

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) 。 Int. Cl.⁷
C08K 5/55
C08L 69/00(11) 공개번호 10-2005-0042480
(43) 공개일자 2005년05월09일(21) 출원번호 10-2005-7002650
(22) 출원일자 2005년02월16일
번역문 제출일자 2005년02월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/025059
국제출원출원일자 2003년08월12일(87) 국제공개번호 WO 2004/016685
국제공개일자 2004년02월26일

(30) 우선권주장 10/222,383 2002년08월16일 미국(US)

(71) 출원인 제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 윈 리버 로우드
(72) 발명자 캠벨 존 로버트
미국 뉴욕주 12065 클리프톤 파크 페퍼 할로우 41
미바 토마스
미국 뉴욕주 12020 발스톤 스파 티스틀 드라이브 3(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 없음

(54) 난연성 수지 조성물 및 그의 제조 방법

명세서

기술분야

본 발명은, 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트 수지, 하나 이상의 고무-개질된 그래프트 공중합체, 하나 이상의 실릴 보레이트 에스터, 하나 이상의 유기 인 화합물 및 하나 이상의 플루오로중합체 첨가제를 포함하는 난연성 수지 조성물을 개시한다.

배경기술

문헌에서, 방향족 폴리카보네이트 수지를 포함하는 조성물의 난연성을 개선시키는 여러 방법이 기술되어 있다. 전형적으로, 상기 방법들은 잠재적 환경적 위험을 발생시키는 것으로 보이는 할로겐화 난연제, 또는 예컨대 내열성이 저하됨으로써 블렌드의 물리적 특성에 부정적으로 영향을 미치는 포스페이트 난연제를 사용하고 있다. 다른 목적하는 특성의 퇴화 없이 우수한 난연성을 나타내는 방향족 폴리카보네이트-함유 조성물 중의 할로겐화 또는 포스페이트 난연제의 양을 제거 또는 감소시키는 방법이 요구된다. 셔(Shaw)에게 통상 양도된 미국 특허 제 5,714,550 호는, 여러 유형의 중합체 실록세인 화합물 및 하나 이상의 붕소 화합물을 포함하는 난연성 폴리아미드-폴리페닐렌 에터 조성물을 개시한다. 개선된 붕소 이용성 및 개선된 난연성을 나타내는 폴리카보네이트를 포함하는 조성물에 적용가능한 난연제 시스템의 개발이 여전히 요구된다. 또한, 몰딩된 부분에서 블렌드 성분들의 분해를 감소시키고 몰딩된 부분에서 감소된 착색 및 개선된 표면 외관을 나타내는 폴리카보네이트를 포함하는 조성물에 적용가능한 난연제 시스템의 개발이 여전히 요구된다.

발명의 요약

본 발명의 발명자들은, 하나 이상의 폴리카보네이트를 포함하는 수지 조성물에 실릴 보레이트 에스터를 사용하면 조성물의 몰딩된 부분의 표면 특성 및 색 특성이 유지되면서 난연성이 강화됨을 밝혀냈다. 여러 실시양태에서, 실릴 보레이트 에스터를 함유하는 조성물의 몰딩된 부분은 표면 불균질성 또는 변색을 나타내지 않는다. 또한, 실릴 보레이트 에스터를 조성물에 사용하면 조성물의 몰딩된 부분에서 물 흡수가 감소되면서 붕소의 이용성이 더 나아지게 된다. 본 발명이 작동에 대한 어떠한 이론에 의해 제한되지는 않지만, 실릴 보레이트 에스터로서 단일 화합물 중의 실리콘과 붕소의 조합물이 폴리카보네이트의 붕소-관련 분해, 및 비혼화성 실리콘 첨가제와 관련된 탈층 또는 스플레이(splay)를 완화시키는 것으로 생각된다. 본 발명은 별도의 화합물로서 첨가된 실리콘 공급원 및 붕소 공급원을 포함하는 조성물에 비해 우수한 특성들의 총체적 균형을 제공한다.

따라서, 한 실시양태에서, 본 발명은 (i) 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트 수지, (ii) 하나 이상의 고무-개질된 그래프트 공중합체, (iii) 하나 이상의 실릴 보레이트 에스터, (iv) 하나 이상의 유기 인 화합물 및 (v) 하나 이상의 플루오로중합체 첨가제를 포함하는 난연성 수지 조성물이다. 다른 실시양태에서, 본 발명은 (i) 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트 수지, (ii) 하나 이상의 고무-개질된 그래프트 공중합체, (iii) 하나 이상의 실릴 보레이트 에스터, (iv) 하나 이상의 유기 인 화합물 및 (v) 하나 이상의 플루오로중합체 첨가제를 포함하는 난연성 수지 조성물의 제조방법이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 난연성 수지 조성물은 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트 수지를 포함한다. 본 발명에 사용하기 적합한 방향족 폴리카보네이트 수지는 하나 이상의 다이하이드록시방향족 화합물로부터 유도된 구조 단위, 및 카보네이트 전구체를 포함한다. 적합한 다이하이드록시방향족 화합물은 하기 화학식 I의 화합물을 포함한다.

화학식 I

HO-D-OH

상기 식에서,

D는 2가 방향족 라디칼이다.

다양한 실시양태에서, D는 하기 화학식 II의 구조를 갖는다.



상기 식에서,

A¹은 방향족 그룹, 예컨대 페닐렌, 바이페닐렌, 나프틸렌 등이고;

일부 양태에서, E는, 메틸렌, 에틸렌, 에틸리덴, 프로필렌, 프로필리덴, 아이소프로필리덴, 뷰틸렌, 뷰틸리덴, 아이소뷰틸리덴, 아밀렌, 아밀리덴, 아이소아밀리덴을 포함하지만 이에 국한되지 않는 알킬렌 또는 알킬리덴 그룹일 수 있고,

E가 알킬렌 또는 알킬리덴 그룹인 경우, 이는 알킬렌 또는 알킬리덴과 다른 잔기, 예컨대 방향족 연결기; 3차 아미노 연결기; 에터 연결기; 카보닐 연결기; 규소-함유 연결기; 설파이드, 설폭사이드, 설포늄을 포함하지만 이에 국한되지 않는 황-함유 연결기; 또는 포스파닐 및 포스포닐을 포함하지만 이에 국한되지 않는 인-함유 연결기에 의해 연결된 2개 이상의 알킬렌 또는 알킬리덴 그룹으로 이루어질 수 있고,

다른 실시양태에서, E는 사이클로펜틸리덴, 사이클로헥실리덴, 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실리덴, 메틸사이클로헥실리덴, 2-[2.2.1]-바이사이클로헥실리덴, 네오펜틸리덴, 사이클로펜타데실리덴, 사이클로도데실리덴, 아다만틸리덴을 포함하지만 이에 국한되지 않는 지환족 그룹; 황-함유 연결기(예: 설파이드, 설폭사이드 또는 설포늄); 인-함유 연결기(예: 포스파닐 또는 포스포닐); 에터 연결기; 카보닐 그룹; 3차 질소 그룹; 또는 규소-함유 연결기(예: 실레인 또는 실옥시)일 수 있고;

R¹은 수소 또는 1가 탄화수소 그룹, 예컨대 알케닐, 알릴, 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 또는 사이클로알킬이고,

다양한 실시양태에서, R¹의 1가 탄화수소 그룹은 예컨대 다이클로로알킬리덴에서 할로젠-치환, 특히 플루오로- 또는 클로로-치환될 수 있고;

Y¹은 수소; 할로젠(불소, 브롬, 염소, 요오드)을 포함하지만 이에 국한되지 않는 무기 원자; 나이크로를 포함하지만 이에 국한되지 않는 무기 그룹; 1가 탄화수소 그룹(예: 알케닐, 알릴, 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 또는 사이클로알킬) 또는 옥시 그룹, 예컨대 OR²(R²는 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 또는 사이클로알킬과 같은 1가 탄화수소 그룹이다)를 포함하지만 이에 국한되지 않는 유기 그룹일 수 있고,

오직 Y¹은 폴리카보네이트를 제조하는데 사용된 반응물 및 반응 조건에 삽입되거나 이에 의해 영향을 받지 않아야 하고,

일부 특정 실시양태에서, Y^1 은 할로 그룹 또는 C_1 - C_6 알킬 그룹을 포함하고;

문자 "m"은 0으로부터 A^1 상에서 치환이 가능한 위치의 개수의 임의의 정수이고;

"p"는 0으로부터 E 상에서 치환이 가능한 위치의 개수의 정수이고;

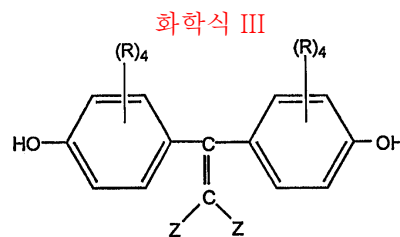
"t"는 1 이상의 정수이고;

"s"는 0 또는 1이고;

"u"는 0을 포함하는 임의의 정수이다.

D가 화학식 II로 나타내는 다이하이드록시방향족 화합물에서, 하나 이상의 Y^1 치환기가 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다. 화학식 II에서, "s"가 0이고 "u"가 0이 아닌 경우, 방향족 고리는 간접 알킬리덴 또는 다른 가교와 직접 연결되지 않는다. 방향족 핵 잔기 A^1 상의 하이드록실 그룹 및 Y^1 의 위치는 오르쏘, 메타 또는 파라 위치에서 변할 수 있고, 그룹들은 인접한 비대칭 또는 대칭 관계로 존재하며, 여기서 탄화수소 잔기의 2개의 이상의 고리 탄소원자는 Y^1 및 하이드록실 그룹과 치환된다. 일부 특정 실시양태에서, 파라미터, "t", "s" 및 "u"는 각각 1이고, A^1 라디칼 모두는 비치환된 페닐렌 라디칼이고, E는 아이소프로필리덴과 같은 알킬리덴 그룹이다. 일부 특정 실시양태에서, A^1 라디칼 모두는 p-페닐렌이지만, 이들 모두는 o- 또는 m-페닐렌, 또는 하나의 o- 또는 m-페닐렌 및 나머지 p-페닐렌일 수 있다.

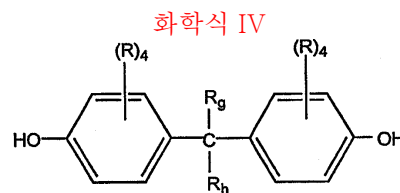
일부 실시양태에서, 다이하이드록시방향족 화합물은 하기 화학식 III의 화합물 또는 하기 화학식 IV의 화합물이다.



상기 식에서,

각각의 R은 독립적으로 수소, 염소, 브롬 또는 C_{1-30} 일가 탄화수소 또는 하이드로카본옥시 그룹이고,

각각의 Z는 수소, 염소 또는 브롬이되, 단 하나 이상의 Z는 염소 또는 브롬이다.



상기 식에서,

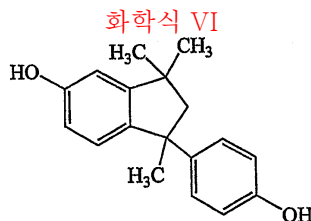
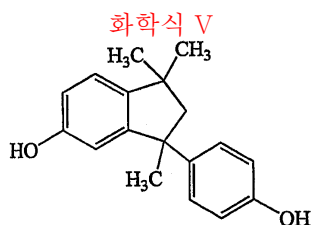
각각의 R은 독립적으로 앞서 정의한 바와 같고,

R_g 및 R_h 는 독립적으로 수소 또는 C_{1-30} 탄화수소 그룹이다.

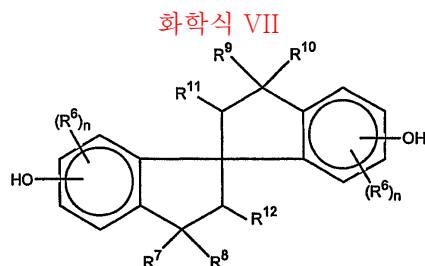
본 발명의 일부 실시양태에서, 사용될 수 있는 다이하이드록시방향족 화합물은 미국 특허 제 2,991,273 호, 미국 특허 제 2,999,835 호, 미국 특허 제 3,028,365 호, 미국 특허 제 3,148,172 호, 미국 특허 제 3,271,367 호, 미국 특허 제 3,271,368 호 및 미국 특허 제 4,217,438 호에서 (일반 또는 특정) 명칭 또는 화학식으로 개시된 것들을 포함한다. 발명의 일부 실시양태에서, 다이하이드록시방향족 화합물은 4,4'-(3,3,5-트라이메틸사이클로헥실인텐)다이페놀; 4,4'-비스

(3,5-다이메틸)다이페놀, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥세인; 4,4-비스(4-하이드록시페닐)헵테인; 2,4'-다이하이드록시다이페닐메테인; 비스(2-하이드록시페닐)메테인; 비스(4-하이드록시페닐)메테인; 비스(4-하이드록시-5-나이트로페닐)메테인; 비스(4-하이드록시-2,6-다이메틸-3-메톡시페닐)메테인; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에테인; 1,1-비스(4-하이드록시-2-클로로페닐)에테인; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인(일반적으로, 비스페놀-A로 알려져); 2,2-비스(3-페닐-4-하이드록시페닐)프로페인; 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인; 2,2-비스(4-하이드록시-3-에틸페닐)프로페인; 2,2-비스(4-하이드록시-3-아이소프로필페닐)프로페인; 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-다이메틸페닐)프로페인; 3,5,3',5'-테트라클로로-4,4'-다이하이드록시페닐)프로페인; 비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥실메테인; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐프로페인; 2,4'-다이하이드록시페닐 설펜; 2,6-다이하이드록시나프탈렌; 하이드로퀴논; 레소르시놀; C₁₋₃ 알킬-치환된 레소르시놀; 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)부테인; 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)-2-메틸부테인; 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인; 비스-(4-하이드록시페닐); 비스-(4-하이드록시페닐)-설파이드; 2-(3-메틸-4-하이드록시페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로페인; 2-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로페인; 2-(3-메틸-4-하이드록시페닐)-2-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)프로페인; 비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)메테인; 1,1-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시)에테인; 2,2-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)프로페인; 2,4-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)-2-메틸-부테인; 3,3-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)펜테인; 1,1-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)사이클로펜테인; 1,1-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)사이클로헥세인; 및 비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)-설파이드를 포함한다. 특정 실시양태에서, 다이하이드록시방향족 화합물은 비스페놀 A를 포함한다.

또한, 적절한 다이하이드록시방향족 화합물은 3-(4-하이드록시페닐)-1,1,3-트라이메틸인단-5-올인 하기 화학식 V의 화합물, 및 1-(4-하이드록시페닐)-1,3,3-트라이메틸인단-5-올인 하기 화학식 VI의 화합물에 의해 제시되는 바와 같은 인데인 구조 단위를 함유하는 것들을 포함한다.



또한, 적절한 다이하이드록시방향족 화합물 중에 포함된 화합물은 하기 화학식 VII의 화합물을 갖는 2,2,2',2'-테트라하이드로-1,1'-스파이로바이[1H-인덴]다이올이다.



상기 식에서,

각각의 R⁶은 일가의 탄화수소 라디칼 및 할로젠 라디칼로부터 독립적으로 선택되고;

각각의 R^7 , R^8 , R^9 , 및 R^{10} 은 독립적으로 C_{1-6} 알킬이고;

각각의 R^{11} 및 R^{12} 는 독립적으로 H 또는 C_{1-6} 알킬이고;

각각의 n은 0 내지 3의 값을 갖는 양의 정수로부터 독립적으로 선택된다.

특정 실시양태에서, 2,2,2',2'-테트라하이드로-1,1'-스파이로바이[1H-인덴]다이올은 2,2,2',2'-테트라하이드로-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스파이로바이[1H-인덴]-6,6'-다이올(중중, "SBI"로 알려짐)이다.

다양한 실시양태에서, 폴리카보네이트를 제조하기 위한 카보네이트 선구물질은 하나 이상의 카보닐 할라이드, 카보네이트 에스터 또는 할로포르메이트일 수 있다. 본원에서 사용할 수 있는 카보닐 할라이드는 카보닐 클로라이드, 카보닐 브로마이드 및 그의 혼합물이다. 본원에서 사용할 수 있는 전형적인 카보네이트 에스터는 다이페닐카보네이트, 다이(할로페닐)카보네이트, 다이(클로로페닐)카보네이트, 다이(브로모페닐)카보네이트, 다이(트라이클로로페닐)카보네이트, 다이(트라이브로모페닐)카보네이트; 다이(알킬페닐)카보네이트, 다이(톨릴)카보네이트; 다이(나프틸)카보네이트, 다이(클로로나프틸)카보네이트, 페닐 톨릴 카보네이트, 클로로페닐 클로로나프틸 카보네이트, 다이(메틸 살리실)카보네이트, 및 그들의 혼합물을 포함하지만 이에 국한되지는 않는 다이아릴 카보네이트를 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 본원에서 사용하기에 적합한 할로포르메이트는 하이드로퀴논의 비스클로로포르메이트; 비스페놀-A; 3-(4-하이드록시페닐)-1,1,3-트라이메틸인단-5-올; 1-(4-하이드록시페닐)-1,3,3-트라이메틸인단-5-올; 4,4'-(3,3,5-트라이메틸사이클로헥실인덴)다이페놀; 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥세인 등을 포함하지만 이에 국한되지 않는 다이하이드록시방향족 화합물의 비스할로포르메이트; 하이드로퀴논, 비스페놀-A, 3-(4-하이드록시페닐)-1,1,3-트라이메틸인단-5-올; 1-(4-하이드록시페닐)-1,3,3-트라이메틸인단-5-올; 4,4'-(3,3,5-트라이메틸사이클로-헥실인덴)다이페놀, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥세인 등을 포함하는 올리고머와 같은 비스클로로포르메이트-중단된 폴리카보네이트 올리고머 및 에틸렌 글라이콜, 네오펜틸 글라이콜, 및 폴리에틸렌 글라이콜을 포함하지만 이에 국한되지 않는 글라이콜의 비스할로포르메이트를 포함한다. 할로포르메이트들의 혼합물이 사용될 수 있다. 특정 실시양태에서, 또한 포스겐으로 알려진 카보닐 클로라이드가 사용된다. 다른 특정 실시양태에서, 다이페닐카보네이트가 사용된다. 폴리카보네이트 수지는 예컨대 계면 중합, 에스터교환, 용액 중합 또는 용융 중합과 같은 공지된 방법으로 제조된다.

적절한 방향족 폴리카보네이트 수지는 선형 방향족 폴리카보네이트 수지 및 분지형 방향족 폴리카보네이트 수지를 포함한다. 적절한 선형 방향족 폴리카보네이트 수지는 예컨대 비스페놀 A 폴리카보네이트 수지를 포함한다. 적절한 분지형 방향족 폴리카보네이트는 공지되어 있으며, 다이하이드록시방향족 화합물 및 카보네이트 선구물질과 다작용성 방향족 화합물을 반응시킴으로써 다양한 실시양태로 제조되어 분지형 중합체를 형성한다(미국 특허 제 3,544,514 호 및 미국 특허 제 4,001,184 호를 일반적으로 참조). 다작용성 화합물은 일반적으로 방향족이며, 예컨대 1,1,1-트라이(4-하이드록시페닐)에테인, 1,3,5-트라이하이드록시-벤젠, 트라이멜리틱 무수물, 트라이멜리트산, 트라이멜리틸 트라이클로라이드, 4-클로로포르밀 프탈릭 무수물, 피로멜리트산, 피로멜리틱 이무수물, 멜리트산, 멜리틱 무수물, 트라이메산, 벤조페논테트라카복실산, 벤조페논테트라카복실릭 이무수물인 카복실, 카복실릭 무수물, 페놀, 할로포르메이트 또는 그들의 혼합물인 작용기를 3개 이상 포함한다. 일부 특정 실시양태에서, 다작용성 방향족 화합물은 1,1,1-트라이(4-하이드록시페닐)에테인, 트라이멜리틱 무수물 또는 트라이멜리트산 또는 그들의 할로포르메이트 유도체이다.

특정 실시양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 성분은 비스페놀 A 및 포스겐으로부터 유도된 선형 폴리카보네이트 수지이다. 일부 특정 실시양태에서, 폴리카보네이트 수지의 중량 평균 분자량은 한 실시양태에서 약 10,000 내지 약 200,000g/몰, 다른 실시양태에서 약 20,000 내지 약 100,000g/몰, 다른 실시양태에서 약 30,000 내지 약 80,000g/몰이고, 다른 실시양태에서 약 40,000 내지 약 60,000g/몰, 및 또 다른 실시양태에서 약 40,000 내지 약 50,000g/몰이며, 모두는 폴리카보네이트 표준에 기초하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되었다. 특정 실시양태에서, 폴리카보네이트 수지의 중량 평균 분자량은 약 15,000 내지 약 33,000g/몰이고, 폴리카보네이트 표준에 기초하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되었다. 다양한 실시양태에서, 폴리카보네이트 수지를 약 0.1 내지 약 1.5dl/g, 다른 실시양태에서 약 0.35 내지 약 0.9dl/g, 또 다른 실시양태에서 약 0.4 내지 약 0.6dl/g, 또 다른 실시양태에서 약 0.48 내지 약 0.54dl/g의 고유 점도로 나타내고, 모든 수지는 25°C에서 메틸렌 클로라이드 중에서 측정되었다.

1 분자량 등급의 폴리카보네이트가 상대적으로 낮은 분자량 등급의 유사한 폴리카보네이트의 분량과 합쳐질 때, 폴리카보네이트-함유 블렌드에서 용융 흐름 및/또는 다른 물리적 특성이 향상될 수 있다. 그러므로, 본 발명은 1 분자량 등급의 폴리카보네이트를 포함하는 조성물, 및 추가로 2 이상의 분자량 등급의 폴리카보네이트를 포함하는 조성물을 포함한다. 2 이상의 분자량 등급의 폴리카보네이트가 존재할 때, 가장 낮은 분자량 폴리카보네이트의 중량 평균 분자량은 한 실시양태에서 가장 높은 분자량 폴리카보네이트의 중량 평균 분자량의 약 10 내지 약 95%, 다른 실시양태에서 약 40 내지 약 85%, 및 또 다른 실시양태에서 약 60 내지 약 80%이다. 하나의 대표적이고 비제한적인 실시양태에서, 폴리카보네이트-함유 블렌드는 중량 평균 분자량 약 16,000 내지 약 26,000의 폴리카보네이트와 혼합된 중량 평균 분자량 약 28,000 내지 약 32,000의 폴리카보네이트를 포함하는 것(모든 경우에서 폴리카보네이트 표준에 기초한 것임)을 포함한다. 2 이상의 분자량 등급의 폴리카보네이트가 존재할 때, 다양한 분자량 등급의 중량비가 1 분자량 등급의 약 1 내지 약 99부 및 임의의 다른 분자량 등급의 약 99 내지 약 1부일 수 있다. 일부 실시양태에서, 2 이상의 분자량 등급의 폴리카보네이트의 혼합물은 2개의 등급의 중량비가 한 실시양태에서 약 99:1 내지 약 1:99, 다른 실시양태에서 약 80:20 내지 약 20:80, 또 다른 실시양태에서 약 70:30 내지 약 50:50의 범위인 경우에 사용될 수 있다. 모든 폴리카보네이트 제조 방법이 성분의 모든 분자량 등급을 제조할 수 없기 때문에, 본 발명은 각각의 폴리카보네이트가 여러 제조방법으로 제조되는 2 이상의 분자량 등급의 폴리카보네이트를 포함하는 조성물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 본 발명은, 용융 공정에 의해 제조된 여러 중량 평균 분자량의 폴리카보네이트와 함께, 계면 공정에 의해 제조된 폴리카보네이트를 포함하는 조성물을 포함한다.

본 발명의 조성물에 존재하는 폴리카보네이트의 양은 조성물의 총량에 기초하여, 한 실시양태에서 약 55 내지 약 98중량%, 다른 실시양태에서 약 60 내지 약 96중량%, 다른 실시양태에서 약 70 내지 약 96중량%, 다른 실시양태에서 약 80 내지 약 96중량%, 또 다른 실시양태에서 약 90 내지 약 96중량% 범위이다.

본 발명의 난연성 수지 조성물은 연속적 경성 열가소화물 상 중에 분산된 불연속적 고무 상을 포함하는 하나 이상의 고무-개질된 그래프트 공중합체를 포함하며, 여기서 경성 열가소화물 상의 적어도 일부분은 고무 상에 화학적으로 그래프트되어 있다. 이후에 고무-개질된 그래프트 공중합체는 종종 고무-개질된 열가소성 수지로 언급된다. 한 실시양태에서, 고무-개질된 그래프트 공중합체는 벌크 또는 같은 의미의 매스 중합 공정에 의해 제조된 것들을 포함한다. 다른 실시양태에서, 고무-개질된 그래프트 공중합체는 유화 중합에 의해 제조된 것들을 포함한다. 고무 상을 제조하는데 사용하기에 적합한 고무는 한 실시양태에서는 25℃ 이하, 다른 실시양태에서는 0℃ 이하, 또 다른 실시양태에서는 -30℃ 이하의 유리전이온도(T_g)를 갖는 것들을 포함한다. 한 실시양태에서, 고무는 중합체, 종종 하나 이상의 공액 다이엔 단량체로부터 유도된 구조 단위를 갖는 선형 중합체를 포함한다. 적합한 공액 다이엔 단량체는 공액 다이엔 단량체의 혼합물뿐만 아니라, 예컨대 1,3-뷰타다이엔, 아이소프렌, 1,3-헵타다이엔, 메틸-1,3-펜타다이엔, 2,3-다이메틸뷰타다이엔, 2-에틸-1,3-펜타다이엔, 1,3-헥사다이엔, 2,4-헥사다이엔, 다이클로로뷰타다이엔, 브로모뷰타다이엔 및 다이브로모뷰타다이엔을 포함한다. 특정 실시양태에서, 공액 다이엔 단량체는 1,3-뷰타다이엔 또는 아이소프렌 중 하나 이상이다.

고무는 선택적으로 C_2 - C_8 올레핀 단량체, 바이닐 방향족 단량체, 모노에틸렌 불포화 나이트릴 단량체 및 C_1 - C_{12} 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체에서 선택된 하나 이상의 공중합성 모노에틸렌 불포화 단량체로부터 유도된 구조 단위를 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 " C_2 - C_8 올레핀 단량체"는 분자당 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 분자당 하나의 에틸렌 불포화 부위를 갖는 화합물을 의미한다. 적합한 C_2 - C_8 올레핀 단량체는 예를 들면 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐 및 헵텐을 포함한다. 적합한 바이닐 방향족 단량체, 모노에틸렌 불포화 나이트릴 단량체 및 C_1 - C_{12} 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 제 2 열가소성 수지의 설명에서 상기 개시된 것들을 포함한다.

특정 실시양태에서, 고무는 폴리뷰타다이엔 단독중합체이다. 다른 실시양태에서, 고무는 하나 이상의 공액 다이엔 단량체 및 50중량%까지의 바이닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌 불포화 나이트릴 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 포함하는 공중합체, 예를 들면 블록 공중합체이며, 예를 들면 스타이렌-뷰타다이엔 공중합체, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔 공중합체 또는 스타이렌-뷰타다이엔-아크릴로나이트릴 공중합체이다. 다른 구체적인 실시양태에서, 고무는 뷰타다이엔으로부터 유도된 구조 단위 약 50 내지 약 95중량% 및 스타이렌으로부터 유도된 구조 단위 약 5 내지 약 50중량%를 함유하는 스타이렌-뷰타다이엔 블록 공중합체이다. 다른 특정 실시양태에서, 고무는 뷰틸 아크릴레이트로부터 유도된 구조 단위를 포함한다. 다른 특정 실시양태에서, 고무는 에틸렌-프로필렌-다이엔 개질된 고무이다.

탄성중합체 고무 상은 자유 라디칼 개시제, 폴리산 계면활성제 및, 선택적으로 쇠 전달제의 존재 하에서 수성 유화 중합시키고, 응집시켜 탄성중합체 상 물질 입자를 형성함으로써 제조될 수 있다. 적합한 개시제는 통상적인 자유 라디칼 개시제, 예를 들면 유기 과산화물 화합물(예: 벤조일 퍼옥사이드); 퍼설페이트 화합물, 예를 들면 칼륨 퍼설페이트; 아조나이트릴 화합물, 예를 들면 2,2'-아조비스-2,3,3-트라이메틸부티로나이트릴; 또는 산화환원 개시제 시스템, 예를 들면 과산화수소, 황화제 1철, 피로인산사나트륨 및 환원당, 또는 나트륨 포름알데하이드 설폭살레이트를 포함한다. 적합한 쇠 전달제는 예를 들면 C_9 - C_{13} 알킬 머캅탄 화합물, 예를 들면 노닐 머캅탄 또는 t-도데실 머캅탄을 포함한다.

탄성중합체 고무 상 물질의 유화 중합된 입자는, 광 전달에 의해 측정하였을 때, 한 실시양태에서는 약 50 내지 약 1000nm, 다른 실시양태에서는 약 50 내지 약 800nm, 다른 실시양태에서는 100 내지 500nm의 중량 평균 입자 크기를 갖는다. 유화 중합된 탄성중합체 입자의 크기는 선택적으로 공지된 기법에 따른 유화 중합된 입자의 기계적, 콜로이드적 또는 화학적 응집에 의해 증가될 수 있다.

경성 열가소성 수지 상은 하나 이상의 열가소성 중합체를 포함하고, 한 실시양태에서는 약 25℃ 이상, 또 다른 실시양태에서는 약 90℃ 이상, 또 다른 실시양태에서는 약 100℃ 이상의 T_g 를 나타낸다. 특정 실시양태에서, 경성 열가소화물 상은 C_1 - C_{12} 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 바이닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌 불포화 나이트릴 단량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 각각 갖는 하나 이상의 중합체를 포함한다. 적합한 바이닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌 불포화 나이트릴 단량체 및 C_1 - C_{12} 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 고무 상에 대해 상기 설명된 부분에 개시된 것들을 포함한다.

특정 실시양태에서, 경성 열가소성 수지 상은 하나 이상의 바이닐 방향족 단량체, 예를 들면 스타이렌으로부터 유도된 제 1 구조 단위, 및 하나 이상의 모노에틸렌 불포화 나이트릴 단량체, 예를 들면 아크릴로나이트릴로부터 유도된 제 2 구조 단위를 갖는 바이닐 방향족 중합체를 포함한다. 경성 상은 일부 실시양태에서는 약 55 내지 약 99중량%, 다른 실시양태에서는 약 60 내지 약 90중량%의 스타이렌으로부터 유도된 구조 단위, 및 일부 실시양태에서는 약 1 내지 약 45중량%, 다른 실시양태에서는 약 10 내지 약 40중량%의 아크릴로나이트릴로부터 유도된 구조 단위를 포함한다.

고무-개질된 그래프트 공중합체 중의 고무 상의 상대적인 양은, 고무-개질된 그래프트 공중합체의 중량을 기준으로, 한 실시양태에서는 약 2 내지 약 70중량%의 범위이고, 다른 실시양태에서는 약 6 내지 약 65중량%이고, 다른 실시양태에서는 약 8 내지 약 50중량%이고, 다른 실시양태에서는 약 10 내지 약 40중량%이고, 또 다른 실시양태에서는 약 12 내지 약 24중량%이다. 경성 열가소화물 상 및 고무 상 사이에서 발생하는 그래프트의 양은 고무 상의 상대적인 양 및 조성에 따라 다양하다. 한 실시양태에서는, 약 10 내지 약 90중량%의 경성 열가소화물 상이 고무 상에 화학적으로 그래프트되고, 약 10 내지 약 90중량%의 경성 열가소화물 상은 "자유롭게", 즉, 그래프트되지 않고 남아있다. 다른 실시양태에서는 약 40 내지 약 75중량%의 경성 열가소화물 상이 고무 상에 화학적으로 그래프트되고, 약 25 내지 약 60중량%의 경성 열가소화물 상이 자유롭게 남아있다.

다양한 실시양태에서, 고무-개질된 열가소성 수지의 경성 열가소화물 상은, (i) 고무 상의 존재 하에서 수행된 중합에 의해 서만, 또는 (ii) 하나 이상의 개별적으로 중합된 경성 열가소성 중합체를 고무 상의 존재 하에서 중합된 경성 열가소성 중합체에 부가함으로써 형성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 본 발명의 조성물의 점도를 일부 바람직한 범위로 조절하는 것을 돕기 위해서, 하나 이상의 개별적으로 중합된 경성 열가소성 중합체를 고무 상의 존재 하에서 중합된 경성 열가소성 중합체와 조합한다. 특정 실시양태에서는, 하나 이상의 개별적으로 중합된 경성 열가소성 중합체의 중량 평균 분자량은, 폴리 스타이렌 표준과 비교하였을 때, 약 50,000 내지 약 100,000g/몰이다.

다른 구체적인 실시양태에서, 고무-개질된 열가소성 수지는 하나 이상의 공액 다이엔 단량체로부터 유도된 구조 단위를 갖는 중합체를 포함하고, 선택적으로 바이닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌 불포화 나이트릴 단량체에서 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 추가로 포함하는 고무 상을 포함하고; 경성 열가소성물 상은 바이닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌 불포화 나이트릴 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도된 구조 단위를 갖는 중합체를 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서는, 고무-개질된 열가소성 수지의 고무 상은 폴리뷰타다이엔 또는 폴리(스타이렌-뷰타다이엔) 고무를 포함하고, 경성 상은 스타이렌-아크릴로나이트릴 공중합체를 포함한다.

고무 상의 중합체 및 고무-개질된 열가소성 수지의 경성 열가소성 수지 상 각각은, 각각의 상에 대한 T_g 제한이 만족되는 한, 선택적으로 하나 이상의 다른 공중합성 모노에틸렌 불포화 단량체, 예를 들면 모노에틸렌 불포화 카복실산, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산 및 이타콘산; 하이드록시 C_1-C_{12} 알킬(메트)아크릴레이트 단량체, 예를 들면 하이드록시에틸 메타크릴레이트; C_4-C_{12} 사이클로알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 예를 들면 사이클로헥실 메타크릴레이트; (메트)아크릴아미드 단량체, 예를 들면 아크릴아미드 및 메타크릴아미드; 말레이미드 단량체, 예를 들면 N-알킬 말레이미드, N-아릴 말레이미드; 말레산 무수물; 및 바이닐 에스터, 예를 들면 바이닐 아세테이트 및 바이닐 프로피오네이트로부터 유도된 구조 단위를 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 " C_4-C_{12} 사이클로알킬"은 그룹 당 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 환상 알킬 치환기 그룹을 의미하고, 용어 "(메트)아크릴아미드"는 총괄적으로 아크릴아미드 및 메타크릴아미드를 의미한다. 고무-개질된 열가소성 수지의 고무 상은 한 실시양태에서는 약 0.1 내지 약 $10\mu m$, 다른 실시양태에서는 약 0.1 내지 약 $3.0\mu m$, 다른 실시양태에서는 약 0.2 내지 약 $2.0\mu m$ 의 입자 크기를 갖는다.

본 발명의 조성물에 존재하는 고무-개질된 그래프트 공중합체의 양은, 전체 조성물의 중량을 기준으로, 한 실시양태에서는 약 0.1 내지 약 35중량%의 범위이고, 다른 실시양태에서는 약 0.1 내지 약 20중량%이고, 다른 실시양태에서는 약 0.2 내지 약 16중량%이고, 다른 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 14중량%이고, 또 다른 실시양태에서는 약 2 내지 약 14중량%이고, 또 다른 실시양태에서는 약 2 내지 약 6중량%의 범위이다.

다양한 실시양태에서, 본 발명의 난연성 수지 조성물은 하나 이상의 실릴 보레이트 에스터를 포함한다. 실릴 보레이트 에스터는 하나 이상의 알킬실란올 화합물 및 하나 이상의 붕소-함유 화합물을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 알킬실란올 화합물은 실란올 말단 알킬실리콘 다량체이다. 한 실시양태에서는, 알킬실란올 화합물은 실란올 중에서 이작용성이다. 알킬실란올은, 한 실시양태에서는 약 1 내지 약 30, 다른 실시양태에서는 약 1 내지 약 20, 다른 실시양태에서는 약 1 내지 약 10, 다른 실시양태에서는 약 2 내지 약 8, 또 다른 실시양태에서 약 3 내지 약 7의 중합도를 갖는다. 일부 실시양태에서는, 알킬실란올의 알킬 그룹이 메틸 그룹을 포함한다. 다른 실시양태에서, 알킬실란올의 알킬 그룹은 바이닐 그룹을 포함한다. 다른 실시양태에서, 알킬실란올의 알킬 그룹은 지방족 또는 사이클로헥실 그룹을 포함한다. 또 다른 실시양태에서는, 알킬실란올의 알킬 그룹이 본질적으로 메틸 그룹으로 구성된다. 또 다른 실시양태에서는, 알킬실란올의 알킬 그룹이 본질적으로 바이닐 그룹과 조합된 메틸 그룹을 구성한다. 본 발명의 모든 실시양태에서, 알킬실란올의 치환기 그룹은 방향족 기를 함유하지 않는다. 한 특정 실시양태에서, 적합한 알킬실란올 화합물은 하기 화학식 VIII의 화합물을 포함한다.



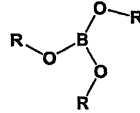
한 실시양태에서, 붕소-함유 화합물은 붕소의 산화물이다. 제 2 실시양태에서, 붕소-함유 화합물은 붕산이다. 본 발명의 실릴 보레이트 에스터는 용매 중에서 붕소-함유 화합물과 알킬실란올 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다. 사용될 수 있는 용매는 반응물이 완전히 또는 적어도 부분적으로 가용성인 것, 및 하나 이상의 반응물이 반응이 수행됨에 따라 점진적으로 용해될 수 있는 것들을 포함한다. 예시적인 용매는 톨루엔, 자일렌, 헥세인, 헵테인, 메틸펜테인 및 기타 용매를 포함하지만 이에 국한되지 않는다. 본 발명의 한 실시양태에서, 알킬실란올 화합물 및 붕소-함유 화합물의 화학양론적 양을 이용하여 실릴 보레이트 에스터를 제조할 수 있다. 다른 실시양태에서는, 몰 과량의 붕소-함유 화합물을 이용할 수 있다. 한 특정 실시양태에서, 붕소-함유 화합물 대 알킬실란올 화합물의 몰비는 1:1이지만, 다른 실시양태에서는 붕소-함유 화합물 대 알킬실란올 화합물의 몰비가 1:1보다 클 수 있다. 일부 특정 실시양태에서는, 붕소-함유 화합물 대 알킬실란올 화합물의 몰비가 2:1 이상일 수 있고, 다른 실시양태에서는 3:1 이상일 수 있다. 다른 실시양태에서는, 붕소-함유 화합물 대 알킬실란올 화합물의 몰비가 4:1 이상일 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 사용되는 알킬실란올은 약 10 내지 약 1000cst의 범위의 점도를 갖지만, 제 2 실시양태에서는, 사용되는 알킬실란올이 약 50 내지 약 500cst의 범위의 점도를 가질 수 있고, 제 3 실시양태에서는, 사용되는 알킬실란올이 약 100 내지 약 300 cst의 범위의 점도를 갖는다. 많은 실시양태에서, 알킬실란올은 약 150 내지 약 200cst의 범위의 점도를 가질 수 있다. 반응동안 형성되는 물은 감압 또는 공비 증류를 포함하는 임의의 공지된 수단에 의해 제거될 수 있다. 종종 글라이콜을 이용하여 알킬실란올 화합물과 붕소-함유 화합물의 반응동안의 가교결합 정도를 감소시킬 수 있다. 알킬실란올 및 붕소-함유 화합물의 반응 동안에 사용될 수 있는 글라이콜은 에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜 및 네오펜틸 글라이콜을 포함하지만 이에 국한되지 않는다. 글라이콜의 이용은 전형적으로 합성 동안에 점도가 허용가능하지 않게 증가하는 것을 완화시킨다. 알킬실란올 화합물 및 붕소-함유 화합물의 총량의 기준으로 사용되는 글라이콜의 양은 한 실시양태에서는 약 0.1 내지 약 10중량%이고, 다른 실시양태에서는 약 0.2 내지 약 9중량%이고, 다른 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 8중량%이고, 다른 실시양태에서는 약 1 내지 약 8중량%이고, 다른 실시양태에서는 약 2 내지 약 7중량%이고, 또 다른 실시양태에서는 약 3 내지 약 5중량%이다.

구체적인 실시양태에서, 알킬실란올 화합물 및 붕소-함유 화합물의 반응은 실질적으로 모든 알킬실란올 화합물이 반응할 때까지 진행하게 한다. 다른 구체적인 실시양태에서, 알킬실란올 화합물 및 붕소-함유 화합물의 반응은 기본적으로 반응으로부터 생기는 물을 더 이상 반응 혼합물로부터 상기 반응 조건 하에서 제거할 수 없을 때까지 진행하게 한다(물을 제거

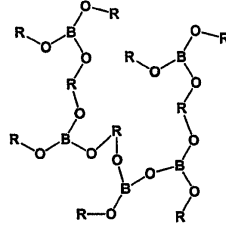
하는 방법으로는 공비 증류나 감압 하 증류 또는 종래 기술분야에 공지된 다른 방법을 들 수 있다). 반응 혼합물 중의 알킬실란올의 농도를 모니터링하는 분석 방법은 종래 기술분야의 숙련자에게 널리 공지되어 있고, 원하는 정밀도에 따라 적절히 적용될 수 있다. 본 문맥에서 실질적으로 모든 알킬실란올 화합물이 반응한다는 것은 한 실시양태에서는 약 75몰% 초과 알킬실란올 화합물이 반응하였고, 다른 실시양태에서는 약 80몰% 초과 알킬실란올 화합물이 반응하였고, 다른 실시양태에서는 약 90몰% 초과 알킬실란올 화합물이 반응하였고, 다른 실시양태에서는 약 95몰% 초과 알킬실란올 화합물이 반응하였고, 다른 실시양태에서는 약 98몰% 초과 알킬실란올 화합물이 반응하였고, 다른 실시양태에서는 약 99몰% 초과 알킬실란올 화합물이 반응하였음을 의미한다. 구체적인 실시양태에서, 기본적으로 모든 알킬실란올 화합물이 반응한다는 것은 본 문맥에서는 어떠한 것도 선택된 분석 수단을 사용하여 검출될 수 없음을 의미한다.

다양한 실시양태에서, 본 발명에 사용된 실릴 보레이트 에스터는 하기 화학식 IX, X 및 XI로 표시되는 구조물을 들 수 있다.

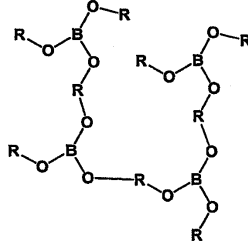
화학식 IX



화학식 X



화학식 XI

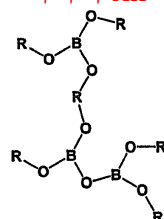


상기 식에서,

R은 알킬실란올로부터 유도된 구조 단위를 나타낸다.

또한, 붕소 대 알킬실란올의 비에 따라, 실릴 보레이트 에스터는 알킬실란올에 비해 화학량론적 양보다 많은 양의 붕소-함유 화합물이 사용된 경우 하기 화학식 XII로 표시되는 바와 같은 B-O-B 연결을 포함할 수 있다.

화학식 XII



당해 기술분야의 숙련자는 본 발명에 사용된 실릴 보레이트 에스터의 실제 구조가 상기 화학식 IX 내지 XII에 의해서만 개략적으로 나타낼 수 있고, 몇몇 실시양태에서는 상기 화학식 IX 내지 XII이 실릴 보레이트 에스터에 포함된 구조식의 일부만을 포함할 수도 있음을 이해할 것이다. 또한, 화학식 IX 내지 XII은 함축된 자유 실란올 그룹으로 표시되어 있지만, 자유 실란올 그룹은 기본적으로 실릴 보레이트 에스터에 함유된 구조식으로부터 부재하거나, 낮은 농도로만 존재할 수 있다.

실릴 보레이트 에스터는 전체 조성물의 중량을 기준으로 한 실시양태에서는 약 0.1 내지 약 10중량% 범위의 양으로, 다른 실시양태에서는 약 0.2 내지 약 6중량% 범위의 양으로, 또 다른 실시양태에서는 약 0.2 내지 약 5중량% 범위의 양으로, 또 다른 실시양태에서는 약 1 내지 약 4.5중량% 범위의 양으로, 또 다른 실시양태에서는 약 2 내지 약 4.5중량% 범위의 양으로 본 발명의 조성물에 존재한다.

본 발명의 난연성 수지 조성물은, 포스페이트 에스터, 싸이오포스페이트 에스터, 포스포네이트 에스터, 싸이오포스포네이트 에스터, 포스포네이트 에스터, 싸이오포스포네이트 에스터, 트라이페닐포스핀을 비롯한 포스핀, 트라이페닐포스핀 옥사이드 및 트리스(2-사이아노에틸)포스핀 옥사이드를 비롯한 포스핀 옥사이드, 싸이오포스핀 옥사이드 및 포스포늄 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체 또는 비중합체 유기 인 종을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 유기 인 종은, 예를 들면 알킬 포스페이트 에스터, 아릴 포스페이트 에스터, 레조르시놀계 포스페이트 에스터 및 비스페놀계 포스페이트 에스터를 비롯한 비중합체 포스페이트 에스터이다. 다른 실시양태에서, 유기 인 종은 방향족 포스페이트이다. 예를 들면, 이러한 포스포러스 종의 비제한적인 예로는 트라이페닐포스페이트, 트라이크레실포스페이트, 레조르시놀 비스(다이페닐포스페이트), 비스페놀 A 비스(다이페닐포스페이트) 및 종래 기술분야에 공지된 그 밖의 방향족 포스페이트 에스터를 들 수 있다.

유기 인 종은 전체 조성물의 중량을 기준으로 한 실시양태에서는 약 0.5 내지 약 15중량% 범위의 양으로, 다른 실시양태에서는 약 1 내지 약 8중량% 범위의 양으로, 또 다른 실시양태에서는 약 2 내지 약 6중량% 범위의 양으로 본 발명의 조성물에 존재한다.

다른 실시양태에서, 본 발명의 난연성 수지 조성물은 수지 조성물에 드립 억제(anti-drip) 성질을 제공하는데 효과적인 양으로 하나 이상의 플루오로중합체 첨가제를 포함한다. 조성물에 존재하는 플루오로중합체의 양은 전체 조성물의 중량을 기준으로 한 실시양태에서는 약 0.01 내지 약 2중량%의 범위로, 다른 실시양태에서는 약 0.1 내지 약 1중량%의 범위이다. 적합한 플루오로중합체 및 이러한 플루오로중합체의 제조 방법은 공지되어 있고, 예를 들면 미국 특허 제 3,671,487 호 및 미국 특허 제 3,723,373 호를 참조한다. 적합한 플루오로중합체로는 하나 이상의 플루오르화 알파-올레핀 단량체로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 단독중합체 및 공중합체를 들 수 있다. "플루오르화 알파-올레핀 단량체"란 용어는 하나 이상의 불소 원자 치환체를 포함하는 알파-올레핀 단량체를 의미한다. 적합한 플루오르화 알파-올레핀 단량체로는, 예를 들면 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CHF}=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHF}$, $\text{CClF}=\text{CF}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$, $\text{CClF}=\text{CClF}$, $\text{CHF}=\text{CCl}_2$, $\text{CH}_2=\text{CClF}$ 및 $\text{CCl}_2=\text{CClF}$ 와 같은 플루오로에틸렌 및 예를 들면 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 와 같은 플루오로프로필렌을 들 수 있다. 구체적인 실시양태에서, 플루오르화 알파-올레핀 단량체는 테트라플루오로에틸렌($\text{CF}_2=\text{CF}_2$), 클로로트라이플루오로에틸렌($\text{CClF}=\text{CF}_2$), 바이닐리덴 플루오라이드($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) 및 헥사플루오로프로필렌($\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$) 중 하나 이상이다. 다양한 실시양태에서, 적합한 플루오르화 알파-올레핀 단독중합체로는, 예를 들면 폴리(테트라플루오로에틸렌) 및 폴리(헥사플루오로에틸렌)을 들 수 있다. 다른 실시양태에서, 적합한 플루오르화 알파-올레핀 공중합체로는, 예를 들면 폴리(테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로에틸렌)과 같은 둘 이상의 플루오르화 알파-올레핀 공중합체로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 공중합체, 및 예를 들면 폴리(테트라플루오로에틸렌-에틸렌-프로필렌) 공중합체와 같은 플루오르화 단량체로 공중합될 수 있는 하나 이상의 플루오르화 단량체 및 하나 이상의 비플루오르화 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 공중합체를 들 수 있다. 적합한 비플루오르화 모노에틸렌계 불포화 단량체로는, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 뷰텐과 같은 알파-올레핀 단량체, 예를 들면 메틸 메타크릴레이트, 뷰틸 아크릴레이트와 같은 아크릴레이트 단량체, 예를 들면 사이클로헥실 바이닐 에터, 에틸 바이닐 에터, n-뷰틸 바이닐 에터와 같은 바이닐 에터, 예를 들면 바이닐 아세테이트, 바이닐 버사테이트와 같은 바이닐 에스테르를 들 수 있다. 구체적인 실시양태에서, 플루오로중합체 입자는 크기가 전자 현미경에 의해 측정했을 때 약 50 내지 약 500nm 범위이다. 구체적인 실시양태에서, 플루오로중합체는 폴리(테트라플루오로에틸렌)("PTFE") 단독중합체이다.

플루오로중합체의 열가소성 수지 조성물로의 직접 도입은 어렵기 때문에, 플루오로중합체는 한 실시양태에서는 몇몇 방법으로 제 2 중합체와 예비블렌딩되어 농축물을 형성할 수 있다. 한 실시양태에서, 제 2 중합체는 조성물의 하나 이상의 다른 수지 성분이다. 구체적인 실시양태에서, 제 2 중합체는, 예를 들면 방향족 폴리카보네이트 수지 또는 스타이렌-아크릴로나이트릴 수지와 같은 열가소성 수지이다. 예를 들면, 플루오로중합체 및 폴리카보네이트 수지의 수성 분산액은, 예를 들면 미국 특허 제 5,521,230 호에 개시된 바와 같이 증기 침전되어 열가소성 수지 조성물에서 드립 억제제 첨가제로서 사용하기 위한 플루오로중합체 농축물을 형성할 수 있거나, 다르게는 예를 들면 미국 특허 제 4,579,906 호에 개시된 바와 같이 수성 스타이렌-아크릴로나이트릴 수지 유화액 또는 수성 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔-스타이렌 수지 유화액을 사용할 수 있다(여기서 침전을 수행한 후 함께 응결된 플루오로중합체-열가소성 수지 조성물을 건조시켜 PTFE-열가소성 수지 분말을 제공한다).

플루오로중합체-열가소성 수지 분말의 형태인 플루오로중합체 첨가제는 한 실시양태에서는 약 10 내지 약 90중량%, 다른 실시양태에서는 약 30 내지 약 70중량%, 또 다른 실시양태에서는 약 40 내지 약 60중량%의 플루오로중합체를 포함하고, 한 실시양태에서는 약 30 내지 약 70중량%, 다른 실시양태에서는 약 40 내지 약 60중량%의 제 2 중합체를 포함한다.

다른 실시양태에서, 플루오로중합체 첨가제는 수성 플루오로중합체 분산액의 존재 하에 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체의 유화 중합에 의해 제조되어 플루오로중합체의 존재 하에 제 2 중합체를 형성할 수 있다. 적합한 모노에틸렌계 불포화 단량체는 상기 개시되어 있다. 그 다음 유화액, 예를 들면 황산의 첨가에 의해 침전된다. 침전물은 예를 들어 원심 분리에 의해 탈수된 후 건조되어 플루오로중합체 및 관련된 제 2 중합체를 포함하는 플루오로중합체 첨가제를 형성한다. 건조 유화 중합된 플루오로중합체 첨가제는 자유-유동 분말의 형태이다. 다른 실시양태에서, 유화 중합되어 제 2 중합체를 형성하는 모노에틸렌계 불포화 단량체는 바이닐 방향족 단량체, 모노에틸렌계 불포화 나이트릴 단량체 및 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬

(메트)아크릴레이트 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 포함한다. 적합한 바이닐 방향족 단량체, 모노에틸렌계 불포화 나이트릴 단량체 및 C_1 - C_{12} 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 상기 개시되어 있다. 구체적인 실시양태에서, 제 2 중합체는 스타이렌 및 아크릴로나이트릴로부터 유도된 구조 단위를 포함한다. 다른 구체적인 실시양태에서, 제 2 중합체는 스타이렌으로부터 유도된 구조 단위 약 60 내지 약 90중량% 및 아크릴로나이트릴로부터 유도된 구조 단위 약 10 내지 약 40중량%를 포함한다. 유화 중합 반응 혼합물은 예를 들어 유화된 뷰타다이엔 고무 라텍스와 같은 제 3 중합체가 유화된 또는 분산된 입자를 선택적으로 포함할 수도 있다. 유화 중합 반응은 고무-개질된 그래프트 공중합체와 관련하여 상기 개시된 바와 같은 종래의 자유 라디칼 개시제를 사용하여 개시될 수 있다. 쇄 전달제, 예를 들어 노닐 머캅토, t-도데실 머캅토와 같은 C_9 - C_{13} 알킬 머캅토 화합물은 선택적으로 중합 반응 동안에 반응 용기에 첨가되어 제 2 중합체의 분자량을 감소시킬 수 있다. 구체적인 실시양태에서, 쇄 전달제를 전혀 사용하지 않는다. 다른 실시양태에서, 안정화된 플루오로중합체 분산액을 반응 용기에 충전시키고 교반하면서 가열한다. 그 다음 개시제 시스템 및 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체를 반응 용기에 충전시키고, 가열하여 플루오로중합체 입자의 분산액의 존재 하에 상기 단량체를 중합함으로써 제 2 중합체를 형성한다. 적합한 플루오로중합체 첨가제 및 유화 중합 방법은 예를 들면 미국 특허 제 5,804,654 호에 개시되어 있다. 구체적인 실시양태에서, 제 2 중합체는 폴리스타이렌 표준과 비교할 때 약 10,000 내지 약 200,000 g/몰의 중량 평균 분자량을 나타낸다.

본 발명의 다양한 실시양태에 사용된 "알킬"이란 용어는 노르말 알킬, 분지된 알킬, 아르알킬 및 사이클로알킬 라디칼을 표시하는 것으로 의도된다. 다양한 실시양태에서, 노르말 및 분지된 알킬 라디칼은 1 내지 약 30개의 탄소원자를 함유하는 것들이고, 비제한적 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-뷰틸, s-뷰틸, t-뷰틸, 펜틸, 네오펀틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실이 포함된다. 다양한 실시양태에서, 표시된 사이클로알킬 라디칼은 3 내지 약 12개의 고리 탄소원자를 함유한 것들이고, 이러한 사이클로알킬 라디칼의 몇몇 비제한적인 예로는 사이클로뷰틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실 및 사이클로헵틸을 들 수 있다. 다양한 실시양태에서, 아르알킬 라디칼은 7 내지 약 14개의 탄소원자를 함유한 것들이고, 벤질, 페닐뷰틸, 페닐프로필 및 페닐에틸을 포함하지만 이들로 한정되지 않는다. 다양한 실시양태에서, 본 발명의 다양한 실시양태에 사용된 아릴 라디칼은 6 내지 18개의 고리 탄소원자를 함유한 것들이고, 이들 아릴 라디칼의 몇몇 비제한적인 예로는 페닐, 바이페닐 및 나프틸을 들 수 있다.

또한, 본 발명의 난연성 수지 조성물은 정전기방지제, 안정화제 예컨대 열 안정화제 및 광 안정화제, 안료, 염료, UV 스크리너, 억제제, 가소제, 유동 개선제, 보조 난연제, 몰드 이형제, 충격 개질제, 에스터 상호교환 억제제, 기타 드립 억제제 및 충전제를 포함하는 통상적인 기타 첨가제를 함유할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 하나 이상의 중량용 충전제(extending filler) 및 하나 이상의 강화 충전제 중 하나, 또는 이들 모두를 포함한다. 중량용 충전제의 대표적 예는 카본 블랙, 실리카, 알루미나, 마그네시아, 활석, 운모, 유리 비드, 중공(hollow) 유리 비드 등을 포함한다. 강화 충전제의 대표적 예는 탄소 섬유, 유리 섬유, 석영 등을 포함한다. 몰드 이형제의 대표적 예는 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 옥틸 베헤네이트 및 폴리테트라렌을 포함한다. 무기 포스페이트, 예컨대 폴리카보네이트의 분해를 일으킬 수 있는 암모늄 폴리포스페이트는 본 발명의 조성물에 필수적이지 않으므로, 모든 실시양태에서 결여된다. 또한, 다작용성 알콜, 예컨대 만니톨, 소비톨, 푸럭토스, 글루코스, 펜타에리트리톨, 사이클로덱스트린, 수크로스, 갈락토스, 말토스, 리보스 및 자일리톨인 안정화제 첨가제는 본 발명의 조성물에 필수적이지 않으므로, 모든 실시양태에서 결여된다.

특정 공정 조건 하의 조성물의 첨가제 및/또는 중합체 수지는 당해 분야에 공지된 공정을 통해 적어도 부분적으로 반응할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 다양한 실시양태는 화학적 반응 처리된 하나 이상의 성분을 그 자체로 또는 하나 이상의 다른 블렌드 성분과 조합하여 포함하는 조성물이다. 즉, 본 발명은 상기 성분을 초기에 존재하는 바와 같이 포함하는 조성물과 이것의 임의의 반응 생성물을 포함하는 조성물 모두를 포함한다. 조성물 중에서의 비율이 특정되는 경우, 이들은 이런 임의의 반응 후에 잔류하는 것보다는 본래 혼합된 물질에 적용되는 것이 바람직하다.

다른 실시양태에서, 본 발명은 본원에 개시된 조성물의 제조 방법을 포함한다. 본 발명의 난연성 수지 조성물은 성분들의 블렌드의 형성에 적당한 조건 하에 조성물의 성분들을 조합 및 혼합함에 의해, 예컨대 2-롤 밀, 반버리 믹서 또는 단일 스크루 또는 트윈 스크루 압출기를 이용한 용융 혼합에 의해, 선택적으로는 그 후 이와 같이 형성된 조성물을 미립자 형태로, 예컨대 조성물의 펠렛화 또는 연마에 의해 감소시켜 제조될 수 있다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 성분들은 수성 혼합물 또는 용액으로서 조성물에 첨가된 후 적절한 공정 장비, 예컨대 압출기에서 휘발성물질을 제거할 수 있다. 다른 실시양태에서, 봉소 공급원 및 안정화제가 수용액에서 혼합된 후, 증발되어 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있는 물질을 형성할 수 있다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 다양한 수단, 예컨대 사출 성형, 압출, 회전 몰딩, 블로우 몰딩 및 열성형에 의해 유용한 형태의 제품으로 몰딩되어 제품, 예컨대 컴퓨터 및 사무용 기계 하우징, 가정용품으로 제조될 수 있다.

본 발명의 조성물은 UL94 시험 프로토콜에 의한 시험에서 개선된 난연성을 보인다. 또한 실릴 보레이트 에스터를 포함하는 조성물은 화염 시험 동안 개선된 드립(drip) 저항성을 종종 보인다. 본 발명은 할로젠계 난연제를 제거할 수 있게 하고, 물리적 특성, 예컨대 몰딩된 부분 조성물의 폴리카보네이트 유리전이온도 및 동시적 열 편향 온도에 부정적으로 영향을 줄 수 있는 인계 난연제를 감소 또는 제거할 수 있게 한다.

추가적 노력 없이도, 당업자는 본원에 기술된 것을 이용하여 본 발명을 심본 이용할 수 있을 것으로 믿어진다. 다음의 실시예는 청구된 발명의 실시에서 당해 분야의 숙련자에게 부가적 추가적인 지침을 제공하기 위해 포함된다. 제공된 실시예는 단지 본원의 교시에 기여하는 대표적인 공정일 뿐이다. 따라서, 이들 실시예는 첨부된 청구의 범위에 정의된 본 발명을 어떠한 식으로도 한정함을 의도하지 않는다.

다음의 실시예에서, 성분들은 약 16,000 내지 약 26,000의 범위의 중량 평균 분자량(폴리카보네이트 표준과 비교하여)을 갖는 제 1 비스페놀 A 폴리카보네이트(이후 "제 1 폴리카보네이트"로 지칭됨); 약 28,000 내지 약 32,000의 범위의 중량 평균 분자량(폴리카보네이트 표준과 비교하여)을 갖는 제 2 비스페놀 A 폴리카보네이트(이후 "제 2 폴리카보네이트"로 지칭됨); 스타이렌 대 아크릴로나이트릴의 중량비가 약 75:25이고 8 내지 25% 그래프트 폴리뷰타다이엔을 포함하고, 스타이렌/아크릴로나이트릴 부분의 전체 중량 평균 분자량이 폴리스타이렌 표준과 비교하여 약 50,000 내지 약 100,000의 범위인 ABS이다. 폴리카보네이트-실록세인 공중합체는 초기 실리콘 출발 물질이 약 50(D50)의 중합도를 갖는, 비스페놀 A 폴리카보네이트와의 약 20중량% 폴리다이메틸실록세인-함유 공중합체이다. 사용된 알킬실란올은 실란올-말단 폴리다이메틸실록세인이다. 실시예 중의 조성물은 헨셀 믹서에서 건식 블렌딩된 후 압출 및 몰딩에 의해 제조되었다. 몰딩된 조성물의 난연성은 실온 및 50% 상대 습도에서 48시간 동안 컨디셔닝된 1/16 인치 두께의 시험 바(bar)를 사용하여 UL94 프로토콜에 의해 측정되었다.

실시예

실시예 1

실릴 보레이트 에스터를 다음의 일반 절차에 의해 제조하였다. 약 6의 중합도 및 약 25cst의 점도를 갖는 실란올-말단 폴리다이메틸실록세인액인 알킬실란올액을 사용하였다. 붕소 화합물을 톨루엔 중 알킬실란올액의 용액에 첨가하고, 현탁액을 교반하고, 물을 계속적으로 제거하면서 환류시켰다. 물의 증발이 중단되면(약 5 내지 10시간), 용액을 냉각시키고, 일부 경우에는 임의의 고체로부터 경사분리시키고, 톨루엔을 감압 하에 제거하였다. 그 후, 물질을 직접 사용하였다. 결과를 표 1에 도시한다.

표 1.

엔트리	붕소 화합물(g)	실란올 양(g)	톨루엔 양(ml)	코멘트
1	산화붕소(5.25)	125	250	생성물은 점성 오일이다.
2	붕산(21.2)	125	350	생성물은 고체이다.
3	산화붕소(12.0)	125	300	생성물은 미반응된 산화붕소에서 경사분리된 점성 오일이다. 생성물은 단지 6.0g의 산화붕소를 함유한다

실시예 2

다음 일반 절차는 모든 블렌드의 제조 및 시험에 적용된다. 잘 혼합된 건조 블렌드를 헨셀 믹서에서 모든 블렌드 성분들을 강하게 분산시켜 제조하였다. 이런 건조 블렌드를 전형적인 PC/ABS 공정 온도 및 조건에서 구동하는 트윈 스크루 압출기 상에서 압출시켰다. 시험편을 240 내지 270°C의 공칭 용융 온도를 갖는 사출성형기에서 몰딩하였다. ASTM 시험 부분을 몰딩하고, 적절한 ASTM 프로토콜에 의해 시험하였다. 표 2에 도시된 성분의 양을 포함하는 조성물을 제조하였다. 모든 중량% 수치는 전체 조성물의 중량을 기준으로 한다. 64.48중량%의 제 1 폴리카보네이트, 28중량%의 제 2 폴리카보네이트, 4중량%의 벌크 연마 ABS, SAN 중의 50% 폴리테트라플루오로에틸렌 농축액 1중량%, 및 2중량%의 BPADP를 포함하는 대조군 조성물(비교예 1)을 제조하였다. 또한, 상기 대조군 조성물은 난연성에 영향을 주리라고 여겨지지 않는 0.52중량%의 몰드 이형제 및 열 안정화제를 함유했다. 대조군 실시예 2(비교예 2) 및 본 발명의 조성물은 붕소 포스페이트(비교예 2), 또는 BPADP와 붕소 포스페이트의 혼합물, BPADP와 실릴 보레이트의 혼합물 중 하나를 사용하여 대조군 조성물의 폴리카보네이트의 부분을 대체하여 제조하였다. 또한, 본 발명의 모든 조성물은 난연성에 영향을 주리라고 여겨지지 않는 0.6중량%의 몰드 이형제 및 열 안정화제를 함유했다. 난연성 시험 결과는 BPADP를 갖는 대조군 조성물과 비교되어 표 2에 도시된다. BPADP 및 실릴 보레이트 에스터를 갖는 조성물은 보다 우수한 화염 소진 시간(FOT) 데이터를 보인다. "총 평균 FOT"는 제 1 화염이 소진된 시간과 제 2 화염이 소진된 시간의 평균의 합이다. "표면 외관"에서의 표현 "우수"는 몰딩된 부분 표면이 천연 수지 색조를 보이고, 표면 불균질성 또는 스플레이의 증거를 보이지 않았다.

표 2.

성분	비교예 1	비교예 2	1	2	3	4	5	6
제 1 폴리카보네이트	64.48	52.26	66.3	64.9	66.2	64.8	66	64.6
제 2 폴리카보네이트	28	24	24	24	24	24	24	24
폴리카보네이트-실리 콘 공중합체(20% Si)		13.35						
연마된 벌크 ABS	4	4	4	4	4	4	4	4
테프론(SAN 중 50%)	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BPADP	2	2	2	2	2	2	2	2
표 1 엔트리 1			2.6	4				
표 1 엔트리 2					2.9	4.3		
표 1 엔트리 3							2.7	4.1
붕소 포스페이트		3.29						
합계	100	100	100	100	100.2	100.2	99.8	99.8
UL-94 FOT1(초) (10 바아 평균)	3	3.68	14.1	8.4	3.6	5.5	28.5	12.2
UL-94 FOT2(초) (10 바아 평균)	15	8.1	>40	19.4	5.5	5.5	12.6	28.4
총 평균 FOT	18	11.78	>54	27.8	9.1	11	41.1	40.6
표면 외관	우수	회색; 난연성 표면	우수	우수	우수	우수	우수	우수

데이터는, 붕소-함유 화합물 대 알킬실란올의 몰비가 1:1보다 크게 하여 제조된 실릴 보레이트 에스터는, 몰딩된 부분의 우수한 표면 성질을 제공하면서 UL-94 성능에서의 개선을 제공함을 보여준다.

실시예 3: 혼합 실릴 보레이트 에스터의 제조

1) 126.5gm 초과와 분자량 알킬실란올액(65센티스토크), 3.55gm의 붕산 및 350ml의 톨루엔의 혼합물을, 물을 공비 제거하면서 환류시켰다. 3시간 후, 반응 점도가 다루기 불가능한 수준까지 증가하여 교반을 계속할 수 없게 되었고, 반응 혼합물을 버려야 했다.

2) 125gm 초과와 분자량 알킬실란올액(65cst), 10.0gm의 붕산, 0.85gm의 에틸렌 글라이콜 및 350ml의 톨루엔의 혼합물을, 물을 공비 제거하면서 환류시켰다. 반응 1과 대조적으로, 용액 점도는 낮게 유지되었고, 물을 공비 제거하면서 5시간 환류시킨 후, 용액을 4gm의 미반응된 붕산으로부터 경사분리시키고, 농축시켜 반고체로 하였다. 이 실시예를 하기 표 3에 엔트리 4로서 표시하였다. 다른 혼합 실험 보레이트 에스터를 표 3에 도시된 바와 같이 제조하였다.

표 3.

엔트리	붕소 화합물(gm)	실란올(gm)	에틸렌 글라이콜(gm)	톨루엔(ml)	코멘트
1	붕산(0.3)	750cst(125)	0	350	점성 오일로 농축됨
2	붕산(7)	750cst(125)	1.7	350	3gm의 미반응된 붕산에서 경사분리되어 점성 오일/고체로 농축됨
3	붕산(7)	750cst(125)	0.5	350	4gm의 미반응된 붕산에서 경사분리되어 반고체로 농축됨
4	붕산(10)	65cst(125)	0.85	350	4gm의 미반응된 붕산에서 경사분리되어 반고체로 농축됨
5	붕산(5)	65cst(125)	0.5	350	1gm의 미반응된 붕산에서 경사분리되어 반고체로 농축됨

실시예 4

전체 조성물의 중량을 기준으로 52.26중량%의 제 1 폴리카보네이트, 24중량%의 제 2 폴리카보네이트, 13.35중량%의 폴리카보네이트-실록세인 공중합체, 4중량%의 ABS; 2중량%의 비스페놀 A 비스(다이페닐포스페이트)(BPADP), 3.29중량%의 붕소 포스페이트, 및 SAN 중의 50% 폴리테트라플루오로에틸렌 농축액 0.5중량%를 포함하는 조성물(조성물 1)을 제조하였다. 그 후, 본 발명의 조성물을 조성물 중의 폴리카보네이트-실록세인 공중합체를 제 1 폴리카보네이트 및 표 3에서의 혼합 실험 보레이트 에스터로 대체시켜 제조하였다. 또한 표 4의 모든 조성물은 난연성에 영향을 주리라고 여겨지지 않는 0.6중량%의 몰드 이형제 및 열 안정화제를 함유했다. 난연성 시험 결과를 표 4에 도시한다. BPADP 및 혼합 실험 보레이트 에스터를 갖는 조성물은 대조군과 비교 시에 보다 우수한 화염 소진 시간을 제공하였다.

표 4.

혼합된 실험 보레이트 배합물에 대한 조성 및 UL-94 데이터						
성분	1	2	3	4	5	6
제 1 폴리카보네이트	52.26	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3
제 2 폴리카보네이트	24	24	24	24	24	24
폴리카보네이트-실록세인 공중합체(20% Si)	13.35					
연마된 벌크 ABS	4	4	4	4	4	4
테프론(SAN 중 50%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BPADP	2	2	2	2	2	2
표 1 엔트리 1		2.6				
표 1 엔트리 2			2.6			
표 1 엔트리 3				2.6		
표 1 엔트리 4					2.6	
표 1 엔트리 5						2.6
붕소 포스페이트	3.29					
합계	100	100	100	100	100	100
UL-94 FOT1(초) (10 바아 평균)	4.5	9.8	4.6	5.1	5.1	1.8
UL-94 FOT2(초) (10 바아 평균)	9.9	44	32.7	31.5	8.5	14.8
총 평균 FOT	14.4	53.8	37.3	36.6	13.6	16.6

상기 데이터는 붕소-함유 화합물 대 알킬실란올의 몰비가 1:1보다 크게 하여 제조된 실릴 보레이트 에스터는 UL-94 성능에서의 개선을 제공함을 보여준다. 표 4에서의 본 발명의 모든 조성물에서, 몰당된 부분은 우수한 표면 성질을 보였다.

본 발명이 전형적 실시양태에서 설명 및 기술되어졌지만, 다양한 변형 및 치환이 본 발명의 정신으로부터 어떤 식으로도 벗어남이 없이 가해질 수 있기 때문에 제시된 세부사항에 한정되는 것으로 의도되지는 않는다. 이와 같이, 본원에 개시된 본 발명의 추가적 변형 및 균등물은 당업자에 의해 단지 통상의 실험을 이용하여 가능하고, 이런 모든 변형 및 균등물은 다음의 청구범위에 의해 정의된 본 발명의 정신 및 범위 내에 존재하는 것으로 여겨진다. 본원에 인용된 모든 특허는 본원에 참고로 인용된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(i) 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트, (ii) 하나 이상의 고무-개질된 그래프트 공중합체, (iii) 하나 이상의 실릴 보레이트 에스터, (iv) 하나 이상의 유기 인 화합물 및 (v) 하나 이상의 플루오로중합체 첨가제를 포함하는 난연성 수지 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

방향족 폴리카보네이트가 하기 화학식 I의 하나 이상의 다이하이드록시방향족 화합물로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 난연성 수지 조성물.

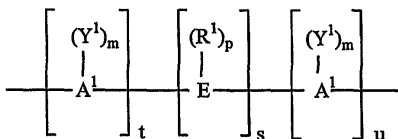
화학식 I

HO-D-OH

상기 식에서,

D는 하기 화학식 II의 2가 방향족 라디칼이다.

화학식 II



[상기 식에서,

A¹은 방향족 그룹이고;

E는 하나 이상의 알킬렌, 알킬리덴 또는 지환족 그룹; 황-함유 연결기; 인-함유 연결기; 에터 연결기; 카보닐 그룹; 3차 질소 그룹 또는 규소-함유 연결기이고;

R¹은 수소 또는 1가 탄화수소 그룹이고;

Y¹은 수소; 1가 탄화수소 그룹, 알케닐, 알릴, 할로젠, 브롬, 염소; 나이트로; 및 OR²(여기서, R²는 1가 탄화수소 그룹이다)로 이루어진 군으로부터 선택되고;

"m"은 0으로부터 A¹ 상에서 치환이 가능한 위치의 개수의 임의의 정수이고;

"p"는 0으로부터 E 상에서 치환이 가능한 위치의 개수의 정수이고;

"t"는 1 이상의 정수이고;

"s"는 0 또는 1이고;

"u"는 0을 포함하는 임의의 정수이다.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

방향족 폴리카보네이트가 4,4'-(3,3,5-트라이메틸사이클로헥실렌)다이페놀; 4,4'-비스(3,5-다이메틸)다이페놀, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥세인; 4,4'-비스(4-하이드록시페닐)헥테인, 2,4'-다이하이드록시다이페닐메테인, 비스(2-하이드록시페닐)메테인, 비스(4-하이드록시페닐)메테인, 비스(4-하이드록시-5-나이트로페닐)메테인, 비스(4-하이드록시-2,6-다이메틸-3-메톡시페닐)메테인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에테인, 1,1-비스(4-하이드록시-2-클로로페닐)에테인, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(3-페닐-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인, 2,2-비스(4-하이드록시-3-에틸페닐)프로페인, 2,2-비스(4-하이드록시-3-아이소프로필페닐)프로페인, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-다이메틸페닐)프로페인, 3,5,3',5'-테트라클로로-4,4'-다이하이드록시페닐)프로페인, 비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥실메테인, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐프로페인, 2,4'-다이하이드록시페닐 설펜, 2,6-다이하이드록시 나프탈렌, 하이드로퀴논, 레소르시놀, C₁₋₃ 알킬-치환된 레소르시놀, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)뷰테인, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)-2-메틸뷰테인, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인, 비스-(4-하이드록시페닐), 비스-(4-하이드록시페닐)-설펜, 2-(3-메틸-4-하이드록시페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로페인, 2-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로페인, 2-(3-메틸-4-하이드록시페닐)-2-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)프로페인, 비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)메테인, 1,1-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)에테인, 2,2-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,4-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)-2-메틸-뷰테인, 3,3-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)헥테인, 1,1-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)사이클로헥세인, 1,1-비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)사이클로헥세인, 비스-(3,5-다이메틸페닐-4-하이드록시페닐)-설펜, 3-(4-하이드록시페닐)-1,1,3-트라이메틸인단-5-올, 1-(4-하이드록시페닐)-1,3,3-트라이메틸인단-5-올, 및 2,2,2',2'-테트라하이드로-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로바이[1H-인덴]-6,6'-다이올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 다이하이드록시방향족 화합물로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 난연성 수지 조성물.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

다이하이드록시방향족 화합물이 비스페놀 A인 난연성 수지 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

방향족 폴리카보네이트가 조성물의 총량에 기초하여 약 55 내지 약 98중량%의 양으로 존재하는 난연성 수지 조성물.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

방향족 폴리카보네이트가 조성물의 총량에 기초하여 약 90 내지 약 96중량%의 양으로 존재하는 난연성 수지 조성물.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

고무-개질된 그래프트 공중합체가 연속적 경성 열가소화물 상에 분산된 불연속 고무 상을 포함하되, 상기 경성 열가소화물 상 중 적어도 일부는 상기 고무 상에 화학적으로 그래프트하는 난연성 수지 조성물.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

고무 상이 25℃ 이하의 유리전이온도를 갖는 난연성 수지 조성물.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

고무가 1,3-뷰타디엔, 아이소프렌 또는 뷰틸 아크릴레이트 중 하나 이상으로부터 유도된 구조 단위들을 포함하는 난연성 수지 조성물.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

경성 열가소성 수지가 약 25℃ 초과와 유리전이온도를 갖고, 경성 열가소화물 상의 약 10 내지 약 90중량%가 고무 상에 화학적으로 그래프트된 난연성 수지 조성물.

청구항 11.

제 7 항에 있어서,

고무 상이 폴리뷰타디엔 고무, 폴리(스타이렌-뷰타디엔) 고무, 폴리(뷰틸 아크릴레이트) 고무 또는 에틸렌-프로필렌-다이엔 개질된 고무를 포함하고, 경성 열가소화물 상이 스타이렌-아크릴로나이트릴 공중합체를 포함하는 난연성 수지 조성물.

청구항 12.

제 7 항에 있어서,

고무-개질된 그래프트 공중합체가 조성물의 총량에 기초하여 약 0.1 내지 약 20중량%의 양으로 존재하는 난연성 수지 조성물.

청구항 13.

제 12 항에 있어서,

고무-개질된 그래프트 공중합체가 조성물의 총량에 기초하여 약 2 내지 약 6중량%의 양으로 존재하는 난연성 수지 조성물.

청구항 14.

제 1 항에 있어서,

실릴 보레이트 에스터가 하나 이상의 알킬실란올 화합물과 하나 이상의 붕소-함유 화합물의 반응 생성물이되, 상기 붕소-함유 화합물 대 알킬실란올의 몰비는 약 1:1인 난연성 수지 조성물.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

붕소-함유 화합물 대 알킬실란올의 몰비가 1:1 초과인 난연성 수지 조성물.

청구항 16.

제 14 항에 있어서,

알킬실란을 화합물 내의 규소에 결합된 알킬 그룹이 메틸, 바이닐 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 난연성 수지 조성물.

청구항 17.

제 16 항에 있어서,

알킬실란을 화합물이, 1 내지 30의 중합도를 갖는 실란올-중결된 폴리다이메틸실록세인을 포함하는 난연성 수지 조성물.

청구항 18.

제 14 항에 있어서,

붕소-함유 화합물이, 붕산 및 산화붕소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 멤버인 난연성 수지 조성물.

청구항 19.

제 1 항에 있어서,

유기 인 화합물이 포스페이트 에스터, 싸이오포스페이트 에스터, 포스포네이트 에스터, 싸이오포스포네이트 에스터, 포스포네이트 에스터, 싸이오포스포네이트 에스터, 포스핀, 트라이페닐포스핀, 포스핀 옥사이드, 트라이페닐포스핀 옥사이드, 트리스(2-사이아노에틸)포스핀 옥사이드, 싸이오포스핀 옥사이드 및 포스포늄 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체 또는 비중합체 유기 인 화합물인 난연성 수지 조성물.

청구항 20.

제 19 항에 있어서,

유기 인 화합물이 방향족 포스페이트인 난연성 수지 조성물.

청구항 21.

제 20 항에 있어서,

방향족 포스페이트가 트라이페닐포스페이트, 트라이크레실포스페이트, 레소르시놀 비스(다이페닐포스페이트) 및 비스페놀 A 비스(다이페닐포스페이트)로 이루어진 군으로부터 선택되는 난연성 수지 조성물.

청구항 22.

제 19 항에 있어서,

유기 인 화합물이 조성물의 총량에 기초하여 약 0.5 내지 약 15중량%의 양으로 존재하는 난연성 수지 조성물.

청구항 23.

제 1 항에 있어서,

플루오로중합체가 조성물의 총량에 기초하여 약 0.01 내지 약 2중량%의 양으로 존재하는 난연성 수지 조성물.

청구항 24.

제 23 항에 있어서,

플루오로중합체가 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 난연성 수지 조성물.

청구항 25.

제 23 항에 있어서,

플루오로중합체가 농축물 형태로 첨가된 난연성 수지 조성물.

청구항 26.

(vi) 약 90 내지 약 96중량%의 양으로 존재하는 하나 이상의 비스페놀 A 폴리카보네이트;

(vii) 연속적 경성 열가소화물 상에 분산된 불연속 고무 상을 포함하며, 약 2 내지 약 6중량%의 양으로 존재하되, 상기 경성 열가소화물 상 중 적어도 일부분은 상기 고무 상에 화학적으로 그래프트하고, 상기 고무 상은 폴리뷰타디엔 고무, 폴리(스타이렌-뷰타디엔) 고무, 폴리(뷰틸 아크릴레이트) 고무 또는 에틸렌-프로필렌-다이엔 개질된 고무를 포함하고, 상기 경성 열가소화물 상은 스타이렌-아크릴로나이트릴 공중합체를 포함하는 하나 이상의 고무-개질된 그래프트 공중합체;

(viii) 1 내지 30의 중합도를 갖는 하나 이상의 실란올-중결된 폴리다이메틸실록세인 화합물과, 붕산 및 산화붕소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 붕소-함유 화합물의 반응 생성물이며, 약 0.5 내지 약 15중량%의 양으로 존재하되, 상기 붕소-함유 화합물 대 알킬실란올의 몰비는 약 1:1인 하나 이상의 실릴 보레이트 에스터;

(ix) 트라이페닐포스페이트, 트라이크레실포스페이트, 레소르시놀 비스(다이페닐포스페이트) 및 비스페놀 A 비스(다이페닐포스페이트)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 약 1 내지 약 8중량%의 양으로 존재하는 하나 이상의 유기 인 화합물; 및

(x) 약 0.01 내지 약 2중량%의 양으로 존재하는 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 난연성 수지 조성물.

청구항 27.

제 26 항에 있어서,

붕소-함유 화합물 대 알킬실란올의 몰비가 1:1 초과인 난연성 수지 조성물.

청구항 28.

(vi) 약 90 내지 약 96중량%의 양으로 존재하는 하나 이상의 비스페놀 A 폴리카보네이트;

(vii) 연속적 경성 열가소화물 상에 분산된 불연속 고무 상을 포함하며, 약 2 내지 약 6중량%의 양으로 존재하되, 상기 경성 열가소화물 상 중 적어도 일부분은 상기 고무 상에 화학적으로 그래프트하고, 상기 고무 상은 폴리뷰타디엔 고무, 폴리(스타이렌-뷰타디엔) 고무, 폴리(뷰틸 아크릴레이트) 고무 또는 에틸렌-프로필렌-다이엔 개질된 고무를 포함하고, 상기 경성 열가소화물 상은 스타이렌-아크릴로나이트릴 공중합체를 포함하는 하나 이상의 고무-개질된 그래프트 공중합체;

(viii) 1 내지 30의 중합도를 갖는 하나 이상의 실란올-중결된 폴리다이메틸실록세인 화합물과, 붕산 및 산화붕소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 붕소-함유 화합물의 반응 생성물이며, 약 0.5 내지 약 15중량%의 양으로 존재하되, 상기 붕소-함유 화합물 대 알킬실란올의 몰비는 약 1:1인 하나 이상의 실릴 보레이트 에스터;

(ix) 트라이페닐포스페이트, 트라이크레실포스페이트, 레소르시놀 비스(다이페닐포스페이트) 및 비스페놀 A 비스(다이페닐포스페이트)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 약 1 내지 약 8중량%의 양으로 존재하는 하나 이상의 유기 인 화합물; 및

(x) 약 0.01 내지 약 2중량%의 양으로 존재하는 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 난연성 수지 조성물의 제조방법으로서,

모든 양은 조성물의 총량에 기초하며, 상기 조성물의 성분들을 상기 성분들의 블렌드가 형성되기에 적합한 조건 하에서 조합하고 혼합한 후, 선택적으로 상기 형성된 조성물을 입자 형태로 환원시킴을 포함하는 난연성 수지 조성물의 제조방법.

청구항 29.

제 28 항에 있어서,

폴리테트라플루오로에틸렌을 농축물 형태로 조성물에 첨가하는 난연성 수지 조성물의 제조방법.

청구항 30.

제 28 항에 있어서,

불소-함유 화합물 대 알킬실란올의 몰비가 1:1 초과인 난연성 수지 조성물의 제조방법.

요약

본 발명은, (i) 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트 수지, (ii) 하나 이상의 고무-개질된 그래프트 공중합체, (iii) 하나 이상의 실릴 보레이트 에스터, (iv) 하나 이상의 유기 인 화합물 및 (v) 하나 이상의 플루오로중합체 첨가제를 포함하는 난연성 수지 조성물을 개시한다. 상기 조성물은 몰딩된 부분에서 개선된 표면 특성을 나타낸다.