



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월06일
(11) 등록번호 10-0986016
(24) 등록일자 2010년09월30일

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01) C08K 5/523 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7009981

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월20일

심사청구일자 2008년07월24일

(85) 번역문제출일자 2005년06월02일

(65) 공개번호 10-2005-0085295

(43) 공개일자 2005년08월29일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/012994

(87) 국제공개번호 WO 2004/050755

국제공개일자 2004년06월17일

(30) 우선권주장

102 56 316.0 2002년12월03일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

US20020123567 A1

EP0410221 A

WO199936474 A1

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이상우

(54) 폴리카르보네이트 성형 조성물

(57) 요 약

본 발명은

C) 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 40 내지 99.5 중량부 및

D) 폴리부타디엔 고무의 것과는 다른 그래프팅 기재를 갖는 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부를 함유하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은, 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트가 아민 관능기를 또한 중합가능한 관능기로서 함유할 수 있는 분지제로서 기능하는 3관능성 또는 4관능성 폐들계 단량체 단위를 기재로 하는 분지형 중합체인 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- A) 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르카르보네이트로 이루어진 제1 군으로부터 선택된 1종 이상의 분자된 수지 40 내지 99.5 중량부 및
- B) 폴리부타디엔 고무가 아닌 그래프팅 기재 및 그래프팅 셀을 함유하는 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부,
- C) 임의로 함유되는, 인산 에스테르, 포스폰산 에스테르, 포스파젠, 포스포라미테이트 및 포스포네이트 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 할로겐 무함유 인-기재 난연제,
- D) 임의로 함유되는, 불소화 폴리울레핀, 실리콘 및 아라미드 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 적하 방지제,
- E) 임의로 함유되는, 폴리페닐렌 옥시드, 폴리페닐렌 술피드, 에폭시드 수지, 페놀계 수지, 노보락, 폴리에테르, 열 안정화제, 가수분해 안정화제, 광 안정화제, 유동보조제, 가공보조제, 성형 윤활제, 이형제, UV 흡수제, 항산화제, 대전방지제, 보존제, 커플링제, 충전제, 강화제, 염료, 안료, 조핵제, 포말제, 다른 난연성 첨가제 및 연기감소제의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 성분

으로 이루어지고,

여기서, 방향족 폴리카르보네이트의 디올 성분이 비스페놀 A로 이루어지고,

분자된 수지의 구조는 3관능성 페놀계 단량체 및 4관능성 페놀계 단량체로 이루어진 제2군으로부터 선택된 1종 이상의 분자제의 잔기를 함유하고, 분자제가 활성 관능기로서 아민 관능기를 함유하는 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, B가 유화 중합에 의해 제조된 입자 형태의 그래프트 중합체인 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, B가 EPDM 고무, 실리콘 고무, 아크릴레이트 고무 및 실리콘-아크릴레이트 복합 고무의 군으로부터 선택되는 그래프팅 기재를 갖는 그래프트 중합체인 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, B가

50 내지 99 중량부의, 비닐 방향족, 코어-치환된 비닐 방향족 및 (메트)아크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 및

1 내지 50 중량부의, 비닐 시아니드, (메트)아크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르 및 불포화 카르복실산의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 구성된 그래프팅 셀을 갖는 그래프트 중합체인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, B가 임의로 코어-치환된 비닐 방향족, (메트)아크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르, 비닐 시아니드 및 불포화 카르복실산의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 구성된 유리 (공)중합체인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, A가 이사틴비스크래졸을 분자제로서 함유하는 방향족 폴리(에스테르)카르보네이트인 조성물.

청구항 7

제3항에 있어서, 방향족 폴리카르보네이트 A의 이사틴비스크래졸 함량이 폴리(에스테르)카르보네이트 중 디페놀 및 분자제의 합을 기준으로 0.01 내지 5 mol.%인 조성물.

청구항 8

제3항에 있어서, 방향족 폴리(에스테르)카르보네이트 A의 이사틴비스크레졸 함량이 폴리(에스테르)카르보네이트 중 디페놀 및 분지제의 합을 기준으로 0.1 내지 0.5 mol.%인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 25 °C에서 CH_2Cl_2 용매 중 0.5 g/100 mL의 농도로 측정된 폴리(에스테르)카르보네이트 A의 상대 용액 점도가 1.25 내지 1.35인 조성물.

청구항 10

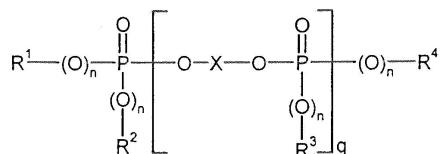
작제

청구항 11

작제

청구항 12

제1항에 있어서, 하기 화학식의 인산 에스테르 또는 포스포산 에스테르를 1종 이상 함유하는 조성물.



(식 중,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각 경우 서로 독립적으로 C_{1-} 내지 C_{8-} 알킬, 각 경우 알킬로 임의로 치환된 C_{5-} 내지 C_{6-} 시클로알킬, C_{6-} 내지 C_{20-} 아릴 또는 C_{7-} 내지 C_{12-} 아르알킬을 나타내고,

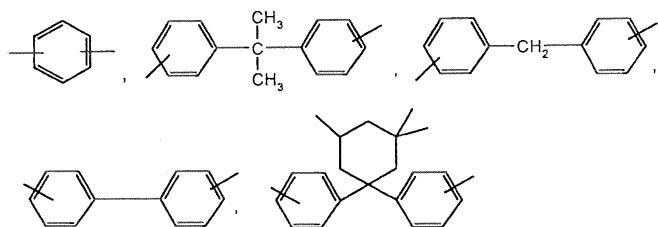
n 은 서로 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

q는 0.5 내지 30의 수를 나타내고,

X는 6 내지 30개의 C 원자를 갖는 단핵 또는 다핵 방향족기, 또는 2 내지 30개의 C 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족기를 나타내는데, 이들은 OH-치환될 수 있으며 8개 이하의 에테르 결합을 함유할 수 있음)

청구항 13

제12항에 있어서, X가



의 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, q가 1 내지 2의 값인 조성물.

청구항 15

삭제

청구항 16

제1항에 있어서, 난연제가 A) 폴리카르보네이트와 B) 그래프트 중합체의 합을 기준으로 25 중량부 이하의 양으로 사용되는 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 적하방지제가 A) 폴리카르보네이트와 B) 그래프트 중합체의 합을 기준으로 0.5 중량부 이하의 양으로 사용되는 조성물.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제1항에 따른 조성물을 함유하는 성형품.

명세서**기술분야**

[0001]

본 발명은 화학물질의 영향 하에서의 내응력균열성에 관한 유리한 특성을 갖는, 그래프팅 기재로서 폴리부타디엔 고무를 기재로 하지 않는 특정 그래프트 중합체 및 분지형 폴리카르보네이트를 기재로 하는 내충격성이 개질된 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 할로겐-무함유인 화합물에 의해 제공되는 난연성을 갖는 상기 기재된 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

WO 제99/57198호에 개시된 성형 조성물은 방향족 폴리카르보네이트, 고무-개질된 그래프트 공중합체 및 인-함유 난연제를 함유하나, 단 이 혼합물의 불소함량은 0.1 중량%를 초과하지 않는다. 이 문헌에 개시된 조성물 중에는 폴리카르보네이트 성분으로서 선형 및 분지형 중합체 모두가 사용될 수 있다. 분지형, 특히 부타디엔-무함유 그래프트 중합체와의 조합을 사용하여 얻는 특별한 이점은 개시된 바 없다.

[0003]

DE-A 제3 149 812호에는 분지체로서의 테트라카르복실산 이무수물을 기재로 하는 분지형 폴리카르보네이트 및 ABS, AES 및 ASA계의 그래프트 중합체를 함유하는 가공성이 향상된 열가소성 성형 조성물이 개시되어 있다. ASA- 및 AES-함유 조성물이 그와 동등한 ABS-함유 조성물에 비해 갖는 이점은 개시된 바 없다.

[0004]

EP-A 제496 258호에는 특정 트리페놀계 화합물로 분지화된 폴리카르보네이트 및 다른 중합체 성분, 예를 들어 스티렌 수지, 폴리아미드, 폴리올레핀 및 고무계 엘라스토머를 함유하는 조성물이 개시되어 있다. EP-A 제496 258호는 우수한 용융 유동성, 내용매성 및 인성을 갖는 폴리카르보네이트 조성물을 제공하는 것을 목표로 한다.

[0005]

US-A 제5 087 663호 및 동 제5 068 285호에는 우수한 중공-성형 및 열성형 거동을 갖는, 분지형 폴리카르보네이트 또는 선형 폴리카르보네이트를 함유하는 그의 혼합물의 ABS 또는 ASA 중합체 및 MBS 중합체와의 혼합물이 개시되어 있다.

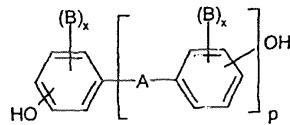
[0006]

JP-A 제50 109 247호 및 동 제58 098 354호에는 액상 파라핀 오일 또는 가소제를 부가 성분으로서 함유하는 AES 함유 폴리카르보네이트 블렌드가 기재되어 있다. 분지형 폴리카르보네이트를 사용하여 하여 얻는 특별한 이점은 상기 출원에 개시되어 있지 않다.

발명의 상세한 설명

- [0007] 본 발명의 목적은 화학물질의 영향 하에서의 내응력균열성이 향상된 조성물을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명은 또한, 할로젠-무함유 난연성 첨가제를 함유하는 난연성 조성물을 제공하는 것이다.
- [0008] 놀랍게도, 그래프팅 기재로서 폴리부타디엔 고무를 기재로 하지 않는 유화 그래프트 중합체 및 특정 분지형 폴리카르보네이트로 구성된 성형 조성물이 선형 폴리카르보네이트를 함유하는 유사한 성형 조성물보다 화학물질의 영향 하에서의 내응력균열성이 보다 우수한 것으로 밝혀졌다. 폴리부타디엔 고무를 기재로 하는 유화 그래프트 중합체 (ABS) 및 분지형 폴리카르보네이트의 조성물이 선형 폴리카르보네이트를 함유하는 유사한 조성물보다 화학물질의 영향 하에서의 내응력균열성이 보다 열등한 것으로 밝혀진 바 있기 때문에, 이는 특히 놀라운 것이다.
- [0009] 본 발명에 따른 조성물은 내후성이며, 특히 압출, 심교 성형 및 중공 성형 방법으로 처리하기에 적합하다.
- [0010] 본 발명은,
- [0011] A) 3관능성 또는 4관능성 폐놀계 분지제 (아민 관능기를 또한 활성 관능기로서 함유할 수 있으며, 이 경우에는 아미드 결합에 의해 분지됨)를 기재로 하는 분지형 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르카르보네이트 40 내지 99.5 중량부, 바람직하게는 50 내지 99 중량부, 특히 55 내지 98 중량부 및
- [0012] B) 폴리부타디엔 고무와 다른 그래프팅 기재를 갖는 그래프트 중합체, 바람직하게는 입자 형태의 유화 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부, 바람직하게는 1 내지 50 중량부, 특히 2 내지 45 중량부를 함유하는 조성물에 관한 것이다.
- [0013] 바람직한 성형 조성물은, 특히 인-기재 화합물, 바람직하게는 유기 인산 에스테르, 특히 올리고머 인산 에스테르를 기재로 하는 할로젠-무함유 난연제를 함유하는 것들이며, 인 화합물을 불소화 폴리올레핀과 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0014] 성분 A
- [0015] 본 발명의 성분 A에 따르는 적합한 분지형 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 분지형 방향족 폴리에스테르카르보네이트는 문헌으로부터 공지되어 있거나, 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다 (방향족 폴리카르보네이트의 제조에 대해서는 문헌 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964], 및 DE-AS 제1 495 626호, DE-A 제2 232 877호, 동 제2 703 376호, 동 제2 714 544호, 동 제3 000 610호, 동 제3 832 396호 등을 참조; 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조에 대해서는 DE-A 제3 077 934호 등을 참조).
- [0016] 방향족 폴리(에스테르)카르보네이트는 예를 들어, 계면 방법에 의해 임의로 쇄 종결제, 예를 들어 모노페놀을 사용하고 3관능성 또는 4관능성 폐놀계 분지제 (아민 관능기를 또한 활성 관능기로서 함유할 수 있으며, 이 경우에는 아미드 결합에 의해 분지됨)를 사용하여 디페놀을 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠과 반응시키고(거나) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠 디카르복실산 디할라이드와 반응시킴으로써 제조된다. 예를 들어, 트리페놀 또는 테트라페놀이 적합한 분지제이며, 축합 반응에 적합한 단계적인 반응성의 3개 이상의 관능기를 함유하는 폐놀계 분지제가 또한 바람직하다.
- [0017] 이사틴비스크레졸 (isatinbiscresol)이 분지제로서 특히 바람직하다.
- [0018] 분지제는 폴리(에스테르)카르보네이트 중 디페놀과 분지제의 합을 기준으로 0.01 내지 5 mol.%, 바람직하게는 0.02 내지 2 mol.%, 특히 0.05 내지 1 mol.%, 가장 특히 0.1 내지 0.5 mol.%의 양으로 사용된다.
- [0019] 본 발명에 따라 적합한 분지형 폴리카르보네이트는 또한, 공지된 용융 중합 방법에 의해 상기 언급된 분지제 및 쇄 종결제를 사용하여 디페놀계 화합물을 디페닐 카르보네이트와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0020] 분지형 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위한 디페놀로는 하기 화학식 I의 것들이 바람직하다.

화학식 I



[0021]

식 중,

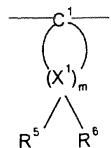
[0023]

A는 단일 결합, C₁ 내지 C₅-알킬렌, C₂ 내지 C₅-알킬리텐, C₅ 내지 C₆-시클로알킬리텐, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, 및 임의로 혼합된 원자를 함유하는 다른 방향족 고리가 축합될 수 있는 C₆ 내지 C₁₂-아릴렌, 또는

[0024]

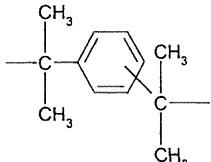
하기 화학식 II 또는 III의 기를 나타내며,

화학식 II



[0025]

화학식 III



[0026]

B는 각 경우 C₁ 내지 C₁₂-알킬, 바람직하게는 메틸, 할로겐, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬을 나타내고,

[0028]

x는 각 경우 서로 독립적으로 0, 1 또는 2^o이고,

[0029]

p는 1 또는 0을 나타내고,

[0030]

R⁵ 및 R⁶은 각 X¹에 대하여 독립적으로 선택될 수 있으며, 서로 독립적으로 수소 또는 C₁ 내지 C₆-알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸이고,

[0031]

X¹은 탄소를 나타내고,

[0032]

m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수를 나타내는데, 단 1개 이상의 X¹ 원자에서 R⁵ 및 R⁶이 모두 알킬이다.

[0033]

바람직한 디페놀로는 히드록시논, 레조르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)-C₁-C₅-알칸, 비스-(히드록시페닐)-C₅-C₆-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐)-에테르, 비스-(히드록시페닐)-슬록시드, 비스-(히드록시페닐)-케톤, 비스-(히드록시페닐)-슬픈 및 α, α-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠 및 이들의 고리-브롬화 및(또는) 고리-염소화 유도체가 있다.

[0034]

특히 바람직한 디페놀로는 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 술피드, 4,4'-디히드록시디페닐-슬픈 및 이들의 디- 및 테트라-브롬화 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)-프로판이 있다. 2,2-비스-(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)이 특히 바람직하다.

[0035]

디페놀은 단독으로 또는 임의의 혼합물로 사용될 수 있다. 디페놀은 문헌으로부터 공지되어 있거나, 문헌으로

부터 공지된 방법에 의해 얻어질 수 있다.

- [0036] 열가소성 방향족 분지형 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 쇄 종결제로는 예를 들어, 폐놀, p-클로로페놀, p-tert.-부틸 폐놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀, 및 또한 장쇄 알킬페놀, 예를 들어 DE-A 제2 842 005호에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀, 또는 알킬 치환체 중에 총 8 내지 20개의 C 원자를 함유하는 모노알킬 폐놀 또는 디알킬 폐놀, 예를 들어 3,5-디-tert.-부틸 폐놀, p-이소-옥틸 폐놀, p-tert.-옥틸 폐놀, p-도데실 폐놀, 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀이 있다. 사용되는 쇄 종결제의 양은 일반적으로 각 경우에서 사용되는 디페놀의 총 몰수를 기준으로 0.5 내지 10 mol.%이다.
- [0037] 상기 언급된 모노페놀 이외에도, 이들의 클로로탄산 에스테르, 및 C₁ 내지 C₂₂-알킬기 또는 할로겐 원자로 임의로 치환될 수 있는 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드, 및 또한 지방족 C₂ 내지 C₂₂-모노카르복실산 클로라이드도 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 제조를 위한 쇄 종결제로 가능하다.
- [0038] 쇄 종결제의 양은 폐놀계 쇄 종결제의 경우 디페놀의 몰수를 기준으로, 모노카르복실산 쇄 종결제의 경우 디카르복실산 디클로라이드의 몰수를 기준으로 각 경우 0.1 내지 10 mol.%이다.
- [0039] 방향족 폴리에스테르카르보네이트는 또한, 그에 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 가질 수 있다.
- [0040] 열가소성 방향족 폴리에스테르카르보네이트 중 카르보네이트 구조 성분의 분율은 원하는 대로 달라질 수 있다. 카르보네이트기의 분율은 에스테르기와 카르보네이트기의 합을 기준으로 바람직하게는 100 mol.% 이하, 특히 80 mol.% 이하, 특히 바람직하게는 50 mol.% 이하이다. 방향족 폴리에스테르카르보네이트의 에스테르 및 카르보네이트 성분 모두가 블럭 형태로 또는 무작위 분포 방식으로 축중합물 중에 존재할 수 있다.
- [0041] 열가소성 방향족 분지형 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르카르보네이트는 단독으로 또는 임의의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0042] 25 °C에서 CH₂Cl₂ 용매 중 0.5 g/100 ml의 농도로 측정된, 본 발명에 따라 적합한 폴리(에스테르)카르보네이트의 상대 용액 점도는 1.20 내지 1.50, 바람직하게는 1.24 내지 1.40, 특히 1.25 내지 1.35의 범위이다.
- [0043] 성분 B
- [0044] 성분 B에 따르는 그래프트 중합체에 적합한 그래프팅 기재로는 예를 들어, EP(D)M 고무, 즉 에틸렌/프로필렌을 기재로 하는 것들, 및 또한 아크릴레이트-, 폴리우레탄-, 실리콘-, 에틸렌/비닐아세테이트 고무 및 실리콘-아크릴레이트 복합 고무가 있다.
- [0045] EPDM 고무, 실리콘 고무, 아크릴레이트 고무 및 실리콘-아크릴레이트 복합 고무가 바람직하다.
- [0046] 실리콘-아크릴레이트 복합 고무가 특히 바람직하다.
- [0047] 그래프팅 기재는 일반적으로 평균 입자 크기 (d₅₀)가 0.05 내지 5 μm, 바람직하게는 0.1 내지 2 μm, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1 μm이다.
- [0048] 평균 입자 크기 d₅₀은 그 직경을 초과하는 입자가 50 중량%, 그 직경 미만의 입자가 50 중량%인 직경이다. 이는 초원심분리 측정법에 의해 측정될 수 있다 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796].
- [0049] (톨루엔 중에서 측정된) 이러한 그래프팅 기재의 겔 함량은 바람직하게는 30 중량% 이상, 특히 40 중량% 이상이다.
- [0050] 겔 함량은 25 °C에서 적합한 용매 중 측정된다 [M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977].
- [0051] 그래프팅 기재로 적합한 실리콘-아크릴레이트 복합 고무는 폴리오르가노실록산 성분 0 내지 100 중량%, 바람직하게는 1 내지 99 중량%, 특히 10 내지 99중량%, 가장 특히 30 내지 99 중량% 및 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무 성분 100 내지 0 중량%, 바람직하게는 99 내지 1 중량%, 특히 90 내지 1 중량%, 가장 특히 70 내지 1 중량%를 함유한다 (고무 성분들의 총량은 100 중량%임).
- [0052] 사용되는 바람직한 실리콘-아크릴레이트 고무는 그 제조 방법이 JP 제08 259 791-A호, 동 제07 316 409-A호 및 EP-A 제0 315 035호에 기재된 것들이다. 이와 관련한 이들 출원의 내용이 본원에 참고로 포함된다.

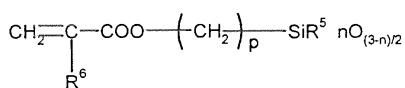
[0053] 실리콘-아크릴레이트 복합 고무 중의 폴리오르가노실록산 성분은 오르가노실록산과 다관능성 가교체를 유화 중합 방법으로 반응시켜 제조할 수 있다. 또한, 적합한 불포화 오르가노실록산을 첨가함으로써 그래프트-활성 부위를 고무에 삽입할 수 있다.

[0054] 오르가노실록산은 일반적으로 시클릭으로서, 바람직하게는 3 내지 6개의 Si 원자를 함유하는 고리 구조이다. 이들의 예로는 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐시클로트리실록산, 테트라메틸테트라페닐시클로테트라실록산, 옥타페닐시클로테트라실록산이 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상의 화합물의 혼합물로 사용될 수 있다. 오르가노실록산 성분은 실리콘-아크릴레이트 고무의 실리콘 성분을 기준으로 실리콘-아크릴레이트 고무의 실리콘 성분 구조 중 50 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상을 차지해야 한다.

[0055] 3 또는 4관능성 실란 화합물이 일반적으로 가교체로서 사용된다. 이들 중 특히 바람직한 예로는 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시페닐실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로포시실란, 테트라부톡시실란이 있다. 4관능성 분지제로는 특히 테트라에톡시실란이 있다. 분지제의 양은 일반적으로 (실리콘-아크릴레이트 고무의 폴리오르가노실록산 성분을 기준으로) 0 내지 30 중량%이다.

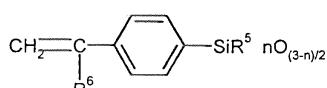
[0056] 그래프트-활성 부위를 실리콘-아크릴레이트 고무의 폴리오르가노실록산 성분에 혼입시키기 위해 하기 구조들 중 하나를 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다:

[0057] <화학식 GI-1>



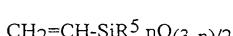
[0058]

[0059] <화학식 GI-2>



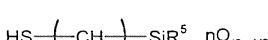
[0060]

[0061] <화학식 GI-3>



[0062]

[0063] <화학식 GI-4>



[0064]

[0065] 식 중,

[0066]

R^5 는 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐을 나타내고,

[0067]

R^6 는 수소 또는 메틸을 나타내고,

[0068]

n 은 0, 1 또는 2를 나타내고,

[0069]

p 는 1 내지 6의 수를 나타낸다.

[0070]

화학식 GI-1을 형성하기에 (메트)아크릴로일옥시실란이 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 -메타크릴로일옥시-프로필-에톡시-디에틸-실란, γ -메타크릴로일옥시프로필-디메톡시-메틸-실란, γ -메타크릴로일옥시-부틸-디에톡시-메틸-실란이 있다.

[0071]

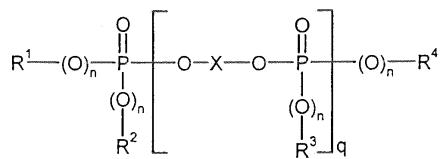
비닐 실록산, 특히 테트라메틸-테트라비닐-시클로테트라실록산이 화학식 GI-2를 형성할 수 있다.

[0072]

예를 들어, p -비닐페닐-디메톡시-메틸실란이 화학식 GI-3을 형성할 수 있다. γ -메르캅토프로필디메톡시-메틸실란, γ -메르캅토프로필메톡시-디메틸실란, γ -메르캅토프로필디에톡시메틸실란 등이 화학식 GI-4를 형성할 수 있다.

- [0073] 이러한 화합물의 양은 (폴리오르가노실록산 성분을 기준으로) 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%이다.
- [0074] 실리콘-아크릴레이트 복합 고무 중의 아크릴레이트 성분은 알킬 (메트)아크릴레이트, 가교제 및 그래프트-활성 단량체 단위로부터 제조할 수 있다.
- [0075] 바람직한 알킬 (메트)아크릴레이트의 예로는 알킬 아크릴레이트, 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 알킬 메타크릴레이트, 예를 들어 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, n-라우릴 메타크릴레이트, 및 특히 n-부틸 아크릴레이트가 있다.
- [0076] 다관능성 화합물이 가교제로서 사용될 수 있다. 이들의 예로는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 1,4-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트가 있다.
- [0077] 예를 들어 하기 화합물들이 단독으로 또는 혼합물로 그래프트-활성 부위의 삽입에 사용될 수 있다: 알릴 메타크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트 및 알릴 메타크릴레이트. 알릴 메타크릴레이트는 가교제로서도 기능할 수 있다. 이러한 화합물은 실리콘-아크릴레이트 복합 고무 중의 아크릴레이트 고무 성분을 기준으로 0.1 내지 20 중량%의 양으로 사용된다.
- [0078] 본 발명에 따른 조성물 중에 바람직하게 사용되는 실리콘-아크릴레이트 복합 고무의 제조 방법 및 이를 단량체로 그래프팅시키는 방법은 US-A 제4 888 388호, JP 제08 259 791 A2호, 동 제07 316 409A호 및 EP-A 제0 315 035호 등에 개시되어 있다. 실리콘 및 아크릴레이트 성분이 코어-쉘 구조를 형성하는 실리콘-아크릴레이트 복합 고무, 및 아크릴레이트 및 실리콘 성분이 완전히 서로 상호침투하는 그물구조 (상호침투성 그물구조)를 형성하는 것들이 그래프트 중합체 B에 대한 그래프팅 기재로 가능하다.
- [0079] 상기 기재된 그래프팅 기재 상에서의 그래프트 중합은 혼탁, 분산 또는 유화 중합으로 수행될 수 있다. 연속적 또는 불연속적 유화 중합이 바람직하다. 이러한 그래프트 중합은 라디칼 개시제 (예를 들어, 과산화물, 아조화합물, 히드로과산화물, 과황산염, 과인산염) 및 임의로 음이온성 유화제, 예를 들어 카르복소늄염, 술폰산염 또는 유기 황산염을 사용하여 수행된다. 이로써 그래프팅 수율이 높은 그래프트 중합체가 형성되는데, 다시 말하면 그래프트 단량체의 중합체 대부분이 고무와 화학 결합된다.
- [0080] 비닐 방향족 및(또는) 코어-치환된 비닐 방향족 (예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스트렌, p-클로로스티렌) 및(또는) 메타크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량부 및
- [0081] 비닐 시아니드 (불포화 니트릴, 예를 들어 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및(또는) (메트)아크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert.-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산의 무수물 및 이미드 등의 유도체 (예를 들어, 말레산 무수물 및 N-페닐 말레산 이미드) 1 내지 50 중량부의 혼합물이 그래프트 중합체 B의 그래프팅 쉘을 구성하는 것이 바람직하다.
- [0082] 바람직한 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물이 있다. 스티렌과 아크릴로니트릴의 혼합물 및 또한 메틸 메타크릴레이트가 그래프팅을 위한 단량체로 특히 바람직하다.
- [0083] 성분 B는 임의로 코어-치환된 비닐 방향족, (메트)아크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르, 비닐 시아니드 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체의 유리된, 즉 그래프팅되지 않은 (공)중합체를 함유할 수 있다. 이는 그래프팅 반응 그 자체 도중에 형성되거나, 또는 별도의 중합 단계에서 생성되어 그래프트 중합의 생성물과 혼합되는데, 이러한 혼합은 예비배합 단계에서 또는 조성 전체의 배합 도중에 일어난다.
- [0084] **성분 C**
- [0085] 본 발명에 따른 중합체 조성물은 할로겐-무함유 난연제를 포함할 수 있다. 인, 규소, 질소 및(또는) 황 화합물을 기재로 하는 난연제가 이에 특히 적합하다.
- [0086] 인 화합물, 특히 인산 에스테르, 포스폰산 에스테르, 포스파젠, 포스포라미데이트, 포스포네이트 아민이 난연제로서 바람직하다.
- [0087] 하기 화학식 IV의 올리고머 인산 에스테르 또는 포스폰산 에스테르가 FR 첨가제로서 특히 바람직하다.

화학식 IV



식 중,

[0089] $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 및 R^4 는 각 경우 서로 독립적으로 C_1 내지 C_8 -알킬, 각 경우 알킬, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 -알킬로 임의로 치환된 C_5 내지 C_6 -시클로알킬, C_6 내지 C_{20} -아릴 또는 C_7 내지 C_{12} -아르알킬을 나타내고,

[0090] n 은 서로 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

[0091] q 는 0.5 내지 30을 나타내고,

[0092] X 는 6 내지 30개의 C 원자를 갖는 단핵 또는 다핵 방향족기, 또는 2 내지 30개의 C 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족기를 나타내는데, 이들은 OH -치환될 수 있으며 8개 이하의 에테르 결합을 함유할 수 있다.

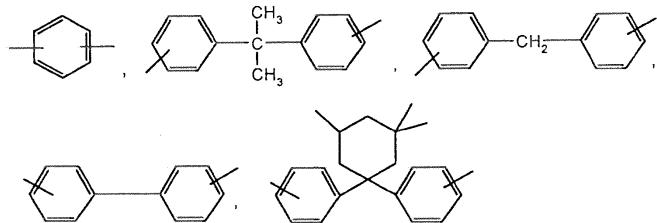
[0093] $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 및 R^4 는 서로 독립적으로, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 -알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐- C_1 - C_4 -알킬을 나타낸다. 방향족기 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 및 R^4 자체가 알킬기, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 -알킬로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴기로는 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐이 있다.

[0094] 화학식 IV의 X 는 바람직하게는 6 내지 30개의 C 원자를 갖는 단핵 또는 다핵 방향족기를 나타낸다. 이것은 화학식 I의 디페놀로부터 유도되는 것이 바람직하다.

[0095] 화학식 IV의 n 은 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있으며; 바람직하게는 n 은 1이다.

[0096] q 는 0.5 내지 30, 바람직하게는 0.8 내지 15, 특히 바람직하게는 1 내지 5, 특히 1 내지 2의 값을 나타낸다.

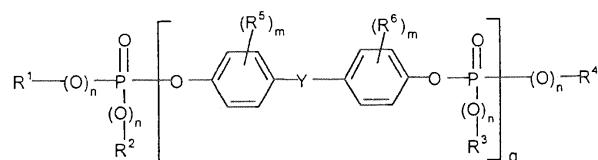
[0097] X 는



[0099] [0100]를 나타내고, 특히 X 는 레조르시놀, 히드로퀴논, 비스페놀 A 또는 디페닐페놀로부터 유도된다. X 는 비스페놀 A로부터 유도되는 것이 특히 바람직하다.

[0101] 다른 바람직한 인산염 화합물로는 하기 화학식 IVa의 화합물들이 있다.

화학식 IVa

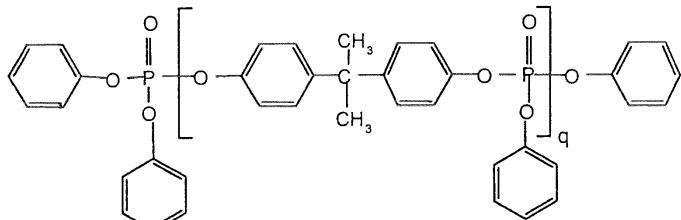


식 중,

[0103] $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, n$ 및 q 는 상기 화학식 IV에서 주어진 의미를 갖고,

[0104] m 은 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타내고,

- [0106] R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 C_1 내지 C_4 -알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타내고,
- [0107] Y는 C_1 내지 C_7 -알킬리텐, C_1-C_7 -알킬렌, C_5 내지 C_{12} -시클로알킬렌, C_5 내지 C_{12} -시클로알킬리텐, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ 또는 $-CO-$, 바람직하게는 이소프로필리텐 또는 메틸렌을 나타낸다.
- [0108] 하기 화학식의 화합물이 특히 바람직하다.



- [0109]
- [0110] (식 중, $q = 1$ 내지 2임)
- [0111] 성분 C에 따르는 인 화합물은 공지되어 있거나 (EP-A 제0 363 608호 및 동 제0 640 655호 등을 참조), 공지된 방법에 의해 동일한 방식으로 제조될 수 있다 (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] 등을 참조).
- [0112] q의 평균치는 적합한 방법 (기체 크로마토그래피 (GC), 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC), 젤 투과 크로마토그래피 (GPC))에 의해 인산염 혼합물의 조성 (분자량 분포)을 측정하고, 그로부터 q의 평균치를 계산하여 결정할 수 있다.
- [0113] 성분 C에 따른 난연제는 일반적으로, A+B 100 중량부를 기준으로 40 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하, 특히 25 중량% 이하로 사용된다.
- [0114] **성분 D**
- [0115] 성분 C에 따른 난연제는 발화시 물질이 연소 적하물을 생성하는 성향을 감소시키는 소위 적하방지제 (anti-dripping agent)와 조합하여 종종 사용된다. 이들의 예로는 불소화 폴리올레핀, 실리콘 및 아라미드 섬유의 물질 군의 화합물들이 있다. 이들 또한 본 발명에 따른 조성물 중에 사용될 수 있다. 적하방지제로 불소화 폴리올레핀을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0116] 불소화 폴리올레핀은 공지되어 있으며, EP-A 제0 640 655호 등에 개시되어 있다. 이들은 예를 들어, 듀폰사 (DuPont)에 의해 상표명 테프론 (Teflon) (등록상표) 30N으로 시판된다.
- [0117] 불소화 폴리올레핀은 순수한 형태로, 또는 불소화 폴리올레핀의 에멀션과 성분 B에 따른 그래프트 중합체의 에멀션 또는 비닐-단량체 기재 (공)중합체, 특히 스티렌/아크릴로니트릴 또는 메틸 메타크릴레이트를 기재로 하는 (공)중합체의 응고 혼합물의 형태로 사용될 수 있으며, 불소화 폴리올레핀은 그래프트 중합체 또는 공중합체의 에멀션과 에멀션으로서 혼합된 후에 응고된다.
- [0118] 또한, 불소화 폴리올레핀은 그래프트 중합체 성분 B 또는 공중합체, 바람직하게는 비닐-단량체 기재 공중합체와의 예비배합물로서 사용될 수 있다. 불소화 폴리올레핀은 그래프트 중합체 또는 공중합체의 분말 또는 과립과 함께 분말로서 혼합되고, 일반적으로 200 내지 330 °C의 온도에서 내부 혼련기, 압출기 또는 2축 스크류 등의 통상적인 장치로 용융 배합된다.
- [0119] 불소화 폴리올레핀은 불소화 폴리올레핀의 수분산액의 존재 하에 1종 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체의 유화 중합에 의해 제조된 마스터 배치 (master batch) 형태로도 사용될 수 있다. 바람직한 단량체 성분으로는 스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물이 있다. 산 침전에 이은 건조 후, 중합체를 유동성 분말로 사용한다.
- [0120] 응고물, 예비배합물 및 마스터 배치는 일반적으로 불소화 폴리올레핀 고체 성분을 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 7 내지 80 중량% 함유한다.
- [0121] 불소화 폴리올레핀은 일반적으로, A+B 100 중량부를 기준으로 2 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 이하, 특

히 0.5 중량% 이하의 농도로 사용되며, 이러한 양은 응고물, 예비배합물 또는 마스터 배치 사용시 순수한 불소화 폴리올레핀에 대한 것이다.

[0122] 성분 E (기타 첨가제)

본 발명에 따른 조성물은 또한, A+B 100 중량부를 기준으로 또다른 중합체 및(또는) 통상적인 중합체 첨가제 50 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하, 특히 15 중량% 이하를 함유할 수 있다.

또다른 중합체의 예로는 특히, 폴리에스테르, 바람직하게는 방향족 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 및 발화시 안정적인 탄소층의 형성을 촉진시킴으로써 상승 효과를 가질 수 있는 중합체 화합물이 있다. 이들은 바람직하게는 폴리페닐렌 옥시드, 폴리페닐렌 슬퍼드, 에폭시드 수지, 폐놀계 수지, 노보락 및 폴리에테르이다.

사용될 수 있는 가능한 중합체 첨가제로는 열 안정화제, 가수분해 안정화제, 광 안정화제, 유동- 및 가공보조제, 성형 윤활제 및 이형제, UV 흡수제, 항산화제, 대전방지제, 보존제, 커플링제, 섬유, 층 또는 입자 형태의 충전제 및 강화제 (예를 들어, 유리 섬유, 탄소 섬유, 탈크, 규회석 및 나노규모 무기물), 염료, 안료, 조핵제, 포말제, 다른 난연성 첨가제 및 연기감소제 및 또한 상기 언급된 첨가제들의 혼합물이 있다.

본 발명에 따른 조성물은 공지된 방식으로 각 성분들을 혼합하고, 200 내지 300 °C의 온도에서 내부 혼련기, 압출기 또는 2축 스크류 등의 통상적인 장치로 혼합물을 용융 배합 또는 용융 압출하여 제조된다.

[0127] 개별 성분들은 약 20 °C (실온) 또는 고온에서 연속적으로 또는 동시에 공지된 방식으로 혼합될 수 있다.

[0128] 본 발명에 따른 조성물은 임의 유형의 성형품을 제조하는 데 사용될 수 있다. 이들은 사출 성형, 압출 및 중공 성형 방법 등에 의해 제조될 수 있다. 다른 유형의 방법으로는 미리 제조된 시트 또는 필름으로부터 심교 성형에 의해 성형체를 제조하는 방법이 있다.

[0129] 본 발명에 따른 조성물은 압출, 중공 성형 및 심교 성형에 특히 적합하다.

[0130] 따라서, 본 발명은 또한, 상기 조성물의 제조 방법, 성형체의 제조를 위한 그의 용도 및 또한 성형품 자체를 제공한다.

[0131] 이러한 성형품의 예로는 시트, 프로파일, 및 모든 유형의 하우징 부품, 예를 들어 과즙기, 커피 머신, 익서기 등의 가전 제품; 모니터, 프린터, 복사기 등의 사무기기; 또한 시트, 판, 전기 시설용 도관, 건설 분야, 내부 비품 및 실외 용도의 프로파일; 전기기술 분야용 부품, 예를 들어 스위치, 플러그 및 자동차 내장 및 외장 부품이 있다.

[0132] 본 발명에 따른 조성물은 특히, 예를 들어 하기 성형품의 제조에 사용될 수 있다:

[0133] 궤도 차량, 선박, 항공기, 버스 및 승용차용 실내 부품, 허브캡, 소형 변압기가 내장된 전기 장치용 케이스, 정보의 보급 및 전송에 사용되는 장치용 케이싱, 의료용 케이싱 및 라이닝 (lining), 마사지 장치 및 마사지 장치용 케이싱, 어린이용 장난감 자동차, 시트 형태의 벽 부재, 안전 장치용 케이스, 후방 스포일러, 자동차용 차체 부품, 수송용 단열 용기, 소동물 사육 및 보호용 장치, 위생 및 욕실 비품용 성형품, 환기구용 덮개 그릴, 정원 창고 및 연장 창고용 성형품, 원예 도구용 케이스.

[0134] 하기 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

실시예

[0135] 표 1에 제시되며 하기 요약 설명된 성분들을 260 °C에서 ZSK-25로 용융 배합하였다. 시험체는 260 °C에서 아르부르크 (Arburg) 270E 사출 성형기로 제조하였다.

[0136] 성분

[0137] 성분 A1

[0138] 25 °C에서 CH_2Cl_2 용매 중 0.5 g/100 ml의 농도로 측정된 상대 용액 점도가 $n_{\text{rel}} = 1.31$ 인, 비스페놀 A와 이사틴비스크레졸의 합을 기준으로 이사틴비스크레졸 0.3 mol.%를 사용하여 분지화시킨 비스페놀 A를 기재로 하는 분지형 폴리카르보네이트.

[0139] 성분 A2

[0140] 25 °C에서 CH_2Cl_2 용매 중 0.5 g/100 ml의 농도로 측정된 상대 용액 점도가 $n_{\text{rel}} = 1.31$ 인, 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트.

성분 A3

[0142] 25 °C에서 CH_2Cl_2 용매 중 0.5 g/100 ml의 농도로 측정된 상대 용액 점도가 $n_{\text{rel}} = 1.28$ 인, 비스페놀 A와 이사틴비스크레졸의 합을 기준으로 이사틴비스크레졸 0.3 mol.%를 사용하여 분지화시킨 비스페놀 A를 기재로 하는 분지형 폴리카르보네이트.

성분 A4

[0144] 25 °C에서 CH_2Cl_2 용매 중 0.5 g/100 ml의 농도로 측정된 상대 용액 점도가 $n_{\text{rel}} = 1.28$ 인, 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트.

성분 B1

[0146] 유화 중합에 의해 제조된, 73:27 비율의 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합체 40 중량부 및 가교 폴리부타디엔 고무 60 중량부로 구성된 그래프트 중합체 (평균 입경 $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$).

성분 B2

[0148] 블렌텍스 (Blendex) (등록상표) WX270: 일본 도쿄에 소재한 유엠지 에비에스 리미티드사 (UMG ABS Ltd.)에 의해 제조된, 스티렌 및 아크릴로니트릴로 그래프팅된 EPDM 고무.

성분 B3

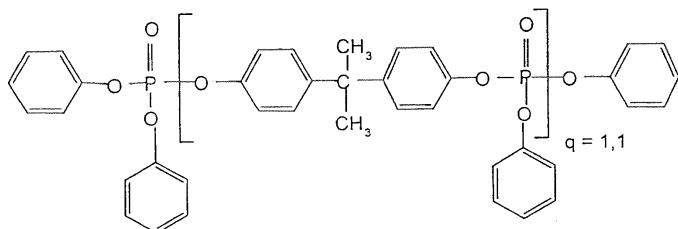
[0150] 메타블렌 (Metablen) (등록상표) S2001: 일본 도쿄에 소재한 미쓰비시 레이온 컴퍼니, 리미티드사 (Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)에 의해 제조된, 메틸 메타크릴레이트로 그래프팅된 실리콘-부틸아크릴레이트 복합 고무.

성분 B4

[0152] (20 °C에서 디메틸포름아미드 중 측정된) 극한 점도가 0.55 dl/g인 72:28의 스티렌/아크릴로니트릴 중량비를 갖는 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체.

성분 C

[0154] 비스페놀 A-기재 올리고포스페이트



[0155]

성분 D1

[0157] 상기 언급된 성분 B1에 따른 SAN 그래프트 중합체의 수중 에멀션과 테트라플루오로에틸렌 중합체의 수중 에멀션의 응고 혼합물로서의 테트라플루오로에틸렌 중합체. 혼합물 중의 그래프트 중합체 B1 대 테트라플루오로에틸렌 중합체의 중량비는 90 중량% 대 10 중량%이었다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀션의 고체 함량은 60 중량%이고, 평균 입경은 0.05 내지 $0.5 \mu\text{m}$ 이었다. SAN 그래프트 중합체 에멀션의 고체 함량은 34 중량%이고, 평균 라텍스 입경 $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ 이었다.

[0158] 테트라플루오로에틸렌 중합체의 에멀션 (테프론 (등록상표) 30N)을 SAN 그래프트 중합체의 에멀션과 혼합하고, 중합체 고체를 기준으로 폐놀계 항산화제 1.8 중량%로 안정화시켰다. 혼합물을 85 내지 95 °C에서 pH 4 내지 5의 MgSO_4 (엡솜염 (Epsom salt))와 아세트산의 수용액으로 응고시키고, 여과 및 세척하여 실질적으로 전해질 전부를 제거하고; 이후, 물의 대부분을 원심분리에 의해 제거하고, 혼합물을 100 °C에서 분말로 건조시켰다.

성분 D2

- [0160] 블렌텍스 (등록상표) 449: 네덜란드 베르헨 오프 줌에 소재한 지이 스페셜티 케미컬즈사 (GE Specialty Chemicals)로부터의 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 50 중량% 및 PTFE 50 중량%로 구성된 테프론 마스터 배치.
- [0161] 성분 E1/E2
- [0162] 성형 윤활제/이형제로서의 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 (E1)
- [0163] 아인산염 안정화제 (E2)
- [0164] 화학물질의 영향 하에서의 응력 균열 거동 (ESC 거동)을 ISO 4599에 따라 80 mm x 10 mm x 4 mm 치수의 바 (bar)에서 시험하였다. 난연성 조성물의 경우에는 톨루엔 60 부피% 및 이소프로판 40 부피%의 혼합물을 시험 매질로서 사용하였다. 이러한 혼합물은 공격성 계면활성제/탈지제의 모델로 기능한다. 비난연성 조성물의 경우에는 이소옥탄 50 부피% 및 톨루엔 50 부피%의 혼합물을 사용하였다. 이러한 혼합물은 가솔린의 모델로 기능한다. 아크형 지그 (jig)를 이용하여 시험체를 예비변형시키고, 각 매질에서의 파단 시간을 예비변형률의 함수로서 측정하였다. 파단이 5분 이내로 발생되는 최소 예비변형률을 측정하였다.
- [0165] 127 mm x 12.7 mm x 1.5 mm 치수의 바 상에서 UL-Subj. 94 V에 따라 연소 거동을 측정하였다.
- [0166] 본 발명에 따른 조성물 및 그로부터 얻어진 시험체의 특성들에 대한 개요가 하기 표 1 및 표 2에 제시되어 있다.

표 1

난연성 성형 조성물 및 그의 특성

| | | V1* | 1 | 2 | V2* | V3* | V4* |
|---------------------|-------------|------|------|------|------|------|------|
| <u>성분 [중량부]</u> | | | | | | | |
| A1 | PC (분지형) | 84.8 | 84.7 | 84.7 | | | |
| A2 | PC (선형) | | | | 84.8 | 84.7 | 84.7 |
| B1 | ABS | 3.5 | | | 3.5 | | |
| B2 | AES | | 4.7 | | | 4.7 | |
| B3 | A(Si+A)S | | | 4.7 | | | 4.7 |
| C | BDP | 10.1 | 10.1 | 10.1 | 10.1 | 10.1 | 10.1 |
| D1 | PTFE 마스터 배치 | 1.3 | - | - | 1.3 | - | - |
| D2 | PTFE 마스터 배치 | - | 0.2 | 0.2 | - | 0.2 | 0.2 |
| E1 | PETS | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| E2 | 아인산염 안정화제 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| B 및 D로부터의 그레프트 개질체 | | 4.7 | 4.8 | 4.8 | 4.7 | 4.8 | 4.8 |
| D로부터의 PTFE | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| <u>특성</u> | | | | | | | |
| ESC (섬유 말단 변형률 (%)) | | 1.2 | 2.2 | 2.0 | 1.4 | 1.0 | 1.6 |
| UL94 V 점수 | | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |

* 참조시험

[0167]

표 2

비난연성 성형 조성물 및 그의 특성

| | | 3 | 4 | V5 | V6 |
|---------------------|-----------|------|------|------|------|
| 설분〔중량부〕 | | | | | |
| A3 | PC (분지형) | 56.5 | 56.5 | - | - |
| A4 | PC (선형) | - | - | 56.5 | 56.5 |
| B2 | AES | 24.8 | - | 24.8 | - |
| B3 | A(Si+A)S | - | 24.8 | - | 24.8 |
| B4 | SAN | 17.8 | 17.8 | 17.8 | 17.8 |
| E1 | PETS | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| E2 | 아인산염 안정화제 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 특성 | | | | | |
| ESC (섬유 말단 변형률 (%)) | | 2.4 | >2.4 | 2.0 | 2.4 |

[0168]

[0169] 표 1 및 2의 실시예 및 참조예로부터, 조성물의 난연제 함유 여부에 상관없이, 분지형 폴리카르보네이트를 기재로 하는 부타디엔-무함유 그래프트 중합체를 함유하는 폴리카르보네이트 조성물이 동일한 용액 접도의 선형 폴리카르보네이트를 함유하는 동등한 조성물보다 우수한 ESC 거동을 갖는 것으로 나타난다. 폴리부타디엔 고무-기재 그래프트 중합체를 함유하는 PC+ABS 조성물에서는 거동이 그 반대로 관찰되는데, 다시 말하면 여기서는 선형 폴리카르보네이트 사용시 ESC 거동이 보다 우수하다 (V1 및 V2 참조).