



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년11월17일
(11) 등록번호 10-0869028
(24) 등록일자 2008년11월10일

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7009595

(22) 출원일자 2004년06월18일

심사청구일자 2007년10월15일

번역문제출일자 2004년06월18일

(65) 공개번호 10-2004-0071738

(43) 공개일자 2004년08월12일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/013906

국제출원일자 2002년12월09일

(87) 국제공개번호 WO 2003/054085

국제공개일자 2003년07월03일

(30) 우선권주장

10162747.5 2001년12월20일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

WO2000026287 A1*

JP평성08176425 A

JP평성11323118 A

US5672645 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 원용준

(54) 압출가능한 폴리카르보네이트 성형 물질

(57) 요 약

A) 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트; 및 B) 1종 이상의 인화합물을 함유하는 성형 물질을 개시한다. 성분 A)는 분지형 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 A.1) 99.9 내지 40 중량부 (성분 A에 대해)와 선형 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 A.2) 0.1 내지 60 중량부 (성분 A에 대해)로 제조된 혼합물이다.

(72) 발명자

엑첼, 토마스

독일 41540 도르마겐 파우엔스트라쎄 51

위트만, 디터

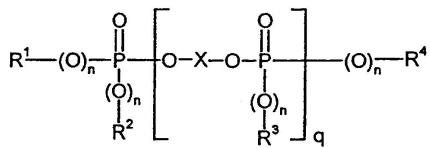
독일 51375 레버쿠젠 에른스트-루드비히-키르흐너
-스트라쎄 41

특허청구의 범위

청구항 1

- A) 각각 성분 A)에 대하여,
- A.1) 분지형 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르카르보네이트 99.9 내지 40 중량%, 및
- A.2) 선형 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르카르보네이트 0.1 내지 60 중량%
- 의 혼합물인 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르카르보네이트 40 내지 99.99 중량부; 및
- B) 하기 화학식 IV의 포스페이트 및 포스포네이트로부터 선택된 1종 이상의 인 화합물 0.01 내지 60 중량부를 함유하는 조성물.

<화학식 IV>



상기 식에서,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로, 각각 알킬 및(또는) 할로겐으로 치환될 수 있는 할로겐화되거나 할로겐화되지 않은 C_1 내지 C_8 알킬, 치환된 C_5 내지 C_6 시클로알킬, C_6 내지 C_{20} 아릴 또는 C_7 내지 C_{12} 아르알킬을 나타내고,

n 은 각 위치에서 독립적으로 0 또는 1이고,

q 는 0.5 내지 15이며,

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 선형 또는 분지형 지방족 기를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 A)가 분지형 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르카르보네이트 95 내지 70 중량%와 선형 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르카르보네이트 5 내지 30 중량%의 혼합물인 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A) 40 내지 99.99 중량부, 인 화합물 B) 0.01 내지 30 중량부 및 고무-개질 비닐 (공)중합체 C) 0 내지 50 중량부를 함유하고, 이때 성분 A) 내지 C) 및 임의의 다른 첨가제의 중량부의 총 합이 100이 되는 것인 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, A) 50 내지 99 중량부, B) 0.05 내지 20 중량부 및 C) 0.5 내지 30 중량부를 함유하는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, A) 60 내지 95 중량부, B) 0.1 내지 15 중량부 및 C) 1 내지 30 중량부를 함유하는 조성물.

청구항 7

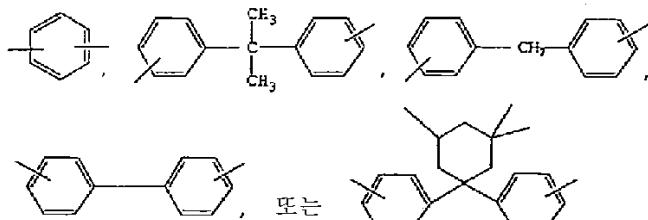
삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, X가



를 나타내는 것인 조성물.

청구항 10

삭제

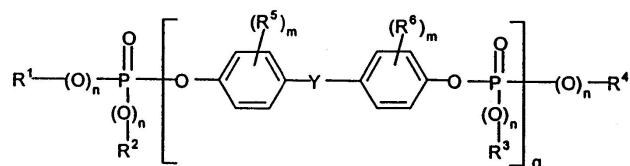
청구항 11

제1항에 있어서, q가 0.8 내지 5인 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 성분 B)가 하기 화학식 IVa의 인 화합물인 조성물.

<화학식 IVa>



상기 식에서,

 R^1, R^2, R^3, R^4, n 및 q 는 제1항에서 정의한 바와 같고, m 은 각 위치에서 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고, R^5 및 R^6 은 독립적으로 C_1 내지 C_4 알킬을 나타내며,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, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, 또는 $-CO-$ 를 나타낸다.

청구항 13

제1항에 있어서, 추가의 성분 C)로서 $10^{\circ}C$ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 그래프트 기질 또는 그래프트 기질 혼합물 95 내지 5 종량% 상에 1종 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 종량%가 그래프트되어 있는 그래프트 종합체 1 종 이상을 함유하는 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 그래프트 기질이 디엔 고무, EP(D)M 고무, 아크릴레이트 고무, 실리콘 고무, 또는 2종 이상의

이러한 성분으로 구성된 복합체 고무인 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 그래프트 기질이 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체 및 아크릴레이트 고무로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 불소화 폴리올레핀을 최대 1 중량부 함유하는 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 윤활제 및 성형 이형체, 기핵체, 대전방지제, 안정화제, 인-부재 난연제 또는 난연 상승제, 충전제 및 강화제, 착색제 및 안료 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 함유하는 조성물.

청구항 18

삭제

청구항 19

제1항에 따른 조성물로부터 수득가능한 성형 용품.

청구항 20

제1항에 따른 조성물로부터 수득가능한 압출 프로파일.

청구항 21

제1항에 따른 조성물로부터 수득가능한 압출 시트.

명세서

기술분야

<1>

본 발명은 기계적인 특성의 개선된 조합으로 특징지어지는 고용용 안정성의 내충격성 개질된 폴리카르보네이트 조성물을 제공한다. 특히, 본 조성물은 성형 조성물이 동등한 용융 안정성 (MVR)으로 화학물질의 영향 하에 개선된 내응력균열성 및 높은 노치 내충격성을 갖는다. 본 조성물은 선형 및 분지형 폴리카르보네이트와 인화합물의 혼합물을 함유한다. 본 조성물은 압출 공정에서 임의의 유형의 프로파일, 필름 또는 시트의 제조에 특히 적합하다. 상기 조성물로부터 제조된 시트는 열성형 방법을 사용하여 가공되어 임의의 유형의 성형 용품을 제공할 수 있다. 본 발명은 또한 특히 내연성 조성물, 특히 인화합물 자체가 난연적인 조성물을 제공한다.

<2>

WO 99/57198에 기술된 성형 조성물은 방향족 폴리카르보네이트, 고무-개질된 그래프트 공중합체, 인 함유 난연제를 함유하되 혼합물의 불소 함유량이 0.1 중량%를 초과하지 않는다. 일반적인 관점에서 선형 및 분지형 방향족 폴리카르보네이트 모두가 사용될 수 있다고 언급되어 있지만, 중량비는 언급되지 않았다.

<3>

DE-A 3 149 812에는 ABS, AES 및 ASA 유형의 분지형 폴리카르보네이트 및 그래프트 중합체를 함유하는 개선된 가공성을 갖는 열가소성 성형 조성물이 기술되어 있다. 구체적인 난연제는 언급되지 않았다.

<4>

EP-B 496 258에는 구체적인 분지화제로 분지된 폴리카르보네이트 및 다른 중합체 성분, 예를 들어 스티렌 수지, 폴리아미드, 폴리올레핀, 고무-유사 엘라스토머를 함유하는 조성물이 기술되어 있다. 구체적인 난연제는 언급되어 있지 않다. EP-B 496 258은 우수한 용융 유동성, 용매 저항성 및 인성을 갖는 폴리카르보네이트 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<5>

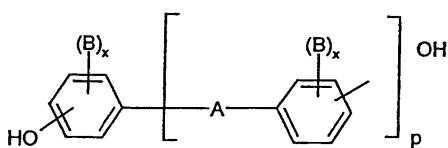
US-A 5,087,663 및 US-A 5,068,285에는 우수한 취입 성형 또는 열성형 특성을 갖는, ABS 또는 ASA 중합체 및 MBS 중합체와 혼합된 분지형 폴리카르보네이트 및 이들과 선형 폴리카르보네이트와의 혼합물이 기술되어 있다. 구체적인 난연제는 언급되어 있지 않다.

<6>

EP-A 625 547에는 구체적인 금속 염 및 폴리오가노실록산을 함유하는 선형 및 분지형 폴리카르보네이트의 혼합물을 기재로 하는 내연성 폴리카르보네이트 조성물이 기술되어 있다.

- <7> 본 발명의 목적은 개선된 ESC 거동 및 개선된 노치 내충격성을 특징으로 하며, 고용융 안정성으로 인해 압출 공정에서의 가공에 적합한 내충격성 개질된 폴리카르보네이트 성형 조성물을 제공하는 것이다.
- <8> 인화합물을 함유하는 분지형 폴리카르보네이트를 기재로 하는 PC/ABS 성형 조성물에 제한된 양의 선형 폴리카르보네이트를 첨가함으써 동등하게 높은 용융 안정성 (MVR)과 함께 노치 내충격성 및 ESC 거동을 향상시킬 수 있음을 알게 되었다. 비분지형 폴리카르보네이트는 용융 안정성의 감소를 일으키는 것으로 예상되겠지만, 선형 폴리카르보네이트의 첨가로 인해 용융 안정성은 높게 유지되며, 크게 변화하지 않는다.
- <9> 본 발명은 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르카르보네이트 A) 및 1종이상의 인화합물 B)를 함유하고, 성분 A)가 분지형 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르카르보네이트 A.1) 99.9 내지 40, 바람직하게는 99 내지 50, 특히 95 내지 70 중량%, 매우 특히 바람직하게는 90 내지 80 중량%와 선형 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르카르보네이트 A.2) 0.1 내지 60, 바람직하게는 1 내지 50, 특히 5 내지 30, 매우 특히 바람직하게는 10 내지 20 중량% (각각 성분 A)에 대해)의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물을 제공한다.
- <10> 조성물은 바람직하게는 고무-개질 비닐 (공)중합체 C)를 포함한다.
- <11> 조성물이 성분 A) 40 내지 99.99, 바람직하게는 50 내지 99, 특히 60 내지 95 중량부,
- <12> 1종 이상의 인화합물 B) 0.01 내지 60, 바람직하게는 0.01 내지 30, 특히 바람직하게는 0.05 내지 20 중량부, 매우 특히 바람직하게는 0.1 내지 15 중량부, 가장 바람직하게는 2 내지 15 중량부 및
- <13> 고무 개질된 비닐 (공)중합체 C) 0 내지 60, 바람직하게는 0.5 내지 50, 특히 1 내지 30 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 25 중량부, 매우 특히 바람직하게는 3 내지 15 중량부
- <14> 를 함유하는 것이 특히 바람직하다.
- <15> 본 출원의 중량 데이터는 모든 성분, 즉 성분 A), B), C) 및 조성물 중 임의의 다른 첨가제, 예컨대 하기 기술된 성분 D) 및 E)의 질량부 총 합이 100이 되도록 하는 방법으로 표준화한다.
- <16> 성분 A
- <17> 본 발명에 따른 성분 A의 적합한 선형 및 분지형 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르카르보네이트는 문헌에 공지되어 있거나, 그 문헌에 공지된 방법으로 제조할 수 있다 (방향족 폴리카르보네이트의 제조에 관해서는 예를 들어 문헌 [Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964] 뿐 아니라 DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396 참조; 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조에 관해서는 예를 들어 DE-A 3 077 934 참조).
- <18> 방향족 폴리카르보네이트는, 예를 들어 상계면 방법에 따라, 임의로는 쇠종결자, 예를 들어 모노페놀을 이용하고, 분지형 폴리카르보네이트의 경우에는 삼관능성 이상의 분지화제, 예를 들어 트리페놀 또는 테트라페놀 또는 등급된 반응성을 가진 분지화제, 예컨대 이사틴비스크레울을 이용하여, 디페놀을 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스겐 및(또는) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드와 반응시켜 제조한다.
- <19> 선형 및 분지형 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르카르보네이트를 제조하기 위한 디페놀은 하기 화학식 I의 화합물이 바람직하다:

화학식 I

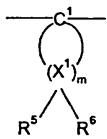


- <20>
- <21> 상기 식에서,
- <22> A는 단일 결합, C₁ 내지 C₅ 알킬렌, C₂ 내지 C₅ 알킬리텐, C₅ 내지 C₆ 시클로알킬리텐, -O-, -SO-, -CO-, -S-,

$-\text{SO}_2-$ 또는 C_6 내지 C_{12} -아릴렌 (임의로 헤테로원자를 함유하는 추가의 방향족 고리가 여기에 융합될 수 있음),

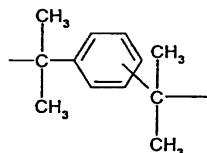
<23> 또는 하기 화학식 II 또는 III의 기를 나타내고:

화학식 II



<24>

화학식 III



<25>

B는 각각 C_1 내지 C_{12} 알킬, 바람직하게는 메틸, 또는 할로겐, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬을 나타내고,

<26>

x는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고,

<27>

p는 0 또는 1을 나타내며,

<28>

R^5 및 R^6 은 각 X^1 에 대해 서로 개별적으로 선택될 수 있으며, 수소 또는 C_1 내지 C_6 알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고,

<29>

X^1 은 탄소를 나타내며,

<30>

m 은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5이되, 단 1개 이상의 원자 X^1 에서, R^5 및 R^6 이 동시에 알킬기이다.

<31>

바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레소르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -알칸, 비스-(히드록시페닐)- $\text{C}_5\text{-C}_6$ -시클로알칸, 비스-(히드록시페닐)-에테르, 비스-(히드록시페닐)-술록시드, 비스-(히드록시페닐)-케톤, 비스-(히드록시페닐)-술폰 및 α , α -비스-(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠 및 그의 고리-브롬화 및(또는) 고리-염소화 유도체이다.

<32>

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-트리메틸시클로헥산, 4,4'-디히드록시디페닐술피드, 4,4'-디히드록시디페닐술폰 및 그의 이- 및 사브롬화 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. 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A)이 특히 바람직하다.

<33>

디페놀은 개별적으로 또는 어떠한 혼합물로도 사용될 수 있다. 디페놀은 문헌에 공지되어 있거나, 문헌에 공지된 방법으로 수득할 수 있다.

<34>

열가소성 방향족 분지형 및 선형 폴리카르보네이트를 제조하는데 적합한 쇄 종결자는 예를 들어 폐놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀 또는 그 밖에 장쇄 알킬페놀, 예를 들어 DE-A 2 842 005에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀, 또는 알킬 치환체 중의 총 탄소 원자수가 8 내지 20인 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예를 들어 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소-옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀, 및 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀이다. 사용되는 쇄 종결자의 양은 일반적으로 각 경우에 사용된 특정 디페놀의 몰 총량에 대해 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

<35>

방향족 선형 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르카르보네이트의 상대 용액 점도 (n_{rel})는 1.18 내지 1.40, 바람직하게는 1.24 내지 1.35, 특히 1.28 내지 1.34 (25°C에서 염화메틸렌 용액 100 ml 중 폴리카르보네이트 또는

폴리에스테르카르보네이트 0.5 g의 용액에서 측정함)의 범위이다.

- <37> 방향족 분지형 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르카르보네이트의 상대 용액 점도 (n_{ref})는 1.18 내지 1.40, 바람직하게는 1.24 내지 1.35, 특히 1.28 내지 1.34 (25°C에서 염화메틸렌 용액 100 ml 중 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트 0.5 g을 함유하는 용액에서 측정함)의 범위이다.
- <38> 열가소성 방향족 분지형 폴리카르보네이트는 삼관능 이상의 화합물, 예를 들어 3개 이상의 폐놀성 기를 갖는 화합물을 사용된 디페놀의 총량에 대해 0.01 내지 2 몰%, 바람직하게는 0.05 내지 1 몰%, 특히 0.1 내지 0.5 몰% 혼입시키는 공지된 방법으로 수득한다.
- <39> 사용될 수 있는 분지화제로서는, 예를 들어 삼관능 이상의 카르복실산 클로라이드, 예를 들어 트리메스산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 테트라클로라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 테트라클로라이드 또는 피로멜리트산 테트라클로라이드, 삼관능 이상의 폐놀, 예를 들어 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-히드록시-페닐)-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-히드록시-페닐이소프로필)-페놀, 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄, 2,6-비스-(2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐-이소프로필]-페녹시)-메탄, 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리페닐]-메틸]-벤젠이다. 폐놀성 분지화제는 디페놀과 함께 먼저 도입할 수 있고, 산 클로라이드 분지화제는 산 클로라이드와 함께 도입될 수 있다.
- <40> 관능기가 등급화된 반응성을 갖는 삼관능 이상의 화합물이 또한 관능화제로 사용하기에 바람직하다.
- <41> 예를 들어, 폐놀성 히드록시기 및 방향족 또는 지방족 N-H 관능기 모두를 함유하고 아미드 결합을 통해 분지될 수 있는 화합물이 있다. 상기 화합물의 바람직한 예가 이사틴비스크레졸이다.
- <42> 호모폴리카르보네이트와 코폴리카르보네이트 모두가 적합하다. 본 발명에 따른 성분 A의 코폴리카르보네이트의 제조에서, 히드록시아릴옥시 종결기를 갖는 폴리디오가노실록산을 (사용된 디페놀의 총량에 대해) 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%로 사용할 수도 있다. 이는 공지되어 있거나 (예를 들어, US 3 419 634), 또는 문헌에 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 폴리디오가노실록산-함유 코폴리카르보네이트의 제조는 예를 들어, DE-A 3 334 782에 기재되어 있다.
- <43> 바람직한 폴리카르보네이트는 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외에, 상기 언급한 바람직한 또는 특히 바람직한 다른 디페놀이 디페놀들의 몰 총량에 대해 15 몰% 이하인 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트이다.
- <44> 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 디클로라이드는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 이산 디클로라이드인 것이 바람직하다.
- <45> 이소프탈산 및 테레프탈산의 이산 디클로라이드의 1:20 내지 20:1의 비율의 혼합물이 특히 바람직하다.
- <46> 폴리에스테르카르보네이트의 제조에서, 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠은 이관능성 산 유도체로서 또한 사용된다.
- <47> 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위한 쇄 종결자로서 사용하기에 적합한 화합물은 상기 언급한 모노페놀 이외에도, C_1-C_{22} 알킬기 또는 할로겐 원자, 뿐 아니라 지방족 C_2-C_{22} 모노카르복실산 클로라이드로 임의 치환될 수 있는 그의 클로로카르보네이트 및 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드가 있다.
- <48> 쇄 종결자의 양은 폐놀성 쇄 종결자의 경우 디페놀 1 몰에 대해, 모노카르복실산 클로라이드 쇄 종결자의 경우 디카르복실산 디클로라이드 1 몰에 대해 각각의 경우 0.1 내지 10 몰%이다.
- <49> 히드록시카르복실산은 또한 방향족 폴리에스테르카르보네이트에 혼입될 수 있다.
- <50> 열가소성 방향족 폴리에스테르카르보네이트에서, 카르보네이트 구조체 단위의 비율은 어떠한 방법으로도 달라질 수 있다. 바람직하게는, 카르보네이트기의 비율은 에스테르기 및 카르보네이트기의 총량에 대해 최대 100 몰%, 특히 최대 80 몰%, 특히 바람직하게는 특히 50 몰%이다. 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 에스테르 부분 및 카르보네이트 부분은 모두 중축합물에 블록 형태로 분포되거나, 랜덤 형태로 분포될 수 있다.
- <51> 열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르카르보네이트는 단독으로 또는 어떠한 혼합물로도 사용될 수 있다.

<52>

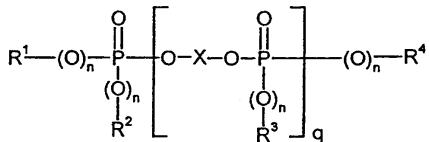
성분 B

<53>

또한, 조성물은 1종 이상의 인 화합물을 함유한다. 인 화합물은 폴리카르보네이트 조성물에서 다양한 기능을 수행할 수 있다. P-기재 난연성 첨가제 및 P-기재 안정화제가 예로서 언급될 수 있다. 인-함유 화합물의 예는 올리고머성 및 단량체적 포스페이트 및 포스포네이트, 포스포네이토아민, 무기 포스페이트, P 옥시드, 포스파이트 및 포스파젠이며, 여기서 언급된 성분의 2종 이상의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

<54>

인 화합물은 본 발명에 따른 조성물 중 난연제 (FR) 첨가제, 특히 화학식 IV의 포스페이트 또는 포스포네이트로서 사용되는 것이 바람직하다.

화학식 IV

<55>

상기 식에서,

<57>

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로, 각각 알킬, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬 및(또는) 할로겐, 바람직하게는 염소 또는 브롬으로 임의 치환된 임의로 할로겐화된 C_1 내지 C_8 알킬, 치환된 C_5 내지 C_6 시클로알킬, C_6 내지 C_{20} 아릴 또는 C_7 내지 C_{12} 아르알킬을 나타내고,

<58>

n 은 각 위치에서 독립적으로 0 또는 1이고,

<59>

q 는 0 내지 30이며,

<60>

X 는 OH 치환될 수 있고 최대 8개의 에테르 결합을 함유할 수 있는, 탄소 원자수 6 내지 30인 단핵 또는 다핵 방향족 기 또는 탄소 원자수 2 내지 30인 선형 또는 분지형 지방족 기를 나타낸다.

<61>

바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 C_1 내지 C_4 알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐- C_1-C_4 -알킬을 나타낸다. 방향족 기인 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 그들의 부분에서 알킬기, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬 및(또는) 할로겐으로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴기는 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐 및 상응하는 그의 염소화 및 불소화 유도체이다.

<62>

화학식 IV에서 X 는 바람직하게는 탄소 원자수 6 내지 30인 단핵 또는 다핵 방향족 기를 나타낸다. 이는 화학식 I의 디페놀로부터 유도되는 것이 바람직하다.

<63>

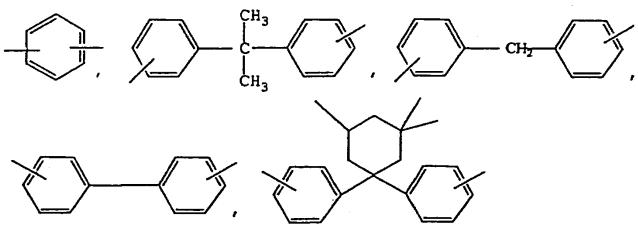
화학식 IV에서 n 은 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, 1인 것이 바람직하다.

<64>

q 는 0 내지 30, 바람직하게는 0.5 내지 15, 특히 바람직하게는 0.8 내지 5, 특히 0.9 내지 3, 매우 특히 바람직하게는 0.9 내지 1.7의 값을 갖는다.

<65>

X 는 특히 바람직하게는

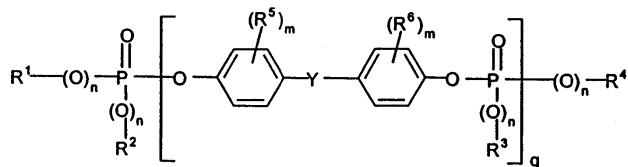


<66>

을 나타내고, X 는 특히 레소르시놀, 히드로퀴논, 비스페놀 A 또는 디페닐페놀로부터 유도된다. 특히 바람직하게는 X 는 비스페놀 A로부터 유도된다.

<68> 특히 바람직한 인-함유 화합물은 하기 화학식 IVa의 화합물이다

화학식 IVa



<69>

<70> 상기 식에서,

<71> $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, n$ 및 q 는 화학식 IV에서 정의한 바와 같고,

<72> m 은 각 위치에서 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

<73> R^5 및 R^6 은 독립적으로 C_1 내지 C_4 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타내며,

<74> Y 는 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.

<75>

화학식 IV 및 IVa에 따른 여러 성분의 혼합물이 또한 바람직하게 사용되고, 이들은 그들의 화학적 구조의 관점에서 및 또한 올리고머도 q 값의 관점에서 모두 상이할 수 있다. 인-함유 화합물의 혼합물이 평균 q 값을 갖는다 (산술 평균). 또한 혼합물형으로 제조하는 방법으로 인해 q 값이 평균값인 인-함유 화합물을 제조할 수 있다.

<76>

화학식 IV 및 IVa에 따른 인 화합물의 혼합물의 평균 q 값은 적합한 방법 (기체 크로마토그래피 (GC), 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC), 젤 투과 크로마토그래피 (GPC))으로 포스페이트 혼합물의 조성 (분자량 분포)을 측정하고, 그로부터 q 에 대한 평균값을 계산하여 결정할 수 있다.

<77>

모노포스페이트 ($q=0$)는 또한 본 발명에 따른 성분 B로서 사용될 수 있으며, 임의로 다른 화합물과 혼합될 수 있다.

<78>

성분 B에 따른 인 화합물은 공지되어 있거나 (예를 들어 EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655 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)에 따른 유사한 방식으로 제조할 수 있다.

<79>

성분 C

<80>

본 발명에 따른 성형 조성물은 또한 그래프트 기질로서 유리 전이 온도가 10°C 미만인 1개 이상의 고무 상의 1종 이상의 비닐 단량체의 그래프트 중합체 C1을 포함하는 성분 C를 함유할 수 있다. 바람직한 그래프트 중합체 C1은

<81>

그래프트 기질로서 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -20°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 1개 이상의 고무 95 내지 5, 바람직하게는 80 내지 10 중량% 상의

<82>

1. 비닐 방향족 화합물 및(또는) 고리-치환된 비닐 방향족 화합물 (예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, p -메틸 스티렌, p -클로로스티렌 등) 및(또는) ($\text{C}_1\text{-C}_8$) 알킬 메타크릴레이트 (예컨대, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량%, 특히 50 내지 90, 더욱 바람직하게는 55 내지 85, 매우 특히 바람직하게는 60 내지 80 중량% 및

<83>

2. 비닐 시아나이드 (아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴과 같은 불포화된 니트릴) 및(또는) ($\text{C}_1\text{-C}_8$)-알킬 (메트)아크릴레이트 (예컨대, 메틸 메타크릴레이트, n -부틸 아크릴레이트, *tert*-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대, 무수물 및 이미드) (예를 들어 말레산 무수물 및 N -페닐말레이미드) 1 내지 50 중량%, 특히 10 내지 50, 더욱 바람직하게는 15 내지 45, 매우 특히 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 혼합

물 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 20 내지 90 중량%의 1종 이상의 그래프트 중합체이다.

<84> 그래프트 기질의 평균 입도 (d_{50})는 일반적으로 0.05 내지 10 μm , 바람직하게는 0.1 내지 5 μm , 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 μm 이다.

<85> 평균 입도 d_{50} 은 각 경우에 입자의 50중량%가 상위 및 하위에 위치하는 직경이다. 이는 초원심분리 측정법을 사용하여 측정할 수 있다 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. and Z. Polymere 250 (1972), 782-1796].

<86> 군 1로부터의 바람직한 단량체는 1종 이상의 단량체 스티렌, α -메틸 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트로부터 선택되며, 군 2로부터의 바람직한 단량체는 1종 이상의 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트로부터 선택된다.

<87> 특히 바람직한 단량체는 군 1로부터의 스티렌 및 군 2로부터의 아크릴로니트릴이다.

<88> 그래프트 중합체 C1에 적합한 그래프트 기질은 예를 들어 디엔 고무, EP(D)M 고무, 즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의로 디엔, 또한 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌을 기재로 하는 고무 및 에틸렌/비닐아세테이트 고무 뿐 아니라 상기 언급한 계의 2종 이상으로 이루어진 고무들의 복합체이다.

<89> 바람직한 그래프트 기질은 디엔 고무 (예를 들어, 부타디엔, 이소프렌 기재 등) 또는 디엔 고무 또는 디엔 고무의 공중합체 또는 그와 추가의 공중합성 단량체 (예를 들어 상기 나열된 군 1 및 2에 따름)와의 혼합물, 예컨대 부타디엔/스티렌 공중합체의 혼합물이되, 단, 그래프트 기질의 유리 전이 온도는 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -10°C 미만이다.

<90> 순수한 폴리부타디엔 고무가 특히 바람직하다.

<91> 특히 바람직한 그래프트 중합체 C1은, 예를 들어 DE-A 2 035 390 (=US-PA 3 644 574) 또는 DE-A 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) 또는 문헌 [Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Vol. 19 (1980), p. 280 이하 참조]에 기재된 바와 같은 ABS 중합체 (에멀젼, 별크 및 혼탁액 ABS) 등이다. 그래프트 기질의 겔 비율은 30 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상이다.

<92> 그래프트 기질의 겔 함량은 톨루엔 중 25°C에서 측정한다 (문헌 [M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalysis I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977]).

<93> 그래프트 공중합체 C1은 라디칼 중합, 예를 들어 에멀젼, 혼탁액, 용액 또는 별크 중합, 바람직하게는 에멀젼 또는 별크 중합으로 제조한다.

<94> 또한, 특히 적합한 그래프트 고무는 US-P 4 937 285에 따른 유기 히드로퍼옥시드 및 아스코르브산으로 구성되는 개시제 시스템을 사용하는 산화환원 개시로 제조된 ABS 중합체이다.

<95> 공지된 바와 같이, 그래프트 반응 동안 그래프트 단량체는 그래프트 기질에 완전히 및 전체적으로 그래프트되지는 않기 때문에, 본 발명에 따라 그래프트 중합체는 또한 그래프트 기질의 존재하에 그래프트 단량체의 (공)중합으로 수득되고 그와 함께 후처리 중에 발생하는 생성물인 것으로 이해된다.

<96> 그래프트 기질로서 적합한 아크릴레이트 고무는 알킬 아크릴레이트의 중합체, 또한 임의로 다른 중합성의 에틸렌성 불포화 단량체를 그래프트 기질에 대해 40 중량% 이하 보유하는 공중합체인 것이 바람직하다. 바람직한 중합성 아크릴레이트는 C_1 내지 C_8 -알킬 에스테르, 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르, 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로겐- C_1-C_8 -알킬 에스테르, 예를 들어 클로로에틸 아크릴레이트 및 상기 단량체들의 혼합물을 포함한다.

<97> 가교시키기 위해 1개 이상의 중합가능한 이중 결합을 갖는 단량체를 공중합 할 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예는 탄소 원자수가 3 내지 8인 불포화 모노카르복실산 및 탄소 원자수가 3 내지 12인 불포화 일가 알콜, 또는 OH기의 수가 2 내지 4이고 탄소 원자수가 2 내지 20인 포화 폴리올의 에스테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 다중불포화 헤테로시클릭 화합물, 예를 들어 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이트; 다관능 비닐 화합물, 예를 들어 디- 및 트리비닐벤젠; 및 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트이다.

<98> 바람직한 가교 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 3개 이상의 에틸렌성 불포화 기를 갖는 헤테로시클릭 화합물이다.

- <99> 특히 바람직한 가교 단량체는 시클릭 단량체 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아크릴로 헥사히드로-s-트리아진, 및 트리알릴 벤젠이다. 가교 단량체의 양은 그래프트 기질에 대해 바람직하게는 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.
- <100> 3개 이상의 에틸렌성 불포화 기를 갖는 시클릭 가교 단량체에서, 그래프트 기질의 양을 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.
- <101> 아크릴레이트 이외에 그래프트 기질의 제조를 위해 임의로 사용할 수 있는 바람직한 "다른" 중합성의 에틸렌성 불포화 단량체는 예를 들어 아크릴로니트릴, 스티렌, α -메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐 C_1 - C_6 -알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트 및 부타디엔이다. 그래프트 기질로서 사용하기에 바람직한 아크릴레이트 고무는 겔 함량이 60 중량% 이상인 에멀젼 중합체이다.
- <102> 다른 적합한 그래프트 기질은 DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 및 DE-A 3 631 539에 기재된 것과 같은 그래프트-활성 부위가 있는 실리콘 고무이다.
- <103> 또한, 성분 C는 앞서 언급한 그래프트 중합체 C1이 본 발명에 따른 조성을 중에서 분산된 형태로 존재하는 것이 바람직한 1종 이상의 열가소성 비닐 (공)중합체 C2를 함유할 수 있다.
- <104> 비닐 (공)중합체 C2로서 사용하기에 적합한 중합체는 비닐 방향족 화합물, 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴), (C_1 - C_8) 알킬 (메트)아크릴레이트, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드) 군으로부터의 1종 이상의 단량체의 중합체이다.
- <105> 비닐 방향족 화합물 및(또는) 고리-치환된 비닐 방향족 화합물, 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌 및(또는) (C_1 - C_8)-알킬 메타크릴레이트, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 50 내지 99, 바람직하게는 60 내지 80 중량% 및
- <106> 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴), 예를 들어 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 및(또는) (C_1 - C_8)-알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산 (예컨대, 밀레산) 및(또는) 불포화된 카르복실산의 유도체 (예컨대, 무수물 및 이미드) (예를 들어 밀레산 무수물 및 N-페닐-밀레이미드) 1 내지 50, 바람직하게는 20 내지 40 중량%를 포함하는 (공)중합체가 특히 적합하다.
- <107> (공)중합체 C2는 수지형이고, 열가소성이다.
- <108> 스티렌 및 아크릴로니트릴로 이루어진 공중합체가 특히 바람직하다.
- <109> C2에 따른 (공)중합체는 공지되어 있고, 라디칼 중합, 특히 에멀젼, 혼탁액, 용액 또는 벌크 중합으로 제조할 수 있다. (공)중합체의 평균 분자량 M_w (중량 평균, 광 산란법 또는 침강법으로 측정함)이 15,000 내지 200,000인 것이 바람직하다.
- <110> 성분 D
- <111> 성분 B)로서 P-기재 FR 첨가제를 사용하는 경우, 화재 발생시 연소 액적 (droplet)을 형성하려는 물질의 경향을 감소시키는 소위 액적-방지제 (anti-dripping agent)와 함께 종종 사용한다. 예를 들어 불소화 폴리올레핀, 실리콘 및 아라미드 섬유 물질류로부터의 화합물을 여기서 언급할 수 있다. 또한 이들을 본 발명에 따른 조성을에 사용할 수 있다. 불소화 폴리올레핀을 액적-방지제로서 사용하는 것이 바람직하다.
- <112> 불소화 폴리올레핀은 공지되어 있고, 예를 들어 EP-A 0 640 655에 기재되어 있다. 이들은 예를 들어, 듀폰사의 텤플론 (등록상표) 30N이라는 상표명으로 시판된다.
- <113> 불소화 폴리올레핀은 순수한 형태로, 또는 달리 불소화 폴리올레핀의 에멀젼과 바람직하게는 스티렌/아크로니트릴 기재의 그래프트 중합체 (성분 C1)의 에멀젼 또는 공중합체의 에멀젼의 응고된 혼합물의 형태로 사용할 수 있고, 이 때 불소화 폴리올레핀은 그래프트 중합체 또는 공중합체의 에멀젼과 혼합된 후 응고된다.
- <114> 또한, 불소화 폴리올레핀은 바람직하게는 스티렌/아크로니트릴을 기재로 하는 그래프트 중합체 (성분 C1) 또는 공중합체 (성분 C2)와의 예비배합물로서 사용할 수 있다. 불소화 폴리올레핀은 분말로서 그래프트 중합체 또는 공중합체의 분말 또는 과립과 블렌딩되고, 일반적으로 200°C 내지 330°C의 온도에서 내부 배합기, 압출기 또는 이축 스크류와 같은 통상적인 장치에서 용융물로 배합된다.

- <116> 또한, 불소화 폴리올레핀은 불소화 폴리올레핀의 수성 분산물의 존재하에 1종 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체의 에멀젼 중합으로 제조된 마스터 배치의 형태로 사용할 수 있다. 바람직한 단량체 성분은 스티렌, 아크릴로니트릴 및 그의 혼합물이다. 중합체는 산성 침전 및 이어지는 건조 후에 자유-유동 분말로서 사용된다.
- <117> 응고물인 예비배합물 또는 마스터 배치는 보통 불소화 폴리올레핀 중의 고체 함량이 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 7 내지 80 중량%이다.
- <118> 불소화 폴리올레핀은 0 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부의 농도로 사용되고, 여기서 모든 성분의 중량부는 100으로 표준화한다. 불소화 폴리올레핀의 인용된 양은 불소화된 폴리올레핀 자체를 언급하는 것이며, 예비배합물로서 또는 마스터배치로서 응고된 혼합물의 형으로 불소화 폴리올레핀을 사용한 경우의 추가 성분의 양을 포함하지는 않는다.
- <119> **성분 E (추가 첨가제)**
- <120> 본 발명에 따른 조성물은 또한 1종 이상의 통상적인 중합체 첨가제, 예를 들어 윤활제 및 주형 이형제, 예를 들어 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 또는 폴리올레핀, 기핵제, 대전방지제, 안정화제, P-부재 FR 첨가제, FR 상승화제, 예를 들어 나노크기 무기 물질, 또는 충전제 및 강화제, 예를 들어 유리 또는 탄소 섬유 또는 광물, 예컨대 활석, 운모, 카올린 또는 규희석 (wollastonite) 및 또한 착색제 및 안료 20 중량부 이하, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부를 함유할 수 있다.
- <121> 본 발명에 따른 조성물은 특정 구성 성분들을 공지된 방법으로 블렌딩하고 내부 배합기, 압출기 및 이축 스크류와 같은 통상적인 장치 중 200°C 내지 300°C의 온도에서 용융 배합 및 용융 압출함으로써 제조한다.
- <122> 개별적인 성분들의 블렌딩은 공지된 방식으로 연속적으로 및 동시적으로, 사실상 약 20°C (실온) 또는 승온에서 수행할 수 있다.
- <123> 본 발명에 따른 조성물은 모든 유형의 성형 용품을 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 열성형하여 성형 용품을 제조하는 것이다.
- <124> 이러한 성형 용품의 예는 필름, 프로파일, 모든 유형의 하우징 부품, 예를 들어 가정용 제품, 예를 들어 주스 압착기, 커피 제조 기계, 혼합기; 사무용 장치, 예를 들어 모니터, 프린터, 복사기; 실내 구조물 및 실외 용도의 건축 분야용 시트, 튜브, 도선 도판기, 프로파일; 전기 및 전자공학용 부품, 예를 들어 스위치, 플러그 및 차량의 내부 및 외부 부품이다.
- <125> 특히 본 발명에 따른 조성물은 예를 들어 다음의 성형 용품을 제조하는데 사용될 수 있다.
- <126> 궤도 차량, 선박, 항공기, 버스 및 차량용 내부 성분, 휠캡, 작은 변압기를 함유하는 전기 기계용 하우징, 정보 분배 및 전달을 위한 장치용 하우징, 의료 목족의 하우징 및 커버, 메세지 장치 및 그를 위한 하우징, 어린이용 장난감 차량, 2-차원 벽 부재, 안전 장치용 하우징, 후방 스포일러, 자동차 차량용 차체 부분, 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 하우징.
- <127> 특히 바람직한 방법에서, 본 조성물을 사용하여 프로파일, 턱트, 튜브 및 시트를 제조하고, 이를 압출 공정에서 열성형에 의해 추가로 가공하여 성형 부품 및 필름을 제공할 수 있다.
- <128> 하기 실시예는 본 발명을 더 상세하게 설명하기 위해 이용된다.

실시예

- <129> 표 1에 인용된 및 하기에서 간단하게 설명된 성분은 ZSK-25로 260 °C에서 용융 배합하였다. 시험 용품을 아르버그 (Arburg) 270 E 유형의 사출 성형 기계를 이용하여 260 °C에서 제조하였다
- <130> **성분**
- <131> **성분 A1**
- <132> 비스페놀 A를 기재로 하며 25°C에서 용매로서 CH_2Cl_2 중에서 0.5 g/100 mL의 농도로 측정한 상대 용액 점도가 $n_{\text{rel}}=1.31$ 이고, 비스페놀 A 및 이사틴비스크레졸의 합에 대해 이사틴비스크레졸 0.3 mol.%를 사용하여 분지시킨

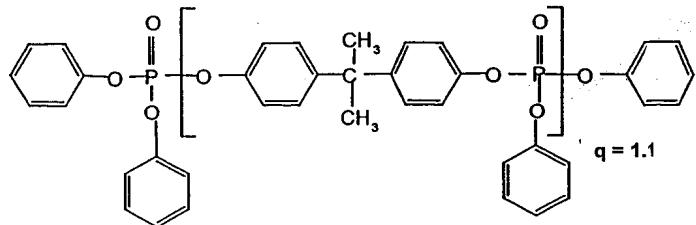
분지형 폴리카르보네이트.

성분 A2

비스페놀 A를 기재로 하며 25°C에서 용매로서 CH₂Cl₂ 중에서 0.5 g/100 mL의 농도로 측정한 상대 용액 점도가 $n_{rel}=1.31$ 인 선형 폴리카르보네이트.

성분 B

비스페놀 A-기재 올리고포스페이트.



<137>

인용된 q의 산술 평균 값의 결정은 먼저 올리고머성 포스페이트 비율의 HPLC 측정으로 결정한다.

<139> 컬럼 유형: 리크로소르프 (LiChrosorp) RP-8

<140> 구배로 용출: 아세토니트릴/물 50:50 내지 100:0

<141> 농도: 5 mg/ml

<142> 그 다음, 수 청량된 q 평균을 공지된 방법을 사용하여 개별적인 성분 (모노 및 올리고포스페이트)의 비율로부터 계산한다.

성분 C

<144> 스티렌 및 아크릴로니트릴의 73:27 비율의 혼합물 40 중량부가 미립자성 가교된 폴리부타디엔 고무 (평균 직경 $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$) 60 중량부에 그래프팅되어 제조된 에멀젼 중합체.

성분 D

<146> 물 중 상기 언급한 성분 C에 따른 그래프트 중합체 에멀젼 및 물 중 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼의 응고된 혼합물로서의 테트라플루오로에틸렌 중합체 (PTFE). D 중 그래프트 중합체 C 대 테트라플루오로에틸렌 중합체의 중량 비율은 90 중량% 대 10 중량%이다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼의 고체 함량은 60 중량%이다. 그래프트 중합체 에멀젼의 고체 함량은 34 중량%이다.

<147> 테트라플루오로에틸렌 중합체 (테플론 (등록상표) 30 N)의 에멀젼을 그래프트 중합체의 에멀젼과 블렌딩하고, 중합체 고체에 대해 1.8 중량%의 폐놀성 항산화제로 안정화시킨다. 혼합물을 85°C 내지 95°C에서 MgSO₄ (엡섬 염)의 수용액 및 아세트산으로 pH 4 내지 5에서 응고시키고, 여과하고 전해질이 사실상 없어질 때까지 세척한 후, 대부분의 물을 원심분리로 제거하고, 최종적으로 100°C에서 건조하여 분말을 형성하였다.

성분 E1

<149> 포스파이트 안정화제.

성분 E2

<151> 이형제 및 윤활제로서 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 (PETS).

성분 E3

<153> 백색 안료로서의 티타늄 이산화물.

<154> 본 발명에 따른 성형 조성물의 시험

<155> 열 치수 안정성은 크기 80 mm x 10 mm x 4 mm의 봉을 사용하여 DIN 53 460 (ISO 306)에 따른 비켓 (Vicat) B에 따라 측정하였다.

<156> ISO 180/1A에 따라 실온에서 노치 충격 강도 a_k 를 측정하였다.

<157> UL 94 V에 따라 1.6 mm 두께의 봉에서 샘플의 발화 거동을 측정하였다.

<158> 응력 균열 거동 (ESC 거동)은 크기 80 mm x 10 mm x 4 mm의 봉에서 시험하였다. 틀루엔 60 부피% 및 이소프로판을 40 부피%의 혼합물을 시험 매질로서 사용하였다. 시험 용품을 아크형의 지그를 사용하여 예비 신장시키고 (퍼센트 단위의 예비-신장률), 실온에서 시험 매질 중에 보관하였다. 시험 매질에서의 응력 균열 거동을 예비-신장률 (ε_x)의 함수로서 균열 또는 파쇄의 형성으로부터 평가하였다.

<159> MVR (용융 부피비)는 ISO 1133에 따라 260 °C에서 플런저 하중 5 kg에서 측정하였다.

<160> 본 발명에 따른 조성물 또는 그로부터 수득된 성형 용품의 특성을 요약하여 표 1에 나타내었다.

표 1

조성물 및 그의 특성

설시예	C1 비교예	C2 비교예	1	2	3	4
성분 [증량부]						
A1	81.48	-	73.33	65.19	57.04	40.74
A2	-	81.48	8.15	16.30	24.44	40.74
B	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70
C 및 D의 에멀젼 중합체	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49
D로부터의 PTFE	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
E1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
E2	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
E3	3.91	3.91	3.91	3.91	3.91	3.91
특성						
a_k (23°C) [kJ/m ²]	44	54	44	45	47	48
비크 B120 [°C]	114	115	115	115	115	114
MVR 260°C/5 kg [ccm/10 분]	12.9	16.7	12.8	13.0	13.6	14.8
UL 94 V 1.6 mm	V0	V0	V0	V0	V0	V0
ESC 거동 ε_x 에서 5분 내 파쇄	1.0 %	1.4 %	1.2 %	1.2 %	1.2 %	1.2 %

<161>

<162> 표 1로부터 동등한 용융 안정성 (MVR)을 가진 본 발명에 따른 조성물이 분지형 폴리카르보네이트만을 가진 비교 예 1보다 우수한 내응력균열성 및 노치 내충격성을 갖는다는 것을 알 수 있다. 또한 표 1로부터 분지형 카르보네이트를 갖는 성형 조성물에 선형 폴리카르보네이트의 제한된 양을 첨가하여도 용융 안정성은 높게 유지 (낮은 MVR 값)됨을 알 수 있다.