

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호	10-2001-7006243	(65) 공개번호	10-2001-0086447
(22) 출원일자	2001년05월17일	(43) 공개일자	2001년09월12일
번역문 제출일자	2001년05월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/008411	(87) 국제공개번호	WO 2000/31173
국제출원일자	1999년11월04일	국제공개일자	2000년06월02일

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

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

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

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

(30) 윤선권주장 19853105.2 1998년11월18일 둑월(Day)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠센

초밸, 미카엘

켈러, 베른트
독일 데-47608 켈 데른 임 빈 켈 34

비트만 디터

독일데-51375레버쿠센에른스트-루드빅-키르히너-스트라쎄41

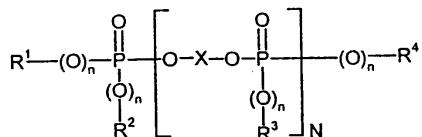
심사관 : 박함용

(54) 내화성 폴리카르보네이트 A B S 성형재

요약

본 발명은 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 기재의 열가소성 성형재에 관한 것이다. 상기 열가소성 재료는 그래프트 중합체 및 화학식 I의 인화합물을 포함한다. 상기 그래프트 중합체 및 인화합물은 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법에 의해 제조된다.

〈화학식 I〉



색인어

열가소성 성형 조성물, 내화성, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르-카르보네이트, 그래프트 중합체, 인화합물.

명세서

본 발명은 인화합물로 내화 처리되고, 우수한 기계적 특성의 프로파일, 특히 매우 향상된 파손시의 신장율, 인장시 뛰어난 탄성을, 및 우수한 가공 특성을 가진 폴리카르보네이트-ABS 성형 조성물에 관한 것이다.

EP-A-0 363 608에는 방향족 폴리카르보네이트, 스티렌-함유 공중합체 또는 그래프트 공중합체, 및 내화 첨가제로서의 올리고머 포스페이트의 중합체 혼합물이 기재되어 있다. 이들 혼합물의 기계적 특성의 프로파일 및 가공 특성은 종종 특정 의도된 목적에 부적절하다.

EP-A-O 704 488에는 방향족 폴리카르보네이트, 스티렌-함유 공중합체 및 특정 그래프트 기재가 특정한 비율의 양으로 존재하는 그래프트 중합체의 성형 조성물이 기재되어 있다. 이들 성형 조성물은 매우 양호한 노치 충격 강도를 갖고, 임의로 인화합물로 내화 처리될 수 있다. 이러한 특성의 프로파일은 탄성의 증가가 필요하고, 원하는 가공 특성의 성형품 제조에는 부적절하다.

US-A 5 061 745에는 방향족 폴리카르보네이트, 그래프트 중합체 및 모노포스페이트의 성형 조성물이 기재되어 있다. 모노포스페이트의 휘발성은 가공 특성의 심각한 손상을 야기시킬 수 있다.

EP-A 755 977에는 방향족 폴리카르보네이트, 고무의 함량이 25% 미만인 ABS 그래프트 중합체, 및 올리고머 포스페이트의 성형 조성물이 기재되어 있다. 양호한 응력 균열 특성을 얻기 위해서는 포스페이트의 함량이 8 중량%를 넘지 않아야 한다. 또한 별크 ABS, 및 고무 함량이 높은 그래프트 중합체와 SAN 수지의 혼합물은 비슷한 기계 및 레올로지 특성을 갖는 것으로 기재되어 있다. 적절한 내화성을 달성하기 위해서, 최대 8 중량%로 사용되는 내화제의 양은 너무 작을 수 있다.

본 발명의 목적은 용접 이음매 강도 및 파손시의 신장율과 같은 우수한 기계적 특성과 함께 우수한 가공 특성(약간의 표면 결함, 유동성, 휘발성 성분의 소량 함유)을 갖는 내화성 폴리카르보네이트 ABS 성형 조성물을 제공하는 것이다. 이러한 특성의 프로파일은 보다 얇고, 따라서 보다 경량의 하우징 부품을 추구하는 경향에 부응하는 것이다.

성분 D(하기 참조)의 인화합물 및 벌크 중합에 의해 얻을 수 있는 그래프트 중합체를 포함하는 PC/ABS 성형 조성물을 가공하여 매우 양호한 기계적 특성의 프로파일을 갖는 성형품을 제조할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

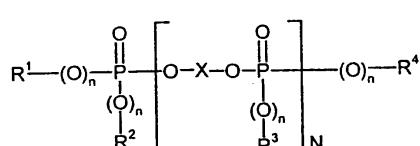
따라서 본 발명은 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법에 의해 제조되는 그래프트 중합체 및 내화제로서 인-함유 화합물을 포함하는 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르-카르보네이트를 기재로 하는 내화성 열가소성 성형 조성물을 제공하는 것이다. 하기에서 성분 D로 칭하는 화학식 I의 인화합물을 인-함유 성분으로 사용한다.

본 발명은 바람직하게는

- A. 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르-카르보네이트 40 내지 99, 바람직하게는 60 내지 98.5 중량부,
 - B. B.2 50 내지 1, 바람직하게는 35 내지 2 중량%의 유리 전이 온도 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -10°C 미만의 1 종 이상의 그래프트 기재 상의
 - B.1 50 내지 99, 바람직하게는 65 내지 98 중량%의 1 종 이상의 비닐 단량체
- 로 된, 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법으로 제조한 그래프트 중합체 0.5 내지 60, 바람직하게는 1 내지 40, 특히 2 내지 25 중량부,
- C. 열가소성 비닐(공)중합체 및(또는) 폴리알킬렌 테레프탈레이트 0 내지 45, 바람직하게는 0 내지 30, 특히 바람직하게는 2 내지 25 중량부,
 - D. 하기 화학식 I의 인화합물 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 18 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 17 중량부,
 - E. 불소화된 폴리올레핀 0.05 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부

를 포함하는 내화성 열가소성 성형 조성물을 제공한다.

화학식 I



식 중에서,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로, 임의로 할로겐화된 C_1-C_8 -알킬, 또는 C_5-C_6 -시클로알킬, 각각의 경우 임의로 알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 -알킬, 및(또는) 할로겐, 바람직하게는 염소 또는 브롬으로 치환될 수 있는, C_6-C_{20} -아릴 또는 C_7-C_{12} -아랄킬을 나타내며,

n 은 서로 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

N 은 0 내지 30이고,

X 는 탄소 원자수 6 내지 30의 일- 또는 다핵 방향족기를 나타낸다.

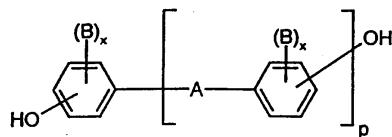
성분 A

본 발명에 적절한 성분 A의 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르-카르보네이트는 문헌에 공지되어 있거나, 문헌에 공지된 방법 (예를 들면, 방향족 폴리카르보네이트의 제조는 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 및 DE-OS 3 832 396] 참조, 방향족 폴리에스테르-카르보네이트의 제조는 DE-OS 3 077 934 등 참조)으로 제조할 수 있다.

방향족 폴리카르보네이트는 예를 들면, 상 경계(phase boundary) 방법으로, 임의로는 사슬 정지제, 예를 들어 모노페놀을 사용하고, 임의로 삼관능 또는 삼관능 이상인 분지제(branching agent), 예컨대 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용하여, 디페놀을 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠과 반응시키고(거나) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드와 반응시켜 제조한다.

방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르-카르보네이트를 제조하기 위한 디페놀은 하기 화학식 II의 화합물이 바람직하다.

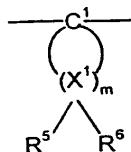
화학식 II



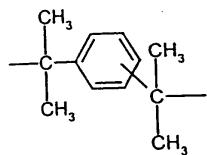
식 중에서,

A는 단결합, C_1-C_5 -알킬렌, C_2-C_5 -알킬리텐, C_5-C_6 -시클로알킬리텐, $-O-$, $-SO-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$, 임의로 해태로 원자를 함유 할 수 있는 추가의 방향족 고리와 융합될 수 있는 C_6-C_{12} -아릴렌, 또는 하기 화학식 III 또는 IV의 기이고,

화학식 III



화학식 IV



B는 각각의 경우 수소, C_1-C_{12} -알킬, 바람직하게는 메틸, 또는 할로겐, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬이고,

x는 각각의 경우 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p는 1 또는 0이고,

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

X^1 은 탄소를 나타내고,

m 은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5를 나타내되,

하나 이상의 X^1 원자 상의 R^5 및 R^6 은 동시에 알킬이다.

바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레소르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)- C_1-C_5 -알칸, 비스-(히드록시페닐)- C_5-C_6 -시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 술폴시드, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술폰 및 α,α -비스-(히드록시페닐)-디이소프로필-벤젠, 및 이들의 핵 상에 브롬화되고(거나) 핵 상에 염소화된 유도체이다.

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'-디히드록시디페닐 술파이드, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰, 및 이들의 이- 및 사브롬화 또는 -염소화된 유도체, 예컨대 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 단독으로 또는 임의의 원하는 혼합물로 사용할 수 있다.

디페놀은 문헌에 공지되어 있거나, 문헌에 공지된 방법에 따라 얻을 수 있다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 적절한 사슬 정지제의 예로는 폐놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀, 및 장쇄 알킬페놀, 예컨대 DE-OS 2 842 005에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀, 또는 알킬 치환기 중의 총 탄소 원자수가 8 내지 20인 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예컨대 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소-옥틸 폐놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀이다. 사용하는 사슬 정지제의 양은 일반적으로 사용하는 특정 디페놀의 몰 합량을 기준으로 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 평균 중량-평균 분자량(M_w , 예컨대 초원심 분리 측정, 또는 산란광 측정에 의해 측정함)이 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 20,000 내지 80,000이다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 특히 바람직하게는 사용하는 디페놀의 합을 기준으로 삼관능 이상인 화합물, 예를 들어 3 개 이상의 폐놀기를 가진 화합물 0.05 내지 2.0 몰%를 혼입하여 분지시킬 수 있다.

호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트가 적절하다. 성분 A로서 본 발명에 따른 코폴리카르보네이트를 제조하기 위해서, 히드록시-아릴옥시 말단기가 있는 폴리디오르가노실록산 (사용하는 디페놀의 총량을 기준으로) 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%를 사용할 수도 있다. 이것들은 공지되어 있거나 (예, US 3 419 634 참조), 문헌에 공지되어 있는 방법으로 제조할 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 함유하는 코폴리카르보네이트의 제조 방법은 예를 들어 DE-OS 3 334 782에 기재되어 있다.

바람직한 폴리카르보네이트는 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외에, 디페놀의 몰 합량을 기준으로 15 몰% 이하의, 바람직한 것 또는 특히 바람직한 것으로 언급된 다른 디페놀, 특히 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판과 함께 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트이다.

방향족 폴리에스테르-카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 디할라이드로는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 이산 디클로라이드가 바람직하다.

비율이 1:20 내지 20:1인 이소프탈산 및 테레프탈산의 이산 디클로라이드의 혼합물이 특히 바람직하다.

탄산 할라이드, 바람직하게는 포스겐을 부가적으로 이관능 산 유도체로서 폴리에스테르-카르보네이트의 제조시 함께 사용한다.

방향족 폴리에스테르-카르보네이트의 제조를 위한 가능한 사슬 정지제는 상기에 언급한 모노페놀 이외에, 그의 염화탄산 에스테르 및 임의로 C_1-C_{22} -알킬기 또는 할로겐 원자로 치환될 수 있는 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드뿐 아니라 지방족 C_2-C_{22} -모노카르복실산 클로라이드가 있다.

사슬 정지제의 양은 폐놀계 사슬 정지제의 경우에는 디페놀의 몰을 기준으로 하고 모노카르복실산 클로라이드 사슬 정지제의 경우에는 디카르복실산 디클로라이드의 몰을 기준으로 하여 각각의 경우 0.1 내지 10 몰%이다.

방향족 폴리에스테르-카르보네이트는 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수도 있다.

방향족 폴리에스테르-카르보네이트는 공지된 방식 (예를 들어, DE-OS 2 940 024 및 DE-OS 3 007 934 참조)으로 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.

분지제는 3-관능 또는 3-관능 이상인 카르복실산 클로라이드, 예를 들어 트리메스산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 테트라클로라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 테트라클로라이드 또는 피로멜리트산 테트라클로라이드를 0.01 내지 1.0 몰%의 양으로 (사용되는 디카르복실산 디클로라이드 기준), 또는 3-관능 또는 3-관능 이상의 폐놀, 예컨대 폴로로글루시놀, 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-메틸-벤질)-4-메틸-페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-히드록시페닐)-프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐-이소프로필]-페녹시)-메탄 및 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리페닐]-메틸]-벤젠을 사용되는 디페놀을 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 양으로 사용할 수 있다. 폐놀계 분지제를 먼저 디페놀과 함께 반응 용기에 도입하고, 산 클로라이드 분지제를 산 디클로라이드와 함께 도입할 수 있다.

열가소성 방향족 폴리에스테르-카르보네이트 중의 카르보네이트 구조 단위의 함량은 원하는 바에 따라 달라질 수 있다. 카르보네이트기의 함량은 에스테르기와 카르보네이트기의 함량을 기준으로 바람직하게는 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르-카르보네이트 중의 에스테르 및 카르보네이트는 블록 형태이거나 다중축합물로 무작위로 분산되어 포함될 수 있다.

방향족 폴리카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르-카르보네이트의 상대 용액 점도 (n_{ref})는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.22 내지 1.3 (25°C에서 100 ml 메틸렌 클로라이드 용매 중 0.5 g의 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르-카르보네이트의 용액으로 측정함)이다.

열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르-카르보네이트는 단독으로 또는 원하는 바에 따라 혼합물로 사용할 수 있다.

성분 B

고무-개질된 그래프트 중합체 B는 B.1.1 및(또는) B.1.2에 따른 단량체의 랜덤 (공)중합체와 B.1.1 및(또는) B.1.2에 따른 랜덤 (공)중합체로 그래프트된 고무 B.2를 포함하고, B의 제조는 US-3 243 481, US-3 509 237, US-3 660 535, US-4 221 833 및 US-4 239 863에 기재된 바와 같이 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법에 의해 공지된 방법으로 행한다.

단량체 B.1.1의 예로는 스티렌, α -메틸스티렌, 핵 상에 할로겐 또는 알킬로 치환된 스티렌, 예컨대 p-메틸스티렌 및 p-클로로스티렌, 및 (메트)아크릴산 C_1-C_8 -알킬 에스테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 아크릴레이트가 있다. 단량체 B.1.2의 예로는 불포화 니트릴, 예를 들어 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴, (메트)아크릴산 C_1-C_8 -알킬 에스테르, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 아크릴레이트, 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예, 무수물 및 이미드), 예를 들어 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이미드, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

바람직한 단량체 B.1.1은 스티렌, α -메틸스티렌 및(또는) 메틸 메타크릴레이트이고, 바람직한 단량체 B.1.2는 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및(또는) 메틸 메타크릴레이트이다.

특히 바람직한 단량체는 B.1.1 스티렌 및 B.1.2 아크릴로니트릴이다.

고무-개질된 그래프트 중합체 B에 적절한 고무 B.2는 예를 들면 디엔 고무, EP(D)M 고무, 즉 에틸렌/프로필렌 및 임의로 디엔을 기재로 하는 것, 및 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무이다.

바람직한 고무 B.2는 디엔 고무 (예, 부타디엔 기재, 이소프렌 기재 등) 또는 디엔 고무의 혼합물 또는 디엔 고무의 공중합체, 또는 추가의 공중합성 단량체 (예, B.1.1 및 B.1.2)와 이들의 혼합물이 되, 단 성분 B.2의 유리 전이 온도는 10°C 미만, 바람직하게는 -10°C 미만이다. 순수 폴리부타디엔 고무가 특히 바람직하다.

필요할 경우, 그리고 성분 B.2의 고무 특성이 손상되지 않을 경우, 성분 B는 B.2를 기준으로 소량, 일반적으로 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만의 가교 효과를 갖는 에틸렌 불포화 단량체를 추가로 포함할 수도 있다. 가교 효과를 갖는 이러한 단량체의 예로는 알킬렌 디올 디-(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 디-(메트)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠, 트리알릴 시아누레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 디알릴 말레이트 및 디알릴 푸마레이트가 있다.

고무-개질된 그래프트 중합체 B는 1 내지 50, 바람직하게는 2 내지 35, 특히 바람직하게는 5 내지 25 중량부의 고무 성분 B.2 존재하에 B.1.1의 단량체 50 내지 99, 바람직하게는 60 내지 95 중량부와 B.1.2의 단량체 1 내지 50, 바람직하게는 5 내지 40 중량부의 혼합물 50 내지 99, 바람직하게는 65 내지 98, 특히 바람직하게는 75 내지 95 중량부를 그래프트 중합시킴으로써 얻는데, 그래프트 중합은 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법으로 행한다.

고무-개질된 그래프트 중합체 B의 제조에서, 고무 성분 B.2는 용해시킨 형태로 단량체 B.1.1 및(또는) B.1.2의 혼합물 중에서 그래프트 중합시키는 것이 필수적이다. 따라서, 고무 성분 B.2는 B.1.1 및(또는) B.1.2 중에서 용액이 되기 불가능할 정도로 극도로 가교되면 안되고, B.2가 그래프트 중합 개시시에 이미 분리된 입자 형태로 존재하면 안된다. B의 생성물 특성에 중요한 B.2의 입자 형태 및 가교의 증가는 그래프트 중합을 통해서만 진행된다 (이런 맥락에서 문헌 [Ullmann, Encyclopaedia der technischen Chemie, volume 19, p. 284 이하, 4th edition 1980] 참조).

B.1.1 및 B.1.2의 랜덤 공중합체의 일부는 일반적으로 고무 B.2 상에 또는 그 안에 그래프트된 중합체 B 중에 존재하고, 이러한 그래프팅 공중합체는 중합체 B 중에 분리된 입자를 형성한다. 전체 B.1.1 및 B.1.2의 공중합체 중에 중합체 상에 또는 그 안에 그래프트된 B.1.1 및 B.1.2의 공중합체의 함량, 즉 그래프트 수율 (=실제 그래프트된 그래프팅 단량체와 사용된 총 그래프트 단량체 사이의 중량비 $\times 100$, %로 나타냄)은 2 내지 40%, 바람직하게는 3 내지 30%, 특히 바람직하게는 4 내지 20%이어야 한다.

얻어진 그래프트된 고무 입자의 평균 입자 직경 (전자 현미경 사진으로 측정)은 0.5 내지 5 μm , 바람직하게는 0.8 내지 2.5 μm 이다.

벌크 중합에 의해 제조된 그래프트 중합체 이외에, 본 발명에 따른 성형 조성물은 유화 중합에 의해 제조된 그래프트 중합체도 포함할 수 있다. 바람직한 그래프트 중합체에 대한 설명은 벌크 중합에 의해 제조된 것의 설명에 상응하지만, 이들은 유화 중합에 의해 제조된다.

에멀젼 그래프트 중합체 중의 그래프트 기재의 평균 입자 직경 (d_{50} 값)은 일반적으로 0.05 내지 5 μm , 바람직하게는 0.10 내지 0.5 μm , 특히 바람직하게는 0.20 내지 0.40 μm 이다. 그래프트 기재의 젤 함량은 30 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상이다.

ABS 그래프트 중합체가 특히 바람직한 "에멀젼 그래프트 중합체"이다.

벌크 중합에 의해 제조된 본 발명의 성분 B의 그래프트 중합체 대 유화 중합에 의해 제조된 그래프트 중합체의 중량비는 100:0 내지 50:50, 바람직하게는 80:20 내지 60:40이다.

성분 C

성분 C는 1 종 이상의 열가소성 비닐 (공)중합체 C.1 및(또는) 폴리알킬렌 테레프탈레이트 C.2를 포함한다.

적절한 비닐 (공)중합체 C.1은 비닐방향족, 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴), (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르, 불포화카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예, 무수물 및 이미드)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 단량체의 중합체이다. 특히 적절한 (공)중합체는

C.1.1 비닐방향족 및(또는) 핵 상에 치환된 비닐방향족 (예, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌 및 p-클로로스티렌) 및 (또는) 메타크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 (예, 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99, 바람직하게는 60 내지 80 중량부, 및

C.1.2 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴), 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 및(또는) (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 (예, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산 (예, 말레산) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 (예, 무수물 및 이미드) (예를 들면, 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이미드) 1 내지 50, 바람직하게는 20 내지 40 중량부의 중합체이다.

(공)중합체 C.1은 수지성, 열가소성이고 비-고무질이다.

C.1.1 스티렌과 C.1.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 바람직하다.

C.1의 (공)중합체는 공지되어 있으며, 자유-라디칼 중합, 특히 유화, 혼탁, 용액 또는 별크 중합으로 제조할 수 있다. 바람직하게는 (공)중합체의 분자량 M_w (중량-평균, 광산란 또는 침강에 의해 측정)가 15,000 내지 200,000이다.

성분 C.2의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 방향족 디카르복실산 또는 그의 반응성 유도체, 예컨대 디메틸 에스테르 또는 무수물과, 지방족, 지환족 또는 아르알리파틱 디올의 반응 생성물, 및 이들 반응 생성물의 혼합물이다.

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 테레프탈산기 및 디올 성분을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 에틸렌 글리콜기 및(또는) 부탄-1,4-디올기를 함유한다.

바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 테레프탈산기 이외에, 탄소 원자수 8 내지 14의 다른 방향족 또는 지환족 디카르복실산기 또는 탄소 원자수 4 내지 12의 지방족 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산 및 시클로헥산-디아세트산의 기를 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하로 함유할 수 있다.

에틸렌 글리콜기 또는 부탄-1,4-디올기 이외에, 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 탄소 원자수 3 내지 12의 다른 지방족 디올 또는 탄소 원자수 6 내지 21의 지환족 디올, 예컨대, 프로판-1,3-디올, 2-에틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸글리콜, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 시클로헥산-1,4-디메탄올, 3-에틸펜탄-2,4-디올, 2-메틸펜탄-2,4-디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 2-에틸헥산-1,3-디올, 2,2-디에틸프로판-1,3-디올, 헥산-2,5-디올, 1,4-디-(β -히드록시에톡시)-벤젠, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)-프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸-시클로부탄, 2,2-비스-(4- β -히드록시에톡시-페닐)-프로판 및 2,2-비스-(4-히드록시프로포시페닐)-프로판 (DE-OS 2 407 674, 2 407 776 및 2 715 932)을 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하로 함유할 수 있다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트는 DE-OS 1 900 270 및 US-A 3 692 744에 따라, 비교적 소량의 3 또는 4가 알코올 또는 3 또는 4가 카르복실산을 혼입함으로써 분지시킬 수 있다. 바람직한 분지제는 트리메스산, 트리멜리트산, 트리메틸올에탄 및 -프로판 및 웬타에리트리톨이다.

특히 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 단지 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체 (예, 그의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및(또는) 부탄-1,4-디올로부터 제조된 것, 및 이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물은 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 내지 99 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 포함한다.

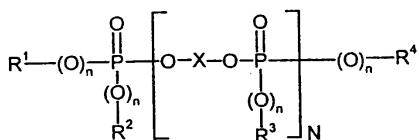
바람직하게 사용되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 일반적으로 우벨로데(Ubbelohde) 점도계에서 폐놀/o-디클로로벤젠(1:1 중량부) 중 25°C에서 측정한 고유 점도가 0.4 내지 1.5 dl/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dl/g이다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지된 방법으로 제조될 수 있다 (문현 [Kunststoff-Handbuch, volume VIII, p. 695 이하, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973] 참조).

성분 D

성분 D은 화학식 I의 인화합물이다.

〈화학식 I〉



식 중에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 상기에서 언급한 정의와 같다. 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로, C_1-C_4 -알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐- C_1-C_4 -알킬을 나타낸다. 방향족기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 할로겐 및(또는) 알킬기, 바람직하게는 염소, 브롬 및(또는) C_1-C_4 -알킬로 다시 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴기는 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐, 및 그의 상응하는 브롬화된 유도체 및 염소화된 유도체이다.

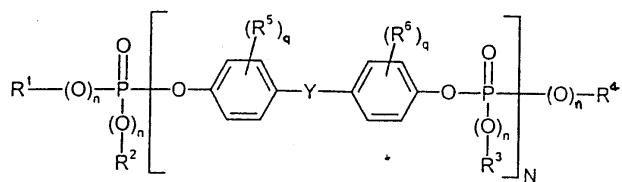
화학식 I에서 X는 탄소 원자수 6 내지 30의 일- 또는 다핵 방향족기를 나타낸다. 이 기는 화학식 II의 디페놀로부터 유도된다. 바람직한 디페놀은 예를 들어 디페닐페놀, 비스페놀 A, 레소르시놀 또는 히드로퀴논, 또는 그의 염소화되거나 브롬화된 유도체이다.

화학식 I에서 n 은 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, n 은 바람직하게는 1이다.

N은 0 내지 30의 痘, 바람직하게는 0.3 내지 20의 평균 痘, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 6을 나타낸다.

하기 화학식 Ia의 화합물도 또한 바람직한 이 화합물이다.

화학식 Ia



식 중에서,

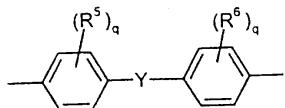
R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 , n 및 N 은 상기 화학식 I에서의 정의와 같고,

R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 C_1-C_4 -알킬, 바람직하게는 메틸, 또는 할로겐, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬이고,

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

q 는 0 또는 1 또는 2를 나타내고,

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



화학식 Ia에서,

기는 화학식 I의 X기에 해당한다.

모노포스페이트 ($N=O$), 올리고포스페이트 ($N=1$ 내지 30) 또는 모노- 및 올리고포스페이트의 혼합물을 본 발명에 따른 성분 D로 사용할 수 있다.

성분 D는 바람직하게는 본 발명에 따른 성형 조성물 중에 인 화합물 총량을 기준으로 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 12 내지 40 중량%의 1 종 이상의 화학식 I의 모노-인 화합물과 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 내지 88 중량%의 1 종 이상의 화학식 I의 올리고-인 화합물의 혼합물로 존재하며, 이 혼합물은 평균 N이 0.3 내지 20, 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 바람직하게는 0.5 내지 6이다.

화학식 I의 모노-인 화합물은 특히 트리부틸 포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐 크레실 포스페이트, 디페닐 옥틸 포스페이트, 디페닐 2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필) 포스페이트, 할로겐 치환된 아릴 포스페이트, 메틸포스폰산 디메틸 에스테르, 메틸포스폰산 디페닐 에스테르, 페닐포스폰산 디에틸 에스테르, 트리페닐포스핀 옥시드 또는 트리크레실포스핀 옥시드이다.

특정 용도를 위해서, 특히 내화성의 증가가 요구되는 경우, 인 화합물 D의 함량은 8 중량% 초과, 바람직하게는 8.5 내지 17 중량%가 필요하다.

성분 D의 인 화합물은 공지되어 있거나 (예, EP-A 363 608 및 EP-A 640 655), 공지된 방법과 유사한 방식으로 제조할 수 있다 (예, 문헌 [Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, vol. 18, p. 301 이하, 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, p. 43; Beilstein vol. 6, p. 177]).

성분 E

불소화된 폴리올레핀 E는 고분자량이고, 유리 전이 온도가 -30°C 이상, 일반적으로 100°C 이상이며, 불소 함량은 바람직하게는 65 내지 76 중량%, 특히 70 내지 76 중량%이고, 평균 입자 직경 d_{50} 은 0.05 내지 1,000 μm , 바람직하게는 0.08 내지 20 μm 이다. 일반적으로, 불소화된 폴리올레핀 E는 밀도가 1.2 내지 2.3 g/cm^3 이다. 바람직한 불소화 올레핀 E는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 및 테트라플루오로에틸렌/헥사-플루오로프로필렌 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체이다. 불소화된 폴리올레핀은 공지되어 있다 (문헌 [Schildknecht, "Vinyl and Related Polymers", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pp. 484-494; Wall, "Fluoropolymers", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, volume 13, 1970, pp. 623-654; "Modern Plastics Encyclopaedia", 1970-1971, volume 47, no. 10 A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 134 및 774; "Modern Plastics Encyclopaedia", 1975-1976, October 1975, volume 52, no. 10 A, McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 27, 28 및 472, 및 US-A 3 671 487, 3 723 373 및 3 838 092] 참조).

따라서, 이들은 공지된 방법, 7 내지 71 kg/cm^2 의 압력하에, 0 내지 200°C , 바람직하게는 20 내지 100°C 의 온도에서, 예를 들어 자유 라디칼을 형성하는 촉매, 예컨대 소듐 퍼옥시디술페이트, 포타슘 퍼옥시디술페이트 또는 암모늄 퍼옥시디술페이트와 함께 수성 용매 중에서 테트라플루오로에틸렌을 중합하여 제조할 수 있다 (자세한 사항은 US 2 393 967 참조). 사용하는 형태에 따라, 이들 물질의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm^3 일 수 있고, 평균 입도는 0.5 내지 1,000 μm 일 수 있다.

본 발명에 따라 바람직한 불소화된 폴리올레핀 E는 평균 입자 직경이 0.05 내지 20 μm , 바람직하게는 0.08 내지 10 μm 이고, 밀도가 1.2 내지 1.9 g/cm³인 테트라플루오로에틸렌 중합체이고, 바람직하게는 그래프트 중합체 B의 에멀젼과 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 에멀젼을 응고시킨 혼합물의 형태로 사용한다.

분말 형태로 사용할 수 있는 적절한 불소화된 폴리올레핀 E는 평균 입자 직경이 100 내지 1,000 μm 이고 밀도가 2.0 g/cm³ 내지 2.3 g/cm³인 테트라플루오로에틸렌 중합체이다.

B와 E의 응고된 혼합물을 제조하기 위하여, 그래프트 중합체 B의 수성 에멀젼 (라텍스)을 먼저 테트라에틸렌 중합체 E의 미분된 에멀젼과 혼합하는데, 적절한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼은 일반적으로 고형 함량이 30 내지 70 중량%, 특히 50 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 35 중량%이다.

성분 B의 기재 부분에 언급된 양은 그래프트 중합체와 불소화된 폴리올레핀의 응고된 혼합물의 경우 그래프트 중합체의 함량을 포함할 수 있다.

에멀젼 혼합물 중에서 그래프트 중합체 B 대 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 평형비는 95:5 내지 60:40이다. 에멀젼 혼합물은 공지된 방식, 예컨대, 스프레이 건조, 동결 건조, 또는 무기 또는 유기 염, 산 또는 염기의 첨가, 또는 알코올 또는 케톤과 같은 수-흔화성 유기 용매의 첨가에 의한 응고에 의해 바람직하게는 20 내지 150°C, 특히 50 내지 100°C의 온도에서 응고시킨다. 필요할 경우, 생성물을 50 내지 200°C, 바람직하게는 70 내지 100°C에서 건조시킬 수 있다.

적절한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼은 상업적으로 입수 가능한 생성물이며, 예를 들어 듀폰(DuPont)사로부터 텐플론(Teflon; 등록 상표) 30 N으로 입수 가능하다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 1 종 이상의 통상적인 첨가제, 예를 들어 윤활제 및 이형제, 핵화제, 정전 방지제, 안정화제 및 염료, 및 안료를 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 또한 극도로 미분된 무기 분말을 50 중량부 이하, 바람직하게는 20 이하, 특히 0.5 내지 10 중량부로 포함할 수 있다.

극도로 미분된 무기 화합물은 주기율표 상에서 1 내지 5 주족 또는 1 내지 8 아족, 바람직하게는 2 내지 5 주족 또는 4 내지 8 아족, 특히 바람직하게는 3 내지 5 주족 또는 4 내지 8 아족의 1 종 이상의 금속과 산소, 황, 봉소, 탄소, 인, 질소, 수소 및 규소로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 원소로 된 화합물이다.

바람직한 화합물은 예를 들어, 산화물, 수산화물, 수-함유 산화물, 황산염, 아황산염, 황화물, 탄산염, 카르바이드, 질산염, 아질산염, 질화물, 봉산염, 규산염, 인산염, 수소화물, 아인산염 또는 포스포네이트이다.

바람직한 극도로 미분된 무기 화합물은 예를 들어, TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, Al(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, 산화철, Na₂SO₄, BaSO₄, 산화바나듐, 봉산아연 및 규산아연, 예를 들어 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 1-, 2- 및 3-차 규산염이다. 혼합물 및 도핑된 화합물도 사용할 수 있다. 중합체와의 상용성을 향상시키기 위하여, 이러한 나노크기의 입자는 유기 분자로 표면 상에 개질될 수 있다. 소수성 또는 친수성 표면을 이런 방식으로 제조할 수 있다.

평균 입자 직경은 200 nm 미만, 바람직하게는 150 nm 미만, 특히 1 내지 100 nm이다.

입도 및 입자 직경은 항상 평균 입자 직경 d₅₀을 의미하며, 문헌 [W. Scholtan 등, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), p. 782-796]의 방법에 의해 초원심 분리 측정으로 측정된다.

무기 화합물은 분말, 페이스트, 콜, 분산액 또는 혼탁액 형태일 수 있다. 분말은 분산액, 콜 또는 혼탁액으로부터 침전을 통해 얻을 수 있다.

분말은 통상적인 방법, 예를 들어 성형 조성물의 성분 및 극도로 미분된 무기 분말의 직접적인 혼련 또는 압출을 통해 열가소성 플라스틱에 혼입될 수 있다. 바람직한 방법은, 예를 들어 내화성 첨가제, 기타 첨가제, 단량체, 용매, 성분 A 중의 마스터배치(masterbatch) 제조, 또는 극도로 미분된 무기 재료의 분산액, 혼탁액, 페이스트 또는 콜과 함께 그래프트 고무의 분산액의 공-침전이다.

본 발명의 성형 조성물은 성형 조성물 총량을 기준으로 35 중량% 이하의 임의로 상승 작용을 갖는 추가의 내화제를 포함할 수 있다. 일례로 언급하는 추가의 내화제는 유기 할로겐 화합물, 예를 들면 데카브로모비스페닐 에테르 및 테트라브로모비스페놀, 무기 할로겐 화합물, 예컨대 브롬화암모늄, 질소 화합물, 예컨대 멜라민 및 멜라민-포름알데히드 수지, 무기 수산화 화합물, 예컨대 수산화마그네슘 및 수산화알루미늄, 및 무기 화합물, 예컨대 산화안티몬, 메타붕산바륨, 히드록소안티모네이트, 산화지르코늄, 수산화지르코늄, 산화몰리브데늄, 암모늄 몰리브데이트, 붕산아연, 붕산암모늄 및 산화주석뿐만 아니라 실록산 화합물이다.

성분 A 내지 E, 및 임의로 추가의 공지된 첨가물, 예컨대 안정화제, 염료, 안료, 윤활제 및 이형제, 핵화제 및 정전 방지제를 포함하는 본 발명의 성형 조성물은 특정 성분을 공지된 방식으로 혼합하고, 혼합물을 용융시키고, 200 내지 300°C의 온도에서 내부 혼련기, 압출기 및 이축 압출기와 같은 통상적인 장치로 용융 압출시켜 제조하는데, 성분 E는 상기에 언급한 바와 같이 응고시킨 혼합물의 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

각 성분의 혼합은 특히 약 20°C (실온) 또는 그보다 높은 온도에서 순차적으로 또는 동시에 공지된 방식으로 행할 수 있다.

이들의 우수한 내화성, 양호한 가공 특성 및 매우 양호한 기계적 특성, 특히 뛰어난 강성으로 인해, 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 모든 유형의 성형품의 제조, 특히 큰 파손 저항이 요구되는 제품의 제조에 적절하다.

본 발명의 성형 조성물은 모든 유형의 성형품의 제조에 사용할 수 있다. 특히, 성형품은 사출 성형으로 제조될 수 있다. 제조할 수 있는 성형품의 예로는 모든 유형의 하우징 부품, 예컨대 쥬스 프레스, 커피 기계 및 믹서 등의 가정용품, 모니터, 프린터 또는 복사기와 같은 사무용 기계, 또는 건물의 커버 시트 및 자동차의 부품이 있다. 또한 이들은 전기적 특성이 매우 양호하기 때문에, 전기 공학 분야에도 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 또한 예를 들어 하기의 성형품 또는 몰딩의 제조에 사용할 수도 있다:

1. 철로 수송기의 인테리어 비품
2. 훨캡
3. 소형 변압기를 포함하는 전기 기기용 하우징
4. 데이터 전송 및 이동 기기용 하우징
5. 의학적 용도의 하우징 및 라이닝
6. 마사지 기기 및 그 용도의 하우징
7. 어린이용 장난감 차량
8. 플랫 벽 부품
9. 안전 장치용 하우징
10. 후방 스포일러
11. 단열 운송 콘테이너
12. 작은 동물의 거주 및 보호용 장치

13. 위생 및 욕실 비품용 몰딩

14. 환기 설비의 개구부용 커버 창살

15. 정원 및 기기 창고용 몰딩

16. 정원 기기용 하우징.

가공의 또 다른 형태는 미리 제조한 시트 또는 필름으로부터 열형성시켜 성형품을 제조하는 것이다.

따라서 본 발명은 모든 유형의 성형품, 특히 상기에 언급한 것의 제조를 위한 본 발명에 따른 성형 조성물의 용도, 및 본 발명에 따른 성형 조성물로 제조된 성형품을 제공한다.

실시예

성분 A

A.1 25°C에서, CH₂Cl₂ 용매 중 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정한 상대 용액 점도가 1.272인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리카르보네이트.

A.2 25°C에서, CH₂Cl₂ 용매 중 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정한 상대 용액 점도가 1.202인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리카르보네이트.

성분 B

B.1 가교된 폴리부타디엔 고무 16 중량부 상의 중량비가 73:27인 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합체 84 중량부로 된, 벌크 중합으로 제조한 그래프트 중합체.

B.2 (비교)

입상의 가교된 폴리부타디엔 고무 (평균 입자 직경 d₅₀=0.28 μm) 60 중량부 상의 중량비가 73:27인 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합체 40 중량부로 된, 유화 중합으로 제조한 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

D.1 비교로서 트리페닐포스페이트 (TPP)

D.2 m-페닐렌-비스(디-페닐 포스페이트) (아크조(Akzo)사의 피롤플렉스 (등록상표 Fyrolflex) RDP)와 트리페닐 포스페이트 (TPP)의 혼합물 (중량비 3:1)

D.3 m-페닐렌-비스(디-페닐 포스페이트), 아크조(Akzo)사의 피롤플렉스 (등록상표 Fyrolflex) RDP

성분 E

물 중의 상기 성분 B의 SAN 그래프트 중합체 에멀젼과 물 중의 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼의 응고된 혼합물로서 테트라플루오로에틸렌 중합체. 혼합물 중의 테트라플루오로에틸렌 중합체 E에 대한 그래프트 중합체 B의 중량비는 90 중량% 내지 10 중량%이다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼의 고형분은 60 중량%이고, 평균 입자 직경은 0.05 내지 0.5 μm 이다. SAN 그래프트 중합체 에멀젼의 고형분은 34 중량%이고, 평균 라텍스 입자 직경은 0.28 μm 이다.

E의 제조

테트라플루오로에틸렌 중합체 (듀폰사의 텤플론 30 N)의 에멀젼을 SAN 그래프트 중합체 B의 에멀젼과 혼합하고, 이 혼합물을 중합체 고형분을 기준으로 1.8 중량%의 폐놀성 항산화제로 안정화시킨다. 혼합물을 85 내지 95°C에서 pH 4 내지 5의 MgSO_4 (엡솜(Epsom) 염) 및 아세트산의 수용액으로 응고시키고, 여과한 후, 잔류물을 세척하여 사실상 전해질이 없게 하고, 이어서 원심 분리하여 대부분의 물을 제거한 후, 100°C에서 건조시켜 분말을 얻었다. 이어서 이 분말을 상기 기재된 장치로 추가 성분과 함께 혼합할 수 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험

성분 A 내지 E를 3 L 내부 혼련기 상에서 혼합하였다. 260°C에서 사출 성형 기계, 타입 Arburg 270 E로 성형품을 제조하였다.

비캣(Vicat) B 열변형 점을 $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ 치수의 막대에 대해 DIN 53 460 (ISO 306)에 따라 측정하였다.

인장시 탄성율을 DIN 53 457/ISO 527에 따라 측정하였다.

파손시의 신장율을 ISO 527에 따라 측정하였다.

용접 이음매 강도를 측정하기 위하여, 양면 상에 사출 성형(가공 온도 260°C)된 $170 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ 치수의 시험 표본의 용접선 상에서 DIN 53 453에 따라 충격 강도를 측정하였다.

중량 손실을 과립에 대해 열중량 분석 (TGA)으로 측정하였다.

측정 조건 : 동적(dynamic), 가열 속도 10 K/분. 불활성 가스로서 N_2 . 280°C에서의 값을 휘발성 성분의 함량 및 가공 동안의 안정성의 척도로 이용하였다.

가공 동안의 안정성을 측정하기 위하여, $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ 치수의 시험 표본을 추가로 260°C, 280°C 및 300°C에서 제조하였다. 가공 동안의 안정성은 표면의 품질로부터 평가하였다.

[표 1]
폴리카르보네이트-ABS 성형 조성물의 조성 및 특성

실시예	1	2 (비교)	3	4 (비교)	5
성분 (중량부)					
A.1	69.7	69.7	48.7	48.7	42.2
A.2	-	-	29.8	29.8	26.2
B.1	14.3	-	9.5	-	16.1
B.2	-	7.6	-	4.5	-
C	-	6.7	-	5.0	-
D.1	11.3	11.3	-	-	-
D.2	-	-	8.0	8.0	-
D.3					10.8
E	4.2	4.2	3.6	3.6	4.2
특성					
비캣 B 120 (°C)	92	91	109	107	98

a_n 용접 이음매 (kJ/m ²)	8.7	7.3	44.9	39.2	9.2
MVR(240/5) / ISO 1133 (cm ³ /10 분)	19.3	15.7	19.6	19.4	24.2
UL 94 V 1.6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
인장시 탄성율 (N/mm ³)	2458	2319	2657	2635	2678
파손시 신장률 (%)	87.5	55.2	90.5	43.9	83.4
중량 손실 (%) TGA 280°C	3.5	4.1	0.9	1.2	0.4
가공 안정성 260°C	+	+	+	+	+
280°C	+	+/-	+	+/-	+
300°C	+	-	+	-	+
표시의 의미: + 표면 결함 없음 +/- 약간의 표면 결함 - 심각한 표면 결함					

본 발명의 실시예 1, 3 및 5는 파손시의 신장율, 용접 이음매 강도, 높은 탄성율, 및 280°C에서의 중량 손실의 감소 (TGA) 및 시험 종의 표면 결함의 감소로 증명되는 가공 동안의 상당히 높은 안정성과 같은 기계적 특성에 있어서의 확실한 향상을 나타낸다. 별크 ABS (성분 B)와 에멀젼 ABS (성분 E를 통해 도입됨)를 모두 포함하는 폴리카르보네이트-ABS 성형 조성물은 특성의 특히 균형있는 조합을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

A. 열가소성 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르-카르보네이트 40 내지 99 중량부,

B. B.2 50 내지 1 중량%의 유리 전이 온도 10°C 미만의 1 종 이상의 그래프트 기재 상의

B.1 50 내지 99 중량%의 1 종 이상의 비닐 단량체

로 된, 별크, 용액 또는 별크-현탁 중합 방법으로 제조한 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부,

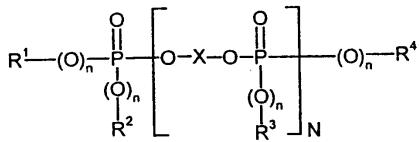
C. 열가소성 비닐 공중합체 및(또는) 폴리알킬렌 테레프탈레이트 0 내지 45 중량부,

D. 화학식 I의 인화합물 0.5 내지 20 중량부, 및

E. 불소화된 폴리올레핀 0.05 내지 5 중량부

를 포함하는 열가소성 성형 조성물.

<화학식 I>



식 중에서,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 및 R^4 는 서로 독립적으로, 임의로 할로겐화된 C_1-C_8 -알킬, 또는 C_5-C_6 -시클로알킬, 각각의 경우 임의로 할로겐 및(또는) 알킬로 치환될 수 있는, C_6-C_{20} -아릴 또는 C_7-C_{12} -아랄킬을 나타내며,

n 은 서로 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

N 은 0 내지 30을 나타내고,

X 는 탄소 원자수 6 내지 30의 일- 또는 다핵 방향족기를 나타낸다.

청구항 3.

제2항에 있어서, 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르-카르보네이트 60 내지 98.5 중량부를 포함하는 성형 조성물.

청구항 4.

제2항에 있어서, 성분 B 1 내지 40 중량부 및 성분 C 0 내지 30 중량부를 포함하는 성형 조성물.

청구항 5.

제2항에 있어서, 화학식 I에 따른 인화합물을 1 내지 18 중량부 포함하는 성형 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 화학식 I에 따른 인화합물을 8.5 내지 17 중량부 포함하는 성형 조성물.

청구항 7.

제2항에 있어서, 성분 B.2의 함량이 5 중량% 내지 25 중량%인 성형 조성물.

청구항 8.

제2항에 있어서, 비닐 단량체 B.1의

B.1.1 스티렌, α -메틸스티렌, 핵 상에 할로겐 또는 알킬로 치환된 스티렌, 및(또는) (메트)아크릴산 C_1-C_8 -알킬 에스테르, 및

B.1.2 불포화 니트릴, (메트)아크릴산 C₁-C₈-알킬 에스테르 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체의 혼합물인 성형 조성물.

청구항 9.

제2항에 있어서, 그래프트 기재 B.2가 디엔 고무, EP(D)M 고무 및 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 고무로부터 선택된 것인 성형 조성물.

청구항 10.

제2항에 있어서, 성분 B로서 벌크 그래프트 중합체 및 애멀젼 그래프트 중합체를 포함하는 성형 조성물.

청구항 11.

제2항에 있어서, 성분 D로서 1 종 이상의 화학식 I의 모노-인 화합물 10 내지 90 중량%, 및 1 종 이상의 화학식 I의 올리고-인 화합물 90 내지 10 중량% (각각 인 화합물의 총량을 기준으로 함)를 포함하는 성형 조성물.

청구항 12.

제2항에 있어서, 화학식 I에서 N≤ 0.3 내지 20의 평균 값을 갖는 성형 조성물.

청구항 13.

제2항에 있어서, 화학식 I의 모노-인 화합물로서 트리부틸포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐 크레실 포스페이트, 디페닐 옥틸 포스페이트, 디페닐 2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐) 포스페이트, 할로겐 치환된 아릴 포스페이트, 메틸포스폰산 디메틸 에스테르, 메틸포스폰산 디페닐 에스테르, 페닐포스폰산 디에틸 에스테르, 트리페닐포스핀 옥시드 및(또는) 트리크레실포스핀 옥시드를 포함하는 성형 조성물.

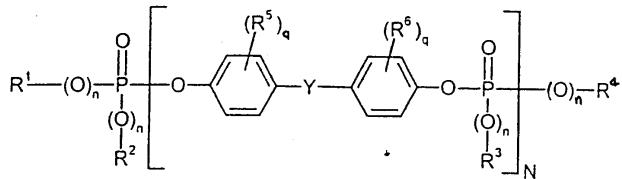
청구항 14.

제2항에 있어서, 인 화합물이 m-페닐렌-비스(디페닐 포스페이트)인 성형 조성물.

청구항 15.

제2항에 있어서, 성분 D로서 하기 화학식 Ia의 인 화합물을 포함하는 성형 조성물.

<화학식 Ia>



식 중에서,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 및 R^4, n 및 N 은 상기에서 정의한 바와 같고,

R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 또는 할로겐을 나타내고,

q 는 0, 1 또는 2를 나타내고,

Y 는 $\text{C}_1\text{-C}_7\text{-알킬리덴}, \text{C}_1\text{-C}_7\text{-알킬렌}, \text{C}_5\text{-C}_{12}\text{-시클로알킬렌}, \text{C}_5\text{-C}_{12}\text{-시클로알킬리덴}, -\text{O}-, -\text{S}-, -\text{SO}-, -\text{SO}_2-$ 또는 $-\text{CO}-$ 를 나타낸다.

청구항 16.

제2항에 있어서, 성분 D와는 다른 1 종 이상의 내화제를 성형 조성물의 총량을 기준으로 35 중량% 이하로 포함하는 성형 조성물.

청구항 17.

제2항에 있어서, 산소, 흥, 붕소, 탄소, 인, 질소, 수소 및 규소로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 원소와 함께 주기율 표 상의 1 내지 5 주족 또는 1 내지 8 아족의 극도로 미분된 화합물을 포함하는 성형 조성물.

청구항 18.

제2항에 있어서, 안정화제, 안료, 이형제, 유동 보조제 및(또는) 정전 방지제로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 첨가제를 포함하는 성형 조성물.

청구항 19.

제2항에 따른 성형 조성물을 사용하여 사출 성형에 의해 성형품을 제조하는 방법.

청구항 20.

제19항의 방법에 따라 제조될 수 있는 성형품.