

G) 시판되는 중합체 첨가제 10 중량부 이하, 바람직하게는 5 중량부 이하, 특히 2 중량부 이하

[0020] 를 함유하는 조성물을 제공한다.

[0021] 모든 성분의 중량부의 합은 100으로 표준화되었다.

[0022] 본 발명에 따른 조성물의 성분을 이하에 더 상세하게 설명한다.

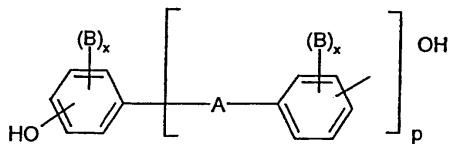
성분 A

[0024] 본 발명의 성분 A에 따른 적합한 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르카르보네이트는 문헌에 공지되어 있거나 또는 문헌 (방향족 폴리카르보네이트의 제법에 관해서는, 예를 들어 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonate", Interscience Publishers, 1964] 및 DE-AS 1 495 626호, DE-OS 2 232 877호, DE-OS 2 703 376호, DE-OS 2 714 544호, DE-OS 3 000 610호, DE-OS 3 832 396호; 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제법에 관해서는, 예를 들어 DE-OS 3 077 934호를 참조)에 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0025] 방향족 폴리카르보네이트는, 예를 들어, 용융법 또는 디페놀과 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠과의 반응 및(또는) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠 디카르복실산 디할라이드와의 반응에 의해, 또는 임의로 쇄 종결체, 예를 들어 모노페놀을 사용하고, 임의로 삼관능성 또는 삼관능성 초파의 분지화체, 예를 들어 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용하여 상-계면법 (phase interface process)에 의해 제조된다.

[0026] 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은 바람직하게는 하기 화학식 I의 화합물이다.

화학식 I



[0027]

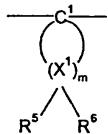
상기 식에서,

[0029] A는 단일 결합, C₁-C₅-알킬렌, C₂-C₅-알킬리덴, C₅-C₆-시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-օ-릴렌 (임의로 헤테로원자를 함유하는 추가의 방향족 고리가 여기에 융합될 수 있음)이고,

[0030]

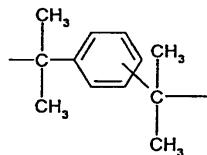
또는 하기 화학식 II 또는 III의 기이고,

화학식 II



[0031]

화학식 III



[0032]

B는, 각각의 경우, C₁-C₁₂-알킬, 바람직하게는 메틸, 할로겐, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬이고,

[0034]

X는, 각각의 경우, 서로 독립적으로, 0, 1 또는 2이고,

[0035]

p는 1 또는 0이고,

[0036]

R⁵ 및 R⁶은 각각의 X¹에 대해, 서로 독립적으로 선택될 수 있고, 수소 또는 C₁-C₆-알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸이고,

[0037]

X¹은 탄소이고,

[0038]

m은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5이되, R⁵ 및 R⁶은 적어도 하나의 X¹ 원자 상에서 둘다 알킬이다.

[0039]

바람직한 디페놀은 히드록시논, 레소르시놀, 디히드록시디페놀, 비스(히드록시페닐)-C₁-C₅-알칸, 비스-(히드록시페닐)-C₅-C₆-시클로알칸, 비스(히드록시페닐)-에테르, 비스-(히드록시페닐)-술폭사이드, 비스-(히드록시페닐)케톤, 비스-(히드록시페닐)-술폰 및 α, α-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠 및 이들의 고리-브롬화 및(또는) 고리-염소화 유도체이다.

[0040]

특히 바람직한 디페놀은 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-트리메틸 시클로헥산, 4,4'-디히드록시디페닐 술파이드, 4,4'-디히드록시디페닐-술폰 및 이들의 디- 및 테트라브롬화 또는 염소화 유도체, 예를 들어 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)-프로판이다.

[0041]

2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A)이 특히 바람직하다.

[0042]

디페놀은 단독으로 또는 임의의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0043]

디페놀은 문헌에 공지되어 있거나 또는 문헌에 공지된 방법에 의해 수득할 수 있다.

[0044]

열가소성, 방향족 폴리카르보네이트의 제조를 위한 적합한 쇄 종결제는 예를 들어 폐놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸 폐놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀, 및 장쇄 알킬 폐놀, 예컨대 DE-OS 2 842 005호에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-폐놀, 또는 알킬 치환체 중에 총 탄소 원자수 8 내지 20의 모노알킬폐놀 또는 디알킬 폐놀, 예컨대 3,5-디-tert-부틸 폐놀, p-이소-옥틸 폐놀, p-tert-옥틸 폐놀, p-도데실 폐놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)-폐놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-폐놀이다. 사용되는 쇄 종결제의 양은 일반적으로 각각의 경우에 사용되는 디페놀의 몰수의 합을 기준으로 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

[0045]

열가소성, 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 바람직하게는 삼관능 이상의 화합물, 예를 들어 3개 이상의 폐놀 기를 갖는 화합물을 사용된 디페놀의 합을 기준으로 0.05 내지 2.0 몰% 혼입시켜 분지화시킬 수 있다.

[0046]

호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 둘다 적합하다. 히드록시-아릴옥시 밀단 기를 갖는 폴리디오르가노실록산 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량% (사용된 디페놀의 총량을 기준으로)를 또한 본 발명의 성분 A에 따른 코폴리카르보네이트의 제조에 사용할 수 있다. 이들은 공지되어 있거나 (예를 들어, US-A 3 419 634호 참조) 또는 문헌에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 함유하는 코폴리카르보네이트의 제조는 예를 들어 DE-A 3 334 782에 기재되어 있다.

[0047]

비스페놀 A 호모폴리카르보네이트에 추가로 바람직한 폴리카르보네이트는 바람직하거나 특히 바람직하다고 언급된 다른 디페놀, 특히 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판을 디페놀의 몰수의 합을 기준으로 15 몰

% 이하로 함유하는 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트이다.

[0048] 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 디할라이드는 바람직하게는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈린-2,6-디카르복실산의 이산 (diacid) 디클로라이드이다.

[0049] 이소프탈산 및 테레프탈산의 이산 디클로라이드의 1:20 내지 20:1의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0050] 폴리에스테르카르보네이트를 제조할 때, 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠도 또한 이관능성 산 유도체로서 사용될 수 있다.

[0051] 상기 언급된 모노페놀에 추가하여, 이들의 클로로탄산 에스테르 및 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드 ($C_{1-C_{22}}$ -알킬 기 또는 할로겐 원자에 의해 임의로 치환될 수 있음), 뿐만 아니라 지방족 C_2-C_{22} 모노카르복실산 클로라이드도 또한 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위한 쇄 종결제로 사용될 수 있다.

[0052] 쇄 종결제의 양은 폐놀 쇄 종결제의 경우 디페놀의 몰 수를 기준으로, 및 모노카르복실산 쇄 종결제의 경우 디카르복실산 디클로라이드의 몰 수를 기준으로, 각각의 경우 0.1 내지 10 몰%이다.

[0053] 방향족 폴리에스테르카르보네이트에는 또한 방향족 히드록시카르복실산이 혼입될 수 있다.

[0054] 방향족 폴리에스테르카르보네이트는 공지된 형태의 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다 (DE-A 2 940 024호 및 DE-A 3 007 934호 참조).

[0055] 분지화제로서 3- 또는 다관능성 카르복실산 클로라이드, 예컨대 트리메스산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3'-,4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 테트라클로라이드, 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카르복실산 테트라클로라이드 또는 피로멜리트산 테트라클로라이드 0.01 내지 1.0 몰% (사용된 디카르복실산 디클로라이드를 기준으로) 또는 3- 또는 다관능성 폐놀, 예컨대 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵텐-2,4,4-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-메틸페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐-이소프로필]-페녹시)-메탄, 1,4-비스[4,4'-디히드록시트리-페닐]메틸]-벤젠을 사용되는 디페놀을 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 양으로 사용할 수 있다. 폐놀 분지화제는 디페놀과 함께 첨가할 수 있고, 산 클로라이드 분지화제는 산 클로라이드와 함께 도입할 수 있다.

[0056] 열가소성 방향족 폴리에스테르카르보네이트 중의 카르보네이트 구조 단위의 비율은 뜻대로 변경할 수 있다. 카르보네이트 기의 비율은 바람직하게는 에스테르 기 및 카르보네이트 기의 합을 기준으로 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하, 가장 바람직하게는 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 에스테르 및 카르보네이트 내용물은 둘다 축중합물 내에서 블록 또는 무작위 분포된 형태로 존재할 수 있다.

[0057] 열가소성, 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르카르보네이트는 단독으로 또는 임의의 혼합물로서 사용될 수 있다.

성분 B

[0059] 성분 B에 따른 ABS 중합체는 B.1.1에 따른 스티렌 단량체 및 B.1.2에 따른 아크릴로니트릴 및(또는) 메타크릴로니트릴을 부타디엔 고무 B.2의 존재하에서 중합한 고무-개질된 그래프트 중합체로서, B는 예를 들어 US-A 3 243 481호, US-A 3 509 237호, US-A 3 660 535호, US-A 4 221 833호 및 US-A 4 239 863호에 개시된 바와 같이 매스 또는 매스 혼탁액 중합법에 의해 공지된 방식으로 제조된다.

[0060] B.1.1 스티렌 단량체의 예로는 스티렌, α -메틸스티렌, 할로겐- 또는 알킬 코어-치환된 스티렌, 예컨대 p-메틸 스티렌, p-클로로스티렌이 있다. B.1.2에 따른 단량체로는 아크릴로니트릴 및(또는) 메타크릴로니트릴이 있다.

[0061] 바람직한 B.1.1 단량체는 스티렌 및 α -메틸스티렌이고, 바람직한 B.1.2 단량체는 아크릴로니트릴이다. 특히 바람직한 단량체는 B.1.1 스티렌 및 B.1.2 아크릴로니트릴이다.

[0062] 고무-개질된 그래프트 중합체 B에 적합한 B.2 고무는 부타디엔 고무이다. 본 발명에 따른 부타디엔 고무는 부타디엔 기재이고, 고무를 기준으로, 공중합가능한 단량체 (예를 들어 B.1.1 및 B.1.2에 따른)를 임의로 50 중량 % 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하, 특히 20 중량% 이하를 함유할 수 되, 단 성분 B.2의 유리 전이 온도

는 10 °C 미만, 바람직하게는 -10 °C 미만, 특히 -20 °C 미만이다. 순수한 폴리부타디엔 고무 및 부타디엔/스티렌 공중합체 고무가 특히 바람직하다.

[0063] 성분 B에서 그래프트 기재 (고무)의 함량은 B를 기준으로 8 내지 15 중량%, 바람직하게는 10 내지 15 중량%, 특히 11 내지 14 중량%이다. 고무 함량이 더 낮으면 충분한 수준의 인성을 달성할 수 없고, 고무 함량이 더 높으면 용융 유동성이 불충분하다. B 중의 B.1.2에 따른 아크릴로니트릴 및(또는) 메타크릴로니트릴의 함량은 그래프트 중합체 B 중의 B.1.2 및 스티렌 단량체 B 1.1의 합을 기준으로 15 내지 30 중량%, 바람직하게는 18 내지 27 중량%, 특히 21 내지 26 중량%이다.

[0064] 성분 B는 추가로 소량의, 통상적으로는 B.2를 기준으로 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만의, 가교 활성을 갖는 에틸렌계 불포화 단량체를 함유할 수 있다. 가교 활성을 갖는 이러한 단량체의 예로는 알킬렌 디올-(메트)-아크릴레이트, 폴리에스테르-디-(메트)아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 트리비닐 벤젠, 트리알릴 시아누레이트, 알릴-(메트)-아크릴레이트, 디알릴 말레이트 및 디알릴 푸마레이트가 있다.

[0065] 스티렌 단량체 B.1.1 및 단량체 B.1.2의 랜덤 공중합체는 통상적으로 고무 B.2 상에 또는 B.2 내에 부분적으로 그래프트되어 중합체 B 중에 존재하며, 이러한 그래프트 혼합된 중합체는 B.1.1 및 B.1.2의 랜덤 공중합체 중에 이산된 입자를 형성한다. 유리, 즉 용리가능한 랜덤 공중합체의 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정할 수 있고, 본 발명에 따른 성분 B에서는 $5 \cdot 10^4$ 내지 $14 \cdot 10^4$, 바람직하게는 $6 \cdot 10^4$ 내지 $13 \cdot 10^4$, 특히 $6 \cdot 10^4$ 내지 $11 \cdot 10^4$ g/mol이다.

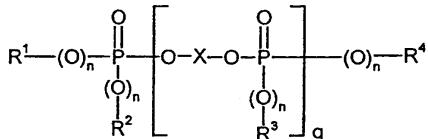
[0066] 생성된 그래프트된 고무 입자의 평균 입경 (전자현미경 기록의 카운팅에 의해 측정)은 0.5 내지 5 μm, 바람직하게는 0.8 내지 2.5 μm의 범위이다.

성분 C

[0068] 무할로겐 난연제로서 바람직한, 가능한限り 화합물은 단량체 또는 올리고머 인산 또는 포스폰산 에스테르, 포스포네이트 아민 및 포스파젠의 군에서 선택된다.

[0069] 하기 화학식 IV의 올리고머 인산 또는 포스폰산 에스테르가 바람직하다.

화학식 IV



[0070]

[0071] 상기 식에서,

[0072] R¹, R², R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로, C₁-C₈ 알킬, 치환된 C₅-C₆ 시클로알킬 (각각 알킬에 의해 임의로 치환됨), C₆ 내지 C₂₀-아릴 또는 C₇ 내지 C₁₂-아르알킬이고,

[0073] n은 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

[0074] q는 0.5 내지 30이고,

[0075] X는 OH 치환될 수 있고 최대 8개의 에테르 결합을 함유할 수 있는, 탄소 원자수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵 방향족 기 또는 탄소 원자수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄 지방족 기이다.

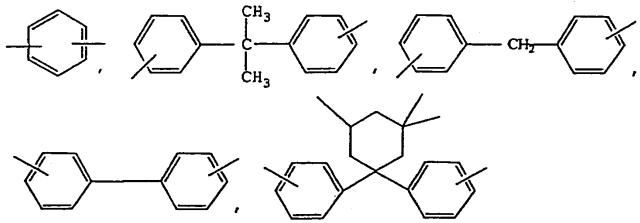
[0076] 바람직하게는 R¹, R², R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 C₁ 내지 C₄ 알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐-C₁-C₄-알킬이다. 방향족 기인 R¹, R², R³ 및 R⁴는 그자체가 알킬기, 바람직하게는 C₁ 내지 C₄-알킬기로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴기는 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐이다.

[0077] 화학식 IV에서 X는 바람직하게는 탄소 원자수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵 방향족 기이다. 이는 화학식 I의 디페놀로부터 유도되는 것이 바람직하다.

[0078] 화학식 IV에서 n은 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, 1인 것이 바람직하다.

[0079] q는 0.5 내지 30, 바람직하게는 0.8 내지 15, 특히 바람직하게는 1 내지 5, 특히 0.8 내지 2이다.

[0080] X는 특히 바람직하게는

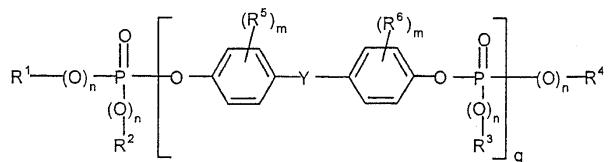


[0081]

[0082] 이고, X는 특히 레소르시놀, 히드로퀴논, 비스페놀 A 또는 디페닐페놀로부터 유도된다. 특히 바람직하게는 X는 비스페놀 A로부터 유도된다.

[0083] 특히 바람직한 인산염 화합물은 하기 화학식 IVa의 화합물이다

화학식 IVa



[0084]

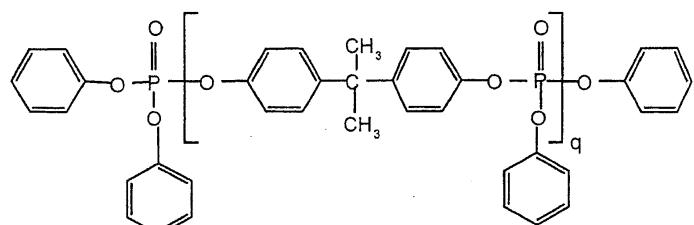
[0085] 상기 식에서,

[0086] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , n 및 q는 상기 화학식 IV에서 정의한 바와 같고,

[0087] m은 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

[0088] R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 C_1 내지 C_4 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고,

[0089] Y는 C_1 내지 C_7 -알킬리텐, C_1 내지 C_7 -알킬렌, C_5 내지 C_{12} -시클로알킬렌, C_5 내지 C_{12} -시클로알킬리텐, $-0-$, $-S-$, $-\text{SO}_2-$, 또는 $-\text{CO}-$, 바람직하게는 이소프로필리텐 또는 메틸렌을 나타낸다.



[0090]

[0091] ($q = 0.8$ 내지 1.5임)가 특히 바람직하다.

[0092] 성분 C에 따른 인 화합물은 공지되어 있거나 (예를 들어 EP-A 0 363 608호, EP-A 0 640 655호 참조), 공지된 방법 (예를 들어 문헌 [Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Vol. 18, p. 301 ff. 1979]; [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 12/1, p. 43; Beilstein Vol. 6, p. 177] 참조)과 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

[0093] 평균 q값은 적합한 방법 (기체 크로마토그래피 (GC), 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC), 겔 투과 크로마토그래피 (GPC))으로 포스페이트 혼합물의 조성 (분자량 분포)을 측정하고, 이를 기초로 q의 평균값을 계산함으로써 결정할 수 있다.

[0094] 성분 D

- [0095] 성분 C에 따른 난연제는 종종 연소시 물질이 연소 액적을 형성하는 (burning drip-off) 경향을 감소시키는 소위 액적-방지제 (anti-dripping agent)와 함께 사용한다. 이러한 화합물의 예로는 플루오르화 폴리올레핀, 실리콘 및 아르아미드 섬유 물질류의 화합물이 있다. 또한 이들을 본 발명에 따른 조성물에 사용할 수 있다. 플루오르화 폴리올레핀을 액적-방지제로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0096] 플루오르화 폴리올레핀은 공지되어 있고, 예를 들어 EP-A 0 640 655호에 개시되었다. 이들은 예를 들어 듀퐁 (DuPont)에 의해 텤플론 (Teflon, 등록상표) 3ON이라는 상표로 시판된다.
- [0097] 플루오르화 폴리올레핀은 순수한 형태로, 또는 플루오르화 폴리올레핀의 에멀젼과 비닐 단량체 기재의 그래프트 중합체 또는 (공)중합체의 에멀젼의 응집된 혼합물의 형태로 사용할 수 있고, 이 때 플루오르화 폴리올레핀은 에멀젼으로서 그래프트 중합체 또는 공중합체의 에멀젼과 혼합된 후 응집된다.
- [0098] 또한, 플루오르화 폴리올레핀은 그래프트 중합체 또는 공중합체 (바람직하게는 비닐 단량체-기재)와의 예비-배합물로서 사용할 수 있다. 플루오르화 폴리올레핀은 분말로서 그래프트 중합체 또는 공중합체의 분말 또는 과립과 혼합되고, 일반적으로 200°C 내지 330°C의 온도에서 내부 혼련기, 압출기 또는 이축 스크류와 같은 통상적인 장치에서 용융물로 배합된다.
- [0099] 또한, 플루오르화 폴리올레핀은 플루오르화 폴리올레핀의 수성 분산액의 존재하에서 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체의 유화 중합으로 제조된 마스터 배치의 형태로 사용할 수 있다. 바람직한 단량체 성분은 스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸메타크릴레이트 및 이들의 혼합물이다. 중합체는 산으로 침전시키고, 건조시킨 후에, 유동가능한 분말로서 사용된다.
- [0100] 응집물, 예비-배합물 또는 마스터 배치는 일반적으로 플루오르화 폴리올레핀 고체 함량이 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 7 내지 80 중량%이다.
- [0101] 플루오르화 폴리올레핀은 0 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부, 특히 0.2 내지 0.5 중량부의 농도로 사용되고, 이것은 응집물, 예비-배합물 또는 마스터 배치 중 순수한 플루오르화 폴리올레핀의 양을 말한다.
- [0102] **성분 E**
- [0103] (메트)아크릴산-C₁-C₈-알킬에스테르, 예컨대 메틸메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트를 함유하고, 임의로 스티렌 단량체, 예컨대 스티렌, α-메틸스티렌, 할로젠- 또는 알킬 코어- 치환된 스티렌, 예컨대 p-메틸스티렌, p-클로로스티렌 및 고무를 함유할 수 있는 모든 (공)중합체가 성분 E로서 사용될 수 있다. 성분 E 중의 (메트)아크릴산-C₁-C₈-알킬에스테르의 비율은 바람직하게는 10 중량% 초과, 바람직하게는 20 중량% 초과이다.
- [0104] 성분 E 중의 바람직한 아크릴레이트 화합물은 메틸메타크릴레이트이다.
- [0105] 그래프트 기재로서, 유리 전이 온도가 0 °C 미만, 바람직하게는 -20 °C 미만, 특히 -40 °C 미만인 입자상 중합체 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 30 내지 80 중량%, 특히 50 내지 80 중량% (그래프트 중합체 기준으로) 및 비닐 단량체의 그래프트 셀 90 내지 10 중량%, 바람직하게는 70 내지 20 중량%, 특히 50 내지 20 중량% (그래프트 중합체 기준으로) (상기 그래프트 셀은 그래프트 셀 기준으로 (메트)아크릴산-C₁-C₈-알킬에스테르, 예컨대 메틸메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트의 함량이 적어도 40 중량%, 바람직하게는 적어도 60 중량%, 특히 적어도 80 중량%임)를 함유하는 그래프트 중합체가 특히 성분 E로서 사용될 수 있다. 그래프트 셀 중의 (메트)아크릴산-C₁-C₈-알킬에스테르로서 메틸메타크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0106] 상기 그래프트 중합체에 적합한 그래프트 기재는, 예를 들어, 디엔 고무, EP(D)M 고무, 즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의로 디엔 화합물 기재 고무, 또한 아크릴레이트-, 폴리우레탄-, 실리콘-, 클로로프렌- 및 에틸렌/비닐아세테이트 고무 및 실리콘-아크릴레이트 복합재 고무이다.
- [0107] 디엔 고무, 실리콘 고무 및 실리콘-아크릴레이트 복합재 고무가 바람직하다. 실리콘-아크릴레이트 복합재 고무가 특히 바람직하다.
- [0108] 본 발명에 따른 디엔 고무는, 예를 들어, 부타디엔 또는 이소프렌, 또는 다른 공중합가능한 단량체와 이들의 공중합체 기재인 것이다. 바람직한 공중합가능한 단량체는 비닐 방향족, 코어-치환된 비닐 방향족 (예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌), 메타크릴산-(C₁-C₈)-알킬에스테르 (예컨대 메틸메타크릴레이트, 에틸메타

크릴레이트), 아크릴산-(C₁-C₈)-알킬에스테르 (예컨대 n-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물), 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및 불포화 카르복실산의 유도체, 예컨대 안히드라이드 및 이미드 (예를 들어, 말레산 안히드라이드 및 N-페닐 말레 이미드)의 군에서 선택된 비닐 단량체이고, 디엔 고무를 기준으로 30 중량% 이하의 바람직한 함량의 스티렌이 특히 바람직하다.

[0109] 순수한 폴리부타디엔 고무가 특히 바람직하다.

[0110] 상기 그래프트 기재는 일반적으로 0.05 내지 5 μm, 바람직하게는 0.1 내지 2 μm, 특히 0.1 내지 1 μm의 평균 입자 크기 (d₅₀ 값)을 갖는다.

[0111] 평균 입자 크기 d₅₀은 입자의 50 중량%가 각각 이 값 초과 및 미만인 직경이다. 이것은 초원심분리 측정법으로 측정할 수 있다 (문헌 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. and Z. Polymere 250 (1972), 782-1796] 참조).

[0112] 상기 그래프트 기재의 젤 함량은 적어도 30 중량%, 바람직하게는 적어도 40 중량%이다 (톨루엔 중에서 측정).

[0113] 젤 함량은 25 °C의 적합한 용매 중에서 측정하였다 (문헌 [M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977]).

[0114] 폴리오르가노실록산 성분 0 내지 100 중량%, 바람직하게는 1 내지 99 중량%, 특히 10 내지 99 중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 99 중량% 및 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무 성분 100 내지 0 중량%, 바람직하게는 99 내지 1 중량%, 특히 90 내지 1 중량%, 특히 바람직하게는 70 내지 1 중량% (각각의 고무 성분의 총량은 100 중량%임)을 함유하는 아크릴레이트 고무, 실리콘 고무 또는 실리콘-아크릴레이트 복합재 고무가 그래프트 기재로서 특히 바람직하다.

[0115] 상기 고무는 바람직하게는 평균 입경이 0.01 내지 0.6 μm이다.

[0116] 사용된 바람직한 실리콘-아크릴레이트 고무의 제조 방법은 JP 08 259 791-A호, JP 07 316 409-A호 및 EP-A 0 315 035호에 개시되어 있다. 이에 대해 상기 출원들의 내용을 본원에 인용하였다.

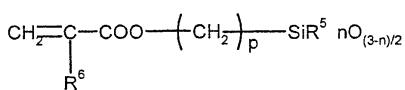
[0117] 실리콘-아크릴레이트 복합재 고무 중의 폴리오르가노실록산 성분은 유화 중합법에서 오르가노실록산을 다관능성 가교제와 반응시켜 제조할 수 있다. 또한, 적합한 불포화 오르가노실록산을 첨가함으로써 고무에 그래프트-활성 부위를 삽입할 수 있다.

[0118] 오르가노실록산은 일반적으로 시클릭이고, 바람직하게는 3 내지 6개의 Si 원자를 함유하는 고리 구조를 갖는다. 이들의 예로는 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐시클로트리실록산, 테트라메틸테트라페닐시클로테트라실록산, 옥타페닐시클로테트라실록산이 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상의 화합물의 혼합물로서 사용될 수 있다. 오르가노실록산 성분은, 실리콘-아크릴레이트 고무 중의 실리콘 함량을 기준으로, 실리콘-아크릴레이트 고무의 실리콘 함량의 구조의 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%를 차지해야 한다.

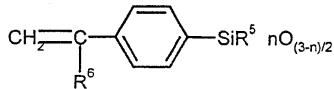
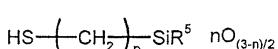
[0119] 3- 또는 4-관능성 실란 화합물은 일반적으로 가교제로서 사용된다. 이러한 화합물의 특히 바람직한 예로는 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시페닐실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로록시실란, 테트라부톡시실란이 있다. 4-관능성 분지화제로서, 특히 테트라에톡시실란이 바람직하다. 분지화제의 양은 일반적으로 0 내지 30 중량%이다 (실리콘-아크릴레이트 고무의 폴리오르가노실록산 성분을 기준으로).

[0120] 실리콘-아크릴레이트 고무의 폴리오르가노실록산 성분내에 그래프트-활성 부위를 혼입시키기 위해, 하기 구조를 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다:

화학식 GI-1



[0121]

화학식 GI-2**화학식 GI-3****화학식 GI-4**

[0125] 상기 식에서,

[0126] R^5 는 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이고,

[0127] R^6 는 수소 또는 메틸이고,

[0128] n 은 0, 1 또는 2이고,

[0129] p 는 1 내지 6의 수이다.

[0130] (메트)아크릴로일옥시실란은 구조 GI-1을 형성하는데 바람직한 화합물이다. 바람직한 (메트)아크릴로일옥시실란으로는, 예를 들어, β -메타크릴로일옥시-에틸-디메톡시-메틸-실란, γ -메타크릴로일-옥시-프로필메톡시-디메틸-실란, γ -메타크릴로일옥시프로필-디메톡시-메틸-실란, γ -메타크릴로일옥시프로필-트리메톡시-실란, γ -메타크릴로일-프로필-에톡시-디에틸실란, γ -메타크릴로일옥시프로필-디에톡시-메틸-실란, γ -메타크릴로일옥시-부틸-디에톡시-메틸-실란이 있다.

[0131] 비닐 실록산, 특히 테트라메틸-테트라비닐-시클로테트라실록산은 구조 GI-2를 형성할 수 있다.

[0132] p-비닐페닐-디메톡시-메틸실란은, 예를 들어, 구조 GI-3을 형성할 수 있다. γ -메르캅토프로필디메톡시-메틸실란, γ -메르캅토프로필메톡시-디메틸실란, γ -메르캅토프로필디에톡시메틸실란 등은 구조 GI-4를 형성할 수 있다.

[0133] 상기 화합물의 양은 0 내지 10, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량% (폴리오르가노실록산 성분을 기준으로)이다.

[0134] 실리콘-아크릴레이트 복합재 고무 중의 아크릴레이트 성분은 알킬 (메트)아크릴레이트, 가교제 및 그래프트-활성 단량체 단위로부터 제조할 수 있다.

[0135] 바람직한 알킬 (메트)아크릴레이트의 예로는 알킬 아크릴레이트, 예컨대 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 알킬메타크릴레이트, 예컨대 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, n-라우릴 메타크릴레이트, 및 특히, n-부틸아크릴레이트가 있다.

[0136] 다관능성 화합물은 가교제로서 사용된다. 이들의 예로는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 1,4-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트가 있다.

[0137] 예를 들어, 알릴 메타크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 알릴 메타크릴레이트와 같은 화합물을 단독으로 또는 혼합하여 사용하여 그래프트-활성 부위에 삽입할 수 있다. 또한 알릴 메타크릴레이트는 가교제로서 작용할 수 있다. 이들 화합물은 실리콘-아크릴레이트 복합재 고무 중 아크릴레이트 고무 성분을 기준으로 0.1 내지 20 중량%의 양으로 사용된다.

[0138] 본 발명에 따른 조성물에 사용하기에 바람직한 실리콘-아크릴레이트 복합재 고무의 제조 방법 및 그의 단량체와의 그래프트 방법은, 예를 들어 US-A 4 888 388호, JP 08 259 791 A2호, JP 07 316 409A호 및 EP-A 0 315 035호에 기재되어 있다. 실리콘 및 아크릴레이트 성분이 코어-헬 구조를 형성하는 실리콘-아크릴레이트 고무 및 아크릴레이트 및 실리콘 성분이 완전히 상호침투하는 망상구조 (상호침투성 망상구조)를 형성하는 실리콘-아크

릴레이트 복합재 고무를 그래프트 중합체의 그래프트 기재로 사용할 수 있다.

[0139] 상기 기재된 그래프트 기재로의 그래프트 중합은 혼탁액, 분산액 또는 에멀젼 중에서 수행할 수 있다. 연속적 또는 불연속적 유화 중합이 바람직하다. 이러한 그래프트 중합은 라디칼 개시제 (예를 들어, 과산화물, 아조화합물, 과산화수소, 퍼솔페이트, 퍼포스페이트) 및 임의로 음이온성 유화제, 예를 들어 카르복소늄염, 술폰산염 또는 유기 술페이트를 사용하여 수행한다. 이는 그래프트 수율이 높은 그래프트 중합체를 형성하는데, 즉 그래프트 단량체 중의 대부분의 중합체가 고무와 화학 결합된 그래프트 중합체는 이러한 방식으로 형성된다. 유화 중합법에 의해 제조된, 성분 E에 따른 그래프트 중합체가 특히 바람직하다.

성분 F

[0141] 본 발명에 따라 사용된 초미립자 무기 분말 F는, 바람직하게는 주기율표에서 1 내지 5 주족 또는 1 내지 8 아족, 바람직하게는 2 내지 5 주족 또는 4 내지 8 아족, 특히 3 내지 5 주족 또는 4 내지 8 아족에 속하는 하나 이상의 금속의 하나 이상의 극성 화합물로 이루어지거나, 또는 상기 금속들과 산소, 수소, 황, 인, 붕소, 탄소, 질소 또는 규소 중에서 선택된 하나 이상의 원소의 화합물로 이루어진다.

[0142] 바람직한 화합물은, 예를 들어, 산화물, 수산화물, 수화 산화물, 술페이트, 술파이트, 술파이드, 카르보네이트, 카르바이드, 니트레이트, 니트라이트, 보레이트, 실리케이트, 포스페이트, 히드라이드, 포스파이트 또는 포스포네이트이다.

[0143] 초미립자 무기 분말은 바람직하게는 산화물, 포스페이트, 수산화물, 바람직하게는 TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , 보에마이트 (Boehmite), ZrO_2 , Al_2O_3 , 인산알루미늄, 산화철, 또한 TiN , WC , $Al(OH)$, Sb_2O_3 , 산화철, $NaSO_4$, 산화바나듐, 붕산아연, 실리케이트, 예컨대 Al -실리케이트, Mg -실리케이트, 1-, 2- 및 3-차원 실리케이트로 이루어진다. 혼합물 및 도핑된 화합물도 또한 사용될 수 있다.

[0144] 또한, 이러한 나노스케일 입자들은 중합체와의 상용성을 개선하기 위해 유기 분자로 표면이 개질될 수 있다. 이러한 방식으로 소수성 또는 친수성 표면을 제조할 수 있다.

[0145] 수화물을 함유하는 산화알루미늄, 예컨대 보에마이트, 활석 또는 TiO_2 가 특히 바람직하다.

[0146] 미립자 무기 물질의 평균 최대 입경은 1000 nm 이하, 바람직하게는 500 nm 이하, 특히 200 nm 이하이다.

[0147] 무기 화합물은 분말, 페이스트, 콜, 분산액 또는 혼탁액으로서 존재할 수 있다. 분말은 콜, 분산액 또는 혼탁액으로부터 침전시켜 수득할 수 있다.

성분 G

[0149] 본 발명에 따른 조성물은 또한 하나 이상의 통상적인 중합체 첨가제, 예를 들어 주형 윤활제 및 주형 이형제, 예를 들어 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 기핵제, 대전방지제, 안정화제, 광보호제, 가수분해 안정화제, 충전재 또는 강화제, 염료 또는 안료 뿐만 아니라 추가로 난연제 또는 난연성 상승작용제 10 중량부 이하, 바람직하게는 5 중량부 이하, 특히 2 중량부 이하를 함유할 수 있다.

[0150] 본 출원에서 중량으로 나타낸 모든 함량은 조성물의 모든 성분의 중량부의 합이 100이 되도록 표준화한 것이다.

[0151] 본 발명에 따른 조성물은 특정 구성 성분들을 공지된 방법으로 혼합하고 내부 혼련기, 압출기 및 이축 스크류와 같은 통상적인 장치 중 200 °C 내지 300 °C의 온도에서 용융 배합 및 용융 압출함으로써 제조한다.

[0152] 개별적인 성분들을 공지된 방식으로 연속적으로 또는 동시적으로, 약 20 °C (실온) 또는 승온에서 혼합할 수 있다.

[0153] 따라서 본 발명은 또한 상기 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0154] 본 발명에 따른 조성물은 모든 유형의 성형 부품을 제조하는 데에 사용할 수 있다. 이들은 예를 들어, 사출 성형, 압출 및 취입 성형 방법으로 제조할 수 있다. 다른 가공 형태는 미리 제조된 시트 또는 필름을 딥-드로잉 (deep-drawing)하여 성형체를 제조하는 것이다. 따라서 본 발명은 또한 본 발명에 따른 조성물로부터 수득할 수 있는 성형 부품을 제공한다.

[0155] 이러한 성형 용품의 예로는 필름, 프로파일, 모든 유형의 하우징 부품, 예를 들어 가정용 제품, 예를 들어 주스 압착기, 커피 제조 기계, 식품 혼합기; 사무용 장치, 예를 들어 모니터, 프린터, 복사기, 노트북 및 휴대폰; 실내 구조물 및 실외 용도의 건축 분야용 시트, 튜브, 도선 도관기, 프로파일; 전기 및 전자공학용 부품, 예를 들

어 스위치, 플러그 및 차량의 내부 및 외부 부품이 있다.

[0156] 특히 본 발명에 따른 조성물은 예를 들어 하기 성형 부품을 제조하는데 사용될 수 있다.

[0157] 궤도 차량, 선박, 항공기, 버스 및 차량용 내부 성분, 허브 캡, 작은 변압기를 함유하는 전기 기계용 하우징, 정보 분배 및 전달을 위한 장치용 케이싱, 의료 목적의 하우징 및 라이닝 (lining), 메세지 장치 및 그를 위한 하우징, 어린이용 장난감 차량, 시트형 벽 부재, 안전 장치용 케이스, 후방 스포일러, 자동차 차량용 차체 부분 및 내부 부품, 단열 수송 컨테이너, 작은 동물을 가두거나 보호하기 위한 장치, 위생 및 욕실 용품용 성형 부품, 통풍관 입구용 덮개 그릴, 정원 및 장치 창고용 성형 용품, 정원 연장용 케이스.

[0158] 하기 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

실시예

성분 A1

[0160] 중량 평균 분자량 \overline{M}_w 가 26,000 g/mol (GPC로 측정)인 비스페놀 A 기재 선형 폴리카르보네이트.

성분 A2

[0162] 중량 평균 분자량 \overline{M}_w 가 27,000 g/mol (GPC로 측정)인 비스페놀 A 기재 선형 폴리카르보네이트.

성분 B1

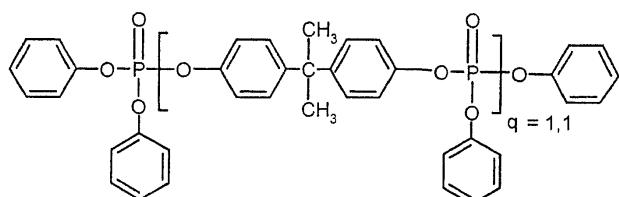
[0164] 중량 평균 분자량 \overline{M}_w 가 80,000 g/mol (GPC로 측정)인 SAN을 함유하는 A/B/S 중량비 20%/13%/67%의 매스 중합에 의해 제조된 ABS 그래프트 중합체.

성분 B2

[0166] 중량 평균 분자량 \overline{M}_w 가 170,000 g/mol (GPC로 측정)인 SAN을 함유하는 A/B/S 중량비 20%/15%/65%의 매스 중합에 의해 제조된 ABS 그래프트 중합체.

성분 C

[0168] 비스페놀 A-가교된 올리고포스페이트 (BDP)



[0169]

성분 D

[0171] 블렌덱스 (Blendex) 449: PTFE 50 중량% 및 SAN 공중합체 50 중량%로 이루어진 제너럴 일렉트릭 플라스틱스 (General Electric Plastics)사의 PTFE 제품.

성분 E

[0173] 파랄로이드 (Paraloid, 등록상표) EXL2600: MBS (유리 전이 온도가 -80 °C인 메틸(메트)아크릴레이트-그래프트 된 부타디엔-스티렌 고무 (롬 앤 하스 (Rohm & Haas), 벨기에 앤트워프 소재).

성분 F

[0175] 플루랄 (Plural, 등록상표) 200: 나노스케일 기본 산화알루미늄 (콘데아 (Condea), 독일 함부르크 소재)

성분 G

[0177] 첨가제: G1: 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 (PETG)

[0178]

G2: 포스파이트 안정화제

[0179]

본 발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험

[0180]

베르너 및 플라이데러 (Werner and Pfleiderer)의 이중-스크류형 압출기 (ZSK25) 중에서 240 °C의 매스 온도로 상기 성분들을 혼합하였다. 아르부르크 (Arburg) 270 E 사출 성형기 중에서 동일한 매스 온도 및 80 °C의 주형 온도로 성형체를 제조하였다.

[0181]

노치 내충격성 a_k 는 ISO 180/1 A에 따라 측정했다.

[0182]

샘플들의 연소 거동은 127 × 12.7 × 1.5 mm의 바 상에서 UL-Subj. 94V에 따라 측정하였다.

[0183]

용융 점도는 260 °C 및 1000 s⁻¹의 전단 속도에서 DIN 54811에 따라 측정하였다.

[0184]

화학약품의 영향하에서의 응력 균열 거동 (ESC 거동)은 80 mm × 10 mm × 4 mm의 바 상에서 시험하였다. 톨루 엔 60 부피% 및 이소프로판을 40 부피%의 혼합물을 시험 매질로 사용하였다. 시험체는 아크릴 선광기 (경계 섬유 변형 ϵ_x 는 3.2%임)를 사용하여 미리 변형시키고 23 °C의 시험 매질 중에 저장하였다. 상기 조건하에서 파단까지의 시간을 측정하였다.

[0185]

크립 거동 (크립 내성)은 70 mm × 40 mm × 10 mm의 솔더 바 상에서 인장 시험으로 측정하였다. 23 °C에서 바에 50 MPa의 일정한 장력을 가하고, 변형을 파단까지의 시간의 함수로서 검출하였다. 파단까지의 시간은 상기 조건하에서 크립 내성의 척도였다.

[0186]

가수분해 내성은 상기 화합물을 80 °C 및 상대 대기 습도 100%에서 100 시간 동안 저장하는 중에 ISO 1133에 따라 다이 로드 5 kg로 240 °C에서 측정한 용융 부피 속도 (MVR) 증가에 의해 측정하였다. 조성물 중의 폴리카르보네이트의 가수분해는 MVR의 증가를 초래하므로, MVR의 증가를 최소화시키는 것이 바람직하다.

[0187]

본 발명에 따른 성형 조성물의 특징을 이하의 표 1에 요약하였다.

[0188]

데이타에 의하면, 매스-ABS 유형 1을 사용할 경우 매스 ABS 유형 2를 사용한 동일 조성물에 대해 동등하게 양호한 인성 및 난연성을 갖고 화합물의 영향하에서 용융 유동성, 크립 내성 및 응력 균열 내성이 뚜렷이 개선되었다 (실시예 1 및 비교예 1을 참조). 심지어 약간 고분자량인 폴리카르보네이트를 사용할 경우 비교예에 비해 용융 유동성에 있어서의 이점도 달성되는 동시에 크립 내성 및 응력 균열 내성도 또한 개선되었다 (실시예 3 참조).

[0189]

나노스케일 화합물을 첨가한 경우 조성물의 유동성이 증가되고, 특히 가수분해에 대한 내성이 개선되었다 (실시 예 1 및 2 참조). 아크릴레이트를 함유하는 그래프트 중합체를 첨가한 경우 노치 내충격성이 현저히 증가하였다. 나노스케일 화합물을 적은 농도로 제한한 경우, 다른 특성들은 단지 약간만 감소되어, 여전히 종래의 기술 (비교예 A)을 능가하였다 (실시예 1, 4, 5 및 6 참조).

[0190]

특히, 아크릴레이트를 함유하는 그래프트 중합체를 첨가한 경우 종래 기술에서 노치 내충격성을 증가시키기 위해 에멀젼 ABS 중합체를 첨가했을 때 일반적으로 관찰되었던 가수분해 내성의 감소 효과는 없었다.

표 1

성형 조성물 및 이들의 특성

	A*	1	2	3	4	5	6
성분 [종량부]							
A1	PC1	68.9	68.9	69.5	-	68.9	68.9
A2	PC2	-	-	-	68.9	-	-
B1	매스 ABS 1	-	16.4	16.6	16.4	15.9	15.4
B2	매스 ABS 2	16.4	-	-	-	-	14.4
C	BDP	12.5	12.5	12.6	12.5	12.5	12.5
D	PTFE-SAN 마스터 배치	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
E	MBS	-	-	-	0.5	1.0	2.0
F	나노스케일 무기 재료	0.9	0.9	-	0.9	0.9	0.9
G1	PETS	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
G2	포스파이트 안정화제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
특성							
크립 내성 -크립 파손까지의 시간 [h]	8	13	15	15	n.m	n.m	n.m
응력 균열 내성-파단까지의 시간 [분]	3	11	10	25	9	8	6
가수분해 내성-MVR 증가 [%]	n.m	17	47	19	n.m	n.m	19
a_k [kJ/m ²]	11	12	13	14	14	15	32
UL94V-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
용융 점도 [Pas]	164	135	144	152	141	147	152

[0191]

[0192] * ㅂ] 교예

[0193] n.m = 측정 안함