

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년06월21일  
C08L 69/00 (2006.01) (11) 등록번호 10-0592018  
(24) 등록일자 2006년06월14일

(21) 출원번호	10-2001-7007078	(65) 공개번호	10-2001-0101140
(22) 출원일자	2001년06월07일	(43) 공개일자	2001년11월14일
번역문 제출일자	2001년06월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/009104	(87) 국제공개번호	WO 2000/34389
국제출원일자	1999년11월25일	국제공개일자	2000년06월15일

(81) 지정국      국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 모로코,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장      19856485.6      1998년12월08일      독일(DE)

(73) 특허권자      바이엘 악티엔게젤샤프트  
독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자      조벨, 미카엘  
독일 데-50823 쾰른 쉬르머 스트라쎄 18

에켈, 토마스  
독일 데-41540 도르마겐 파우엔스트라쎄 51

비트만, 디터  
독일 데-51375 레버쿠센 에른스트-루드비히-키르흐너-스트라 쎄 41

켈러, 베른트  
독일 테-47608 켈더른 임 빈켈 34

(74) 대리인                      주성민  
   김영

심사관 : 박함용

## (54) 기계적 성질이 개선된 폴리카르보네이트 성형 재료

### 요약

본 발명은 열가소성 폴리카르보네이트, 및 폴리카르보네이트 100 중량부당 0.01 내지 30 중량부의, 평균 입경 1 nm 내지 20  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 1 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 아연 화합물을 포함하는 열가소성 성형 물질에 관한 것이다.

### 색인어

열가소성 폴리카르보네이트, 아연 화합물, 방염제, 그래프트 중합체, 비닐 공중합체

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 기계적 성질이 개선되고 본래의 색조(crude shade)가 개선된, 아연 화합물을 포함하는 폴리카르보네이트 성형 조성물에 관한 것이다.

#### 배경기술

열가소성 성형 조성물, 특히 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 동중중합체 및(또는) 공중합체, 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르를 포함하는 열가소성 성형 조성물은 많은 문헌에 공지되어 있다. 이는 특히 ABS 중합체의 사용에 적용된다. 단지 예시를 위해 하기 문헌들을 참고 문헌으로 인용하였다: DE-A 19 616, WO 97/40092, EP-A 728 811, EP-A 315 868 (=US-A 4 937 285), EP-A 0 174 493 (US-P 4 983 658), US-P 5 030 675, JA 5 920 240, EP-A 0 363 608 (=US-PS 204 394), EP-A 0 767 204, EP-A 0 611 798, WO 96/27600 및 EP-A 0 754.

상기 종래 기술 문헌에 기재된 열가소성 성형 조성물은 그의 기계적 성질에 있어서 여전히 개선될 필요가 있다. 이는 특히 이러한 성형 조성물이 파단 신율, ESC 성질 및 열변형 온도(heat distortion point)에 대해서 높은 요건이 부여되는, 예를 들면 자동차 산업에서 안전-관련 부품에 사용될 때 적용된다. 공지된 성형 조성물의 본래의 색조에서도 또한 개선이 요구된다.

EP-A 761 746에는 폴리카르보네이트 및 임의로 다른 열가소성 물질을 기재로 하고, 초미립자(very fine-particled) 무기 분말과 방염제를 포함하는 성형 조성물이 기재되어 있다. 다른 성형 조성물 중에서 산화아연이 언급되어 있다. 평균 입경으로서 0.1 내지 100 nm가 언급되어 있다.

#### 발명의 상세한 설명

놀랍게도 본 발명에 이르러, 폴리카르보네이트 성형 조성물에 특정 입경의 아연 화합물을 첨가하면, 그 조성물은 개선된 본래의 색조와 개선된 기계적 성질을 갖게 된다는 사실을 발견하게 되었다. 따라서 본 발명은 열가소성 폴리카르보네이트, 및 폴리카르보네이트 100 중량부당 0.01 내지 30 중량부의, 평균 입경이 1 nm 내지 20  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 1 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 아연 화합물을 포함하는 열가소성 성형 조성물을 제공한다.

본 발명은 또한 하기 성분 A 내지 D를 포함하는 열가소성 성형 조성물을 제공한다.

A. 방향족 폴리카르보네이트 40 내지 99 중량부, 바람직하게는 50 내지 95 중량부, 특히 바람직하게는 60 내지 90 중량부,

B. 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 핵이 치환된 스티렌,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 메타크릴레이트 및  $C_1$ - $C_8$ -알킬 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체와, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 메타크릴레이트,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 아크릴레이트, 말레산 무수물 및 N-치환된 말레이미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체와의 비닐 (공)중합체 0 내지 50 중량부, 바람직하게는 1 내지 40 중량부,

C. 단일불포화 또는 고도불포화 올레핀, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 클로로프로펜, 부타디엔 및 이소프렌, 비닐 아세테이트, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 핵이 치환된 스티렌, 비닐 시아나이드, 예를 들면 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 N-치환된 말레이미드로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상의 단량체를 포함하는 그래프트 공중합체 0.5 내지 60 중량부, 바람직하게는 1 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 30 중량부,

D. 평균 입경이 100 nm 이하인 산화아연을 제외하고는, 평균 입경이 1 nm 내지 20  $\mu$ m, 바람직하게는 1 nm 내지 10  $\mu$ m인 아연 화합물 0.01 내지 30 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 0.01 내지 10 중량부, 매우 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부.

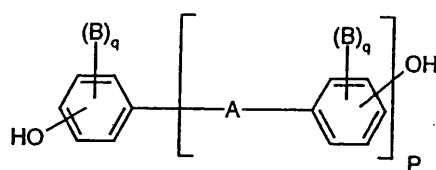
본 발명에 따른 성형 조성물은 추가로 첨가제 (성분 E)로서, 통상적인 방염제, 초미립자 무기 화합물 또는 불소화 폴리올레핀 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 방염제 및 초미립자 무기 화합물은 일반적으로 각각 0.1 내지 25 중량부, 바람직하게는 2 내지 15 중량부의 양으로 사용된다. 불소화 폴리올레핀은 일반적으로 0.01 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 2 중량부의 양으로 사용된다.

성분 A+B+C+D+E의 중량부의 총합은 100이다.

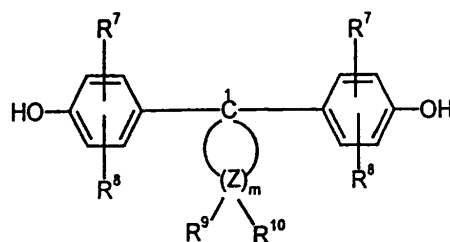
#### 성분 A

본 발명에 적합한 성분 A에 따른 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 하기 화학식 I의 디페놀을 기재로 하는 것, 또는 하기 화학식 II의 알킬-치환된 디하이드록시페닐시클로알칸을 기재로 하는 것이다.

화학식 I



화학식 II



상기 식에서,

A는 단일 결합,  $C_1$ - $C_5$ -알킬렌,  $C_2$ - $C_5$ -알킬리렌,  $C_5$ - $C_6$  시클로알킬리렌, -S- 또는 - $SO_2$ -이고,

B는 염소 또는 브롬이고,

q는 0, 1 또는 2이고,

p는 1 또는 0이고,

$R^7$  및  $R^8$ 은 서로 독립적으로 각각 수소, 할로젠, 바람직하게는 염소 또는 브롬,  $C_1$ - $C_8$ -알킬,  $C_5$ - $C_6$ -시클로알킬,  $C_6$ - $C_{10}$ -아릴, 바람직하게는 페닐, 및  $C_7$ - $C_{12}$ -아르알킬, 바람직하게는 페닐- $C_1$ - $C_4$ -알킬, 특히 벤질이고,

m은 정수 4, 5, 6 또는 7, 바람직하게는 4 또는 5이고,

$R^9$  및  $R^{10}$ 은 각 Z에 대해 개별적으로 선택될 수 있고, 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1$ - $C_6$ -알킬이고,

Z는 탄소이며, 단 적어도 하나의 원자 Z에서  $R^9$  및  $R^{10}$ 은 동시에 알킬이다.

화학식 I의 적합한 디페놀은 예를 들면 하이드로퀴논, 레조르시놀, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)-프로판, 2,4-비스-(4-하이드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-시클로헥산, 2,2-비스-(3-클로로-4-하이드록시페닐)-프로판 및 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-하이드록시페닐)-프로판이다.

화학식 I의 바람직한 디페놀은 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-하이드록시페닐)-프로판 및 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-시클로헥산이다.

화학식 II의 바람직한 디페놀은 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸-시클로헥산, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 및 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-2,4,4-트리메틸-시클로펜탄이다.

본 발명에 적합한 폴리카르보네이트는 호모폴리카르보네이트와 코폴리카르보네이트 모두이다.

성분 A는 상기 정의된 열가소성 폴리카르보네이트의 혼합물일 수도 있다.

폴리카르보네이트는 디페놀로부터 상 계면(phase boundary) 방법에 의해 포스젠을 사용하여, 또는 균질 상(homogeneous phase) 방법(소위 피리딘 방법)에 의해 포스젠을 사용하여 공지된 방법으로 제조할 수 있는데, 상응하는 양의 공지의 사슬 중단제(chain stopper)에 의해 공지된 방법으로 분자량을 조절하는 것도 가능하다.

적합한 사슬 중단제는 예를 들면 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀, 및 또한 장쇄 알킬페놀, 예를 들면 DE-OS 28 42 005에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀, 또는 독일특허출원 P 3506472.2에 따른 알킬치환체 내에 총 탄소원자수 8 내지 20의 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예를 들면 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소-옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸-헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸-헵틸)-페놀이다.

사슬 중단제의 양은 사용된 화학식 I 및(또는) II의 특정 디페놀의 총량을 기준으로 일반적으로 0.5 내지 10 몰%이다.

본 발명에 적합한 폴리카르보네이트 A는 평균 분자량(예를 들면 초원심분리법 또는 산란광 측정법에 의해 측정된  $M_w$ , 중량 평균)이 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 20,000 내지 80,000이다.

본 발명에 따라 적합한 폴리카르보네이트 A는 공지된 방법으로 분지될 수 있는데, 특히 바람직하게는 사용된 디페놀의 총량을 기준으로 0.05 내지 2 몰%의, 삼관능성 또는 그 이상의 관능성의 화합물, 예를 들면 페놀성 기를 3개 이상 갖는 화합물을 혼입시켜 분지될 수 있다.

비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 외에, 바람직한 폴리카르보네이트는 비스페놀 A와, 디페놀의 총물량을 기준으로 15 몰% 이하의 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-하이드록시페닐)-프로판과의 코폴리카르보네이트, 및 비스페놀 A와, 디페놀의 총물량을 기준으로 60 몰% 이하의 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산과의 코폴리카르보네이트이다.

폴리카르보네이트 A는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트로 부분적으로 또는 전부 대체될 수 있다. 성분 A의 방향족 폴리카르보네이트는 또한 폴리실록산 블록을 함유할 수도 있다. 그의 제법은 예를 들면 DE-OS 33 34 872 및 US-PS 3 821 325에 기재되어 있다.

### 성분 B

본 발명에 따라 사용될 수 있는 성분 B에 따른 비닐 (공)중합체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌 및(또는) 핵이 치환된 스티렌,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 메타크릴레이트 및  $C_1$ - $C_8$ -알킬 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체 (B.1)와, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 메타크릴레이트,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 아크릴레이트, 말레산 무수물 및(또는) N-치환된 말레이미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체(B.2)와의 비닐 (공)중합체이다.

$C_1$ - $C_8$ -알킬 아크릴레이트 및  $C_1$ - $C_8$ -알킬 메타크릴레이트는 각각 아크릴산 및 메타크릴산과 탄소원자수 1 내지 8의 일가 알코올과의 에스테르이다. 메틸, 에틸 및 프로필 메타크릴레이트가 특히 바람직하다. 메틸 메타크릴레이트가 특히 바람직한 메타크릴산 에스테르로서 언급되어 있다.

성분 B에 따른 조성을 갖는 열가소성 (공)중합체는 성분 C의 제조를 위한 그래프팅 중합 동안, 특히 다량의 단량체가 소량의 고무 상에 그래프팅될 때 부산물로서 생성될 수 있다. 본 발명에 따라 사용되는 (공)중합체 B의 양에는 그래프팅 중합의 부산물의 양이 포함되지 않는다.

성분 B에 따른 (공)중합체는 수지성이고 열가소성이며, 고무를 함유하지 않는다.

열가소성 (공)중합체 B는 50 내지 99 중량부, 바람직하게는 60 내지 95 중량부의 B.1과 50 내지 1 중량부, 바람직하게는 40 내지 5 중량부의 B.2를 포함한다.

특히 바람직한 (공)중합체 B는 스티렌과 아크릴로니트릴 및 임의로 메틸 메타크릴레이트와의 (공)중합체,  $\alpha$ -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 및 임의로 메틸 메타크릴레이트와의 (공)중합체, 또는 스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 및 임의로 메틸 메타크릴레이트와의 (공)중합체이다.

성분 B에 따른 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체는 공지되어 있고, 자유 라디칼 중합, 특히 유화, 현탁, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조될 수 있다. 성분 B에 따른 공중합체는 분자량  $M_w$  (광 산란법 또는 침강법에 의해 측정된 중량 평균)이 바람직하게는 15,000 내지 200,000이다.

본 발명에 따른 특히 바람직한 공중합체 B는 또한 스티렌과 말레산 무수물의 랜덤(randomly built-up) 공중합체로서, 이는 상응하는 단량체들로부터 연속 벌크 또는 용액 중합에 의해 불완전한 전환율로써 제조될 수 있다.

본 발명에 적합한 랜덤 스티렌/말레산 무수물 공중합체의 2가지 성분의 함량은 광범위하게 변할 수 있다. 말레산 무수물의 바람직한 함량은 5 내지 25 중량%이다.

본 발명에 적합한 성분 B에 따른 랜덤 스티렌/말레산 무수물 공중합체의 분자량 ( $M_n$ , 수 평균)은 광범위하게 변할 수 있다. 60,000 내지 200,000의 범위가 바람직하다. 이 물질에 대해, 극한 점도는 0.3 내지 0.9가 바람직하다 (25 °C에서 디메틸 포름아미드 중에서 측정됨; 문헌[호프만(Hoffmann), 크로머(Kroemer), 쿤(Kuhn), Polymeranalytik I [Polymer Analysis I], Stuttgart 1977, 316 페이지 이하 참조]).

스티렌 대신에, 비닐 (공)중합체 B는 또한 핵이 치환된 스티렌, 예를 들면 p-메틸스티렌, 비닐톨루엔 및 2,4-디메틸스티렌, 및 다른 치환된 스티렌, 예를 들면  $\alpha$ -메틸스티렌을 포함할 수 있고, 이들은 임의로 할로겐화될 수 있다.

성분 B는 또한 비닐 (공)중합체의 혼합물일 수 있다.

### 성분 C

그라프트 중합체 C는 예를 들면, 클로로프로렌, 1,3-부타디엔, 이소프로렌, 스티렌, 아크릴로니트릴, 에틸렌, 프로필렌, 비닐 아세테이트 및 알코올 성분 내의 탄소원자수 1 내지 18의 (메트)-아크릴산 에스테르의 단량체들 중 2종 이상으로부터 실질적으로 수득가능한 고무-탄성을 갖는 그라프트 공중합체를 포함하며, 즉 예를 들면 문헌["Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]" (Houben-Weyl), vol. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, p.393-406] 및 부크날(C.B. Bucknall)의 문헌["Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977]에 기술되어 있는 것과 같은 중합체이다. 바람직한 중합체 C는 부분적으로 가교결합되고, 겔 함량이 20 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상, 특히 60 중량% 이상이다.

바람직한 그라프트 중합체 C는,

(C.1) (C.1.1) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 핵이 할로겐 또는 메틸로 치환된 스티렌,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 메타크릴레이트, 특히 메틸 메타크릴레이트, 또는  $C_1$ - $C_8$ -알킬 아크릴레이트, 특히 메틸 메타크릴레이트, 또는 이들 화합물의 혼합물 50 내지 95 중량부와, (C.1.2) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 메타크릴레이트, 특히 메틸 메타크릴레이트,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 아크릴레이트, 특히 메틸 아크릴레이트, 말레산 무수물 또는  $C_1$ - $C_4$ -알킬- 또는 페닐-N-치환된 말레이미드, 또는 이들 화합물의 혼합물 5 내지 50 중량부와와의 혼합물 5 내지 95 중량부, 바람직하게는 30 내지 80 중량부가,

(C.2)  $-10^{\circ}\text{C}$  미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 5 내지 95 중량부, 바람직하게는 20 내지 70 중량부에 그라프팅-제조된 그라프트 중합체를 포함한다.

바람직한 그라프트 중합체 C는 예를 들면 스티렌 및(또는) 아크릴로니트릴 및(또는) (메트)아크릴산 알킬 에스테르와 그라프팅된 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체 및 아크릴레이트 고무; 즉 DE-OS 194 173 (=US-PS 3 564 077)에 기재된 유형의 공중합체; 및 아크릴산 또는 메타크릴산 알킬 에스테르, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 및(또는) 알킬스티렌과 그라프팅된 폴리부타디엔 또는 부타디엔/스티렌 또는 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체, 폴리이소부텐 또는 폴리이소프로렌, 예를 들면 DE-OS 23 48 377 (=US-PS 3 919 353)에 기재된 것들이다.

특히 바람직한 중합체 C는 예를 들면 ABS 중합체, 예를 들면 DE-OS 20 35 390 (=US-PS 3 644 574) 또는 DE-OS 22 48 242 (=GB-PS 1 409 275)에 기술된 것들이다.

특히 바람직한 그라프트 중합체 C는,

(I) 그라프트 생성물을 기준으로 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%, 특히 20 내지 40 중량%의 1종 이상의 (메트)아크릴산 에스테르, 또는 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%, 특히 20 내지 40 중량%의, 혼합물을 기준으로 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 35 중량%의 아크릴로니트릴 또는 (메트)아크릴산 에스테르와, 혼합물을 기준으로 50 내지 90 중량%, 바람직하게는 65 내지 80 중량% 스티렌과의 혼합물과,

(II) 그라프트 생성물을 기준으로 30 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 내지 85 중량%, 특히 60 내지 80 중량%의, II를 기준으로 50 중량% 이상의 그라프트 기재로서 부타디엔 라디칼을 갖는 부타디엔 중합체와의 그라프팅 반응에 의해 수득될 수 있는 그라프트 중합체이다.

그라프트 기재 II의 겔 함량은 바람직하게는 20 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상이고 (톨루엔 중에서 측정됨), 그라프팅도 G는 0.15 내지 0.55이고, 그라프트 중합체의 평균 입경  $d_{50}$ 는 0.05 내지  $2\ \mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.1 내지  $0.6\ \mu\text{m}$ 이다.

(메트)아크릴산 에스테르 I은 아크릴산 또는 메타크릴산과 탄소원자수 1 내지 18의 일가 알코올의 에스테르이다. 메틸, 에틸 및 프로필 메타크릴레이트가 특히 바람직하다.

부타디엔 라디칼 외에도, 그라프트 기재 II는 II를 기준으로 50 중량% 이하의, 다른 에틸렌계 불포화 단량체의 라디칼, 예를 들면 스티렌, 아크릴로니트릴, 알코올 성분 내에 탄소원자수 1 내지 4의 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르(예를 들면 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트), 비닐 에스테르 및(또는) 비닐 에테르의 라디칼을 함유할 수 있다. 바람직한 그라프트 기재 II는 순수 폴리부타디엔을 포함한다.

그라프팅도 G란 그라프팅된 그라프팅 단량체:그라프트 기재의 중량비를 나타내며, 단위를 갖지 않는다.

평균 입경  $d_{50}$ 이란 각 경우 입자의 50 중량%가 그 직경의 위와 아래에 위치하는 직경을 말한다. 이는 초원심분리법에 의해 결정될 수 있다 (스콜탄(W.Scholtan) 및 란지(H.Lange), Kolloid, Z. und Z.Polymere 250(1972), 782-796).

특히 바람직한 중합체 C는 예를 들면 또한,

(a) 그라프트 기재로서 C를 기준으로 20 내지 90 중량%의 유리 전이 온도가  $-20^{\circ}\text{C}$  미만인 아크릴레이트 고무와,

(b) 그라프팅 단량체로서 C를 기준으로 10 내지 80 중량%의 1종 이상의 중합성 에틸렌계 불포화 단량체 (C.1 참조)와의 그라프트 중합체이다.

중합체 C의 아크릴레이트 고무(a)는 바람직하게는 아크릴산 알킬 에스테르의, 임의로 (a)를 기준으로 40 중량% 이하의 다른 중합성 에틸렌계 불포화 단량체와의 중합체이다. 바람직한 중합성 아크릴산 에스테르에는  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -알킬 에스테르, 예를 들면 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로게노알킬 에스테르, 바람직하게는 할로게노- $\text{C}_1\text{-C}_8$ -알킬 에스테르, 예를 들면 클로로에틸 아크릴레이트, 및 이들 단량체의 혼합물이 포함된다.

가교결합을 위해, 1개 이상의 중합가능한 이중 결합을 갖는 단량체를 공중합시킬 수 있다. 가교결합 단량체의 바람직한 예로는 탄소원자수 3 내지 8의 불포화 모노카르복실산과 탄소원자수 3 내지 12의 불포화 일가 알코올, 또는 2 내지 4개의 OH기를 갖는 탄소원자수 2 내지 20의 포화 폴리올과의 에스테르, 예를 들면 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트; 고도불포화 복소환 화합물, 예를 들면 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이트; 다관능성 비닐 화합물, 예를 들면 디- 및 트리비닐벤젠; 및 또한 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트가 있다.

바람직한 가교결합 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 3개 이상의 에틸렌계 불포화 기를 함유하는 복소환 화합물이다.

특히 바람직한 가교결합 단량체는 환상 단량체 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리비닐 시아누레이트, 트리아크릴로일헥사하이드로-s-트리아진 및 트리알릴벤젠이다.

가교결합 단량체의 양은 그라프트 기재(a)를 기준으로 바람직하게는 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.

3개 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 환상 가교결합 단량체의 경우, 그 양을 그라프트 기재(a)의 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.

그라프트 기재(a)의 제조를 위해 아크릴산 에스테르 외에 임의로 사용할 수 있는 바람직한 "다른" 중합성 에틸렌계 불포화 단량체는 예를 들면 아크릴로니트릴, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트 및 부타디엔이다. 그라프트 기재(a)로서 바람직한 아크릴레이트 고무는 겔 함량이 60 중량% 이상인 유화 중합체이다.

추가로 적합한 그라프트 기재는 공보(Offenlegungsschriften) DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 및 DE-OS 36 31 539에 기재된 것과 같은, 그라프팅-활성 위치를 갖는 실리콘 고무이다.

그라프트 기재(a)의 겔 함량은  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 디메틸포름아미드 중에서 측정한다 (호프만, 크로머 및 쿤, Polymeranalytik I and II [Polymer Analysis I and II], Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

그라프팅 단량체가 그라프팅 반응 동안에 그라프트 기재상에 반드시 완전하게 그라프팅될 필요는 없다고 알려져 있기 때문에, 본 발명에 따라서 그라프트 중합체 C는 또한 그라프트 기재의 존재하에 그라프팅 단량체의 중합에 의해 수득된 생성물로서 이해해야 한다.

성분 C는 또한 그라프트 중합체들의 혼합물일 수 있다.

## 성분 D

주기율표의 제3 내지 제5 주족 금속과 제1 내지 제8 아족 금속, 바람직하게는 제3 내지 제5 주족 금속과 제4 내지 제8 아족 금속과, 산소, 탄소, 질소, 수소, 황 및 규소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소와의 아연 화합물을 성분 D로서 사용할 수 있다.

본 발명에 따라 사용할 수 있는 바람직한 아연 화합물은 산화아연, 황화아연, 인산아연, 붕산아연 및(또는) 황산아연이다. 황화아연 및 붕산아연이 특히 바람직하다. 황화아연이 매우 바람직하다.

본 발명에 따라 평균 입경은 1 nm 내지 20  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 1 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 이다.

황화아연을 사용하는 경우, 예를 들어 평균 입경이 150 내지 1,800 nm, 바람직하게는 200 내지 500 nm, 특히 바람직하게는 280 내지 400 nm이면 매우 유리하다.

붕산아연을 사용하는 경우, 평균 입경은 0.5  $\mu\text{m}$  내지 15  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$  내지 12  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 2 내지 10  $\mu\text{m}$ 이다.

입자 크기와 입경은 항상 스콜탄 등의 방법 (Kolloid-Z. und Z.Polymere 250(1972), 782 내지 796 페이지)에 의한 초원심분리법에 의해 측정된 평균 입경  $d_{50}$ 을 의미한다.

아연 화합물은 분말, 페이스트, 졸, 분산액 또는 현탁액 형태일 수 있다. 분말은 분산액, 졸 또는 현탁액으로부터 침전시킴으로써 얻을 수 있다.

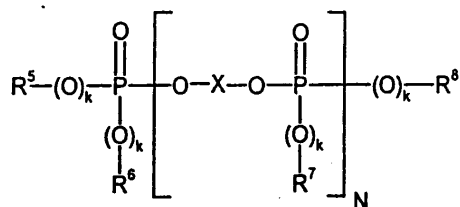
## 성분 E

본 발명에 따른 성형 조성물은 일반적으로 0.01 내지 25 중량부의 방염제를 포함할 수 있다. 방염제의 예로는 유기 할로겐 화합물, 예를 들면 데카브로모비스페닐 에테르 및 테트라브로모비스페놀; 무기 할로겐 화합물, 예를 들면 브롬화암모늄; 질소 화합물, 예를 들면 멜라민 및 멜라민-포름알데히드 수지; 무기 수산화물 화합물, 예를 들면 Mg 수산화물 및 Al 수산화물; 및 무기 화합물, 예를 들면 산화알루미늄, 이산화티탄, 산화안티몬, 메타붕산바륨, 하이드록소안티모네이트, 산화지르콘, 수산화지르콘, 산화몰리브덴, 몰리브덴산암모늄, 붕산주석, 붕산암모늄, 메타붕산바륨 및 산화주석 뿐만 아니라 실록산 화합물이 있다.

또한 EP-A 363 608, EP-A 345 522 또는 EP-A 640 655에 기술된 것과 같은 인 화합물을 방염 화합물로 더욱 사용할 수도 있다.

이러한 인 화합물은 예를 들면 하기 화학식 III의 인 화합물이다.

화학식 III



상기 식에서,

$\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  및  $\text{R}^8$ 은 서로 독립적으로 각각 임의로 할로겐화된  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -알킬, 또는  $\text{C}_5\text{-C}_6$ -시클로알킬,  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -아릴 또는  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -아르알킬이고, 이들은 각각 알킬, 바람직하게는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬, 및(또는) 할로겐, 바람직하게는 염소 및 브롬으로 임의로 치환된다.



바람직하게는  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  및  $R^8$ 은 서로 독립적으로  $C_1$ - $C_4$ -알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐- $C_1$ - $C_4$ -알킬이다. 방향족 기  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  및  $R^8$ 은 다시 할로젠 및(또는) 알킬기, 바람직하게는 염소, 브롬 및(또는)  $C_1$ - $C_4$ -알킬로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴 라디칼은 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐 및 이들의 상응하는 브롬화 및 염소화 유도체이다.

화학식 III에서 X는 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵 방향족 라디칼이다. 이는 바람직하게는 화학식 I의 디페놀로부터 유도된다. 디페닐페놀, 비스페놀 A, 레조르시놀 또는 하이드로퀴논 또는 이들의 염소화 또는 브롬화 유도체가 특히 바람직하다.

화학식 III에서 k는 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, 바람직하게는 1이다.

N은 0 내지 30, 바람직하게는 0이거나 또는 평균적으로 0.3 내지 20, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히는 0.5 내지 6이다.

화학식 III의 인 화합물의 혼합물은 바람직하게는 인 화합물의 총량을 기준으로 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 12 내지 40 중량%의 1종 이상의 모노인 화합물과 1종 이상의 올리고머성 인 화합물, 또는 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 내지 88 중량%의 올리고머성 인 화합물의 혼합물을 포함한다.

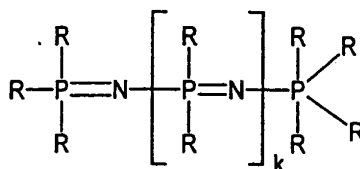
화학식 III의 모노인 화합물은 특히 트리부틸 포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐 크레실 포스페이트, 디페닐 옥틸 포스페이트, 디페닐 2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐) 포스페이트, 할로젠-치환된 아릴 포스페이트, 메틸포스폰산 디메틸 에스테르, 메틸포스폰산 디페닐 에스테르, 페닐포스폰산 디에틸 에스테르, 트리페닐포스핀 옥사이드 또는 트리크레실포스핀 옥사이드이다.

단량체와 화학식 III의 올리고머성 인 화합물의 혼합물은 평균 N 값이 0.3 내지 20, 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 6이다.

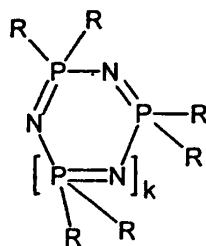
화학식 III에 따른 인 화합물은 공지되어 있거나 (예를 들면 EP-A 363 608, EP-A 640 655 및 EP-A 542 522 참조), 공지된 방법에 의해 유사한 방식으로 제조될 수 있다 (예를 들면 문헌[Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry], vol.18, p.301 이하 참조, 1979; 및 호우벤-웨일(Houben-Weyl), Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], vol.12/1, p.43; Beilstein vol.6, p.177] 참조).

방염제로서 사용할 수 있는 추가의 인-함유 화합물은 하기 화학식 IIIa에 따른 선형 포스파젠, 및 하기 화학식 IIIb에 따른 환상 포스파젠이다.

화학식 IIIa



화학식 IIIb



상기 식에서:

R은 각각 동일하거나 상이하고, 아미노, 각각 임의로 할로젠화된, 바람직하게는 불소로 할로젠화된 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알콕시, 또는 C<sub>5</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-시클로알킬, C<sub>6</sub>- 내지 C<sub>20</sub>-아릴, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸, C<sub>6</sub>- 내지 C<sub>20</sub>-아릴옥시, 바람직하게는 페녹시 또는 나프틸옥시, 또는 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-아르알킬, 바람직하게는 페닐-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬이고, 이들은 각각 알킬, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 및(또는) 할로젠, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬으로 임의로 치환되고,

k는 0 또는 1 내지 15의 수이고, 바람직하게는 1 내지 10의 수이다.

예로서는 프로폭시포스파젠, 페녹시포스파젠, 메틸페녹시포스파젠, 아미노포스파젠 및 플루오로알킬포스파젠을 언급할 수 있다.

페녹시포스파젠이 바람직하다.

포스파젠은 단독으로 사용하거나 혼합물로서 사용할 수 있다. 라디칼 R은 항상 동일할 수 있거나, 또는 화학식 IIIa 및 IIIb의 2개 이상의 라디칼은 상이할 수 있다.

포스파젠 및 그의 제법은 예를 들면 EP-A 728811, DE-A 1961668 및 WO 97/40092에 기재되어 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 임의로 화학식 III, IIIa 및 IIIb의 화합물과 다른 방염제를 20 중량부 이하의 양으로 포함할 수 있다. 상승 작용이 있는 방염제가 바람직하다. 추가의 방염제의 예로는 유기 할로젠 화합물, 예를 들면 데카브로모비스페닐 에테르 및 테트라브로모비스페놀; 무기 할로젠 화합물, 예를 들면 브롬화암모늄; 질소 화합물, 예를 들면 멜라민 및 멜라민-포름알데히드 수지; 또는 실록산 화합물이 있다. 본 발명에 따른 성형 조성물은 임의로 무기 화합물 D로부터 유도된 무기 물질, 예를 들면 무기 수산화물 화합물, 예를 들면 Mg 수산화물 및 Al 수산화물; 및 무기 화합물, 예를 들면 산화알루미늄, 산화안티몬, 메타붕산바륨, 하이드록소안티모네이트, 산화지르콘, 수산화지르콘, 산화몰리브덴, 몰리브덴산암모늄, 붕산아연, 붕산암모늄, 메타붕산바륨 및 산화주석을 포함할 수 있다.

바람직한 방염제는 화학식 III, IIIa 및 IIIb의 인 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 화학식 III의 인 화합물이 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물은 추가로 본 발명에 따른 성형 조성물의 방염성에 유리한 효과를 주는 초미립자 무기 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 무기 화합물에는 주기율표의 제1 내지 제5 주족 금속 또는 제1 내지 제8 아족 금속, 바람직하게는 제2 내지 제5 주족 금속 또는 제4 내지 제8 아족 금속, 특히 바람직하게는 제3 내지 제5 주족 금속 또는 제4 내지 제8 아족 금속 1종 이상과, 산소, 황, 붕소, 인, 탄소, 질소, 수소 및(또는) 규소 원소의 화합물이 포함되는데, 이 때 본 발명에 따른 아연 화합물 (성분 D)은 여기서 제외된다.

바람직한 화합물은 예를 들면 산화물, 수산화물, 함수 산화물, 황산염, 아황산염, 황화물, 탄산염, 탄화물, 질산염, 아질산염, 질화물, 붕산염, 규산염, 인산염, 수소화물, 아인산염 또는 포스폰산염이다.

바람직한 초미립자 무기 화합물은 예를 들면  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , 철 산화물,  $\text{NaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ , 바나듐 산화물 및 규산염, 예를 들면 Al 규산염, Mg 규산염 및 1, 2 및 3차원 규산염이다. 혼합물 및 도핑된 화합물을 또한 사용할 수도 있다. 더욱이, 나노크기(nanoscale) 입자를 중합체와의 혼화성을 개선시키기 위해 유기 분자로 표면-개질시킬 수도 있다. 소수성 또는 친수성 표면을 이러한 방식으로 생성시킬 수 있다.

평균 입경은 200 nm 미만, 바람직하게는 150 nm 미만, 특히 1 내지 100 nm이다.

입자 크기와 입경은 항상 스킨 등 (Kolloid-Z. und Z. Polymere 250(1972), 782 내지 796 페이지)의 방법에 의한 초원심분리법에 의해 측정된 평균 입경  $d_{50}$ 을 의미한다.

무기 화합물은 분말, 페이스트, 졸, 분산액 또는 현탁액 형태일 수 있다. 분말은 분산액, 졸 또는 현탁액으로부터 침전시킴으로써 얻을 수 있다.

분말을 통상적인 방법으로 예를 들면 성형 조성물의 구성성분과 초미립자 무기 분말의 직접 혼련 또는 압출에 의해 열가소성 물질 내에 혼입시킬 수 있다. 바람직한 방법은 예를 들면 방염첨가제, 기타 첨가제, 단량체, 용매 또는 성분 A 중에서 마스터배치를 제조하거나, 성분 B 또는 성분 C의 분산액을 초미립자 무기 물질의 분산액, 현탁액, 페이스트 또는 졸과 공침시키는 것이다.

불소화 폴리올레핀을 추가로 첨가할 수 있다. 불소화 폴리올레핀은 고분자량이고, 유리 전이 온도가  $-30^\circ\text{C}$  보다 높고, 대체로  $100^\circ\text{C}$ 보다 높으며, 불소 함량이 바람직하게는 65 내지 76 중량%, 특히 70 내지 76 중량%이고, 평균 입경  $d_{50}$ 이 0.05 내지  $1,000\ \mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.08 내지  $20\ \mu\text{m}$ 이다. 일반적으로, 불소화 폴리올레핀은 밀도가 1.2 내지  $2.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 이다.

바람직한 불소화 폴리올레핀은 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체이다.

불소화 폴리올레핀은 공지되어 있다 ("Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, 484 내지 494 페이지; "Fluoropolymers" by Wall, Wiley-interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 제13권, 1970, 623 내지 654 페이지; "Modern Plastics Encyclopaedia", 1970 내지 1971, 제47권, no. 10A, 1970년 10월, McGraw-Hill, Inc., New York, 134 내지 774 페이지; "Modern Plastics Encyclopaedia", 1975 내지 1976, 1975년 10월, 제52권, no. 10A, McGraw-Hill, Inc., New York, 27, 28 및 472 페이지 및 US-PS 3671487, 3723373 및 338092 참조).

따라서 이들은 공지된 방법으로, 예를 들면 0 내지  $200^\circ\text{C}$ , 바람직하게는 20 내지  $100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 7 내지  $71\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력 하에서 자유 라디칼을 형성하는 촉매, 예를 들면 나트륨 퍼옥시디술페이트, 칼륨 퍼옥시디술페이트 또는 암모늄 퍼옥시디술페이트를 사용하여 수성 매질 내에서 테트라플루오로에틸렌을 중합시켜 제조할 수 있다 (추가 상세한 내용은 미국 특허 제2 393 967호 참조). 이 물질은 사용 형태에 따라 밀도가 1.2 내지  $2.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 이고, 평균 입경이 0.05 내지  $1,000\ \text{nm}$ 일 수 있다.

본 발명에 따라 바람직한 불소화 폴리올레핀은 테트라플루오로에틸렌 중합체이고, 평균 입경이 0.05 내지  $20\ \mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.08 내지  $10\ \mu\text{m}$ 이고, 밀도가 1.2 내지  $1.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 이들은 바람직하게는 테트라플루오로에틸렌 중합체의 유화액과 그래프트 중합체 C의 유화액과의 응고 혼합물 형태로 사용된다.

분말 형태로 사용할 수 있는 적합한 불소화 폴리올레핀은 평균 입경이 100 내지  $1,000\ \mu\text{m}$ 이고 밀도가  $2.0\ \text{g}/\text{cm}^3$  내지  $2.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 인 테트라플루오로에틸렌 중합체이다.

그래프트 중합체 C와 불소화 폴리올레핀의 응고 혼합물을 제조하기 위해, 우선 평균 라텍스 입경이 0.05 내지  $2\ \mu\text{m}$ , 특히 0.1 내지  $0.6\ \mu\text{m}$ 인 그래프트 중합체 C의 수성 유화액 (라텍스)을 평균 입경 0.05 내지  $20\ \mu\text{m}$ , 특히 0.08 내지  $10\ \mu\text{m}$ 의 불소화 폴리올레핀의 수중 미립자 유화액과 혼합시킨다; 적합한 테트라플루오로에틸렌 중합체 유화액은 고체 함량이 통상적으로 30 내지 70 중량%, 특히 50 내지 60 중량%이다.

그라프트 중합체 C의 수성 유화액은 고체 함량이 25 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내지 45 중량%, 특히 30 내지 35 중량%이다.

성분 C에 대한 기술 내용에서 언급된 양에는 그라프트 중합체와 불소화 폴리올레핀의 응고 혼합물 중의 그라프트 중합체의 양은 포함되지 않는다.

유화액 혼합물 중 그라프트 중합체 C:불소화 폴리올레핀의 중량비는 95:5 내지 60:40이다. 유화액 혼합물을 공지된 방법으로, 예를 들면 분무 건조, 냉동 건조시키거나, 또는 바람직하게는 20 내지 150 °C, 특히 50 내지 100 °C의 온도에서 무기 또는 유기 염, 산 또는 염기, 또는 유기 수-혼화성 용매, 예를 들면 알코올 및 케톤을 첨가함으로써 응고시킨다. 경우에 따라, 50 내지 200 °C, 바람직하게는 70 내지 100 °C에서 건조시킬 수 있다.

적합한 테트라플루오로에틸렌 중합체 유화액은 시판되는 제품이며, 예를 들면 듀폰(DuPont)에서 테플론 30N(Teflon 30N, 등록상표)으로서 입수가 가능하다.

열가소성 성형 조성물에서 적합한 충전제 및 보강재로는 예를 들면 유리 섬유(임의로 절단 또는 분쇄된), 유리 비드, 유리 볼(ball), 판상 보강재, 예를 들면 카울린, 활석, 글리머라이트(glimmerite), 규산염, 석영, 활석, 이산화티탄, 규회석, 운모, 카본 섬유 또는 이들의 혼합물이 있다. 절단 또는 분쇄된 유리 섬유가 보강재로서 바람직하게 사용된다. 보강 효과도 또한 가질 수 있는 바람직한 충전제는 유리 비드, 운모, 실리카이트, 석영, 활석, 티타늄 디옥사이드 및 규회석이다.

충전제 또는 보강재를 갖는 성형 조성물은 충전제 또는 보강재를 갖는 성형 조성물을 기준으로 60 중량% 이하, 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 충전제 및(또는) 보강재를 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 성형 조성물은 추가로 통상적인 첨가제, 예를 들면 적하방지제, 윤활제 및 이형제, 핵형성제, 대전방지제, 안정화제, 충전제 및 보강재, 및 염료 및 안료를 포함할 수 있다.

성분 A 내지 E와 임의로 추가의 첨가제를 포함하는 본 발명에 따른 성형 조성물은 특정 구성성분들을 공지된 방법으로 혼합하고 이 혼합물을 200 내지 300 °C의 온도에서 내부 혼련기, 압출기 및 2축 압출기와 같은 통상적인 장치에서 용융 컴파운딩(compounding) 또는 용융 압출시켜 제조하며, 바람직하게는 불소화 폴리올레핀을 이미 언급된 응고 혼합물 형태로 사용한다.

개별 구성성분들은 특히 약 20 °C (실온) 및 보다 고온 모두에서 공지된 방식으로 연속적으로 및 동시에 혼합할 수 있다.

본 발명의 성형 조성물을 모든 유형의 성형품의 제조에 사용할 수 있다. 특히 성형품을 사출 성형에 의해 제조할 수 있다. 제조가능한 성형품의 예로는 예를 들면 가전기구, 예를 들면 과즙짜는 기계, 커피 제조기 및 믹서, 또는 사무용 기기, 예를 들면 컴퓨터, 프린터 및 모니터를 위한 모든 유형의 외장(housing component), 또는 건축 부문용 커버링 시트(covering sheet) 및 자동차 부문용 부품이 있다. 더욱이 이들은 매우 우수한 전기적 성질을 갖기 때문에 전기공학 분야에서도 사용된다.

본 발명의 성형 조성물은 사용되는 플라스틱의 노치(notched) 충격 강도와 응력-균열 저항에 대한 높은 요건이 요구되는 박막 성형물(예를 들면 데이터 공학 외장)의 제조에 특히 적합하다.

또다르게는 이미 제조된 시트 또는 필름을 취입성형 또는 열성형시킴으로써 성형품을 제조한다.

## 실시예

### 성분 A

25 °C에서 메틸렌 클로라이드 중에서 측정된 상대 용액 점도가 1,252이고 농도가 0.5 g/100 ml인 비스페놀 A를 기재로 하는 폴리카르보네이트.

### 성분 B

스티렌/아크릴로니트릴 비가 72:28이고 극한 점도가 0.55 dl/g (20 °C에서 디메틸포름아미드 중에서 측정됨)인 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체.

#### 성분 C

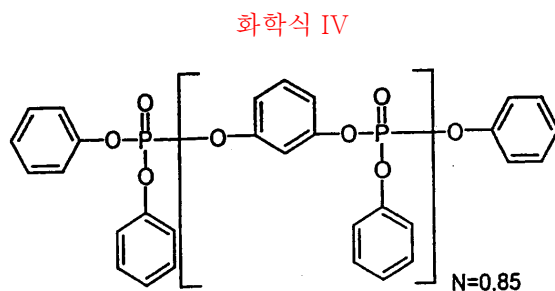
유화 중합에 의해 제조된, 입자 형태의 (평균 입경  $d_{50}=0.3 \mu\text{m}$ ) 가교결합된 폴리부타디엔 고무 60 중량부 상에 73:27 비의 스티렌 및 아크릴로니트릴 40 중량부가 그래프팅된 그래프트 중합체.

#### 성분 D

초미립자 무기 화합물로서 황화아연, 사흐톨리트(Sachtholit) HD (Sachtlebenchemie, Duisburg, Germany; D1) 및 봉산아연, 피레브라케(Firebrake) ZB (Nordmann, Rassmann GmbH & Co, Hamburg, Germany; D2)를 사용한다. 이 물질의 평균 입경은 각각 약 350 nm 및 약 7  $\mu\text{m}$ 이다.

#### 성분 E

사용되는 방염제는 하기 화학식 IV의 성분 E.1이다.



테트라플루오로에틸렌 중합체 (성분 E.2)를 성분 C에 따른 SAN 그래프트 중합체의 수성 유화액과 테트라플루오로에틸렌 중합체의 수성 유화액의 응고 혼합물로서 사용한다. 이 혼합물 중의 그래프트 중합체 C:테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 중량비는 90 중량%:10 중량%이다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 유화액은 고체 함량이 60 중량%이고 평균 입경이 0.05 내지 0.5  $\mu\text{m}$ 이다. SAN 그래프트 중합체 유화액은 고체 함량이 34 중량%이고 평균 라텍스 입경이 0.4  $\mu\text{m}$ 이다.

#### 성분 E-2의 제조

테트라플루오로에틸렌 중합체의 유화액 (듀폰의 테플론 30N)을 SAN 그래프트 중합체 C의 유화액과 혼합하고, 이 혼합물을 고체 중합체를 기준으로 1.8 중량%의 페놀성 황산화제로 안정화시킨다. 이 혼합물을 85 내지 95 °C에서 pH 4 내지 5에서 아세트산과  $\text{MgSO}_4$  (엡솜(Epsom)염)의 수용액을 사용하여 여과시킨 후, 여과시키고, 실질적으로 전해질을 갖지 않게 될 때까지 세척하고, 이어서 원심분리시켜 실질적으로 대부분의 물을 제거한 다음, 100 °C에서 건조시켜 분말을 얻는다. 이어서 이 분말을 전술된 장치에서 화학식 IV에 따른 방염제 및 추가의 성분들과 컴파운딩시킬 수 있다.

#### 본 발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험

성분 A 내지 F를 3ℓ들이 내부 혼련기에서 혼합한다. 260 °C에서 사출 성형기 아르버그(Arburg) 270E에서 성형품을 제조한다.

응력-균열 성질을 260 °C의 물질 온도에서 치수 80×10×4 mm인 막대(bar) 상에서 검사한다. 60 부피%의 톨루엔과 40 부피%의 이소프로판올의 혼합물을 시험 매질로서 사용한다. 시험 건본을 아크-성형된 형판에 의해 예비-신장시키고 (예비-신장률 1.2 내지 2.4 %) 실온에서 시험 매질내에 둔다. 응력-균열 성질은 예비-신장률의 함수로서의 균열 또는 시험 매질 내에서 노출 시간의 함수로서의 파괴(fracture)로서 평가한다.

플로우 라인(flow line) 강도 (용접선)  $a_n$ 은 DIN 53453의 방법에 의해 측정한다.

본래의 색조 (황색 지수 YI)는 ASTM D 1925에 따라 측정한다.

MVR (용융 부피 유속)은 ISO 1133에 따라 측정한다.

장력 E 모듈러스는 ISO 527의 방법에 따라 측정한다.

파단 신율은 F3 덤벨 바(dumbbell bar)상에서 ISO 527의 방법에 따른 장력 E 모듈러스의 측정 방법에서 측정한다.

시험된 물질의 조성과 수득된 데이터를 하기 표 1에 요약하였다.

[표 1]

성분 (중량부)	비교예 1	2	비교예 3	4
A	42.62	42.30	42.62	42.20
B	32.71	32.46	32.71	32.38
C	23.79	23.61	23.79	23.55
D1	-	0.74	-	-
D2	-	-	-	0.98
첨가제	0.89	0.89	0.89	0.89
성질				
본래의 색조 YI	36.15	21.95	36.15	32.16
광도	88.09	93.01	88.09	89.11
MVR [260 °C/5 kg]	9.98	11.20	9.98	12.34
ak Izod 260 °C [-40 °C, 토프(tough)]	60.2	72.5	59.2	69.4
파단 신율 BR [%]	31.7	49.1	31.7	54.8

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

A. 방향족 폴리카르보네이트 40 내지 98 중량부,

B. 비닐 공중합체 0 내지 50 중량부,

C. 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부,

D. 평균 입경이 1 nm 내지 20  $\mu$ m이고 황화아연, 인산아연, 붕산아연 및 황산아연으로부터 선택된 하나 이상의 아연 화합물 0.1 내지 30 중량부를 포함하는 열가소성 성형 조성물.

## 청구항 5.

제4항에 있어서, 방향족 폴리카르보네이트 A를 50 내지 95 중량부 포함하는 성형 조성물.

## 청구항 6.

제4항에 있어서, 상기 성분(C) 그래프트 중합체가

스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 헥이 할로젠 또는 알킬로 치환된 스티렌,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 메타크릴레이트,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 아크릴레이트 또는 이들 화합물의 혼합물 50 내지 95 중량부와, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 메타크릴레이트,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 아크릴레이트, 말레산 무수물,  $C_1$ - $C_4$ -알킬 또는 페닐-N-치환된 말레이미드 또는 이들 화합물의 혼합물 5 내지 50 중량부와 혼합물 5 내지 95 중량부를,

유리 전이 온도가  $-10^{\circ}\text{C}$  미만인 고무 5 내지 95 중량부에 공중합시켜 제조된 것인 성형 조성물.

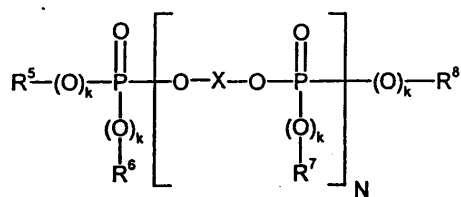
## 청구항 7.

제4항에 있어서, 방염제로서 인 화합물을 포함하는 성형 조성물.

## 청구항 8.

제7항에 있어서, 하기 화학식 III의 인 화합물을 포함하는 성형 조성물.

<화학식 III>



상기 식에서,

$\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  및  $\text{R}^8$ 은 서로 독립적으로 각각 임의로 할로젠화된  $C_1$ - $C_8$ -알킬, 또는  $C_5$ - $C_6$ -시클로알킬,  $C_6$ - $C_{30}$ -아릴 또는  $C_7$ - $C_{12}$ -아르알킬이고, 이들은 각각 알킬, 브롬과 같은 할로젠 또는 이들 양자로 임의로 치환되고,

$k$ 는 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

$N$ 은 0 내지 30이고,

$X$ 는 탄소원자수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵 방향족 라디칼이다.

## 청구항 9.

삭제

**청구항 10.**

삭제

**청구항 11.**

삭제

**청구항 12.**

삭제

**청구항 13.**

제4항에 있어서, 성분 D로서 황화아연, 붕산아연 또는 이들 모두를 포함하는 성형 조성물.

**청구항 14.**

제4항에 있어서, 성분 D로서 황화아연을 포함하는 성형 조성물.

**청구항 15.**

제4항에 있어서, 상기 평균 입경이 1nm 내지 10 $\mu$ m인, 성형 조성물.

**청구항 16.**

제4항 내지 제8항 및 제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 추가의 또다른 1종 이상의 방염제를 총 성형 조성물을 기준으로 0.01 내지 20 중량%의 양으로 포함하는 성형 조성물.

**청구항 17.**

제4항 내지 제8항 및 제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 안정제, 안료, 이형제, 유동 보조제 및 대전 방지제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함하는 성형 조성물.

**청구항 18.**

제4항 내지 제8항 및 제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 성형 조성물로부터 제조된 성형품.