



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월06일  
 (11) 등록번호 10-0985945  
 (24) 등록일자 2010년09월30일

(51) Int. Cl.

*C08L 69/00* (2006.01) *C08K 5/521* (2006.01)*C08K 5/5415* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7010076

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월22일

심사청구일자 2008년06월27일

(85) 번역문제출일자 2005년06월03일

(65) 공개번호 10-2005-0085338

(43) 공개일자 2005년08월29일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/013151

(87) 국제공개번호 WO 2004/052990

국제공개일자 2004년06월24일

(30) 우선권주장

102 57 081.7 2002년12월06일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP13247582 A\*

DE2013547 A

DE2812402 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바이엘 머티리얼사이언스 아게

독일, 51368 레버쿠젠, 카이저-빌헬름 알레

(72) 발명자

자이넬, 안드레아스

독일 41542 도르마겐 비르넨베크 5

바그너, 미하엘

독일 47443 뢰르스 뢰르저 하이데 68

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이상우

(54) 인-규소 화합물을 포함하는 내연성 폴리카르보네이트조성물

**(57) 요약**

본 발명은 열안정성이 높고 휘발성이 낮은 인-규소 화합물의 존재에 의해 내연성이 되는 폴리카르보네이트 조성물에 관한 것이다. 바람직한 인-규소 화합물은 인산화된 실란의 열올리고머화에 의해 제조된다.

(72) 발명자

**엔트트너, 요헨**

독일 51065 쾰른 아콥-뵈메-스트라쎄 4

**에벤베크, 볼프강**

독일 51373 레버쿠젠 카를-룸프-스트라쎄 9

**엑켈, 토마스**

독일 41540 도르마겐 파우엔스트라쎄 51

**벳트만, 디터**

독일 51375 레버쿠젠 에른스트-루드빅-키르히너-스트라쎄41

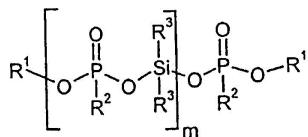
---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 (III)의 인-규소 화합물 또는 하기 화학식 (IV)의 인-규소 화합물을 함유하는 폴리카르보네이트 조성물.

<화학식 III>



(상기 식 중,

$\text{R}^1$ 은 서로 독립적으로, 수소 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬을 나타내고,

$\text{R}^2$ 는

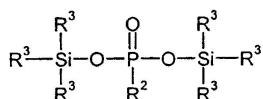
- a) 아릴 또는 알킬로 임의 치환되는 아릴 라디칼, 또는
- b) 아릴로 임의 치환되는 알킬 라디칼, 또는
- c) 아릴 또는 알킬로 임의 치환되는 아릴옥시 라디칼, 또는
- d) 아릴로 임의 치환되는 알콕시 라디칼, 또는
- e) 수소를 나타내고,

$\text{R}^3$ 은 서로 독립적으로, 동일하거나 상이한 알킬 라디칼, 아릴 라디칼 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  알킬로 치환된 아릴 라디칼을 나타내고,

$m$ 은 2 내지 1000의 수치를 나타내고,

여기서, 라디칼  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 중합체 쇄 내에서 단량체 단위마다 달라질 수 있음)

<화학식 IV>



(상기 식 중,

$\text{R}^2$ 는 상기 정의된 의미를 갖고,

$\text{R}^3$ 은 페닐, 크레실 또는 크실릴을 나타냄)

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

제1항에 있어서, 폴리카르보네이트 조성물 100 중량부를 기준으로 인-규소 화합물 0.05 내지 30 중량부를 함유하는 조성물.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 인-규소 화합물 0.1 내지 20 중량부를 함유하는 조성물.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 인-규소 화합물 1.5 내지 8 중량부를 함유하는 조성물.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 폴리카르보네이트 조성물이

- A) 방향족 폴리(에스테르) 카르보네이트 60 내지 100 중량부,
  - B) 비닐 (공)중합체, 고무-개질된 비닐 (공)중합체 및 방향족 폴리에스테르로부터 선택되는 1종 이상의 중합체 0 내지 40 중량부,
  - C) 플루오르화 폴리올레핀 0 내지 5 중량부, 및
  - D) 기타 중합체, 중합체 첨가제 또는 이들의 혼합물 20 중량부 이하
- 를 함유하며, 상기 성분 A 내지 D의 합은 100 중량부인 조성물.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 성분 B)가

- B.2 유리 전이 온도가 0°C 미만인 그라프트 기재로서의 1종 이상의 고무 95 내지 5 중량% 상의  
B.1 비닐 방향족, 고리-치환된 비닐 방향족 및 메타크릴산 ( $C_1-C_8$ )알킬 에스테르의 군으로부터 선택되는 1종 이상 50 내지 99 중량%, 및 비닐 시아나이드, (메트)아크릴산 ( $C_1-C_8$ )알킬 에스테르 및 불포화 카르복실산 유도체의 군으로부터 선택되는 1종 이상 1 내지 50 중량%를 포함하는 단량체 혼합물 5 내지 95 중량%  
의 그라프트 중합체인 조성물.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 단량체 혼합물 B.1로서 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체 10 내지 90 중량%, 및 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체 90 내지 10 중량%를 함유하는 것이 사용되는 조성물.

**청구항 15**

제13항에 있어서, 그라프트 기재 B.2가 디엔 고무, EP(D)M 고무, 아크릴레이트 고무, 실리콘 고무 및 실리콘-아크릴레이트 복합 고무, 또는 상기 고무의 2종 이상의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

#### 청구항 16

제12항에 있어서, 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, p-클로로스티렌 및 메타크릴산 ( $C_1-C_8$ )알킬 에스테르로부터 선택되는 1종 이상의 단량체 50 내지 99 중량%, 및 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 (메트)아크릴산 ( $C_1-C_8$ )알킬 에스테르로부터 선택되는 1종 이상의 단량체 1 내지 50 중량%를 포함하는 비닐 (공)중합체를 함유하는 조성물.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 열 안정화제, 가수분해 안정화제, 광 안정화제, 흐름 제어제 및 가공 보조제, 윤활제 및 이형제, UV 흡수제, 항산화제, 정전기방지제, 보존제, 커플링제, 섬유상 또는 미립자상 충전제 및 강화제, 염료, 안료, 핵형성제, 발포제, 기타 난연성 첨가제 및 매연 발생 감소용 작용제로 이루어진 군 중 1종 이상으로부터 선택되는 첨가제를 함유하는 조성물.

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

제1항에 따른 조성물로부터 수득가능한 성형품.

### 명세서

- [0001] 본 발명은 열안정성이 높고 휘발성이 낮은 인-규소 화합물을 포함하여 내연성이 되는 폴리카르보네이트 조성물에 관한 것이다. 바람직한 인-규소 화합물은 인산화된 실란으로부터 열올리고머화에 의해 제조된다.
- [0002] 사용되는 물질의 내연성과 관련하여 많은 적용 분야에 존재하는 염격한 요건을 만족시키기 위해, 플라스틱은 일반적으로 난연제를 함유해야 한다. 난연제로서 적합한 다수의 성분은 공지되어 있고, 또한 상업적으로도 구입 가능하다. 할로 화합물, 인 화합물, 규소 화합물, 아연 보레이트 및 금속 수산화물이 그 예로서 언급될 수 있다. 매연 밀도, 독성 및 부식성의 관점에서의 종종 화재에 대한 보다 유리한 제2 효과 및 특히 생태독성학적 이유 때문에, 할로겐 무함유 난연제계를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0003] 난연성 폴리카르보네이트 조성물은 대체로 공지되어 있고, 다양한 적용 분야, 특히 전기 분야 및 전자 분야에서, 데이터 공학에서, 건설에서 및 항공 및 철도 산업에서 사용되고 있다. 특히, 인 화합물, 인-질소 화합물 및 규소 화합물이 적합한 할로겐 무함유 난연제로서 기재되어 있다.
- [0004] 인 화합물, 특히 단량체성 및 올리고머성 인산 에스테르를 난연제로서 PC/ABS 조성물 중에 사용하는 것은, 예를 들어 EP-A 0 345 522호, EP-A 0 363 608호 및 EP-A 0 640 655호에 기재되어 있다. 인산 에스테르는 이들의 난연성 첨가제로서의 적합성 이외에 가소화 작용을 나타낸다. 따라서, 조성물이 내연성이 되는 일부의 경우에, 상기 조성물의 내열성이 실질적으로 감소된다.
- [0005] 인-질소 화합물, 예컨대 포스포네이트 아민, 포스파젠 및 포스포라미데이트를 난연제로서 폴리카르보네이트 조성물 중에 사용하는 것은, 예를 들어 WO 01/18106호, EP-A 1 116 772호, EP-A 0 728 811호, US-A 6,414,060호, US-A 5,973,041호 및 WO 00/12612호에 기재되어 있다. 상기 인산 에스테르와 비교하여, 이들 화합물은 일반적으로 더 적게 가소화시키지만, 폴리카르보네이트 조성물의 배합 및 가공을 위한 전형적인 승온에서, 이들 화합물은 폴리카르보네이트를 열분해 및(또는) 분열시키는 경향이 있다.
- [0006] 규소 화합물, 특히 특정 실리콘을 난연제로서 폴리카르보네이트 조성물 중에 사용하는 것은, 예를 들어 US-A 6,001,921호, WO 99/28387호, WO 00/39217호, WO 00/46299호 및 WO 00/64976호에 기재되어 있다. 사용된 실리콘은 분자량의 임의의 현저한 감소 없이 폴리카르보네이트 내로 혼입될 수 있고, 열적으로 안정하고, 폴리카르보네이트에 대한 가소화 작용이 거의 없거나 전혀 없다. 실리콘의 단점은 이들의 난연 효율이 비교적 낮다는 것이며, 이로써 이들의 사용은 순수한, 즉 비-충격-개질된 폴리카르보네이트에 대해서만으로 제한된다. 적어도

임의의 경제적으로 가능한 수단에 의해, 실리콘을 단독으로 사용하여 블렌드, 예컨대 PC/ABS 블렌드가 난연성이 되게 하는 것은 불가능하다.

[0007] 이들의 효율이 적합하지 않기 때문에, 실리콘은, 예를 들어 빈번하게 다른 난연제, 예컨대 상기 인 화합물과 함께 사용될 수 있다. US 2002/0099160 A1호가 본원에 예를 들어 언급되어 있는데, 여기서 특정 실리콘과 올리고머성 인산 에스테르의 배합물은 PC/ABS 블렌드에 대한 난연제 패키지로서 기재되어 있다. 실리콘의 첨가는 난연 효과에 필요한 포스페이트의 양을 감소시키고, 이에 따라 일부 고온 적용에서 그의 목적하지 않은 가소화 효과를 제한하기는 하지만, 완전히 억제하지는 못한다.

[0008] JP-A 2001-247582호에는, 폴리카르보네이트 및 PC/ABS 블렌드를 낮게 가소화시키는 난연제로서 인산화된 폴리오르가노실록산이 기재되어 있다. 상기 출원에서 난연성 첨가제로서 사용된 화합물은 이들의 폴리카르보네이트와의 낮은 융화성 및 통상의 가공 온도에서의 높은 휘발성으로 인하여 유출되는 경향이 있고, 이것은 특히 중단 시간(downtime)에 의해 사출 성형동안 문제를 야기할 수 있다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 높은 난연 효율, 높은 열안정성, 낮은 휘발성 및 방향족 폴리카르보네이트와의 양호한 융화성을 갖는 신규 인-규소 화합물을 개발하고, 이들을 사용하여 개선된 가공 특성을 갖는 내연성 폴리카르보네이트 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 놀랍게도, 특정 인-규소 화합물이 첨가된 폴리카르보네이트 조성물이 목적하는 범위의 성질을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

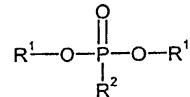
[0011] 따라서, 본 발명은 인 함량이 1 내지 20 중량%, 특히 3 내지 17 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 7 내지 13 중량%이고, 규소 함량이 1 내지 20 중량%, 특히 3 내지 17 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 7 내지 13 중량%인 저휘발성 인-규소 화합물을 함유하는 폴리카르보네이트 조성물을 제공하며, 상기 조성물의 280°C에서의 휘발성분 질량 함량은 30 중량% 미만, 바람직하게는 20 중량% 미만, 특히 바람직하게는 15 중량% 미만, 특히 10 중량% 미만, 가장 특히 바람직하게는 5 중량% 미만을 나타내고 (질소 불활성 기체하에 가열 속도 20 K/분에서 열중량 분석으로 측정됨), 나타낸 중량은 각각의 경우에 인-규소 화합물에 대해 나타낸 것이다.

[0012] 폴리카르보네이트 조성물을 위한 난연제 또는 난연성 협력제로서 본 발명에 따른 적합한 인-규소 화합물의 제조 방법은 대체로 공지되어 있다. 상기 화합물의 제조 방법의 예는 문헌[Phosphorus, Sulfur, and Silicon 68 (1992) 107-114] 및 그에 인용된 문헌에서 발견할 수 있다. 그러나, 상기 문헌에 기재된 방법 및 생성된 화합물은 단지 예로써만 간주되어야 하며, 본 발명의 범위를 제한해서는 안된다.

[0013] 예를 들어, 인산화된 실란으로부터 열 유도성 올리고머화에 의해 수득될 수 있는 상기 인-규소 화합물이 바람직하게 사용된다.

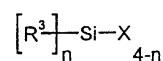
[0014] 인산화된 실란은 하기 화학식 (I)의 포스폰산 에스테르와 하기 화학식 (II)의 할로실란파의 반응에서 수소 할라이드, 클로로메탄 또는 클로로에탄을 유리시킴으로써 제조된다.

### 화학식 I



[0015]

### 화학식 II



[0016] 상기 식 중,

[0017] n은 0 내지 3의 수, 바람직하게는 2를 나타내고,

[0018] X는 할로겐 원자, 바람직하게는 염소 또는 브롬을 나타내고,

[0019] R'은 서로 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 나타내고,

[0020]

[0021]  $R^2$ 는

[0022] a) 아릴 (예를 들어, 폐닐) 또는 알킬 (예를 들어,  $C_1-C_4$ -알킬)로 임의 치환되는 아릴 라디칼, 바람직하게는 폐닐, 또는

[0023] b) 아릴 (예를 들어, 폐닐)로 임의 치환되는 알킬 라디칼, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸, 또는

[0024] c) 아릴 (예를 들어, 폐닐) 또는 알킬 (예를 들어,  $C_1-C_4$ -알킬)로 임의 치환되는 아릴옥시 라디칼, 바람직하게는 폐녹시, 또는

[0025] d) 아릴 (예를 들어, 폐닐)로 임의 치환되는 알콕시 라디칼, 바람직하게는 메톡시, 에톡시 또는 프로폭시, 또는

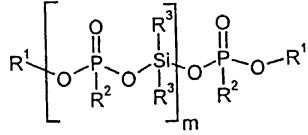
[0026] e) 수소를 나타내고,

[0027]  $R^3$ 은 서로 독립적으로 동일한 또는 상이한 알킬 라디칼, 바람직하게는  $C_1-C_8$  알킬, 특히 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸, 아릴 라디칼, 또는 알킬, 바람직하게는  $C_1-C_4$  알킬로 치환된 아릴 라디칼, 특히 폐닐, 크레실, 크실레닐, 프로필 폐닐 또는 부틸 폐닐을 나타낸다.

[0028] 인산화된 실란 또는 별도로 상기 인산화된 실란의 혼합물은 70°C 초과, 특히 100°C 초과, 바람직하게는 130°C 초과의 온도에서 열을리고머화되고, 생성된 단량체성 포스포네이트는 전공하의 연속 중류에 의해 반응 혼합물로부터 제거된다.

[0029] 난연성 첨가제로서 적합한 인-규소 화합물의 예로는 화학식 (III)의 화합물이 특히 바람직하다.

### 화학식 III



[0030] 상기 식 중,

[0031]  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 상기 언급된 의미를 갖고,

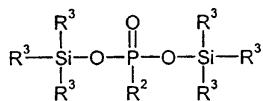
[0032]  $m$ 은 2 내지 1000, 바람직하게는 2 내지 100, 특히 2 내지 20, 바람직하게는 2 내지 10의 수치를 나타내며,

[0033] 여기서, 라디칼  $R^2$  및  $R^3$ 은 중합체 쇄 내에서 단량체 단위마다 달라질 수 있다.

[0034] 특히, 치환기  $R^2$  및  $R^3$ 의 10 몰% 이상, 바람직하게는 20 몰% 이상, 특히 30 몰% 이상, 특히 바람직하게는 40 몰% 이상, 가장 특히 바람직하게는 50 몰% 이상이 아릴 또는 아릴옥시 라디칼, 바람직하게는 폐닐 또는 폐녹시인 상기 화학식 (III)의 화합물이 사용된다.

[0035] 바람직하게는 난연성 첨가제로서 사용되는 인-규소 화합물은 또한 하기 화학식 (IV)의 화합물이다.

### 화학식 IV



[0036] 상기 식 중,

[0037]  $R^2$ 은 상기 언급된 의미를 갖고,

[0038]  $R^3$ 은 동일한 또는 상이한 아릴 라디칼, 특히 폐닐, 크레실 및 크실릴을 나타낸다.

[0039] 화학식 (IV)의 인산화된 실란도 마찬가지로 화학식 (I)의 상응하는 포스폰산 에스테르과 화학식 (II)의 상응하

는 할로실란의 반응으로부터 수소 할라이드, 클로로메탄 또는 클로로에탄을 유리시킴으로써 수득될 수 있다.

[0042] 천연적으로, 본 발명에 따른 상이한 인-규소 화합물의 혼합물이 또한 난연제로서 사용될 수 있다.

[0043] 인-규소 화합물은 폴리카르보네이트 조성물이 내연성이 되도록, 폴리카르보네이트 조성물 100 중량부를 기준으로 0.05 내지 30 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량부, 특히 0.2 내지 15 중량부, 특히 바람직하게는 0.3 내지 10 중량부, 가장 특히 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부, 가장 바람직하게는 전체 중 1.5 내지 8 중량부의 양으로 사용된다. 본 발명에 따라 사용하기 위한 화합물의 최적량은 폴리카르보네이트 조성물의 본질에 따라, 즉, 다른 중합체 및(또는) 충격 개질제의 임의의 첨가에 따라, 추가로 사용되는 보조 성분의 본질 및 본 발명에 따라 사용되는 화합물의 유형에 따라 좌우된다.

[0044] 인-규소 화합물을 포함하여 내연성이 될 수 있는 폴리카르보네이트 조성물은

A) 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 60 내지 100 중량부, 바람직하게는 70 내지 100 중량부, 특히 80 내지 100 중량부, 특히 바람직하게는 90 내지 100 중량부, 가장 특히 바람직하게는 93 내지 100 중량부,

B) 비닐 (공)중합체, 고무-개질된 비닐 (공)중합체 및 방향족 폴리에스테르로부터 선택되는 1종 이상의 중합체 0 내지 40 중량부, 바람직하게는 0 내지 30 중량부, 특히 0 내지 25 중량부, 특히 바람직하게는 0 내지 10 중량부, 가장 특히 바람직하게는 0 내지 5 중량부,

C) 플루오르화 폴리올레핀 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 0 내지 2 중량부, 특히 0 내지 1 중량부, 특히 바람직하게는 0 내지 0.5 중량부, 가장 특히 바람직하게는 0.2 내지 0.5 중량부, 및

D) 기타 중합체 및(또는) 중합체 첨가제 20 중량부 이하, 바람직하게는 15 중량부 이하, 특히 10 중량부 이하, 특히 바람직하게는 5 중량부 이하, 가장 특히 바람직하게는 2 중량부 이하

를 함유하며, 상기 성분 A 내지 D의 합은 100 중량부이다.

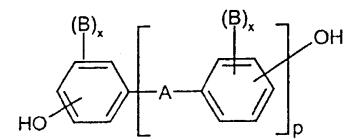
#### 성분 A

[0051] 본 발명에 따라 적합한 성분 A로서의 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 문헌으로부터 공지되어 있거나, 문헌으로부터 공지된 방법, 예를 들어 계면 중축합법 또는 용융 중합법으로 제조될 수 있다 (방향족 폴리카르보네이트의 제법에 대해서는, 예를 들어 문헌 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964], 및 DE-AS 1 495 626호, DE-A 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 DE-A 3 077 934호 참조).

[0052] 방향족 폴리카르보네이트는, 임의로 쇠 종결제, 예를 들어 모노페놀을 사용하고, 임의로 삼관능성 또는 다관능성 분지화제, 예를 들어 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용하여, 예를 들어 디페놀을 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠과 반응시킴으로써, 및(또는) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드와 계면 중축합법으로 반응시킴으로써 제조된다.

[0053] 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은 바람직하게는 하기 화학식 (V)의 디페놀이다.

#### 화학식 V

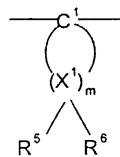


[0054] 상기 식 중,

[0056] A는 단일 결합, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬렌, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 알킬리덴, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 시클로알킬리텐, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>- 또는 헤테로원자를 임의로 함유한 추가 방향족 고리가 융합될 수 있는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴렌이거나,

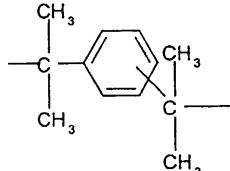
[0057] 또는 하기 화학식 (VI) 또는 (VII)의 라디칼이며,

## 화학식 VI



[0058]

## 화학식 VII



[0059]

[0060] 여기서, B는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 바람직하게는 메틸, 할로겐, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬이고,

[0061] x는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

[0062] p는 1 또는 0이고,

[0063] R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 각각의 X<sup>1</sup>에 대하여 개별적으로 선택될 수 있고, 서로 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고,

[0064] X<sup>1</sup>은 탄소를 나타내고,

[0065] m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수를 나타내되, 단, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 1개 이상의 X<sup>1</sup> 원자에서 둘다 알킬이다.

[0066] 바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시비페놀, 비스-(히드록시페닐)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-알칸, 비스-(히드록시페닐)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐)에테르, 비스-(히드록시페닐)술록시드, 비스-(히드록시페닐)케톤, 비스-(히드록시페닐)술폰, 및 α, α-비스-(히드록시페닐)디이소프로필 벤젠 및 이들의 고리-브롬화 및(또는) 고리-염소화 유도체이다.

[0067] 특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시비페놀, 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 술폰, 및 이들의 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. 2,2-비스-(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)이 특히 바람직하다.

[0068] 디페놀은 개별적으로 또는 임의의 어떠한 배합물로도 사용될 수 있다. 디페놀은 문현으로부터 공지되어 있거나, 문현으로부터 공지된 방법에 의해 수득될 수 있다.

[0069] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트 제조용으로 적합한 쇄 종결제의 예로는 폐놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸 폐놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀 뿐만 아니라 장쇄 알킬 폐놀, 예컨대 DE-A 2 842 005호에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)폐놀, 또는 알킬 치환기 내에 총 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 모노알킬 폐놀 또는 디알킬 폐놀, 예컨대 3,5-디-tert-부틸 폐놀, p-이소옥틸 폐놀, p-tert-옥틸 폐놀, p-도데실 폐놀, 2-(3,5-디메틸헵틸)폐놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)폐놀이 있다. 사용되는 쇄 종결제의 양은 각각의 경우 사용되는 디페놀의 몰수 합을 기준으로 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

[0070] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 및 바람직하게는 사용된 디페놀의 합을 기준으로 0.05 내지 2.0 몰%의 삼관능성 또는 다관능성 화합물, 예를 들어 3개 이상의 폐놀기를 갖는 화합물을 혼입함으로써 분지화될 수 있다.

- [0071] 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트가 둘다 적합하다. 또한, 히드록시아릴옥시 말단기를 갖는 폴리디오르가노실록산 (사용된 디페놀의 총량을 기준으로) 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%를 사용하여 본 발명에 따른 코폴리카르보네이트를 성분 A로서 제조할 수 있다. 이들은 공지되어 있거나 (예를 들어, US-A 3 419 634호), 또는 문헌에 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 함유한 코폴리카르보네이트의 제조는, 예를 들어 DE-A 3 334 782호에 기재되어 있다.
- [0072] 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외에, 바람직한 폴리카르보네이트는 바람직한 또는 특히 바람직한 것으로 언급된 기타 디페놀을, 디페놀의 몰수 합을 기준으로 15 몰% 이하로 함유하는 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트이다.
- [0073] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트를 제조하기 위한 방향족 디카르복실산 디클로라이드로는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈린-2,6-디카르복실산의 2가산 디클로라이드가 바람직하다.
- [0074] 방향족 디카르복실산 디클로라이드의 혼합물이 또한 사용될 수 있으며, 1:20 내지 20:1 비율의 이소프탈산과 테레프탈산의 2가산 디클로라이드의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0075] 또한, 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 있어서, 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스겐이 이관능성 산 유도체로서 사용된다.
- [0076] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 쇄 종결제의 예로는, 상기 이미 언급한 모노페놀 이외에, 그의 클로로포름산 에스테르, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> 알킬기 또는 할로겐 원자로 임의 치환될 수 있는 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드 및 지방족 C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> 모노카르복실산 클로라이드가 포함된다.
- [0077] 각각의 경우에서 쇄 종결제의 양은 폐놀계 쇄 종결제의 경우에는 디페놀의 몰수를 기준으로, 및 모노카르복실산 클로라이드 쇄 종결제의 경우에는 디카르복실산 디클로라이드의 몰수를 기준으로 0.1 내지 10 몰%이다.
- [0078] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 또한 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수 있다.
- [0079] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 공지된 방식에 의해 선형 및 분지형 둘다 일 수 있다 (또한 이에 관하여 DE-A 2 940 024호 및 동 제3 007 934호 참조).
- [0080] 사용될 수 있는 분지화제의 예로는, (사용된 디카르복실산 디클로라이드를 기준으로) 0.01 내지 1.0 몰%의 양의 삼관능성 또는 다관능성 카르복실산 클로라이드, 예컨대 트리메스산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3'-벤조페논 테트라카르복실산 테트라클로라이드, 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 양의 삼관능성 또는 다관능성 폐놀, 예컨대 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)헵坦-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 폐놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-히드록시페닐)프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐이소프로필]페녹시)메탄, 1,4-비스-[4,4'-(디히드록시트리페닐)메틸]벤젠이 포함된다. 폐놀계 분지화제는 디페놀과 함께 포함될 수 있으며, 산 클로라이드 분지화제는 산 디클로라이드와 함께 도입될 수 있다.
- [0081] 열가소성 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 중의 카르보네이트 구조 단위의 비율은 광범위하게 변할 수 있다. 바람직하게는, 카르보네이트기의 비율이 에스테르기와 카르보네이트기의 합을 기준으로 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하이고, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 에스테르 및 카르보네이트 성분 둘다는 볼록 형태로 또는 웬덤하게 분포되어 중축합물에 존재할 수 있다.
- [0082] 열가소성 방향족 폴리(에스테르) 카르보네이트의 평균 중량-평균 분자량 ( $M_w$ , 예를 들어, 초원심분리, 광산란 측정 또는 겔투과 크로마토그래피에 의해 측정됨)은 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 15,000 내지 80,000, 특히 바람직하게는 17,000 내지 40,000이다.
- [0083] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 단독으로 또는 임의의 배합물로 사용될 수 있다.
- [0084] **성분 B**
- [0085] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트 조성물은 성분 B로서 비닐 (공)중합체, 고무-개질된 비닐 (공)중합체 및 (바

람직하게는 방향족) 폴리에스테르의 군으로부터 선택된 1종 이상의 중합체를 함유할 수 있다.

[0086] 바람직한 고무-개질된 비닐 (공)중합체는 유리 전이 온도가 10°C 미만인 그라프트 기재로서의 1종 이상의 고무 상의 1종 이상의 비닐 단량체의 그라프트 중합체, 특히

[0087] B.2 유리 전이 온도가 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -20°C 미만인 그라프트 기재로서의 1종 이상의 고무 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 90 내지 10 중량%, 특히 80 내지 30 중량% 상의

[0088] B.1.1 비닐 방향족, 및(또는) 고리-치환된 비닐 방향족 (예를 들어, 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, p-클로로스티렌) 및(또는) 메타크릴산 ( $C_1-C_8$ )알킬 에스테르 (예컨대, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 50 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 55 내지 65 중량% 및

[0089] B.1.2 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), 및(또는) (메트)아크릴산 ( $C_1-C_8$ )알킬 에스테르 (예컨대, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어, 무수물 및 이미드) (예를 들어, 말레산 무수물 및 N-페닐 말레이미드) 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 45 중량%, 가장 특히 바람직하게는 20 내지 40 중량%

[0090] 를 포함하는

[0091] B.1 단량체 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 10 내지 90 중량%, 특히 20 내지 70 중량%의 혼합물

[0092] 의 그라프트 중합체이다.

[0093] 일반적으로 그라프트 기재의 평균 입도 ( $d_{50}$  값)는 0.05 내지 10  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.1 내지 5  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 0.2 내지 1  $\mu\text{m}$ 이다.

[0094] 평균 입도  $d_{50}$ 은 입자의 50 중량%는 이 값 초과이고 입자의 50 중량%는 이값 미만인 직경이다. 이것은 초원심 분리법으로 측정할 수 있다 (문헌[W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. and Z. Polymere 250 (1972), 782-1796] 참조).

[0095] 바람직한 단량체 B.1.1은 1종 이상의 단량체 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트로부터 선택되고, 바람직한 단량체 B.1.2는 1종 이상의 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트로부터 선택된다.

[0096] 특히 바람직한 단량체는 스티렌 및 아크릴로니트릴이다.

[0097] 그라프트 중합체에 대해 적합한 그라프트 기재 B.2의 예로는 디엔 고무, EP(D)M 고무, 즉 에틸렌/프로필렌 및 임의로는 디엔 기재의 고무, 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무 뿐만 아니라 2개 이상의 상기 계로 이루어진 복합 고무가 있다.

[0098] 바람직한 그라프트 기재는 디엔 고무이다. 본 발명의 의미에 부합하는 디엔 고부로는, 예를 들어, 부타디엔, 이소프렌 등 기재의 고무 또는 디엔 고무의 혼합물, 또는 디엔 고무 또는 이들의 혼합물과 기타 공중합가능한 단량체의 공중합체, 예를 들어 부타디엔-스티렌 공중합체이되, 단 그라프트 기재의 유리 전이 온도는 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -10°C 미만이다.

[0099] 순수한 폴리부타디엔 고무가 특히 바람직하다.

[0100] 특히 바람직한 그라프트 중합체의 예로는 DE-A 2 035 390호 (= US-PS 3 644 574호) 또는 DE-A 2 248 242호 (= GB-PS 1 409 275호) 또는 문헌[Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), p. 280 ff.]에 기재되어 있는 것과 같은 ABS 중합체 (에멀젼, 벌크 및 혼탁액 ABS)가 있다. 그라프트 기재의 겔 함량은 바람직하게는 30 중량% 이상, 특히 40 중량% 이상이다.

[0101] 그라프트 기재의 겔 함량은 톨루エン 중의 25°C에서 측정된다 (문헌[M. Hoffmann, H. Kromer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977]).

[0102] 그라프트 공중합체는 라디칼 중합, 예를 들어 에멀젼, 혼탁액, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조될 수 있다. 이들은 바람직하게는 에멀젼 중합 또는 벌크 중합에 의해 제조된다.

[0103] 또한, 특히 적합한 그라프트 고무는 US-A 4 937 285호에 따른 유기 히드로퍼옥시드 및 아스코르브산을 포함하는

개시제계를 사용하는 산화환원 개시에 의해 제조된 ABS 중합체이다.

[0104] 그라프트 기재로서 적합한 아크릴레이트 고무는 바람직하게는 아크릴산 알킬 에스테르의 중합체이고, 임의로 상기 공중합체는 그라프트 기재를 기준으로 기타의 중합가능한 에틸렌성 불포화 단량체의 40 중량% 이하를 갖는다. 중합가능한 아크릴산 에스테르는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 에스테르, 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로겐-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 에스테르, 예컨대 클로로에틸 아크릴레이트, 및 이들 단량체의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0105] 1종 이상의 중합가능한 이중 결합을 가진 단량체는 가교를 위해 공중합될 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예로는, 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산의 에스테르 및 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 불포화 1가 알콜의 에스테르, 또는 2 내지 4개의 OH기 및 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 폴리올의 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 다중불포화 헤테로시클릭 화합물, 예컨대 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이트; 다관능성 비닐 화합물, 예컨대 디비닐 및 트리비닐 벤젠; 및 또한 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트가 있다.

[0106] 바람직한 가교 단량체로는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 헤�테로시클릭 화합물이 있다.

[0107] 특히 바람직한 가교 단량체로는 시클릭 단량체 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아크릴로일 헥사히드로-s-트리아진, 트리알릴 벤젠이 있다. 가교 단량체의 양은 바람직하게는 그라프트 기재를 기준으로 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.

[0108] 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 시클릭 가교 단량체의 경우에는, 이들의 양을 그라프트 기재의 1 중량% 미만으로 한정하는 것이 유리하다.

[0109] 아크릴산 에스테르 이외에 그라프트 기재의 제조에 임의로 사용될 수 있는 바람직한 "기타" 중합가능한 에틸렌성 불포화 단량체로는, 예를 들어 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸 스티렌, 아크릴아미드, 비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트 및 부타디엔이 있다. 그라프트 기재로서 바람직한 아크릴레이트 고무는 겔 함량이 60 중량% 이상인 에멀젼 중합체이다.

[0110] 다른 적합한 그라프트 기재는 DE-A 3 704 657호, 동 제3 704 655호, 동 제3 631 540호 및 동 제3 631 539호에 기재되어 있는 것과 같은 그라프트 활성 부위를 갖는 실리콘 고무이다.

[0111] 적합한 비닐 (공)중합체로는 비닐 방향족, 비닐 시아니드 (불포화 니트릴), (메트)아크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드)의 군으로부터의 1종 이상의 단량체의 중합체가 바람직하다. 특히,

[0112] 예를 들어 스티렌, α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, p-클로로스티렌 및(또는) 메타크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트와 같은 비닐 방향족 및(또는) 고리-치환된 비닐 방향족의 50 내지 99, 바람직하게는 60 내지 80 중량%, 및

[0113] 비닐 시아니드 (불포화 니트릴), 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 및(또는) (메트)아크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 알킬 에스테르 (예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산 (예컨대 말레산) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드) (예컨대 말레산 무수물 및 N-페닐 말레인아미드)의 1 내지 50, 바람직하게는 20 내지 40 중량%

[0114] 를 포함하는 (공)중합체가 적합하다

[0115] (공)중합체는 수지성 및 열가소성이다.

[0116] 폴리메틸 메타크릴레이트와 함께 스티렌 및 아크릴로니트릴을 포함하는 공중합체가 특히 바람직하다.

[0117] (공)중합체는 공지되어 있고, 라디칼 중합, 특히 에멀젼, 혼탁액, 용액 또는 별크 중합으로 제조될 수 있다. 바람직하게는 (공)중합체의 평균 분자량 M<sub>w</sub> (중량 평균, 광산란 또는 침강에 의해 측정됨)은 15,000 내지 200,000이다.

[0118] 적합한 폴리에스테르로는 폴리알킬렌 테레프탈레이트가 바람직하다. 이들은 방향족 디카르복실산 또는 그의 반응성 유도체, 예컨대 디메틸 에스테르 또는 무수물, 및 지방족, 지환족 또는 아르지방족 디올의 반응 생성물 및

이들 반응 생성물의 혼합물이다.

[0119] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분을 기준으로 테레프탈산 라디칼 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 및 디올 성분을 기준으로 에틸렌 글리콜 라디칼 및(또는) 부탄디올-1,4 라디칼 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상을 함유한다.

[0120] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 테레프탈산 에스테르 이외에, 8 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 다른 방향족 또는 지환족 디카르복실산 또는 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐 디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세바크산, 아젤라산, 시클로헥산 디아세트산의 라디칼을 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하로 함유할 수 있다.

[0121] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 에틸렌글리콜 또는 부탄디올-1,4 라디칼 이외에, 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 다른 지방족 디올 또는 6 내지 21개의 탄소 원자를 갖는 지환족 디올, 예를 들어 프로판디올-1,3, 2-에틸 프로판디올-1,3, 네오텐릴 글리콜, 펜탄디올-1,5, 헥산디올-1,6, 시클로헥산 디메탄올-1,4, 3-에틸 웬탄 디올-2,4, 2-메틸 웬탄디올-2,4, 2,2,4-트리메틸 웬탄디올-1,3, 2-에틸 헥산디올-1,3, 2,2-디에틸 프로판디올-1,3, 헥산디올-2,5, 1,4-디-( $\beta$ -히드록시에톡시)-벤젠, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸시클로부탄, 2,2-비스-(4- $\beta$ -히드록시에톡시페닐)프로판 및 2,2-비스-(4-히드록시프로포시페닐)프로판의 라디칼을 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몲% 이하로 함유할 수 있다 (DE-A 2 407 674호, 동 제2 407 776호, 동 제2 715 932호).

[0122] 예를 들어, DE-A 1 900 270호 및 US-PS 3 692 744호에 따라, 비교적 소량의 3가 또는 4가 알콜 또는 3염기성 또는 4염기성 카르복실산을 혼입함으로써 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 분지화시킬 수 있다. 바람직한 분지화제의 예로는 트리메스산, 트리멜리트산, 트리메틸톨에탄, 트리메틸톨프로판 및 펜타에리트리톨이 있다.

[0123] 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체 (예를 들어, 그의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및(또는) 부탄디올-1,4 만으로부터 제조된 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 및 이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0124] 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 바람직한 혼합물은 폴리부틸렌 테레프탈레이트 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 0 내지 30 중량%, 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 50 내지 100 중량%, 바람직하게는 70 내지 100 중량%를 함유한다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트가 특히 바람직하다.

[0125] 바람직하게 사용되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 우벨로데(Ubbelohde) 점도계로 25°C의 페놀/o-디클로로벤젠 (1:1 중량부) 중에서 측정한 고유 점도가 일반적으로 0.4 내지 1.5 dl/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dl/g이다.

[0126] 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지된 방법으로 제조될 수 있다 (예를 들어, 문헌[Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, p. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973] 참조).

### 성분 C

[0128] 플루오르화 폴리올레핀은 화재 발생시 연소됨에 따라 물질이 적혀되는 경향을 감소시키는, 소위 적하방지제로서 폴리카르보네이트 조성물 중에 임의로 사용된다.

[0129] 플루오르화 폴리올레핀은 공지된 것이고, 예를 들어 EP-A 0 640 655호에 기재되어 있다. 이들은 듀폰 (DuPont)으로부터, 예를 들어 상표명 텤플론 (Teflon: 등록상표) 30N으로 판매된다.

[0130] 플루오르화 폴리올레핀은 순수한 형태 및, 바람직하게는 스티렌/아크릴로니트릴 기재 또는 폴리메틸 메타크릴레이트 기재 상에 (성분 B에 따라) 그라프트 중합체의 에멀젼 또는 공중합체의 에멀젼과 플루오르화 폴리올레핀 에멀젼의 응고된 혼합물의 형태 둘다로 사용될 수 있으며, 플루오르화 폴리올레핀은 에멀젼으로서 그라프트 중합체 또는 공중합체의 에멀젼과 혼합된 후에 응고된다.

[0131] 플루오르화 폴리올레핀은 추가로, 그라프트 중합체 또는 공중합체와의 예비배합물로서 바람직하게는 스티렌/아크릴로니트릴 또는 폴리메틸 메타크릴레이트 기재 상에 사용될 수 있다. 플루오르화 폴리올레핀은 분말로서 그라프트 중합체 또는 공중합체의 분말 또는 펠렛과 혼합되어, 일반적으로 200 내지 330°C의 온도에서 통상의 장치, 예컨대 내부 혼합기, 압출기 또는 이축 스크류로 용융물 중에 배합된다.

[0132] 플루오르화 폴리올레핀은 또한 마스터배치 형태로 사용될 수 있는데, 마스터배치 형태는 플루오르화 폴리올레핀의 수분산액 존재하에 1종 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체를 에멀젼 중합시킴으로써 제조된다. 바람직한 단량체 성분은 스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물이다. 중합체는 자유-유동성 분

말로서 산 침전 및 후속 건조 후에 사용된다.

[0133] 응고물, 예비배합물 또는 마스터배치는 통상적으로 플루오르화 폴리올레핀의 고체 함량이 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 7 내지 80 중량%, 특히 8 내지 60 중량%이다. 사용되는 상기 성분 C의 농도는 플루오르화 폴리올레핀에 관련된다.

#### 성분 D

[0135] 폴리카르보네이트 조성물은 성분 D로서의 기타 중합체 및(또는) 중합체 첨가제를 함유할 수 있다.

[0136] 기타 중합체의 예로는 특히 안정한 탄소층의 형성을 지지함으로써 화재 발생 시 상승 작용을 나타낼 수 있는 중합체들이 있다. 이들에는 폴리페닐렌 옥시드 및 술피드, 에폭시 및 폐놀계 수지, 노볼락(novolak) 및 폴리에테르가 바람직하다.

[0137] 열 안정화제, 가수분해 안정화제, 광 안정화제, 흐름 제어제 및 가공 보조제, 윤활제 및 이형제, UV 흡수제, 항산화제, 정전기방지제, 보존제, 커플링제, 섬유상 또는 미립자상 충전제 및 강화제, 염료, 안료, 핵형성제, 충격 개질제, 밤포제, 가공 보조제, 기타 난연성 첨가제 및 매연 발생 감소용 작용제, 및 상기 첨가제의 혼합물이 가능한 중합체 첨가제로서 사용될 수 있다.

[0138] 추가 난연성 첨가제의 예로는 특히 바람직하게는 공지된 인-함유 화합물, 예컨대 단량체성 및 올리고머성 인산 및 포스폰산 에스테르, 포스포네이트 아민, 포스포라미데이트 및 포스파젠, 실리콘 및 임의로 플루오르화알킬 또는 아릴 술피온산 염이 있다. 상기 화합물은 본 발명의 선행기술에 언급된 발명의 출원에 적절하게 기재되어 있다. 또한, 나노스케일 형태의 모든 유형의 무기 입자, 규소성 광물, 예컨대 활석 및 규희석, 무기 보레이트, 예컨대 아연 보레이트, 주석 화합물, 예컨대 아연 스탠네이트 및 아연 히드록시 스탠네이트 및 보론 인 옥시드가 난연 협력제 및 매연 저해제로서 특히 적합하다.

[0139] 본 발명에 따른 조성물은 다양한 성분 A 내지 D를 인-규소 화합물과 함께 공지된 수단으로 혼합하고, 통상의 장치, 예컨대 내부 혼합기, 압출기 및 이축 스크류로 200°C 내지 300°C의 온도에서 이들을 용융 배합 및 용융 압출함으로써 제조된다.

[0140] 개별 성분들을 공지된 방식으로 순서대로 또는 동시에 약 20°C (실온) 및 승온에서 혼합할 수 있다.

[0141] 본 발명에 따른 조성물은 모든 유형의 성형품 제조에 사용될 수 있다. 이들은 예를 들어 사출 성형, 압출 및 취입 성형 방법으로 제조될 수 있다. 가공의 추가 형태는 미리 제조된 시트 또는 필름을 열성형함으로써 성형품을 제조하는 것이다.

[0142] 상기 성형품의 예로는 필름, 프로파일, 모든 유형의 하우징(housing) 부품, 예를 들어 실내 장치, 예컨대, 쥬스 추출기, 커피 기계, 믹서; 또는 사무 기기, 예컨대, 모니터, 프린터기, 복사기; 또한 플레이트, 파이프, 전기 배선관, 건축 분야용 프로파일, 내부 장치 및 외부 기구; 및 전기 공학 분야용 부품, 예컨대 스위치 및 플러그, 및 내부 및 외부 자동차 부품이 있다.

[0143] 본 발명에 따른 조성물은 특히 하기 성형품의 제조에 사용될 수 있는데, 예를 들어 철도 차량, 배, 항공기, 버스 및 차량용 내부 장식, 소형 변압기를 함유하는 전기 장치를 위한 하우징, 정보 가공 및 전달 장치를 위한 하우징, 의료 목적의 하우징 및 덮개, 통신 장치 및 하우징, 2-차원 미리제작된 벽 판넬, 안전 장치를 위한 하우징, 위생품 및 욕실 장치의 성형품, 및 정원 연장용 하우징에 사용될 수 있다.

[0144] 하기 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명하는 것으로만 의도된다.

### 실시예

#### I) 인-규소 화합물

[0146] (표 1 및 2에서 성분 E3으로 나타냄)

[0147] 1) 인산화된 실란의 제조

[0148] 온도계 및 환류 컨덴서가 장착된 3-구 플라스크에, 디메틸 메탄 포스포네이트 19.6 g (158 mmol)을 아르곤 보호 기체 분위기하 실온에서 디페닐 디클로로실란 20.0 g (79 mmol)에 적가하였다. 첨가 완료시, 더 이상의 기체 (염화메틸)가 발생하지 않을 때까지 반응 혼합물을 교반하였다.

[0149] 2) 인산화된 실란의 올리고머화

[0150] 상기 1)로부터의 반응 혼합물을 150°C에서 열을리고미화하고, 반응 혼합물이 일정 중량에 도달할 때까지 제조된 디메틸 메탄 포스포네이트를 압력 0.08 mbar하에서 증류에 의해 계속 제거하였다. 무색의 점성이 높은 액체가 제조되고, 이는 실온으로 냉각될 때 고체 유리질 성분으로 고화되었다.

[0151] 수율: 20.7 g

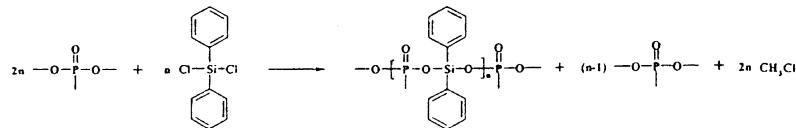
[0152] 융점: 대략 54°C

[0153] 원소 분석: 탄소 55%, 규소 12%, 인 10%

[0154] 열중량 분석: 280°C에서 4 중량%의 질량 손실, 질소 스트림하에 가열 속도 20 K/분에서 측정됨.

[0155] 분자량:  $M_w = 963$  g/mol (260 mm DAD UV 검출기를 이용하여 젤투과 크로마토그래피에 의해 측정됨; 정량 분석은 디클로로메탄 중의 실온에서 폴리실록산에 대한 유효한 검정 관계에 의해 수행되었음)

[0156] 특징부여의 결과는 단계 1) 및 2)를 합친 하기 반응을 문헌[Phosphorus, Sulfur, and Silicon 68 (1992) 107-114]에 따라 진행하여, 실질적으로 중량-평균 n 값이 대략 3인 생성물을 제조하였다는 것을 나타낸다.



[0157]

## II) 폴리카르보네이트 조성물

[0158] 혼합물을 용융 온도 290°C (PC/ASS 조성물) 또는 310°C (PC 조성물)에서 TS/I-02 소형-압출기 (DSM)상에서 용융 배합함으로써 제조하였다. 사용된 모든 시편은 상기 압출기에 연결된 TS/I-01 사출 성형기 (DSM)상에서 사출 성형함으로써 얻어졌다. 성형 온도는 80°C였다.

### 성분 A1

[0159] 25°C에서 용매로서의  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  중에서 및 농도 0.5 g/100 ml에서 측정된 용액의 상대 점도가 1.28인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리카르보네이트.

### 성분 A2

[0160] 25°C에서 용매로서의  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  중에서 및 농도 0.5 g/100 ml에서 측정된 용액의 상대 점도가 1.26인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리카르보네이트.

### 성분 B

[0161] 에멀젼 중합에 의해 제조된, 미립자 가교 폴리부타디엔 고무 (평균 입자 직경  $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ ) 60 중량부 상에 비율이 73:27인 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합체 40 중량부의 그라프트 중합체.

### 성분 C1

[0162] 물 중 상기 성분 B에 따른 그라프트 중합체 에멀젼과 물 중 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼의 응고된 혼합물로서의 테트라플루오로에틸렌 중합체. 혼합물 중 테트라플루오로에틸렌 중합체에 대한 그라프트 중합체 B의 중량 비율은 90 중량% 내지 10 중량%이다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀젼의 고체 함량은 60 중량%이고; 평균 입자 직경은 0.05 내지 0.5  $\mu\text{m}$ 이다. 그라프트 중합체 에멀젼의 고체 함량은 34 중량%이다.

[0163] 테트라플루오로에틸렌 중합체의 에멀젼 (듀폰으로부터의 텤플론(등록상표) 30 N)의 에멀젼을 그라프트 중합체 B의 에멀젼과 혼합하고, 중합체 고체를 기준으로 1.8 중량%의 폐놀계 항산화제로 안정화시켰다. 혼합물을 pH 4 내지 5 및 온도 85 내지 95°C에서  $\text{MgSO}_4$  (엡솜(Epsom)염)와 아세트산의 수용액으로 응고시키고, 여과하고, 사실상 전해질이 제거될 때까지 세척한 다음, 원심분리로 대부분의 물을 제거하고, 그후 100°C에서 분말로 건조시켰다.

[0169] 성분 D1

[0170] 이형체로서의 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 (PETS).

[0171] 성분 D2

[0172] 포스파이트 안정화제

[0173] 성분 E1

[0174] 디스플라몰(Disflamol: 등록상표) TP: 독일 레버쿠젠 소재의 바이엘 아게(Bayer AG)에 의해 공급되는 트리페닐 포스페이트.

[0175] 성분 E2

[0176] 실레스(Silres: 등록상표) SY 300: 독일 뮌헨 소재의 워커-케미 게엠바하(Wacker-Chemie GmbH)에 의해 공급되는 실라놀-관능성 고체 폐닐 프로필 폴리실록산.

**본 발명에 따른 성형 조성물의 성질의 시험**

[0178] 조성물의 내연성을 총 3가지 시험 절차로 평가하였다.

[0179] 제1 시험을 IEC 60695-2-12에 따른 백열선 시험을 참고하여 수행하였다. 온도 960°C에서의 백열 금속선을 벽 두께가 1.5 mm인 시편에 대하여 30 초 동안 압착시키고, 조성물의 내연성 정도를 백열선과 접촉하는 기간 및 추후 연소 시간 동안의 최대 화염 높이 및 백열선 제거 후의 연소 시간으로부터 평가하였다. 백열선 제거 후의 연소 시간이 30 초를 넘지 않는 경우, 상기 시험을 통과하는 것으로 하였다. 감소된 최대 화염 높이는 개선된 내연성의 지표로서 여겨지지만, 시험을 통과하는 지에 대한 영향은 없다.

[0180] 조성물의 내연성을 평가하기 위한 제2 시험을 두께 1.5 mm의 시험편에 대한 UL-Subj. 94 V를 참고하여 수행하였다. 한정된 파일럿(pilot) 화염을 수직으로 탑재된 시험편의 하부로부터 10 초 동안 인가하고, 화염이 사라지는 시간을 측정한 다음, 파일럿 화염을 10 초 동안 재인가하고, 화염이 사라지는 시간을 다시 측정하였다. 이 시험을 총 5개의 시험편에 대하여 수행하였다. 시험동안 연소됨에 따라 물질이 적하되는 경향과 함께, 10회의 개별 연소 시간의 합계를 측정하였다. 가장 양호한 등급 V-0는 이들이 연소됨에 따라 물질이 적하되지 않을 때 부여되며, 이에 대한 총 연소 시간은 50 초를 초과하지 않고, 개별 연소 시간은 10초를 넘지 않는다. 등급 V-2는 이것이 연소됨에 따라 물질이 적하되는 것이다. 상기 시험은 화염의 개별 인가 동안 총 연소 시간이 250 초를 초과하거나, 1회 이상의 개별 연소 시간이 30 초 초과인 경우 실패하는 것으로 분류하였다.

[0181] 조성물의 내연성을 평가하기 위한 제3 시험을 벽 두께가 4.0 mm인 시험편에 대해 ASTM D 2863에서 정의된 바와 같이 LOI 시험 (낮은 산소 지수)을 참고하여 수행하였고, 수직으로 탑재된 시편의 상단부를 다양한 O<sub>2</sub> 함량을 갖는 질소-산소 분위기하에 점화시키고, 시편이 저절로 사라지는 산소 함량을 측정하였다.

[0182] 가공동안 휘발 성분이 빠져나오는 경향 ("쥬싱(juicing)")을 질소 스트림에서 동적으로 수행되는 열중량 분석에 의해 평가하였다. 가열 속도 20 K/분에서 측정되는 280°C에서의 조성물의 질량 손실을 기준으로 이용하였다.

**표 1**

[0183]

폴리카르보네이트 중의 시험				
성분 (중량부 分)	1 (비교)	2	3	4
A1 (PC)	100	100	100	100
E3 (인-규소 화합물)	-	1	3	5
UL94V 시험에서의 등급	V-2	V-2	V-0	V-0
UL94V 시험에서의 총 연소 시간 [초]	56	15	0	0
백열선 시험 - 화염 높이 [mm]	83	55	45	47
백열선 시험 - 연소 시간 [초]	>30	20	3	1

백열선 시험 통과	통과 못함	통과	통과	통과
LOI 스크리닝 시험 [% O <sub>2</sub> ]	26	28	29	29
TGA - 질량 손실 [%]	0.3	0.2	0.4	0.7

[0184] 표 1로부터의 데이터는 순수한 폴리카르보네이트가 휘발성이 낮은 인-규소 화합물을 포함하여 내연성이 될 수 있다는 것을 나타낸다. 실시예 2 내지 4로부터의 조성물은 투명한 시편을 제공하고, 이는 첨가제와 중합체상의 용화성을 나타낸다. 심지어 단 1 중량부와 같은 낮은 농도로도, 내연성에서의 명백한 개선이 인-규소 화합물로 달성될 수 있다 (UL94V 시험에서의 연소 시간이 감소되고, 백열선 시험을 통과하고, LOI가 증가함). 인-규소 화합물 3 중량%를 첨가하면, UL94V 시험에서 V-0 등급이 달성되었다.

**표 2**

[0185]

PC/ABS 블렌드 중의 시험					
성분 (중량부 값)	5 (비교)	6	7	8 (비교)	9 (비교)
A2 (PC)	94.5	94.5	94.5	94.5	94.5
C1 (PTFE/ABS 그라프트 중합체 응고)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
D1 (이형체)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
D2 (안정화제)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E1 (인산 에스테르)	-	-	-	5	-
E2 (실리콘)	-	-	-	-	5
E3 (인-규소 화합물)	-	3	5	-	-
B (C1로부터의 ABS 그라프트 중합체)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
C1로부터의 PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
UL94V 시험에서의 등급	NP	V-2	V-2	NP	NP
UL94V 시험에서의 총 연소 시간 [초]	>250	75	30	>250	>250
백열선 시험 - 최대 화염 높이 [mm]	110	97	92	80	100
백열선 시험 - 연소 시간 [초]	>30	9	9	10	>30
백열선 시험 통과	통과 못함	통과	통과	통과	통과 못함
LOI 스크리닝 시험 [% O <sub>2</sub> ]	25	26	27	27	28
TGA - 질량 손실 [%]	0.4	0.6	0.9	1.8	0.3
NP = 시험을 통과하지 못함					

[0186]

표 2에서의 데이터는 PC/ABS 블렌드 또한 인-규소 화합물을 포함하여 내연성이 될 수 있음을 나타낸다. UL94V 시험에서 V-2 등급이 달성될 수 있고, 백열선 시험을 통과하였다. LOI는 또한 상승을 나타낸다. 동일한 농도를 사용하는 경우, 인산 에스테르 (비교 예 8)는 UL94V 시험에서 보다 불량한 성능을 나타내고, (보다 효율적인 내연성 단량체인 인산 에스테르의 경우) 보다 "쥬싱"을 나타낸다. 동일한 농도에서, 부분 방향족 실리콘 (비교 예 9)은 UL94V 시험 및 백열선 시험에서 보다 불량한 성능을 나타낸다. 실리콘 5 중량부의 농도를 사용하는 경우, 2가지의 시험을 더이상 통과하지 못했다.