

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08K 13/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월03일 10-0554585 2006년02월16일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-7001368	(65) 공개번호	10-2001-0022768
(22) 출원일자	2000년02월10일	(43) 공개일자	2001년03월26일
번역문 제출일자	2000년02월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/004733	(87) 국제공개번호	WO 1999/07779
국제출원일자	1998년07월29일	국제공개일자	1999년02월18일

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

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

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

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, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 19734663.4 1997년08월11일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 테-51368 레버쿠센

(72) 발명자 엑켈, 토마스
독일 테-41540도르마겐파우엔스트라쎄51

 위트만, 디터
독일 테-51375레버쿠센에른스트-루드빅-키르쉬너-스트라쎄41

 조벨, 미카엘
독일 테-40547뒤셀도르프린니처스트라쎄10

 알버츠, 하인리히
독일 테-51519오덴탈술스트라쎄1아

(74) 대리인 주성민
 김영

심사관 : 정진성

(54) 난연성의 내열성 폴리카르보네이트 A B S 성형 조성물

요약

본 발명은

A. 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트 5 내지 95 중량부,

B. (B.1) 1 종 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%와

(B.2) 유리 전이 온도가 10 ℃ 미만이고, 평균 입도 (d_{50} 값)이 0.05 내지 5 μm 인 1 종 이상의 그래프트 기재 5 내지 95 중량%

의 1 종 이상의 그래프트 중합체 1 내지 60 중량부,

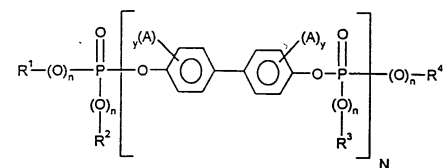
C. 열가소성 비닐 공중합체 0 내지 50 중량부,

D. 하기 화학식 (I)의 1 종 이상의 인 화합물 및 임의로 화학식 (I)의 화합물과 상이한 1 종 이상의 추가의 인 화합물 0.5 내지 20 중량부, 및

E. 플루오르화 폴리올레핀 0.05 내지 5 중량부

를 함유하는, 난연성의 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

<화학식 I>



색인어

폴리카르보네이트 ABS 성형 조성물, 난연성, 비닐 단량체, 인 화합물, 플루오르화 폴리올레핀

명세서

기술분야

본 발명은 인 화합물에 의해 난연성으로 제조되고 기계적 특성, 특히 내열성이 우수한, 폴리카르보네이트/ABS 성형 조성물에 관한 것이다.

배경기술

EP-A 0 640 655에는 단량체 및(또는) 올리고머 인 화합물을 사용하여 난연성으로 될 수 있는, 방향족 폴리카르보네이트, 스티렌-함유 공중합체 및 그라프트 중합체로 구성된 성형 조성물이 기재되어 있다.

EP-A-0 363 608에는 방향족 폴리카르보네이트, 스티렌-함유 공중합체 또는 그라프트 공중합체 뿐만 아니라 난연성 첨가제로 올리고머 포스페이트로 구성된 난연성 중합체 혼합물이 기재되어 있다. 예를 들면, 성형품 내부 하우징과 같은 여러 용도에서, 이러한 혼합물의 내열성은 종종 적합치 못하다.

따라서, 본 발명의 목적은 뛰어난 내열성 뿐만 아니라 고난연성을 지닌 난연성 폴리카르보네이트/ABS 성형 조성물을 제공하는 것이다.

놀랍게도, 본 발명에 따른 모노-인 및(또는) 올리고-인 화합물을 사용함으로써 매우 우수한 기계적 특성 및 뛰어난 내열성을 갖는 성형품을 제조하는 난연성 성형 조성물을 수득할 수 있음을 알아내었다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명은

A. 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트 5 내지 95 중량부, 바람직하게는 10 내지 90 중량부, 특히 20 내지 80 중량부,

B. (B.1) 1 종 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 20 내지 60 중량%와

(B.2) 유리 전이 온도가 10 °C 미만, 바람직하게는 0 °C 미만, 특히 -20 °C 미만이고, 평균 입도 (d_{50} 값)이 0.05 내지 5 μm , 바람직하게는 0.20 내지 0.35 μm , 특히 0.25 내지 0.30 μm 인 1 종 이상의 그라프트 기재 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 40 내지 80 중량%

의 1 종 이상의 그라프트 중합체 1 내지 60 중량부, 바람직하게는 1 내지 40 중량부, 특히 2 내지 30 중량부,

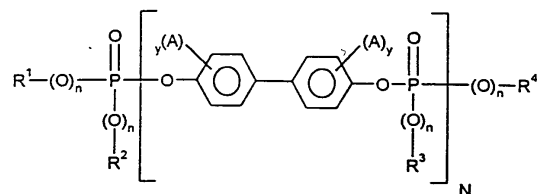
C. 열가소성 비닐 (공)중합체 0 내지 50 중량부, 바람직하게는 1 내지 30 중량부, 특히 2 내지 25 중량부,

D. 하기 화학식 (I)의 1 종 이상의 인 화합물 및 임의로 하기 화학식 (II)의 추가의 인 화합물(들) 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 18 중량부, 특히 2 내지 15 중량부, 및

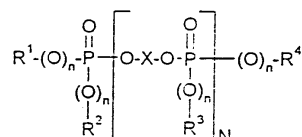
E. 플루오르화 폴리올레핀 0.05 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부, 특히 0.1 내지 0.5 중량부

를 함유하는(상기 A+B+C+D+E의 중량부의 총합은 100임), 난연성의 열가소성 성형 조성물을 제공하는 것이다.

화학식 I



화학식 II



상기 식에서,

A는 각각 서로 독립적으로, 할로젠, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬, $C_1 \sim C_8$ 알킬, 바람직하게는 $C_1 \sim C_4$ 알킬, 특히 메틸, $C_6 \sim C_{10}$ 아릴, 바람직하게는 페닐, 또는 $C_7 \sim C_{12}$ 아르알킬, 바람직하게는 페닐- $C_1 \sim C_4$ 알킬, 특히 벤질기이고,

R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로, 임의로 할로젠화된 $C_1 \sim C_8$ 알킬기이거나, 또는 할로젠 및(또는) $C_1 \sim C_4$ 알킬기로 각각 임의 치환될 수 있는 $C_5 \sim C_6$ 시클로알킬, $C_6 \sim C_{20}$ 아릴 또는 $C_7 \sim C_{12}$ 아르알킬이고,

y는 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

n은 서로 독립적으로 0 또는 1, 바람직하게는 1이고,

N은 0.3 내지 30이고,

X는 디페닐을 제외한 탄소수 6 내지 30의 단핵 방향족 또는 다핵 방향족기이다.

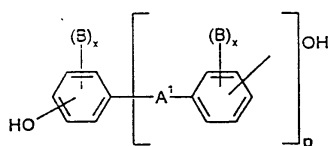
성분 A

성분 A에 따른 본 발명에 적절한 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르카르보네이트는 문헌에 공지되어 있거나, 또는 문헌에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다(방향족 폴리카르보네이트의 제조에 대해, 예를 들어 [Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", 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] 참조; 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조에 대해서는 예를 들어, DE-OS 3 077 934호 참조).

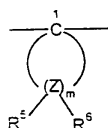
방향족 폴리카르보네이트는 예를 들면, 임의로 사슬 종결제(예, 모노페놀)를 사용하고 임의로 삼관능성 또는 삼관능성 이상의 분지화제(예를 들면, 트리페놀 또는 테트라페놀)를 사용하여, 상 경계 방법에 의해 디페놀을 탄산 할로젠화물, 바람직하게는 포스겐과 반응시키고(거나) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠 디카르복실산 디할라이드와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은 화학식 (III)의 화합물이다.

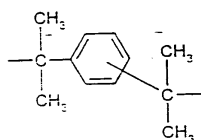
화학식 III



화학식 IV



화학식 V



상기 식에서,

A^1 은 단일 결합, $C_1 \sim C_5$ 알킬렌, $C_2 \sim C_5$ 알킬리텐, $C_5 \sim C_6$ 시클로알킬리텐, $-O-$, $-SO-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$, 또는 헤테로원자를 임의로 함유하는, 추가의 방향족 고리와 축합될 수 있는 $C_6 \sim C_{12}$ 아릴렌기, 또는 화학식 (IV) 또는 (V)의 기이고,

B는 각각 서로 독립적으로, $C_1 \sim C_8$ 알킬, 바람직하게는 $C_1 \sim C_4$ 알킬, 특히 메틸, 할로젠, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬, $C_6 \sim C_{10}$ 아릴, 바람직하게는 페닐, $C_7 \sim C_{12}$ 아르알킬 또는 페닐- $C_1 \sim C_4$ 알킬, 바람직하게는 벤질기이고,

x는 각각 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p는 1 또는 0이고,

R^5 및 R^6 은 각각 서로 독립적이고 각 Z에 선택될 수 있는, 수소 또는 $C_1 \sim C_6$ 알킬기, 바람직하게는 수소, 메틸 및(또는) 에틸이고,

Z은 탄소이고,

m은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5이고, 단 R^5 및 R^6 는 적어도 하나의 Z원자 상에서 모두 알킬이다.

바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레소르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스-(히드록시페닐)- $C_1 \sim C_5$ -알칸, 비스-(히드록시페닐)- $C_5 \sim C_6$ -시클로알칸, 비스-(히드록시페닐)-에테르, 비스-(히드록시페닐)-술폰, 비스-(히드록시페닐)-케톤, 비스-(히드록시페닐)-술폰 및 α, α -비스-(히드록시페닐)-디이소프로필-벤젠, 및 상기 디페놀의 고리-브롬화 및(또는) 고리-염소화된 유도체이다.

특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디페닐페놀, 비스페놀-A, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰 및 4,4'-디히드록시디페닐-술폰 뿐만 아니라 그들의 디브롬화 및 테트라브롬화 또는 염소화 유도체, 예를 들면 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 또는 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판이다.

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

디페놀은 각각 또는 임의의 혼합물로 사용할 수 있다.

디페놀은 문헌에 공지되어 있거나 문헌에 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 사슬 종결제의 예에는 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀 뿐만 아니라 DE-OS 2 842 005에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀과 같은 장쇄 알킬페놀 또는 3,5-디-tert-부틸-페놀, p-이소-옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀, 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀과 같은 알킬 성분의 탄소수가 총 8 내지 20인 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀이 있다. 사용되는 사슬 종결제의 양은 일반적으로 각 경우에 사용되는 디페놀의 몰 함에 대해 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

열가소성, 방향족 폴리카르보네이트의 중량 평균 분자량 M_w (예를 들면, 초원심분리 또는 광 산란법에 의해 측정됨)는 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 20,000 내지 80,000이다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방법, 실제로 예를 들면 3 개 이상의 페놀성 기를 갖는 화합물과 같은 삼관능성 또는 삼관능성 이상의 화합물 0.05 내지 2.0 몰% (사용한 디페놀의 합 기준)를 혼입시킴으로써 분지화될 수 있다.

호모폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트가 적합하다. 본 발명의 성분 A에 따른 코폴리카르보네이트의 제조를 위해, 히드록시-아릴옥시 말단기를 포함하는 폴리이유기실록산을 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량% (사용되는 디페놀의 총량 기준)으로 사용할 수도 있다. 이들은 공지되어 있거나(예를 들면, 미국 특허 제 3 419 634호 참조) 문헌에 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 폴리이유기실록산-함유 코폴리카르보네이트의 제조는 예를 들면, DE-OS 3 334 782에 기재되어 있다.

비스페놀-A 호모폴리카르보네이트 이외에 바람직한 폴리카르보네이트는, 비스페놀-A와, 명세서 중에 바람직한 또는 특히 바람직한 화합물로 언급된 디페놀류를 제외한 디페놀류, 특히 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판 15 몰% 이하(디페놀의 몰 함 기준)의 코폴리카르보네이트이다.

방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위한 바람직한 방향족 디카르복실산 디할라이드는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 이산 디클로라이드이다.

이소프탈산 및 테레프탈산의 이산 디클로라이드의 혼합물의 비는 1:20 내지 20:1인 것이 특히 바람직하다.

폴리에스테르카르보네이트를 제조하는 경우, 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스겐이 이관능성 산 유도체로 사용될 수 있다.

전술한 모노페놀 외에 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조에 적합한 사슬 종결제에는 $C_1 \sim C_{22}$ 알킬기 또는 할로겐 원자로 임의로 치환될 수 있는 그의 염소화 탄산염 및 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드 뿐만 아니라 지방족 $C_2 \sim C_{22}$ 모노-카르복실산 클로라이드도 있다.

사슬 종결제의 양은 페놀성 사슬 종결제의 경우 디페놀의 물을 기준으로 하고 모노카르복실산 클로라이드 사슬 종결제의 경우 디카르복실산 디클로라이드의 물을 기준으로 하여 0.1 내지 10 몰%이다.

또한, 방향족 히드록시카르복실산은 방향족 폴리에스테르카르보네이트에 혼입될 수 있다.

방향족 폴리에스테르카르보네이트는 공지된 방법으로 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다(각 경우에 DE-OS 2 940 024 및 DE-OS 3 007 934 참조).

분지화제로서 다음을 언급한 양으로 사용할 수 있다: 삼관능성 또는 삼관능성 이상의 카르복실산 클로라이드 예를 들면, 트리메신산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 테트라클로라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 테트라클로라이드 또는 피로멜리트산 테트라클로라이드 0.01 내지 1.0 몰% (사용된 디카르복실산 디클로라이드 기준) 또는 삼관능성 또는 삼관능성 이상의 페놀 예를 들면, 플로로글루신, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵트-2-엔, 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-메틸벤질)-4-메틸-페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐-이소프로필]-페녹시)-메탄, 1,4-비스[(4,4'-디히드록시트리페닐)-메틸]-벤젠 0.01 내지 1.0 몰% (사용된 디페놀 기준). 페놀성 분지화제는 처음에 디페놀과 함께 도입할 수 있고; 산 클로라이드 분지화제는 산 디클로라이드와 함께 도입할 수 있다.

열가소성 방향족 폴리에스테르카르보네이트 중의 카르보네이트 구조 단위의 비율은 임의로 변할 수 있다.

카르보네이트기 함량은 에스테르기 및 카르보네이트기의 함을 기준으로 바람직하게는 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하, 가장 바람직하게는 50 몰% 이하이다.

방향족 폴리에스테르카르보네이트에서 에스테르 및 카르보네이트 분획은 블록의 형태로 존재하거나 중축합물 중에 랜덤하게 분포될 수 있다.

방향족 폴리에스테르카르보네이트의 상대 용액 점도 (η_{rel})는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.22 내지 1.3 (25 °C에서 염화메틸렌 100 ml 중에서 폴리에스테르카르보네이트 0.5 g의 용액에서 측정함)이다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르카르보네이트는 각각 또는 서로와의 임의의 혼합물로 사용될 수 있다.

성분 B

본 발명에 따른 성분 B는 그래프트 중합체이다. 이들은 하기 단량체들 중의 2 종 이상으로부터 실질적으로 수득가능한, 고무-탄성을 가진 그래프트 공중합체이다: 클로로프로펜, 1,3-부타디엔, 이소프로펜, 스티렌, 아크릴로니트릴, 에틸렌, 프로필렌, 비닐 아세테이트 및 알콜 성분의 탄소수가 1 내지 18인 (메트)아크릴레이트; 즉, 예를 들어 문헌["Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Volume 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, p. 393-406 및 C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977]에 기재된 것과 같은 중합체. 바람직한 중합체 B는 부분적으로 가교결합되고, 20 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상, 특히 60 중량% 이상의 겔 함량을 함유한다.

바람직한 그래프트 중합체 B는

B.1 (B.1.1) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 메틸 고리-치환된 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 또는 이들 화합물의 혼합물 50 내지 99 중량부, 및

(B.1.2) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 말레산 무수물, $C_1 \sim C_4$ 알킬- 또는 페닐-N-치환된 말레산 이미드 또는 이들의 혼합물 1 내지 50 중량부

를 포함하는 혼합물 5 내지 95 중량부, 바람직하게는 30 내지 80 중량부 및

B.2 디엔 및(또는) 알킬 아크릴레이트를 기재로 하고 유리 전이 온도가 -10°C 미만인 중합체 5 내지 95 중량부, 바람직하게는 20 내지 70 중량부

의 그래프트 중합체이다.

바람직한 그래프트 중합체 B의 예는 스티렌 및(또는) 아크릴로니트릴 및(또는) 알킬 (메트)아크릴레이트와 그래프트된 기재 B.2, 예컨대 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체 및 아크릴레이트 고무, 다시말해서 DE-OS 1 694 173호 (=US-PS 3 564 077호)에 기재된 유형의 공중합체; DE-OS 2 348 377호 (=US-PS 3 919 353호)에 기재된 것과 같은 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 및(또는) 알킬 스티렌과 그래프트된 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 또는 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체, 폴리이소부텐 또는 폴리이소프렌이다.

특히 바람직한 중합체 B의 예는 예를 들어, DE-OS 2 035 390호 (US-PS 3 644 574호) 또는 DE-OS 2 248 242호 (=GB-PS 1 409 275호)에 기재된 것과 같은 ABS 중합체이다.

특히 바람직한 그래프트 중합체 B는

α 그래프트 B.1으로서, 1 종 이상의 (메트)아크릴레이트 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%, 특히 20 내지 40 중량% (그래프트 중합체 B 기준); 또는 아크릴로니트릴 또는 (메트)아크릴레이트 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 35 중량% (혼합물 기준) 및 스티렌 50 내지 90 중량%, 바람직하게는 65 내지 80 중량% (혼합물 기준)으로 구성된 혼합물 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%, 특히 20 내지 40 중량%를

β 그래프트 기재 B.2로서, β 에 대해 50 중량% 이상의 부타디엔기를 갖고 있는 부타디엔 중합체 30 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 내지 85 중량%, 특히 60 내지 80 중량% (그래프트 중합체 B 기준)와 그래프트 반응시킴으로써 수득가능하고,

그래프트 기재 β 의 겔 함량은 바람직하게는 70 중량% 이상 (톨루엔 중에서 측정함)이고, 그래프트도 G는 0.15 내지 0.55이며, 그래프트 중합체 B.2의 평균 입경 d_{50} 은 0.05 내지 $2\ \mu\text{m}$, 바람직하게는 0.1 내지 $0.6\ \mu\text{m}$ 인 것이다.

(메트)아크릴레이트 α 는 아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소수 1 내지 18의 1가 알콜과의 에스테르이다. 메틸, 에틸 및 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 메타크릴레이트가 특히 바람직하다.

그라프트 기재 β 는 부타디엔기 이외에 스티렌, 아크릴로니트릴, 알콜 성분의 탄소수가 1 내지 4인 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르 (예컨대, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트), 비닐 에스테르 및(또는) 비닐 에테르와 같은 다른 에틸렌계 불포화 단량체의 기를 β 에 대해 50 중량% 이하로 함유할 수도 있다. 바람직한 그라프트 기재 β 는 폴리부타디엔만으로 이루어진 것이다.

그라프트도 G는 그라프트된 단량체 대 그라프트 기재간의 중량비이며, 무차원이다.

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

특히 바람직한 중합체 B의 예는

τ . 그라프트 기재 B.2로서 유리 전이 온도가 -20°C 미만인 아크릴레이트 고무 20 내지 90 중량% (성분 B 기준) 및

δ . 그라프트 단량체 B.1으로서 1 종 이상의 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체 10 내지 80 중량% (성분 B 기준)

의 그라프트 중합체이다.

중합체 B에서 아크릴레이트 고무 τ 는 바람직하게는 알킬 아크릴레이트와 임의로 다른 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체 40 중량% 이하 (τ 기준)의 중합체이다. 예를 들면, 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르와 같은 $C_1 \sim C_8$ -알킬 에스테르; 클로로에틸 아크릴레이트와 같은 할로젠화 알킬 에스테르, 바람직하게는 할로젠화 $C_1 \sim C_8$ 알킬 에스테르, 및 이러한 단량체들의 혼합물이 바람직한 중합가능한 아크릴레이트이다.

가교 결합 생성물을 위하여, 하나 이상의 중합가능한 이중 결합을 가진 단량체들을 공중합할 수도 있다. 가교 단량체들의 바람직한 예는 탄소수 3 내지 8의 불포화 모노카르복실산과 탄소수 3 내지 12의 불포화 1 가 알콜 또는 2 내지 4개의 OH 기를 갖는 탄소수 2 내지 20의 포화 폴리올과의 에스테르, 예컨대 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이드와 같은 다불포화 헤테로고리 화합물; 디비닐벤젠 및 트리비닐벤젠과 같은 다관능성 비닐 화합물; 뿐만 아니라 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트이다.

바람직한 가교 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메틸아크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 3 개 이상의 에틸렌계 불포화기를 가진 헤테로고리 화합물이다.

특히 바람직한 가교 단량체는 고리형 단량체 트리알릴 시아누레이드, 트리알릴 이소시아누레이드, 트리비닐 시아누레이드, 트리아크릴로일헥사히드로-s-트리아진, 트리알릴벤젠이다.

가교 단량체의 양은 그라프트 기재 τ 에 대해 바람직하게는 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.

3 개 이상의 에틸렌계 불포화기를 가진 고리형 가교결합 단량체의 경우에, 그라프트 기재 τ 의 양을 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.

그라프트 기재 τ 를 제조하기 위해 임의로 사용될 수 있는 아크릴레이트 이외의 바람직한 "다른" 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 아크릴로니트릴, 스티렌, α -메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐 $C_1 \sim C_6$ 알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트, 부타디엔이다. 그라프트 기재 τ 로서 바람직한 아크릴레이트 고무는 60 중량% 이상의 겔 함량을 갖는 에멀전 중합체이다.

B.2에 따른 추가의 적절한 그라프트 기재는 DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 및 DE-OS 3 631 539호에 기재된 것과 같은 그라프트-활성 부위를 가진 실리콘 고무이다.

그라프트 기재 B.2의 겔 함량은 25°C 에서 디메틸포름아미드 중에서 측정한다(M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, George Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

그라프트 중합체 B는 벌크, 현탁액, 에멀전 또는 벌크-현탁액 공정과 같은 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

공지된 바와 같이, 그래프트 반응에서 그래프트 단량체들이 반드시 그래프트 기재상에 완전히 그래프트될 필요는 없으므로, 본 발명에 따른 그래프트 중합체 B는 그래프트 기재의 존재하에서 그래프트 단량체의 중합에 의해 수득되는 생성물을 의미한다.

평균 입경 d_{50} 는 각각의 경우에 그 값의 위 및 아래에 입자의 50 %가 존재하는 직경을 말한다. 이는 초원심분리 측정법에 의해 결정될 수 있다(W. Scholtan, H. Lange, Kolloide, Z. and Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

공지된 바와 같이, 그래프트 반응에서 그래프트 단량체들이 그래프트 기재상에 완전히 그래프트될 수 없으므로, 본 발명에 따른 그래프트 중합체 B는 그래프트 기재의 존재하에서 그래프트 단량체의 (공)중합에 의해 수득되고 임의의 처리 과정 후에 존재하는 생성물이다.

성분 C

성분 C는 1 종 이상의 열가소성 비닐 (공)중합체를 포함한다.

(공)중합체 C로서 적합한 중합체는 비닐 방향족 화합물, 비닐 시안화물, 예를 들면, 불포화 니트릴, $C_1 \sim C_8$ -알킬 (메트)아크릴레이트, 불포화 카르복실산 뿐만 아니라 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들면, 무수물 및 이미드)를 포함하는 군 중에서 1 종 이상의 단량체로 제조된 것이다.

C.1 비닐 방향족 화합물 및(또는) 고리-치환된 비닐 방향족 화합물 (예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및(또는) $C_1 \sim C_4$ -알킬 메타크릴레이트 (예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량부, 및

C.2 비닐 시안화물 (불포화 니트릴), 예를 들면, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 및(또는) ($C_1 \sim C_8$)-알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산 (예를 들면, 말레산) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들면, 무수물 및 이미드)(예를 들면, 말레산 무수물 및 N-페닐말레산 이미드) 1 내지 50 중량부로 제조된 (공)중합체가 특히 바람직하다.

(공)중합체 C는 수지상이고, 열가소성이며, 무고무 상태이다.

C.1 스티렌 및 C.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 바람직하다.

C에 따른 (공)중합체는 라디칼 중합, 특히 에멀전, 현탁, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조된다. 성분 C에 따른 (공)중합체는 바람직하게는 15,000 내지 200,000의 중량 평균 분자량 M_w (광 산란법 또는 침강법에 의해 결정됨)을 갖는다.

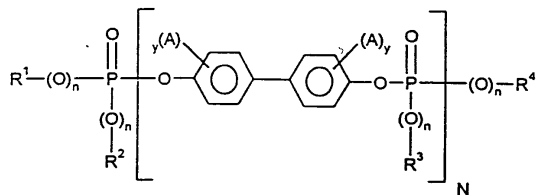
성분 C에 따른 (공)중합체는 성분 B의 그래프트 중합 도중의 부산물로서, 특히 다량의 단량체 B.1이 소량의 고무 B.2상에 그래프트될 때 종종 형성된다. 본 발명에 따라 임의로 사용될 수 있는 C의 양은 B의 그래프트 중합으로부터의 이러한 부산물은 포함하지 않는다.

성분 C가 성형 조성물 중에 존재하는 경우, 특정 목적을 위한 바람직한 기계적 특성을 수득하기 위해서는 성분 B:C의 중량비가 2:1 내지 1:4, 바람직하게는 1:1 내지 1:2이어야 한다.

성분 D

본 발명에 따른 성형 조성물은 난연제로서 하기 화학식 (I)의 1 종 이상의 유기 인 화합물을 함유한다.

<화학식 I>

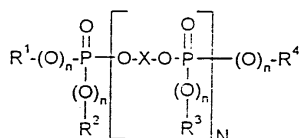


상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴ 및 A와 n 및 y는 상기 정의된 바와 같다. 방향족기 R¹, R², R³ 및 R⁴ 및 A는 할로젠 및(또는) 알킬기, 바람직하게는 염소, 브롬, 및(또는) C₁~C₄-알킬기로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴기는 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐 및 그들의 상응하는 브롬화 및 염소화 유도체이다.

N은 0.3 내지 30, 바람직하게는 0.3 내지 20의 평균값, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10, 가장 바람직하게는 0.5 내지 6의 값을 가질 수 있다. 인 화합물의 혼합물이 존재하는 경우, N은 상기 평균값을 가질 수 있다. 모노인 화합물 및(또는) 올리고머 인 화합물이 이 혼합물에 함유될 수 있다. N=0인 경우, 화학식 (I)은 모노인 화합물을 나타낸다.

화합물 D의 일부는 화학식 (I)의 화합물과 상이한, 화학식 (II)의 1 종 이상의 모노인 및(또는) 올리고인 및(또는) 폴리인 화합물로 치환될 수 있다(최대 75 중량%).

<화학식 II>



상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, n 및 N은 상기 정의된 바와 같다.

화학식 (II)에서, X는 디페닐을 제외한, 탄소수 6 내지 30의 단핵 방향족 또는 다핵 방향족기를 의미한다. 이 기는 비스페놀-A, 레소르시놀 또는 히드록퀴논 또는 그들의 염소화 또는 브롬화 유도체와 같은 화학식 (III)에 따른 디페놀에서 유도된다.

화학식 (I)의 인 화합물의 혼합물, 바람직하게는 N값이 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 6인 화학식 (I)의 모노포스페이트 및(또는) 올리고머 포스페이트가 성분 D로서 바람직하게 사용된다.

혼합물에서 화학식 (I)의 단량체 및 올리고머 인 화합물은 바람직하게는 상승효과가 생기도록 선택된다. 혼합물은 일반적으로 화학식 (I)의 올리고머 인 화합물 10 내지 90 중량% 및 모노인 화합물 90 내지 10 중량%로 구성된다. 단량체 인 화합물 및(또는) 모노포스페이트 화합물은 바람직하게는 올리고머 포스페이트 화합물의 보조량으로 12 내지 50 중량%, 바람직하게는 14 내지 40 중량%, 특히 15 내지 40 중량%로 혼합된다.

적합한 모노인 화합물 (즉, N=0)은 트리부틸포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐크레실 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐) 포스페이트, 할로젠 치환된 아릴 포스페이트, 디메틸 메틸포스페이트, 디페닐 메틸포스페이트, 디에틸 페닐포스페이트, 트리페닐포스핀 옥사이드 및(또는) 트리크레실포스핀 옥사이드이다.

성분 D에 따른 인 화합물은 일반적으로 공지된 유기 화합물이거나 또는 공지된 방법과 유사한 방법으로 제조할 수 있다(예를 들면, 문헌[Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, Vol. 18, page 301 et seq. 179; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 12/1 page 43; Beilstein Vol. 6, page 177] 참조).

성분 E

플루오르화 폴리올레핀 E는 고분자이고, 유리 전이 온도가 -30°C 이상, 일반적으로 100°C 이상이며, 일반적으로 이들의 불소 함량은 65 내지 76 중량%, 특히 70 내지 76 중량%이며 평균 입경 d_{50} 이 0.05 내지 1,000, 바람직하게는 0.08 내지 $20\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 일반적으로, 플루오르화 폴리올레핀 E의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm^3 이다. 바람직한 플루오르화 폴리올레핀 E는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체이다. 플루오르화 폴리올레핀은 공지되어 있다(문헌["Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, 484~494 면; "Fluoropolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Vol. 13, 1970, 623~654 면; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970~1971, Vol. 47, No.10A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, 134 및 774 면; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975~1976, October 1975, Vol. 52, No 10A, McGraw-Hill, Inc., New York, 27, 28 및 472면, 및 US-PS 3 671 487호, 3 723 373호 및 3 838 092호] 참조).

이들은 공지된 방법, 예를 들면 수성 매질 중에서 7 내지 71 kg/cm^2 의 압력 및 0 내지 200°C 의 온도, 바람직하게는 20 내지 100°C 의 온도에서 과산화이황산 나트륨, 칼륨 또는 암모늄과 같은 유리 라디칼 형성 촉매를 사용하여 테트라플루오로에틸렌을 중합함으로써 제조할 수 있다 (더욱 자세한 것은 예를 들어, 미국 특허 제2 393 967호 참조). 사용 형태에 따라, 이들 재료의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm^3 일 수 있고, 평균 입도는 0.5 내지 $1,000\text{ }\mu\text{m}$ 일 수 있다.

본 발명에 따른 바람직한 플루오르화 폴리올레핀 E는 테트라플루오로에틸렌 중합체이며, 0.05 내지 $20\text{ }\mu\text{m}$, 바람직하게는 0.08 내지 $10\text{ }\mu\text{m}$ 의 평균 입경 및 1.2 내지 1.9 g/cm^3 의 밀도를 가지며 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 에멀전과 그래프트 중합체 B의 에멀전과의 응고 혼합물의 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

분말 형태로 사용할 수 있는 적절한 플루오르화 폴리올레핀 E는 평균 입경이 100 내지 $1,000\text{ }\mu\text{m}$ 이고 밀도가 2.0 g/cm^3 내지 2.3 g/cm^3 인 테트라플루오로에틸렌 중합체이다.

B 및 E의 응고 혼합물을 제조하기 위하여, 먼저 그래프트 중합체 B의 수성 에멀전(라텍스)를 플루오르화 폴리올레핀 E의 미분할 에멀전과 혼합하며; 적절한 플루오르화 폴리올레핀의 에멀전은 통상 30 내지 70 중량%, 특히 50 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 35 중량%의 고형물 함량을 갖는다.

성분 B에 대한 설명에서 양에 대한 데이터는 그래프트 중합체 및 플루오르화 폴리올레핀의 응고 혼합물에서의 그래프트 중합체의 비율을 포함하지 않는다.

에멀전 혼합물 중에서, 그래프트 중합체 B 대 플루오르화 폴리올레핀 E의 중량비는 95:5 내지 60:40이다. 에멀전 혼합물은 공지된 방법, 예컨대 분무 건조법, 동결 건조법, 또는 바람직하게는 20 내지 150°C , 특히 50 내지 100°C 의 온도에서 무기 또는 유기염, 산, 염기 또는 수산화성 유기 용매, 예컨대 알콜 또는 케톤의 첨가에 의한 응고법으로 응고된다. 필요한 경우, 50 내지 200°C , 바람직하게는 70 내지 100°C 에서 건조를 수행할 수도 있다.

적절한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 통상적인 시판 제품이며 예를 들면 듀폰(DuPont)사에 의해 상표명 Teflon 30N으로 제공된다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 통상의 첨가제, 예를 들어 윤활제, 이형제, 기핵제, 대전방지제, 안정화제 및 염료, 안료 및 (또는) 강화제 중의 1 종 이상을 함유할 수 있다. 적합한 무기 강화제는 임의로 절단되거나 분쇄된 유리 섬유, 유리 비이드, 유리 구슬, 카울린, 탈크, 운모, 탄소 섬유와 같은 형태의 강화제이다. 바람직하게는 1 내지 10 mm의 길이를 갖고 $20\text{ }\mu\text{m}$ 미만의 직경을 가진 절단되거나 분쇄된 유리 섬유를 1 내지 40 중량부의 양으로 강화제로 사용하는 것이 바람직하며; 유리 섬유는 표면 처리하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에 따른 성형 조성물은 미분 무기 분말로서 산소, 황, 붕소, 인, 탄소, 질소, 수소 또는 규소로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 원소와, 주기율표의 1A 내지 5A 족 또는 1B 내지 8 아족의 하나 이상의 금속의 1 종 이상의 극성 화합물을 함유할 수 있다. 산화물 또는 수산화물, 바람직하게는 TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , 베마이트, ZrO_2 , Al_2O_3 , 산화철, 이들의 혼합물 및 도핑된 화합물, 특히 평균 입경이 200 nm 미만, 바람직하게는 0.1 내지 100 nm, 특히 1 내지 50 nm인 베마이트 또는 TiO_2 가 극성 화합물로서 바람직하게 사용된다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 임의로 상승작용하는 1 종 이상의 추가의 난연제를 함유할 수 있다. 추가의 난연제의 예는 데카브로모비스페닐에테르, 테트라브로모비스페놀과 같은 유기 할로젠 화합물, 암모늄 브롬화물과 같은 무기 할로젠 화합물, 펠라민, 펠라민-포름알데히드 수지와 같은 질소 화합물, Mg 또는 Al 수산화물과 같은 무기 수산화물 화합물, 산화안티몬, 메타붕산바륨, 히드록시-안티모네이트, 산화지르코늄, 수산화지르코늄, 산화몰리브덴, 암모늄 몰리브데이트, 붕산아연, 붕산암모늄 및 산화주석 뿐만 아니라 실록산 화합물과 같은 무기 화합물을 들 수 있다. 이러한 난연제는 일반적으로 총 성형 조성물에 대해 20 중량% 이하의 양으로 첨가된다.

성분 A 내지 E 및 임의로 안정화제, 염료, 안료, 윤활제 및 이형제, 기핵제, 나노-입자 뿐만 아니라 대전방지제 및 강화제와 같은 다른 공지된 첨가제를 함유하는 본 발명에 따른 성형 조성물은 특정 성분들을 공지된 방법으로 혼합하고, 내부 배합기, 압출기 및 이축 스크류와 같은 통상의 장치에서 200 °C 내지 300 °C의 온도에서 이들을 용융-배합 또는 용융-압출함으로써 제조되며, 여기서 성분 E는 상기 언급된 용고 혼합물의 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

각각의 성분들을 공지된 방법으로 약 20 °C (실온) 또는 고온에서 연속적으로 또는 동시에 혼합할 수 있다.

본 발명의 성형 조성물은 임의의 형태의 성형품을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 성형품은 특히 사출 성형에 의해 제조될 수 있다. 제조될 수 있는 성형품의 예는 임의의 형태의 하우스링 부품, 예를 들어 주서기, 커피 머신 또는 믹서와 같은 가전제품, 모니터, 프린터 또는 복사기와 같은 사무기기, 건축 부문에서 사용하기 위한 덮개 시트 및 자동차 부문용 부품이다. 이들 성형품은 또한 매우 양호한 전기적 특성을 가지고 있기 때문에 전기 공업 분야에서도 사용될 수 있다.

성형 조성물은 사용되는 플라스틱의 내열성에 있어서 특히 고온 가공이 요구되는 성형품의 제조에 특히 적합하다.

추가 가공 형태는 미리 제조된 시트 또는 필름의 열성형에 의해 성형품을 제조하는 것이다.

또한, 본 발명은 임의의 형태, 바람직하게는 상기 언급된 성형품의 제조를 위한 본 발명에 따른 성형 조성물의 용도 뿐만 아니라 본 발명에 따른 성형 조성물로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.

실시예

성분 A

25 °C의 온도 및 0.5 g/100 ml의 농도에서, 용매로서 CH₂Cl₂ 중에서 측정된 상대 용액 점도가 1.252인, 비스페놀-A계 선형 폴리카르보네이트.

성분 B

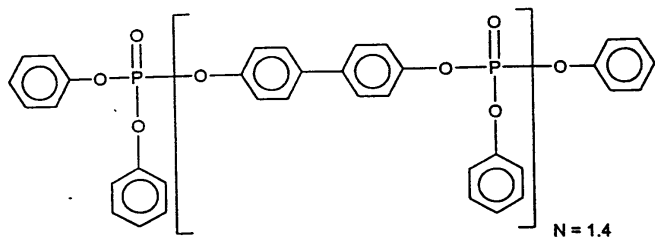
에멀전 중합에 의해 제조된, 가교 폴리부타디엔 고무 미립자 (평균 입경 $d_{50} = 0.4 \mu\text{m}$) 55 중량부상에 그래프트된 72:28 비율의 스티렌 및 아크릴로니트릴로 구성된 공중합체 45 중량부의 그래프트 중합체.

성분 C

스티렌/아크릴로니트릴의 중량비가 72:28이고 고유 점도가 0.55 dl/g (20 °C에서 디메틸포름아미드 중에서 측정)인 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체.

성분 D

D1



D2 (비교용)

m-페닐렌비스디페닐 포스페이트 기재 상표명 Fyrolflex RDP (아크조(Akzo)사 제품).

성분 E

성분 C에 따른 수중 SAN 그래프트 중합체 에멀전 및 수중 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전으로 형성된 응고 혼합물로서 테트라플루오로에틸렌 중합체. 혼합물중 그래프트 중합체 C 대 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 중량비는 90 중량% 대 10 중량% 이다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 60 중량%의 고형물 함량을 갖고, 평균 입경은 0.05 내지 0.5 μm 이다. SAN 그래프트 중합체 에멀전은 34 중량%의 고형물 함량 및 0.4 μm 의 평균 라텍스 입경을 갖는다.

E의 제조

테트라플루오로에틸렌 중합체 (Teflon 30N, DuPont)의 에멀전을 SAN 그래프트 중합체 C의 에멀전과 혼합하고, 중합체 고형물에 대해 1.8 중량%의 페놀성 항산화제로 안정화시켰다. 85 내지 95 $^{\circ}\text{C}$ 에서 혼합물을 MgSO_4 (Epsom 염) 및 아세트산의 pH 4~5 수용액으로 응고시키고, 여과하고, 실제로 전해질이 없어질때까지 세척하였다. 이어서, 대부분의 물을 원심분리로 제거한 다음 혼합물을 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분말로 건조시켰다. 이 분말을 상기 기재된 장치내에서 다른 성분들과 배합할 수 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험

성분 A 내지 E를 3 리터 내부 배합기 상에서 혼합하였다. 260 $^{\circ}\text{C}$ 에서 Arburg 270E형 사출 성형기로 성형품을 제조하였다.

ISO 180 1A법에 따라 80 × 10 × 4 mm³ 치수의 막대를 사용하여 노치 충격 저항을 측정하였다.

비캣(Vicat) B 연화점을 DIN 53 460에 따라 측정하였다.

응력 균열 특성은 260 $^{\circ}\text{C}$ 의 벌크 온도에서 80 × 10 × 4 mm³ 치수의 막대를 사용하여 시험하였다. 톨루엔 60 부피% 및 이소프로판올 40 부피%의 혼합물을 시험 매질로 사용하였다. 시료를 원형 아크 형태의 형판을 사용하여 예비-스트레치시키고 실온에서 시험 매질 중에 5 분 또는 10 분간 함께 저장하였다. 예비-스트레치도 δ_x 는 0.2 내지 2.4 %이다. 응력 균열 특성은 균열 또는 파쇄의 제조에 의해 예비-스트레치도로 평가하였다.

시험한 재료의 조성 및 수득한 데이터를 하기 표에 요약하였다.

[표 1]

폴리카르보네이트/ABS 성형 조성물의 조성 및 특성			
실시예	1 (비교예)	2	3
성분(중량부)			
A	66.7	66.7	66.7

B	7.3	7.3	7.3
C	9.4	9.4	9.4
D1	-	12.0	14.0
D2	12.0	-	-
E	4.2	4.2	4.2
이형제	0.4	0.4	0.4
특성:			
비켓 B ₁₂₀ (°C)	94	115	112
노치 충격 저항: (KJ/m ²)	42	59	60
ESC-거동			파쇄 없음
10 분/2.4 %		BR 5:00	
5 분/2.4 %			
5 분/1.6 %	BR5:00		

본 발명에 따른 성형 조성물이 기계적 특성, 특히 응력 균열 저항, 노치 충격 저항 및 내열성이 개선된 매우 우수한 조합을 가진다는 것을 표로부터 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

A. 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트 5 내지 95 중량부,

B. (B.1) 1 종 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%와

(B.2) 유리 전이 온도가 10 °C 미만이고, 평균 입도 (d₅₀ 값)이 0.05 내지 5 μm인 1 종 이상의 그래프트 기재 5 내지 95 중량%

의 그래프트 중합체 1 내지 60 중량부,

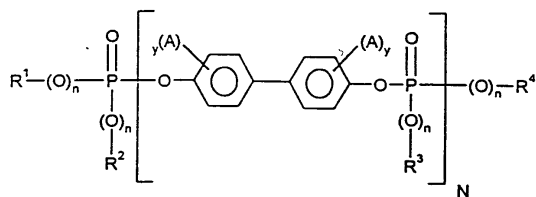
C. 열가소성 비닐 (공)중합체 0 내지 50 중량부,

D. 하기 화학식 (I)의 인 화합물 및 임의로 하기 화학식 (II)의 1 종 이상의 추가의 인 화합물 0.5 내지 20 중량부, 및

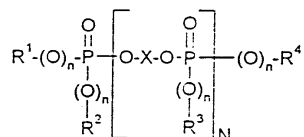
E. 플루오르화 폴리올레핀 0.05 내지 5 중량부

를 함유하는(상기 모든 성분의 중량부의 합은 100임), 난연성의 열가소성 성형 조성물.

<화학식 I>



<화학식 II>



상기 식에서,

A는 각각 서로 독립적으로, 할로젠, 또는 C₁~C₈ 알킬, C₆~C₁₀ 아릴, 또는 C₇~C₁₂ 아르알킬기이고,

R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 서로 독립적으로, 임의로 할로젠화된 C₁~C₈ 알킬기이거나, 또는 할로젠 및(또는) C₁~C₄ 알킬기로 각각 임의 치환될 수 있는 C₅~C₆ 시클로알킬, C₆~C₂₀ 아릴 또는 C₇~C₁₂ 아르알킬기이고,

y는 각각 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

n은 각각 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

N은 0.3 내지 30이고,

X는 디페닐을 제외한, 탄소수 6 내지 30의 단핵 방향족 또는 다핵 방향족기이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 화학식 (I)의 인 화합물에서 평균값 N이 0.3 내지 20인 성형 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (I) 또는 (II)에서 R¹ 내지 R⁴가 각각 서로 독립적으로, C₁~C₄ 알킬기, 또는 할로젠 및(또는) 알킬기로 각각 임의 치환될 수 있는 C₆~C₁₀ 아릴 또는 C₇~C₁₂ 아르알킬기이고, X가 디페닐을 제외한, 방향족 디페놀, 바람직하게는 임의로 염소화, 브롬화 및(또는) 알킬화될 수 있는 비스페놀-A, 레소르시놀 또는 히드로퀴논에서 유도된 것인 성형 조성물.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (II)의 인 화합물이 트리부틸 포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐크레실 포스페이트, 디페닐옥

틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐) 포스페이트, 할로젠-치환된 아릴 포스페이트, 디메틸 메틸포스페이트, 디페닐 메틸포스페이트, 디에틸 페닐포스페이트, 트리페닐포스핀 옥사이드 또는 트리카레실포스핀 옥사이드인 성형 조성물.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (I) 및 임의로 화학식 (II)의 인 화합물이 N 평균값이 0.5 내지 10인 인 화합물의 혼합물인 성형 조성물.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 플루오르화 폴리올레핀 E가 불소 함량이 65 내지 76 중량%이고, 평균 입경 d_{50} 이 0.08 내지 20 μm 이며 밀도가 1.2 내지 2.3 g/cm^3 인 고분자량 중합체인 성형 조성물.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 1 종 이상의 추가의 난연제를 총 성형 조성물에 대해 0.01 내지 35 중량%로 함유하는 성형 조성물.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A를 10 내지 90 중량부, 성분 B를 1 내지 40 중량부 및 성분 D를 1 내지 18 중량부 함유하는 성형 조성물.

청구항 9.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A를 20 내지 80 중량부, 성분 B를 2 내지 30 중량부 및 성분 D를 2 내지 15 중량부 함유하는 성형 조성물.

청구항 10.

제1항 또는 제2항에 있어서, 그래프트 기재 B.2가 디엔 고무, 아크릴레이트 고무, 실리콘 고무 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 고무인 성형 조성물.

청구항 11.

제1항 또는 제2항에 있어서, 주기율표의 1A 내지 5A 족 또는 1B 내지 8 족 원소와 산소, 황, 붕소, 탄소, 인, 질소, 수소 및 규소로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 원소의 미분 화합물을 함유하는 성형 조성물.

청구항 12.

제1항 또는 제2항에 있어서, 안정화제, 안료, 이형제, 유동성 증진제, 무기 강화제, 나노-입자 및(또는) 대전방지제의 군 중에서 1 종 이상의 첨가제를 함유하는 성형 조성물.

청구항 13.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성형품 제조에 사용되는 성형 조성물.

청구항 14.

제1항 또는 제2항에 따른 성형 조성물로부터 제조된 성형품.