(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0161299
(43) 공개일자 2022년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 7/14 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01) *C08L 27/12* (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 7/14 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2022-7032547
(22) 출원일자(국제) 2021년03월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년09월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/013345
(87) 국제공개번호 WO 2021/200841
국제공개일자 2021년10월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-061313 2020년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 아데카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고
(72) 발명자
다카네 료
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5쵸메 2반 13고 가부시키가이샤 아데카내
사토 후미히코
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5쵸메 2반 13고 가부시키가이샤 아데카내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물 및 성형체**

(57) 요 약

불소 함유 수지를 극력 사용하지 않고, 우수한 난연성 및 우수한 강성을 가지는 할로겐 프리의 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물 및 그 성형체를 제공한다. (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 유리섬유, 및 (C) 인산 에스테르계 난연제를 함유하는 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물이다. (A)~(C) 성분의 합계 100질량부에 대하여, (A) 성분을 40~80 질량부, (B) 성분을 5~50 질량부, (C) 성분을 5~30 질량부, 각각 함유한다.

(52) CPC특허분류
C08K 5/521 (2013.01)
C08L 27/12 (2013.01)
C08L 69/00 (2013.01)
C08J 2369/00 (2013.01)
(72) 발명자
나카무라 미치오
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5 쵸메 2반 13고 가부시키가이샤 아데카내
고쿠라 겐타
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5 쵸메 2반 13고 가부시키가이샤 아데카내

명 세 서

청구범위

청구항 1

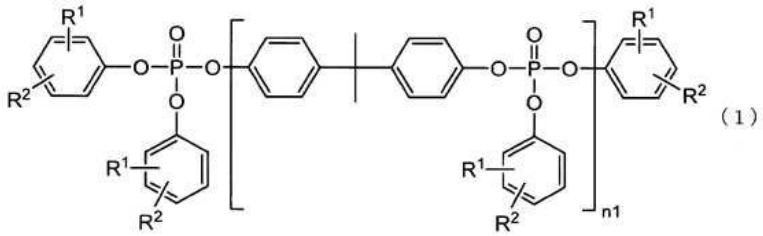
(A) 폴리카보네이트 수지, (B) 유리섬유, 및 (C) 인산 에스테르계 난연제를 함유하는 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물로서,

상기 (A)~(C) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 상기 (A) 성분을 40~80 질량부, 상기 (B) 성분을 5~50 질량부, 상기 (C) 성분을 5~30 질량부, 각각 함유하는, 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 2

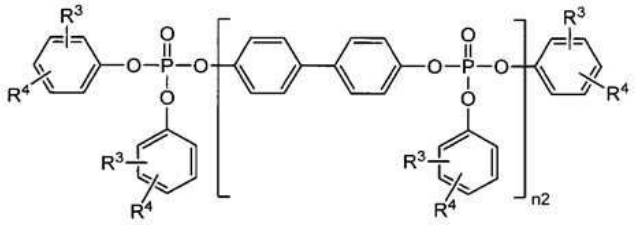
제1항에 있어서,

상기 (C) 인산 에스테르계 난연제가, 하기 일반식(1)~일반식(4)으로 표시되는 구조를 가지는 화합물의 1종 이상인, 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물:



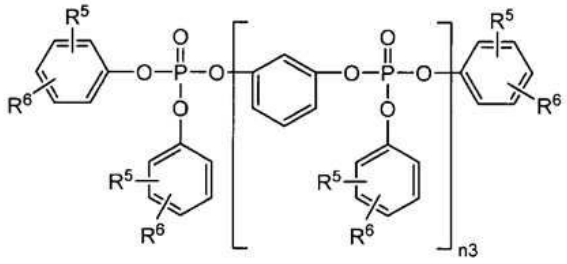
(1)

상기 식(1) 중, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n1은 1~7의 정수를 나타내고,



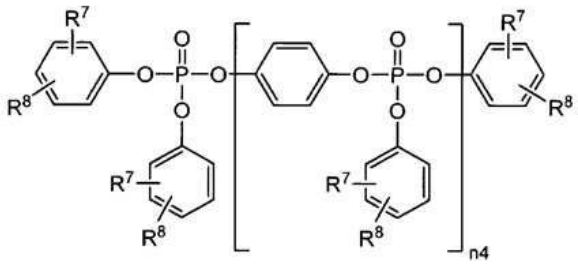
(2)

상기 식(2) 중, R^3 및 R^4는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n2는 1~7의 정수를 나타내고,



(3)

상기 식(3) 중, R^5 및 R^6는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n3는 1~7의 정수를 나타내고,



(4)

상기 식(4) 중, R^7 및 R^8은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n4는 1~7의 정수를 나타냄.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 (C) 인산 에스테르계 난연제가, 상기 일반식(2)으로 표시되는 구조를 가지는 화합물인, 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (B) 유리섬유의 함유량이, 상기 (A)~(C) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 10~40 질량부인, 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물 100질량부에 대하여, 불소 함유 수지를 0.15질량부 이하로 함유하는, 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 불소 함유 수지를 함유하지 않는, 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

폴리테트라플루오로에틸렌을 함유하지 않는, 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (B) 유리섬유가, 단섬유를 결속한 초프드 스트랜드(chopped strands)이며, 상기 초프드 스트랜드의 컷길이가 1.0㎜~5.0㎜인, 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

펠릿상(狀)의 형태인, 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 10

제1항에 기재된 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물로부터 얻어지는, 성형체.

청구항 11

제10항에 있어서,

두께가 0.1㎜~1.0㎜인, 성형체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 유리섬유가 배합된 난연성의 폴리카보네이트 수지 조성물(유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물, 이하, 간단하게 「수지 조성물」이라고도 칭함), 및 이 수지 조성물을 성형한 성형체에 관한

것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리카보네이트 수지는, 우수한 기계적·열적 성질을 가지고 있고, 자동차 분야나 OA기기 분야, 전기·전자 분야를 비롯하여, 공업적으로 널리 이용되고 있다. 폴리카보네이트 수지의 특징으로서, 그 분자 구조에 기인하는 극성(極性), 강한 분자간력, 비결정성의 투명한 수지인 것 등의 특징을 예로 들 수 있다. 또한, 폴리카보네이트 수지는, 탄성 영역이 넓은 것에 더하여, 아이조드 충격 강도도 높은 값을 나타내므로, 우수한 엔지니어링 플라스틱으로서 다양한 용도에 사용되고 있다. 특히, 그 높은 투명성을 고려하여, 유리 대체 용도나, 광학 디스크 등의 광학용도 등에 널리 사용되고 있다.

[0003] 한편, OA기기나 가전제품등의 용도를 중심으로, 사용하는 합성 수지 재료의 난연화에 대한 요청이 강하고, 이 요청에 부응하기 위해 다수의 난연제가 개발되고, 검토되고 있다.

[0004] 또한, 최근에는, 각종 제품의 소형화나 경량화에 따른 수지 부재의 박형화가 진행되어, 더욱 높은 강성이 필요하게 되고 있다. 또한, 일반적으로, 수지 부재의 두께가 얇아짐에 따라, 그 난연성은 저하되는 경향이 있기 때문에, 보다 우수한 난연성능을 가지는 수지 조성물의 개발이 행해지고 있다.

[0005] 종래, 폴리카보네이트 수지의 난연화에는, 할로겐계 난연제가 주로 사용되어 왔다. 할로겐계 난연제는, 우수한 난연 효과를 가지지만, 수지 성형 시에 열분해하여 할로겐화 수소를 발생하고, 금형의 부식이나 수지의 변색을 야기하는 등의 문제가 있었다. 또한, 화재 등에 의한 연소에 있어서, 부식성으로 인체에 유해한 할로겐화 수소 가스와 함께, 다량의 연기를 발생하는 문제가 있었다. 또한, 할로겐계 난연제에는, 대부분의 경우, 3산화 안티몬 등이 난연조제로서 병용되고 있고, 취급 작업자의 건강장애의 우려나, 폴리카보네이트 수지 본래의 우수한 기계적 특성이나 투명성을 손상하는 등의 문제가 있었다.

[0006] 이와 같은 문제에 대하여, 난연성 소재의 할로겐 프리화의 검토가 행해지고 있고, 그 하나로서, 인산 에스테르계 난연제를 사용해서 폴리카보네이트 수지를 난연화하는 방법이 제안되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 1이나 특허문헌 2에서는, 인산 에스테르계 난연제와 무기 충전재를 함유하는 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물이 각각 제안되어 있고, 난연성 및 강성 등의 기계적 특성이 우수한 예가 기재되어 있다.

[0007] 그리고, 본 발명에서의 「할로겐 프리」 및 그와 유사한 문언은, IEC(국제전기표준회의)의 국제규격 IEC 61249-2-21에 준하여, 수지 조성물 중의 염소가 900ppm 이하, 브롬이 900ppm 이하, 염소와 브롬의 합계가 1500ppm 이하인 것을 의미한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2012-052065호 공보

(특허문헌 0002) 일본공개특허 제2008-163315호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 상기 특허문헌 1에 기재된 기술에서는, UL-94V 난연성시험(1.6㎜ 두께)에서 V-0 랭크를 달성한 예는 있지만, 조성 중에 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 함유하는 난연화 조제가 첨가되고 있었다. 또한, 상기 특허문헌 2에 기재된 기술에서도, UL-94V 난연성시험의 1.2㎜ 두께로 V-0 랭크가 달성되어 있지만, PTFE를 수지 조성물 중에 함유하고 있었다.

[0010] PTFE로 대표되는 불소 함유 수지는, 우수한 드립(drip) 방지 효과를 가지는난연 조제(드립) 방지제)로서 알려지지만, 성형 가공 시 수지의 용융 유동성(流動性)을 저하시키므로, 특히 얇은 물건의 사출 성형 등에서는, 성형 불량을 일으키는 문제가 있었다. 또한, 불소는, 상기 IEC 규격에서는 할로겐 프리의 대상 원소가 아니지만, 일반적으로는 할로겐 원소로 분류된다. 이러한 이유로 인해, 시장에서는, 상기 IEC 규격의 할로겐 프리에 더하여, 불소 함유 수지도 함유하지 않는 조성의 난연성 수지 조성물에 대한 꾸준한 요청이 있었다.

[0011] 이에 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 불소 함유 수지를 극력 사용하지 않고, 우수한 난연성 및 우수한 강성을 가지는 할로겐 프리의 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물 및 그 성형체를 제공하는 것에 있다.

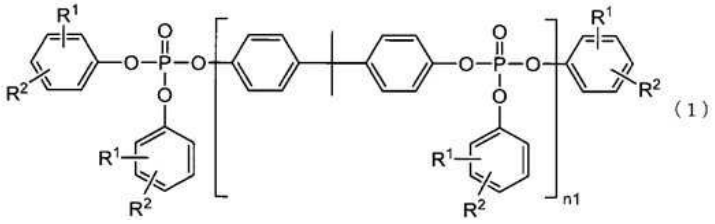
과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의(鋭意) 검토한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

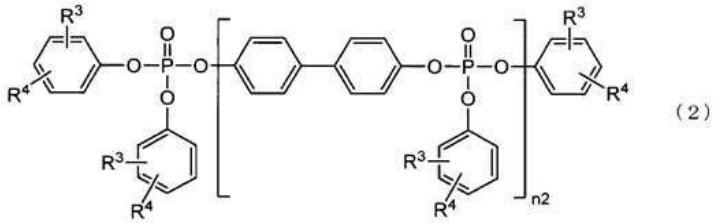
[0013] 즉, 본 발명의 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물은, (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 유리섬유, 및 (C) 인산 에스테르계 난연제를 함유하는 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물로서,

[0014] 상기 (A)~(C) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 상기 (A) 성분을 40~80 질량부, 상기 (B) 성분을 5~50 질량부, 상기 (C) 성분을 5~30 질량부, 각각 함유하는 것을 특징으로 하는 것이다.

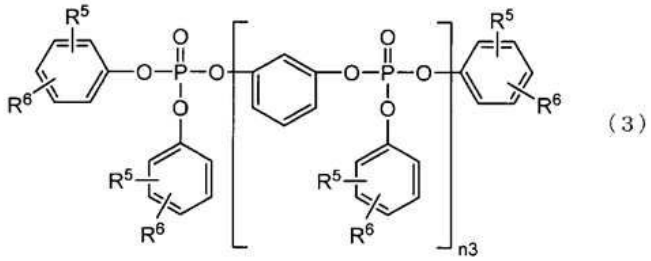
[0015] 본 발명의 수지 조성물에 있어서는, 상기 (C) 인산 에스테르계 난연제가, 하기 일반식(1)~일반식(4)으로 표시되는 구조를 가지는 화합물의 1종 이상인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 상기 (C) 인산 에스테르계 난연제가, 하기 일반식(2)으로 표시되는 구조를 가지는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0016] 
(1)

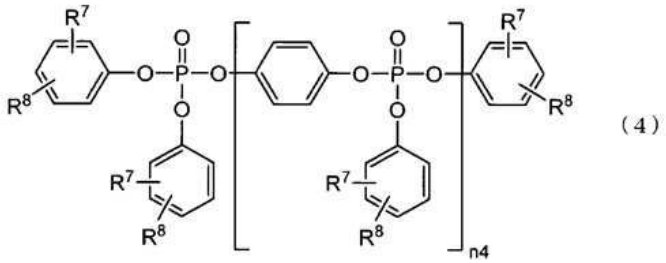
[0017] 상기 식(1) 중, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n1은 1~7의 정수를 나타낸다.

[0018] 
(2)

[0019] 상기 식(2) 중, R^3 및 R^4는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n2는 1~7의 정수를 나타낸다.

[0020] 
(3)

[0021] 상기 식(3) 중, R^5 및 R^6는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n3는 1~7의 정수를 나타낸다.

[0022] 
(4)

[0023] 상기 식(4) 중, R^7 및 R^8은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n4는 1~7의 정수를 나타낸다.

[0024] 본 발명의 수지 조성물에 있어서는, 상기 (B) 유리섬유의 함유량이, 상기 (A)~(C) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 10~40 질량부인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 수지 조성물에 있어서는, 상기 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물 100질량부에 대하여, 불소 함유 수지를 0.15질량부 이하로 함유하는 것으로 할 수 있다. 특히, 본 발명의 수지 조성물은, 상기 불소 함유 수지를 함유하지 않는 것이 바람직하고, 그 중에서도, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 함유하지 않는 것이 보다 바람직하다.

[0025] 또한, 본 발명의 수지 조성물에 있어서는, 상기 (B) 유리섬유가, 단섬유를 결속한 초프드 스트랜드이며, 상기 초프드 스트랜드의 컷길이가 1.0㎜~5.0㎜인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 수지 조성물은, 펠릿상(狀)의 형태로 할 수 있다.

[0026] 본 발명의 성형체는, 상기 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는 것이다. 본 발명의 성형체는, 두께가 0.1㎜~1.0㎜인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 의하면, 우수한 난연성 및 강성을 가지는 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물 및 그 성형체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

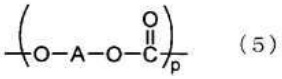
[0029] <유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물>

[0030] 본 발명의 유리섬유 함유 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물은, (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 유리섬유, 및 (C) 인산 에스테르계 난연제를 함유하는 것으로서, 이들 (A)~(C) 성분의 합계 100질량부에 대하여, (A) 성분을 40~80 질량부, (B) 성분을 5~50 질량부, (C) 성분을 5~30 질량부, 각각 함유하는 것을 특징으로 한다.

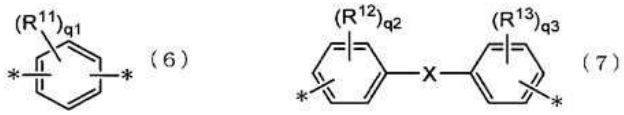
[0031] ((A) 폴리카보네이트 수지)

[0032] 본 발명에 사용되는 (A) 폴리카보네이트 수지는, 카보네이트 결합을 가지는 폴리머이며, 예를 들면, 하이드록실기를 2개 이상 함유하고, 그 각각이 방향환의 탄소 원자에 직접 결합되어 있는, 단환 또는 다환의 방향족 화합물(이하, 「다가 하이드록시 방향족 화합물」로 기재함)과 카보네이트 전구체로부터 얻을 수 있다. (A) 폴리카보네이트 수지는, 그 구조나 제조 방법, 연쇄정지제, 분자량 등에 있어서 특별히 한정되지 않고, 분기되어 있어도 된다. 또한, 1종류 또는 2종류 이상의 혼합물로서 사용해도 되고, 또한, 예를 들면, 폴리에스테르 등의, 폴리카보네이트와 혼합하여 사용되는 공지의 고분자 성분을 함유해도 된다.

[0033] (A) 폴리카보네이트 수지로서는, 2가의 하이드록시 방향족 화합물과 카보네이트 전구체로부터 얻어지는 것이 일반적이며, 하기 일반식(5)으로 표시되는 구조를 가지는 화합물이 바람직하다.

[0034] 
(5)

[0035] 상기 식(5) 중, A는 하기 일반식(6) 또는 일반식(7)으로 표시되는, 중합 반응에 사용한 디하이드록시 방향족 화합물의 잔기를 나타내고, p는 2 이상의 수를 나타낸다.

[0036] 
(6) (7)

[0037] 상기 식(6) 및 식(7) 중, *은 인접하는 산소 원자와의 결합손을 표시하고, R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 시클로알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 아릴알킬기를 나타내고, q1, q2 및 q3는, 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타내고, X는, 알킬렌기, 시클로알킬리덴기, 직접 결합, 술피드 결합, 디술피드 결합, 에테르 결합, 술피닐기, 술포닐기 또는 카르보닐기를 나타낸다.

[0038] 상기 R^{11}, R^{12} 및 R^{13}으로 표시되는 할로겐 원자로서는, 불소, 염소, 브롬, 요오드를 예로 들 수 있고, 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필 기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소부틸기, 아밀기, 이소아밀 기, tert-아밀기, 헥실기, 시클로헥실기, 헵틸기, 이소헵틸기, tert-헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, tert-옥틸기, 2-에틸헥실기 등을 예로 들 수 있고, 알콕시기로서는, 상기 알킬기로부터 유도되는 기를 예로 들 수 있고, 시클로알킬기로서는, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 또는 그 치환체 등을 예로 들 수 있고, 아릴기 및 알킬아릴기로서는, 페닐기, 메틸페닐기, 디메틸페닐기, 에틸페닐기, 옥틸페닐기, 노닐페닐기, 브로모페닐기, 나프틸기 등을 예로 들 수 있고, 아릴알킬기로서는, 벤 질기, 페네틸기 등을 예로 들 수 있다.

[0039] 또한, X로 표시되는 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 에탄-1,1-디일기, 프로필렌기, 프로판-2,2-디일기, 1-메틸에틸렌기, 부틸렌기, 1-메틸프로필렌기, 2-메틸프로필렌기, 2,2-디메틸프로필렌기, 1,3-디메틸프로필렌기, 1-메틸부틸렌기, 2-메틸부틸렌기, 3-메틸부틸렌기, 4-메틸부틸렌기, 2,4-디메틸부틸렌기, 1,3-디메틸부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기 등을 예로 들 수 있고, 시클로알킬리덴기로서는, 시클로펜틸리덴기, 시클로헥실리덴기나 그의 치환체 등을 예로 들 수 있다.

[0040] 폴리카보네이트 수지의 원료로서 사용되는 다가 하이드록시 방향족 화합물로서는, 상기 일반식(5) 중의 A에 대응하는 것을 예로 들 수 있다. 구체적으로는, 레조르신, 카테콜, 하이드로퀴논, 2-메틸레조르신, 2-에틸레조르신, 2-프로필레조르신, 2-부틸레조르신, 2-tert-부틸레조르신, 2-페닐레조르신, 2-쿠밀레조르신, 2-메틸하이드로퀴논, 2-에틸하이드로퀴논, 2-프로필하이드로퀴논, 2-부틸하이드로퀴논, 2-tert-부틸하이드로퀴논, 2-페닐하이드로퀴논, 2-쿠밀하이드로퀴논 등의 디하이드록시벤젠류; 4,4'-디하이드록시디페닐 등의 비스하이드록시아릴류; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-2,4,4-트리메틸시클로펜탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸시클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로도데칸, 1,1-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)시클로도데칸, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로도데칸 등의 비스(하이드록시아릴)시클로알칸류; 1,4-비스(4-하이드록시페닐술포닐)벤젠, 4,4-비스(4-하이드록시페닐술포닐)벤젠 등의 비스(하이드록시아릴)아릴류; 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,2-비스(4-하이드록시페녹시)에탄, 1,4-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-클로로-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐-3-시클로헥실페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-tert-부틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐-3-메톡시페닐)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)이소부탄, 2,2-비스(4-하이드록시)부탄, 2,4-비스(4-하이드록시페닐2-메틸)부탄 등의 비스(하이드록시아릴)알칸류; 비스(4-하이드록시페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)케톤 등의 디하이드록시아릴케톤류; 4,4'-디하이드록시디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-2,5-디하이드록시디페닐에테르 등의 디하이드록시아릴에테르류; 4,4'-티오디페놀, 비스(4-하이드록시페닐)술피드, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술피드, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폭시드, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폭시드, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)술폰, 4,4'-디하이드록시디페닐술폰, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰 등의 디하이드록시아릴 유황 화합물류나 페놀프탈레인을 예로 들 수 있다. 또한, 상기 일반식(5)의 A에 대응하는 것 이외의 예로서는, 2,2,2',2'-테트라하이드로-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비스(1H-인덴)-7,7'-디올 등의 축합환을 가지는 것을 예로 들 수 있다. 이들은 1종류 또는 2종류 이상 혼합하여 사용해도 되고, 또한 3가 이상의 다가 하이드록시 방향족 화합물과 혼합하여 사용해도 된다.

[0041] 또한, 폴리카보네이트 수지의 원료인 카보네이트 전구체로서는, 예를 들면, 카르보닐할라이드, 카르보닐에스테르, 할로포르메이트 등이다. 바람직한 구체예로서는, 포스겐, 탄산 디에스테르, 디페닐카보네이트, 2가의 페놀의 디할로포르메이트 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0042] 본 발명에서 사용하는 폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량은, 1만~20만인 것이 바람직하고, 2만~6만인 것이 보다 바람직하다. 중량평균분자량이 1만 미만이면, 성형품의 내충격성이 저하되는 경우가 있고, 20만을 초과하면, 유동성이 저하되어 가공이 곤란하게 되는 경우가 있다.

[0043] 상기한 이유로, 폴리카보네이트 수지의 제조 시에, 분자량의 제어를 하기 위해 연쇄정지제가 사용되는 경우가 있다. 이 경우에 사용되는 연쇄정지제로서는, 예를 들면, 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀, 2,4,6-트리브로모페놀, 4-(1,3-테트라메틸부틸)페놀 등의 장쇄(長鎖) 알킬페놀류; 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소옥틸페놀,

p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀, 2-(3,5-디메틸헵틸)페놀, 4-(3,5-디메틸헵틸)페놀 등의 페놀계 화합물이 있다. 이들 연쇄정지제의 일반적인 사용량은, 사용한 다가 하이드록시 방향족 화합물에서의 디페놀의 0.5~10 몰%이다.

[0044] (A) 성분의 함유량은, 본 발명의 (A)~(C) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 40~80 질량부이며, 가공성, 난연성 및 드립 방지의 점에서, 45~75 질량부가 바람직하고, 50~70 질량부가 보다 바람직하다.

[0045] ((B) 유리섬유)

[0046] 본 발명에 사용되는 (B) 유리섬유는, 폴리카보네이트 수지와의 젖음성이나 접착성 등을 양호하게 하기 위하여, 표면 처리제로 처리되어 있어도 된다. 이 표면 처리제로서는, 예를 들면, 실란계, 티타네이트계, 알루미늄계, 크롬계, 지르코늄계, 보란계 커플링제 등이 있지만, 이들 중에서도, 실란계 커플링제 및 티타네이트계 커플링제가 바람직하고, 특히, 실란계 커플링제가 바람직하다. 이 실란계 커플링제로서는, 예를 들면, 트리에톡시실란, 비닐트리스(β-메톡시에톡시)실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, γ-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-머캅토프로필트리메톡시실란, γ-클로로프로필트리메톡시실란이 있다.

[0047] 또한, 상기 유리섬유로서는, 유리섬유를 수속(收束), 수속제가 사용되고 있어도 된다. 수속제로서는, 예를 들면, 폴리프로필렌 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지, 전분, 식물성 기름 등이 있다.

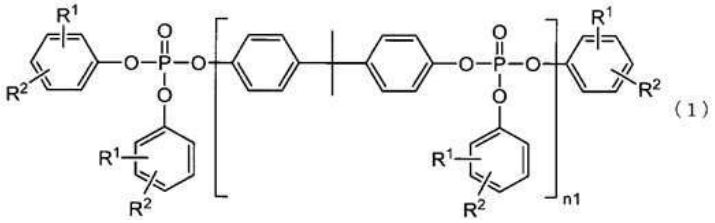
[0048] 본 발명에 사용되는 (B) 유리섬유는, 시판하고 있는 것을 사용할 수 있다.

[0049] 본 발명에 사용되는 (B) 유리섬유는, 가공성, 난연성 및 드립 방지의 점에서, 단섬유를 결속한 초프드 스트랜드인 것이 바람직하다. 초프드 스트랜드의 컷길이는, 가공성과 난연성의 점에서, 1.0㎜~5.0㎜가 바람직하고, 2.0㎜~4.0㎜가 보다 바람직하다. 또한, 단섬유의 직경은, 가공성 및 난연성의 점에서, 8㎛~16㎛가 바람직하고, 10㎛~14㎛가 보다 바람직하다.

[0050] 본 발명의 수지 조성물에서의 (B) 유리섬유의 함유량은, 본 발명의 (A)~(C) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 5~50 질량부이며, 가공성, 난연성 및 드립 방지의 점에서, 10~40 질량부가 바람직하고, 10~30 질량부가 보다 바람직하다.

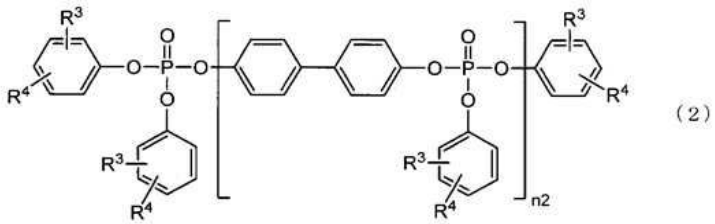
[0051] ((C) 인산 에스테르계 난연제)

[0052] 본 발명에 사용되는 (C) 인산 에스테르계 난연제는, 일반적으로 알려져 있는 것 중 어느 것을 사용해도 되지만, 난연성 및 강성의 점에서, 하기 일반식(1)~일반식(4)으로 표시되는 구조를 가지는 인산 에스테르 화합물의 1종 이상인 것이 바람직하고, 그 중에서도, 하기 일반식(2)으로 표시되는 구조를 가지는 인산 에스테르 화합물인 것이 보다 바람직하고, 보존안정성 및 취급성의 점에서, 하기 일반식(2)으로 표시되는 구조를 가지는 화합물로서, R^3 및 R^4가 수소 원자인 인산 에스테르 화합물이, 더욱 바람직하다.

[0053] 

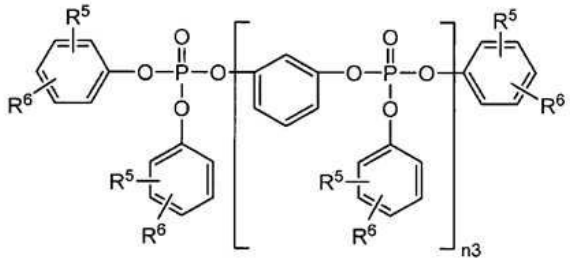
(1)

[0054] 상기 식(1) 중, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n1은 1~7의 정수를 나타낸다.

[0055] 

(2)

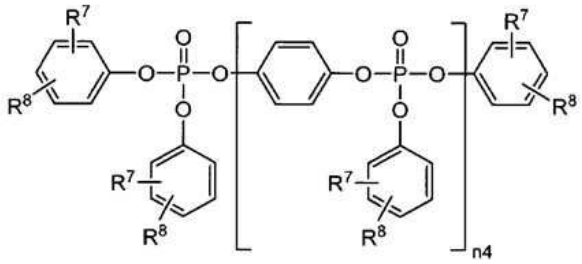
[0056] 상기 식(2) 중, R^3 및 R^4는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n2는 1~7의 정수를 나타낸다.



(3)

[0057]

[0058] 상기 식(3) 중, R^5 및 R^6는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n3는 1~7의 정수를 나타낸다.



(4)

[0059]

[0060] 상기 식(4) 중, R^7 및 R^8은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n4는 1~7의 정수를 나타낸다.

[0061] 상기 일반식(1)으로 표시되는 인산 에스테르 화합물(이하, 「인산 에스테르 화합물(1)」이라고도 함)은, n1이 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7인 화합물 중 1종 이상을 포함하는 화합물이며, 적어도 n1이 1인 화합물을 포함한다.

[0062] 상기 일반식(2)으로 표시되는 인산 에스테르 화합물(이하, 「인산 에스테르 화합물(2)」라고도 함)은, n2가 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7인 화합물 중 1종 이상을 포함하는 화합물이며, 적어도 n2가 1인 화합물을 포함한다.

[0063] 상기 일반식(3)으로 표시되는 인산 에스테르 화합물(이하, 「인산 에스테르 화합물(3)」이라고도 함)은, n3가 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7인 화합물 중 1종 이상을 포함하는 화합물이며, 적어도 n3가 1인 화합물을 포함한다.

[0064] 상기 일반식(4)으로 표시되는 인산 에스테르 화합물(이하, 「인산 에스테르 화합물(4)」라고도 함)은, n4가 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7인 화합물 중 1종 이상을 포함하는 화합물이며, 적어도 n4가 1인 화합물을 포함한다.

[0065] 상기 인산 에스테르 화합물(1)~화합물(4) 각각에 있어서, n1~n4가 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7인 화합물의 합계 100질량%에 대하여, n1~n4가 1, 2, 3, 4 및 5인 화합물의 합계의 함유량은, 보존안정성 및 취급성의 점에서, 97질량% 이상 100질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100질량%이다. 또한, 상기 인산 에스테르 화합물(1)~화합물(4)은 각각, n1~n4가 2, 3, 4 및 5인 화합물을, 반드시 모두 포함하지 않아도 된다. 상기 인산 에스테르 화합물(1)~화합물(4) 각각에서의 n1~n4가 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7인 화합물의 함유량은, 액체 크로마토그래프에 의해 측정할 수 있다.

[0066] 상기 인산 에스테르 화합물(1)~화합물(4) 각각에 있어서, n1~n4가 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7인 화합물의 합계 100질량%에 대하여, n1~n4가 1인 화합물의 함유량은, 보존안정성과 취급성의 점에서, 50질량% 이상 100질량% 이하인 것이 바람직하고, 55질량% 이상 95질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 60질량% 이상 70질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0067] 본 발명에 사용되는 (C) 인산 에스테르계 난연제는, 취급성의 점에서, 실온(25℃)에서 액체상(液體狀)인 것이 바람직하다. 여기서, 액체상인 것이란, 유동하는 것이 육안에 의해 용이하게 확인할 수 있는 점도인 것을 나타낸다. 또한, 탁함이나 결정, 고체의 석출이 없는 것이 바람직하다.

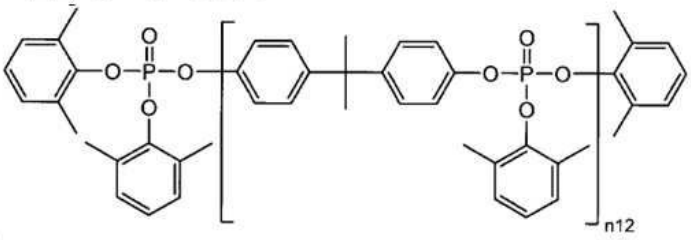
[0068] 본 발명에 사용되는 (C) 인산 에스테르계 난연제는, 보존안정성 및 취급성의 점에서, 25℃에서의 점도가 17,500~40,000 mPa·s인 것이 바람직하고, 18,500~37,000 mPa·s인 것이 보다 바람직하고, 19,500~32,000 mPa·s인 것이 더욱 바람직하고, 19,500~28,000 mPa·s인 것이 가장 바람직하다.

[0069] 그리고, 본 발명에서의 점도는, JIS K 7117-1 규격에 준거하여, B형 점도계를 사용해서 측정할 수 있다.

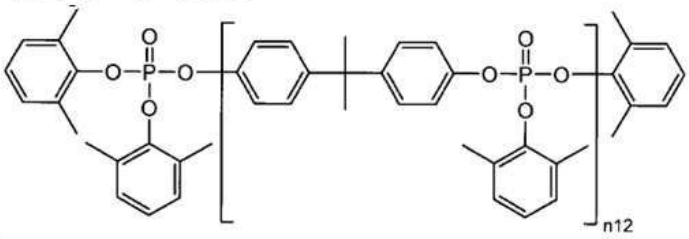
[0070] 본 발명에 사용되는 (C) 인산 에스테르계 난연제의 구체예로서는, 예를 들면, 이하의 인산 에스테르 No. 1~No.

8이다. 그리고, 하기 인산 에스테르 No. 1~No. 8에서의 n11~n18은, 각각, 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7의 수다.

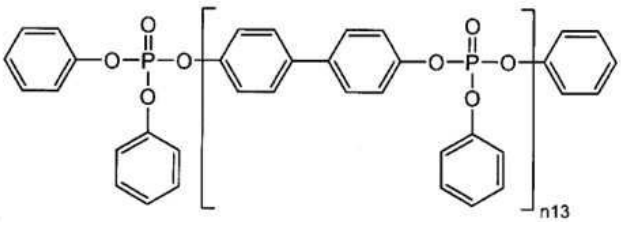
[0071] 인산 에스테르 No. 1



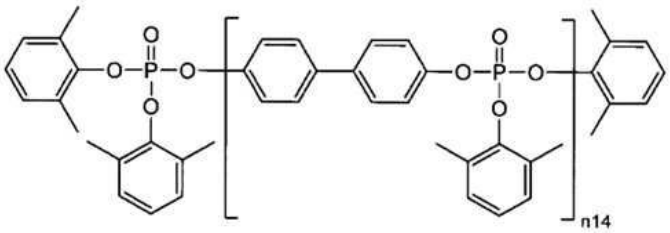
[0072] 인산 에스테르 No. 2



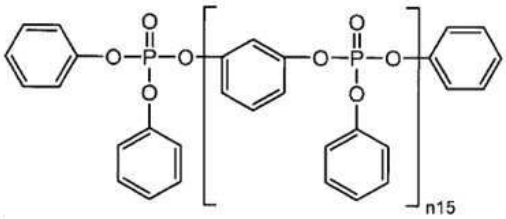
[0073] 인산 에스테르 No. 3



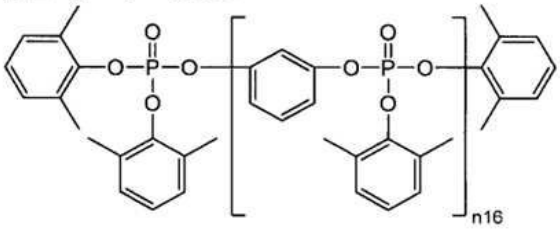
[0074] 인산 에스테르 No. 4



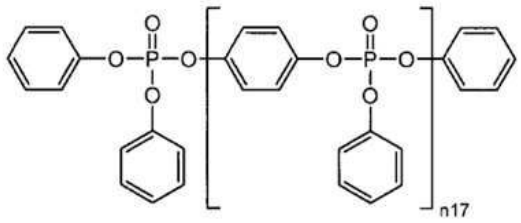
[0075] 인산 에스테르 No. 5



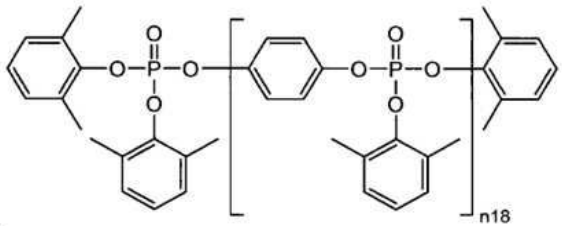
[0076] 인산 에스테르 No. 6



[0077] 인산 에스테르 No. 7



[0078] 인산 에스테르 No. 8



[0079] 이들 인산 에스테르 화합물은, 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0080] 본 발명에 사용되는 (C) 인산 에스테르계 난연제는, 보존안정성 및 취급성의 점에서, 상기 인산 에스테르 No. 1, No. 3, No. 5 및No. 7 중 1종 이상인 것이 바람직하고, 난연성의 점에서, 인산 에스테르 No. 3인 것이 보다 바람직하다.

[0081] 본 발명의 수지 조성물에서의 (C) 성분의 배합량은, 본 발명의 (A)~(C) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 5~30 질량부이며, 가공성, 난연성 및 드립 방지의 점에서, 10~25 질량부가 바람직하고, 12~20 질량부가 보다 바람직하다.

[0082] 본 발명에 사용되는 (C) 인산 에스테르계 난연제의 제조 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 상기 인산 에스테르 No. 3의 경우, 4,4'-디하이드록시비페닐과 페놀과 옥시염화 인을, 염화 마그네슘 등의 촉매의 존재 하에 반응시켜, 탈(脫)염산함으로써 제조할 수 있다. 옥시염화 인의 4,4'-디하이드록시비페닐에 대한 사용량을 조절함으로써, n13=1의 인산 에스테르 화합물의 함유 비율을 50질량% 이상 99질량% 미만으로 조절할 수 있다. 옥시염화 인의 바람직한 사용량은, 4,4'-디하이드록시비페닐 1.00mol에 대하여, 2.02mol~2.26mol이 바람직하고, 2.04mol~2.24mol이 보다 바람직하고, 2.06mol~2.19mol이 더욱 바람직하다.

[0083] 본 발명에 사용되는 (C) 인산 에스테르계 난연제는, 상기한 인산 에스테르 화합물에 더하여, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 다른 성분을 함유하는 경우가 있다. 이와 같은 다른 성분으로서는, 후술하는, 본 발명의 수지 조성물에 배합할 수 있는 성분으로서 예시한 것을 사용할 수 있다.

[0084] 본 발명의 수지 조성물에는, 필수 성분인 (A), (B) 및 (C) 성분과 함께, 다른 임의 성분을 배합해도 된다. (A), (B) 및 (C) 성분, 및 다른 임의 성분을 본 발명의 수지 조성물에 배합하는 타이밍은, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 미리 (A) 성분 이외의 배합 성분 중에서 선택된 2종 이상을 원팩화해서 (A) 폴리카보네이트 수지에 배합해도 되고, 또는, (A) 성분 이외의 각 성분을 (A) 폴리카보네이트 수지에 대하여 순차적으로 배합해도 된다. 복수의 성분을 원팩화하는 경우에는, 각 성분을 각각 분쇄하고 나서 혼합해도 되고, 혼합하고 나서 분쇄해도 된다.

[0085] 이하, 본 발명의 수지 조성물에 배합할 수 있는 다른 임의 성분에 대하여 설명한다.

[0086] 본 발명의 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 유기 술폰산 금속염을 배합해도 된다.

[0087] 사용할 수 있는 유기 술폰산 금속염은, 바람직하게는 알칼리 금속염 또는 알칼리토류 금속염, 특히, 나트륨염 또는 칼륨염이다. 구체적으로는, 3,4-디클로로벤젠술폰산 나트륨, 2,4,5-트리클로로벤젠술폰산 나트륨, 벤젠술폰산 나트륨, 나프탈렌-2,6-디술폰산 2나트륨, p-요오드벤젠술폰산 나트륨, 4,4'-디브로모디페닐-3-술폰산 나트륨, 2,3,4,5,6-펜타클로로-β-스티렌술폰산 나트륨, 4,4'-디클로로디페닐술피드-3-술폰산 나트륨, 테트라클로로디페닐에테르디술폰산 2나트륨, 4,4'-디클로로벤조페논-3,3'-디술폰산 2나트륨, 2,5-디클로로티오펜-3-술폰산 나트륨, 디페닐술폰-3-술폰산 칼륨, 2,4,6-트리클로로-5-술포이소프탈산 디메틸의 나트륨염, 2,4,5-트리클로로

벤젠술폰산 디클로로페닐의 술폰산의 칼륨염, 4'-[1,4,5,6,7,7'-헥사클로로비시클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-엔드-일]벤젠술폰산 나트륨, 퍼플루오로부탄술폰산 칼륨을 예로 들 수 있다. 특히 바람직하게는, 3,4-디클로로벤젠술폰산 나트륨, 2,4,5-트리클로로벤젠술폰산 나트륨, 벤젠술폰산 나트륨, 디페닐술폰-3-술폰산 칼륨, 퍼플루오로부탄술폰산 칼륨이다. 이들 금속염은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0088] 또한, 본 발명의 수지 조성물에는, 필요에 따라 또한, 페놀계 산화방지제, 인계 산화방지제, 티오에테르계 산화방지제, 자외선흡수제, 힌더드 아민계 광안정제 등을 첨가하여, 수지 조성물을 안정화하는 것이 바람직하다.

[0089] 상기 페놀계 산화방지제로서는, 예를 들면, 2,6-디-tert-부틸p-크레졸, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 디스테아릴(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)포스포네이트, 1,6-헥사메틸렌비스[(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 아미드], 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-tert-부틸 페놀), 4,4'-부틸리덴비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-tert-부틸 페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4-sec-부틸-6-tert-부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-3-하이드록시-4-tert-부틸벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 2-tert-부틸-4-메틸-6-(2-아크릴로일옥시-3-tert-부틸-5-메틸벤질)페놀, 스테아릴(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산 메틸]메탄, 티오디에틸렌글리콜비스[(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥사메틸렌비스[(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 비스[3,3-비스(4-하이드록시-3-tert-부틸페닐)부티릭 애시드]글리콜에스테르, 비스[2-tert-부틸-4-메틸-6-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸벤질)페닐]테레프탈레이트, 1,3,5-트리스[(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시에틸]이소시아누레이트, 3,9-비스[1,1-디메틸-2-{(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시}에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, 트리에틸렌글리콜비스[(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트] 등이 있다.

[0090] 이들 페놀계 산화방지제의 사용량은, (A) 폴리카보네이트 수지 100질량부에 대하여 0.001～10 질량부인 것이 바람직하고, 0.05～5 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0091] 상기 인계 산화방지제로서는, 예를 들면, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스[2-tert-부틸-4-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐티오)-5-메틸페닐]포스파이트, 트리데실포스파이트, 옥틸디페닐포스파이트, 디데실모노페닐포스파이트, 비스(트리데실)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 테트라키스(트리데실)이소프로필리덴디페놀지포스파이트, 테트라키스(트리데실)-4,4'-n-부틸리덴비스(2-tert-부틸-5-메틸페놀)디포스파이트, 헥사키스(트리데실)-1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)비페닐렌디포스포나이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 2,2'-메틸렌비스(4,6-tert-부틸페닐)-2-에틸헥실포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-tert-부틸페닐)-옥타데실포스파이트, 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-tert-부틸페닐)플루오로포스파이트, 트리스(2-[(2,4,8,10-테트라키스-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일)옥시]에틸)아민, 2-에틸-2-부틸프로필렌글리콜과 2,4,6-트리-tert-부틸페놀의 포스파이트 등이 있다.

[0092] 이 인계 산화방지제의 사용량은, (A) 폴리카보네이트 수지 100질량부에 대하여, 0.001～10 질량부인 것이 바람직하고, 0.05～5 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0093] 상기 티오에테르계 산화방지제로서는, 예를 들면, 티오디프로피온산 디라우릴, 티오디프로피온산 디미리스틸, 티오디프로피온산 디스테아릴 등의 디알킬티오디프로피오네이트류, 및 펜타에리트리톨테트라키스(β-알킬머캅토프로피오네이트류가 있다.

[0094] 이들 티오에테르계 산화방지제의 사용량은, (A) 폴리카보네이트 수지 100질량부에 대하여, 0.001～10 질량부인 것이 바람직하고, 0.05～5 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0095] 상기 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논, 5,5'-메틸렌비스(2-하이드록시-4-메톡시벤조페논) 등의 2-하이드록시벤조페논류; 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-tert-옥틸페닐)벤조

트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디쿠밀페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스(4-tert-옥틸-6-(벤조트리아졸일)페놀), 2-(2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-카르복시페닐)벤조트리아졸 등의 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸류; 페닐살리실레이트, 레조르시놀모노벤조에이트, 2,4-디-tert-부틸페닐-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 2,4-디-tert-아밀페닐-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 헥사데실-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤조에이트 등의 벤조에이트류; 2-에틸-2'-에톡시옥사닐리드, 2-에톡시-4'-도데실옥사닐리드 등의 치환 옥사닐리드류; 에틸-α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트, 메틸-2-시아노-3-메틸-3-(p-메톡시페닐)아크릴레이트 등의 시아노아크릴레이트류; 2-(2-하이드록시-4-옥톡시페닐)-4,6-비스(2,4-디-tert-부틸페닐)-s-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-s-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-프로폭시-5-메틸페닐)-4,6-비스(2,4-디-tert-부틸페닐)-s-트리아진 등의 트리아릴트리아진가 있다.

[0096] 이들 자외선 흡수제의 사용량은, (A) 폴리카보네이트 수지 100질량부에 대하여, 0.001~30 질량부인 것이 바람직하고, 0.05~10 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0097] 상기 힌더드 아민계 광안정제로서는, 예를 들면, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜스테아레이트, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜 스테아레이트, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜벤조에이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스 (1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)·비스(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)·비스(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-2-부틸-2-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, 1-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀/숙신산 디에틸 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜 아미노)헥산/2,4-디클로로-6-tert-옥틸아미노-s-트리아진 중축합물, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8-12-테트라아자도데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]아미노운데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]아미노운데칸, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-옥틸옥시-4-피페리딜)데칸디오에이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-운데실옥시피페리딘-4-일)카보네이트, BASF사에서 제조한 TINUVIN NOR 371 등이 있다.

[0098] 이들 힌더드 아민계 광안정제의 사용량은, (A) 폴리카보네이트 수지 100질량부에 대하여, 0.001~30 질량부인 것이 바람직하고, 0.05~10 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0099] 본 발명의 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라, 대전방지제, 결정핵제(조핵제), 가소제, 윤활제, 금속비누, 하이드로탈사이트, 트리아진환 함유 화합물, 금속 수산화물, 무기 인계 난연제, 실리콘계 난연제, 그 외의 무기계 난연 조제, 그 외의 유기계 난연 조제, 드립 방지제, 충전제, 안료, 발포제 등을 첨가해도 된다.

[0100] 상기 트리아진환 함유 화합물로서는, 예를 들면, 멜라민, 암멜린, 벤조구아나민, 아세토구아나민, 프탈로디구아나민, 멜라민시아누레이트, 인산 멜라민, 피로인산 멜라민, 폴리인산 멜라민, 부틸렌디구아나민, 노르보르넨디구아나민, 메틸렌디구아나민, 에틸렌디멜라민, 트리메틸렌디메라민, 테트라메틸렌디메라민, 헥사메틸렌디메라민, 1,3-헥실렌디멜라민 등이 있다.

[0101] 상기 금속 수산화물로서는, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄, 수산화 칼슘, 수산화 바륨, 수산화 아연, 키스마 5A (수산화 마그네슘: 교와화학공업(協和化學工業)(주)에서 제조한 상품명) 등을 예로 들 수 있다.

[0102] 상기 그 외의 무기계 난연 조제로서는, 예를 들면, 산화 아연, 산화 티탄, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 하이드로탈사이트 등의 무기 화합물, 및 그 표면 처리품이 있다. 본 발명에 있어서는, 예를 들면, TIPAQUE R-680(산화 티탄: 이시하라산업(石原産業)(주)에서 제조한 상품명), 교와머그 150(산화 마그네슘: 교와화학공업(주)에서 제조한 상품명), DHT-4A(하이드로탈사이트: 교와화학공업(주)에서 제조한 상품명), 알카마이저 4(아연 변성 하이드로탈사이트: 교와화학공업(주)에서 제조한 상품명) 등의 다양한 시판품을 사용할 수 있다.

[0103] 상기 그 외의 유기계 난연 조제로서는, 예를 들면, 펜타에리트리톨이 있다.

[0104] 상기 드립 방지제로서는, 실리콘 고무류, 사포나이트, 몬모릴로나이트, 헥토라이트, 바이델라이트, 스티븐사이트, 논트로나이트 등의 스멕타이트계 점토광물이나, 탈크, 버미큘라이트, 할로이사이트, 팽윤성 마이카 등의 층

상(層狀) 규산염을 예로 들 수 있다.

[0105] 그리고, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화 비닐리덴, 폴리헥사플루오로프로필렌 등의 불소 함유 수지를 드립 방지제로서 사용하면, 성형 가공 시의 수지 조성물의 용융 유동성이 저하되어, 성형 불량이 될 우려가 있다. 이에 따라, 본 발명의 수지 조성물에 있어서는, 불소 함유 수지의 함유량이, 본 발명의 수지 조성물 100질량부에 대하여, 0.15질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.05질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.02질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 불소 함유 수지를 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다. 그 중에서도, PTFE의 함유량이, 본 발명의 수지 조성물 100질량부에 대하여, 0.15질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.05질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.02질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, PTFE를 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0106] 본 발명의 수지 조성물에는, 필요에 따라 또한, 통상, 합성 수지에 사용되는 첨가제, 예를 들면, 가교제, 대전 방지제, 김서림방지제, 플레이트아웃 방지제, 표면처리제, 가소제, 윤활제, 강화재, 그 외의 난연제, 형광제, 항곰팡이제, 살균제, 발포제, 금속불활성제, 이형제, 안료, 가공조제, 산화방지제, 광안정제, 실리콘 오일, 실란커플링제 등을, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 배합할 수 있다.

[0107] 본 발명의 수지 조성물의 형태는 특별히 한정되지 않지만, 수지 조성물의 취급성의 관점에서, 펠릿상, 분말상, 과립상 또는 플레이크상의 형태인 것이 바람직하고, 펠릿상의 형태인 것이 보다 바람직하다.

[0108] 본 발명의 수지 조성물은, 단독으로, 혹은, 본 발명 이외의 수지 조성물, 첨가제 성분 또는 이들의 혼합물과 병용하여, 성형 등에 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 수지 조성물은, 마스터 배치로서 사용할 수 있다.

[0109] <성형체>

[0110] 본 발명의 성형체는, 본 발명의 수지 조성물을 공지의 방법에 의해 성형함으로써, 얻을 수 있다. 상기 성형 방법으로서는, 특별히 한정되지 않고, 압출 가공 성형, 캘린더 가공 성형, 사출 성형, 롤 성형, 압축 성형, 블로우 성형 등의 성형 방법을 예시할 수 있다. 이들 성형 방법에 의해, 수지판, 시트, 필름, 펠릿, 이형품 등의, 다양한 형상의 성형체를 제조할 수 있다.

[0111] 본 발명의 성형체는, 그 우수한 난연 성능으로부터, 특히, 얇은 수지판, 시트, 필름, 이형품 등의 형상에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0112] 본 발명의 성형체의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 난연성이나 강성 등의 기계적 강도, 및 경량성의 밸런스를 향상시키는 점에서, 두께의 하한값은 0.1㎜가 바람직하고, 0.3㎜가 보다 바람직하고, 0.5㎜가 더욱 바람직하다. 또한, 두께의 상한값은 1.0㎜가 바람직하고, 0.9㎜가 보다 바람직하고, 0.8㎜가 더욱 바람직하다.

[0113] 또한, 본 발명의 수지 조성물 및 그 성형체는, 전기·전자·통신, 농림수산, 광업, 건설, 식품, 섬유, 의류, 의료, 석탄, 석유, 고무, 피혁, 자동차, 정밀기기, 목재, 건재(建材), 토목, 가구, 인쇄, 악기 등의 폭 넓은 산업 분야에 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 프린터, PC, 워드프로세서, 키보드, PDA(소형정보단말기기), 전화기, 복사기, 팩시밀리, ECR(전자식금전등록기), 전자계산기, 전자수첩, 카드, 홀더, 문구 등의 사무용 OA기기, 세탁기, 냉장고, 청소기, 전자렌지, 조명기구, 게임기, 다리미, 고타쯔 등의 가전기기, TV, VTR, 비디오카메라, 라디오카세트, 테이프레코더, 미니디스크, CD 플레이어, 스피커, 액정 디스플레이 등의 AV 기기, 커넥터, 릴레이, 콘덴서, 스위치, 프린트 기판, 코일 보빈, 반도체 봉지재료, LED 봉지재료, 전선, 케이블, 변압기, 편향 요크, 분전반, 시계등의 전기·전자 부품 및 통신기기 등의 용도에 사용된다.

[0114] 또한, 본 발명의 수지 조성물 및 그 성형체는, 광디스크, CD 디스크, DVD 디스크, 렌즈 등의 광학재료 용도나 유리 대체 용도에 사용할 수도 있다.

[0115] 또한, 본 발명의 수지 조성물 및 그 성형체는, 좌석(충전물, 겉감 등), 벨트, 천장덮개, 컨퍼터블탑, 암레스트, 도어트림, 리어패키지트레이, 카펫, 매트, 선바이저, 휠커버, 매트리스커버, 에어백, 절연재, 스트랩, 스트랩벨트, 전선피복 재료, 전기절연재, 도료, 코팅재, 도배재, 바닥재, 격벽, 카펫, 벽지, 벽장재, 외장재, 내장재, 루프재, 데크재, 벽재, 기둥재, 발판, 담의 재료, 골조 및 조형, 창문 및 도어형재, 널판, 벽판자, 테라스, 발코니, 방음판, 단열판, 창재 등의, 자동차, 차량, 선박, 항공기, 건물, 주택 및 건축용 재료나, 토목재료, 의류, 커튼, 시트, 합판, 합성 섬유판, 융단, 현관 매트, 시트, 양동이, 호스, 용기, 안경, 가방, 케이스, 고글, 스키 플레이트, 라켓, 텐트, 악기 등의 생활용품, 스포츠용품 등의 각종 용도에 사용된다.

[0116] 실시예

[0117] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 전혀 제한되지 않는다. 그리

고, 하기 표 중에 나타낸 배합은, 모두 질량부 기준이다.

[0118] [실시예 1~15, 비교예 1~7]

[0119] 하기 표 중에 기재한 배합으로, 수지 조성물을 배합했다.

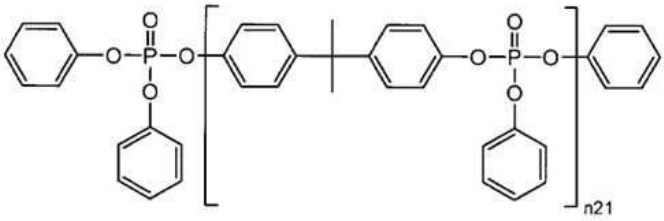
[0120] 하기 표 중의 각 성분의 상세한 것은 다음과 같다.

[0121] (A) 폴리카보네이트 수지: 유필론(Iupilon) S-3000F(미츠비시(三菱)엔지니어링플라스틱(주) 제조, 중량평균분자량: 43000)

[0122] (B) 유리섬유: 초프드 스트랜드 CS3PE-455S(닛토방적(日東紡績)(주) 제조, 컷길이 3.0mm, 단섬유 직경 13㎛)

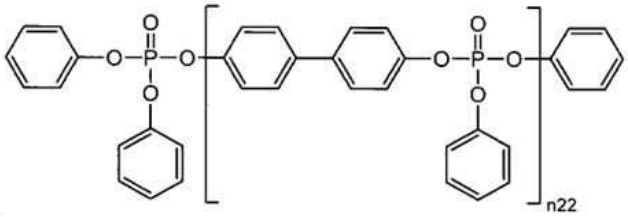
[0123] (C) 인산 에스테르계 난연제: 하기 시험 화합물-1~5를 사용했다.

시험 화합물-1

[0124] 

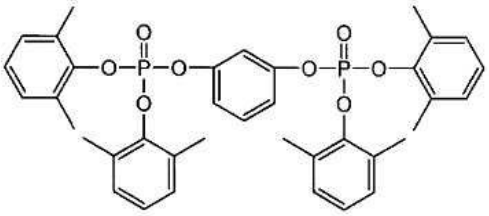
[0125] 시험 화합물-1의 n21이 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7인 화합물의 합계 100질량%에 대하여, n21이 1인 화합물은 85.6질량%이며, n21이 1, 2, 3, 4 및 5인 화합물의 합계의 함유량은 100질량%이다.

시험 화합물-2

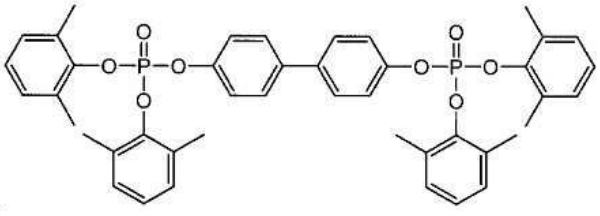
[0126] 

[0127] 시험 화합물-2의 n22이 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7인 화합물의 합계 100질량%에 대하여, n22가 1인 화합물은 66.9질량%이며, n22가 1, 2, 3, 4 및 5인 화합물의 합계의 함유량은 99.8질량%이다.

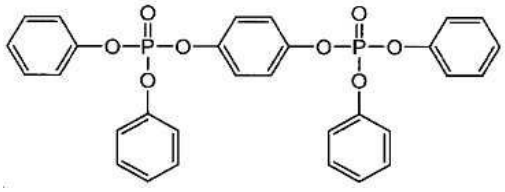
시험 화합물-3

[0128] 

시험 화합물-4

[0129] 

시험 화합물-5



[0130]

[0131] 다음으로, 각 수지 조성물을 280℃의 가공 조건으로 압출하여 펠릿을 제조하고, 이것을 사용하여 하기 조건으로 사출 성형하여, 127㎜×12.7㎜×1.6㎜ 및 127㎜×12.7㎜×0.8㎜의 난연성 시험용 시험편과, 80㎜×10㎜×4㎜의 휨탄성율 시험용 시험편을 얻었다.

[0132] 이 때, 난연성 시험용 시험편의 사출 성형 시의 가공성에 대하여 하기 기준으로 평가하고, 그 결과를 하기 표 중에 나타내었다.

[0133] <사출 성형의 가공 조건>

[0134] 사출성형기: EC60NII(도시바기계(東芝機械)(주) 제조)

[0135] 실린더 온도: 280℃

[0136] 금형온도: 70～80 ℃

[0137] 사출(상한) 압력: <200MPa

[0138] 사출 속도: 40～220 ㎜/sec

[0139] 유지압: 40～60 MPa

[0140] <가공성 평가>

[0141] 수지 조성물의 가공성을, 상기 UL-94V 난연성 시험용 시험편(0.8㎜ 두께)을 사출 성형으로 제작할 때의 쇼트 숏(short shot)의 발생의 유무를 기준으로, 이하의 2단계로 평가했다. 여기서, 쇼트 숏이란, 사출 성형 시의 용융 수지의 유동성 부족 등의 원인에 의해, 수지가 금형에 충분히 충전되지 않는 동안에 고화(固化)하여, 불완전한 형상의 성형품이 생기는 현상을 나타낸다.

[0142] ○: 쇼트 숏이 발생하지 않고, 규정 사이즈의 시험편가 얻어졌다.

[0143] ×: 쇼트 숏이 발생하여, 규정 사이즈의 시험편이 얻어지지 않았다.

[0144] 또한, 얻어진 각 시험편에 대하여 하기 조건으로 난연성 시험 및 휨탄성율 시험을 행하였고, 각 시험의 결과를 하기 표 중에 나타내었다.

[0145] <난연성 시험(UL-94V)>

[0146] 상기에서 얻어진 난연성 시험용 시험편(길이 127㎜, 폭 12.7㎜, 두께 1.6㎜ 또는 0.8㎜)을 수직으로 유지하고, 하단에 버너의 불꽃을 10초간 접염(接炎)시킨 후, 불꽃을 제거하고 시험편에 착화된 불이 사라질 때까지의 시간을 측정했다. 다음으로, 불이 사라지는 동시에 2회째의 접염을 10초간 행하고, 1회째와 동일하게 하여 착화된 불이 사라질 때까지의 시간을 측정했다. 또한, 낙하하는 불씨에 의해, 시험편 밑에 놓여진 면이 착화하는지의 여부에 대해서도 동시에 평가했다.

[0147] 1회째와 2회째의 연소 시간, 및 면착화의 유무 등으로부터, UL-94V 규격에 따라서 연소 랭크를 매겼다.

[0148] <휨탄성율 시험>

[0149] 상기에서 얻어진 휨탄성율 시험용 시험편(길이 80㎜, 폭 10㎜, 두께 4㎜)을, 성형 후 23℃의 항온·항습(恒濕機)에서 48시간 이상 정치(靜置)한 후, 시마즈제작소(島津製作所)가부시키가이샤에서 제조한 휨 시험기 「AG-1kNIS 전자동 플라스틱 휨 시험기」를 사용하여, ISO178에 준거하여, 휨탄성율(단위: GPa)을 측정했다.

[0150] [표 1]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
조성 (질량부)	(A) 폴리카보네이트 수지	70	70	65	68	65	58	55
	(B) 유리섬유	10	10	20	20	20	30	30
	(C) 시험 화합물-1	20		15			12	15
	(C) 시험 화합물-2		20		12	15		
	(C) 시험 화합물-3							
	(C) 시험 화합물-4							
	(C) 시험 화합물-5							
평가 결과	UL-94V (1.6 mm) 평가 랭크	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	UL-94V (0.8 mm) 평가 랭크	V-2	V-0	V-2	V-2	V-0	V-2	V-2
	휨탄성율 (GPa)	5.0	5.0	7.5	6.2	7.0	8.9	9.0
	가공성(사출성형, 0.8mm 두께)	○	○	○	○	○	○	○

[0151]

[0152] [표 2]

		실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
조성 (질량부)	(A) 폴리카보네이트 수지	58	55	55	55	58	45	69.9	57.99
	(B) 유리섬유	30	30	30	30	30	40	10	30
	(C) 시험 화합물-1								
	(C) 시험 화합물-2	12	15				15	20	12
	(C) 시험 화합물-3			15					
	(C) 시험 화합물-4				15				
	(C) 시험 화합물-5					12			
	PTFE							0.1	0.01
평가 결과	UL-94V (1.6 mm) 평가 랭크	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	UL-94V (0.8 mm) 평가 랭크	V-2	V-0	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-2
	휨탄성율(GPa)	8.4	8.6	9.4	8.6	9.0	11.4	5.0	8.4
	가공성 (사출성형, 0.8 mm 두께)	○	○	○	○	○	○	○	○

[0153]

[0154] [표 3]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
조성 (질량부)	(A) 폴리카보네이트 수지	100	90	70	88	85	88	85
	(B) 유리섬유		10	30				
	(C) 시험 화합물-1				12	15		
	(C) 시험 화합물-2						12	15
평가 결과	UL-94V (1.6 mm) 평가 랭크	V-2	V-2	NR	V-2	V-0	V-2	V-0
	UL-94V (0.8 mm) 평가 랭크	V-2	V-2	NR	V-2	V-2	V-2	V-2
	휨탄성율 (GPa)	2.3	3.7	7.3	2.7	2.8	2.6	2.6
	가공성 (사출성형, 0.8mm 두께	○	○	○	○	○	○	○

[0155]

[0156] 상기 표 중에 나타낸 바와 같이, 본 발명을 만족시키는 조성(실시예 1~15)에서는, 우수한 난연성 및 강성을 동시에 가지는 것이 확인되었다. 한편, (B) 성분 및 (C) 성분 중 1개 이상을 결여한 조성(비교예 1~7)에서는, 난연성이 NR~V-2 판정이 되거나, 또는, 강성(휨탄성율)이 실시예와 비교하여 뒤떨어지는 결과가 되어, 난연성과 강성의 양립은 달성할 수 없었다.

[0157] 이상으로부터, 본 발명의 수지 조성물은 우수한 난연성 및 강성을 가지고, 난연성 수지 조성물로서 바람직하게

사용할 수 있는 것이 확인되었다.