



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년01월28일
(11) 등록번호 10-0880314
(24) 등록일자 2009년01월16일

(51) Int. Cl.⁹
C08K 5/315 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7002425
(22) 출원일자 2004년02월19일
심사청구일자 2007년07월27일
번역문제출일자 2004년02월19일
(65) 공개번호 10-2004-0044451
(43) 공개일자 2004년05월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/024151
국제출원일자 2002년07월29일
(87) 국제공개번호 WO 2003/016389
국제공개일자 2003년02월27일
(30) 우선권주장
09/932,914 2001년08월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP 09157512 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
사빅 이노베이티브 플라스틱 아이피 비.브이.
네덜란드 베겐 옴 줌 4612 피엑스 플라스틱란
1
(72) 발명자
구센스요아네스마티누스
네덜란드엔엘-4624에이치엔베르겐업쥬본델란66
베르훗트헨드릭
네덜란드엔엘-4617지케이베르겐업쥬렘메라크51
(74) 대리인
김창세, 장성구

심사관 : 김계숙

(54) 시아노아크릴 에스테르를 함유하며, 개선된 내후성을 갖는난연성 폴리카보네이트 조성물

(57) 요약

본 발명은 개선된 내후성을 갖는 난연성 폴리카보네이트 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 하나이상의 시아노아크릴 에스테르를 포함한다. 본 발명은 또한 시아노아크릴 에스테르를 결합함으로써 폴리카보네이트 조성물의 난연성 및 내후성을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 시아노아크릴 에스테르를 포함하는 난연성 폴리카보네이트 조성물로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

(56) 선행기술조사문헌

WO 0116224 A

JP 8041244 A

US 4242381 A

JP 3168227 A

특허청구의 범위

청구항 1

폴리카보네이트 조성물의 총 중량을 기준으로,

(a) 89 내지 99.9 중량%의 폴리카보네이트 제제,

(b) 0.01 내지 10 중량%의 시아노아크릴 에스테르, 및

(c) 0.09 내지 1.0 중량%의 무기 프로톤산의 알칼리 금속 염, 무기 프로톤산의 알칼리 토금속 염, 유기 브론스테드 산의 알칼리 금속 염 및 유기 브론스테드 산의 알칼리 토금속 염으로 구성되는 군으로부터 선택된 난연제를 포함하는,

투명한 발화 저항성 폴리카보네이트 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

폴리카보네이트 제제가 5,000 내지 100,000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리카보네이트를 포함하는 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 난연제가 설포네이트인 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 설포네이트가 포타슘 디페닐설포-3-설포네이트 및 포타슘-퍼플루오로부탄-설포네이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

시아노아크릴 에스테르가 1,3-비스-[2'-시아노-3',3-디페닐아크릴로일)옥시]-2,2-비스-([2-시아노-3',3'-디페닐아크릴로일)옥시]메틸)프로판; 에틸-2-시아노-3,3-디페닐 아크릴레이트; 및 2-에틸헥실-2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서,

페닐-실록산을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 9 항에 있어서,

페닐-실록산이 폴리(메틸페닐실록산) 및 옥타페닐사이클로테트라실록산으로 구성되는 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

폴리카보네이트 제제, 및 무기 프로톤산의 알칼리 금속 염, 무기 프로톤산의 알칼리 토금속 염, 유기 브론스테드 산의 알칼리 금속 염 및 유기 브론스테드 산의 알칼리 토금속 염으로 구성되는 군으로부터 선택된 난연제를 포함하는 폴리카보네이트 조성물의 난연성을 개선시키는 방법으로서,

상기 방법이,

폴리카보네이트 조성물 또는 폴리카보네이트 제제에 시아노아크릴 에스테르를, 폴리카보네이트 제제에 시아노아크릴 에스테르를 첨가하지 않고 제조한 폴리카보네이트 조성물에 비해 난연성을 개선시키기에 효과적인 양으로 첨가하여 폴리카보네이트 조성물을 제조하는 것을 포함하며, 이때 상기 시아노아크릴 에스테르의 양이 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10중량%의 양으로 존재하는, 방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은, 하나이상의 시아노아크릴 에스테르를 포함하는 개선된 내후성을 갖는 난연성 폴리카보네이트 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 폴리카보네이트 조성물의 난연성 및 내후성을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 시아노아크릴 에스테르를 포함하는 난연성 폴리카보네이트 조성물로부터 제조된 제품에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 다양한 플라스틱이 열 또는 화염에 노출된 가능성이 있는 곳에 내화성, 발화 저항성 및/또는 난연성 물질을 점점 크게 사용하고 있다. 대부분의 중합체 조성물에 있어서, 최종 제품에 난연성을 부여하기 위해 조성물에 상기 물질이 첨가될 필요가 있다. 난연제 물질, 및 이러한 성질을 부여하는 첨가제는 특히 전기 및 전자 장치에 대한 하우징 및 절연과 같은 용도에 유용하다. 상기 난연성을 부여하는데 사용되는 물질의 보기로서 브롬화 수지, 산화 안티몬 충전제 및 유기 인산염을 들 수 있다. 난연성은 주로 다양한 플라스틱 조성물에 결합되는 할로겐화 난연성 첨가제, 특히 브롬- 및 염소계 난연성 첨가제에 의해 제공된다.
- <3> 여러 환경 단체에 의해 지적되는 바와 같이, 상기 할로겐화 난연성 첨가제의 사용과 관련된 공지 및 잠재적인 다양한 결점은 조성물이 승온에서 가열될 때 유해하거나 독성있는 가스를 방출한다는 데 있다. 그러므로, 할로겐계 시스템보다 친환경적인 난연제 시스템이 바람직하다.
- <4> 시아노아크릴 에스테르가 다양한 특성을 부여하기 위해 플라스틱에 사용되는 첨가제로서 알려져 있다. 예를 들면, 어떤 시아노아크릴 에스테르는 광안정제로서 유용하다. 미국특허 제 5,821,380 호, 제 3,215,725 호, 및 독일특허출원 제 41 22 475 호는 도료 또는 플라스틱을 광, 산소 및 열 작용으로부터 안정화시키는 목적으로 플라스틱 및/또는 도료에 사용되는 신규 구조식을 갖는 2-시아노아크릴 에스테르를 교시하고 있다. 미국특허 제 5,821,380 호, 제 3,215,725 호, 및 독일특허출원 제 41 22 475 호의 시아노아크릴 에스테르 및 조성물을 본 발명의 폴리카보네이트 조성물의 사용과 관련하여 본원에서 참고하고 있다.
- <5> 특정 폴리실록산이 폴리카보네이트 물질을 포함한 많은 플라스틱에 발화 저항성을 부여하는 것으로 알려져 있다. 이러한 폴리실록산은 일반적으로 설포네이트 염과 조합되어 사용된다.
- 전기 근처에서 또는 이와 함께 사용되는 물질에 대한 다양한 가연성 및 난연성 시험을 보험업자 연구소(Underwriters Laboratories)에서 개발하였다. UL 등급은 매우 널리 사용되고 있으며, UL 가연 등급을 갖지 않은 중합체 조성물은 난연성을 필요로 하는 용도로서는 사용되지 않을 것이다. UL 가연 시험은 UL-94로 지칭되고, 이렇게 시험된 조성물은 시험 결과에 따라 V-0(가장 난연성임), V-1, 또는 V-2(가장 난연성이 없음)의 등급을 받을 수 있다.
- <6> 목적으로 하는 것은 개선된 내후성을 갖는 비염소 및 비브롬 난연성 폴리카보네이트 조성물이다.

<7> 발명의 개요

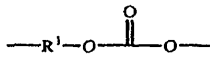
- <8> 본 발명가들은 친생태학적 폴리카보네이트 물질에 시아노아크릴 에스테르 UV 흡수제를 사용하면 난연 특성을 개선시킨다는 것을 알게 되었다. 벤조트리아졸계 UV-흡수제를 사용하고 UV-흡수제를 사용하지 않은 비교가능한 폴리카보네이트 제제에 비해 우수한 난연성이 획득된다. 본 명세서는 내후성이 개선된 비염소 및 비브롬 난연성 폴리카보네이트 조성물을 기술한다.
- <9> 종래 기술의 상술된 또는 다른 결점 및 결함들은 그중에서도 특히 하나이상의 시아노아크릴 에스테르를 포함하는 본 발명의 난연성 폴리카보네이트 조성물에 의해 극복되거나 완화된다.
- <10> 특히, 본 발명은 난연성, 개선된 내후성, 가시 투명성 및 통상의 난연성 폴리카보네이트 조성물의 가열시의 방출에 비해 승온에 노출시 감소된 독성을 보여주는 폴리카보네이트 조성물을 제공한다.
- <11> 특히, 본 발명은 염소 함유 또는 브롬 함유 첨가제없이 UL-94-V0 등급에 부합되는 난연성을 갖는 폴리카보네이트 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 하나이상의 상업적으로 입수가 가능한 설포네이트 염, 하나이상의 상업적으로 입수가 가능한 실록산 및 바스프(BASF)로부터 입수가 가능한 유비놀(Uvinul) 3035, 유비놀 3030 또는 유비놀 3039를 포함하지만, 이에 한정되지 않는 하나이상의 상업적으로 입수가 가능한 t시아노아크릴 에스테르를 포함한다.

발명의 상세한 설명

- <12> 하나이상의 시아노아크릴 에스테르를 함유한 본 발명의 난연성 폴리카보네이트 조성물은 가시적으로 투명하며, 염소 및 브롬이 없으며, 추가로 상승작용을 하는 난연제를 포함할 수 있다. 상승작용을 하는 유용한 난연제는 무기 프로톤 산 및 하나이상의 탄소 원자를 포함하는 유기 브론스테드(Bronsted) 산의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염과 같은 염 기재의 난연제이다. 이러한 염들은 염소 및/또는 브롬을 함유해서는 않된다. 바람직하게는, 염 기재의 난연제는 설포네이트이며, 더욱 바람직하게는 포타슘 디페닐설포-3-설포네이트(KSS), 포타슘-퍼플루오로부탄-설포네이트(리마르(Rimar) 염) 및 상기 화합물 하나이상을 포함하는 조합물로 구성되는 군으로부터 선택된다. 다른 상승작용을 하는 난연제는 폴리(페닐메틸 실록산) 및 옥타페닐테트라사이클로실록산과 같은 페닐폴리실록산이다.
- <13> 본 발명의 하나의 양태에 있어서, (a) 폴리카보네이트 및 (b) 시아노아크릴 에스테르를 포함하는 투명, 발화 저항성, 저연소 독성의 폴리카보네이트 조성물이 제공된다. 또 다른 양태에 있어서, 폴리카보네이트 조성물은 추가로 (c) 설포네이트 염 및/또는 (d) 실록산을 포함한다.
- <14> 본원에서 "저 연소 독성"은 연소시 방출된 연기의 독성을 초래할 수 있는 브롬 및/또는 염소계 첨가제가 없음을 의미한다.
- <15> 바람직한 실시양태에 있어서, 본 발명은 (a) 브롬 및 염소가 없는 폴리카보네이트, (b) 시아노아크릴 에스테르, (c) 포타슘 설포네이트 염 및 (d) 약 120 내지 150,000의 분자량(가장 바람직하게는 120 내지 1500의 낮은 분자량)을 갖는 페닐-실록산을 포함하는 투명한 폴리카보네이트 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 유용한 페닐-실록산은 지이 바이엘 실리콘스(GE Bayer Silicones)로부터 입수가 가능한 "PD5" 및 "SR476"과 같은 폴리(메틸페닐실록산) 또는 다우 코닝 코포레이션(Dow Corning Corporation)으로부터 입수가 가능한 상기 유사 물질을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- <16> 본 발명에 유용한 설포네이트 염은 3M 및 바이엘로부터 입수가 가능한 포타슘-퍼플루오로부탄-설포네이트 및 실 샌드(Seal Sands)로부터 입수가 가능한 포타슘-디페닐설포-3-설포네이트와 같은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 설포네이트 염을 포함할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <17> 본 발명에 유용한 시아노아크릴 에스테르는 바스프로부터 입수가 가능한 유비놀(Uvinul) 3030, 유비놀 3035 또는 유비놀 3039를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- <18> 본 발명은 폴리카보네이트 조성물의 난연성 및 내후성을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 따라서, 한 양태에 있어서, 본 발명은 (a) 89 내지 99.9 중량%로 존재하는 폴리카보네이트, (b) 0.01 내지 10중량%로 존재하는 하나이상의 시아노아크릴 에스테르, (c) 0.01 내지 0.5 중량%로 존재하는 하나이상의 포타슘 설포네이트 염 및 (d) 0.01 내지 1.0 중량%로 존재하는 하나이상의 실록산을 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- <19> 열 안정제가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있으며, 예를 들면 시바(Ciba)로부터 입수가 가능한 이르가포스(Irgaphos) 168과 같은 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트를 포함한다.

- <20> 또한, 헨켈(Henkel)로부터 입수가능한 록시올(Loxiol)로서 공지된 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트(PETS)(상기로 한정되는 것은 아님)와 같은 이형제가 본원에 유용하다.
- <21> 본 발명의 중요한 특징에 있어서, 폴리카보네이트는 필수적으로 할로젠이 없다. 본원에서 필수적으로 할로젠이 없다는 것은 연소시 독성의 연기를 산출하기에 불충분한 양으로서 정의된다. 일반적으로, 폴리카보네이트는 할로젠을 약 1.0중량% 미만, 바람직하게는 약 0.5중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 0.2중량% 미만으로 포함한다.
- <22> 본원에서, 용어 "폴리카보네이트" 및 "폴리카보네이트 조성물"은 하기 화학식 I의 구조 단위를 갖는 조성을 갖는다:

화학식 I



- <23> 상기 식에서,
- <24> R¹ 그룹의 총수의 약 60% 이상은 방향족이며, 나머지는 지방족, 비환식 또는 방향족 라디칼이다.
- <25> 이러한 라디칼 유형의 비제한적 보기로서 -O-, -S-, -S(O)-, -S(O₂)-, -C(O)-, 메틸렌, 사이클로헥실-메틸렌, 2-[2.2.1]-비사이클로헥틸리덴, 에틸리덴, 이소프로필리덴, 네오펜틸리덴, 사이클로헥실리덴, 사이클로펜타데실리덴, 사이클로도데실리덴 및 아다만틸리덴을 들 수 있다.
- <26> 폴리카보네이트는 일반적으로 산 수용체 및 분자량 조절제의 존재하에서 디하이드록시 화합물을 포스젠, 할로포르메이트, 카보네이트, 또는 카보네이트 에스테르와 같은 카보네이트 전구체와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 유용한 중합 방법은 계면 중합, 용융 중합 및 재분산 방법을 포함한다.
- <27> 적합한 디하이드록시 화합물의 비제한적인 보기로서 본원에서 참고하고 있는 미국 특허 제 4,217,438 호에서 특정 또는 일반적인 이름 또는 구조식으로 기재하고 있는 디하이드록시-치환 방향족 탄화수소를 포함한다. 본 발명을 실시하는데 유용한 전구 화합물 유형의 비제한적 보기로서는 다음을 들 수 있다:
- <28> 1,1-비스(4-하이드록시페닐)메탄;
- <29> 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄;
- <30> 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(이후, "비스페놀 A" 또는 "BPA");
- <31> 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄;
- <32> 2,2-비스(4-하이드록시페닐)옥탄;
- <33> 1,1-비스(4-하이드록시페닐)프로판;
- <34> 1,1-비스(4-하이드록시페닐) n-부탄;
- <35> 비스(4-하이드록시페닐)페닐메탄;
- <36> 2,2-비스(4-하이드록시-1-메틸페닐)프로판;
- <37> 1,1-비스(4-하이드록시-t-부틸페닐)프로판;
- <38> 비스(하이드록시아릴)알칸(예, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판);
- <39> 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로펜탄; 및
- <40> 비스(하이드록시아릴)사이클로알칸(예, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산).
- <41> 폴리카보네이트의 제조에서는 단독 중합체 보다는 카보네이트 공중합체가 사용하기 바람직한 경우 디하이드록시 화합물과 글리콜, 또는 하이드록시- 또는 산 종결 폴리에스테르 또는 이염기산 또는 하이드록시 산과의 공중합체 또는 다른 디하이드록시 화합물 둘 이상을 사용하는 것이 가능하다. 폴리아릴레이트 및 폴리에스테르-카보네이트 수지 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 분지 폴리카보네이트가 또한 사용가능하며, 선형 폴리카보네이트 및 분지 카보네이트 혼합물 또한 사용가능하다. 분지 폴리카보네이트는 분지제를 중합동안 첨가함으로써 제조될 수 있다.

- <43> 이러한 분지체는 공지되어 있으며, 하이드록시, 카복실, 카복실산 무수물, 및 이들의 혼합물일 수 있는 세 개 이상의 작용기를 함유하는 다가 유기 화합물을 포함할 수 있다. 이것의 특정 보기로서는 트리멜리트 산, 트리멜리트산 무수물, 트리멜리트 트리클로라이드, 트리스-p-하이드록시 페닐 에탄, 이사틴-비스-페놀, 트리스-페놀 TC (1,3,5-트리스((p-하이드록시페닐)이소프로필)벤젠), 트리스-페놀 PA (4,4,1,1-비스(p-하이드록시페닐)에틸) 알파, 알파-디메틸(벤질)페놀, 트리메산 및 벤조페논 테트라카복실산을 포함한다. 분지체는 약 0.05 내지 2.0 중량%의 양으로 첨가될 수 있다. 분지 폴리카보네이트를 제조하기 위한 방법 및 분지체는 본원에서 참고하고 있는 미국 특허 제 3,635,895 호 및 제 4,001,184 호에 기술되어 있다. 모든 유형의 폴리카보네이트 말단기가 본 발명의 범주에 속하는 것으로 간주된다.
- <44> 바람직한 폴리카보네이트는 폴리카보네이트의 평균 분자량이 약 5,000 내지 100,000, 바람직하게는 약 10,000 내지 약 65,000, 가장 바람직하게는 약 15,000 내지 약 35,000인 비스페놀 A에 기초한다. 또한, 폴리카보네이트는 약 4 내지 약 30cm³/10분의 용융 점도 지수(MVI)를 갖는 것이 바람직하다. 본 출원의 목적 면에서 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 분자량으로서 보고되고 있다.
- <45> 본 발명에 따라, 시아노아크릴 에스테르는 폴리카보네이트 제제에 첨가되거나, 이와 혼합 또는 반응하거나, 이에 결합되거나 접촉되어 낮은 연소 독성을 갖는 개선된 가시적 투명성, 난연성의 폴리카보네이트 조성물을 제공한다. 본 발명에 특히 유용한 시아노아크릴 에스테르는 1,3-비스-[2'-시아노-3',3'-디페닐아크릴로일)옥시]-2,2-비스-([2-시아노-3',3'-디페닐아크릴로일)옥시]메틸)프로판(바스프로부터 입수가 가능한 유비놀 3030으로서 공지됨); 에틸-2-시아노-3,3'-디페닐아크릴레이트(바스프로부터 입수가 가능한 유비놀 3035로서 공지됨) 및 2-에틸헥실-2-시아노-3,3'-디페닐아크릴레이트(바스프로부터 입수가 가능한 유비놀 3039로서 공지됨)이지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- <46> 본 발명의 폴리카보네이트 조성물에 유용한 다른 시아노아크릴 에스테르는 다음 구조식을 갖는 화합물이다:
- <47>
$$(R^1(R^2)C=C(CN)CO-O)_n-X$$
- <48> 상기 식에서,
- <49> R¹ 및 R²는 각각 수소 또는 하나이상의 이소- 또는 헤테로방향족 핵을 갖는 이소- 또는 헤테로사이클 고리 시스템을 갖는 라디칼이며, 라디칼 R¹ 또는 R²중 하나이상은 수소와 상이하여야 하며,
- <50> n은 1 내지 10이며,
- <51> X는 지방족이다.
- <52> 바람직한 2-시아노아크릴 에스테르는 3개 이하(바람직하게는 1개)의 라디칼이 수소, C₁-C₄-알킬, 시아노, 하이드록시, 아세틸, C₁-C₅-알콕시, C₁-C₈-알콕시카보닐 또는 사이클로헥속시카보닐이며, 이러한 라디칼의 나머지가 수소인 화합물이다.
- <53> 특히 바람직한 2-시아노아크릴 에스테르는 하나이상의 라디칼이 하이드록시, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, 2급 부톡시 또는 3급 부톡시인 화합물로서, 이는 상기 4-치환 페닐 그룹이 화합물의 안정화에 기여하기 때문이다.
- <54> 본 발명의 폴리카보네이트 조성물은 이러한 유형의 수지 조성물에 통상적으로 결합되는 다양한 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 예를들면 충전제 또는 보강제; 열 안정화제; 산화 방지제; 광 안정화제; 가소제; 대전 방지제; 이형제; 첨가 수지; 및 블로잉(blowing)제이다. 충전제 또는 보강제의 보기로서 유리 섬유, 유리 비이드, 탄소 섬유, 실리카, 활석 및 탄산 칼슘을 포함한다. 열안정제의 보기로서는 트리페닐 포스파이트, 트리스-(2,6-디메틸페닐)포스파이트, 트리스-(2,4-디-3급-부틸-페닐)포스파이트, 트리스-(혼합된 모노- 및 디-노닐페닐)포스파이트, 디메틸벤젠 포스페이트 및 트리메틸 포스페이트를 들 수 있다. 산화 방지제의 보기로서는 옥타데실-3-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트 및 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]를 들 수 있다. 광 안정화제의 보기로서는 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-3급-옥틸페닐)-벤조트리아졸 및 2-하이드록시-4-n-옥톡시 벤조페논을 들 수 있다. 가소제의 보기에는 디옥틸-4,5-에폭시-헥사하이드로프탈레이트, 트리스-(옥톡시카보닐에틸)이소시아누레이트, 트리스테아린 및 에폭시화 대두유가 포함된다. 대전 방지제의 보기에는 글리세롤 모노스테아레이트, 소듐 스테아릴 설페이트 및 소듐 도데실벤젠설포네이트가 포함된다. 이형제의

보기에는 펜타에리트리톨테트라스테아레이트, 스테아릴 스테아레이트, 밀랍, 몬탄 왁스 및 파라핀 왁스가 포함된다. 다른 수지의 보기로서 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 및 폴리페닐렌 옥사이드를 포함하지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 상술된 첨가제의 임의 조합물이 사용될 수 있다. 이러한 첨가제는 조성물을 형성하기 위해 성분의 혼합 동안 적당한 시기에서 혼합될 수 있다.

<55> 본 발명의 투명한 발화 저항성의 시아노아크릴 에스테르-개질된 폴리카보네이트 조성물은 폴리카보네이트 수지 또는 폴리카보네이트 수지 전구체 및 하나이상의 시아노아크릴 에스테르 및 임의 다른 첨가제(예, 폴리(메틸페닐실록산) 또는 옥타페닐테트라사이클로실록산 및/또는 포스페이트 염계 난연제)를 용액 또는 용융 상태로 임의 공지된 혼합 또는 블렌딩 방법을 사용하여 즉시 혼합 또는 접촉함으로써 제조될 수 있다. 전형적으로 예비 혼합 및 용융 혼합 단계의 두 개의 별도의 혼합 단계가 있다. 예비 혼합 단계에서 성분들을 함께 혼합한다. 이러한 예비 혼합 단계는 전형적으로 텀블러 혼합기 또는 리본 블렌더를 사용하여 실시된다. 그러나, 필요하다면, 예비 혼합물은 헨셀(Henschel) 혼합기와 같은 고 전단 혼합기 또는 유사 고 강도 장치를 사용하여 제조될 수 있다. 예비 혼합 단계 후 예비 혼합물이 용융되고 용융물로서 다시 혼합되는 용융 혼합 단계가 실시되어야 한다. 다르게는, 예비 혼합 단계를 생략하고, 간단하게 원료 물질을 용융 혼합 장치(예, 압출기)의 공급부 속으로 별도의 공급 시스템을 통해 직접 첨가할 수 있다. 이러한 용융 혼합 단계에서, 성분들은 전형적으로 단축 압출기 또는 양축 압출기에서 용융 혼련되고 펠릿으로 압출된다.

<56> 본 발명의 수개의 실시예에서, 2.6mm 두께에서 UL94-V0 난연성 등급을 갖는 시아노아크릴 에스테르-개질된 폴리카보네이트 조성물이 달성된다.

실시예

<57> 실시예 1

<58> 난연성 및 가시 투명성

<59> 본 실험은 폴리메틸-페닐-실록산(PD5) 및 상승작용을 하는 난연성 설포네이트 염(KSS)를 함유하는 선형 저점도의 폴리카보네이트계 제제의 난연성에 대한 시아노아크릴 에스테르의 효과를 측정하기 위해 실시되었다. 본 실시예에서, 대조 1 및 대조 2는 시아노아크릴 에스테르가 없는 통상의 폴리카보네이트 조성물을 나타내고, 발명 1 및 발명 2는 폴리카보네이트 조성물에 결합된 시아노아크릴 에스테르를 갖는 본 발명의 조성물을 나타낸다.

조성물(중량%)	대조 1	대조 2	발명 1	발명 2
폴리카보네이트	98.6	98.45	98.45	98.45
PD 5	0.7	0.7	0.7	0.7
KSS	0.25	0.25	0.25	0.25
시아소브(Cyasorb) 5411		0.15		
유비놀 3039				0.15
유비놀 3035			0.15	
PETS	0.35	0.35	0.35	0.35
이르가포스 168	0.1	0.1	0.1	0.1
용융 점도 지수(ISO 1133)				
300℃ 1.2kg(cc/10분)	18.8	19.4	18.9	18.8
4개의 시료에 대한 가연성 시험(하나의 시료에 대해 5개의 바아가 시험되었으며, 총 20개의 바아가 시험되었다)				
2.6mm에서의 UL 94	1 x V0 3 x V2	4 x V2 ---	3 x V0 1 x V2	2 x V0 2 x V2
연소시 낙하				
연소시 낙하의 수	6	8	1	4
가시 투명도				
가시 투명도 측정치로서 투과율(%) (ASTM D 1003)				
3.2mm	89.4	89.8	88.9	89.7
2.5mm	89.9	89.9	89.5	90.0
가시 투명도 측정치로서 헤이즈 (ASTM D 1003)				
3.2mm	2.6	2.1	2.7	2.3
2.5mm	2.1	2.0	2.3	2.1

<60>

<61>

본 실시예로부터, 발명 1 및 2에서 예시된 본 발명의 폴리카보네이트 조성물이 놀랍게도 개선된 UL94 성능을 보여준다는 것을 알 수 있다. 발명 1의 4개의 시료중 3개가 V0의 가장 우수한 성능 등급을 보여 주었으며, 발명 2의 4개의 시료 중 2개가 V0의 가장 우수한 성능 등급을 보여주었다. 반면, 대조 1은 4개의 시료 중 3개가 V2의 UL 94 성능 등급을 나타냈으며, 대조 2는 4개의 시료 중 4개가 V2의 UL 94 성능 등급을 나타냈다. 각 경우에 있어서, UL94-V2 등급은 시료 당 하나이상의 연소 낙하에 의해 초래된다. 시아노아크릴 에스테르를 사용하는 발명 1 및 2는 놀랍게도 각각 단지 1 및 4의 연소 낙하를 나타내는 반면, 대조 1 및 2에서는 각각 6 및 8개의 연소 낙하를 나타내어 본 발명에 비해 훨씬 덜 바람직하였다. 최종적으로, 본 실시예는 ASTM D 1003의 과정에 따른 본 발명의 폴리카보네이트 조성물의 가시 투명도 및 투과율을 보여준다.

<62>

실시예 2

<63>

난연성 및 가시 투명성

<64>

옥타페닐사이클로테트라실록산 및 상승작용을 하는 난연성 설포네이트 염(베이오웨트(Bayowet)) C4를 함유한 선형 폴리카보네이트 기재 제제의 난연성에 대한 시아노아크릴 에스테르의 영향을 측정하기 위해 본 실험이 실시되었다. 본 실시예에서, 대조 3 및 대조 4는 시아노아크릴 에스테르가 없는 통상의 폴리카보네이트 조성물을 나타내며, 발명 3 및 4는 시아노아크릴 에스테르가 폴리카보네이트 조성물에 결합된 본 발명의 조성물을 나타낸다.

조성물(중량%)	대조 3	대조 4	발명 3	발명 4
폴리카보네이트	99.37	99.22	99.22	99.22
옥타페닐사이클로테트라실록산	0.1	0.1	0.1	0.1
베이오웬트 C4	0.08	0.08	0.08	0.08
시아소브 5411	--	0.15	--	--
유비놀 3039	--	--	--	0.15
유비놀 3035	--	--	0.15	--
PETS	0.35	0.35	0.35	0.35
이르가포스 168	0.1	0.1	0.1	0.1
4개의 시료에 대한 가연성 시험(하나의 시료에 대해 5개의 바아가 시험되었으며, 총 20개의 바아가 시험되었다)				
3.2mm에서의 UL 94	3 x V0 1 x V2	3 x V0 1 x V2	4 x V0 --	4 x V0 --
연소시 낙하				
연소시 낙하의 수	1	1	0	0
용융 점도 지수(ISO 1133)				
300℃ 1.2kg(cc/10분)	17.8	18.2	18.2	18.3
가시 투명도				
가시 투명도 측정치로서 투과율(%) (ASTM D 1003)				
3.2mm	90.2	89.4	90.0	90.2
2.5mm	90.5	90.1	90.4	90.4
가시 투명도 측정치로서 헤이즈 (ASTM D 1003)				
3.2mm	1.8	2.6	2.0	2.1
2.5mm	1.6	2.1	1.7	1.8

<65>

<66>

본 실시예로부터, 발명 3 및 4에서 예시된 본 발명의 폴리카보네이트 조성물이 놀랍게도 개선된 UL94 성능을 보여준다는 것을 알 수 있다. 발명 3 및 발명 4의 4개의 시료중 4개가 우수한 V0 성능 등급을 보여주었다. 반면, 대조 3 및 대조 4는 4개의 시료 중 1개가 V2의 UL 94 성능 등급을 나타내었다. 각 경우에 있어서, UL94-V2 등급은 단지 하나의 연소 낙하에 의해 초래되었다. 최종적으로, 본 실시예는 ASTM D 1003의 과정에 따른 본 발명의 폴리카보네이트 조성물의 가시 투명도 및 투과율을 보여준다.

<67>

실시예 3

<68>

난연성, 인공적 내후성 및 가시 투명성

<69>

폴리메틸-페닐-실록산(PD5) 및 상승작용을 하는 난연성 실포네이트 염(KSS)를 함유한 선형 폴리카보네이트의 난연성에 대한 시아노아크릴 에스테르의 영향을 측정하기 위해 본 실험이 실시되었다. 본 실시예에서, 대조 5 및 대조 6은 시아노아크릴 에스테르가 없는 통상의 폴리카보네이트 조성물을 나타내며, 발명 5는 시아노아크릴 에스테르가 폴리카보네이트 조성물에 결합된 본 발명의 조성물을 보여준다.

조성물(중량%)	대조 5	대조 6	발명 5
폴리카보네이트	98.6	98.45	98.45
PD5	0.7	0.7	0.7
KSS	0.25	0.25	0.25
시아소브 5411		0.15	
유비놀 3035			0.15
PETS	0.35	0.35	0.35
이르가포스 168	0.1	0.1	0.1
4개의 시료에 대한 가연성 시험(하나의 시료에 대해 5개의 바아가 시험되었으며, 총 20개의 바아가 시험되었다)			
3.2mm에서의 UL 94	4 x V0	4 x V0	4 x V0
제 1 불꽃 평균 소멸 시간(초)	0.5	0.65	0.25
제 2 불꽃 평균 소멸 시간(초)	4.00	4.70	2.85
용융 점도 지수(ISO 1133)			
300℃ 1.2kg(cc/10분)	20.7	21.3	20.2
가시 투명도			
가시 투명도 측정치로서 투과율(%) (ASTM D 1003)			
3.2mm	89.7	89.7	88.5
2.5mm	90.0	90.0	89.3

<70>

<71>

본 실시예로부터, 발명 5에서 예시된 본 발명의 폴리카보네이트 조성물이 놀랍게도 낮은 불꽃 평균 소멸 시간(Average flame out time)에 의해 표시되는 개선된 UL94 성능을 보여준다는 것을 알 수 있다. 발명 5에서 불꽃의 평균 소멸 시간은 대조 5 및 대조 6에 대한 불꽃 평균 소멸 시간보다 낮았다. 발명 5에서의 0.25 초의 제 1 불꽃 평균 소멸 시간은 대조 5 및 대조 6의 제 1 불꽃 평균 소멸 시간 0.50 초 및 0.65 초 각각 보다 상당히 짧았다. 발명 5에서 2.85 초의 제 2 불꽃 평균 소멸 시간은 대조 5 및 대조 6의 제 2 불꽃 평균 소멸 시간 4.0 초 및 4.7 초 각각 보다 상당히 짧았다.

<72>

내후성 시험

<73>

실시에 3으로부터, 대조 5, 대조 6 및 발명 5로 표지된 시료를 내후성 시험용 2.5mm 판상에서 형성시켰다. 이러한 시료에 대해 제논(Xenon) 1200LM 장치(ISO 4892, 파트 2, 방법 A)에서 1500 시간의 노출시간에 걸쳐 인공적 내후성을 관측하였다. 대조 5 및 대조 6로부터 성형된 물질의 내후성 시험을 비교해 볼 때, 0.15%의 UV-흡수제 효과가 다음 표에 도시되어 있다:

황색 지수(ASTM 1925)			
노출 시간(시간)	대조 5	대조 6	발명 5
0	2.3	2.5	3
51	6.2	3.1	3.3
96	8.6	3.8	3.9
124	12.1	5	5.3
331	16.8	7.2	8.2
427	18.7	8.4	9
664	22.7	9.6	10.8
826	26.7	10	10.9
958	29.3	11	12.2
1104	35.4	13	14.5
1475	46.2	16.6	18.4

<74>

<80>

본원에 기술된 명세서 및 실시를 고려할 때 다른 양태 또한 당 기술분야의 숙련가들에게는 분명히 실시가능함을 알 수 있다. 명세서 및 실시에는 단지 예시적인 것으로, 본 발명의 진정한 범위 및 정신은 하기 청구범위에 의해 나타난다.