

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08K 13/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월03일 10-0554584 2006년02월16일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-7001362	(65) 공개번호	10-2001-0022762
(22) 출원일자	2000년02월10일	(43) 공개일자	2001년03월26일
번역문 제출일자	2000년02월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/004732	(87) 국제공개번호	WO 1999/07778
국제출원일자	1998년07월29일	국제공개일자	1999년02월18일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 크로아티아, 인도네시아, 가나, 감비아, 짐바브웨, 세르비아 앤 몬테네그로, 시에라리온,

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

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

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

(30) 우선권주장	19734667.7	1997년08월11일	독일(DE)
------------	------------	-------------	--------

(73) 특허권자	바이엘 악티엔게젤샤프트 독일 테-51368 레버쿠젠
-----------	---------------------------------

(72) 발명자	엑셀,토마스 독일테-41540도르마겐파우엔스트라쎄51
----------	----------------------------------

 위트만,디터
 독일테-51375레버쿠젠에른스트-루드빅-키르쉬너-스트라쎄41

 켈러,베른트
 독일테-47608겔던임빈켈34

 알버츠,하인리히
 독일테-51519오덴탈술스트라쎄1아

(74) 대리인

주성민
김영

심사관 : 정진성

(54) 난연성의 강화된 폴리카르보네이트 ABS 성형 조성물

요약

본 발명은 폴리카르보네이트 성분이 2 종의 폴리카르보네이트, 바람직하게는 동일한 구조 및 상이한 상대 용액 점도를 갖는 2 종의 폴리카르보네이트의 혼합물로 대체된, 난연성의 강화된 폴리카르보네이트 ABS 성형 조성물에 관한 것이다.

색인어

폴리카르보네이트 ABS 성형 조성물, 난연성, 유기 인 화합물, 무기 강화재

명세서**기술분야**

본 발명은 기계적 특성치가 우수한, 유기 인 화합물에 의해 난연성으로 된 강화 폴리카르보네이트 ABS 성형 조성물에 관한 것이다.

배경기술

강화된 난연성 폴리카르보네이트 ABS 성형 조성물은 이미 공지되어 있다.

특히, 유럽 특허 공개 EP-A-0 754 531호에는 엽상 무기 재료로 강화된, 폴리카르보네이트, ABS 그라프트 중합체 및 임의로 SAN 공중합체로 구성된 난연성 성형 조성물이 기재되어 있다.

방향족 폴리카르보네이트, 스티렌-함유 공중합체 및(또는) 그라프트 중합체, 난연제로서의 올리고머 포스페이트 및 강화제로서의 섬유로 구성된 난연성 중합체 혼합물은 유럽 특허 공개 EP-A-0 363 608호에 공지되어 있다.

유럽 특허 공개 EP-A-0 640 655호의 개시내용은 방향족 폴리카르보네이트, 스티렌-함유 공중합체, 그라프트 중합체, 및 모노- 및 올리고머 포스페이트의 혼합물로 구성되고, 임의로 강화재로서 유리 섬유를 함유할 수도 있는 난연성 성형 조성물에 관한 것이다.

기계적 응력이 높은 성형품을 제조하거나 또는 벽 두께가 얇은 성형품을 제조하기 위한 특정한 용도에 있어서, 공지된 성형 조성물들은 부적절한 특성치, 특히 너무 낮은 강도 또는 불충분한 유동 특성을 나타낸다.

따라서, 본 발명의 목적은 매우 양호한 난연성, 매우 양호한 가공 특성 및 높은 기계적 특성치 뿐만 아니라 뛰어난 E 모듈러스를 가진 난연성의 강화된 폴리카르보네이트 ABS 성형 조성물을 제공하는 것이다.

놀랍게도, 각각 명확히 상이한 용액 점도를 가진 폴리카르보네이트의 특정한 혼합물을 사용하면, 폴리카르보네이트 성분으로서 작용하는 평균 용액 점도를 가진 폴리카르보네이트만을 함유하는 성형 조성물에 비하여, 매우 양호한 E 모듈러스, 높은 노치 충격 강도 및 양호한 가공 특성을 가진 폴리카르보네이트 ABS 성형 조성물이 얻어짐을 알아내었다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명은

A. 상이한 용액 점도를 가진 2 종의 방향족 폴리카르보네이트 A.1 및 A.2의 혼합물 5 내지 95 중량부, 바람직하게는 10 내지 90 중량부, 특히 바람직하게는 20 내지 80 중량부(여기서,

1. A.1의 상대 용액 점도는 1.18 내지 1.24이고,
2. A.2의 상대 용액 점도는 1.24 내지 1.34이며,
3. A.1 및 A.2의 상대 용액 점도간의 차이는 0.06이상이고,

1종 이상의 폴리카르보네이트를 A.1 및 A.2의 혼합물에 추가로 첨가할 수 있음),

B. 1 종 또는 2 종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로 구성된 비닐 (공)중합체 0 내지 50 중량부, 바람직하게는 1 내지 30 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 25 중량부,

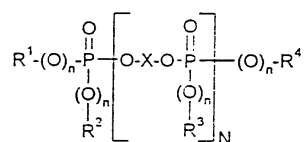
C. 클로로프렌, 부타디엔, 이소프렌, 스티렌, 아크릴로니트릴, 에틸렌, 프로필렌, 비닐 아세테이트, 및 알콜 성분의 탄소수가 1 내지 18인 (메트)아크릴산 에스테르 중에서 선택된 2 종 이상의 단량체를 그래프트 중합하여 수득할 수 있으며 유리전이 온도가 -10°C 미만인 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부, 바람직하게는 1 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 30 중량부,

D. 하기 화학식 (I)의 인 화합물 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 18 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 15 중량부,

E. 플루오르화 폴리올레핀 0.05 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부 및

F. 무기 재료, 바람직하게는 섬유상 강화재 1 내지 40 중량부, 바람직하게는 3 내지 30 중량부, 특히 바람직하게는 5 내지 20 중량부를 함유하는(상기 A+B+C+D+E+F의 중량부의 총합은 100임), 난연성의 강화된 열가소성 성형 조성물을 제공한다.

화학식 I



상기 식에서,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로, 임의로 할로젠화된 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -알킬이거나, 또는 할로젠 및(또는) $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -알킬로 각각 임의 치환될 수 있는 $\text{C}_5\sim\text{C}_6$ -시클로알킬, $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ -아릴 또는 $\text{C}_7\sim\text{C}_{12}$ -아르알킬이고,

n은 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

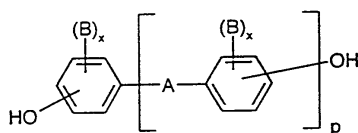
N은 0 내지 30이고,

X는 탄소수 6 내지 30의 단핵 방향족 또는 다핵 방향족기이다.

성분 A

성분 A로서 본 발명에 따른 적절한 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 화학식 (II)의 디페놀계 폴리카르보네이트 또는 화학식 (III)의 알킬-치환된 디히드록시페닐 시클로알칸계 폴리카르보네이트이다.

화학식 II



상기 식에서,

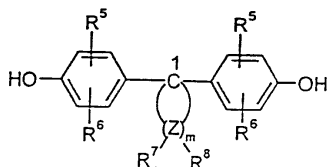
A는 단일 결합, C₁~C₅-알킬렌, C₂~C₅-알킬리덴, C₅~C₆-시클로알킬리덴, -S-, -SO₂-, -O-, -CO-, 또는 헤테로원자를 함유하는 추가의 방향족 고리와 임의로 축합될 수 있는 C₆~C₁₂-아릴렌기이고,

B는 각각 서로 독립적으로 C₁~C₈-알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸, C₆~C₁₀-아릴, 바람직하게는 페닐, C₇~C₁₂-아르알킬, 바람직하게는 벤질, 할로겐, 바람직하게는 염소, 브롬이고,

x는 각각 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p는 1 또는 0이다.

화학식 III



상기 식에서,

R⁵ 및 R⁶은 각각 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 바람직하게는 염소 또는 브롬, C₁~C₈-알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸, C₅~C₆-시클로알킬, C₆~C₁₀-아릴, 바람직하게는 페닐, 및 C₇~C₁₂-아르알킬, 바람직하게는 페닐-C₁~C₄-알킬, 특히 벤질이고,

m은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5이고,

R⁷ 및 R⁸은 각각의 Z에 대해 개별적으로 선택되며, 서로 독립적으로 수소 또는 C₁~C₆-알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸이고,

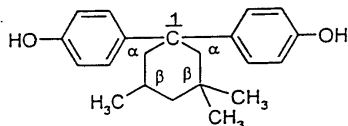
Z는 탄소이며, 단 R⁷ 및 R⁸은 적어도 하나의 Z원자상에서 동시에 알킬이다.

화학식 (II)의 적절한 디페놀의 예는 히드로퀴논, 레소르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판이다.

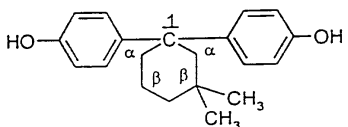
화학식 (II)의 바람직한 디페놀은 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 및 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산이다.

화학식 (III)의 바람직한 디페놀은 예를 들어, 하기 화학식들의 디페놀과 같이 지환족기에 5 및 6개 고리 탄소 원자 (화학식 (III)에서 m=4 또는 5)를 가진 디히드록시디페닐시클로알칸이며, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (화학식 IIIa)이 특히 바람직하다:

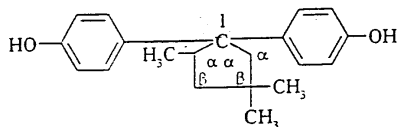
화학식 IIIa



화학식 IIIb



화학식 IIIc



성분 A로서 본 발명에 따른 적절한 폴리카르보네이트는 공지된 방법으로 분지화될 수도 있고, 실제로 바람직하게는 사용되는 디페놀의 총합에 대해 0.05 내지 2.0 몰%의 삼관능성 또는 삼관능성 이상의 화합물, 예컨대 3 개 또는 3 개 이상의 페놀성 기를 가진 화합물의 혼입에 의해 분지화될 수 있으며, 그러한 화합물의 예는 다음과 같다:

플로로글루시놀,

4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵텐-2,

4,6-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,

2,6-비스-(2-히드록시-5'-메틸-벤질)-4-메틸페놀,

2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-프로판,

헥사-(4-(4-히드록시페닐-이소프로필)-페닐)-오르토-테레프탈산 에스테르,

테트라-(4-히드록시페닐)-메탄,

테트라-(4-(4-히드록시페닐-이소프로필)-페녹시)-메탄 및

1,4-비스-((4',4"-디히드록시트리페닐)-메틸)-벤젠.

몇몇의 다른 삼관능성 화합물에는 2,4-디히드록시벤조산, 트리메신산, 염화시아누르산 및 3,3-비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌이다.

비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외에도 추가로, 바람직한 폴리카르보네이트는 비스페놀 A와 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판 15 몰% 이하(디페놀의 몰 합 기준)의 코폴리카르보네이트이다.

성분 A의 방향족 폴리카르보네이트는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트로 부분적으로 치환될 수 있다.

또한, 성분 A의 방향족 폴리카르보네이트는 폴리실록산 블록을 함유할 수도 있다. 그의 제조는 예를 들면 DE-OS 33 34 872호 및 US-PS 3 821 325호에 기재되어 있다.

성분 A에 따른 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 문헌에 공지되어 있거나, 또는 문헌(방향족 폴리카르보네이트의 제조에 대해, 예를 들어 [Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 및 DE-AS 1 495 626호, DE-OS 2 232 877호, DE-OS 2 703 376호, DE-OS 2 714 544호, DE-OS 3 000 610호, DE-OS 3 832 396호] 참조; 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 대해서는 예를 들어, DE-OS 3 077 934호 참조)에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 예를 들면, 임의로 사슬 종결제를 사용하고 임의로 삼관능성 또는 삼관능성 이상의 분지화제를 사용하여, 상 경계 방법에 의해 디페놀을 탄산 할로젠화물, 바람직하게는 포스젠과 반응시키고(거나) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠 디카르복실산 디할라이드와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

폴리카르보네이트 A.1 및 A.2의 혼합물에 대해, A.1의 함량은 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 25 내지 75 중량%, 특히 35 내지 65 중량%이고, A.2의 함량은 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 75 내지 25 중량%, 특히 65 내지 35 중량%이다.

폴리카르보네이트 A.1 및 A.2의 혼합물은 A.1의 상대 용액 점도가 1.18 내지 1.24이고, A.2의 상대 용액 점도가 1.24 내지 1.34이며, A.1 및 A.2의 상대 용액 점도간의 차이가 0.06 이상, 특히 0.09 이상, 즉 상대 용액 점도 (A.2) - 상대 용액 점도 (A.1) ≥ 0.06 , 특히 ≥ 0.09 인 것을 특징으로 한다. 상대 용액 점도는 25 °C의 온도의 용매로서의 CH_2Cl_2 중에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정한다.

폴리카르보네이트 A.1 및 A.2가 동일한 구조를 갖는 것, 즉 이들이 동일한 단량체로부터 합성되는 것이 바람직하다. 폴리카르보네이트 A.1 및 A.2와 추가로 첨가된 폴리카르보네이트 (A.1 및 A.2에 대해 상기 정의된 바와 같음)가 모두 동일한 단량체로부터 합성되고 동일한 구조를 갖는 것이 특히 바람직하다. 추가의 폴리카르보네이트는 (A.1 및 A.2의 양에 대해) 30 중량% 이하의 양으로 첨가되는 것이 바람직하다.

혼합물 중의 폴리카르보네이트 성분 A.1 또는 A.2 중의 하나 또는 모두는 재생 폴리카르보네이트일 수도 있다. 재생 폴리카르보네이트란 이미 가공 및 라이프 사이클을 거친 것으로서, 특정한 재가공 처리를 하여 추가로 사용하기에 적절한 정도까지 부착된 오염물들을 제거한 제품을 의미한다.

성분 B

본 발명에 따른 성형 조성물 중에 임의로 존재하는 열가소성 중합체 B는 스티렌, α -메틸스티렌, 고리상에서 치환된 (예를 들어, 할로젠 및(또는) 알킬 고리-치환된) 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 말레산 무수물, N-치환된 말레인이미드 및 알콜 성분의 탄소수가 1 내지 18인 (메트)아크릴산 에스테르와 같은 에틸렌계 불포화 단량체 (비닐 단량체)의 1 종 또는 2 종 이상의 (공)중합체를 포함한다.

성분 B에 따른 (공)중합체는 수지상이고, 열가소성이며, 고무-무함유 상태이다. 성형 조성물은 또한 각종 (공)중합체 B를 함유할 수도 있다.

바람직한 비닐 (공)중합체 B는 스티렌, α -메틸스티렌 및(또는) 고리-치환된 스티렌 및(또는) 메틸 메타크릴레이트 계열로부터의 1 종 이상의 단량체 (B.1)과 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 말레산 무수물 및(또는) N-알킬- 및 N-아릴치환된 말레인이미드 계열로부터의 1 종 이상의 단량체 (B.2)로 구성된 것이다.

(공)중합체의 단량체 B.1의 함량은 바람직하게는 50 내지 99 중량%, 특히 바람직하게는 60 내지 95 중량%이고, 단량체 B.2의 함량은 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 40 내지 5 중량%이다.

특히 바람직한 공중합체 B는 스티렌과 아크릴로니트릴 및 임의로 메틸 메타크릴레이트로 구성된 것, α -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 및 임의로 메틸 메타크릴레이트로 구성된 것, 또는 스티렌 및 α -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 및 임의로 메틸 메타크릴레이트로 구성된 것이다.

성분 B에 따른 (공)중합체는 공지되어 있으며 라디칼 중합, 특히 에멀전, 현탁, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조될 수 있다. 성분 B에 따른 공중합체는 바람직하게는 15,000 내지 200,000의 중량 평균 분자량 M_w (광 산란법 또는 침강법에 의해 결정됨)을 갖는다.

또한, 본 발명에 따른 특히 바람직한 공중합체 B는 스티렌 및 말레산 무수물의 랜덤하게 합성된 공중합체이며, 상응하는 단량체로부터 연속 벌크 또는 용액 중합을 불완전 반응시켜 바람직하게 제조할 수 있다.

본 발명에 있어서 랜덤하게 합성된 적절한 스티렌/말레산 무수물 공중합체의 2 성분들의 함량은 넓은 범위내에서 변할 수 있다. 바람직한 말레산 무수물 함량은 5 내지 25 중량%이다.

스티렌 대신에, 중합체는 고리-치환된 스티렌, 예컨대 p-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 및 α -메틸스티렌과 같은 기타 치환된 스티렌을 함유할 수도 있다.

본 발명에 있어서 성분 B로서 적절한 랜덤하게 합성된 스티렌/말레산 무수물 공중합체의 수 평균 분자량 (M_n)은 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 바람직한 범위는 60,000 내지 200,000이다. 이들 생성물에 대해서는 0.3 내지 0.9의 고유 점도 (25 °C에서 디메틸 포름아미드 중에서 측정; 문헌[Hoffmann, Kroemer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, p.316 ff] 참조)가 바람직하다.

성분 C

본 발명에 따른 성분 C는 성형 조성물에 혼합물로 함유될 수도 있는 그라프트 중합체를 나타낸다. 이들은 하기 단량체들: 클로로프로펜, 부타-1,3-디엔, 이소프로펜, 스티렌, 아크릴로니트릴, 에틸렌, 프로필렌, 비닐 아세테이트, 및 알콜 성분의 탄소수가 1 내지 18인 (메트)아크릴산 에스테르 중의 2 종 이상으로부터 실질적으로 수득가능한, 고무-탄성을 가진 그라프트 공중합체 즉, 예를 들어 문헌["Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Vol. 14/1, Georg Thieme Verlag publishers, Stuttgart 1961, p. 393-406 및 C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977]에 기재된 것과 같은 중합체를 포함한다. 바람직한 중합체 C는 부분적으로 가교결합되고, 20 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상, 특히 60 중량% 이상의 겔 함량을 함유한다.

바람직한 그라프트 중합체 C는

C.1 (C.1.1) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 메틸 고리-치환된 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 또는 이들 화합물의 혼합물 50 내지 99 중량부, 및

(C.1.2) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 말레산 무수물, $C_1 \sim C_4$ -알킬 및(또는) 페닐-N-치환된 말레인이미드 또는 이들의 혼합물 1 내지 50 중량부를 포함하는 혼합물 5 내지 95 중량부, 바람직하게는 30 내지 80 중량부 및

C.2 디엔 및(또는) 알킬 아크릴레이트를 기재로 하고 유리 전이 온도가 -10 °C 미만인 중합체 5 내지 95 중량부, 바람직하게는 20 내지 70 중량부로 이루어진 그라프트 중합체를 포함한다.

바람직한 그라프트 중합체 C의 예는 스티렌 및(또는) 아크릴로니트릴 및(또는) 알킬 (메트)아크릴레이트와 그라프트된 베이스 C.2, 예컨대 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체 및 아크릴레이트 고무, 다시말해서 DE-OS 1 694 173호 (=US-PS 3 564 077호)에 기재된 유형의 공중합체; DE-OS 2 348 377호 (=US-PS 3 919 353호)에 기재된 것과 같은 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 및(또는) 기타 알킬 스티렌과 그라프트된 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 또는 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체, 폴리이소부텐 또는 폴리이소프렌이다.

특히 바람직한 중합체 C의 예는 예를 들어, DE-OS 2 035 390호 (US-PS 3 644 574호) 또는 DE-OS 2 248 242호 (=GB-PS 1 409 275호)에 기재된 것과 같은 ABS 중합체이다.

특히 바람직한 그래프트 중합체 C는

α 그래프트 셀 C.1으로서, 1 종 이상의 (메트)아크릴산 에스테르 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%, 특히 20 내지 40 중량% (그래프트 중합체 C 기준); 또는 아크릴로니트릴 또는 (메트)아크릴산 에스테르 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 35 중량% (혼합물 기준) 및 스티렌 50 내지 90 중량%, 바람직하게는 65 내지 80 중량% (혼합물 기준)으로 구성된 혼합물 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%, 특히 20 내지 40 중량%를

β 그래프트 베이스 C.2로서, β 에 대해 50 중량% 이상의 부타디엔기를 갖고 있는 부타디엔 중합체 30 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 내지 85 중량%, 특히 60 내지 80 중량% (그래프트 중합체 C 기준)와 그래프트 반응시킴으로써 수득가능하고,

그래프트 베이스 β 의 겔 함량은 바람직하게는 70 중량% 이상 (톨루엔 중에서 측정함)이고, 그래프트도 G는 0.15 내지 0.55이며, 그래프트 중합체 C.2의 평균 입경 d_{50} 은 0.05 내지 2 μm , 바람직하게는 0.1 내지 0.6 μm 인 것이다.

(메트)아크릴산 에스테르 α 는 아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소수 1 내지 18의 1가 알콜과의 에스테르이다. 메타크릴산 메틸, 에틸 및 프로필 에스테르, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 메타크릴레이트가 특히 바람직하다.

그래프트 베이스 β 는 부타디엔기 이외에 스티렌, 아크릴로니트릴, 알콜 성분의 탄소수가 1 내지 4인 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르 (예컨대, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트), 비닐 에스테르 및(또는) 비닐 에테르와 같은 다른 에틸렌계 불포화 단량체의 기를 β 에 대해 50 중량% 이하로 함유할 수도 있다. 바람직한 그래프트 베이스 β 는 폴리부타디엔만으로 이루어진 것이다.

그래프트도 G는 그래프트된 그래프트 단량체와 그래프트 베이스간의 중량비를 나타내며, 무차원이다.

평균 입경 d_{50} 은 그 값의 위 및 아래에 입자의 50 중량%가 각각 존재하는 직경을 말한다. 이는 초원심분리 측정법에 의해 결정될 수 있다(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z.Polymere 250 (1972), 782-796).

특히 바람직한 중합체 C의 예는

τ . 그래프트 베이스 C.2로서 유리 전이 온도가 -20°C 미만인 아크릴레이트 고무 20 내지 90 중량% (성분 C 기준) 및

δ . 그래프트 단량체 C.1으로서 1 종 이상의 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체 10 내지 80 중량% (성분 C 기준)

를 포함하는 그래프트 중합체이다.

중합체 C의 아크릴레이트 고무 τ 는 바람직하게는 아크릴산 알킬 에스테르와 임의로 다른 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체 40 중량% 이하 (τ 기준)의 중합체이다. 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸 헥실에스테르와 같은 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -알킬 에스테르; 클로로에틸 아크릴레이트와 같은 할로젠 알킬 에스테르, 바람직하게는 할로젠- $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -알킬 에스테르, 및 이러한 단량체들의 혼합물이 바람직한 중합가능한 아크릴산 에스테르에 포함된다.

가교 결합을 위하여, 하나 이상의 중합가능한 이중 결합을 가진 단량체들을 공중합할 수도 있다. 가교 단량체들의 바람직한 예는 탄소수 3 내지 8의 불포화 모노카르복실산과 탄소수 3 내지 12의 불포화 1 가 알콜 또는 2 내지 4개의 OH기를 갖는 탄소수 2 내지 20의 포화 폴리올과의 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이드와 같은 다불포화 헤테로고리 화합물; 디- 및 트리-비닐 벤젠과 같은 다관능성 비닐 화합물; 뿐만 아니라 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트이다.

바람직한 가교 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메틸아크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 3 개 이상의 에틸렌계 불포화기를 가진 헤테로고리 화합물이다.

특히 바람직한 가교 단량체는 고리형 단량체 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리비닐 시아누레이트, 트리아크릴로일헥사히드로-s-트리아진, 트리알릴 벤젠이다.

가교 단량체의 양은 그래프트 베이스 τ 에 대해 바람직하게는 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.

3 개 이상의 에틸렌계 불포화기를 가진 고리형 가교결합 단량체의 경우에, 그래프트 베이스 τ 의 양을 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.

그래프트 베이스 τ 를 생성하기 위해 임의로 사용될 수 있는 아크릴산 에스테르 이외의 바람직한 "다른" 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 아크릴로니트릴, 스티렌, α -메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐- $C_1 \sim C_6$ -알킬에테르, 메틸 메타크릴레이트, 부타디엔이다. 그래프트 베이스 τ 로서 바람직한 아크릴레이트 고무는 60 중량% 이상의 겔 함량을 갖는 에멀전 중합체이다.

C.2에 따른 추가의 적절한 그래프트 베이스는 DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 및 DE-OS 3 631 539호에 기재된 것과 같은 그래프트-활성 부위를 가진 실리콘 고무이다.

그래프트 베이스 C.2의 겔 함량은 25 °C에서 디메틸 포름아미드 중에서 측정한다(M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, George Thieme-Verlag publishers, Stuttgart 1977).

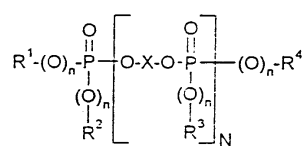
그래프트 중합체 C는 벌크, 현탁액, 에멀전 또는 벌크-현탁액 공정과 같은 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

공지된 바와 같이, 그래프트 반응에서 그래프트 단량체들이 반드시 본 발명에 따른 그래프트 베이스상에 완전히 그래프트될 필요는 없으므로, 그래프트 중합체 C는 그래프트 베이스의 존재하에서 그래프트 단량체의 중합에 의해 수득되는 생성물을 의미한다.

성분 D

난연제로서 본 발명에 따른 성형 조성물은 하기 화학식 (I)의 1 종 이상의 유기 인 화합물 및(또는) 유기 인 화합물들의 혼합물을 함유한다.

<화학식 I>



상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 상기 정의된 바와 같다. 바람직하게는, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 $C_1 \sim C_4$ -알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐- $C_1 \sim C_4$ -알킬이다. 이들 부분에 있어서, 방향족기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 할로젠, 바람직하게는 염소 또는 브롬, 및(또는) 알킬기, 바람직하게는 $C_1 \sim C_4$ -알킬, 예를 들어 메틸, 에틸로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아틸기는 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐 및 그들의 상응하는 브롬화 및 염소화 유도체이다.

화학식 (I)에서, X는 탄소수 6 내지 30의 단핵 방향족 또는 다핵 방향족기를 의미한다. 이는 바람직하게는 비스페놀 A, 레소르시놀 또는 히드록퀴논 또는 그들의 염산화 또는 브롬화 유도체와 같은 화학식 (II)에 따른 디페놀에서 유도된다.

화학식 (I)에서, n은 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있으며, 바람직하게는 n은 1이다.

N은 0 내지 30의 값, 바람직하게는 0.3 내지 20, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 6이다.

인 화합물의 혼합물에서 N은 0 내지 30, 바람직하게는 0.3 내지 20, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 6의 평균값을 갖는 것으로 가정된다.

이 혼합물은 모노인 화합물 및(또는) 올리고머 및(또는) 고분자 인 화합물을 함유할 수 있다.

N=0인 경우에, 화학식 (I)은 모노인 화합물을 나타낸다.

트리부틸 포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸)-포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필)-포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐크레실 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐)-포스페이트, 할로젠-치환된 아릴 포스페이트, 메틸 포스폰산 디메틸 에스테르, 메틸 포스폰산 디페닐 에스테르, 페닐 포스폰산 디에틸 에스테르, 트리페닐 포스핀 옥사이드 또는 트리크레실 포스핀 옥사이드 및(또는) 이들의 혼합물과 같은 유기 모노포스페이트가 특히 화학식 (I)의 인 화합물로서 사용된다.

혼합물내의 화학식 (I)의 단량체 및 올리고머 인 화합물은 상승 효과가 수득되도록 선택하는 것이 바람직하다. 혼합물은 일반적으로 올리고머 인 화합물 10 내지 90 중량% 및 모노인 화합물, 바람직하게는 화학식 (I)의 모노-포스페이트 화합물 90 내지 10 중량%로 구성된다. 바람직하게는, 모노인 화합물을 12 내지 50 중량%, 특히 14 내지 40 중량%, 더욱 특히 바람직하게는 15 내지 40 중량%의 범위로 보충량의 올리고머 인 화합물과 혼합한다.

성분 E

플루오르화 폴리올레핀 E는 고분자이고, 유리 전이 온도가 -30°C 이상, 일반적으로 100°C 이상이며, 불소 함량이 바람직하게는 65 내지 76 중량%, 특히 70 내지 76 중량%이며 평균 입경 d_{50} 이 0.05 내지 1,000, 바람직하게는 0.08 내지 20 μm 이다. 일반적으로, 플루오르화 폴리올레핀 E의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm^3 이다.

바람직한 플루오르화 폴리올레핀 E는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체이다. 플루오르화 폴리올레핀은 공지되어 있다(문헌 ["Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, 484~494 면; "Fluoropolymers" by Wall, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Vol.13, 1970, 623~654 면; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970~1971, Vol.47, No.10A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, 134 및 774 면; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975~1976, October 1975, Vol. 52, No 10A, McGraw-Hill, Inc., New York, 27, 28 및 472면, 및 US-PS 3 671 487호, 3 723 373호 및 3 838 092호] 참조).

이들은 공지된 방법, 예를 들면 수성 매질 중에서 7 내지 71 kg/cm^2 의 압력 및 0 내지 200°C 의 온도, 바람직하게는 20 내지 100°C 의 온도에서 과산화이황산 나트륨, 칼륨 또는 암모늄과 같은 유리 라디칼 형성 촉매를 사용하여 테트라플루오로에틸렌을 중합함으로써 제조할 수 있다 (더욱 자세한 것은 예를 들어, 미국 특허 제2 393 967호 참조). 사용 형태에 따라, 이들 재료의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm^3 일 수 있고, 평균 입도는 0.05 내지 1,000 μm 일 수 있다.

본 발명에 따른 바람직한 플루오르화 폴리올레핀 E는 테트라플루오로에틸렌 중합체이며, 0.05 내지 20 μm , 바람직하게는 0.08 내지 10 μm 의 평균 입경 및 1.2 내지 1.9 g/cm^3 의 밀도를 갖고 있다. 이들은 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 에멀전과 그래프트 중합체 C의 에멀전과의 응고 혼합물의 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

분말 형태로 사용할 수 있는 적절한 플루오르화 폴리올레핀 E는 평균 입경이 100 내지 1,000 μm 이고 밀도가 2.0 g/cm^3 내지 2.3 g/cm^3 인 테트라플루오로에틸렌 중합체이다.

C 및 E의 응고 혼합물을 제조하기 위하여, 먼저 평균 라텍스 입경이 0.05 내지 2 μm , 특히 0.1 내지 0.6 μm 인 그래프트 중합체 C의 수성 에멀전 (라텍스)을 평균 입경이 0.05 내지 20 μm , 특히 0.08 내지 10 μm 인 플루오르화 폴리올레핀 E의 수중 미분할 에멀전과 혼합하며; 적절한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 통상 30 내지 70 중량%, 특히 50 내지 60 중량%의 고형물 함량을 갖는다.

그래프트 중합체 C의 수성 에멀전은 25 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 45 중량%, 특히 30 내지 35 중량%의 고형물 함량을 갖는다.

성분 C에 대한 설명에서 언급된 양은 그래프트 중합체 및 플루오르화 폴리올레핀의 응고 혼합물내 그래프트 중합체의 함량은 포함하지 않는다.

에멀전 혼합물 중에서, 그래프트 중합체 C 대 플루오르화 폴리올레핀 E의 중량비는 95:5 내지 60:40 이다. 에멀전 혼합물은 공지된 방법, 예컨대 분무-건조법, 동결-건조법, 또는 바람직하게는 20 내지 150 °C, 특히 50 내지 100 °C의 온도에서 무기 또는 유기염, 산, 염기 또는 수산화성 유기 용매, 예컨대 알콜, 케톤의 첨가에 의한 응고법으로 응고된다. 필요한 경우, 50 내지 200 °C, 바람직하게는 70 내지 100 °C에서 건조를 수행할 수도 있다.

적절한 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 통상적인 시판 제품이며 예를 들면 듀폰(DuPont)사에 의해 상표명 Teflon 30N으로 제공된다.

성분 F

무기 강화재, 예를 들어 임의로 절단되거나 분쇄된 유리 섬유, 유리 비이드, 유리 구슬, 카올린, 탈크, 운모와 같은 엽상 강화재, 탄소 섬유 또는 이들의 혼합물을 성분 F로서 사용한다. 바람직하게는 1 내지 10 mm의 길이를 갖고 20 μ m 미만의 직경을 가진 절단되거나 분쇄된 유리 섬유를 1 내지 40 중량부의 양으로 강화재로서 사용하는 것이 바람직하며; 유리 섬유는 표면 처리하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 통상의 첨가제, 예를 들어 윤활제 및 이형제, 기핵제, 대전방지제, 안정화제 뿐만 아니라 염료 및 안료 중의 하나 이상을 추가로 함유할 수도 있다.

또한, 본 발명에 따른 성형 조성물은 미분 무기 분말을 50 중량부 이하, 바람직하게는 20 중량부 이하, 특히 0.5 내지 10 중량부의 양으로 추가로 함유할 수도 있다.

미분 무기 화합물은 산소, 황, 붕소, 인, 탄소, 질소, 수소 또는 규소로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 원소와, 주기율표의 1 내지 5 족 또는 1 내지 8 아족, 바람직하게는 2 내지 5 족 또는 4 내지 8 아족, 특히 바람직하게는 3 내지 5 족 또는 4 내지 8 아족의 하나 이상의 금속과의 화합물로 구성된다.

바람직한 화합물의 예는 산화물, 수산화물, 수화 산화물, 황산염, 아황산염, 황화물, 탄산염, 탄화물, 질산염, 아질산염, 질화물, 붕산염, 규산염, 인산염, 수소화물, 아인산염 또는 포스포산염이다.

바람직한 미분 무기 화합물의 예는 TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, 산화철, Na₂SO₄, BaSO₄, 산화바나듐, 붕산아염, Al 규산염, Mg 규산염, 1, 2, 3 차원의 규산염과 같은 규산염이며, 이들의 혼합물 및 도핑된 화합물도 또한 사용될 수 있다. 또한, 이러한 나노-규모의 입자들을 유기 분자로 표면-개질시켜 중합체와의 양호한 상용성을 얻을 수도 있다. 이러한 방식으로 소수성 또는 친수성 표면이 생성될 수 있다.

평균 입경은 200 nm 이하, 바람직하게는 150 nm 이하, 특히 1 내지 100 nm이다.

전체에 걸쳐, 입도 및 입경은 문헌[W. Scholtan 등, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), p 782~796]에 따른 초원심분리 측정법에 의해 결정된 평균 입경 d₅₀을 의미하는 것이다.

무기 화합물은 분말, 페이스트, 졸, 분산액 또는 현탁액으로서 존재할 수 있다. 분말은 분산액, 졸 또는 현탁액으로부터 침전에 의해 수득될 수 있다.

분말을 통상적인 방법, 예컨대 성형 조성물의 성분들을 미분 무기 분말과 직접 혼합하거나 또는 압출함으로써 열가소성 플라스틱내로 혼입할 수 있다. 바람직한 방법은 예를 들어 난연성 첨가제, 다른 첨가제, 단량체, 용매, 성분 A 중에서 마스터 배치의 제조, 또는 그래프트 고무의 분산액과 미분 무기 재료의 분산액, 현탁액, 페이스트 또는 졸과의 공침전이다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 임의로 상승작용하는 난연제를 총 성형 조성물에 대해 0.01 내지 20 중량%로 추가로 함유할 수도 있다. 추가의 난연제로서 적절한 화합물의 예는 데카브로모비스페닐에테르, 테트라브로모비스페놀과 같은 유기 할로젠 화합물, 암모늄 브롬화물과 같은 무기 할로젠 화합물, 멜라민, 멜라민 포름알데히드 수지와 같은 질소 화합물, Mg,

Al 수산화물과 같은 무기 수산화물 화합물, 산화알루미늄, 이산화티탄, 산화안티몬, 메타붕산바륨, 히드록소안티모네이트, 산화지르코늄, 수산화지르코늄, 산화몰리브덴, 암모늄 몰리브데이트, 붕산아연, 붕산암모늄 및 산화주석 뿐만 아니라 실록산 화합물과 같은 무기 화합물이다.

성분 A 내지 F 및 임의로 안정화제, 염료, 안료, 윤활제 및 이형제, 기핵제 및 대전방지제와 같은 추가의 공지된 첨가제를 함유하는 본 발명에 따른 성형 조성물은 특정 성분들을 공지된 방법으로 혼합하고, 용융-배합하고, 내부 믹서, 압출기 및 이중 스크류 압출기와 같은 통상의 장치에서 200 °C 내지 300 °C의 온도에서 이들을 용융-압출함으로써 제조되며, 여기서 성분 E는 상기-언급된 응고 혼합물의 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 압출기 및 이중 스크류 압출기가 바람직한 장치이다.

각각의 성분들을 공지된 방법으로 약 20 °C (실온) 및 고온에서 연속적으로 및 동시에 혼합할 수 있다.

본 발명의 성형 조성물을 사용하여 사출 성형에 의한 성형품을 제조할 수 있다. 제조가능한 성형품의 예는 모든 종류의 하우징 부품, 예를 들어 주서기, 커피 머신, 믹서와 같은 가전제품, 모니터, 프린터, 복사기와 같은 사무기기, 또는 건축 부문에서 사용하기 위한 덮개 패널 및 자동차 부문용 부품이다. 이들은 또한 매우 양호한 전기적 특성을 가지고 있기 때문에 전기 공업 분야에서 사용된다.

추가는 가공 형태는 미리 제조된 시트 또는 필름으로부터 열성형에 의해 성형품을 제조하는 것이다.

본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물의 우수한 난연성, 매우 양호한 가공 특성 및 매우 양호한 기계적 특성, 특히 뛰어난 강성으로 인해, 모든 종류의 성형품, 특히 파괴 강도에 관한 요구치가 높은 성형품의 제조에 적합하다.

따라서, 본 발명은 또한 모든 종류의 성형품, 바람직하게는 상기 언급된 성형품 뿐만 아니라 본 발명에 따른 성형 조성물로 제조된 성형품을 제조하기 위한 본 발명에 따른 성형 조성물의 용도를 제공한다.

실시예

성분 A

A

25 °C의 온도 및 0.5 g/100 ml의 농도에서, 용매로서 CH₂Cl₂ 중에서 측정된 상대 용액 점도가 1.249인, 비스페놀 A계 선형 폴리카르보네이트.

A.1

25 °C의 온도 및 0.5 g/100 ml의 농도에서, 용매로서 CH₂Cl₂ 중에서 측정된 상대 용액 점도가 1.26인, 비스페놀 A계 선형 폴리카르보네이트.

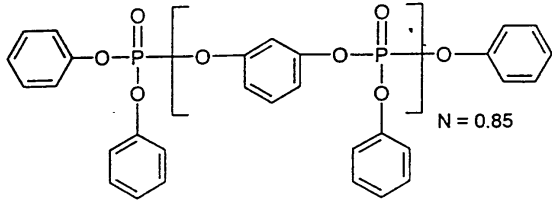
A.2

25 °C의 온도 및 0.5 g/100 ml의 농도에서, 용매로서 CH₂Cl₂ 중에서 측정된 상대 용액 점도가 1.19인, 비스페놀 A계 선형 폴리카르보네이트.

성분 C

에멀전 중합에 의해 제조된, 가교 폴리부타디엔 고무 미립자 (평균 입경 d₅₀ = 0.4 μm) 55 중량부상에 그래프트된 72:28 비율의 스티렌 및 아크릴로니트릴로 구성된 공중합체 45 중량부의 그래프트 중합체.

성분 D



성분 E

성분 C에 따른 수중 그래프트 중합체 에멀전 및 수중 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전으로 구성된 응고 혼합물로서 테트라플루오로에틸렌 중합체. 혼합물중 그래프트 중합체 C 대 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 중량비는 90 중량% 대 10 중량% 이다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 60 중량%의 고형물 함량을 갖고, 평균 입경은 0.05 내지 0.5 μm 이다. SAN 그래프트 중합체 에멀전은 34 중량%의 고형물 함량 및 0.4 μm 의 평균 라텍스 입경을 갖는다.

E의 제조

테트라플루오로에틸렌 중합체 (Teflon 30N, DuPont)의 에멀전을 그래프트 중합체 C의 에멀전과 혼합하고, 중합체 고형물에 대해 1.8 중량%의 페놀성 황산화제로 안정화시켰다. 85 내지 95 $^{\circ}\text{C}$ 에서 혼합물을 MgSO_4 (Epsom 염) 및 아세트산의 pH 4~5 수용액으로 응고시키고, 여과하고, 실제로 전해질이 없어질때까지 세척하였다; 이어서 대부분의 물을 원심분리로 제거한 다음 혼합물을 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분말로 건조시켰다. 이 분말을 상기 기재된 장치내에서 추가의 성분들과 배합할 수 있다.

성분 F

유리 섬유 (CS 7942, 바이엘 아게(Bayer AG), Leverkusen, Germany) (절취편, 평균 길이 4.5 mm).

본 발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험

성분 A 내지 F를 ZSK 32 이중 스크류 압출기상에서 통상의 가공 보조 물질과 함께 혼합하였다. 260 $^{\circ}\text{C}$ 에서 Arburg 270E 형 사출 성형기상에서 성형품을 제조하였다.

80 \times 10 \times 4 mm³ 치수의 막대에 대해 실온에서 ISO 방법 180 1A에 따라 노치 충격 강도를 측정하였다.

80 \times 10 \times 4 mm³ 치수의 막대에 대해 DIN 53 460에 따라 비캣(Vicat) B에 따른 열변형 온도를 측정하였다.

ISO 527/DIN 53 457에 따라 인장 E 모듈러스를 측정하였다.

UL94V에 따라 난연성을 측정하였다.

127 mm \times 12.7 mm \times 3.2 mm 및(또는) 1.6 mm 치수의 막대에 대해 UL-Subj.94V에 따라 시료의 화재 특성을 측정하였다.

시험체의 아랫면이 결함 재료편의 305 mm 위에 위치하도록 막대를 수직으로 세웠다. 각각의 시험 막대를 각각 10 초간 2 회 연속 점화 조작에 의해 개별적으로 점화시켰다. 각각의 점화 공정후 연소 특성을 관찰하고 이어서 시료를 평가하였다. 3.73 $\times 10^4$ kJ/m³의 열 단위 (1000 BTU/ft³)을 갖고 10 mm (3.8 인치) 높이의 청색 천연 가스 불꽃을 가진 번센 버너를 사용하여 시료를 점화하였다.

화재 특성을 평가하기 위하여, 각각의 경우에 10 초간 각각의 시험체에 대해 2 회 불꽃을 가하였다. 점화원을 제거한 후 연기발생 시간을 측정하였다. 각각의 시험에 대해 5 개의 시험체를 사용하였으며, 10 회의 개별적인 연소 시간 및 각각의 연기발생 시간의 합을 측정하였다.

시험된 재료의 조성물 및 수득된 데이터를 하기 표 1에 요약하였다.

[표 1]

폴리카르보네이트 ABS 성형 조성물의 조성 및 특성		
실시예	1 (비교예)	2 (본 발명에 따른 조성물)
성분[중량부]		
A	70	-
A1 및 A2	-	70 : A1 85.7 중량% A2 14.3 중량%
C	5	5
D	11	11
E	4	4
F	10	10
특성		
비켓 B [°C]	97	96
노치 충격 강도 [kJ/m ²]	5	8
260°C에서의 용융 점도[Pa.s]		
100 s ⁻¹ 에서	539	440
1000 s ⁻¹ 에서	275	241
1500 s ⁻¹ 에서	223	193
MVR 240°C/5kg [ml/10분]	16.2	17.6
인장 E 모듈러스 [N/mm ²]	3293	3349
UL 94V 3.2 mm/RT	V0	V0
총 연기발생 시간 [s]	13	4
UL 94V 1.6 mm/RT	V0	V0
총 연기발생 시간 [s]	15	9

(57) 청구의 범위

청구항 1.

A. 상이한 용액 점도를 가진 2 종의 방향족 폴리카르보네이트 A.1 및 A.2의 혼합물 5 내지 95 중량부(여기서,

1. A.1의 상대 용액 점도는 1.18 내지 1.24이고,

2. A.2의 상대 용액 점도는 1.24 내지 1.34이며,

3. A.1 및 A.2의 상대 용액 점도간의 차이는 0.06이상이고,

1 종 이상의 폴리카르보네이트를 A.1 및 A.2의 혼합물에 추가로 첨가할 수 있음),

B. 1 종 또는 2 종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로 구성된 비닐 (공)중합체 0 내지 50 중량부,

C. 클로로프렌, 부타디엔, 이소프렌, 스티렌, 아크릴로니트릴, 에틸렌, 프로필렌, 비닐 아세테이트 및 (메트)아크릴산- $C_1 \sim C_{18}$ -알킬 에스테르 중에서 선택된 2 종 이상의 단량체를 그래프트 중합시켜 수득할 수 있는 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부,

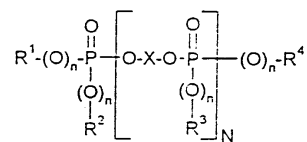
D. 하기 화학식 (I)의 인 화합물 0.5 내지 20 중량부,

E. 1 종 이상의 플루오르화 폴리올레핀 0.05 내지 5 중량부 및

F. 무기 강화재 1 내지 40 중량부(상기 A, B, C, D, E 및 F의 중량부의 총합은 100 중량부임)

를 함유하는, 난연성의 강화된 열가소성 성형 조성물.

<화학식 I>



상기 식에서,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로, 임의로 할로젠화된 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -알킬이거나, 또는 할로젠 및(또는) $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -알킬로 각각 임의 치환될 수 있는 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ -시클로알킬, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ -아릴 또는 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ -아르알킬이고,

n 은 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

N 은 0 내지 30이고,

X 는 탄소수 6 내지 30의 단핵 방향족 또는 다핵 방향족기이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 화학식 (I)에서 N 이 0.3 내지 20인 성형 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (I)에서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 가 각각 서로 독립적으로 할로젠 및(또는) 알킬기로 임의로 치환될 수 있는 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -알킬, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ -아릴 또는 페닐- $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -알킬이고, X 는 임의로 염소화 또는 브롬화된 비스페놀 A, 레소르시놀 또는 히드로퀴논 중에서 선택되는 디페놀로부터 유도된 것인 성형 조성물.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (I)의 모노인 화합물이 트리부틸 포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸)-포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필)-포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐크레실 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐)-포스페이트, 할로젠-치환된 아릴 포스페이트, 메틸 포스폰산 디메틸 에스테르, 메틸 포스폰산 디페닐 에스테르, 페닐 포스폰산 디에틸 에스테르, 트리페닐 포스핀 옥사이드 및(또는) 트리크레실 포스핀 옥사이드로부터 선택되는 것인 성형 조성물.

청구항 5.

제4항에 있어서, 플루오르화 폴리올레핀(E)로 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 및(또는) 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체가 사용되는 성형 조성물.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 무기 강화재가 임의로 절단되거나 분쇄된 유리 섬유, 유리 비이드, 탄소 섬유, 엽상 강화재 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 성형 조성물.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 1 종 이상의 난연제를 총 성형 조성물에 대해 20 중량% 이하로 추가로 함유하는 성형 조성물.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A를 10 내지 90 중량부, 성분 C를 1 내지 40 중량부, 성분 D를 1 내지 18 중량부 및 성분 F를 3 내지 30 중량부로 함유하는 성형 조성물.

청구항 9.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A를 20 내지 80 중량부, 성분 C를 2 내지 30 중량부, 성분 D를 2 내지 15 중량부, 및 성분 F를 5 내지 20 중량부로 함유하는 성형 조성물.

청구항 10.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 B가

B.1 스티렌, α -메틸스티렌, 고리-치환된 스티렌 및(또는) 메틸 메타크릴레이트로부터 선택된 단량체 50 내지 99 중량부 및

B.2 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 말레산 무수물 및(또는) N-알킬 또는 N-아릴치환된 말레인 이미드로부터 선택된 단량체 1 내지 50 중량부

를 포함하는 (공)중합체인 성형 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 성분 C가

C.1 (C.1.1) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 메틸 고리-치환된 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 50 내지 99 중량부, 및

(C.1.2) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 말레산 무수물, $C_1 \sim C_4$ -알킬 및(또는) 페닐-N-치환된 말레인이미드 또는 이들의 혼합물 1 내지 50 중량부를 포함하는 혼합물 5 내지 95 중량부를

C.2 디엔 및(또는) 알킬 아크릴레이트를 기재로 하고, 유리 전이 온도가 -10°C 미만인 중합체 5 내지 95 중량부에

그래프트 중합하여 수득할 수 있는 그래프트 중합체인 성형 조성물.

청구항 12.

제1항 또는 제2항에 있어서, 주기율표의 1 내지 5 족 또는 1 내지 8 아족 원소와 산소, 황, 붕소, 탄소, 인, 질소, 수소 및 규소로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 원소와의 미분 화합물을 함유하는 성형 조성물.

청구항 13.

제1항 또는 제2항에 있어서, 안정화제, 안료, 이형제, 유동성 증진제 및(또는) 대전방지제의 군 중에서 선택된 하나 이상의 첨가제를 함유하는 성형 조성물.

청구항 14.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성형품 제조에 사용되는 성형 조성물.

청구항 15.

제1항 또는 제2항에 따른 성형 조성물로부터 제조된 성형품.

청구항 16.

제10항에 있어서, 성분 C가

C.1 (C.1.1) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 메틸 고리-치환된 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 50 내지 99 중량부, 및

(C.1.2) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 말레산 무수물, $C_1 \sim C_4$ -알킬 및(또는) 페닐-N-치환된 말레인이미드 또는 이들의 혼합물 1 내지 50 중량부를 포함하는 혼합물 5 내지 95 중량부를

C.2 디엔 및(또는) 알킬 아크릴레이트를 기재로 하고, 유리 전이 온도가 -10°C 미만인 중합체 5 내지 95 중량부에

그래프트 중합하여 수득할 수 있는 그래프트 중합체인 성형 조성물.