



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년10월27일
(11) 등록번호 10-0865630
(24) 등록일자 2008년10월21일

(51) Int. Cl.
C08L 69/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7006107
(22) 출원일자 2004년04월23일
심사청구일자 2007년07월18일
번역문제출일자 2004년04월23일
(65) 공개번호 10-2005-0036883
(43) 공개일자 2005년04월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/011474
국제출원일자 2002년10월14일
(87) 국제공개번호 WO 2003/037986
국제공개일자 2003년05월08일
(30) 우선권주장
10152318.1 2001년10월26일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
EP1026205 A
EP0994155 A
JP1999199678 A
W02000046298 A1

(73) 특허권자
바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠젠
(72) 발명자
자이델, 안드레아스
독일41542도르마겐비르넨베크5
엑셀, 토마스
독일41540도르마겐파우엔스트라쎄51
비트만, 디터
독일51375레버쿠젠에른스트-루드빅-키르히너-스트
라쎄41
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 원용준

(54) 내충격성이 개질된 난연성 폴리카르보네이트 성형 조성물

(57) 요약

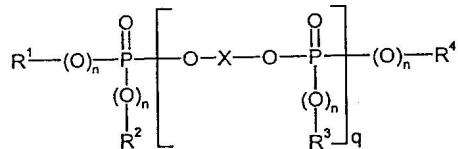
본 발명은 A) 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 50 내지 90 중량부, B) 고무-개질된 비닐(공)중합체 5 내지 20 중량부, C) 1종 이상의 저휘발성, 할로젠 무함유 난연제 2 내지 15 중량부, D) 실리케이트 광물 0.1 내지 6 중량부, E) 불소화 폴리올레핀 0 내지 1 중량부, F) 중합체 첨가제 0 내지 10 중량부를 함유하는 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 고무 함량이 총 조성물의 2 중량% 이상 6 중량% 이하이고, 성분 A) 내지 F)의 중량부의 총합이 100이다. 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 제조된 성형 부품에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- A) 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 50 내지 90 중량부,
 B) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 5 내지 20 중량부,
 C) 하기 화학식 (IV)의 올리고머 인산 에스테르 및(또는) 포스폰산 에스테르에서 선택되는 1종 이상의 난연제 2 내지 15 중량부,

<화학식 IV>



(상기 식에서,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 C_1 내지 C_8 -알킬, 또는 C_5 또는 C_6 -시클로알킬, C_6 내지 C_{20} -아릴 또는 C_7 내지 C_{12} -아르알킬이고, 각각의 경우 알킬로 임의로 치환되고,

n 은 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

q 는 0.9 내지 30이고,

X 는 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵 방향족 라디칼, 또는 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄 지방족 라디칼이고, OH로 치환될 수 있고 8개 이하의 에테르 결합을 함유할 수 있다)

D) 실리케이트 광물 0.1 내지 6 중량부,

E) 불소화 폴리올레핀 0 내지 1 중량부,

F) 중합체 첨가제 0 내지 10 중량부를 함유하고,

고무 함량이 총 조성물의 2 중량% 이상 6 중량% 이하이고, 성분 A) 내지 F)의 중량부의 총합이 100인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 고무 함량이 4 내지 6 중량%인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 C 5 내지 14 중량부를 함유하는 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 D 1 내지 5 중량부를 함유하는 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 D 2 내지 4.5 중량부를 함유하는 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A 65 내지 80 중량부를 함유하는 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 C 10 내지 13.5 중량부를 함유하는 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 불소화 폴리올레핀 0.1 내지 0.5 중량부를 함유하는 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

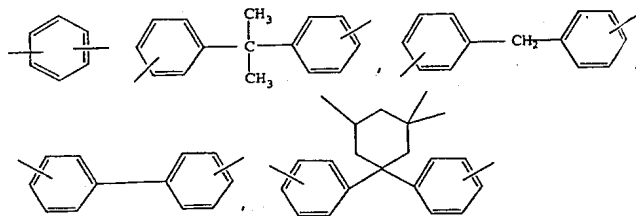
삭제

청구항 12

제1항에 있어서, q가 1 내지 5인 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, X가



으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 B가 그래프트 주쇄 (graft base)로서 유리 전이 온도가 10 °C 미만인 1종 이상의 고무 상에 1종 이상의 비닐 단량체의 그래프트 중합체를 함유하는 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 성분 B가

유리 전이 온도가 10 °C 미만인 1종 이상의 고무 95 내지 5 중량% 상에,

비닐 방향족 화합물, 핵-치환 비닐 방향족 화합물 및 메타크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르 중에서 선택되는 1종 이상의 단량체 50 내지 99 중량% 및

비닐 시아나이드, 메타크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르, 아크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르 및 불포화 카르복실산의 유도체 중에서 선택되는 1종 이상의 단량체 1 내지 50 중량%의 혼합물 5 내지 95 중량%가 그래프트된 그래프트 중합체

를 함유하는 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 그래프트 중합체가 고무 상에 스티렌 50 내지 99 중량% 및 아크릴로니트릴 1 내지 50 중량%의 혼합물이 그래프트된 것인 조성물.

청구항 17

제15항에 있어서, 고무가 디엔 고무, 아크릴레이트 고무, 실리콘 고무 및 EPDM 고무를 포함하는 군 중 하나 이

상으로부터 선택되는 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 고무가 부분적으로 가교결합된 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체 또는 이들의 혼합물인 조성물.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 B 10 내지 15 중량부를 함유하는 조성물.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 윤활제, 이형제, 핵형성제, 대전방지제, 안정화제, 염료, 안료 및 충전제 및 성분 D와 다른 보강제를 포함하는 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 중합체 첨가제를 함유하는 조성물.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

제1항 또는 제2항 중 어느 한 항의 조성물로부터 수득가능한 성형 부품.

청구항 24

제1항 또는 제2항 중 어느 한 항의 조성물로부터 수득가능한 휴대형 컴퓨터 및 휴대폰의 하우징.

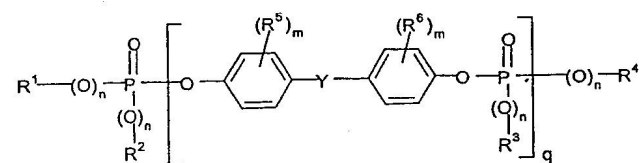
청구항 25

A) 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 50 내지 90 중량부,

B) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 5 내지 20 중량부,

C) 1종 이상의 하기 화학식 (IVa)의 화합물 2 내지 15 중량부,

<화학식 IVa>



(상기 식에서,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 C_1 내지 C_8 -알킬, 또는 C_5 또는 C_6 -시클로알킬, C_6 내지 C_{20} -아릴 또는 C_7 내지 C_{12} -아르알킬이고, 각각의 경우 알킬로 임의로 치환되고,

n 은 1이고,

q 는 0.9 내지 30이고,

m 은 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 C_1 내지 C_4 -알킬이고,

Y 는 C_1 내지 C_7 -알킬리덴, C_1 내지 C_7 -알킬렌, C_5 내지 C_{12} -시클로알킬렌, C_5 내지 C_{12} -시클로알킬리덴, -O-, -S-,

-SO₂- 또는 -CO-이다)

D) 실리케이트 광물 0.1 내지 6 중량부,

E) 불소화 폴리올레핀 0 내지 1 중량부,

F) 중합체 첨가제 0 내지 10 중량부를 함유하고,

고무 함량이 총 조성물의 2 중량% 이상 6 중량% 이하이고, 성분 A) 내지 F)의 중량부의 총합이 100인 조성물.

청구항 26

제25항에 있어서, 고무 함량이 4 내지 6 중량%인 조성물.

명세서

- <1> 본 발명은 박벽형 하우스징 부품의 제조에 특히 적합한, 고무 함량이 총 조성물의 2 내지 6 중량%인 내충격성이 개질된 난연성 폴리카르보네이트 조성물에 관한 것이다.
- <2> 할로젠 무함유 난연성 PC/ABS 성형 조성물은 일반적으로 공지되어 있다.
- <3> 따라서, 예를 들어 US-A 5,204,394에는 난연성 첨가제로서 저휘발성 올리고머 인산 에스테르를 함유하는 난연성 PC/ABS 조성물이 기재되어 있다. 이 성형 조성물은 양호한 열 안정성 및 플로우 라인 강도가 특징이고, 벽 두께 1.6 mm로 UL 94 V 난연성 시험에서 V-0 평가를 받았다. 그러나, 이러한 평가는 다수의 박벽형 제품에 불충분하다. 더 얇은 벽 두께에서도 만족스러운 난연성을 달성하기 위하여, 상대적으로 다량의 가소화성 난연성 첨가제가 첨가되어야 한다. 이러한 성형 조성물은 열 안정성이 불충분하고, 상기 언급된 난연성 시험에서 연소 액적을 형성하는 경향이 있어, UL 94 V 난연성 시험 결과 V-2 평가만을 달성하였다.
- <4> US-A 5,849,827에는 난연제를 함유하는 PC/ABS 성형 조성물의 후연소 시간이 나노스케일 무기 물질의 첨가에 의해 감소될 수 있음이 개시되어 있다. 그러나, 특히 벽 두께가 얇은 경우에 연소 액적을 형성하는 경향은 이것의 영향을 받지 않는다.
- <5> 실리케이트 광물을 함유하는 PC/ABS 조성물 또한 공지되어 있다.
- <6> 이러한 보강용 광물은 매우 광범위한 효과를 얻기 위해 사용될 수 있다. 이들은 예를 들어 조성물의 경도 및 치수 안정성에 긍정적인 효과를 주기 위해 사용된다. EP-A 0 391 413에는 판형 무기 충전제로 보강된 PC/ABS 성형 조성물이 기재되어 있는데, 이것은 낮은 열팽창계수 뿐만 아니라 양호한 인성 및 열 안정성을 특징으로 한다. US-A 5,965,655에는 열팽창계수를 감소시키기 위해 특정 규회석이 첨가된, 양호한 내충격성 및 개선된 표면 외관을 겸비하는 것을 특징으로 하는 PC/ABS 조성물이 기재되어 있다. EP-A 0 452 788에는 표면 광택도를 감소시키기 위해 활석을 첨가한 PC/ABS 성형 조성물이 기재되어 있다. WO 98/51737에는 열 안정성, 용융 유동성, 치수 안정성 및 저온 인성이 개선된, 활석 및 규회석과 같은 광물 충전제를 함유하는 PC/ABS 조성물이 기재되어 있다. EP-A 1 038 920에는 특히, 활석 및 규회석으로 보강된, 가수분해에 대한 안정성이 개선된 PC/ABS 성형 조성물이 기재되어 있다. 그러나, 상기의 모든 성형 조성물은 난연성 성형 조성물이 아니므로, UL 94 V 시험을 통과하지 않은 물질들이다.
- <7> 실리케이트 광물을 함유하는 난연성 PC/ABS 성형 조성물도 또한 공지되어 있다.
- <8> 활석과 같은 판형 광물을 함유하고 쉽게 휘발되는 모노포스페이트 또는 할로젠-함유 첨가제로 난연 처리된 PC/ABS 성형 조성물이 EP-A 0 641 827에 기재되어 있다. 상기 기재된 성형 조성물은 높은 탄성률을 갖지만, 다수의 박벽형 하우스징 제품에 있어서 인성 및 플로우 라인 강도가 불충분하다.
- <9> EP-A 0 754 531에는 충상 알루미늄실리케이트와 같은 판형 충전제를 함유하고 개선된 치수 안정성을 특징으로 하는, 특정 저휘발성 올리고포스페이트로 난연 처리된 PC/ABS 성형 조성물이 기재되어 있다. 원하는 효과를 달성하기 위해서는 비교적 다량의 충전제가 필요한데, 이로 인해 박벽형 제품에 충분한 성형 조성물의 인성이 더 이상 보장되지 못하게 된다.
- <10> WO 00/46298에는 인산 에스테르로 난연성 처리되고 저농도의 활석을 함유하는, 폴리카르보네이트 및 고무-개질된 스티렌 수지의 혼합물이 기재되어 있다. 여기에 기재된 성형 조성물은 가수분해에 대한 내성이 개선된 것이 특징이지만, 박벽형 하우스징 제품에 요구되는 엄격한 난연성 요건을 만족시키지 못한다. WO 00/46298에도 또한 PC/ABS 성형 조성물이 기재되어 있다. 그러나 이것은 쉽게 휘발하는 모노포스페이트를 난연성 첨가제로 사용한

것이고, 사출 성형에서 만족스러운 가공 거동을 보이지 않는다.

- <11> EP-A 1 026 205에도 또한 활석 또는 규회석과 같은 실리케이트 물질을 함유하고 가수분해 거동이 개선됐으나 난연성은 박벽형 제품에 불충분한 것을 특징으로 하는 난연성 PC/ABS 조성물이 기재되어 있다.
- <12> WO 00/39210에는 또한 산가가 낮은 특정 인산 에스테르로 난연 처리되고 가수분해에 대한 내성이 개선된, 보강된 PC/ABS 조성물이 기재되어 있다. 다른 물질들 중에서 활석 또는 활석 및 유리 섬유의 혼합물이 보강 물질로 사용될 수 있다. 상기 문헌에 기재된 성형 조성물은 인성이 불충분하다.
- <13> JP-A 11 199 768에는 난연성 첨가제로서 인산 에스테르를 함유하며, 활석과 같은 무기 충전제를 함유하는 PC/ABS 조성물이 기재되어 있다. 이 성형 조성물은 우수한 난연성 (벽 두께 ≤ 1.0 mm에 대하여 UL 94 V-0 평가) 뿐만 아니라 양호한 열 안정성 및 노치-충격 내성을 특징으로 한다. 그러나 이 성형 조성물은 가공 거동이 불만족스럽다.
- <14> WO 01/48074에 기재된, 특히 순수한 활석을 함유하는 난연 처리된 PC/ABS 성형 조성물은 개선된 응력-균열 거동, 높은 강성 및 양호한 난연성을 특징으로 한다. 그러나, 이것은 다수의 박벽형 하우징 제품의 가공 거동 (가공기계 내 피막 형성 (encrustation) 방지), 열 안정성 및 인성 및 플로우 라인 강도에 대한 엄격한 요건을 만족시키지 못한다.
- <15> 따라서, 본 발명의 목적은 포켓용 컴퓨터 (PDA) 및 노트북 컴퓨터와 같은 박벽형 하우징 부품의 제조에 특히 적합한 난연성 성형 화합물 및 조성물을 개발하는 것이다. 이러한 성형 조성물은 특히
- <16> a.) 벽 두께 ≤ 1.0 mm, 바람직하게는 ≤ 0.9 mm, 특히 ≤ 0.8 mm에서 UL 94 V-0에 준하는 난연성,
- <17> b.) "주싱 (juicing)", 즉, 성형 부품의 제조에서 금형의 청소를 위한 휴지 시간을 초래하고(하거나), 예를 들어 락커 칠 또는 금속화 등에 의한 표면 처리 중 성형 부품 표면상의 유성 퇴적물 때문에 장애를 초래하는 사출 성형 가공 중의 탈기체/누출의 부재,
- <18> c.) 80°C 이상, 바람직하게는 83°C 이상, 특히 85°C 이상에서, HDT/A에 따른 열 안정성,
- <19> d.) 실온에서의 충분한 인성,
- <20> e.) ISO 179/1eU에 따라 측정된 5 kJ/m^2 이상, 바람직하게는 6 kJ/m^2 이상, 특히 7 kJ/m^2 이상의 플로우 라인 강도,
- <21> f.) 박벽형 성형 부품의 제조에 적절할 뿐 아니라 장기 기계적 응력 및 특히 또한 화학 물질의 영향 하에서 파쇄 (균열)를 초래할 수 있는 내부 응력을 피하기 위한 유동성을 포함하는, 다양한 유형의 엄격한 요건을 만족시켜야 한다.
- <22> 상기 목적은 고무 함량이 총 조성물의 2 내지 6 중량%, 바람직하게는 4 내지 6 중량%인 특정 내충격성이 개질된 난연성 폴리카르보네이트 성형 조성물에 의해 달성된다.
- <23> 따라서, 본 발명은
- <24> A) 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카르보네이트 50 내지 90 중량부, 바람직하게는 60 내지 85 중량부, 특히 65 내지 80 중량부,
- <25> B) 고무-개질된 비닐 (공)중합체 5 내지 20 중량부, 바람직하게는 8 내지 18 중량부, 특히 10 내지 15 중량부,
- <26> C) 1종 이상의 저휘발성 할로젠 무함유 난연제, 바람직하게는 올리고머 인산 에스테르, 특히 비스페놀 A 기재 또는 비스페놀 A 유도체 기재의 올리고머 인산 에스테르 2 내지 15 중량부, 바람직하게는 5 내지 14 중량부, 특히 10 내지 13.5 중량부,
- <27> D) 실리케이트 광물, 바람직하게는 활석 또는 규회석, 특히 규회석 0.1 내지 6 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 4.5 중량부,
- <28> E) 불소화 폴리올레핀 0 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부,
- <29> F) 시판되는 중합체 첨가제 0 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부를 함유하고,
- <30> 고무 함량이 총 조성물의 2 중량% 이상 6 중량% 이하, 바람직하게는 4 내지 6 중량%이고, 성분 A) 내지 F)의 중량부의 총합이 100인 조성물을 제공한다.

<31> 상기 조성물은 전형적인 가공 온도에서 총 조성물에 대하여 바람직하게는 0.8 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.5 중량% 이하의 질량 손실을 갖고, 이 질량 손실은 280 °C 온도, 10 K/분의 승온 속도 및 50 ml/분의 질소 기류 중에서 열중량분석 (TGA)에 의해 역학적으로 측정된다.

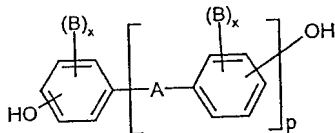
<32> 성분 A

<33> 본 발명에 따른 성분 A의 적합한 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 문헌에 공지되어 있거나 또는 문헌에 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다 (방향족 폴리카르보네이트의 제조에 관해서는, 예를 들어 문헌[Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonate", Interscience Publishers, 1964] 뿐만 아니라 DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396 참조; 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 관해서는, 예를 들어 DE-A 3 077 934 참조).

<34> 방향족 폴리카르보네이트의 제조는, 예를 들어 임의로 사슬정지제, 예를 들어 모노페놀 및 임의로 삼관능성 또는 그 이상의 다관능성의 분지화제, 예를 들어 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용하여, 상계면법에 따라, 디페놀과 카르본산 할라이드, 바람직하게는 포스겐 및(또는) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드를 반응시켜 실시한다.

<35> 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 적합한 디페놀은 바람직하게는 하기 화학식 I의 화합물이다.

화학식 I



<36>

<37> 상기 식에서,

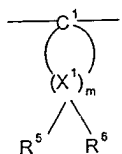
<38> A는 단일 결합, C₁ 내지 C₅-알킬렌, C₂ 내지 C₅-알킬리텐, C₅ 또는 C₆-시클로알킬리텐, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ 내지 C₁₂-아릴렌 (임의로 헤테로원자를 함유하는 추가 방향족 고리가 축합될 수 있음), 또는 하기 화학식 II 또는 III의 라디칼이고,

<39> B는 각각 C₁ 내지 C₁₂-알킬, 바람직하게는 메틸, 할로젠, 바람직하게는 염소 및(또는) 브롬이고,

<40> x는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

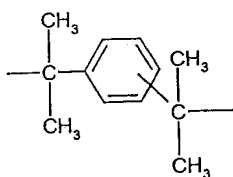
<41> p는 1 또는 0이다.

화학식 II



<42>

화학식 III



<43>

<44> 상기 식에서,

- <45> R^5 및 R^6 은 각각의 X^1 에 대해 개별적으로 선택될 수 있으며, 서로 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_6 -알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸이고,
- <46> X^1 은 탄소이고,
- <47> m 은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5인 정수이되, 단, 하나 이상의 원자 X^1 상에 있는 R^5 및 R^6 이 동시에 알킬이다.
- <48> 바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레소르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)- C_1 - C_5 -알칸, 비스-(히드록시페닐)- C_5 - C_6 -시클로알칸, 비스-(히드록시페닐)-에테르, 비스-(히드록시페닐)-술폰, 비스-(히드록시페닐)-케톤, 비스-(히드록시페닐)-술폰 및 α, α -비스-(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠, 및 이들의 핵-브롬화 및(또는) 핵-염소화 유도체이다.
- <49> 특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 비스페놀 A, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰 뿐만 아니라, 예를 들어 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 또는 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판과 같은 그의 디브롬화 및 테트라브롬화 또는 염소화 유도체이다. 2,2-비스(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A)이 특히 바람직하다.
- <50> 디페놀은 단독으로 또는 서로 임의로 혼합하여 사용할 수 있다. 디페놀은 문헌에 공지되어 있거나 또는 문헌에 공지된 방법에 의해 수득될 수 있다.
- <51> 열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 제조를 위한 적합한 사슬정지제는 예를 들어 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀 뿐만 아니라, DE-A 2 842 005에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀과 같은 장쇄 알킬페놀, 또는 예를 들어 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소-옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀, 및 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀과 같이 알킬 치환체 중의 총 탄소수가 8 내지 20인 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀이다. 사용되는 사슬정지제의 양은 일반적으로 각각의 경우에 사용된 디페놀의 몰수의 합에 대하여 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.
- <52> 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 15,000 내지 80,000의 중량 평균 분자량 (Mw, 예를 들어 초원심분리 또는 광산란 측정에 의해 측정됨)을 갖는다.
- <53> 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 더욱 특히 바람직하게는 사용되는 디페놀의 합의 0.05 내지 2.0 몰%의 삼관능성 또는 그 이상의 다관능성 화합물, 예를 들어 3개 이상의 페놀 기를 갖는 화합물의 혼입에 의해 분지화될 수 있다.
- <54> 호모폴리카르보네이트와 코폴리카르보네이트 둘다 적합하다. 본 발명에 따른 성분 A의 코폴리카르보네이트의 제조를 위해, 히드록시아릴옥시 말단 기를 갖는 폴리디오르가노실록산을 사용하는 디페놀의 총량에 대하여 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%의 양으로 사용할 수 있다. 이들은 공지되어 있고 (예를 들어 US 3 419 634), 문헌에 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 함유하는 코폴리카르보네이트의 제조는 DE-A 3 334 782에 기재되어 있다.
- <55> 바람직한 폴리카르보네이트는 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외에, 또한 상기 언급된 바람직한 디페놀 및(또는) 특히 바람직한 디페놀이 아닌 디페놀이 몰 수의 합에 대하여 15 몰% 이하인 비스페놀 A 코폴리카르보네이트를 포함한다.
- <56> 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 사용되는 방향족 디카르복실산 디할라이드는 바람직하게는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 이산 (diacid) 디클로라이드이다.
- <57> 혼합비가 1:20 내지 20:1인 이소프탈산 및 테레프탈산의 이산 디클로라이드의 혼합물이 특히 바람직하다.
- <58> 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에서 이관능성 산 유도체로서 카르본산 할라이드, 바람직하게는 포스젠이 추가로 함께 사용된다.
- <59> 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에서 사슬정지제로서, 상기 언급된 모노페놀 이외에, 그의 클로로카르

본산 에스테르 및 C_1 내지 C_{22} -알킬 기 또는 할로젠 원자로 임의로 치환될 수 있는 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드 뿐만 아니라 지방족 C_2 내지 C_{22} -모노카르복실산 클로라이드가 적합하게 사용될 수 있다.

- <60> 사슬정지제의 양은 페놀 사슬정지제의 경우에는 디페놀의 몰 수에 대해, 모노카르복실산 클로라이드 사슬정지제의 경우에는 디카르복실산 디클로라이드의 몰 수에 대해 각각 0.1 내지 10 몰%이다.
- <61> 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 또한 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 포함할 수 있다.
- <62> 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 직쇄일 수 있고, 공지된 방식으로 분지된 형태일 수도 있다 (여기에 관해서는 DE-A 2 940 024 및 DE-A 3 007 934 참조).
- <63> 분지화제로서는 예를 들어 트리메산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 테트라클로라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 테트라클로라이드 또는 피로멜리트산 테트라클로라이드와 같은 삼관능성 또는 그 이상의 다관능성의 카르복실산 클로라이드 0.01 내지 1.0 몰% (사용되는 디카르복실산 디클로라이드 기준), 또는 예를 들어 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵텐-2,4,4-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵탄, 1,3,5-트리-(4-히드록시-페닐)-벤젠, 1,1,1-트리-(4-히드록시페닐)-에탄, 트리-(4-히드록시페닐)-페닐-메탄, 2,2-비스[4,4-비스-(4-히드록시페닐)시클로헥실]-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시-페닐이소프로필)-페놀, 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄, 2,6-비스-(2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐이소프로필]페녹시)-메탄, 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리페닐]메틸]-벤젠과 같은 삼관능성 또는 그 이상의 다관능성의 페놀 0.01 내지 1.0 몰% (사용되는 디페놀 기준)를 사용할 수 있다. 페놀 분지화제는 디페놀과 함께 첨가될 수 있는 반면, 산 클로라이드 분지화제는 산 디클로라이드와 함께 첨가될 수 있다.
- <64> 열가소성 방향족 폴리에스테르 카르보네이트에서 카르보네이트 구조 단위의 비율은 임의로 변경될 수 있다. 카르보네이트 기의 비율은 에스테르 기 및 카르보네이트 기의 총합을 기준으로 바람직하게는 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 에스테르 부분 및 카르보네이트 부분 둘다 중축합물에서 블록의 형태로 또는 무작위 분포된 형태로 존재할 수 있다.
- <65> 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트의 상대 용액 점도 ($n_{rel.}$)는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.20 내지 1.32 범위이다 (25 °C에서 메틸렌 클로라이드 용액 100 ml 중의 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트 0.5 g의 용액에서 측정함).
- <66> 열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 단독으로 또는 임의로 혼합하여 사용할 수 있다. 이들은 본 발명에 따른 조성물 중에 바람직하게는 50 내지 90 중량부, 특히 60 내지 85 중량부, 및 더욱 특히 바람직하게는 65 내지 80 중량부의 양으로 함유될 수 있다.

<67> 성분 B

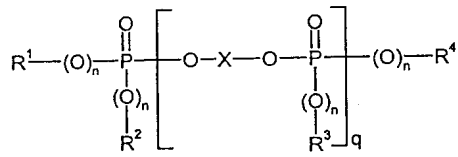
- <68> 성분 B는 그래프트 주쇄 (graft base)로서 유리 전이 온도가 10 °C 미만인 1종 이상의 고무 상의 1종 이상의 비닐 단량체의 그래프트 중합체 B1을 포함한다.
- <69> 바람직한 그래프트 중합체 B1은
- <70> 그래프트 주쇄로서 유리 전이 온도 10 °C 미만, 바람직하게는 0 °C 미만, 특히 바람직하게는 -20 °C 미만인 1종 이상의 고무 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 80 내지 10 중량% 상에
- <71> 1. 비닐 방향족 화합물 및(또는) 핵-치환 비닐 방향족 화합물 (예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및(또는) 메타크릴산-(C_1 - C_8)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량%, 특히 50 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 55 내지 85 중량%, 가장 특히 바람직하게는 60 내지 80 중량%, 및
- <72> 2. 비닐 시아나이드 (아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴과 같은 불포화 니트릴) 및(또는) (메트)아크릴산-(C_1 - C_8)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산 (예를 들어, 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드)의 유도체 (예를 들어, 무수물 및 이미드) 1 내지 50 중량%, 특히 10 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 45 중량%, 가장 특히 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 혼합물이 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 20 내지 90 중량%가 그래프트된 1종 이상의

그래프트 중합체이다.

- <73> 일반적으로 그래프트 주쇄의 평균 입도 (d_{50} 값)는 0.05 내지 10 μm , 바람직하게는 0.1 내지 5 μm , 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 μm 이다.
- <74> 평균 입도 d_{50} 은 그의 위 및 아래에 각각 입자의 50 중량%가 포함되는 직경이고, 초원심분리 측정에 의해 결정될 수 있다 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796].
- <75> 1.의 바람직한 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 단량체 중 1종 이상에서 선택되고, 2.의 바람직한 단량체는 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 단량체 중 1종 이상에서 선택된다.
- <76> 특히 바람직한 단량체는 1.로부터의 스티렌 및 2.로부터의 아크릴로니트릴이다.
- <77> 그래프트 중합체 B1에 적합한 그래프트 주쇄는 예를 들어 디엔 고무, EP(D)M 고무, 즉, 에틸렌/프로필렌, 및 임의로 디엔을 기재로 한 고무, 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무 뿐만 아니라 상기 언급된 계의 2종 이상으로 이루어진 복합 고무를 포함한다.
- <78> 바람직한 그래프트 주쇄는 디엔 고무 (예를 들어, 부타디엔, 이소프렌 등을 기재로 한 것) 또는 디엔 고무 혼합물 또는 디엔 고무 공중합체 또는 예를 들어 부타디엔/스티렌 공중합체와 같은 추가로 공중합가능한 단량체와의 혼합물 (예를 들어, 상기 1. 및 2.에 따름)이되, 단, 그래프트 주쇄의 유리 전이 온도는 10 $^{\circ}\text{C}$ 미만, 바람직하게는 0 $^{\circ}\text{C}$ 미만, 특히 바람직하게는 -10 $^{\circ}\text{C}$ 미만이다.
- <79> 순수한 폴리부타디엔 고무가 특히 바람직하다.
- <80> 특히 바람직한 그래프트 중합체 B1은 예를 들어 DE-A 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) 또는 DE-A 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) 또는 문헌[Ullmanns Enzyklopaedie der Technischen Chemie, Vol. 19 (1980), p. 280 f f]에 기재된 것과 같은 ABS 중합체 (에멀전, 벌크 및 현탁액 ABS)이다. 그래프트 주쇄의 겔 함량은 30 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상이다.
- <81> 그래프트 주쇄의 겔 함량은 25 $^{\circ}\text{C}$ 톨루엔 중에서 측정한다 [M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977].
- <82> 그래프트 공중합체 B1은 자유 라디칼 중합, 예를 들어 에멀전, 현탁액, 용액 또는 벌크 중합, 바람직하게는 에멀전 또는 벌크 중합에 의해 제조된다.
- <83> 특히 적합한 그래프트 고무는 또한 US-P 4 937 285에 따른 유기 과산화수소 및 아스코르브산 개시제 시스템을 이용한 산화환원 개시반응에 의해 제조되는 ABS 중합체이다.
- <84> 공지된 바와 같이, 그래프트 반응에서 그래프트 단량체가 반드시 그래프트 주쇄 상에 완전히 그래프트되는 것이 아니므로, 본 발명에 따른 그래프트 중합체라는 용어도 또한 그래프트 주쇄의 존재 하에서 그래프트 단량체의 (공)중합에 의해 수득되는 생성물 및 후처리 과정에서 발생하는 생성물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- <85> 그래프트 주쇄로서 적합한 아크릴레이트 고무는 바람직하게는 아크릴산 알킬 에스테르의 중합체 및 임의로는 또한 그래프트 주쇄 기준 40 중량% 이하의 다른 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체를 갖는 공중합체이다. 바람직한 중합가능한 아크릴산 에스테르로는 C_1 내지 C_8 -알킬 에스테르, 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르, 할로젠화 알킬 에스테르, 바람직하게는 클로로에틸 아크릴레이트와 같은 할로젠- C_1 - C_8 -알킬 에스테르 뿐만 아니라, 이 단량체들의 혼합물이 포함된다.
- <86> 가교결합을 위하여, 하나 초과와 중합가능한 이중 결합을 함유하는 단량체가 공중합될 수 있다. 가교결합 단량체의 바람직한 예로는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트와 같은, 탄소수 3 내지 8인 불포화 모노카르복실산과 탄소수 3 내지 12인 불포화 1가 알콜 또는 2 내지 4개의 OH 기를 갖고 탄소수가 2 내지 20인 포화 폴리올의 에스테르; 트리비닐 시아누레이트 및 트리알릴 시아누레이트와 같은 다중 불포화 헤테로시클릭 화합물; 디비닐벤젠 및 트리비닐벤젠과 같은 다관능성 비닐 화합물; 및 또한 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트가 있다.
- <87> 바람직한 가교결합 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 3개 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 헤테로시클릭 화합물이다.

- <88> 특히 바람직한 가교결합 단량체는 시클릭 단량체 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아크릴로일헥사히드로-s-트리아진 및 트리알릴벤젠이다. 가교결합 단량체의 양은 그래프트 주쇄에 대해 바람직하게는 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.
- <89> 3개 이상의 에틸렌계 불포화기를 함유하는 시클릭 가교결합 단량체의 경우 그 양을 그래프트 주쇄의 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.
- <90> 아크릴산 에스테르 이외에 그래프트 주쇄의 제조에 임의로 기여할 수 있는 바람직한 중합가능한 "다른" 에틸렌계 불포화 단량체에는 예를 들어 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐-C₁-C₆-알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트 및 부타디엔이 포함된다. 그래프트 주쇄로서 바람직한 아크릴레이트 고무는 겔 함량이 60 중량% 이상인 에멀전 중합체이다.
- <91> 또한 적합한 그래프트 주쇄는 DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 및 DE-A 3 631 539에 기재된 것과 같은 그래프트 활성 부위를 갖는 실리콘 고무이다.
- <92> 성분 B는 또한 1종 이상의 열가소성 비닐 (공)중합체 B2를 포함할 수 있으며, 이 때 상기 언급된 그래프트 중합체 B1은 바람직하게는 본 발명의 조성물 중에 분산된 형태로 존재한다.
- <93> 비닐 (공)중합체 B2로서 비닐 방향족 화합물, 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴), (메트)아크릴산 (C₁-C₈) 알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 뿐만 아니라 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어, 무수물 및 이미드)를 포함하는 군으로부터의 1종 이상의 단량체의 중합체가 적합하다. 특히,
- <94> 예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌과 같은 비닐 방향족 화합물 및(또는) 핵-치환 비닐 방향족 화합물, 및(또는) 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트와 같은 메타크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 60 내지 80 중량%, 및
- <95> 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴과 같은 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴) 및(또는) (메트)아크릴산-(C₁-C₈)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트) 및(또는) 불포화 카르복실산 (예를 들어, 말레산) 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어, 무수물 및 이미드, 예를 들어 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드) 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량% (공)중합체가 적합하다.
- <96> (공)중합체 B2는 수지상이고 열가소성이다.
- <97> 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 바람직하다.
- <98> B2에 따른 (공)중합체는 공지되어 있고, 자유 라디칼 중합, 특히 에멀전, 현탁액, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조될 수 있다. (공)중합체는 바람직하게는 15,000 내지 200,000의 평균 분자량 Mw (중량 평균, 광산란 또는 침강 측정에 의해 결정)을 갖는다.
- <99> 성분 B는 본 발명에 따른 성형 조성물에 5 내지 20 중량부, 바람직하게는 8 내지 18 중량부, 특히 10 내지 15 중량부의 양으로 사용될 수 있다.
- <100> **성분 C**
- <101> 본 발명의 조성물은 저휘발성 할로젠 무함유 난연제를 함유한다. 이러한 난연제의 예로서 올리고머 인산 에스테르 및 포스폰산 에스테르, 포스포나타민 및 포스파젠과 같은 인 함유 화합물 뿐만 아니라 실리콘도 언급될 수 있고, 또한 상기 언급된 여러 성분의 혼합물도 난연제로 사용할 수 있다. 또한 본원에 상세하게 언급되지 않은 다른 저휘발성 난연제, 특히 인 화합물도 단독으로 또는 다른 화합물과 임의로 조합하여 사용할 수 있다.
- <102> 난연성 첨가제로서 하기 화학식 IV의 올리고머 인산 및 포스폰산 에스테르가 바람직하게 사용될 수 있다.

화학식 IV



<103>

<104>

상기 식에서,

<105>

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 C_1 내지 C_8 -알킬, 또는 C_5 또는 C_6 -시클로알킬, C_6 내지 C_{20} -아릴 또는 C_7 내지 C_{12} -아르알킬이고, 각각의 경우 알킬, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 -알킬로 임의로 치환되고,

<106>

n 은 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

<107>

q 는 0.9 내지 30이고,

<108>

X 는 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵 방향족 라디칼, 또는 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄 지방족 라디칼이고, OH-치환될 수 있고 8개 이하의 에테르 결합을 함유할 수 있다.

<109>

바람직하게는, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 가 서로 독립적으로 C_1 내지 C_4 -알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐- C_1 - C_4 -알킬이다. 방향족 기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 다시 알킬 기, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 -알킬로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴 라디칼은 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐이다.

<110>

화학식 (IV)의 X 는 바람직하게는 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵 방향족 라디칼이다. 이것은 바람직하게는 화학식 (I)의 디페놀에서 유도된다.

<111>

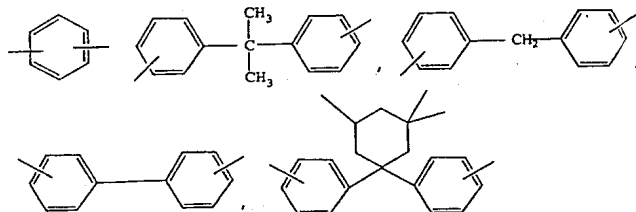
화학식 (IV)의 n 은 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, n 은 바람직하게는 1이다.

<112>

q 는 0.9 내지 30, 바람직하게는 1 내지 15, 특히 바람직하게는 1 내지 5, 특히 1 내지 2의 값이다.

<113>

X 는 특히 바람직하게는



<114>

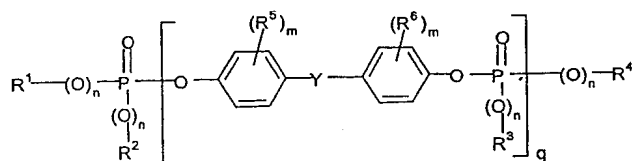
<115>

이고, 특히 X 는 레소르시놀, 히드로퀴논, 비스페놀 A 또는 디페닐페놀에서 유도된다. 특히 바람직하게는, X 는 비스페놀 A에서 유도된다.

<116>

더 바람직한 인 함유 화합물은 화학식 IVa의 화합물이다.

화학식 IVa



<117>

<118>

상기 식에서,

<119>

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , n 및 q 는 화학식 IV에 정의된 바와 같고,

- <120> m은 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고,
- <121> R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 C_1 내지 C_4 -알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고,
- <122> Y는 C_1 내지 C_7 -알킬리덴, C_1 내지 C_7 -알킬렌, C_5 내지 C_{12} -시클로알킬렌, C_5 내지 C_{12} -시클로알킬리덴, -O-, -S-, -SO₂- 또는 -CO-, 바람직하게는 이소프로필리덴 또는 메틸렌이다.
- <123> 화학식 IV 및 IVa에 따른 여러 성분의 혼합물도 또한 바람직하게 사용될 수 있고, 이 때 이들은 화학 구조 뿐만 아니라 올리고머화의 정도 q 둘다에 있어서 다를 수 있다.
- <124> 본 발명에 따른 성분 C로서 또한 모노포스페이트 (q=0)도, 그 자체가 충분히 휘발성이 낮거나 또는 충분히 낮은 농도에서 사용될 수 있는 한 임의로 다른 화합물과 혼합하여 사용할 수 있다.
- <125> 성분 C에 따른 인 화합물은 공지되어 있거나 (예를 들어 EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655 참조) 또는 공지된 방법과 유사한 방식으로 제조될 수 있다 (예를 들어, 문헌[Ullmanns Enzyklopaedie der Technischen Chemie, Vol. 18, p. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 12/1, p. 43; Beilstein Vol. 6, p. 177] 참조).
- <126> 평균 q 값은 적합한 방법 (기체 크로마토그래피 (GC), 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC), 겔 투과 크로마토그래피 (GPC))에 의해 포스페이트 혼합물의 조성 (분자량 분포)을 측정하고, 그로부터 q의 평균값을 계산함으로써 도출할 수 있다.
- <127> 성분 C는 본 발명에 따른 조성물에 2 내지 15 중량부, 바람직하게는 5 내지 14 중량부, 특히 10 내지 13.5 중량부의 양으로 사용될 수 있다.
- <128> **성분 D**
- <129> 실리케이트 물질로서, 원리상으로는 모든 천연 또는 합성 규산염 뿐만 아니라 규산으로부터 유도된 모든 염이 주성분으로서 사용될 수 있다. 실리케이트 광물은 일반적으로 공지되어 있고 상업적으로 입수할 수 있다.
- <130> 바람직하게는 활석, 규회석 또는 활석 및 규회석의 혼합물과 같은 무기 물질이 사용된다. 규회석이 특히 바람직하다. 무기 물질은 보다 양호한 중합체 상용성을 보장하기 위하여, 예를 들어 실란화와 같은 표면 처리될 수 있다.
- <131> 성분 D는 본 발명에 따른 조성물에서 0.1 내지 6 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 4.5 중량부의 양으로 사용될 수 있다.
- <132> **성분 E**
- <133> 성분 C에 상응하는 난연제는 종종 소위 적하방지제와 조합하여 사용되는데, 이것은 물질이 연소할 때 연소 액적을 형성하는 경향을 감소시킨다. 예를 들어 불소화 폴리올레핀, 실리콘 및 아라미드 섬유를 포함하는 물질군의 화합물을 언급할 수 있다. 이들도 본 발명에 따른 조성물에 사용될 수 있다. 바람직하게는 불소화 폴리올레핀이 적하방지제로 사용된다.
- <134> 불소화 폴리올레핀은 공지되어 있고, 예를 들어 EP-A 0 640 655에 기재되어 있다. 이들은 예를 들어 테플론 (Teflon, 등록상표) 30N이라는 상표명으로 듀폰 (DuPont)에 의해 시판된다.
- <135> 불소화 폴리올레핀은 순수한 형태 뿐만 아니라 불소화 폴리올레핀의 에멀전과 그래프트 중합체 (성분 B)의 에멀전 또는 공중합체, 바람직하게는 스티렌/아크릴로니트릴 기재 공중합체의 에멀전과의 응고된 혼합물의 형태로 사용될 수 있고, 이 때, 불소화 폴리올레핀을 에멀전으로서 그래프트 중합체 또는 공중합체의 에멀전과 혼합한 후에 응고시킨다.
- <136> 또한, 불소화 폴리올레핀은 그래프트 중합체 (성분 B) 또는 공중합체, 바람직하게는 스티렌/아크릴로니트릴 기재의 공중합체와의 예비 화합물로서 사용될 수 있다. 불소화 폴리올레핀을 분말로서 그래프트 중합체 또는 공중합체의 분말 또는 과립과 혼합하고 일반적으로 내부 혼련기, 압출기 또는 이축 스크류 압출기와 같은 통상적인 장치에서 200 °C 내지 330 °C에서 용융시켜 배합한다.
- <137> 불소화 폴리올레핀은 또한 불소화 폴리올레핀의 수성 분산액의 존재 하에서 1종 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체를 에멀전 중합하여 제조한 마스터 배치의 형태로 사용될 수 있다. 바람직한 단량체 성분은 스티렌, 아크

릴로니트릴 및 이들의 혼합물이다. 중합체를 산으로 침전시킨 후에 건조시킨 유동성 분말로서 사용된다.

<138> 응고물, 예비 화합물 또는 마스터 배치는 대개 고형분 함량으로서 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 7 내지 80 중량%의 불소화 폴리올레핀을 함유한다.

<139> 불소화 폴리올레핀은 0 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부의 농도로 사용될 수 있고, 이러한 정량적 수치는 응고물, 예비 화합물 또는 마스터 배치를 사용할 경우 순수한 불소화 폴리올레핀에 대한 수치이다.

<140> 성분 F (추가 첨가제)

<141> 본 발명에 따른 조성물은 또한 윤활제 또는 이형제, 예를 들어 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 핵형성제, 대전방지제, 안정화제 또는 충전제 및 보강제 뿐만 아니라 염료 또는 안료와 같은 1종 이상의 통상적인 중합체 첨가제를 10 중량부 이하, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부 함유할 수 있다.

<142> 본원에서 중량부에 관한 모든 수치는 조성물의 모든 성분의 중량부의 총합이 100이 되도록 표준화된 것이다.

<143> 본 발명에 따른 조성물은 공지된 방식으로 각각의 성분을 혼합하고, 내부 혼련기, 압출기 및 이축 스크류 압출기와 같은 통상적인 장치에서 200 °C 내지 300 °C 온도에서 조성물을 용융 배합 및 용융 압출하여 제조한다.

<144> 각각의 성분의 혼합은 공지된 방식으로 연속적으로 및 동시에, 더욱 상세하게는 약 20 °C (실온) 뿐만 아니라 이보다 고온에서 실시할 수 있다.

<145> 본 발명에 따른 성형 조성물은 모든 유형의 성형 부품을 제조하는데 사용될 수 있다. 이들은 사출 성형, 압출 및 취입 성형 가공에 의해 제조될 수 있다. 추가적인 가공 형태는 이미 제작된 시트 또는 필름을 열형성시켜 성형 부품을 제조하는 것이다.

<146> 이러한 성형 부품의 예로는 시트, 프로파일드 섹션 (profiled section), 모든 유형의 하우징 부품, 예를 들어, 주스 압착기, 커피메이커, 믹서와 같은 가정용 제품; 모니터, 프린터, 복사기와 같은 사무 기기; 또한 패널, 배관, 전기 가설 덕트, 건물 및 건축 부문의 내장 및 외장의 프로파일드 섹션; 스위치 및 플러그와 같은 전기 장치 부문의 부품 뿐만 아니라, 차량의 내부 및 외부 부품이 있다.

<147> 특히 본 발명에 따른 성형 조성물은 예를 들어 하기 성형 부품의 제조에 사용될 수 있다:

<148> 궤도 차량, 선박, 항공기, 버스 및 자동차의 내부 구조 부품, 휠캡, 소형 변압기가 들어 있는 전기 장치의 하우징, 정보 처리 및 전달 장치의 하우징, 의료 목적의 하우징 및 케이스, 마사지 장치 및 그의 하우징, 아동용 장난감 차량, 2차원 벽 요소, 안전 장비 및 장치의 하우징, 리어 스포일러, 자동차 부품, 단열 수송 컨테이너, 소형 동물의 수용 또는 보호 장치, 위생 도기 및 욕실 비품의 성형 부품, 환기창의 커버 뚜껑, 정원 창고 및 장치 하우징의 성형 부품 및 정원 도구의 하우징.

<149> 본 발명의 조성물은 특히 바람직하게는 사출 성형에 의한 박벽형 하우징 부품의 제조에 사용된다; 그 예로서 노트북, 포켓용 컴퓨터 (PDA) 및 휴대폰 케이스가 언급될 수 있다.

<150> 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 상세하게 예시한다.

실시예

<151> 표 1에 나열되고 이하에 간략히 기재된 성분들은 240 °C에서 ZSK-25 기계에서 용융 배합하였다. 시험 시편은 240 °C에서 아르부르크 (Arburg) 270 E 형 사출 성형 기계에서 제조하였다.

<152> 성분 A1

<153> CH₂Cl₂ 용매 중에서 25 °C 및 0.5 g/100 ml 농도에서 측정된 상대 용액 점도가 1.24인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리카르보네이트.

<154> 성분 A2

<155> CH₂Cl₂ 용매 중에서 25 °C 및 0.5 g/100 ml 농도에서 측정된 상대 용액 점도가 1.25인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리카르보네이트.

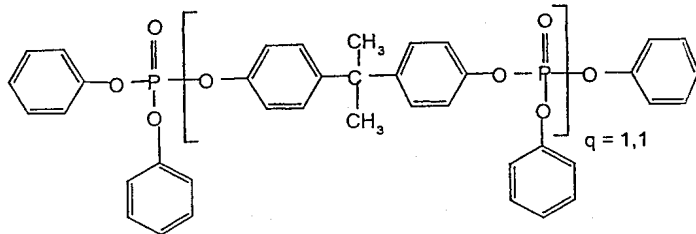
<156> 성분 B

<157> B1: 에멀전 중합 반응에 의해 제조된, 입자상의 가교결합된 폴리부타디엔 고무 (평균 입경 $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$) 60 중량부 상에 73:27 비율의 스티렌 및 아크릴로니트릴 공중합체 40 중량부가 그래프트된 그래프트 중합체.

<158> B2: 고유 점도가 0.55 dl/g (20 °C의 디메틸포름아미드 중에서 측정)이고 스티렌/아크릴로니트릴 중량비가 72:28인 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체.

<159> **성분 C1**

<160> 비스페놀 A 기재의 올리고포스페이트.



<161>

<162> **성분 C2**

<163> m-페닐렌-비스-디페닐 포스페이트 (독일 52349 뒤렌 소재 아크조 노벨 케미칼스 게엠베하 (Akzo Nobel Chemicals GmbH)의 피롤플렉스 (Fyrolflex, 등록상표) RDP) 3 중량부 및 트리페닐 포스페이트 (바이엘 아게 (Bayer AG)의 디스플라몰 (Disflamoll, 등록상표) TP) 1 중량부의 혼합물.

<164> **성분 D1**

<165> 나인트스 (Naintsch) A3: 오스트리아 그라츠 소재 나인트스 미네랄베르케 게엠베하 (Naintsch Mineralwerke GmbH)의 활석

<166> **성분 D2**

<167> 베스트민 (Westmin) 8: 독일 콜로그네 소재 옴야 게엠베하 (Omya GmbH)의 활석

<168> **성분 D3**

<169> 푸랄 (Pural) 200: 독일 함부르크 콘데아 케미에 게엠베하 (Condea Chemie GmbH)의 나노스케일 뱀석 A10(OH)

<170> **성분 D4**

<171> 니글로스 (Nyglos, 등록상표) 4: 미국 뉴욕주 윌스보로 소재 니코 미네랄스 인크. (NYCO Minerals Inc.)의 규회석

<172> **성분 D5**

<173> 볼크론 (Wolkron, 등록상표) 1005: 독일 노르더스테트 소재 하인리히 오스토프-페트라슈 게엠베하 운트 코., 가 게 (Heinrich Osthoff-Petrash GmbH & Co., KG)의 규회석

<174> **성분 D6**

<175> 니글로스 5: 미국 뉴욕주 윌스보로 소재 니코 미네랄스 인크.의 규회석

<176> **성분 E**

<177> 상기 언급된 성분 B1에 따른 그래프트 중합체의 수에멀전 및 테트라플루오로에틸렌 중합체의 수에멀전의 응고된 혼합물로서의 테트라플루오로에틸렌 중합체. 혼합물 중의 그래프트 중합체 B1 대 테트라플루오로에틸렌 중합체의 중량비는 90 중량% 대 10 중량%였다. 테트라플루오로에틸렌 중합체 에멀전은 60 중량%의 고형분 함량을 갖고, 평균 입경은 0.05 μm 내지 0.5 μm 였다. 그래프트 중합체 에멀전은 34 중량%의 고형분 함량을 가졌다.

<178> 테트라플루오로에틸렌 중합체 (듀폰의 테플론 (등록상표) 30 N) 에멀전을 그래프트 중합체 B1의 에멀전과 혼합하고, 중합체 고형분 대비 1.8 중량%의 페놀성 항산화제로 안정화시켰다. 혼합물을 85 °C 내지 95 °C에서 MgSO_4 수용액 (엡숨 (Epsom) 염) 및 pH 4 내지 5의 아세트산으로 응고시키고, 여과하고, 실질적으로 전해질이

없어질 때까지 세척한 후에, 원심분리로 대부분의 물을 제거하고, 최종적으로 100 ℃에서 건조시켜 분말을 형성시켰다.

<179> 성분 F1

<180> 이형제로서의 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 (PETS)

<181> 성분 F2

<182> 포스파이트 안정화제

<183> 본 발명에 따른 성형 조성물의 특성 조사

<184> 플로우 라인 강도를 결정하기 위하여 양쪽의 게이트를 통해 성형된 치수 170 mm × 10 mm × 4 mm의 시험체의 플로우 라인에서의 내충격성 (가공 온도: 240 ℃)을 ISO 179/1eU에 따라 측정하였다.

<185> 난연성 시험 시편의 연소 거동을 치수 127 mm × 12.7 mm × 1.2 mm/1.0 mm/0.8 mm의 막대 상에서 UL 94 V에 따라 측정하였다.

<186> HDT/A의 측정은 ISO 75에 따라 실시하였다.

<187> 용융 점도의 결정은 260 ℃ 이하 및 전단 속도 1,000 s⁻¹에서 DIN 54 811에 따라 실시하였다.

<188> 인성 수준은 ISO 180-1U에 따른 충격 휨 시험에서, 더욱 상세하게는 23 ℃에서 파쇄가 일어나는지 평가하였다.

표 1

성형 조성물 및 그의 특징

성분 (수치는 중량부)	V1	V2	3	4	V5	6	7	8
A1 (PC)	66.0	69.0	72.0	75.0	63.2	69.0	69.0	69.0
A2 (PC)	-	-	-	-	-	-	-	-
B1 (그레프트)	3.0	3.0	3.0	3.0	4.9	4.9	4.9	4.9
B2 (SAN)	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	4.9	4.9	4.9
C1 (BDP)	11.0	11.0	11.0	11.0	12.8	12.8	12.8	12.8
C2 (RDP/TPP 혼합물)	-	-	-	-	-	-	-	-
D1 (활석) 나인트스 A3	10.0	7.0	4.0	1.0	9.8	4.0	-	-
D2 (활석) 베스트민 8	-	-	-	-	-	-	-	-
D3 (나노 필석) 푸람 200	-	-	-	-	-	-	-	-
D4 (규회석) 나글로스 4	-	-	-	-	-	-	4.0	-
D5 (규회석) 푼크론 1005	-	-	-	-	-	-	-	4.0
D6 (규회석) 나글로스 5	-	-	-	-	-	-	-	-
E (테플론/B1 마스터 배치 10:90)	4.5	4.5	4.5	4.5	3.9	3.9	3.9	3.9
G1 (이형제)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
G2 (안정화제)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
총 ABS ¹⁾	12.1	12.1	12.1	12.1	13.3	13.3	13.3	13.3
고무 함량 중량 % ²⁾	4.2	4.2	4.2	4.2	5.0	5.0	5.0	5.0
UL 94 V (1.2 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
UL 94 V (1.0 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL 94 V (0.8 mm)	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
HDT/A [°C]	89	88	88	88	85	86	85	84
a ₀ (플로우 라인) [kJ/m ²]	4	5	6	8	3	6	8	10
ISO 180/1U에 따른 충격 휨 시험	파쇄	파쇄	파쇄 없음	파쇄 없음	파쇄	파쇄 없음	파쇄 없음	파쇄 없음
용융 점도 (260°C/1000s ⁻¹) [Pas]	181	182	184	181	150	171	164	156
TGA (280°C에서의 질량 손실) [%]	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0.2	n.m.	n.m.	n.m.

<189> 1) B1 + B2 + E로부터의 B1 (E로부터의 B1의 양은 E의 90 중량%에 상응함)

<191> 2) 총 조성물 기준

<192> 3) 측정 안함 = n.m.

<193> <표 1> (계속)

성분 (수치는 중량부)	9	10	11	12	V13	V14	V15	V16
A1 (PC)	69.0	70.0	74.0	71.0	73.0	65.3	65.3	71.2
A2 (PC)	-	-	-	-	-	-	-	-
B1 (그래프트)	4.9	4.9	3.0	5.0	5.0	7.0	7.0	5.0
B2 (SAN)	4.9	4.9	5.0	5.0	5.0	6.0	6.0	5.0
C1 (BDP)	12.8	12.8	12.5	12.5	12.5	14.6	14.6	13.0
C2 (RDP/TPP 혼합물)	-	-	-	-	-	-	-	-
D1 (활석) 나인트스 A3	2.0	3.0	1.0	2.0	-	2.0	-	-
D2 (활석) 베스트민 8	-	-	-	-	-	-	-	-
D3 (나노 뿔석) 푸랄 200	-	-	-	-	-	-	-	0.7
D4 (규회석) 니글로스 4	2.0	-	-	-	-	-	-	-
D5 (규회석) 볼크론 1005	-	-	-	-	-	-	-	-
D6 (규회석) 니글로스 5	-	-	-	-	-	-	2.0	-
E (테플론/B1 마스터 배치 10:90)	3.9	3.9	4.0	4.0	4.0	4.6	4.6	4.6
G1 (이형제)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
G2 (안정화제)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
총 ABS ¹⁾	13.3	13.3	11.6	13.6	13.6	17.1	17.1	14.1
고무 함량 중량 % ²⁾	5.0	5.0	4.0	5.2	5.2	6.7	6.7	5.5
UL 94 V (1.2 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-1
UL 94 V (1.0 mm)	V-0	V-0	n.m.	n.m.	n.m.	V-0	V-2	n.m.
UL 94 V (0.8 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	n.m.	n.m.
HDT/A [°C]	85	85	86	86	85	79	78	n.m.
a _n (플로우 라인) [kJ/m ²]	7	7	8	8	9	7	9	n.m.
ISO 180/11에 따른 충격 휨 시험	파괴 없음	파괴 없음	파괴 없음	파괴 없음	파괴 없음	파괴 없음	파괴 없음	파괴 없음
융융 점도 (260°C/1000s ⁻¹) [Pas]	164	170	182	177	163	151	154	170
TGA (280°C에서의 질량 손실) [%]	n.m.	0.3	n.m.	n.m.	n.m.	0.5	n.m.	n.m.

<194>

<195> 1) B1 + B2 + E로부터의 B1 (E로부터의 B1의 양은 E의 90 중량%에 상응함)

<196> 2) 총 조성물 기준

<197> 3) 측정 안함 = n.m.

<198> <표 1> (계속)

성분 (수치는 중량부)	V17	V18	V19
A1 (PC)	70.5	-	63.2
A2 (PC)	-	70.1	-
B1 (그래프트)	4.9	5.5	4.9
B2 (SAN)	4.9	6.1	4.9
C1 (BDP)	14.0	-	12.8
C2 (RDP/TPP 혼합물)	-	10.9	-
D1 (활석) 나인트스 A3	-	-	-
D2 (활석) 베스트민 8	-	2.5	-
D3 (나노 뿔석) 푸랄 200	0.7	-	-
D4 (규회석) 니글로스 4	-	-	-
D5 (규회석) 볼크론 1005	-	-	-
D6 (규회석) 니글로스 5	-	-	9.8
E (테플론/B1 마스터 배치 10:90)	4.5	4.4	3.9
G1 (이형제)	0.4	0.4	0.4
G2 (안정화제)	0.1	0.1	0.1
총 ABS ¹⁾	13.9	15.6	13.3
고무 함량 중량 % ²⁾	5.4	5.7	5.0
UL 94 V (1.2 mm)	V-1	V-0	V-0
UL 94 V (1.0 mm)	n.m.	V-2	V-0
UL 94 V (0.8 mm)	n.m.	n.m.	n.m.
HDT/A [°C]	n.m.	79	82
a _n (플로우 라인) [kJ/m ²]	n.m.	n.m.	9
ISO 180/11에 따른 충격 휨 시험	파괴 없음	파괴 없음	파괴
융융 점도 (260°C/1000s ⁻¹) [Pas]	146	180	157
TGA (280°C에서의 질량 손실) [%]	n.m.	1.5	n.m.

<199>

<200> 측정 안함 = n.m.

<201> V = 비교

<202> 1) B1 + B2 + E로부터의 B1 (E로부터의 B1의 양은 E의 90 중량%에 상응함)

<203> 2) 총 조성물 기준

<204> 표 1에서 본 발명의 폴리카르보네이트 조성물이 상기 언급된 다양한 요건을 만족시킨다는 것이 명백하다.

<205> 여기서 특정한 양을 유지하지 않으면 하나 이상의 요구되는 특성이 수득되지 않기 때문에 특정량을 유지하는 것이 필수적이다:

<206> a) 고무 함량이 너무 높으면 엄격한 난연성 요건이 충족되지 않는 반면, 고무 함량이 너무 낮으면 인성 요건이

충족되지 않는다. 만약 고무 함량이 높아서 난연성이 너무 낮은 성형 조성물에 난연성 첨가제의 양을 증가시켜 보완할 경우, 열 안정성이 요구되는 수준 미만으로 떨어지게 된다 (V14, V15).

<207> b) 난연제 함량이 너무 높으면 요구되는 열 안정성을 충족시키지 못하는 반면 (V14, V15), 난연제 함량이 너무 낮으면 벽 두께가 얇을 경우 난연성이 보장되지 않는다.

<208> c) 실리케이트 함량이 너무 높으면 기계적 성능이 불충분한 반면 (인성, 플로우 라인 강도, V1, V2, V5, V18 참조), 실리케이트 함량이 너무 낮고 만약 나노스케일 뿔석과 같은 다른 무기 물질이 사용되면 난연성이 보장되지 않는다 (V13, V16, V17). 활석 (예를 들어, 실시예 3 및 4), 규회석 (예를 들어 실시예 7 및 8) 뿐만 아니라 활석 및 규회석의 혼합물 (실시예 9)이 적합한 실리케이트이다.

<209> 규회석을 사용할 때는 사용된 유형에 관계 없이 활석을 함유하는 유사한 성형 조성물에 비해 플로우 라인 강도 면에서 유리하므로 (V5 및 V18 참조), 규회석을 사용할 때는 전체적으로 약간 높은 농도가 가능하다.

<210> 단량체 포스페이트를 함유하는 조성물 (V18)은 본 발명에 따른 실시예에 비해 가공 온도에서 질량 손실이 더 높다.