



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0075813
 (43) 공개일자 2012년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01) *C08L 23/28* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0137669
 (22) 출원일자 2010년12월29일
 심사청구일자 2011년12월30일

(71) 출원인
제일모직주식회사
 경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)
 (72) 발명자
정창도
 경기도 의왕시 고산로 56, 주식회사 (고천동, 제일모직)
박준홍
 경기도 의왕시 고산로 56, 주식회사 (고천동, 제일모직)
정효선
 경기도 의왕시 고산로 56, 주식회사 (고천동, 제일모직)
 (74) 대리인
최덕규

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **난연성이 우수한 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 (A)유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지, (B)2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물, (C)금속염계 난연제 및 (D)불소화 폴리올레핀계 수지로 구성되며, 상기 (B)2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물은 (b1)실록산계 화합물 및 (b2)실리콘계 수지 조성물로 구성되는 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A)유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지, (B)2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물, (C)금속염계 난연제 및 (D)불소화 폴리올레핀계 수지로 구성되며, 상기 (B)2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물은 (b1)실록산계 화합물 및 (b2)실리콘계 수지 조성물로 구성되는 것을 특징으로 하는 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (A)유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, (b1)실록산계 화합물 및 (b2)실리콘계 수지 조성물로 구성되는 상기 (B)2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물은 0.2 내지 1.5 중량부인 것을 특징으로 하는 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (A)유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 상기 (C)금속염계 난연제는 0.03 내지 0.5 중량부이고, 상기 (D)불소화 폴리올레핀계 수지는 0.1 내지 0.5 중량부인 것을 특징으로 하는 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물.

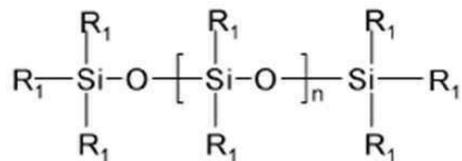
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (A)유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지는 (a1)폴리카보네이트 수지 60 내지 95 중량% 및 (a2)유리섬유 5 내지 40 중량%로 구성되는 것을 특징으로 하는 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

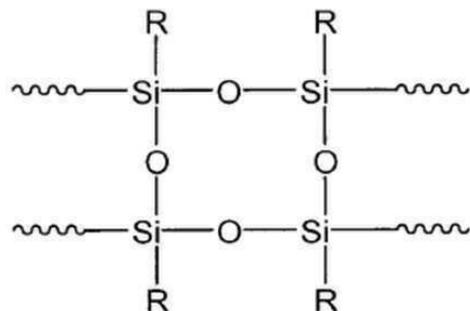
제1항에 있어서, 상기 (b1)실록산계 화합물은 하기의 화학식 1로 나타내고, 상기 (b2)실리콘계 수지 조성물은 하기의 화학식 2로 나타내는 것을 특징으로 하는 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물:

[화학식 1]



(상기 식에서 R₁은 서로 독립적으로 C₁₋₈의 알킬기, C₆₋₃₆의 아릴기 또는 알킬치환 아릴기를 나타내며, 반복 단위의 수를 나타내는 n은 1 ≤ n ≤ 10,000 범위의 정수임),

[화학식 2]



(상기 식에서, R은 서로 독립적으로 수소, 알킬, 알킬렌, 아릴, 아릴렌 또는 알킬, 알킬렌, 아릴렌기의 유도체를 나타냄).

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (b1)실록산계 화합물은 폴리디메틸디페닐실록산(poly-dimethyl-diphenylene siloxane)인 것을 특징으로 하는 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (b2)실리콘계 수지 조성물은 메틸페닐 실리콘계 수지(methylphenyl silicone resin)인 것을 특징으로 하는 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (C)금속염계 난연제는 퍼플루오로부탄 설포네이트 칼륨(potassium perfluorobutane sulfonate) 또는 디페닐설포닐설포네이트 칼륨(potassium diphenylsulfonesulfonate)인 것을 특징으로 하는 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 1.5 mm 두께에서 V0의 UL94 가연성 등급인 것을 특징으로 하는 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 수지 조성물은 커플링제, 자외선 흡수제, 무기물 첨가제, 난연제, 활제, 가소제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 안료, 염료, 이형제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 2 종의 유기실리콘 화합물을 첨가함으로써 유기 실리콘 화합물의 총량이 1.5 중량부 이하로 첨가하여도 우수한 난연 성능을 발휘하는 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 조성물에 관한 것이다. 더 상세하게도, 본 발명은 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지에 금속염계 난연제, 불소화 폴리올레핀계 수지 및 실록산계 화합물과 실리콘계 수지 조성물의 혼합인 2 종의 유기 실리콘계 화합물을 포함하는 난연성이 우수한 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유리섬유로 보강된 폴리카보네이트 수지는 우수한 기계적 강도, 높은 내열성 등을 가져 고내열 및 높은 치수 안정성을 요하는 전기/전자 부품 등에 사용되고 있다. 폴리카보네이트 수지 조성물은 난연성도 필수적으로 갖추어야 하는데 이를 위해서는 종래에는 할로젠계 난연제, 인계 화합물, 안티몬 화합물이 사용되었다. 그러나 할로젠계 난연제는 연소시에 발생하는 가스의 인체 유해성의 문제 때문에 사용에 제약을 받아 제한적으로 사용되고 있다. 인계 화합물 중에서 난연제로 사용되는 대표적인 것은 인산 에스테르계 난연제이나, 이를 사용

할 경우 내열성과 기계적 강도를 저하시켜 사용상에 제약이 따른다. 할로겐계 난연제를 사용하지 않으면서도, 높은 내열도와 난연성을 부여하기 위한 기술로 현재 가장 보편적인 것은 금속염계 난연제를 사용하는 방법이다. 그러나 유리섬유로 보강된 폴리카보네이트 수지는 유리섬유로 인해 금속염계 난연제만으로는 1.5 mm의 두께에서 V0의 UL 94 가연성 등급을 얻을 수 없어, 실리콘계 화합물을 2.0% 이상 사용하여야만 한다.

[0003] 브롬계 난연제를 사용하지 않고 방향족 폴리카보네이트의 난연성을 높이는 방법으로는 일본특허 특공소 47-40445호 공보에서 방향족 폴리카보네이트에 퍼플루오르 알칸 술폰산의 알칼리 금속염 또는 알칼리토류 금속염을 배합하는 방법이 개시되어 있고, 일본특허 특공소 60-38418호 공보에서는 방향족 폴리카보네이트에 유기 알칼리 금속염 또는 알칼리토류 금속염과 폴리테트라플루오르 에틸렌을 배합하여 연소시 적하를 방지하는 방법이 개시되어 있다. 그렇지만 이러한 공보로 개시되어 있는 방향족 폴리카보네이트 수지 조성물은 유리섬유를 사용하지 않았다.

[0004] 미국 특허공개번호 20070191518호에서는 폴리카보네이트, 유리섬유, 폴리실록산-폴리카보네이트 코폴리머, 및 포타슘 디페닐술폰 술포네이트와 같은 방향족 술폰 술포네이트와 톨루엔 술폰산의 소듐염과 같은 방향족 술포네이트로 구성된 난연성 수지 조성물이 개시되어 있다. 하지만 이 조성물의 경우 유리섬유 함량을 5~40 중량부로 잡았으나, 실시예에서는 9 중량부에 대한 예시만이 나와 있다. 유리섬유를 포함하는 폴리카보네이트 수지는 유리섬유 함량이 증가함에 따라 난연 성능은 현저히 저하된다. 또한, 폴리실록산-폴리카보네이트 코폴리머를 사용하였고 방향족 술포네이트를 사용하여 난연 효과를 높였다는 점에서 본 발명과 차이가 있다.

[0005] 한국 특허공개번호 10-2005-0120238에서는 폴리카보네이트, 유리섬유, 퍼플루오로알칸술폰산의 금속염, 폴리 오르가노실세스키옥산계 실리콘 화합물로 구성된 난연성 수지 조성물이 개시되어 있다. 하지만, 이 조성물의 경우 폴리 오르가노실세스키옥산계 실리콘 화합물을 사용하였으며, 함량 또한 2~8 중량부 첨가하여야만 V0의 UL94 가연성 등급을 얻을 수 있었다.

[0006] 한국 특허공개번호 10-2008-0062503에서는 폴리카보네이트 수지에 불소화 폴리올레핀계 수지, 퍼플루오로알칸 술폰산의 금속염, 유기 실록산 중합체를 사용하였으나, 유리섬유를 사용하지 않았으며, 무엇보다도 유기실리콘 화합물로 폴리메틸페닐실록산 1 종을 사용하여 2~3 중량부를 사용하여 본 발명과는 차이가 있다.

[0007] 유리섬유의 높은 열전도율로 인해 수지 내의 유리섬유가 열을 수지 내부로 전달시켜 난연성을 저하시키기 때문에 유리섬유로 보강된 폴리카보네이트 수지의 난연 성능은 유리섬유로 인해 크게 저하되는데, 이러한 문제를 해결하기 위하여 난연제와 함께 유기 실리콘계 화합물을 2.0 중량부 이상 첨가하여 난연 성능을 개선하였다. 그러나, 유기 실리콘계 화합물을 2.0 중량부 이상 첨가할 경우 굴곡강도, 굴곡 모듈러스, 내열도가 하락하게 되며, 액상 실리콘계 오일을 사용할 경우 생산성이 저하된다.

[0008] 본 발명자들은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 연구 검토한 결과, 금속염계 난연제 및 불소화 폴리올레핀계 수지를 포함하는 유리섬유로 보강된 폴리카보네이트 수지에 유기 실리콘 화합물 2 종을 함께 첨가함으로써 1.5 중량부 이하의 유기 실리콘 화합물만을 첨가하여도 난연 성능이 우수한 조성물을 얻을 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하게 된 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 난연성이 우수한 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 난연성 및 내충격성이 우수한 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 (A)유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지, (B)2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물, (C)금속염계 난연제 및 (D)불소화 폴리올레핀계 수지로 구성되며, 상기 (B)2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물은 (b1)실록산계 화합물 및 (b2)실리콘계 수지 조성물로 구성되는 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

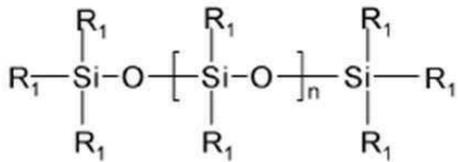
[0012] 본 발명의 어느 한 구체예로, 상기 (A)유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, (b1)실록산계 화합물 및 (b2)실리콘계 수지 조성물로 구성되는 상기 (B)2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물은 0.2 내지 1.5 중량부를 포함할 수 있다. .

[0013] 본 발명의 다른 구체예로, 상기 (A)유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 상기 (C)금속염계 난연제는 0.03 내지 0.5 중량부이고, 상기 (D)불소화 폴리올레핀계 수지는 0.1 내지 0.5 중량부를 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 구체예로, 상기 (A)유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지는 (a1)폴리카보네이트 수지 60 내지 95 중량% 및 (a2)유리섬유 5 내지 40 중량%로 구성될 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 구체예로, 상기 (b1)실록산계 화합물은 하기의 화학식 1로 나타낸다.

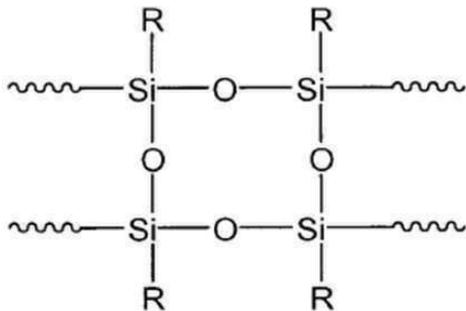
[0016] [화학식 1]



[0017] (상기 식에서 R₁은 서로 독립적으로 C₁₋₈의 알킬기, C₆₋₃₆의 아릴기 또는 알킬치환 아릴기를 나타내며, 반복 단위의 수를 나타내는 n은 1≤n≤10,000 범위의 정수임).

[0019] 본 발명의 또 다른 구체예로, 상기 (b2)실리콘계 수지 조성물은 하기의 화학식 2로 나타낸다.

[0020] [화학식 2]



[0021] (상기 식에서, R은 서로 독립적으로 수소, 알킬, 알킬렌, 아릴, 아릴렌 또는 알킬, 알킬렌, 아릴렌기의 유도체를 나타냄).

[0023] 본 발명의 또 다른 구체예로, 상기 (b1)실록산계 화합물은 폴리디메틸디페닐실록산(poly-dimethyl-diphenylene siloxane)일 수 있다.

[0024] 나아가, 상기 (b2)실리콘계 수지 조성물은 메틸페닐 실리콘계 수지(methylphenyl silicone resin)일 수 있다.

[0025] 더 나아가, 상기 (C)금속염계 난연제는 퍼플루오로부탄 설펜소네이트 칼륨(potassium perfluorobutane sulfonate) 또는 디페닐설펜소네이트 칼륨(potassium diphenylsulfonesulfonate)이다.

[0026] 본 발명의 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물은 1.5 mm 두께에서 V0의 UL94 가연성 등급인 것을 특징으로 한다.

[0027] 상기 수지 조성물은 커플링제, 자외선 흡수제, 무기물 첨가제, 난연제, 활제, 가소제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 안료, 염료, 이형제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명은 난연성 및 내충격성이 우수한 효과를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명의 내용을 하기에서 상세히 설명한다.
- [0030] 본 발명의 유리섬유 보강 열가소성 수지 조성물의 조성인 (A)(a1)폴리카보네이트 수지 및 (a2)유리섬유로 구성된 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지, (B)(b1)실록산계 화합물 및 (b2)실리콘계 수지 조성물로 구성된 2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물, (C)금속염계 난연제 및 (D)불소화 폴리올레핀계 수지에 대하여 하기에서 자세히 설명한다.
- [0031] (A) 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지
- [0032] 본 발명에 사용될 수 있는 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지는 (a1)폴리카보네이트 수지를 매트릭스로 하고 여기에 (a2)유리섬유가 보강된 것이다.
- [0033] (a1)폴리카보네이트 수지
- [0034] 상기 폴리카보네이트 수지의 제조방법은 이 분야의 통상적 지식을 가진 자에게는 이미 잘 알려져 있다.
- [0035] 구체예에서는 상기 폴리카보네이트 수지는 분자량 조절제와 촉매의 존재하에서 디히드록시페놀과 포스젠을 반응시켜 제조하거나 디히드록시페놀과 디페닐카보네이트와 같은 카보네이트 전구체의 에스테르 상호교환반응을 이용하여 제조한다.
- [0036] 본 발명에 적합한 디히드록시 페놀은 비스페놀이며, 바람직한 비스페놀은 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀A)이다. 상기 비스페놀A는 부분적 또는 전체적으로 다른 디히드록시페놀로 대체될 수 있다. 상기 비스페놀A 이외의 디히드록시 페놀은 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(4-히드록시페닐)술폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 비스(4-히드록시페닐)에테르 등이 있으며, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판 같은 할로젠화 비스페놀 등을 포함한다.
- [0037] 본 발명의 폴리카보네이트 수지는 단일중합체이거나 두 종류 이상의 디히드록시페놀을 사용한 공중합체, 또는 이러한 수지들의 혼합물일 수 있다.
- [0038] 또한 본 발명의 폴리카보네이트 수지는 선형 폴리카보네이트, 가지 달린(branched) 폴리카보네이트, 폴리에스테르 카보네이트 공중합체, 그리고 실리콘 공중합 폴리카보네이트 등을 포함한다.
- [0039] 상기 선형 폴리카보네이트 수지는 비스페놀A계 폴리카보네이트 수지이다.
- [0040] 상기 가지 달린 폴리카보네이트는 트리멜리틱 무수물, 트리멜리틱산 등과 같은 다관능성 방향족 화합물을 디히드록시페놀과 카보네이트 전구체와 반응시켜 제조할 수 있다.
- [0041] 또한 상기 폴리에스테르카보네이트 공중합체는 이관능성 카르복실산을 디히드록시 페놀과 카보네이트 전구체와 반응시켜 제조할 수 있다.
- [0042] 상기 폴리카보네이트 수지는 중량 평균 분자량(Mw)이 10,000 내지 200,000인 것인 것이 바람직하고, 15,000 내지 80,000인 것을 더욱 바람직하게 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] (a2)유리섬유
- [0044] 본 발명에서 사용되는 (a2)유리섬유는 이 분야의 통상적 지식을 가진 자에게는 이미 잘 알려져 있는 것으로, 상업적 구입이 용이하며, 통상의 방법으로 제조될 수 있다.
- [0045] 유리섬유의 단면은 원형 외에도 특수한 사용용도에 따라 단면의 변화를 줄 수 있다. 본 발명에서는 유리섬유의 형상은 어떠한 종류를 사용하여도 무관하며, 모든 종류의 유리섬유를 사용할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 하나의 구체예에서는 길이 3?6 mm, 단면 지름 10?20 μm의 원형인 유리섬유를 사용할 수 있다.

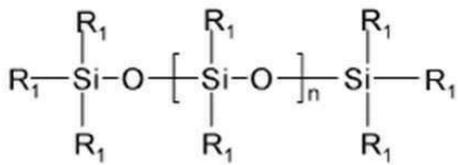
[0047] 본 발명에서는 유리섬유와 매트릭스 수지와 반응을 막고 함침도를 향상하기 위하여 유리섬유의 표면을 표면 처리제로 처리할 수 있다. 상기 표면처리제로는 커플링제 등이 사용될 수 있으며, 표면처리 방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 실시될 수 있다. 본 발명에서는 상기 커플링제로는 실란 커플링제가 바람직하게 사용될 수 있다.

[0048] 바람직하게는 상기 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지는 폴리카보네이트 수지 60~95 중량% 및 유리섬유 5~40 중량%를 포함한다.

[0049] (B)(b1)실록산계 화합물 및 (b2)실리콘계 수지 조성물로 구성된 2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물

[0050] (b1)실록산계 화합물은 하기의 화학식 1로 나타낸다.

[0051] [화학식 1]



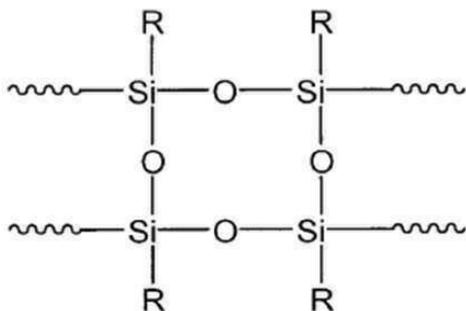
[0052]

[0053] (상기 식에서 R₁은 서로 독립적으로 C₁₋₈의 알킬기, C₆-C₃₆의 아릴기 또는 알킬치환 아릴기를 나타내며, 반복 단위의 수를 나타내는 n은 1 ≤ n ≤ 10,000 범위의 정수임).

[0054] 상기 (b1)실록산계 화합물의 예로는 바람직하게도 폴리디메틸디페닐실록산(poly-dimethyl-diphenylene siloxane)이 있으며, 페닐 함량 및 분자량에 관계 없이 모두 적용 가능하다.

[0055] (b2)실리콘계 수지 조성물은 하기의 화학식 2로 나타낸다.

[0056] [화학식 2]



[0057]

[0058] (상기 식에서, R은 서로 독립적으로 수소, 알킬, 알킬렌, 아릴, 아릴렌 또는 알킬, 알킬렌, 아릴렌기의 유도체를 나타냄).

[0059] 상기 (b2)실리콘계 수지 조성물의 예로는 바람직하게도 메틸페닐 실리콘계 수지(methylphenyl silicone resin)가 있으며, 메틸페닐 실리콘계 수지는 페닐 함량 및 분자량에 관계없이 모두 적용 가능하다.

[0060] 상기 (B)(b1)실록산계 화합물 및 (b2)실리콘계 수지 조성물로 구성된 2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물은 (A)유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 0.2~1.5 중량부를 포함한다. 상기 (b1)실록산계 화합물의 함량은 (B) 2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물 전체 함량에 대하여 0.1~1.4 중량부인 것이 바람직하다. 또한 상기 (b2)실리콘계 수지 조성물의 함량은 (B) 2종의 유기 실리콘계 화합물의 혼합물 전체 함량에 대하여 0.1~1.4 중량부인 것이 바람직하다.

[0061] (C)금속염계 난연제

[0062] 본 발명의 유리섬유 보강 수지 조성물에는, 난연성 부여 등의 목적으로, (B)금속염계 난연제가 첨가된다. 본 발명의 금속염계 난연제로는 유기 알칼리 금속염 화합물 및/또는 유기 알칼리토류 금속염 화합물이 있다. 상기 유기 알칼리 금속염 화합물 및/또는 유기 알칼리토류 금속염 화합물에는 여러 가지가 있지만, 적어도 하나의 탄소 원자를 갖는 유기산 또는 유기산 에스테르의 알칼리 금속염이나 알칼리토류 금속염이 바람직하다.

[0063] 여기서, 유기산 또는 유기산 에스테르로는, 유기 설폰산, 유기 카복실산, 폴리스티렌설폰산 등을 들 수 있다. 한편, 알칼리 금속으로는 나트륨, 칼륨, 리튬 및 세슘 등을 들 수 있다. 알칼리토류 금속으로는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨 등을 들 수 있다. 그 중에서도 나트륨, 칼륨 및 세슘의 염이 바람직하게 사용된다. 또한, 그 유기산의 염은 불소, 염소 및 브롬과 같은 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다.

[0064] 상기 각종 유기 알칼리 금속염 화합물이나 유기 알칼리토류 금속염 화합물 중 유기 설폰산으로는, 하기 화학식 3으로 표시되는 퍼플루오로알칸 설폰산의 알칼리 금속염 화합물이나 알칼리토류 금속염 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0065] [화학식 3]



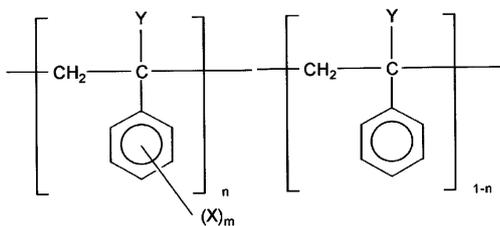
[0067] (상기 식에서, n은 1 내지 10의 정수를 나타내고, M은 리튬, 나트륨, 칼륨 및 세슘 등의 알칼리 금속, 또는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨 등의 알칼리토류 금속을 나타내고, m은 M의 원자수를 나타낸다.)

[0068] 상기 화학식 3에 있어서, 퍼플루오로알칸설폰산으로는, 예컨대, 퍼플루오로메탄설폰산, 퍼플루오로에탄설폰산, 퍼플루오로프로판설폰산, 퍼플루오로부탄설폰산, 퍼플루오로메틸부탄설폰산, 퍼플루오로헥산설폰산, 퍼플루오로헵탄설폰산 및 퍼플루오로옥탄설폰산 등을 들 수 있다. 특히, 이들의 칼륨염이 바람직하게 사용된다.

[0069] 그 밖에, 알킬설폰산, 벤젠설폰산, 알킬벤젠설폰산, 디페닐설폰산, 나프탈렌설폰산, 2,5-디클로로벤젠설폰산, 2,4,5-트리클로로벤젠설폰산, 디페닐설폰-3-설폰산, 디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 나프탈렌트리설폰산 및 이들의 불소 치환체 및 폴리스티렌설폰산 등의 유기 설폰산의 알칼리 금속염이나 알칼리토류 금속염 등을 들 수 있다. 특히, 퍼플루오로알칸설폰산 및 디페닐설폰산이 바람직하다.

[0070] 다음으로, 폴리스티렌설폰산의 알칼리 금속염 화합물 및/또는 알칼리토류 금속염 화합물로서는, 화학식 4로 표시되는 설폰산염기 함유 방향족 비닐계 수지를 들 수 있다.

[0071] [화학식 4]



[0072] (상기 식에서, X는 설폰산염기를 나타내고, m은 1 내지 5를 나타낸다. Y는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타낸다. n은 몰분율을 나타내고, 0<n≤1이다.)

[0073] 여기서, 상기 설폰산염기는 설폰산의 알칼리 금속염 및/또는 알칼리토류 금속염이고, 금속으로는 나트륨, 칼륨, 리튬, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨 등을 들 수 있다.

[0074] 또한, Y는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다. m은 1 내지 5이고, n은 0<n≤1인 관계이다. 즉, 설폰산염기(X)는, 방향환에 대하여, 전체 치환된 것일 수도 있고, 부분 치환된 것, 또는 비치환된 것을 포함한 것이어도 된다.

[0075] 본 발명 폴리카보네이트 수지 조성물이 난연성의 효과를 얻기 위해서는, 설폰산염기의 치환 비율은 설폰산염기 함유 방향족 비닐계 수지의 함유량 등을 고려하여 결정되고, 특별히 제한은 없지만, 일반적으로는 10 내지 100% 치환된 것이 사용된다.

[0076] 또한, 폴리스티렌설폰산의 알칼리 금속염 및/또는 알칼리 토류 금속염에 있어서, 설폰산염기 함유 방향족 비

닐계 수지는 상기 화학식 4의 폴리스티렌 수지에 한정되는 것이 아니라, 스티렌계 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체와의 공중합체여도 된다.

- [0078] 여기서, 산 염기 함유 방향족 비닐계 수지의 제조방법으로는, (i) 상기 설펜산기 등을 갖는 방향족 비닐계 단량체, 또는 이들과 공중합 가능한 다른 단량체를 중합 또는 공중합하는 방법, (ii) 방향족 비닐계 중합체, 또는 방향족 비닐계 단량체와 다른 공중합 가능한 단량체와의 공중합체, 또는 이들의 혼합 중합체를 설펜화하여, 알칼리 금속 및/또는 알칼리토류 금속으로 중화하는 방법이 있다.
- [0079] 예컨대, (ii)의 방법으로는, 폴리스티렌 수지의 1,2-디클로로에탄 용액에 진한 황산과 무수 아세트산의 혼합액을 가하고 가열하여 수 시간 반응함으로써, 폴리스티렌설펜 산화물을 제조한다. 이어서, 설펜산기와 해당물량의 수산화칼륨 또는 수산화나트륨으로 중화함으로써 폴리스티렌설펜산 칼륨염 또는 나트륨염을 얻을 수 있다.
- [0080] 전술한 설펜산염기 함유 방향족 비닐계 수지의 중량 평균 분자량으로는, 1,000 내지 300,000, 바람직하게는 2,000 내지 200,000 정도이다. 또한, 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법으로 측정할 수 있다.
- [0081] 유기 카복실산으로는, 예컨대, 퍼플루오로포름산, 퍼플루오로메탄카복실산, 퍼플루오로에탄카복실산, 퍼플루오로프로판카복실산, 퍼플루오로부탄카복실산, 퍼플루오로메틸부탄카복실산, 퍼플루오로헥산카복실산, 퍼플루오로헵탄카복실산 및 퍼플루오로옥탄카복실산 등을 들 수 있고, 이들 유기 카복실산의 알칼리 금속염이나 알칼리토류 금속염이 사용된다. 알칼리 금속염이나 알칼리토류 금속염은 상기와 동일하다.
- [0082] 유기 알칼리 금속염 및 유기 알칼리토류 염에 있어서, 설펜산 알칼리 금속염, 설펜산 알칼리토류 금속염, 폴리스티렌 설펜산 알칼리 금속염 및 폴리스티렌 설펜산 알칼리토류 금속염이 바람직하다.
- [0083] 유기 알칼리 금속염 화합물 및/또는 유기 알칼리토류 염 화합물은 1 종을 사용할 수도 있고, 2 종 이상을 조합시켜 사용할 수도 있다.
- [0084] 본 발명의 난연성 유리섬유 강화 폴리카보네이트 수지 조성물에서는, 상기 (C)금속염계 난연제는 (A)(a1)폴리카보네이트 수지와 (a2)유리섬유로 구성된 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 0.03 내지 0.5 중량부인 것이 요구된다. 상기 (C)성분의 함유량이 0.03 중량부 미만이면 난연성의 발현이 불충분하다.
- [0085] 가장 바람직하게도, 본 발명의 상기 (C)금속염계 난연제의 예는 퍼플루오로부탄 설펜포네이트 칼륨(potassium perfluorobutane sulfonate) 또는 디페닐설펜포네이트 칼륨(potassium diphenylsulfonesulfonate)이다.
- [0086] (D)불소화 폴리올레핀계 수지
- [0087] 본 발명에서 첨가하는 불소화 폴리올레핀계 수지는 드립방지제 역할로써, 난연성을 향상시키기 위한 발명에서 첨가하는 것으로 본 발명의 분야의 당업자에게 널리 알려져 있다.
- [0088] 본 발명의 난연성이 우수한 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 조성물은 커플링제, 자외선 흡수제, 무기물 첨가제, 난연제, 활제, 가소제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 안료, 염료, 이형제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0089] 본 발명의 유리섬유 보강 폴리카보네이트의 난연성은 UL-94 규정에 준하여 1.5 mm 두께 시편을 이용하여 평가하였을 때, V0의 UL94 가연성 등급이다.
- [0090] 본 발명은 하기의 실시예를 통하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0091] 실시예

[0092] 하기의 실시예 및 비교실시예에서 사용된 각 성분의 및 사양은 다음과 같다:

[0093] (A) 유리섬유 보강 폴리카보네이트 수지 조성물

[0094] (a1) 폴리카보네이트 수지 : 중량평균분자량 28,600 g/mol인 비스페놀-A형의 폴리카보네이트를 사용하였다.

[0095] (a2) 유리섬유 : 섬유길이가 3 mm이고 필라멘트 직경이 13 μm인 KCC사의 CS321-EC10-3을 사용하였다.

[0096] (b1) 실리콘 화합물 1 : 폴리디메틸디페닐렌 실록산(Poly-dimethyl-diphenylene siloxane)으로 MPM사의 TSF-433을 사용하였다.

[0097] (b2) 실리콘 화합물 2 : 메틸페닐실리콘 수지(Methylphenyl silicone resin)로 ShinEtsu사의 X-40-9805를 사용하였다.

[0098] (C) 금속염계 난연제: KPBS(potassium perfluorobutane sulfonate)로 3M사의 FR-2050을 사용하였다.

[0099] (D) 불소화 폴리올레핀계 수지 : 미국 Dupont사의 테프론(상품명) 7AJ를 사용하였다.

[0100] (E) 열안정제 : CIBA사의 IRGANOX-1076

[0101] (F) 이형제 : Mitsui사의 HI-WAX 400P

[0102] 실시예 1~11 및 비교실시예 1~7

[0103] 각 구성성분을 통상의 혼합기에서 혼합하고 L/D=35, Φ = 45 mm인 이축 압출기를 이용하여 압출한 후, 압출물을 펠렛 형태로 제조하였다. 이때 유리섬유는 별도의 피더로 투입하였다. 사출 온도 280~300℃에서 물성 측정 및 난연도 평가를 위한 시편을 10 oz 사출기를 이용하여 제조하였다. 이들 시편은 23℃, 상대습도 50%에서 48시간 방치한 후 ASTM 규격에 따라 물성을 측정하였다.

표 1

	실시예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(a1)폴리카보네이트	90			80					70		
(a2)유리섬유	10			20					30		
(b1)실리콘 화합물	0.2	0.5	0.3	0.3	0.5	1.0	0.4	0.8	0.4	0.7	0.8
(b2)실리콘 화합물	0.5	0.3	0.2	0.1	0.4	0.2	0.8	0.6	0.3	0.3	0.5
(C)금속염계 난연제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(D)불소화 폴리올레핀계 수지	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(E)열안정제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(F)이형제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

표 2

	비교 실시예						
	1	2	3	4	5	6	7
(a1)폴리카보네이트	90		80			70	
(a2)유리섬유	10		20			30	
(b1)실리콘 화합물	0.5	1.5	1.0	2.5	2.0	2.0	4.0

(C)금속염계 난연제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.15	0.1	0.1
(D)불소화 폴리올레핀계 수지	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5
(E)열안정제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(F)이형제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0106] 물성 평가 방법

[0107] 상기의 방법으로 제조된 수지 조성물에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과를 표 3 및 표 4에 기술하였다.

[0108] (1) 난연도 : UL-94 규정에 준하여 1.5 mm 두께 시편을 이용하여 평가하였다.

[0109] (2) 노치 IZOD 충격강도 : 1/8" 시편에 대하여 ASTM D256 규격에 따라 측정하였다.(1/8 노치, kgf?cm/cm)

[0110] (3) 굴곡 모듈러스 : ASTM D790 규격에 의하여 측정하였다.

[0111] (4) HDT : ASTM D648 규격에 의하여 측정하였다.

표 3

[0112]

	실시예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
IZOD 충격강도 (1/8", kgf?cm/cm)	12.9	13.2	12.4	15.7	16.3	15.3	15.2	14.4	18.2	18.9	19.5
굴곡 모듈러스 (kgf/cm ²)	38600	38200	39000	53900	52300	52200	52500	52200	73300	72400	72600
열변형 온도(Heat Distortion Temperature)(°C)	139	138	139	143	142	142	142	142	142	142	142
UL94 난연도(연소시간)	V0 (21")	V0 (18")	V0 (29")	V0 (42")	V0 (32")	V0 (23")	V0 (25")	V0 (19")	V1 (75")	V0 (38")	V0 (29")

표 4

[0113]

	비교실시예						
	1	2	3	4	5	6	7
IZOD 충격강도 (1/8", kgf?cm/cm)	13.7	14.5	14.6	16.5	15.7	20.1	22.1
굴곡 모듈러스 (kgf/cm ²)	37400	35400	51200	49300	48700	68800	67500
열변형 온도(Heat Distortion Temperature)(°C)	138	137	142	140	140	141	140
UL94 난연도(연소시간)	V1(83")	V0(28")	V1(126")	V0(41")	V0(55")	V1(132")	V0(36")

[0114] 상기 표 3 및 4에서 볼 수 있듯이, 실시예 1~7은 폴리디메틸디페닐렌 실록산과 메틸페닐실리콘 수지를 혼합하여 사용한 것으로 폴리디메틸디페닐렌 실록산만을 사용한 비교실시예 1~11과 다르게 적은양으로도 난연성이 더 우수함을 볼 수 있다.

[0115] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며,

이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.