



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월27일
(11) 등록번호 10-0890701
(24) 등록일자 2009년03월19일

(51) Int. Cl.
C08L 69/00 (2006.01) C08K 5/523 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7015256
(22) 출원일자 2004년09월24일
심사청구일자 2008년02월04일
번역문제출일자 2004년09월24일
(65) 공개번호 10-2004-0097224
(43) 공개일자 2004년11월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/002683
국제출원일자 2003년03월14일
(87) 국제공개번호 WO 2003/080727
국제공개일자 2003년10월02일
(30) 우선권주장
10213431.6 2002년03월26일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP1995316411 A
DE19962930 A
JP1997143353 A
WO2002055526 A1

(73) 특허권자
바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 데-51368 레버쿠젠
(72) 발명자
자이델, 안드레아스
독일 41542 도르마겐 비르넨베크 5
엑셀, 토마스
독일 41540 도르마겐 파우엔스트라쎄 51
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 15 항

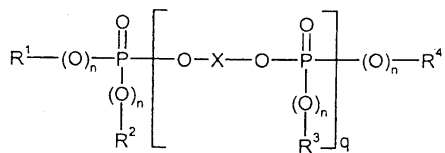
심사관 : 이상우

(54) 소성된 활석을 함유하는 내충격성 개질된폴리카르보네이트 조성물

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 포르포네이트를 함유하는 그래프트 중합체 개질된 폴리카르보네이트 조성물에 관한 것이다.

<화학식 I>



상기 식 중,

R¹, R², R³ 및 R⁴는 독립적으로 임의로 할로젠화된 C₁ 내지 C₈-알킬, 임의로 알킬로 치환된 C₅ 내지 C₆-시클로알킬, C₆ 내지 C₂₀-아릴 또는 C₇ 내지 C₁₂-아르알킬을 나타내고,

n은 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

q는 0.8 내지 30이고,

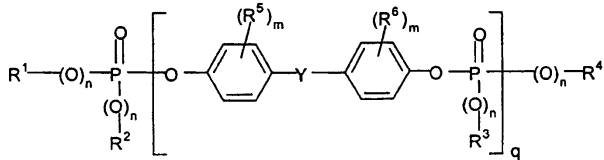
X는 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 단핵 또는 다핵 방향족 라디칼, 또는 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 라디칼을 나타내며, 이는 OH-치환될 수 있고 최대 8개의 에테르 결합을 함유할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트, 그래프트 중합체, 화학식 Ia에 따른 하나 이상의 올리고머 인산 에스테르 및 소성된 활석을 포함하는 열가소성 성형 조성물.

<화학식 Ia>



상기 식 중,

R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 서로 독립적으로 C₁ 내지 C₈ 알킬, C₅ 내지 C₆ 시클로알킬, C₆ 내지 C₂₀ 아릴 또는 C₇ 내지 C₁₂ 아르알킬을 나타내고,

n은 서로 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

q는 0.8 내지 30을 나타내고,

m은 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타내고,

R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 C₁ 내지 C₄ 알킬을 나타내고,

Y는 C₁ 내지 C₇ 알킬리덴, C₁ 내지 C₇ 알킬렌, -O-, -S-, -SO₂- 또는 -CO-를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

- A) 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 40 내지 99 중량부,
- B) B.2) 유리 전이 온도가 10 °C 미만인 하나 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량% 상의 B.1) 하나 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%의 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부,
- C) 비닐 (공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 군으로부터 선택되는 하나 이상의 열가소성 중합체 0 내지 45 중량부,
- D) 올리고머 인산 에스테르 0.5 내지 20 중량부,
- E) 소성된 활석 0.2 내지 20 중량부 및
- F) 적하방지제 0 내지 5 중량부를 함유하고, 모든 중량부의 합이 100이 되는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 Ia에서 q가 수-평균 값 0.8 내지 20을 나타내는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 화학식 Ia에서 q가 0.9 내지 10을 나타내는 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 화학식 Ia에서 q가 1 내지 3을 나타내는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 화학식 Ia에서 Y가 이소프로필리덴 또는 메틸렌을 나타내는 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

제2항에 있어서, A) 50 내지 90 중량부, B) 1 내지 40 중량부, C) 0 내지 30 중량부, D) 1 내지 18 중량부, E) 0.5 내지 15 중량부 및 F) 0.1 내지 1 중량부를 함유하고, 모든 중량부의 합이 100이 되는 조성물.

청구항 9

제2항에 있어서, 성분 B.1이

B.1.1 비닐 방향족, 고리-치환된 비닐 방향족 및 (메트)아크릴산 (C₁-C₈) 알킬 에스테르의 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 50 내지 99 중량% 및

B.1.2 시안화비닐, (메트)아크릴산 (C₁-C₈) 알킬 에스테르 및 불포화 카르복실산의 유도체의 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 1 내지 50 중량%의 혼합물인 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 단량체 B.1.1이 단량체 스티렌, α-메틸 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 하나 이상으로부터 선택되고, 단량체 B.1.2가 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 중 하나 이상으로부터 선택되는 조성물.

청구항 11

제2항에 있어서, 그래프트 기재 B.2가 디엔 고무, EP(D)M 고무, 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 그래프트 기재 B.2가 디엔 고무, 부타디엔/스티렌 공중합체 및 아크릴레이트 고무의 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 조성물.

청구항 13

제2항에 있어서, 비닐 (공)중합체 C)가 비닐 방향족, 시안화비닐, (메트)아크릴산 (C₁-C₈) 알킬 에스테르, 및 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체의 군으로부터의 하나 이상의 단량체의 중합체인 조성물.

청구항 14

제2항에 있어서, 성분 F)가 불소화된 폴리올레핀인 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 윤활제 및 이형제, 기핵제, 대전방지제, 안정화제, 추가 충전제 및 강화제, 염료 및 안료의 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 함유하는 조성물.

청구항 16

삭제

청구항 17

제1항에 따른 조성물로부터 수득가능한 성형 부품.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 소성된 활석을 함유하고, 개선된 기계적 성질 및 색 안정성을 갖는 충격 개질된 중합체 조성물 및 상기 조성물로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.

배경기술

<2> 강화 물질로서 활석을 첨가하여 강성 및 인장 강도를 증가시키고, 온도 변동 하에 치수 안정성을 증가시키며, 폴리카르보네이트 조성물의 표면 특성을 개선시킬수 있음은 공지되어 있다. 내연성 물질에서, 활석 첨가는 또한 방염 상승제로서 역할을 한다.

<3> 제WO 00/148 074호에는 활석으로 충전된 내연성 및 충격-개질된 폴리카르보네이트 조성물이 기재되어 있다. 소성된 활석은 언급되지 않았다.

<4> 제JP-A 0 731 6411호에는 난연제로서 방향족 모노포스페이트 1 내지 30% 및 충전제로서 평균 입자 직경이 2 μm 이하인 소성된 활석 1 내지 20%를 함유하는 PC/ABS 성형 조성물이 기재되어 있다. 성형 조성물은 우수한 가공성, 인성 및 내열성과 함께 우수한 방연성을 특징으로 한다. 그러나, 모노포스페이트를 사출 성형에 의해 제조할 경우, 흐르는(bleeding) 경향 및 목적하지 않는 플레이트-아웃(Plate-out)의 형성을 갖는다는 것을 경험적으로 알게된다.

<5> 제WO 98/51737 A1호에는 충격 개질제로서 폴리스티렌-그라프트 폴리부타디엔 고무를 함유하고, 광물 충전제, 예를 들어 활석을 포함하는 PC/SAN 블렌드가 공지되어 있다. 소성된 활석의 용도는 기재되어 있지 않다. 기재된 성형 조성물은 난연성이 아니다.

<6> 제US-A 5 162 419호에는 사출 성형된 부품의 표면 외관을 개선시키기 위한, 평균 입자 크기가 1.5 내지 20 μm, 바람직하게는 4.0 내지 10 μm인 활석을 함유하는 PC/ABS 성형 조성물이 기재되어 있다. 기재된 성형 조성물은 무광택 표면 및 개선된 기계적 성질을 특징으로 하나 내연성이 아니다.

<7> 제JP-A 11/199768호에는, 활석 및 인산 에스테르를 함유하는 내연성 PC/ABS 조성물이 개시되어 있다. 기재된 PC/ABS 조성물은 개선된 인화성을 보이며, 특히 얇은 벽 응용물에 적합하다. 소성된 활석 등급을 갖는 성형 조성물은 기재되어 있지 않다.

<8> 제EP-A 0 758 003 A2호에는, 강화 물질로서 무기 충전제를 함유할 수 있는 PC 성형 조성물이 기재되어 있다. 특히 충전제로서 활석이 언급되어 있다. 상기 PC 성형 조성물은 또한 내연성일 수 있고, 개선된 표면 외관 및 높은 탄성 모듈러스를 특징으로 한다. 폴리카르보네이트 블렌드는 이 명세서에 기재되어 있지 않다.

<9> 제EP-A 0 391 413호는 구체적인 기하학적 특성을 갖는 무기 충전제를 함유하는 PC/ABS 성형 조성물을 기재하고 있으며, 이로써 상기 성형 조성물은 낮은 선형 열 팽창 계수, 충격 응력 하의 높은 인성 및 높은 내열성으로 구별되어 진다. 비소성된 활석 및 점토 물질이 상기 발명에 따른 충전제로서 기재되어 있다. 난연제는 일반적으로 단지 부가물의 목록내에 언급되었다.

<10> 선행 기술로부터 공지된 활석 함유 PC/ABS 블렌드의 단점은, 활석을 첨가함으로써 중요한 기계적 성질, 예를 들어 융합선 강도 및 인성이 명확하게 감소된다는 것이다. 특히 고순도가 아닌 활석 등급의 경우에 있어서, 물질의 고유색 및 노화 안정성, 특히 UV 광선에 노출 시 조성물의 색 안정성에서의 저하가 존재한다.

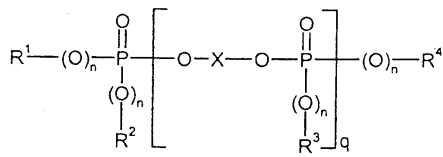
<11> 따라서, 융합선 강도 및 색 안정성의 유리한 조합을 특징으로 하며, 우수한 내열성을 보이는, 하나 이상의 물질 특성을 향상시키기 위해 공지된 방법으로 활석이 첨가된 폴리카르보네이트 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

<12> 난연제로서 올리고머 인산 에스테르 및 소성된 활석을 함유하는 충격 개질된 폴리카르보네이트 성형 조성물이 바람직한 범위의 특성을 보임을 예기치 않게 알게 되었다.

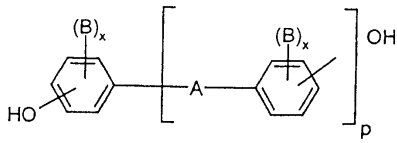
<13> 따라서, 본 발명은 그라프트 중합체로 개질되고, 하기 화학식 I의 올리고머 인산 에스테르 및 소성된 활석을 함유하는 폴리카르보네이트 성형 조성물을 제공한다.

화학식 I



- <14>
- <15> 상기 식 중,
- <16> R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 임의로 할로겐화된 C_1 내지 C_8 알킬, 또는 C_5 내지 C_6 시클로알킬, C_6 내지 C_{20} 아릴 또는 C_7 내지 C_{12} 아르알킬 (각각은 알킬, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬 및(또는) 할로젠, 바람직하게는 염소 또는 브롬으로 임의 치환됨)을 나타내고,
- <17> n 은 서로 독립적으로 0 또는 1을 나타내며,
- <18> q 는 0.8 내지 30을 나타내고,
- <19> X 는 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 단핵 또는 다핵 방향족 라디칼 또는 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 라디칼을 나타내며, 이는 OH-치환될 수 있고 최대 8개의 에테르 결합을 함유할 수 있다.
- <20> 열가소성 성형 조성물은
- <21> A) 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 40 내지 99 중량부, 바람직하게는 50 내지 90 중량부, 특히 바람직하게는 60 내지 80 중량부,
- <22> B) B.2) 유리 전이 온도가 10 °C 미만, 바람직하게는 0 °C 미만, 특히 바람직하게는 -20 °C 미만인 하나 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 70 내지 10 중량% 상의
- <23> B.1) 하나 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 90 중량%의 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부, 바람직하게는 1 내지 40 중량부, 특히 2 내지 25 중량부,
- <24> C) 비닐 (공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 군으로부터 선택되는 하나 이상의 열가소성 중합체 0 내지 45 중량부, 바람직하게는 0 내지 30 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 25 중량부,
- <25> D) 상기 언급한 화학식 I의 올리고머 인산 에스테르 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 18 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 16 중량부,
- <26> E) 소성된 활석 0.2 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량부, 특히 0.8 내지 12 중량부,
- <27> F) 적하방지제, 바람직하게는 불소화된 폴리올레핀 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부, 특히 0.1 내지 0.5 중량부
- <28> 를 함유하고, 모든 중량부의 합이 100이 되는 것이 바람직하다.
- <29> **성분 A**
- <30> 본 발명에 따라 적합한 성분 A에 따른 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 문헌으로부터 공지되어 있거나 또는 문헌으로부터 공지된 방법으로 제조할 수 있다 (방향족 폴리카르보네이트의 제법에 대해서는, 예를 들어 문헌 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964], 및 제DE-AS 1 495 626호, 제DE-OS 2 232 877호, 동 제2 703 376호, 동 제2 714 544호, 동 제3 000 610호 및 동 제3 832 396호 참조; 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제법에 대해서는, 예를 들어 제 DE-OS 3 077 934호 참조).
- <31> 방향족 폴리카르보네이트는, 예를 들어 디페놀과 카르보산 할라이드, 바람직하게는 포스겐과의 반응, 및(또는) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드와의 반응에 의해, 임의로쇄 중결제, 예를 들어 모노페놀을 사용하고, 임의로 삼관능성 또는 다관능성 분지화제, 예를 들어 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용하는 계면 축중합 방법으로, 또는 별법으로 용융 방법으로 제조된다.
- <32> 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은 하기 화학식 II의 디페놀이다.

화학식 II



<33>

<34>

상기 식 중,

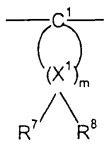
<35>

A는 단일 결합, C₁-C₅ 알킬렌, C₂-C₅ 알킬리덴, C₅-C₆ 시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂- 또는 임의의 헤테로원자를 함유한 다른 방향족 고리가 축합될 수 있는 C₆-C₁₂ 아틸렌이거나,

<36>

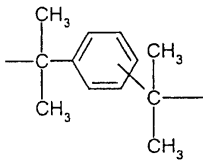
또는 하기 화학식 III 또는 IV의 라디칼이고,

화학식 III



<37>

화학식 IV



<38>

<39>

B는 C₁-C₁₂ 알킬, 바람직하게는 메틸, 할로젠, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬이며,

<40>

x는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

<41>

p는 1 또는 0이며,

<42>

R⁷ 및 R⁸은 각각의 X¹에 대하여 개별적으로 선택될 수 있고, 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆ 알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고,

<43>

X¹은 탄소를 나타내며,

<44>

m은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5를 나타내며,

<45>

1개 이상의 X¹ 원자에서 R⁷ 및 R⁸은 모두 알킬이다.

<46>

바람직한 디페놀은 히드록시논, 레조르시놀, 디히드록시디페놀, 비스(히드록시페닐)-C₁-C₅-알칸, 비스(히드록시페닐)-C₅-C₆-시클로알칸, 비스(히드록시페닐) 에테르, 비스(히드록시페닐) 술폰사이드, 비스(히드록시페닐) 케톤, 비스(히드록시페닐) 술폰 및 α, α-비스(히드록시페닐) 디이소프로필 벤젠 뿐만 아니라 이들의 고리-브롬화 및(또는) 고리-염소화 유도체이다.

<47>

특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 비스페놀 A, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸 부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐) 시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰사이드, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰, 및 그의 디브롬화 및 테트라브롬화 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.

<48>

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

- <49> 디페놀은 개별적으로 또는 임의의 어떠한 혼합물로 사용될 수 있다.
- <50> 디페놀은 문헌으로부터 공지되어 있거나 또는 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 수득될 수 있다.
- <51> 열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 쇠 종결제는, 예를 들어 페놀, p-클로로페놀, p-tert.-부틸 페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀 뿐만 아니라 장쇄 알킬 페놀, 예를 들어 제DE-OS 2 842 005호에 따른 4-(1,3-테트라메틸 부틸) 페놀, 또는 알킬 치환기 내에 총 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 모노알킬 페놀 또는 디알킬 페놀, 예를 들어, 3,5-디-tert.-부틸 페놀, p-이소-옥틸 페놀, p-tert.-옥틸 페놀, p-도데실 페놀, 및 2-(3,5-디메틸 헵틸) 페놀 및 4-(3,5-디메틸 헵틸) 페놀이다. 일반적으로 사용되는 쇠 종결제의 양은, 각각의 경우에서 사용된 디페놀의 몰수 합을 기준으로 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.
- <52> 열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 평균 중량-평균 분자량 (M_w , 예를 들어 초원심분리기 또는 산란광 측정법에 의해 측정됨)은 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 20,000 내지 80,000이다.
- <53> 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 바람직하게는 사용된 디페놀의 합을 기준으로 삼관능성 또는 다관능성 화합물, 예를 들어 3개 이상의 페놀기를 갖는 화합물 0.05 내지 2.0 몰%를 혼입함으로써 분지화할 수 있다.
- <54> 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 모두가 적합하다. 또한, 히드록시아릴옥시 말단기를 갖는 폴리디 오르가노실록산 (사용된 디페놀의 총량을 기준으로) 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%를 성분 A로서 본 발명에 따른 코폴리카르보네이트를 제조하는데 사용할 수 있다. 이들은 공지되어 있거나 (예를 들어, 미국 특허 제3 419 634호) 또는 문헌으로부터 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 함유한 코폴리카르보네이트의 제조는, 예를 들어 제DE-OS 3 334 782호에 기재되어 있다.
- <55> 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외에 바람직한 폴리카르보네이트는, 상기 바람직한 또는 특히 바람직한 것으로 인용된 기타의 디페놀, 특히 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐) 프로판올, 디페놀의 몰수 합을 기준으로 최대 15 몰%로 함유하는 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트이다.
- <56> 방향족 폴리에스테르 카르보네이트를 제조하기 위한 방향족 디카르복실산 디할라이드는 바람직하게 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈린-2,6-디카르복실산의 2가산 (di-acid) 디클로라이드이다.
- <57> 1:20 내지 20:1 비율인 이소프탈산과 테레프탈산의 2가산 디클로라이드의 혼합물이 특히 바람직하다.
- <58> 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 있어, 또한 이관능성 산 유도체로서 카르본산 할라이드, 바람직하게는 포스젠을 혼입한다.
- <59> 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 쇠 종결제의 예는, 상기 언급한 모노페놀 이외에, 그의 클로로포름산 에스테르, 및 C_1 - C_{22} 알킬기 또는 할로젠 원자로 임의 치환될 수 있는 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드 뿐만 아니라 지방족 C_2 - C_{22} 모노카르복실산 클로라이드를 포함한다.
- <60> 각각의 경우에서 쇠 종결제의 양은, 페놀계 쇠 종결제의 경우에는 디페놀의 몰수를 기준으로, 모노카르복실산 클로라이드 쇠 종결제의 경우에는 디카르복실산 디클로라이드의 몰수를 기준으로 0.1 내지 10 몰%이다.
- <61> 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 또한 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수 있다.
- <62> 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 공지된 방식에 의해 선형 및 분지형 모두가 될 수 있다 (또한 이에 관하여 제DE-OS 2 940 024호 및 동 제3 007 934호를 참조함).
- <63> 사용할 수 있는 분지화제의 예는, (사용된 디카르복실산 디클로라이드를 기준으로) 0.01 내지 1.0 몰%의 양으로 삼관능성 또는 다관능성 카르복실산 클로라이드, 예를 들어 트리메산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3'-4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 테트라클로라이드, 1,4,5,8-나프탈린 테트라카르복실산 테트라클로라이드 또는 피로멜리트산 테트라클로라이드, 또는 사용된 디페놀을 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 양으로 삼관능성 또는 다관능성 페놀, 예를 들어 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐) 헵탄-2,4,4-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) 페닐 메탄, 2,2-비스-[4,4-비스-(4-히드록시페닐) 시클로헥실] 프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐 이소프로필) 페놀, 테트라-(4-히드록시페닐) 메탄, 2,6-비스-(2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸 페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-히드록시페닐) 프로판, 테트라-(4-

[4-히드록시페닐 이소프로필]페녹시) 메탄 또는 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리페닐]메틸] 벤젠을 포함한다. 페놀계 분지화제는 디페놀과 함께 포함될 수 있으며, 산 클로라이드 분지화제는 산 디클로라이드와 함께 도입될 수 있다.

- <64> 열가소성 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 중의 카르보네이트 구조 단위의 비율은 광범위하게 다양할 수 있다. 바람직하게는, 카르보네이트기의 비율은 에스테르기와 카르보네이트기의 합을 기준으로 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하이고, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 에스테르 및 카르보네이트 성분 모두는 블럭 형태이거나 축중합물 중에 랜덤 분포될 수 있다.
- <65> 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트의 상대 용액 점도 (η_{rel})는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.22 내지 1.3의 범위이다 (25 °C에서 메틸렌 클로라이드 용액 100 mL 중 0.5 g 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트 용액에서 측정함).
- <66> 열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 단독으로 또는 임의의 다른 하나와의 혼합물로 사용될 수 있다.
- <67> **성분 B**
- <68> 성분 B는
- <69> B.2 유리 전이 온도가 10 °C 미만, 바람직하게는 0 °C 미만, 특히 바람직하게는 -20 °C 미만인 하나 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 70 내지 10 중량% 상의
- <70> B.1 하나 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 90 중량%의 하나 이상의 그래프트 중합체를 포함한다.
- <71> 일반적으로 그래프트 기재 B.2의 평균 입자 크기 (d_{50} 값)는 0.05 내지 5 μm , 바람직하게는 0.10 내지 2 μm , 특히 바람직하게는 0.20 내지 1 μm , 특별히 0.2 내지 0.5 μm 이다.
- <72> 단량체 B.1은 바람직하게는
- <73> B.1.1 비닐 방향족, 및(또는) 고리-치환된 비닐 방향족 (예를 들어, 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, p-클로로스티렌) 및(또는) (메트)아크릴산 (C_1 - C_8) 알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량부, 및
- <74> B.1.2 시안화비닐 (불포화 니트릴, 예를 들어 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), 및(또는) (메트)아크릴산 (C_1 - C_8) 알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 또는 t-부틸 아크릴레이트) 및 (또는) 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어, 무수물 및 이미드) (예를 들어, 말레산 무수물 및 N-페닐 말레이미드) 1 내지 50 중량부의 혼합물이다.
- <75> 바람직한 단량체 B.1.1은 하나 이상의 단량체 스티렌, α -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트로부터 선택되고, 바람직한 단량체 B.1.2는 하나 이상의 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트로부터 선택된다.
- <76> 특히 바람직한 단량체는 B.1.1 스티렌 및 B.1.2 아크릴로니트릴이다.
- <77> 그래프트 중합체 B에 적합한 그래프트 기재 B.2는 예를 들어 디엔 고무, EP(D)M 고무, 즉 에틸렌/프로필렌 및 임의로 디엔 기재의 고무, 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무이다.
- <78> 바람직한 그래프트 기재 B.2는 디엔 고무 (예를 들어, 부타디엔, 이소프렌 등의 기재의 고무) 또는 디엔 고무의 혼합물, 또는 디엔 고무 또는 이들의 혼합물과 기타 공중합가능한 단량체 (예를 들어 B.1.1 및 B.1.2에 따른 단량체)와의 공중합체, 바람직하게는 부타디엔-스티렌 공중합체이며, 단 성분 B.2의 유리 전이 온도는 10 °C 미만, 바람직하게는 0 °C 미만, 특히 바람직하게는 -10 °C 미만이다.
- <79> 순수 폴리부타디엔 고무가 특히 바람직하다.
- <80> 특히 바람직한 중합체 B는, 예를 들어 제DE-OS 2 035 390호 (= 제US-PS 3 644 574호) 또는 제DE-OS 2 248 242호 (= 제GB-PS 1 409 275호) 또는 문헌 [Ullmanns, Enzyklopaedie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), p. 280 이하]에 기재되어 있는 것과 같은 ABS 중합체 (에멀전, 벌크 및 현탁액 ABS)이다. 그래프트 기재 B.2의

겔 성분은 30 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상이다 (톨루엔 중에서 측정됨).

- <81> 그래프트 공중합체 B는 라디칼 중합, 예를 들어 에멀전, 현탁액, 용액 또는 벌크 중합, 바람직하게는 에멀전 중합 또는 벌크 중합에 의해 제조된다.
- <82> 또한, 특히 적합한 그래프트 고무는 제US-P 4 937 285호에 따른 유기 히드로퍼옥시드 및 아스코르브산의 개시제 계로 산화환원 개시되어 제조된 ABS 중합체이다.
- <83> 그래프트 단량체가 그래프트 반응 동안 그래프트 기재 상에 완전히 그래프트화될 필요는 없다고 공지되어 있기 때문에, 본 발명에 따른 그래프트 중합체 B도 그래프트 기재의 존재하에 그래프트 단량체의 (공)중합에 의해 수득되고 제조 동안 공동 축적된 생성물로 언급된다.
- <84> 중합체 B의 B.2에 따른 적합한 아크릴레이트 고무는 바람직하게 임의로 기타의 중합가능한 에틸렌성 불포화 단량체를 B.2를 기준으로 40 중량% 이하 갖는 아크릴산 알킬 에스테르의 중합체이다. 바람직한 중합가능한 아크릴산 에스테르는 C₁-C₈ 알킬 에스테르, 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로젠 C₁-C₈ 알킬 에스테르, 예를 들어 클로로에틸 아크릴레이트, 및 이들 단량체의 혼합물을 포함한다.
- <85> 1개 이상의 중합가능한 이중 결합이 있는 단량체는 가교를 위해 공중합될 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예는, 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산 및 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 불포화 1가 알콜, 또는 2 내지 4개의 OH기 및 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 폴리올의 에스테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트; 다중불포화 헤테로시클릭 화합물, 예를 들어 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이드; 다관능성 비닐 화합물, 예를 들어 디비닐 및 트리비닐 벤젠; 및 또한 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트이다.
- <86> 바람직한 가교 단량체는, 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 함유하는 헤테로시클릭 화합물, 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 디알릴 프탈레이트이다.
- <87> 특히 바람직한 가교 단량체는, 시클릭 단량체 트리알릴 시아누레이드, 트리알릴 이소시아누레이드, 트리아크릴로일 헥사히드로-s-트리아진 및 트리알릴벤젠이다. 가교 단량체의 양은 바람직하게는 그래프트 기재 B.2를 기준으로 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.
- <88> 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 시클릭 가교 단량체의 경우에는, 그 양을 그래프트 기재 B.2의 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.
- <89> 아크릴산 에스테르 이외에 그래프트 기재 B.2의 제조를 위해 임의로 사용할 수 있는 바람직한 "기타" 중합가능한 에틸렌성 불포화 단량체는, 예를 들어 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸 스티렌, 아크릴아미드, 비닐 C₁-C₆ 알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트 및 부타디엔이다. 그래프트 기재 B.2로서 바람직한 아크릴레이트 고무는 겔 함량이 60 중량% 이상인 에멀전 중합체이다.
- <90> B.2에 따른 또다른 적합한 그래프트 기재는 제DE-OS 3 704 657호, 동 제 3 704 655호, 동 제3 631 540호 및 동 제3 631 539호에 기재되어 있는 것과 같은 그래프트 활성 부위를 갖는 실리콘 고무이다.
- <91> 그래프트 기재 B.2의 겔 함량은 25 °C에서 적합한 용매 중에서 측정된다 (문헌 [M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977] 참조).
- <92> 평균 입자 크기 d₅₀은 입자의 50 중량%가 각각 이 값 초과 및 미만인 직경이다. 이것은 초원심분리 측정법으로 측정할 수 있다 (문헌 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. and Z. Polymere 250 (1972), 782-1796] 참조).
- <93> **성분 C**
- <94> 성분 C는 하나 이상의 열가소성 비닐 (공)중합체 C.1 및(또는) 폴리알킬렌 테레프탈레이트 C.2를 포함한다.
- <95> 비닐방향족, 시안화비닐 (불포화 니트릴), (메트)아크릴산 C₁ 내지 C₈ 알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어, 무수물 및 이미드)로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 단량체를 포함하는 중합체가 비닐 (공)중합체 C.1으로서 적합하다. 특히 적합한 (공)중합체는,
- <96> C.1.1 비닐방향족 및(또는) 고리-치환된 비닐방향족 (예를 들어, 스티렌, α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌 및

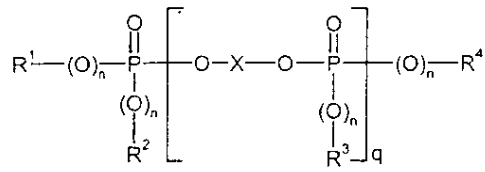
p-클로로스티렌) 및(또는) (메트)아크릴산 (C₁-C₈)-알킬 에스테르, 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량부, 바람직하게는 60 내지 80 중량부, 및

- <97> C.1.2 시안화비닐 (불포화 니트릴), 예를 들어 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴, 및(또는) (메트)아크릴산 (C₁-C₈)-아크릴 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 아크릴레이트) 및 (또는) 불포화 카르복실산 (예를 들어, 말레산) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어, 무수물 및 이미드) (예를 들어, 말레산 무수물 및 N-페닐 말레이미드) 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 20 내지 40 중량부를 포함하는 (공)중합체이다.
- <98> (공)중합체 C.1은 수지성, 열가소성 및 고무 무함유 (공)중합체이다.
- <99> C.1.1 스티렌과 C.1.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 바람직하다.
- <100> C.1에 따른 (공)중합체는 공지되어 있고, 자유 라디칼 중합, 특히 에멀전, 현탁액, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조될 수 있다. 바람직하게는 (공)중합체의 평균 분자량 \bar{M}_w (중량평균, 산란광 또는 침강법에 의해 측정됨)는 15,000 내지 200,000이다.
- <101> 성분 C.2의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 방향족 디카르복실산 또는 그의 반응성 유도체, 예를 들어 디메틸 에스테르 또는 무수물, 및 지방족, 시클로지방족 또는 아르지지방족 (araliphatic) 디올의 반응 생성물, 및 이들 반응 생성물의 혼합물이다.
- <102> 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 테레프탈산 라디칼을 포함하고, 디올 성분을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 에틸렌 글리콜 및(또는) 부탄-1,4-디올의 라디칼을 포함한다.
- <103> 테레프탈산 라디칼 이외에, 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 8 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 기타 방향족 또는 시클로지방족 디카르복실산, 또는 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산의 라디칼, 예를 들어 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세박산, 아젤라산 및 시클로헥산 디아세트산의 라디칼을 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하로 함유할 수 있다.
- <104> 에틸렌 글리콜 또는 부탄-1,4-디올의 라디칼 이외에, 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 기타 지방족 디올, 또는 6 내지 21개의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족 디올, 예를 들어 프로판디올-1,3, 2-에틸프로판디올-1,3, 네오펜틸글리콜, 펜탄디올-1,5, 헥산디올-1,6, 시클로헥산디메탄올-1,4, 3-에틸 펜탄디올-2,4, 2-메틸펜탄디올-2,4, 2,2,4-트리메틸 펜탄디올-1,3, 2-에틸 헥산디올-1,3, 2,2-디에틸 프로판디올-1,3, 헥산디올-2,5, 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-히드록시프로폭시페닐)-프로판의 라디칼을 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하로 함유할 수 있다 (제DE-OS 2 407 674호, 동 제2 407 776호 및 동 제2 715 932호).
- <105> 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 예를 들어 독일 특허 공개 제1 900 270호 및 US PS 제3 692 744호에 따른, 비교적 소량의 3가 또는 4가 알콜, 또는 3염기성 또는 4염기성 카르복실산의 혼입에 의해 분지화될 수 있다. 바람직한 분지화제의 예는 트리메산, 트리멜리트산, 트리메틸롤 에탄 및 프로판 및 펜타에리트리톨이다.
- <106> 단지 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체 (예를 들어, 그의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및(또는) 부탄디올-1,4로부터 제조된 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 및 이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이 특히 바람직하다.
- <107> 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.
- <108> 일반적으로 바람직하게 사용되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 우벨로드 (Ubbelohde) 점도계로 25 °C에서 페놀 /o-디클로로벤젠 (1:1 중량부) 중에서 측정된 고유 점도가 0.4 내지 1.5 dl/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dl/g이다.
- <109> 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지된 방법 (예를 들어, 문헌 [Kunststoff-Handbuch, volume VIII, p. 695 이하, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973] 참조)으로 제조할 수 있다.

<111> 성분 D

<112> 본 발명에 따른 조성물은 난연제로서 하기 화학식 I의 올리고머 인산 에스테르를 함유한다.

<113> <화학식 I>



<114>

<115> 여기서, 라디칼은 상기 언급된 의미를 갖는다.

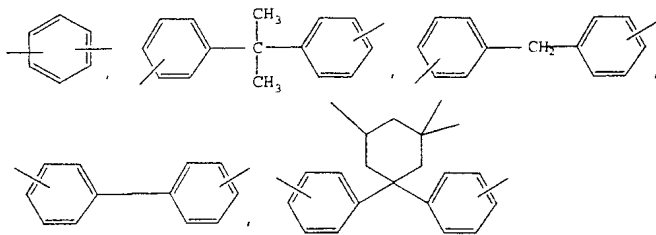
<116> 바람직하게는, R¹, R², R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 C₁ 내지 C₄ 알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐 C₁-C₄ 알킬을 나타낸다. 방향족기 R¹, R², R³ 및 R⁴는 이들의 일부가 할로겐 및(또는) 알킬기, 바람직하게는 염소, 브롬 및(또는) C₁ 내지 C₄ 알킬로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴 라디칼은 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필 페닐 또는 부틸 페닐, 및 상응하는 그의 브롬화 및 염소화 유도체이다.

<117> 화학식 I의 X는 바람직하게는 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 단핵 또는 다핵 방향족 라디칼을 나타낸다. 이것은 바람직하게는 화학식 II의 디페놀로부터 유도된다.

<118> 화학식 I의 n은 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, 바람직하게는 1이다.

<119> q는 0.8 내지 30의 값을 나타낸다. 화학식 I의 각종 성분의 혼합물이 사용되는 경우, 바람직하게는 수평균 q 값이 0.8 내지 20, 특히 바람직하게는 0.9 내지 10, 특히 1 내지 3인 혼합물이 사용될 수 있다.

<120> 특히 바람직하게는, X는



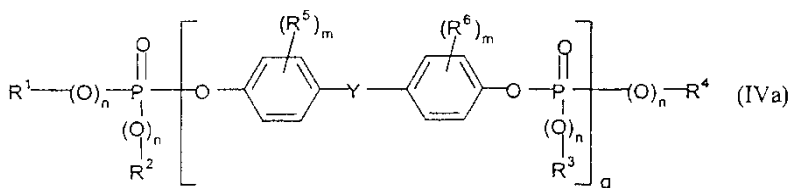
<121>

<122> , 또는 그의 염소화 또는 브롬화 유도체를 나타내고, 특히 X는 레조르시놀, 히드로퀴논, 비스페놀 A 또는 디페놀 페놀로부터 유도된다. 특히 바람직하게는 X는 비스페놀 A로부터 유도된다.

<123> 비스페놀 A로부터 유도된 화학식 I의 올리고머 인산 에스테르 (화학식 Ia 참조)를 사용하는 것은, 이 인 화합물을 함유하는 조성물이 특히 높은 응력 균열 내성 및 가수분해 내성을 나타내고 사출 성형에 의한 가공 동안의 플래이트-아웃 경향이 특히 낮기 때문에 특히 유리하다. 또한, 이들 난연제로 특히 높은 내열성이 달성될 수 있다.

<124> 특히 바람직한 인 함유 화합물은 하기 화학식 Ia의 화합물이다.

화학식 Ia



<125>

<126> 상기 식 중,

- <127> R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 , n 및 q는 화학식 I의 경우에 기재된 의미를 갖고,
- <128> m은 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이며,
- <129> R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 C_1 내지 C_4 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타내고,
- <130> Y는 C_1 내지 C_7 알킬리덴, C_1 내지 C_7 알킬렌, C_5 내지 C_{12} 시클로알킬렌, C_5 내지 C_{12} 시클로알킬리덴, -O-, -S-, -SO₂- 또는 -CO-, 바람직하게는 이소프로필리덴 또는 메틸렌이다.
- <131> 성분 D에 따른 인 화합물은 공지되어 있거나 (예를 들어, 제EP-A 0 363 608호 및 동 제0 640 655호 참조) 공지된 방법에 의해 유사한 방법으로 제조될 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, vol. 18, p. 301 이하, 1979], [Houben-Wely, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, p. 43] 및 [Beilstein vol. 6, p. 177] 참조).
- <132> 평균 q 값은 적합한 방법 (기체 크로마토그래피 (GC), 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC), 겔 투과 크로마토그래피 (GPC))으로 포스페이트 혼합물의 조성 (분자량 분포)을 측정하고, 이를 이용하여 q의 평균 값을 계산함으로써 측정할 수 있다.
- <133> **성분 E**
- <134> 본 발명에 따른 조성물은 소성된 활석을 함유한다. 이것은 활석의 소성, 즉 고온, 바람직하게는 1000℃ 초과 온도에서 공지된 수단으로 열처리하여 얻어질 수 있다. 소성된 활석을 표면 처리하여, 예를 들어 실란화하여 중합체와의 접촉을 증진시킬 수 있다. 소성된 활석은 예를 들어 일본 소재의 니폰 탈크 케이. 케이.(Nippon Talc K.K.) 또는 일본 소재의 헤이아슬리 가이세이 케이. 케이.(Hayaslie Kasei K.K.)로부터 시판 구입가능하다.
- <135> 소성이란 일반적으로 900℃ 초과 온도에서 활석이 점진적으로 히드록실기를 상실하고 1050℃ 초과 온도에서 재결정화되어 완화석(enstatite), 즉 화학식 Mg₂[Si₂O₆]의 무수 마그네슘 실리케이트를 형성한다는 사실을 나타낸다.
- <136> **성분 F**
- <137> 흔히, 성분 D에 따른 난연제는 연소 시 물질이 인화 적하물을 형성하려는 경향을 감소시키는 적하방지제와 함께 사용된다. 플루오르화 폴리올레핀, 실리콘 및 아라미드 섬유 물질군으로부터의 화합물이 예로써 본원에 언급될 수 있다. 또한, 이들은 본 발명에 따른 조성물 중에 사용될 수 있다. 바람직하게는 플루오르화 폴리올레핀이 적하방지제로서 사용된다.
- <138> 플루오르화 폴리올레핀은 공지되어 있고, 예를 들어 유럽 특허 공개 제0 640 655호에 기재되어 있다. 이들은, 예를 들어 듀폰(Dupont)사의 상표명 테플론(Teflon, 등록상표) 30N으로 시판된다.
- <139> 플루오르화 폴리올레핀은 순수 형태, 및 그래프트 중합체 (성분 B)의 에멀전 또는 바람직하게는 스티렌/아크릴로니트릴 기재의 공중합체의 에멀전과 플루오르화 폴리올레핀과의 응고 혼합물의 형태 모두로 사용될 수 있는데, 여기서 플루오르화 폴리올레핀을 에멀전으로서 그래프트 중합체 또는 공중합체의 에멀전과 혼합한 후에 이 혼합물을 응고시킨다.
- <140> 또한, 플루오르화 폴리올레핀은 그래프트 중합체 (성분 B), 또는 바람직하게는 스티렌/아크릴로니트릴 기재의 공중합체와의 예비배합물로서 사용될 수 있다. 플루오르화 폴리올레핀을, 그래프트 중합체 또는 공중합체의 분말 또는 과립과 분말로서 혼합하고, 이 혼합물을 일반적으로 200 내지 330 °C의 온도에서 통상의 장치, 예를 들어 내부 혼련기, 압출기 또는 2축 스크류 중에서 용융물로 배합한다.
- <141> 또한, 플루오르화 폴리올레핀은, 플루오르화 폴리올레핀의 수성 분산액의 존재하에 하나 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체의 에멀전 중합에 의해 제조된 마스터배치 형태로 사용될 수 있다. 바람직한 단량체 성분은 스티렌, 아크릴로니트릴 및 이들의 혼합물이다. 중합체는, 산성 침전 및 후속 건조 후에 자유 유동 분말로서 사용된다.
- <142> 통상적으로 응고물, 예비배합물 또는 마스터배치는 플루오르화 폴리올레핀의 고체 함량이 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 7 내지 60 중량%이다.

- <143> 기술된 플루오르화 폴리올레핀의 양은 플루오르화 폴리올레핀의 절대적인 양과 관련된다.
- <144> **성분 G (다른 첨가제)**
- <145> 또한, 본 발명에 따른 조성물은 하나 이상의 통상의 첨가제, 예를 들어 윤활제 및 이형제, 예를 들면 펜타에리쓰리틀 테트라스테아레이트, 기핵제, 대전방지제, 안정화제 및 다른 충전제 및 강화제 뿐만 아니라 염료 및 안료를 함유할 수 있다.
- <146> 본 발명에 따른 조성물은, 임의로 상승 작용을 하는 추가의 난연제를 총 조성물을 기준으로 35 중량% 이하로 함유할 수 있다. 언급할 수 있는 추가의 난연제의 예는, 실리콘, 유기 할로겐 화합물, 예를 들어 데카브로모비스페닐 에테르 및 테트라브로모비스페놀, 무기 할로겐 화합물, 예를 들어 브롬화암모늄, 질소 화합물, 예를 들어 멜라민 및 멜라민-포름알데히드 수지, 무기 수산화 화합물, 예를 들어 수산화마그네슘 및 수산화알루미늄, 무기 화합물, 예를 들어 산화안티몬, 메타붕산바륨, 히드록소안티모네이트, 산화지르코늄, 수산화지르코늄, 산화몰리브덴, 몰리브덴산암모늄, 붕산아연, 붕산암모늄, 메타붕산바륨, 활석, 규산염, 산화규소 및 산화주석 뿐만 아니라 실록산 화합물이다.
- <147> 모든 성분의 중량% 합은 100이다.
- <148> 본 발명에 따른 조성물은, 공지된 방식으로 다양한 구성성분을 혼합하고, 그 혼합물을 200 내지 300 °C의 온도에서 통상의 장치, 예를 들어 내부 혼련기, 압출기 및 2축 스크류 중에서 용융 배합 및 용융 압출함으로써 제조된다.
- <149> 개별 구성성분은 공지된 방식으로, 연속으로 및 동시에 모두로, 약 20 °C (실온) 및 승온 모두에서 혼합할 수 있다.
- <150> 본 발명에 따른 조성물은 모든 유형의 성형품 제조에 사용될 수 있다. 예를 들어, 이들은 사출 성형, 압출 및 블로우 성형 방법에 의해 제조될 수 있다. 추가의 가공 형태는 미리 제조된 시트 또는 필름으로부터의 열성형에 의한 성형품의 제조이다.
- <151> 이러한 성형품의 예는, 예를 들어 가정 용품 (예를 들어, 주스 추출기, 커피 기계 및 믹서), 사무 기기 (예를 들어, 모니터, 프린터 및 복사기), 또한 플레이트, 파이프, 전기 절연 도관, 빌딩 섹터용, 인테리어 장치용 및 옥외용 프로파일, 전기 공학 분야의 부품 (예를 들어, 스위치 및 플러그) 및 자동차의 내부 및 외부 부품에 사용되는 필름, 프로파일, 모든 유형의 하우징 부품이다.
- <152> 특히, 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어 하기 성형품 또는 성형 부품 제조에 사용될 수 있다:
- <153> 철도 차량, 선박, 항공기, 버스 및 자동차용 내부 장치, 허브 캡, 소형 변압기를 함유하는 전기 용품의 하우징, 정보 처리 및 전달용 장비의 하우징, 의료용 하우징 및 클래딩, 통신 장치 및 그를 위한 하우징, 아동용 장난감 자동차, 2-차원 미리제조된 벽 패널, 안전 장비용 하우징, 후방 스포일러, 자동차 차체 부품, 단열된 운송 콘테이너, 작은 동물의 취급 또는 보호용 장치, 위생 및 목욕 장비용 성형 부품, 통풍기 개구용 커버 그리드 플레이트, 정원 및 공구 창고용 성형 부품, 정원 장비용 하우징.
- <154> 하기 실시예는 본 발명을 더욱 상세하게 예시하려는 의도이다.

실시예

<155> 하기 표 1에 기재하고 하기에 간단히 설명된 성분을 240 °C에서 ZSK-25 상에서 배합하였다. 성형품을 240 °C에서 사출 성형 기계 아르부르크 (Arburg) 270 E 상에서 제조하였다.

<156> **성분 A**

<157> 25 °C에서 용매 CH₂Cl₂ 중에서 측정된 상대 용액 점도가 1.24이고 농도가 0.5 g/100 mL인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리카르보네이트.

<158> **성분 B**

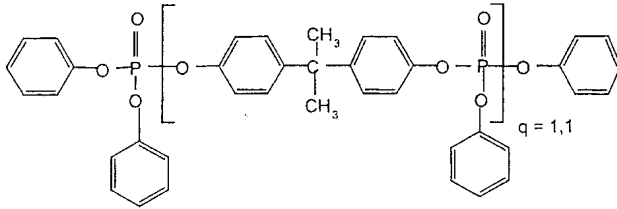
<159> 에멀전 중합에 의해 제조된, 60 중량부의 미립자 가교 폴리부타디엔 고무 상의, 스티렌과 아크릴로니트릴 73:27 비율의 공중합체 40 중량부의 그래프트 중합체 (평균 입자 직경 d₅₀ = 0.3 μm).

<160> **성분 C**

<161> 스티렌/아크릴로니트릴 비율이 72:28이고 고유 점도 (20 °C에서 디메틸포름아미드 중에서 측정)가 0.55 dl/g인 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체.

<162> **성분 D**

<163> 비스페놀 A 기재의 포스페이트.



<164>

<165> 평균 q 값을 결정하기 위하여, 올리고머 포스페이트의 함량을 하기 HPLC 측정으로 결정하였다:

<166> 컬럼 유형: 리크로스프(LiChrosorp) RP-8

<167> 용출액 구배: 아세토니트릴/물 50:50 내지 100:0

<168> 농도: 5 mg/ml

<169> 이어서, 수-칭량된 평균 값을 공지된 방법으로 개별 성분 (모노포스페이트 및 올리고포스페이트)의 함량으로부터 계산하였다.

<170> **성분 E1**

<171> 클로라이트 함량이 20 중량%이고, 평균 입자 직경 d_{50} 이 2.0 μm 인 클로라이트 활석.

<172> **성분 E2**

<173> 소성된 활석 (E1을 1000 °C에서 소성하여 제조함).

<174> **성분 F**

<175> 물 중의 상기 성분 B에 따른 그래프트 중합체 에멀전 및 물 중의 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전의 응고 혼합물로서의 테트라플루오로에틸렌 중합체. 혼합물 중의 그래프트 중합체 B 대 테트라플루오로에틸렌 중합체의 중량비는 90 중량% 대 10 중량%였다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전의 고체 함량은 60 중량%이고, 평균 입자 직경은 0.05 내지 0.5 μm 였다. 그래프트 중합체 에멀전의 고체 함량은 34 중량%였다.

<176> 테트라플루오로에틸렌 중합체 (듀폰사의 테플론 (등록상표) 30 N)의 에멀전을 그래프트 중합체 B의 에멀전과 혼합하고, 이 혼합물을 중합체 고체를 기준으로 1.8 중량%의 페놀계 항산화제로 안정화하였다. 혼합물을 pH 4 내지 5에서, 85 내지 95 °C에서 MgSO_4 (엡섬 (Epsom)염)와 아세트산의 수용액으로 응고시키고, 여과하고, 생성물이 실질적으로 전해질로부터 유리될 때까지 세척한 후, 원심분리하여 대부분의 물을 유리시키고, 이어서 100 °C에서 분말로 건조시켰다.

<177> **성분 G1**

<178> 이형제로서의 펜타에리쓰리톨 테트라스테아레이트 (PETS).

<179> **성분 G2**

<180> 포스파이트 안정화제.

<181> 본 발명에 따른 성형 조성물의 성질 시험

<182> ISO 180/1 U에 따라, 충격 강도 a_n 을 결정하였다.

<183> 용합선 강도를 결정하기 위하여, ISO 179/1eU에 따라, 170 x 10 x 4 mm 치수의, 양면으로부터 사출된 시편의 용합선에서 충격 강도를 측정하였다.

<184> UL-Subj. 94 V에 따라, 내연성 시편의 인화성을 127 x 12.7 x 0.8 mm 치수의 시험 절편 상에서 측정하였다.

<185> ISO 306에 따라, 비켓 B 내열성을 80 x 10 x 4 mm 치수의 시험 절편 상에서 결정하였다.

<186> DIN 54 811에 따라, 용융 점도를 260 °C의 온도에서 1000 s⁻¹의 전단 속도로 결정하였다.

<187> ASTM D 4459에 따라, 물질 시트를 규정된 UV 방사능에 총 300시간 동안 노출시킴으로써 색 안정성을 결정하고, 150시간 및 300시간의 노출 시간 후에 초기 값에 대한 색도 변화 델타 E를 스펙트럼 광도측정법으로 결정하였다.

표 1

<188>

| 성형 조성물 및 그의 성질 | | |
|--|--------|------|
| | 1 (비교) | 2 |
| 성분 [중량부] | | |
| A (PC) | 63.2 | 63.2 |
| B (그라프트) | 4.9 | 4.9 |
| C (SAN) | 4.9 | 4.9 |
| D (BDP) | 12.8 | 12.8 |
| E1 (활석) | 9.8 | - |
| E2 (소성된 활석) | - | 9.8 |
| F (PTFE 마스터배치) | 3.9 | 3.9 |
| G1 (PETS) | 0.4 | 0.4 |
| G2 (안정화제) | 0.1 | 0.1 |
| 성질 | | |
| 융합선 강도 [kJ/m ²] | 3.7 | 6.8 |
| 색 안정성: | | |
| 델타 E (150시간) | 2.1 | 1.2 |
| 델타 E (300시간) | 4.1 | 2.9 |
| 점도 (260°C/1000 s ⁻¹) [Pas] | 150 | 151 |
| 비켓 B 120 | 100 | 100 |
| a _n [kJ/m ²] | 52 | 65 |
| UL 94 V 0.8 mm | V-0 | V-0 |
| 연소 시간 | 38초 | 18초 |

<189> 상기 표는 소성된 활석을 FR 첨가제로서 올리고머 인산 에스테르와 함께 사용하여 우수한 내연성, 유동성 및 내열성과 함께 개선된 기계적 성질 (인성 및 융합선 강도) 및 개선된 UV 저항성으로 특징지어 지는 PC/ABS 성형 조성물을 수득할 수 있음을 나타낸다.