



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년05월02일
(11) 등록번호 10-1032235
(24) 등록일자 2011년04월22일

(51) Int. Cl.
C09K 11/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7019461
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년05월14일
심사청구일자 2008년04월11일
(85) 번역문제출일자 2004년11월30일
(65) 공개번호 10-2005-0005518
(43) 공개일자 2005년01월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/015135
(87) 국제공개번호 WO 2003/102111
국제공개일자 2003년12월11일
(30) 우선권주장
10/160,762 2002년05월31일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR100654165 B1
US06716368 B1
전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자
사빅 이노베이티브 플라스틱 아이피 비.브이.
네덜란드 베겐 옴 줌 4612 피엑스 플라스틱스란
1
(72) 발명자
브라운마이클더블유
미국 인디애나주 47620 마운트 버논 퍼우드 درا
이브 3216
로첸데일데이비드
미국 인디애나주 47620 마운트 버논 퍼우드 درا
이브 3106
스코트랜드필립
미국 인디애나주 47712 에반스빌 칼레 라스 팔마
스 5530
(74) 대리인
장성구, 제일광장특허법인

심사관 : 최신혜

(54) 인광성 열가소성 농축물 및 성형 제품

(57) 요약

본 발명은 열가소성 수지; 및 하기 화학식 A로 표시된 알루미늄에이트 기질을 갖고 실리콘 오일로 피복된 인광성 안료를 포함하는 열가소성 조성물에 관한 것이다. 또한, 열가소성 수지 조성물의 사출 성형에 의해 형성된 물체에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 향상된 용융 흐름 안정성을 나타내고 압출기에서 배합시 덜 그레이화된다.

화학식 A

M-A1

상기 식에서,

M은 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 금속 원소이고;

A1은 알루미늄에이트기를 나타낸다.

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 열가소성 수지;

하기 화학식 A로 표시된 알루미늄에이트 기질(matrix)을 갖고 실리콘 오일로 피복된 인광성 안료를 포함하는 열가소성 조성물:

화학식 A

M-알루미늄에이트 기

상기 식에서,

M은 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 금속 원소이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

인광성 안료가 제 1 실리콘 오일로 제 1 피복된 후 상이한 제 2 실리콘 오일로 제 2 피복됨으로써 제조된 열가소성 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

인광성 안료가 수소-알킬 실록산 오일을 포함하는 제 1 피복물 및 폴리다이알킬 실록산 오일을 포함하는 제 2 피복물을 갖는 열가소성 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

인광성 안료가 폴리 다이알킬 실록산 오일을 포함하는 제 1 피복물 및 수소-알킬 실록산 오일을 포함하는 제 2 피복물을 갖는 열가소성 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

인광성 안료의 피복물이 인광성 안료에 대해서 0.05 내지 20중량%의 양으로 존재하는 열가소성 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

폴리카보네이트 수지 또는 폴리카보네이트 수지와 하나 이상의 다른 상이한 열가소성 수지의 혼합물을 포함하는 열가소성 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

알루미늄에이트가 유로퓸(Europium)으로 도핑된 열가소성 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

알루미늄에이트가 유로퓸 및 하나 이상의 공-도펀트로 도핑된 열가소성 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

착색제가 첨가되어 일광 색을 제공하는 열가소성 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

열가소성 수지 100중량부당 인광성 안료 0.1 내지 40중량부를 포함하는 열가소성 조성물.

청구항 11

하나 이상의 열가소성 수지 100중량부당 인광성 안료 5 내지 50중량부를 포함하는, 제 1 항에 따른 열가소성 조성물을 제조하기 위한 안료 마스터배치.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

열가소성 수지 100중량부당 인광성 안료 15 내지 35중량부를 포함하는 안료 마스터배치.

청구항 13

사출 성형에 의해 제 1 항에 따른 열가소성 조성물로부터 물체를 형성하는 방법.

청구항 14

제 1 항에 따른 열가소성 조성물의 사출 성형 또는 제 1 항에 따른 열가소성 조성물의 압출 성형으로 형성된 물체.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

필름 또는 시트인 물체.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

폴리카보네이트 필름 또는 시트인 물체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 열가소성 수지; 및 하기 화학식 A로 표시된 알루미늄에이트 기질을 갖는 인광성 안료를 포함하는 열가소성 조성물에 관한 것이다:

화학식 A

[0002] M-A1

[0003] 상기 식에서,

[0004] M은 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 금속 원소이고;

[0005] A1은 알루미늄에이트기를 나타낸다.

[0006] 열가소성 조성물은 열가소성 수지의 혼합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물은 특히 사출 성형 공정 및 필름/시트 압출 성형에 적합하다. 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 제조하기에 적합한 농축물 및 본 발명에 따른 조성물의 사출 성형 또는 압출 성형에 의해 수득된 물체에 관한 것이다.

배경 기술

- [0007] 알루미늄에이트 기질을 갖는 인광성 화합물은 공지되어 있다. 미국 특허 제 5,424,006 호는 이러한 유형의 인광성 안료를 개시하였으며 플라스틱 물질에 이들의 혼합 가능성을 언급하였다.
- [0008] 미국 특허 제 5,607,621 호는 약 5 내지 약 20중량%의 유사 알루미늄에이트 기재 인광성 안료 및 합성 수지를 포함하는 인광성 합성 수지 물질을 개시하였다. 다수의 합성 수지가 예시되어 있다.
- [0009] 미국 특허 제 5,976,411 호는 열가소성 또는 열경화성 수지, 약 1 내지 약 50중량%의 인광성 안료 및 약 0.001 내지 약 20중량%의 레이저 에너지 흡수 첨가제를 포함하는 플라스틱 조성물로부터 성형, 압출 또는 형성된 인광 플라스틱 제품을 개시하였다.
- [0010] 미국 특허 제 6,375,864 B1 호는 인광물질 안료를, 바람직하게는 중합체-가용성 일광 형광 염료와 함께 포함하는 조성물 및 이로부터 성형, 압출 또는 형성된 인광 플라스틱 제품을 개시하였다.
- [0011] 일본 특허 출원 제 2000-034 414 호는 광 저장 인광성 안료를 총 1 내지 4중량%로 함유하는 반투명성 광 저장 수지를 개시하였다. 스트론튬 알루미늄에이트가 이 일본 특허 출원의 실시예에서 사용되었다. 일본 특허 출원 제 2000-034 414 호에 따르면, 수십 μm 내지 수백 μm 로 변화되는 매우 광범위한 입자 크기를 가지며 평균 입자 크기가 약 10 내지 20 μm 인 인광성 안료의 사용이 통상적이다. 일본 특허 출원 제 2000-034 414 호는 특정 입자 크기를 갖는 인광성 안료를 사용함으로써 공지된 조성물의 잔류 발광체의 상대 밀도와 광 투과도의 균형을 향상시키고자 하였다.
- [0012] 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 알루미늄에이트 입자는 매우 단단하여 사출 성형 및 압출 성형 기계에서 스크루의 마모를 야기할 수 있다. 일반적으로, 알루미늄에이트 입자는 스크루상에 축적된 탄소를 제거하여 스크루로 처리된 조성물의 그레이화(graying)를 초래하기에 충분한 정도로 마모를 유발할 수 있다.
- [0013] 그레이화를 덜 야기하고 보다 소량을 사용해서 종래의 보다 다량의 안료를 사용하여 수득된 것과 동일한 광학 효과를 얻을 수 있는 인광성 안료를 발견할 것이 요구된다.
- [0014] 2001년 8월 6일자로 출원된 미국 특허 출원 번호 제 09/922,624 호는 열가소성 폴리카보네이트 수지 및 인광성 안료(인광물질)를 포함하는 투명성 또는 반투명성 열가소성 조성물을 개시하였다. 인광물질은 0.01 내지 2.0중량%의 양으로 존재한다. 인광물질은 10 μm 미만의 중간 입자 크기를 가져야 한다. 조성물의 그레이화가 이 입자 크기를 선택함으로써 최소화될 수 있다고 언급되어 있다.
- [0015] 발명의 요약
- [0016] 본 발명에 이르러 열가소성 수지중에 실리콘 오일로 피복된 인광성 안료를 혼입함으로써 사출 성형 기계의 스크루로 처리될 때 본 발명의 조성물의 그레이화를 감소시키는 것이 가능함을 관찰하였다.
- [0017] 본 발명은 하나 이상의 열가소성 수지; 하기 화학식 A로 표시된 알루미늄에이트 기질을 갖고 실리콘 오일로 피복된 인광성 안료를 포함하는 열가소성 조성물에 관한 것이다:
- [0018] 화학식 A
- [0019] M-A1
- [0020] 상기 식에서,
- [0021] M은 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 금속 원소이고;
- [0022] A1은 알루미늄에이트기를 나타낸다.
- [0023] 본 발명의 열가소성 조성물은 최적 광학 효과를 얻기 위해 투명하거나 반투명한 것이 바람직하다.
- [0024] 유로퓸(Europium)으로 도핑된 알루미늄에이트 인광성 안료가 사용 가능하다.
- [0025] 유로퓸 및 디스프로슘(Dysprosium)과 같은 하나 이상의 공-도펀트로 도핑된 알루미늄에이트 인광성 안료 또한 사용 가능하다.

[0026] 본 발명의 임의의 조성물의 열가소성 조성물의 사출 성형 또는 압출 성형으로 형성된 물체가 또한 본 발명의 부분을 형성한다.

발명의 상세한 설명

[0027] 폴리카보네이트중 장시간 잔광성 인광성 안료의 가공은 통상적으로 매우 복잡한 일이다. 이들 안료의 경도가 일반적으로 매우 높기 때문에 압출기 스크루는 배합중에 또는 사출 성형 공정중에 조차도 "스크럽(scrubbed)"된다. 이는 수지 및/또는 최종 부분의 그레이화를 초래한다. 이 문제의 해결책은 압출 성형중 안료를 하류부분에 공급하는 것이다. 불행하게도, 이것이 그레이화 문제를 감소시킬지라도, 문제가 없어지지 않는다는. 다른 해결책은 극도로 미세한 안료(약 10마이크론 미만의 최대 입자 크기)를 사용하는 것이다. 이 기법은 그레이화 문제를 추가로 감소시키는데 유용한 것으로 증명되었다. 안료의 하류 부분 공급은 인광성 안료의 첨가의 바람직한 방법이다(분말 형태로 또는 분산된 마스터배치 형태로). 극도로 미세한 안료가 사용되고 심지어 단일 스크루 압출기가 완전한 수지 체계를 배합할 수 있는 경우에는, 하류 부분 공급도 요구되지 않는다. 그러나, 큰 인광성 안료 입자는 열가소성 수지중에 배합되기 전에 훨씬더 밝고 가장 오래가는 글로우를 나타내는 것으로 당해 분야 숙련자에 널리 공지되어 있다. 그러나, 이들 큰 입자가 압출 성형 공정중에 하류 부분을 공급할 때 조차도 가장 명백한 그레이화를 만들어내는 사실 또한 잘 확립되었다.

[0028] 그레이화는 본 발명의 조성물을 사용함으로써 최소화될 수 있음이 밝혀졌다.

[0029] (A) 하나 이상의 열가소성 수지; 및

[0030] (B) 하기 화학식 A로 표시된 알루미늄에이트 기질을 갖고 실리콘 오일로 피복된 인광성 안료:

[0031] 화학식 A

[0032] M-A1

[0033] 상기 식에서,

[0034] M은 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 금속 원소이고;

[0035] A1은 알루미늄에이트기를 나타낸다.

[0036] 본 발명의 피복된 안료의 사용은 추가의 이점을 제공한다: 안료의 수분 민감성이 감소하고, 중합체 기질은 종종 열가소성 수지의 특성에 영향을 줄 수 있는 안료와 덜 용이하게 반응할 수 있다.

[0037] 본 발명은 또한 2가지의 상이한 후속적으로 적용된 실리콘 오일로 피복된 인광성 열가소성 조성물을 청구한다. 인광성 안료는 수소-알킬 실록산 오일을 포함하는 제 1 피복물 및 폴리다이알킬 실록산 오일을 포함하는 제 2 피복물을 가질 수 있다. 피복의 순서는 또한 반대가 될 수 있다. 이들 피복 단계는 배합 이전에 수행된다.

[0038] 피복물은 통상적으로 인광성 안료에 대해서 약 0.05 내지 20, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 5중량%의 양으로 존재한다.

[0039] 본 발명의 열가소성 조성물은 첨가되어 일광 색을 제공하는 착색제를 포함할 수 있다.

[0040] 본 발명의 열가소성 조성물은 열가소성 수지 100중량부당 인광성 안료 0.1 내지 40, 바람직하게는 0.1 내지 30, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10중량부를 포함할 수 있다.

[0041] 본 발명은 또한 본 발명의 열가소성 조성물의 제조에 적합한 농축물에 관한 것이다. 농축물은 열가소성 수지 100중량부당 인광성 안료 5 내지 50중량부를 포함할 수 있다.

[0042] 본 발명의 수지 조성물은 투명성, 반투명성 또는 불투명성일 수 있다. 당해분야 숙련자에게 공지된 바와 같이, 외관은 본 발명의 조성물의 성분의 정확한 특성 및 사용된 양에 의존한다.

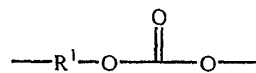
[0043] 본 발명의 열가소성 조성물은 사출 성형으로 물체를 성형하는데 바람직하게 사용된다. 본원은 또한 본 발명의 열가소성 조성물의 사출 성형으로 형성된 물체를 청구한다. 본 발명의 열가소성 조성물은 또한 압출 성형품, 예컨대 시트 또는 필름에서 사용될 수 있다.

[0044] 본 발명의 조성물에 대해 적합한 열가소성 수지는 예를 들어 폴리카보네이트 또는 폴리카보네이트와 다른 열가소성 중합체의 혼합물이다.

[0045] 폴리카보네이트

[0046] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "폴리카보네이트"는 하기 화학식 I의 구조 단위를 갖는 중합체를 포함한다:

화학식 I



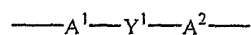
[0047]

[0048] 상기 식에서,

[0049] R^1 기의 총수의 약 60% 이상은 방향족 유기 라디칼이고 나머지는 지방족, 지환족 또는 방향족 라디칼이다.

[0050] 바람직하게, R^1 은 방향족 유기 라디칼, 더욱 바람직하게는 하기 화학식 II의 라디칼이다:

화학식 II



[0051]

[0052] 상기 식에서,

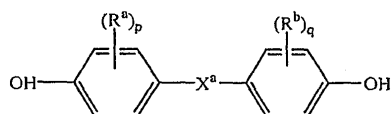
[0053] A^1 및 A^2 는 각각 단환식 2가 아릴 라디칼이고;

[0054] Y^1 은 A^2 로부터 A^1 을 분리하는 0, 1 또는 2 개의 원자를 갖는 가교 라디칼이다.

[0055] 예시적인 실시태양에서, 하나의 원자는 A^2 로부터 A^1 을 분리한다. 이러한 유형의 라디칼의 구체적인 예로는 -O-, -S-, -S(O)-, -S(O₂)-, -C(O)-, 메틸렌, 사이클로헥실-메틸렌, 2-[2,2,1]-바이사이클로헥틸리텐, 에틸리텐, 아이소프로필리텐, 네오펜틸리텐, 사이클로헥실리텐, 사이클로펜타데실리텐, 사이클로도데실리텐, 아다만틸리텐 등이 있으나 이에 한정되지는 않는다. 또 다른 실시태양에서는 0 개의 원자가 A^2 로부터 A^1 을 분리하는데, 예컨대 바이페놀(OH-벤젠-벤젠-OH)이 있다. 가교 라디칼 Y^1 은 탄화수소기 또는 포화 탄화수소기, 예컨대 메틸렌, 사이클로헥실리텐 또는 아이소프로필리텐일 수 있다.

[0056] 폴리카보네이트는 단지 하나의 원자가 A^2 로부터 A^1 을 분리하는 다이하이드록시 화합물의 반응에 의해 제조될 수 있다. 본원에서 사용된 "다이하이드록시 화합물"이란 용어는 예를 들어, 하기 화학식 III을 갖는 비스페놀 화합물을 포함한다:

화학식 III



[0057]

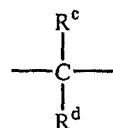
[0058] 상기 식에서,

[0059] R^a 및 R^b 는 독립적으로 수소, 할로겐 원자 또는 1가 탄화수소기이고;

[0060] p 및 q는 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

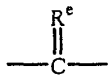
[0061] X^a 는 하기 화학식 IVa 또는 IVb의 기이다:

화학식 IVa



[0062]

화학식 IVb



[0063]

[0064]

[상기 식에서,

[0065]

R^c 및 R^d 는 독립적으로 수소 원자 또는 1가 선형 또는 환형 탄화수소기이고;

[0066]

R^e 는 2가 탄화수소기이다].

[0067]

적합한 다이하이드록시 화합물의 몇몇 예로는 이가 페놀 및 다이하이드록시 치환된 방향족 탄화수소, 예컨대 미국 특허 제 4,217,438 호에 개시된 화합물 명 또는 화학식(일반적 또는 구체적)이 포함되나 이에 한정되지는 않는다. 화학식 III으로 표시될 수 있는 비스페놀 화합물 유형의 구체적 예로는 다음이 있으나 이에 한정되지는 않는다: 1,1-비스(4-하이드록시페닐)메테인; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에테인; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인(이하 "비스페놀 A" 또는 "BPA"라 칭함); 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부테인; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)옥테인; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)프로페인; 1,1-비스(4-하이드록시페닐) n-부테인; 비스(4-하이드록시페닐)페닐메테인; 2,2-비스(4-하이드록시-1-메틸페닐)프로페인; 1,1-비스(4-하이드록시-t-부틸페닐)프로페인; 비스(하이드록시아릴)알케인, 예컨대 2,2-비스(4-하이드록시-3-브로모페닐)프로페인; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로펜테인; 4,4'-바이페놀; 및 비스(하이드록시아릴)사이클로알케인, 예컨대 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인; 등, 및 이들 비스페놀 화합물 중 하나 이상을 포함하는 혼합물.

[0068]

단일중합체보다 카보네이트 공중합체의 사용이 요구되는 경우에서, 둘 이상의 상이한 이가 페놀 또는 이가 페놀과 글리콜 또는 하이드록시- 또는 산-말단 폴리에스터 또는 이염기 산 또는 하이드록시 산 또는 지방족 이산의 공중합체의 중합화에 의해 수득되는 폴리카보네이트도 사용될 수 있다. 일반적으로, 유용한 지방족 이산은 약 2 내지 약 40개의 탄소를 갖는다. 바람직한 지방족 이산은 도데칸다이온산이다.

[0069]

폴리카보네이트 수지를 포함하는 본 발명의 조성물중 혼입될 수 있는 적합한 중합체는 예를 들어 실리콘 폴리카보네이트 블록 공중합체 및 치환족 폴리에스터 수지이다.

[0070]

적합한 실리콘 폴리카보네이트 블록 공중합체는 약 10 내지 100개의 화학적으로 조합된 다이유기실록시 단위의 평균 블록 길이를 갖는 화학적으로 조합된 폴리다이유기실록산 단위를 약 0.5중량% 내지 약 80중량% 갖는다. 이것은 예컨대 미국 특허 제 5,530,083 호에 개시된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0071]

적합한 치환족 폴리에스터 수지는 지방족 C_2 - C_{12} 다이올 또는 화학적 등가물 및 C_6 - C_{12} 지방족 이산 또는 화학적 등가물의 반응 생성물을 포함하는 수지이고, 이때 치환족 폴리에스터 수지는 치환족 다이카복실산 또는 화학적 등가물 및/또는 치환족 다이올 또는 화학적 등가물 약 80중량% 이상을 함유한다.

[0072]

바람직한 폴리에스터 분자는 치환족 다이올 및 치환족 이산 화합물, 특히 폴리사이클로헥세인 다이메탄올 사이클로헥실 다이카복실레이트로부터 유래한다. 단 하나의 환식 단위를 갖는 폴리에스터가 또한 유용할 수 있다. 가장 바람직한 폴리에스터는 치환족 이산 및 치환족 다이올 성분, 예컨대 폴리사이클로헥세인 다이메탄올 사이클로헥실 다이카복실레이트 모두를 갖는다.

[0073]

알루미늄에이트 기질을 갖는 인광성 안료 및 이 안료에 의해 수득된 미적 효과

[0074]

본 발명의 조성물로 성형된 제품은 인광성이다. 형광성 및 인광성은 분자 규모 상 매우 유사한 현상이다. 이들은 물질이 특정 파장의 방사선을 흡수하고 상이한 파장의 광자를 재방출할 때 일어난다. 전형적으로, 인광성 방사는 10^{-4} 초 초과로 일어나는(수분 또는 수시간동안 지속될 수 있다) 반면, 형광은 10^{-4} 내지 10^{-9} 초동안 아주 짧게 지속되는 현상이다. 인광 또는 형광 분자가 광을 흡수할 때 전자는 더욱 높은 진동 에너지 상태로 여기된다. 이어서, 분자는 충돌 및 내부 에너지 전환에 의해 그의 과량의 진동 에너지를 소실하고, 제 1 여기 상태의 가장 낮은 진동 수준으로 떨어진다. 이러한 수준으로부터 분자는 형광의 형태에서 이의 에너지를 방출하여 임의의 진동 수준의 바닥 상태로 회복될 수 있다.

[0075]

긴 잔광 인광 안료는 전형적으로 200 내지 450nm의 광을 흡수한다. 결과적으로, 가장 중요한 자외선 기여도를 갖는 광원이 인광 제제를 활성화시키는데 가장 효율적이다. 광원 D65(6500K 광원)는 자외선 범위를 포함하는 일광의 우수한 재생산물이다. 맥베스(MacBeth) 광 부스에서 10분 동안 D65 조사 후, 본 발명의 열가소성 수지

조성물로 성형된 칼라 칩은 몇시간에 걸쳐 기하급수적으로 저하되는 강한 초기 글로우를 나타낸다. 본 발명의 투명성 또는 반투명성 수치 조성물의 경우에는 폴리카보네이트가 과장-가이드로서 작용하여 방사가 칩의 가장자리 상에 보다 현저하게 강력해져서 "가장자리 글로우" 효과를 수득할 수 있다는 사실이 주목된다. 가장자리 글로우 효과는 예를 들어, 성형된 부품에서 두드러진 특색을 달성시키므로 디자인 면에서 우수한 성능을 추가한다. 가장자리 글로우의 효과량은 광 산란제의 첨가에 의해 감소될 수 있으며, 광 산란제로는 전형적으로 티탄 다이옥사이드, 아연 옥사이드 또는 테프론이 있으나 이에 한정되지는 않는다. 산란제는 밤에 더욱 균질하게 부품을 글로우시킬 뿐만 아니라 칼라능 면에서도 보다 실현성을 수득할 수 있다. 밝은 색(예컨대 파란색, 노란색, 초록색, 보라색, 밝은 빨간색 및 오렌지색)이 수득되며, 착색제의 존재에도 불구하고 산란제를 함유하지 않는 제제와 유사하거나 보다 우수하게 글로우 성능을 나타낸다.

[0076] 몇몇 인광 안료는 자외선 에너지 없이 광원에 의해 효과적으로 활성화될 수 있다는 것을 주의해야 한다. 이러한 인광물질은 실제로 유사 청백색 형광 빛과 같은 실내 광에 의해 빨리 활성화된다. 이들은 티탄 다이옥사이드 및 기타 착색제와 같은 광 산란제와 혼합되어 사용되는 것이 바람직한 실시태양이다. 이들 특정 안료의 또 다른 중요한 용도는 자외선 안정화제가 자외선 에너지를 스크리닝하고 이에 따라 보통의 인광 안료가 빨리 효과적으로 활성화되지 않으므로 자외선 안정화제를 함유하는 제제이다.

[0077] 알루미늄에이트 기질을 갖는 적합한 인광 안료의 화학적 구조는 상기 언급된 특허 문헌, 특히 미국 특허 제 5,424,006 호에 개시되어 있다. 유로퓸, 심지어 보다 바람직하게는 유로퓸 및 하나 이상의 공-도펀트로 도핑된 인광 안료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0078] 이들은 네모토 앤드 캄파니(Nemoto & Co) 또는 허니웰(Honeywell)로부터 상이한 입자 크기로 상업적으로 입수가 가능하다.

[0079] 본 발명의 열가소성 조성물중에 사용되는 것으로서 바람직한 인광성 안료는 10 μ m 미만의 중간 입자 크기를 가져야한다. 중간 입자 크기는 종종 D50-값으로 나타낸다. 통상적으로 공지된 레이저 회절법, 보다 정확하게는 낮은 각 광 산란(LALLS)이라 불리는 방법에 의해 측정될 수 있다. 이러한 방법의 일반적인 설명은 예를 들어 ISO 13320, 레이저 회절에 의한 입자 크기 분석과 관련된 새로운 국제 표준에서 찾을 수 있다.

[0080] 본 발명의 조성물의 기타 성분

[0081] 본 발명의 조성물은 산화방지제, 이형제, 난연제 또는 착색제의 임의의 조합과 같은 추가의 첨가제를 포함하여 일광 및 자외선 안정화제하에서 요구되는 미적 외관을 달성할 수 있다. 본 발명의 조성물중에 티탄 다이옥사이드와 같은 산란제를 혼입하는 것 또한 가능하다.

[0082] 본 발명의 조성물로 성형된 물체

[0083] 본 발명의 조성물로부터 제조된 물체는 폴리카보네이트의 물성이 필요하고 미적 목적을 위해 암흑 중 글로우 효과가 요구되는 용도, 예를 들어, 사무 기기, 컴퓨터 및 주변 장치, 소모 전자품, 텔레콤(휴대용 전화, 개인 데이터 보조기, 무선 장치), 자동차 산업(손잡이, 계기판, 반사기) 및 헬멧 용품에 사용될 수 있다. 또다른 용도는 광학 매체, 특히 DVD-5 및 DVD-9와 같은 광학 디스크의 비-정보 측면(판독 레이저가 관통하지 않는 디스크 반쪽)일 수 있다.

[0084] 물체는 또한 EXIT 기호 또는 압출 성형 또는 사출 성형에 의해서 형성된 다른 발광 디스플레이와 같은 기호를 포함한다.

[0085] 본 발명의 조성물의 제조 방법

[0086] 인광성 안료는 실리콘 오일의 하나 이상의 유형 및 본 발명의 2가지 상이한 오일의 가장 바람직한 양태를 사용하여 피복된다. 실리콘 오일은 작용기(예컨대 알킬, 알콕시, 알콜, 알릴, 비닐 또는 알코일이나 이에 제한되지 않음)를 가질 수 있는 폴리실록산 중합체이다. 실리콘 오일의 가장 일반적 예는 폴리메틸하이드로실록산 및 폴리다이메틸실록산, 폴리메틸에틸실록산 등이다. 바람직한 양태에서, 인광성 안료는 제 1 피복제로서 폴리메틸하이드로실록산(지이 실리콘즈(GE Silicones)에 의해 시판된 DF-1040)을 사용하여 피복된다. 폴리메틸하이드로실록산은 하이드로실릴화에 의해 안료 표면에 효과적으로 결합될 수 있고 효과적인 보호를 제공한다. 그러나, 미반응 Si-H 결합의 존재는 덩어리 형성의 가능성을 증가시킨다. 이들 덩어리는 제조시 일부 공급 문제를 발생시키거나 단순히 안료의 덩어리를 야기하여 상기 물질의 사용을 비실용적으로 만들기 때문에 바람직하지 않다. 이러한 문제를 피하기 위해서, 제 2 실리콘 피복이 적용된다. 전체 피복이 더욱 수-불투과성이 되게 할 뿐만 아니라 분지방지 특성을 갖기 위해서, 폴리다이메틸실록산(지이 실리콘즈에 의해 시판된 DF-581)이 제 1 피복물

하였다. 고 유동 폴리카보네이트 수지를 압출기의 공급목을 통하여 압출 성형된 생성물중에 안료의 부하량 5중량%를 달성하기 위해서 10:1의 비로 동시에 공급하였다. 압출 성형을 290℃의 용융 온도에서 수행하고 수욕중에서 냉각한 후 수지 스트랜드를 펠렛화하였다.

[0095] 제제 1A에서는, 동일한 안료를 사용하지만 본 발명에 따라서 피복하지 않았다. 펠렛화된 물질중에 안료의 부하량 5중량%를 수득하기 위해서 압출 성형 조건을 동일하게 유지하였다. 컬러 칩(5.08cm x 7.62cm, 두께: 2.54mm)을 각각의 제제에 대해 성형하였다. 컬러 값(CIE 랩 컬러 스페이스)을 D65 광원 및 10° 관찰기(observer)하에서 맥베스 7000A 분광계를 사용하여 반사 모드(백색 타일 배경)에서 칩상에서 측정하였다. 2가지 제제의 글로우 성능을 외부 광이 측정을 방해하는 것을 예방하는 시판 암상자가 연결된 미놀타(Minolta) LS-100 발광계를 사용하여 측정하였다. 컬러 칩(5.08cm x 7.62cm, 두께: 2.54mm)을 먼저 어두운 곳에 24시간 동안 정치시켜 인광 안료를 완전히 방전하였다. 그다음, 이들을 자극된 일광(1000lux 강도의 D65)에 15분 동안 맥베스 스펙트라라이트 III 광 부스중에서 노출시키고 인광 붕괴를 구비된 정착물내 미놀타 발광계를 사용하여 측정하였다.

[0096] 폴리카보네이트 수지 조성물(1A)을 다음을 혼합하여 제조하였다:

100부	21,900의 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비스페놀-A 카보네이트)
0.06부	트리스(2,4-다이-3차-부틸페닐) 포스파이트
0.27부	펜타에리트리톨 테트라스테아레이트
5부	공급기로부터 도달해 사용되는 루미노바 G300M

[0097]

[0098] 폴리카보네이트 수지 조성물(1B)은 다음을 혼합하여 제조하였다:

100부	21,900의 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비스페놀-A 카보네이트)
0.06부	트리스(2,4-다이-3차-부틸페닐) 포스파이트
0.27부	펜타에리트리톨 테트라스테아레이트
5부	지이 실리콘즈 DF-1040(폴리메틸하이드로실록산) 5% 및 지이 실리콘즈 DF-581(폴리다이메틸실록산) 5%를 갖는 본 발명에 따라서 피복된 루미노바 G300M

[0099]

[0100] 색 좌표 및 글로우 성능은 하기 표 1에 요약한다. 본 발명에서 기술되어 있는 피복 공정의 결과로서, 부품은 일광에서 더 큰 L*값(색의 밝기)을 가질 뿐만 아니라 암흑중에 거의 50% 초과 휘도를 갖는다. 부연하면, 본 발명에 기술되어 있는 피복 공정이 사용될 때, 부품은 더 투명할 뿐만 아니라 더 밝은 인광을 나타낸다.

표 1

특성	제제 1A	제제 1B
CIELAB(반사/D65/10°) L*	69.70	76.22
CIELAB(반사/D65/10°) L*	-1.25	-4.14
CIELAB(반사/D65/10°) L*	11.81	12.84
100초 후 발광(mCd/m ²)	130	193
200초 후 발광(mCd/m ²)	75	110

[0101]

[0102] 실시예 2

[0103] 다음에 기술된 제제에서, 상대적으로 작은 입자 크기를 갖는 시판된 장기간 잔광성 인광성의 안료, 즉 루미노바 GLL300FFS(중간 입자 크기 약 2마이크론, 최대 입자 크기 약 6마이크론)를 사용하였다. 제제 2B 및 2C의 경우에, 인광성 안료를 먼저 폴리다이메틸실록산으로 피복한 후 폴리메틸하이드로실록산 및 폴리다이메틸실록산(각각 지이 실리콘즈 DF-1040 및 DF-581)의 이중 피복으로 본 발명에 따라서 피복하였다. 각각의 오일을 안료 중량당 1%(제제 2B) 또는 2%(제제 2C)의 양으로 안료중에 첨가하고 기계적 혼합기를 사용하여 분산하였다. 제제 2A의 경우에, 안료를 공급받아 사용하였다. 이어서, 안료를 29,900의 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비스페놀-A 카보네이트) 수지 분말, 포스파이트 안정화제 및 이형제와 회전 혼합하였다. 이어서, 수지 조성물을 단일 스크

루 압출기의 공급목을 통하여 공급하였다. 압출 성형을 290℃의 용융 온도에서 수행하고 수지 스트랜드를 수욕 중에서 냉각한 후 펠렛화하였다.

[0104] 각각의 제제에 대해, 컬러 칩(5.08cm x 7.62cm, 두께: 2.54mm) 뿐만 아니라 시험 부품(노치트 아이조드 바(Notched Izod bars))을 성형하였다. 용융 흐름 특성(용융 부피율)을 300℃에서 체류 시간 6분(MVR 6) 및 18분(MVR 18) 후 수지 펠렛상 뿐만 아니라 성형된 컬러 칩(MVR 부분)상에서 ASTM D1238에 따라서 분석하였다.

[0105] 폴리카보네이트 수지 조성물(2A)은 다음을 혼합하여 제조하였다:

100부	29,900의 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비스페놀-A 카보네이트)
0.06부	트리스(2,4-다이-3차-부틸페닐) 포스파이트
0.27부	펜타에리트리톨 테트라스테아레이트
6부	공급기로부터 공급받아 사용하는 루미노바 GLL-300FFS

[0106]

[0107] 폴리카보네이트 수지 조성물(2B)은 다음을 혼합하여 제조하였다:

100부	29,900의 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비스페놀-A 카보네이트)
0.06부	트리스(2,4-다이-3차-부틸페닐) 포스파이트
0.27부	펜타에리트리톨 테트라스테아레이트
6부	지이 실리콘즈 DF-581(폴리다이메틸실록산) 1% 및 이어서 지이 실리콘즈 DF-1040(폴리메틸하이드로실록산) 1%를 갖는 본 발명에 따라서 피복된 루미노바 GLL-300FFS

[0108]

[0109] 폴리카보네이트 수지 조성물(2C)은 다음을 혼합하여 사용하였다:

100부	29,900의 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비스페놀-A 카보네이트)
0.06부	트리스(2,4-다이-3차-부틸페닐) 포스파이트
0.27부	펜타에리트리톨 테트라스테아레이트
6부	지이 실리콘즈 DF-581(폴리다이메틸실록산) 2% 및 지이 실리콘즈 DF-1040(폴리메틸하이드로실록산) 2%를 갖는 본 발명에 따라서 피복된 루미노바 GLL-300FFS

[0110]

[0111] 용융 흐름 특성 뿐만 아니라 노치트 아이조드 충격 저항성은 하기 표 2에서 요약하였다. 본 발명에서 기술되어 있는 피복 공정이 사용될 때, 형성된 수지 조성물이 훨씬더 우수한 용융 안정성을 가짐이 명백하다(용융 흐름 이동 5% 미만). 기계적 특성이 피복된 안료에서 현저하게 향상됨 또한 주목할만하다. 안료상에 피복이 없는 경우, 성형된 물체는 실온에서 완전히 부쉬지는 반면에, 실리콘 피복 공정이 사용된 경우는 비-피복된 폴리카보네이트에 비해 완전 연성 및 노치트 아이조드 충격 저항성을 나타낸다. 이는 비-피복된 안료가 약 7 내지 70cm³/10분의 수지의 명목상 용융 부피율을 이동시키는 사실에 기인할 수 있다. 이 이동은 통상적으로 물리적 특성의 손실을 초래하는 폴리카보네이트 사슬의 분해의 표시이다.

표 2

특성	단위	방법	2A	2B	2C
노치트 아이조드 충격(%유연성), 0.125"(3.2mm), 23℃	ft-lb/in [J/m]	ASTM D256	2(0%) [106]	16(100%) [850]	16(100%) [850]
노치트 아이조드 충격(%유연성), 0.125"(3.2mm), 0℃	ft-lb/in [J/m]	ASTM D256	2(0%) [106]	15(100%) [795]	15(100%) [795]
용융 부피율, 300℃, 1.2kgf, 2.54cm, 6분	cm ³ /10분	ASTM D1238	66.63	6.96	6.48
용융 부피율, 300℃, 1.2kgf, 2.54cm, 18분	cm ³ /10분	ASTM D1238	73.85	7.03	6.58
용융 부피율, 300℃, 1.2kgf, 2.54cm, 부분	cm ³ /10분	ASTM D1238	68.99	7.43	6.75
6 내지 18분 사이의 용융 부피율 이동(%)	%	-	10.8	1.0	1.5

실시예 3

다음에서 기술된 제제에서, 상대적으로 작은 입자 크기를 갖는 시판된 장시간 잔광성 인광성 안료, 즉 루미노바 GLL300FFS(중간 입자 크기 약 2마이크론, 최대 입자 크기 약 6마이크론)를 사용하였다. 제제 3A 및 3B의 경우에, 인광성 안료를 먼저 폴리다이메틸실록산으로 피복한 후 폴리메틸하이드로실록산 및 폴리다이메틸실록산(각각 지이 실리콘즈 DF-1040 및 DF-581)의 이중 피복으로 본 발명에 따라서 피복하였다. 각각의 오일을 안료 중량당 1%(제제 3A) 또는 2%(제제 3B)의 양으로 안료중에 첨가하고 기계적 혼합기를 사용하여 분산하였다. 이어서, 29,900의 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비스페놀-A 카보네이트) 수지 분말, 포스파이트 안정화제 및 이형제와 회전 혼합하였다. 이어서, 수지 조성물을 단일 스크루 압출기의 공급목을 통하여 공급하였다. 압출 성형을 290℃의 용융 온도에서 수행하고 수지 스트랜드를 수욕에서 냉각한 후 펠렛화하였다.

용융 흐름 특성(용융 부피율)을 300℃에서 체류 시간 6분(MVR 6) 및 18분(MVR 18) 후 수지 펠렛상에서 ASTM D1238에 따라서 분석하였다.

폴리카보네이트 수지 조성물(3A)는 다음을 혼합하여 제조하였다:

100부	29,900의 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비스페놀-A 카보네이트)
0.06부	트리스(2,4-다이-3차-부틸페닐) 포스파이트
0.27부	펜타에리트리톨 테트라스테아레이트
30부	순차적으로 지이 실리콘즈 DF-581(폴리다이메틸실록산) 1% 및 지이 실리콘즈 DF-1040(폴리메틸하이드로실록산) 1%를 갖는 본 발명에 따라서 이미 피복된 루미노바 GLL-300FFS

폴리카보네이트 수지 조성물(3B)은 다음을 혼합하여 제조하였다:

100부	29,900의 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비스페놀-A 카보네이트)
0.06부	트리스(2,4-다이-3차-부틸페닐) 포스파이트
0.27부	펜타에리트리톨 테트라스테아레이트
30부	순차적으로 지이 실리콘즈 DF-581(폴리다이메틸실록산) 2% 및 지이 실리콘즈 DF-1040(폴리메틸하이드로실록산) 2%를 갖는 본 발명에 따라서 이미 피복된 루미노바 GLL-300FFS

용융 흐름 특성(용융 부피율)을 하기 표 3에서 요약한다. 본 발명에서 기술된 피복 공정이 사용될 때 형성된 수지 조성물은 이렇게 극도로 높은 안료 부하율(30%)에 대해서 비교적 양호한 용융 안정성을 갖는 것이 명백하다. 이는, 본 발명에 따라서 인광성 안료가 피복될 때, 직접적으로 물체 형성에 사용될 수 있거나 또는 더 낮

은 인광성 안료 함량으로 지속성 수지 조성물의 형성을 허용할 수 있는 매우 안정한 안료 농축물(마스터배치)을 제조하는 것이 가능함을 설명한다.

명목상 용융 흐름이 안료 부하율 6%(실시예 2B 및 2C) 내지 30%(실시예 3A 및 3B)의 3단위 미만의 비교적 작은 이동을 나타냄이 주목된다. 비-피복된 안료가 단지 6%일 때, 폴리카보네이트 수지 조성물은 피복된 안료가 부하율 30%에서 사용될 때 보다 약 7배 더 높은 용융 부피율을 갖는다. 이는 피복된 안료가 이들의 물리적 특성을 유지하는 고 부하율 수지 제제를 수득하는데 사용되어야 함을 명백하게 나타낸다.

표 3

특성	단위	방법	3A	3B
용융 부피율, 300℃, 1.2kgf, 2.54cm, 6분	cm ³ /10분	ASTM D1238	8.22	7.28
용융 부피율, 300℃, 1.2kgf, 2.54cm, 18분	cm ³ /10분	ASTM D1238	9.87	8.40
6 내지 18분 사이의 용융 부피율 이동(%)	%	-	20.0	15.4