



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월10일
 (11) 등록번호 10-1405573
 (24) 등록일자 2014년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) *C08L 51/04* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *C08K 5/523* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7022957
 (22) 출원일자(국제) 2007년03월09일
 심사청구일자 2012년03월07일
 (85) 번역문제출일자 2008년09월19일
 (65) 공개번호 10-2008-0104328
 (43) 공개일자 2008년12월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/002061
 (87) 국제공개번호 WO 2007/107252
 국제공개일자 2007년09월27일
 (30) 우선권주장
 10 2006 012 990.3 2006년03월22일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020020079944 A*
 JP3461125 B2*
 US6448324 A
 JP평성08208972 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 51368 레버쿠젠
 (72) 발명자
부흐홀츠, 페라
 독일 50823 쾰른 루카스스트라쎄 16아
벤츠, 에크하르트
 독일 50679 쾰른 주에펜스트라쎄 5
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **방염성 충격개질 폴리카르보네이트 조성물**

(57) 요약

본 발명은, (A) 40 내지 95 중량부의 분지형 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 분지형 방향족 폴리에스테르 카르보네이트, (B) 1 내지 25 중량부의, 실리콘 고무(B.2.1) 및 실리콘 아크릴레이트 고무(B.2.2)의 군에서 선택된 1종 이상의 그래프트 기재(B.2)를 함유하는 그래프트 중합체, (C) 9 내지 18 중량부의 활석, (D) 0.4 내지 20 중량부의 인 함유 방염제, (E) 0.5 내지 20 중량부의 1종 이상의 무기 붕소 화합물, 및 (F) 0 내지 3 중량부의 적하방지제를 함유하는 충격개질 폴리카르보네이트 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 보다 높은 방염 표준에 부합한다. 또한, 본 발명은 상기 조성물의 제조 방법, 성형체 제조시 이것의 용도 및 상기 조성물로부터 수득된 열성형체에 관한 것이다.

(72) 발명자

에켈, 토마스

독일 41540 도르마겐 파우엔스트라쎄 51

투에르머, 부르크하르트

독일 53332 보른하임 이자르스트라쎄 9

비트만, 디터

독일 51375 레버쿠젠 에른스트-루드비크-키르히너
스트라쎄 41

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 60 내지 85 중량부의 분지형 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 분지형 방향족 폴리에스테르 카르보네이트,
 - (B) 1 내지 25 중량부의, 실리콘 고무 및 실리콘 아크릴레이트 고무를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상의 그래프트 기재를 포함하는 그래프트 중합체,
 - (C) 10 내지 15 중량부의 활석,
 - (D) 0.4 내지 20 중량부의 인-함유 방염제,
 - (E) 0.5 내지 20 중량부의 1종 이상의 무기 붕소 화합물, 및
 - (F) 0 내지 3 중량부의 적하방지제
- 를 함유하는 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 활성 작용기로서 아민 작용기를 포함하는 분지형 방향족 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트(성분 A)를 함유하는 조성물.

청구항 3

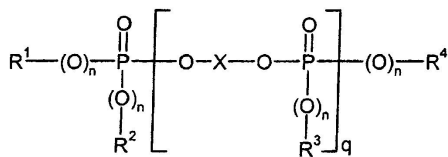
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 그래프트 중합체 (B)가

- (B.1) 하기 (B.2) 그래프트 기재 상의 5 내지 95 중량%의 1종 이상의 비닐 단량체와,
- (B.2) 실리콘 고무(B.2.1) 및 실리콘 아크릴레이트 고무(B.2.2)를 포함하는 군에서 선택되고, 10℃ 미만의 유리전이 온도를 나타내는, 95 내지 5 중량%의 1종 이상의 그래프트 기재로부터 합성된 것인 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 VIII의 인-함유 방염제(D)를 함유하는 조성물.

<화학식 VIII>



상기 식에서,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로, 임의로 할로겐화된 C_1 - 내지 C_8 -알킬이거나 또는 각각이 알킬 및/또는 할로겐에 의해 임의로 치환된 C_5 - 내지 C_6 -시클로알킬, C_6 - 내지 C_{20} -아릴 또는 C_7 - 내지 C_{12} -아르알킬이며,

n 은 각각 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

q 는 0 내지 30이고,

X 는 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 일환 또는 다환 방향족 라디칼 또는 2 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 라디칼이며, 상기 라디칼은 OH-치환될 수 있고 8개 이하의 에테르 결합을 함유할 수 있다.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 화학식 VIII에서 X 가 비스페놀 A를 나타내는 것인 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 4.7 중량부 내지 6.6 중량부의 성분 B를 함유하는 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 10 중량부 내지 12 중량부의 성분 C를 함유하는 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 성분 C에 따른 활석의 중앙입경 (d_{50})이 1.1 μm 내지 5 μm 을 나타내는 것인 조성물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 성분 E로서 $\text{Li}_3[\text{BO}_3]$, $\text{Li}[\text{BO}_2]$, $\text{Li}[\text{B}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]_2$, $\text{Ca}[\text{BO}_3]_2$, $\text{Ca}[\text{BO}_2]_2$, $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5\text{B}_{12}\text{O}_{23} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}[\text{BO}_2]_2$, $\text{Ba}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2$, $\text{Cu}_3[\text{BO}_3]_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_4\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3\text{B}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3[\text{BO}_3]_2$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$, $\text{Zn}_4\text{B}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{ZnB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 함유하는 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 성분 E로서 $\text{Zn}_4\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, 및/또는 $\text{ZnB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 함유하는 조성물.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 열가소성 비닐 (공)중합체 (G.1) 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트 (G.2)를 함유하지 않는 조성물.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 윤활제, 이형제, 기핵제, 대전방지제, 안정화제, 염료 및 안료 뿐만 아니라, 활석 외의 충전제 및 보강제를 함유하는 조성물.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 200 nm 이하의 평균 입경을 갖는 무기 화합물을 함유하는 조성물.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 조성물의 사용에 의한, 사출 성형품 또는 열성형품의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항의 조성물을 함유하는 성형품.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 승용차량, 버스, 화물자동차, 캠핑카, 레도차량, 선박 또는 기타 운송수단의 부품이거나, 건축용 덧개판, 평탄 벽 부재, 격벽, 벽 및 가장자리 보호용 스트립, 전기설비 배관용 프로파일, 케이블 도체, 도체 레일 덧개, 창호 프로파일, 가구 부품 또는 교통표지 부품임을 특징으로 하는 성형품.

청구항 17

제 15 항에 있어서, 항공기의 부품임을 특징으로 하는 성형품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 강화된 방화 요건을 충족시키는 충격개질 폴리카르보네이트 조성물, 이것의 제조 방법, 및 성형품을 제조하기 위한 이것의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] JP-A 111 997 68에는 단량체성 및 올리고머성 인산 에스테르에 의해 제공되고 예를 들면 활석과 같은 무기 충전제의 첨가에 의해 현저하게 개선된 방염성을 갖는 PC/ABS 블렌드가 기술되어 있다. 그러나 방염성에 영향을 주지 않고 달성할 수 있는 포스페이트 함량의 감소는 압출 용도에 필요한 용융점도를 달성하기에는 불충분하다. 더욱이, 무기 충전제는 일반적으로 중합체 블렌드의 기계적 성질, 특히 강도에 나쁜 영향을 미친다.

[0003] US-A 5 849 827 및 WO 99/07782에는 레조르시놀- 또는 비스페놀 A-기재의 올리고포스페이트에 의해 방염성을 제공받은, 낮은 농도의 나노급의 무기 물질의 첨가에 의해 후-연소 시간이 현저하게 감소된 PC/ABS 성형 조성물이 기술되어 있다. 그러나, 상기 문헌에 기술된 성형 조성물은 압출 용도에 적당한 용융안정성을 갖지 않는다.

[0004] WO 99/57198에는 레조르시놀로부터 유도된 올리고포스페이트에 의해 방염성을 제공받은, 0.076 %의 플루오르 함량에 상응하는, 단지 0.1 중량%인 매우 낮은 테플론 함량을 가짐을 특징으로 하는 PC/ABS 성형 조성물이 기술되어 있다. 고분자량(31,000 또는 32,000 g/mol)을 갖는 선형 및 분지형 폴리카르보네이트가 상기 성형 조성물에서 사용된다. 상기 성형 조성물의 유변성(MVR)은 압출 공정에 의한 가공을 허용한다. 그러나, 상기 성형 조성물은, 특히 심지어 얇은 벽 두께의 경우에서조차도 적당한 방염성을 달성하도록 충분한 양의 방염제가 사용될 때, 열원 노출 시 치수안정성 및 ESC 거동이 불충분함을 특징으로 한다.

[0005] US 2002/0077417 A1에는 분지형 폴리카르보네이트, 실리콘/아크릴레이트 복합 그래프트 공중합체, 올리고머성 인산 에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 임의로 활석으로 이루어진 방염성 폴리카르보네이트 수지 조성물이 개시되어 있다. BDP 유형의 올리고머성 인산 에스테르는 개시되지 않는다.

[0006] WO 02/100948 A1에는 분지형 폴리카르보네이트, 그래프트 공중합체, 1000 nm미만의 중앙입경(mean particle size)을 갖는 활석, 및 임의로 올리고포스페이트, 비닐 공중합체 및 적하방지제를 포함하는 열가소성 성형 조성물이 개시되어 있다. WO 01/48074 A1에는 분지형 폴리카르보네이트, 그래프트 중합체, 특정 순도의 활석, 및 임의로 올리고포스페이트, 비닐 공중합체 및 적하방지제를 포함하는 열가소성 성형 조성물이 개시되어 있다.

[0007] EP 0 675 001 A1에는 열가소성 수지(예를 들면 폴리카르보네이트) 및 물-제거 화합물을 함유하는 조성물이 개시되어 있는데, 여기서 인-함유 방염제, 활석, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 및 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN)가 임의로 추가의 성분으로서 포함될 수 있다. 이러한 수지 조성물은 레이저에 의한 마킹에 적합하다. 실리콘(-아크릴레이트) 그래프트 중합체를 함유하는 상응하는 조성물은 개시되지 않았다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명의 목적은, 특히 높은 방염성 요건 및 미국 궤도차량 재료에 대한 요건(도켓 90 A)을 충족시키며, 높은 용융 안정성을 위해 압출 공정에서 가공될 수 있는, 염소 무함유 및 브롬 무함유 성형 조성물을 제공하는 것이다. 특히 도켓 90 A에 따르는 성형 조성물은 ASTM E 162에서 임의의 연소적하(burning drip)를 나타내지 말아야 할 뿐만 아니라, 35 미만의 화염전파지수(Is)를 나타내고, ASTM E 662에 따라 낮은 연기 밀도(Ds 1.5 min < 100 및 Ds 4 min < 200)를 가져야 한다. 이와 동시에, 성형 조성물은 충분한 기계적 강도를 보장하기 위해 3500 N/mm² 이상의 인장 모듈러스를 가져야 한다.

[0009] 놀랍게도,

[0010] (i) (A) 40 내지 95 중량부, 바람직하게는 60 내지 85 중량부, 특히 바람직하게는 65 내지 78 중량부의 분지형 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 분지형 방향족 폴리에스테르 카르보네이트,

[0011] (B) 1 내지 25 중량부, 바람직하게는 2 내지 9 중량부, 특히 바람직하게는 4 내지 8 중량부, 매우 특히 바람직하게는 4.7 내지 6.6 중량부의, 실리콘 고무(B.2.1) 및 실리콘 아크릴레이트 고무(B.2.2)의 군에서 선택된 1종 이상의 그래프트 기재(B.2)를 포함하는 그래프트 중합체,

[0012] (C) 9 내지 18 중량부, 바람직하게는 10 내지 15 중량부, 특히 바람직하게는 10 내지 12 중량부의 활석,

[0013] (D) 0.4 내지 20 중량부, 바람직하게는 6 내지 17 중량부, 특히 바람직하게는 8 내지 12 중량부의 인-함유 방염

제,

[0014] (E) 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부, 특히 바람직하게는 1 내지 6 중량부, 매우 특히 바람직하게는 2 내지 4 중량부의 1종 이상의 무기 붕소 화합물, 및

[0015] (F) 0 내지 3 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 1 중량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.6 중량부의 적하방지제를 함유하는 조성물이 목적하는 범위의 특성을 가짐이 발견되었다 (여기서 본 발명의 모든 중량부 데이터는 조성물 내 모든 성분들의 중량부의 합이 100이 되도록 표준화한 것임).

[0017] 성분 A

[0018] 본 발명에 따라 적합한, 성분 A에 따르는 분지형 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 분지형 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 문헌에 공지되어 있거나, 문헌에 공지된 공정(방향족 폴리카르보네이트의 제조에 대해서는, 예를 들면 문헌[Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964] 및 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 396을 참고하며; 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 대해서는 예를 들면 DE-A 3 077 934를 참고하도록 함)에 의해 제조될 수 있다.

[0019] 방향족 폴리(에스테르)카르보네이트의 제조는, 임의로 쇠중결제, 예를 들면 모노페놀을 사용하고, 활성 작용기로서 아민 작용기를 함유할 수도 있는(이 경우 분지화는 아미드 결합을 통해 일어남) 3작용성 또는 4작용성 페놀성 분지화제를 사용하고 상계면 공정을 사용하여, 예를 들면 디페놀을 탄산 할로겐화물, 바람직하게는 포스겐, 및/또는 방향족 디카르복실산 이할로겐화물, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 이할로겐화물과 반응시킴으로써 수행한다. 적합한 분지화제는 예를 들면 트리페놀 또는 테트라페놀이요, 바람직하게는 축합 반응에 적합한 감소된 반응성을 갖는 3개 이상의 작용기를 갖는 페놀성 분지화제이다. 1,1,1-트리스-(p-히드록시페닐)에탄도 분지화제로서 적합하다.

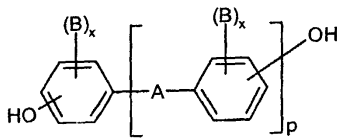
[0020] 분지화제로서 이사틴비스크레솔을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0021] 분지화제는, 폴리(에스테르)카르보네이트 내의 디페놀과 분지화제의 합을 기준으로, 0.01 내지 5 몰%, 바람직하게는 0.02 내지 2 몰%, 특히 0.05 내지 1 몰%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.5 몰%의 양으로 사용된다.

[0022] 상기 언급된 분지화제 및 쇠중결제를 사용하여, 디페놀 화합물과 디페닐 카르보네이트를 반응시킴으로써, 공지된 용융중합 공정을 통해, 본 발명에 따라 적합한 분지형 폴리카르보네이트를 제조할 수도 있다.

[0023] 분지형 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은 바람직하게는 하기 화학식 I의 화합물이다.

화학식 I

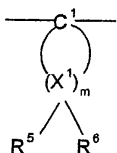


[0024]

[0025] 상기 식에서,

[0026] A는 단일결합, C₁- 내지 C₅-알킬렌, C₂- 내지 C₅-알킬리덴, C₅- 내지 C₆-시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆- 내지 C₁₂-아릴렌(임의로 헤테로원자를 함유하는 추가의 방향족 고리가 축합될 수 있음)이거나, 하기 화학식 II 또는 III의 라디칼이고,

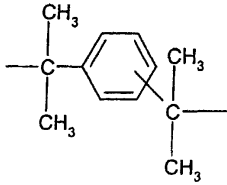
화학식 II



[0027]

[0028] 삭제

화학식 III



- [0029]
- [0030] 각각의 치환체 B는 C₁- 내지 C₁₂-알킬, 바람직하게는 메틸, 할로젠, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬이고,
- [0031] x는 각각 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,
- [0032] p는 1 또는 0이고,
- [0033] R⁵ 및 R⁶는 각각의 X¹에 대해 개별적으로 선택될 수 있고, 각각 서로 독립적으로 수소 또는 C₁- 내지 C₆-알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸이고,
- [0034] X¹은 탄소이고,
- [0035] m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수이지만, 단 1개 이상의 X¹에서, R⁵와 R⁶는 동시에 알킬이다.
- [0036] 바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)-C₁-C₅-알칸, 비스-(히드록시페닐)-C₅-C₆-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 술폰사이드, 비스-(히드록시페닐)케톤, 비스-(히드록시페닐)-술폰, 및 α, α-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필-벤젠, 및 고리 상에 브롬화 및/또는 염소화된 이것의 유도체이다.
- [0037] 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 술폰사이드, 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 및 이것의 2- 및 4-브롬화 또는 -염소화 유도체, 예를 들면 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)-프로판이다. 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판(비스페놀 A)이 특히 바람직하다.
- [0038] 디페놀은 개별적으로 사용되거나 임의의 원하는 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 디페놀은 문헌에 공지되어 있거나 문헌에 공지된 공정에 따라 제조될 수 있다.
- [0039] 열가소성 방향족 분지형 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 쇄중결제는 예를 들면 페놀, p-클로로페놀, p-3차-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀 뿐만 아니라 장쇄 알킬페놀, 예를 들면 DE-A 2 842 005에 따르는 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀 또는 알킬 치환체 내에 총 8 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예를 들면 3,5-디-3차-부틸페놀, p-이소옥틸페놀, p-3차-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀이다. 사용된 쇄중결제의 양은 특정 경우에서 사용된 디페놀의 몰의 합을 기준으로 일반적으로 0.5 내지 10 몰%이다.
- [0040] 상기 언급된 모노페놀 외에도, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 쇄중결제로서, 이것의 염화탄산 에스테르, 및 임의로 C₁- 내지 C₂₂-알킬기 또는 할로젠 원자에 의해 치환될 수 있는 방향족 모노카르복실산의 산 염화물 뿐만 아니라 지방족 C₂- 내지 C₂₂-모노카르복실산 염화물도 고려된다.
- [0041] 쇄중결제의 양은, 각각의 경우에, 페놀성 쇄중결제의 경우 디페놀의 몰을 기준으로, 모노카르복실산 염화물 쇄중결제의 경우 디카르복실산 이염화물의 몰을 기준으로, 0.1 내지 10 몰%이다.
- [0042] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 그에 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수도 있다.
- [0043] 열가소성 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 내의 카르보네이트 구조단위의 함량은 원하는 대로 변경될 수 있다. 카르보네이트기의 함량은 에스테르기와 카르보네이트기의 합을 기준으로 바람직하게는 100 몰% 이하, 특

히 80 몰% 이하, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 내에 함유된 에스테르 및 카르보네이트 둘 다는 블록 형태 또는 불규칙하게 분포된 형태로 중축합물 내에 존재할 수 있다.

- [0044] 열가소성 방향족 분지형 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 단독으로 사용되거나 임의의 원하는 혼합물로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 바람직한 조성물은 선형 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트를 함유하지 않는다.
- [0045] 본 발명에 따라 적합한 폴리(에스테르)카르보네이트의 상대용액점도는, 25 °C에서 용매로서 CH₂Cl₂에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정 시, 1.20 내지 1.50, 바람직하게는 1.24 내지 1.40, 특히 1.25 내지 1.35의 범위이다.
- [0046] 성분 B
- [0047] 성분 B는
- [0048] (B.1) 하기 (B.2) 그래프트 기재 상의 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 10 내지 90 중량%의 1종 이상의 비닐 단량체와,
- [0049] (B.2) 실리콘 고무(B.2.1) 및 실리콘 아크릴레이트 고무(B.2.2)의 군에서 선택된, 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 90 내지 10 중량%의 1종 이상의 그래프트 기재로 이루어진
- [0050] 1종 이상의 그래프트 중합체를 포함한다.
- [0051] 그래프트 중합체(B)는 자유-라디칼 중합, 예를 들면 유화액, 현탁액, 용액 또는 괴상 중합, 바람직하게는 유화액 또는 괴상 중합에 의해 제조된다.
- [0052] 적합한 단량체(B.1)는, 비닐 단량체, 예를 들면 비닐 방향족 화합물 및/또는 고리 상에 치환된 비닐 방향족 화합물(예를 들면 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌), 메타크릴산 (C₁-C₈)-알킬 에스테르(예를 들면 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트), 아크릴산 (C₁-C₈)-알킬 에스테르(예를 들면 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 3차-부틸 아크릴레이트), 유기산(예를 들면 아크릴산, 메타크릴산) 및/또는 비닐 시안화물(예를 들면 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체(예를 들면 무수물 및 이미드)(예를 들면 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이미드)이다. 이러한 비닐 단량체는 단독으로 사용되거나 2종 이상의 단량체들의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0053] 바람직한 단량체(B.1)는 단량체들인 스티렌, α-메틸스티렌, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 아크릴로니트릴 중에서 1종 이상 선택된다. 단량체(B.1)로서 메틸 메타크릴레이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0054] 그래프트 기재(B.2)의 유리전이온도는 10 °C 미만, 바람직하게는 0 °C 미만, 특히 바람직하게는 -20 °C 미만이다. 그래프트 기재(B.2)는 일반적으로 0.05 내지 10 μm, 바람직하게는 0.06 내지 5 μm, 특히 바람직하게는 0.08 내지 1 μm의 중앙입경(d₅₀ 값)을 갖는다.
- [0055] 중앙입경 d₅₀는 각각의 경우에 50 중량%의 입자가 입경보다 작고, 50 중량%의 입자가 입경보다 큰 입경이다. 이것은 초원심분리 측정법(문헌[W.Scholtan, H.Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250(1972), 782-796]을 참고)에 의해 결정될 수 있다.
- [0056] (B.2.1)에 따르는 적합한 실리콘 고무는 그래프트-활성 부위를 갖는 실리콘 고무이고, 이것의 제조 방법은 예를 들면 US 2891920, US 3294725, DE-OS 3 631 540, EP 249964, EP 430134 및 US 4888388에 기술되어 있다.
- [0057] (B.2.1)에 따르는 실리콘 고무는 바람직하게는, 실록산 단량체 구조단위, 가교제 또는 분지화제(IV) 및 임의로 그래프팅제(V)를 사용하는 유화액 중합에 의해 제조된다.
- [0058] 사용된 실록산 단량체 구조단위는, 예를 들면 바람직하게는, 3개 이상, 바람직하게는 3 내지 6개의 고리 구성원을 갖는 디메틸실록산 또는 고리형 유기실록산, 예를 들면 바람직하게는, 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸-트리페닐-시클로트리실록산, 테트라메틸-테트라페닐-시클로테트라실록산, 옥타페닐시클로테트라실록산이다.
- [0059] 유기실록산 단량체는 단독으로 사용되거나 2개 이상의 단량체와의 혼합물의 형태로서 사용될 수 있다. 실리콘

고무는 실리콘 고무 성분의 총중량을 기준으로 바람직하게는 50 중량% 이상, 특히 바람직하게는 60 중량% 이상의 유기실록산을 함유한다.

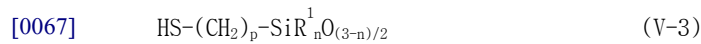
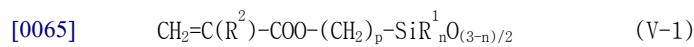
[0060] 가교제 또는 분지화제(IV)로서, 바람직하게는, 3 또는 4, 특히 바람직하게는 4의 작용가를 갖는 실란-기체의 가교제가 사용된다. 언급될 수 있는 바람직한 예는 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시페닐실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란 및 테트라부톡시실란을 포함한다. 가교제는 단독으로 사용되거나 2종 이상의 가교제들의 혼합물로서 사용될 수 있다. 테트라에톡시실란이 특히 바람직하다.

[0061] 가교제는 실리콘 고무 성분의 총중량을 기준으로 0.1 내지 40 중량%의 범위의 양으로 사용된다. 가교제의 양은, 툴루엔 중에서 측정된, 실리콘 고무의 팽창도가 3 내지 30, 바람직하게는 3 내지 25, 특히 바람직하게는 3 내지 15이도록 선택된다. 팽창도는, 실리콘 고무가 25 °C에서 툴루엔으로써 포화될 때, 실리콘 고무에 의해 흡수된 툴루엔의 양 대 건조한 상태의 실리콘 고무의 양의 중량비로서 정의된다. 팽창도의 결정 방법은 EP 249964에 상세하게 기술되어 있다.

[0062] 팽창도가 3 미만일 때, 즉 가교제의 함량이 너무 높을 때, 실리콘 고무는 적당한 고무 탄성을 나타내지 않는다. 팽창도가 30 초과일 때, 실리콘 고무는 매트릭스 중합체 내에서 도메인 구조를 형성할 수 없으므로, 충격강도를 개선할 수 없고, 따라서 그 효과는 단순히 폴리디메틸실록산을 첨가할 때의 효과와 유사할 것이다.

[0063] 4작용성 가교제가 3작용성 가교제보다 바람직한데, 왜냐하면 팽창도를 전술된 한계 내에서 제어하기가 보다 용이하기 때문이다.

[0064] 적합한 그래프팅제(V)는 하기 화학식을 갖는 구조를 형성할 수 있는 화합물이다:



[0068] 상기 식에서,

[0069] R^1 은 C₁-C₄-알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 프로필, 또는 페닐이고,

[0070] R^2 는 수소 또는 메틸이고,

[0071] n은 0, 1 또는 2이고,

[0072] p는 1 내지 6의 정수이다.

[0073] 아크릴로일- 또는 메타크릴로일-옥시실란이 상기 언급된 구조(V-1)를 형성하기에 특히 적합하고, 이것들은 높은 그래프팅 효율을 갖는다. 그 결과, 그래프팅제의 효과적인 형성이 보장되고, 따라서 그 결과의 수치 조성물의 충격강도는 유리하게 영향받는다.

[0074] 언급될 수 있는 바람직한 예는 β-메타크릴로일옥시-에틸디메톡시메틸-실란, γ-메타크릴로일옥시-프로필메톡시디메틸-실란, γ-메타크릴로일옥시-프로필디메톡시메틸-실란, γ-메타크릴로일옥시-프로필트리메톡시-실란, γ-메타크릴로일옥시-프로필에톡시디에틸-실란, γ-메타크릴로일옥시-프로필디에톡시메틸-실란, δ-메타크릴로일-옥시-부틸디에톡시-메틸-실란 또는 이것들의 혼합물을 포함한다.

[0075] 실리콘 고무의 총중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 그래프팅제가 바람직하게 사용된다.

[0076] 실리콘 고무는 예를 들면 US 2891920 및 US 3294725에 기술된 바와 같은 유화액 중합에 의해 제조될 수 있다. 이러한 방법을 통해 실리콘 고무는 수성 라텍스의 형태로서 수득된다. 이를 위해서, 술폰산을 기체로 하는 유화제, 예를 들면 알킬벤젠술폰산 또는 알킬술폰산의 존재 하에서, 예를 들면 균질화기를 사용하여, 전단을 수행 하면서, 유기실록산, 가교제 및 임의로 그래프팅제를 함유하는 혼합물을 물과 혼합하고, 혼합물을 완전히 중합 시킴으로써 실리콘 고무 라텍스를 형성한다. 알킬벤젠술폰산이 특히 적합한데, 왜냐하면 이것은 유화제로서 작용할 뿐만 아니라 중합개시제로서 작용하기 때문이다. 이러한 경우에, 술폰산과 알킬벤젠술폰산의 금속염 또는 알킬술폰산의 금속염의 조합이 유리한데, 왜냐하면 그로 인해 중합체는 후속 그래프팅 중합 동안에 안정화되기

때문이다.

- [0077] 중합 후, 수성 알칼리성 용액을 첨가함으로써, 예를 들면 수성 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 탄산나트륨 용액을 첨가함으로써, 반응 혼합물을 중화시켜 반응을 종결시킨다.
- [0078] 본 발명에 따르면, 실리콘 아크릴레이트 고무(B.2.2)도 그래프트 기재(B.2)로서 적합하다. 이러한 실리콘 아크릴레이트 고무는 그래프트-활성 부위를 갖고 10 내지 90 중량%의 실리콘 고무 성분 및 90 내지 10 중량%의 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분을 함유하는 복합 고무인데, 상기 언급된 복합 고무 내의 2종의 고무 성분들은 상호침투하므로 실질적으로 서로 분리될 수 없다.
- [0079] 복합 고무 내의 실리콘 고무 성분의 양이 너무 높으면, 완성된 수지 조성물은 불리한 표면 성질 및 손상된 착색 능력을 갖게 된다. 다른 한편으로, 복합 고무 내의 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분의 함량이 너무 높으면, 완성된 수지 조성물의 충격강도는 나쁜 영향을 받는다.
- [0080] 실리콘 아크릴레이트 고무는 공지되어 있고, 예를 들면 US 5,807,914, EP 430134 및 US 4888388에 기술되어 있다.
- [0081] 따라서 (B.2.2)에 따르는 실리콘-아크릴레이트 고무의 적합한 실리콘-고무 성분은 이미 (B.2.1) 하에 기술된 것들이다.
- [0082] (B.2.2)에 따르는 실리콘 아크릴레이트 고무의 적합한 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분은 메타크릴산 알킬 에스테르 및/또는 아크릴산 알킬 에스테르, 가교제(VI) 및 그래프팅제(VII)로부터 제조될 수 있다. 바람직한 메타크릴산 알킬 에스테르 및/또는 아크릴산 알킬 에스테르의 예는 C₁- 내지 C₈-알킬 에스테르, 예를 들면 메틸, 에틸, n-부틸, 3차-부틸, n-프로필, n-헥실, n-옥틸, n-라우릴 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로-C₁-C₈-알킬 에스테르, 예를 들면 클로로에틸 아크릴레이트 뿐만 아니라 이러한 단량체들의 혼합물이다. n-부틸 아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0083] 실리콘 아크릴레이트 고무의 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분을 위한 가교제(VI)로서, 1개 초과 중합성 이중결합을 갖는 단량체가 사용될 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예는 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산과 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 불포화 1가 알콜 또는 2 내지 4 개의 OH기 및 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 포화 폴리올의 에스테르, 예를 들면 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 1,4-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트이다. 가교제는 단독으로 사용되거나 2종 이상의 가교제들의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0084] 바람직한 그래프팅제(VII)의 예는 알릴 메타크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트 또는 이것들의 혼합물이다. 알릴 메타크릴레이트도 가교제(VI)로서 사용될 수 있다. 그래프팅제는 단독으로 사용되거나 2종 이상의 그래프팅제들의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0085] 가교제(VI) 및 그래프팅제(VII)의 양은, 실리콘 아크릴레이트 고무의 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분의 총중량을 기준으로, 0.1 내지 20 중량%이다.
- [0086] 실리콘 아크릴레이트 고무를 제조하려면, 우선 (B.2.1)에 따르는 실리콘 고무를 수성 라텍스로서 제조한다. 이어서 사용되기로 되어 있는 메타크릴산 알킬 에스테르 및/또는 아크릴산 알킬 에스테르, 가교제(VI) 및 그래프팅제(VII)를 라텍스에 첨가하고, 중합을 수행한다. 자유 라디칼, 예를 들면 과산화물, 아조 또는 산화환원 개시제에 의해 개시된 유화액 중합이 바람직하다. 산화환원 개시제 시스템, 특히 황산철과 디소디움 에틸렌디아민 테트라아세테이트와 론갈라이트와 히드로퍼옥사이드의 혼합에 의해 제조된 슐폭실레이트 개시제 시스템을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0087] 실리콘 고무의 제조에서 사용된 그래프팅제(V)는 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분이 실리콘 고무 성분에 공유결합되는 효과를 갖는다. 중합에서, 2종의 고무 성분들은 상호침투하여 복합 고무를 형성하고, 이것은 중합 후에 더 이상 실리콘 고무 성분과 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분으로 분리될 수 없다.
- [0088] 성분 B로서 언급된 실리콘 (아크릴레이트) 그래프트 고무(B)를 제조하기 위해, 단량체(B.1)를 고무 기재(B.2) 상에 그래프팅시킨다.
- [0089] 예를 들면 EP 249964, EP 430134 및 US 4888388에서 기술된 중합 방법이 이러한 목적을 위해 사용될 수 있다.
- [0090] 그래프트 중합을 예를 들면 하기 중합 방법에 따라 수행할 수 있다: 자유 라디칼에 의해 개시되는 일단계 또는

다단계 유화액 중합에서는, 원하는 비닐 단량체(B.1)를 수성 라텍스 형태의 그래프트 기재 상에 중합시킨다. 그래프팅 효율은 가능한 한 높아야 하며, 바람직하게는 10 % 이상이다. 그래프팅 효율은 사용된 그래프팅제(V) 또는 (VII)에 따라 실질적으로 달라진다. 실리콘 (아크릴레이트) 그래프트 고무로의 중합 후, 수성 라텍스를, 금속염, 예를 들면 염화칼슘 또는 황산마그네슘이 이미 용해되어 있는 뜨거운 물에 넣는다. 이렇게 하면 실리콘 (아크릴레이트) 그래프트 고무가 응고되며, 차후에 분리될 수 있다.

[0091] 성분 B로서 언급된 메타크릴산 알킬 에스테르 및 아크릴산 알킬 에스테르 그래프트 고무는 상업적으로 입수가 가능하다. 언급될 수 있는 예는 미쓰비시 레이온 캄파니 리미티드(Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)의 메타블렌 (Metablen, 등록상표) SX 005 및 메타블렌 SRK 200을 포함한다.

[0092] 성분 C

[0093] 활석은 천연 또는 합성 활석인 것으로 이해된다.

[0094] 순수한 활석은 $3 \text{ MgO} \cdot 4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 라는 화학 조성을 갖고, 따라서 31.9 중량%의 MgO 함량, 63.4 중량%의 SiO_2 함량, 및 4.8 중량%의 화학 결합된 물 함량을 갖는다. 이것은 층상 구조를 갖는 규산염이다.

[0095] 천연 활석 물질은 일반적으로 상기 언급된 이상적인 조성을 갖지 않는데, 왜냐하면 이것은 기타 원소에 의한 마그네슘의 부분적 대체, 예를 들면 알루미늄에 의한 규소의 부분적 대체, 및/또는 예를 들면 백운석, 마그네사이트 및 녹니석과 같은 기타 광물질과의 상호성장에 의해 불순해지기 때문이다.

[0096] 본 발명의 범주에 속하는 특정 유형의 활석은, 28 내지 35 중량%, 바람직하게는 30 내지 33 중량%, 특히 바람직하게는 30.5 내지 32 중량%의 MgO 함량, 55 내지 65 중량%, 바람직하게는 58 내지 64 중량%, 특히 바람직하게는 60 내지 62.5 중량%의 SiO_2 함량을 가짐을 특징으로 하는, 특히 높은 순도를 가짐을 특징으로 한다. 바람직한 유형의 활석은 또한 5 중량% 미만, 특히 바람직하게는 1 중량% 미만, 특히 0.7 중량% 미만의 Al_2O_3 함량을 가짐을 특징으로 한다.

[0097] 이러한 정의에 상응하는 상업적으로 입수가 가능한 유형의 활석은 예를 들면 루제낙 나인취 미네랄베르케 게엠베하 (Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH)(오스트리아 그라쯔 소재)의 루제낙(Luzenac, 등록상표) A3이다.

[0098] 본 발명의 범주에 속하지 않는 유형의 활석은 예를 들면, 루제낙 나인취 미네랄베르케 게엠베하에 의해 판매되는, 루제낙 SE-스탠다드(Luzenac SE-Standard), 루제낙 SE-수퍼(Luzenac SE-Super), 루제낙 SE-마이크로 (Luzenac SE-Micro) 및 루제낙 ST 10, 15, 20, 30 및 60이다.

[0099] 본 발명에 따르는 활석은, 0.1 내지 20 μm , 바람직하게는 0.2 내지 10 μm , 특히 바람직하게는 1.1 내지 5 μm , 매우 특히 바람직하게는 1.15 내지 2.5 μm 의 중앙입경 d_{50} 를 갖는, 미세하게 분쇄된 형태로 사용되는 것이 특히 유리하다.

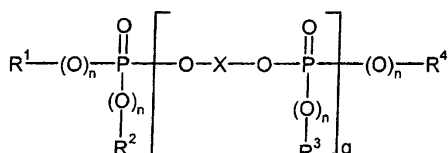
[0100] 중합체와의 보다 우수한 상용성을 보장하기 위해, 활석을 표면-처리, 예를 들면 실란화할 수 있다. 성형 조성물의 가공 및 제조의 관점에서 보면, 압축된(compacted) 활석을 사용하는 것도 유리하다.

[0101] 성분 D

[0102] 본 발명의 범주에 속하는 인-함유 방염제(D)는 바람직하게는 단량체성 및 올리고머성 인산 및 포스폰산 에스테르, 포스포네이트 아민 및 포스파젠의 군에서 선택되고, 이러한 하나 또는 여러 군에서 선택된 몇몇 성분들의 혼합물도 방염제로서 사용될 수 있다. 여기서 구체적으로 언급되지 않은 기타 할로젠-비함유 인 화합물은 단독으로 사용되거나 기타 할로젠-비함유 인 화합물과의 임의의 원하는 조합으로서 사용될 수도 있다.

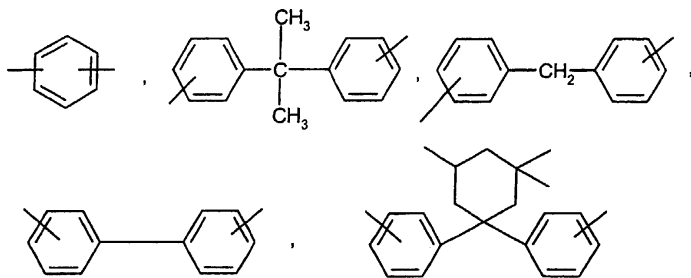
[0103] 바람직한 단량체성 및 올리고머성 인산 및 포스폰산 에스테르는 화학식 VIII의 인 화합물이다:

화학식 VIII



[0104]

- [0105] 상기 식에서,
- [0106] R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 C_1 - 내지 C_8 -알킬, C_5 - 내지 C_6 -시클로알킬, C_6 - 내지 C_{20} -아릴 또는 C_7 - 내지 C_{12} -아르알킬이며, 각각의 경우에 임의로 알킬, 바람직하게는 C_1 - C_4 -알킬, 및/또는 할로젠, 바람직하게는 염소, 브롬에 의해 치환될 수 있고,
- [0107] n 은 각각 서로 독립적으로 0 또는 1이고,
- [0108] q 는 0 내지 30이고,
- [0109] X 는 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 일환 또는 다환 방향족 라디칼 또는 2 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 라디칼이며, 상기 라디칼은 OH-치환될 수 있고 8개 이하의 에테르 결합을 함유할 수 있다.
- [0110] R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 바람직하게는 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 할로젠 및/또는 알킬기, 바람직하게는 염소, 브롬 및/또는 C_1 - 내지 C_4 -알킬에 의해 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴 라디칼은 크레실, 페닐, 자일레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐, 및 이것의 상응하는 브롬화 및 염소화 유도체이다.
- [0111] 화학식 VIII에서 X 는 바람직하게는 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 일환 또는 다환 방향족 라디칼을 나타낸다. 이것은 바람직하게는 화학식 I의 디페닐로부터 유도된다.
- [0112] 화학식 VIII에서 n 은 서로 독립적으로는 0 또는 1일 수 있고, n 은 바람직하게는 1이다.
- [0113] q 는 0 내지 30, 바람직하게는 0.3 내지 20, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 6, 매우 특히 바람직하게는 1.1 내지 1.6의 값이다.
- [0114] X 는 특히 바람직하게는



- [0115] 또는 이것의 염소화 또는 브롬화 유도체이고, X 는 특히 레조르시놀, 히드로퀴논, 비스페놀 A 또는 디페닐페놀로부터 유도된다. X 는 특히 바람직하게는 비스페놀 A로부터 유도된다.
- [0117] 상이한 포스페이트들의 혼합물을 본 발명에 따르는 성분 D로서 사용할 수도 있다.
- [0118] 화학식 VIII의 인 화합물은 특히는 트리부틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 디페닐 크레실 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐) 포스페이트, 레조르시놀-가교된 디포스페이트 및 비스페놀 A-가교된 디포스페이트이다. 비스페놀 A로부터 유도된 화학식 VIII의 올리고머성 인산 에스테르를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0119] 성분 D에 따르는 인 화합물은 공지되어 있거나(예를 들면 EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655를 참고), 공지된 방법에 의해 유사한 방식으로 제조될 수 있다(예를 들면 문헌[Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, 제 18 권, 301 페이지 이하 1979], 문헌[Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 제 12/1 권, 43 페이지] 및 문헌[Beilstein, 제 6 권, 177 페이지]을 참고).
- [0120] 적합한 방법(기체 크로마토그래피(GC), 고압 액체 크로마토그래피(HPLC), 겔 투과 크로마토그래피(GPC))를 사용하여 포스페이트 혼합물의 조성(분자량분포)을 결정하고, 이로부터 q 의 평균값을 계산함으로써, 평균 q 값을 결정할 수 있다.

- [0121] WO 00/00541 및 WO 01/18105에 기술된 바와 같이 포스포네이트 아민 및 포스포젠을 방염제로서 사용할 수도 있다.
- [0122] 방염제를 단독으로 사용하거나 서로의 임의의 원하는 혼합물로서 사용하거나 기타 방염제와의 혼합물로서 사용할 수 있다.
- [0123] 성분 E
- [0124] 성분 E는 주기율표의 주족 6족의 원소, 바람직하게는 산소를 함유하는 무기 붕소 화합물에 의해 구성된다. 바람직한 산소-함유 붕소 화합물은 붕산염의 금속염인데, 이 경우 산소-함유 붕소 화합물은 오르토붕산염, 메타붕산염, 히드록소붕산염 또는 폴리붕산염으로서 존재할 수 있다. 주기율표의 주족 1 내지 5 족 및 분족 1 내지 8 족의 금속, 바람직하게는 주기율표의 주족 1 및 2 족 또는 분족 1 및 2 족의 금속은 붕산염의 상대이온으로서 작용하고, 예를 들면 바람직하게는, $Li_3[BO_3]$, $Li[BO_2]$, $Li[B(OH)_4]$, $Na_3[B_3O_6]$, $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $NaCaB_5O_9 \cdot 6H_2O$, $K_3[B_3O_6]$, $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$, $Mg_3[BO_3]_2$, $Ca[BO_3]_2$, $Ca[BO_2]_2$, $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$, $Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$, $Ca_5B_{12}O_{23} \cdot 9H_2O$, $Sr[BO_2]_2$, $Ba_3[B_3O_6]_2$, $Cu_3[BO_3]_2$, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$, $BaB_2O_4 \cdot H_2O$, $ZnB_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Zn_2B_4O_8 \cdot 3H_2O$, $Zn_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$, $Zn_2B_6O_{11} \cdot 9H_2O$, $Zn_3B_4O_9 \cdot 5H_2O$, $Zn[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$, $Zn_3[BO_3]_2$, $Zn_2B_6O_{11}$, $Zn_4B_7O_7 \cdot H_2O$, $Zn_2B_6O_{11} \cdot 3.5H_2O$ 및 $ZnB_4O_7 \cdot 4H_2O$ 와 같은 화합물이다. 무기 붕소 화합물은 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0125] 200 내지 1000 °C, 특히 300 내지 600 °C의 온도에서 결정수 형태로 결합된 물을 제거하는 무기 붕소 화합물이 특히 바람직하다. 붕산아연 수화물(예를 들면 $Zn_4B_7O_7 \cdot H_2O$, $Zn_2B_6O_{11} \cdot 3.5H_2O$ 및 $ZnB_4O_7 \cdot 4H_2O$), 특히 $Zn_2B_6O_{11} \cdot 3.5H_2O$ 이 매우 특히 바람직하다.
- [0126] 무기 붕소 화합물의 중앙입경은 1 nm 내지 20 μm , 바람직하게는 0.1 내지 15 μm , 특히 바람직하게는 0.5 내지 12 μm 이다.
- [0127] 입자크기 및 입경은 항상, 문헌[W. Scholtan 등, Kolloid-Z. und Z.Polymere 250(1972), 782 내지 796 페이지]에 따르는 초원심분리 측정법에 의해 결정된 중앙입경 d_{50} 를 의미한다.
- [0128] 적하방지제 F
- [0129] 본 발명에 따르는 조성물은 적하방지제로서 바람직하게는 플루오르화 폴리올레핀 F를 함유할 수 있다. 플루오르화 폴리올레핀은 일반적으로 공지되어 있다(예를 들면 EP-A 640 655를 참고). 상업적으로 입수가능한 제품은 예를 들면 듀폰(DuPont)의 테플론(Teflon, 등록상표) 30N이다.
- [0130] 플루오르화 폴리올레핀은, 플루오르화 폴리올레핀의 유화액과 그래프트 중합체(B)의 유화액 또는 바람직하게는 스티렌/아크릴로니트릴을 기재로 하는 공중합체(G.1)의 유화액의 응고된 혼합물의 형태로서 사용될 수도 있는데, 유화액 형태의 플루오르화 폴리올레핀은 그래프트 중합체 또는 공중합체의 유화액과 혼합된 후 응고된다.
- [0131] 플루오르화 폴리올레핀은 그래프트 중합체(B) 또는 바람직하게는 스티렌/아크릴로니트릴을 기재로 하는 공중합체(G.1)와의 예비-배합물의 형태로 사용될 수도 있다. 플루오르화 폴리올레핀은, 분말의 형태로서, 그래프트 중합체 또는 공중합체의 분말 또는 과립과 혼합되고, 통상적인 장치, 예를 들면 혼련기, 압출기 또는 이축 스크류에서 일반적으로 200 내지 330 °C의 온도에서 용융물 형태로서 배합된다.
- [0132] 플루오르화 폴리올레핀은 플루오르화 폴리올레핀의 수성 분산액의 존재 하에서 1종 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체의 유화액 중합에 의해 제조된 마스터배치의 형태로서 사용될 수도 있다. 바람직한 단량체 성분은 스티렌, 아크릴로니트릴 및 이것들의 혼합물이다. 중합체는 산 침전 및 후속 건조 후에 유동성 분말의 형태로서 사용된다.
- [0133] 응고물, 예비-배합물 및 마스터배치는 통상적으로 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 7 내지 60 중량%의 플루오르화 폴리올레핀 고체 함량을 갖는다.
- [0134] 성분 G
- [0135] 본 발명에 따르는 조성물은 추가의 성분 G로서 1종 이상의 열가소성 비닐 (공)중합체(G.1) 및/또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트(G.2)를 0 내지 1.5 중량부, 바람직하게는 0 내지 1 중량부로 포함할 수 있다. 특히 바람직하게

는 조성물은 열가소성 비닐 (공)중합체(G.1) 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트(G.2)를 함유하지 않는다.

- [0136] 적합한 비닐 (공)중합체(G.1)는 비닐 방향족 화합물, 비닐 시안화물(불포화 니트릴), (메트)아크릴산(C₁-C₈)-알킬 에스테르, 불포화 카르복실산, 및 불포화 카르복실산의 유도체(예를 들면 무수물 및 이미드)의 군에서 선택된 1종 이상의 단량체의 중합체이다.
- [0137] (G.1.1) 50 내지 99 중량부, 바람직하게는 60 내지 80 중량부의, 비닐 방향족 화합물 및/또는 고리 상에 치환된 비닐 방향족 화합물, 예를 들면 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌 및/또는 메타크릴산(C₁-C₈)-알킬 에스테르, 예를 들면 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트와
- [0138] (G.1.2) 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 20 내지 40 중량부의, 비닐 시안화물(불포화 니트릴), 예를 들면 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴, 및/또는 (메트)아크릴산(C₁-C₈)-알킬 에스테르, 예를 들면 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 3차-부틸 아크릴레이트, 및/또는 불포화 카르복실산, 예를 들면 말레산, 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체, 예를 들면 무수물 및 이미드, 예를 들면 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드의 (공)중합체가 특히 적합하다.
- [0139] 비닐 (공)중합체(G.1)는 수지상 열가소성 고무-비함유 물질이다. 스티렌(G.1.1)과 아크릴로니트릴(G.1.2)의 공중합체가 특히 바람직하다.
- [0140] (G.1)에 따르는 (공)중합체는 공지되어 있고, 자유 라디칼 중합, 특히 유화액, 현탁액, 용액 또는 괴상 중합에 의해 제조될 수 있다. 이러한 (공)중합체는 바람직하게는 15,000 내지 200,000의 평균분자량 M_w(중량평균, 광산란법 또는 침강법에 의해 결정됨)을 갖는다.
- [0141] 성분 G.2의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 방향족 디카르복실산 또는 이것의 반응성 유도체, 예를 들면 디메틸 에스테르 또는 무수물과, 지방족, 지환족 또는 아르지지방족 디올의 반응 생성물, 및 이러한 반응 생성물의 혼합물이다.
- [0142] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 테레프탈산 라디칼, 및 디올 성분을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 에틸렌 글리콜 및/또는 1,4-부탄디올 라디칼을 함유한다.
- [0143] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 테레프탈산 라디칼 외에도, 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하의, 8 내지 14 개의 탄소 원자를 갖는 기타 방향족 또는 지환족 디카르복실산 또는 4 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산의 라디칼, 예를 들면 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세박산, 아젤라산, 시클로헥산디아세트산의 라디칼을 함유할 수 있다.
- [0144] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 에틸렌 글리콜 또는 1,4-부탄디올 라디칼 외에도, 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하의, 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 기타 지방족 디올 또는 6 내지 21 개의 탄소 원자를 갖는 지환족 디올, 예를 들면 1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 3-에틸-2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 1,4-디-(β-히드록시에톡시)-벤젠, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)-프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸-시클로부탄, 2,2-비스-(4-β-히드록시-에톡시-페닐)-프로판 및 2,2-비스-(4-히드록시프로폭시페닐)-프로판(DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932)의 라디칼을 함유할 수 있다.
- [0145] 예를 들면 DE-A 1 900 270 및 US-PS 3 692 744에 따라 비교적 소량의 3가 또는 4가 알콜 또는 3가 또는 4가 카르복실산을 혼입시킴으로써 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 분지화시킬 수 있다. 바람직한 분지화제의 예는 트리메산, 트리멜리트산, 트리메틸올-에탄 및 -프로판 및 펜타에리트리톨이다.
- [0146] 오로지 테레프탈산 및 이것의 반응성 유도체(예를 들면 이것의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및/또는 1,4-부탄디올로부터 제조된 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 및 이러한 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0147] 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물은 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 및 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 내지 99 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 함유한다.
- [0148] 바람직하게 사용되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 일반적으로, 우벨로드(Ubbelohde) 점도계에서 25 °C에서 페

놀/o-디클로로벤젠(1:1 중량부)에서 측정 시, 0.4 내지 1.5 dl/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dl/g의 고유점도를 갖는다.

[0149] 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다(예를 들면 문헌[Kunststoff-Handbuch, 제 VIII 권, 695 페이지 이하, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973]을 참고).

[0150] 추가의 첨가 물질 H

[0151] 본 발명에 따르는 성형 조성물은 1종 이상의 통상적인 첨가제, 예를 들면 윤활제 및 이형제, 기핵제, 대전방지제, 안정화제, 염료 및 안료 뿐만 아니라, 활석 및 성분 E 외의 충전제 및 보강제를 포함할 수 있다.

[0152] 성분 H는 200 nm 이하, 바람직하게는 150 nm 이하, 특히 1 내지 100 nm의 평균입경을 가짐을 특징으로 하는 매우 미세하게 분쇄된 무기 화합물을 포함한다.

[0153] 적합한 매우 미세하게 분쇄된 무기 화합물은 바람직하게는 주기율표의 주족 1 내지 5 족 또는 분족 1 내지 8 족, 바람직하게는 주족 2 내지 5 족 또는 분족 4 내지 8 족, 특히 바람직하게는 주족 3 내지 5 족 또는 분족 4 내지 8 족의 1종 이상의 금속의 1종 이상의 극성 화합물, 또는 산소, 수소, 황, 인, 붕소, 탄소, 질소 또는 규소 중에서 선택된 1종 이상의 원소를 갖는 상기 금속 화합물로 이루어진다. 바람직한 화합물은 예를 들면 산화물, 수산화물, 수-함유 산화물, 황산염, 아황산염, 황화물, 탄산염, 탄화물, 질산염, 아질산염, 질화물, 붕산염, 규산염, 인산염, 수소화물, 아인산염 또는 포스포네이트이다.

[0154] 매우 미세하게 분쇄된 무기 화합물은 바람직하게는 산화물, 인산염, 수산화물로 이루어지고, 바람직하게는 TiO₂, SiO₂, SnO₂, ZnO, ZnS, 보에마이트, ZrO₂, Al₂O₃, 인산알루미늄, 산화철, 또한 TiN, WC, AlO(OH), Fe₂O₃ 산화철, NaSO₄, 산화바나듐, 붕산아연, 규산염, 예를 들면 Al 규산염, Mg 규산염, 1-, 2- 및 3-차원적 규산염으로 이루어진다. 혼합물 및 도핑된 화합물이 유사하게 사용될 수 있다. 중합체와의 보다 우수한 상용성을 달성하기 위해, 이러한 매우 미세하게 분쇄된 무기 화합물을 추가로 유기 분자로서 표면-처리할 수 있다. 소수성 또는 친수성 표면을 이러한 방식으로 제조할 수 있다.

[0155] 수화물-함유 산화알루미늄(예를 들면 보에마이트) 또는 TiO₂가 특히 바람직하다.

[0156] 입자크기 및 입경은 항상, 문헌[W. Scholtan 등, Kolloid-Z. und Z.Polymer 250(1972), 782 내지 796 페이지]에 따르는 초원심분리 측정법에 의해 결정된 중앙입경 d₅₀를 의미한다.

[0157] 무기 화합물은 분말, 페이스트, 졸, 분산액 또는 현탁액의 형태일 수 있다. 분말은 침전법에 의해 분산액, 졸 또는 현탁액으로부터 수득될 수 있다.

[0158] 매우 미세하게 분쇄된 무기 화합물은 통상적인 공정, 예를 들면 성형 조성물과 매우 미세하게 분쇄된 무기 화합물의 직접 혼련 또는 압출에 의해 열가소성 성형 조성물 내로 혼입될 수 있다. 바람직한 공정은 예를 들면 단량체 또는 용매 중 방염제 및 본 발명에 따르는 성형 조성물의 1종 이상의 성분의 마스터배치의 제조, 또는 열가소성 성분 및 매우 미세하게 분쇄된 무기 화합물의 공침, 예를 들면 임의로 매우 미세하게 분쇄된 무기 물질의 분산액, 현탁액, 페이스트 또는 졸의 형태에서, 수성 유화액 및 매우 미세하게 분쇄된 무기 화합물의 공침이다.

[0159] 각각의 성분들을 공지된 방식으로 혼합하고, 이것을 내부 혼련기, 압출기 및 이축 스크류와 같은 통상적인 장치에서 200 내지 300 °C의 온도에서 용융-배합 또는 용융-압출시킴으로써 조성물을 제조한다.

[0160] 개별 성분들의 혼합을 약 20 °C(실온) 및 보다 고온에서 공지된 방식으로 연속적으로 또는 동시에 수행할 수 있다.

[0161] 열가소성 성형 조성물은 탁월한 방염성 및 열원 노출 시 높은 치수안정성을 갖기 때문에, 임의의 유형의 성형품의 제조에 적합하다. 열원 노출 시 치수안정성 및 유연성 때문에, 240 °C 초과가 가공 온도가 바람직하다.

[0162] 본 발명은 성형 조성물의 제조 방법, 및 성형품의 제조에 있어서의 성형 조성물의 용도에 관한 것이다.

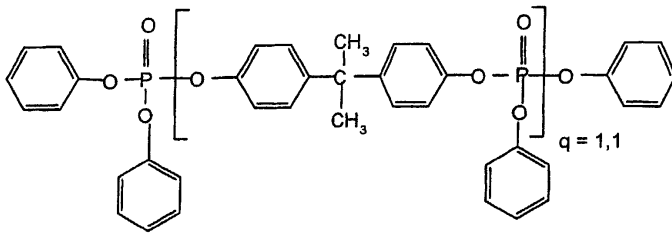
[0163] 성형 조성물을 사출성형을 통해 성형품으로 가공할 수 있고, 바람직하게는 성형 조성물을 시트 또는 필름, 특히 바람직하게는 시트로 압출시킬 수 있다.

[0164] 본 발명은 열성형을 통해 이미 제조된 시트 또는 필름으로부터 성형품을 제조하는 것에 관한 것이다.

- [0165] 열성형 공정은 예를 들면 문헌[G.Burkhardt 등 ("Plastics Processing", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2002)] 또는 문헌[Roempp Lexikon Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1999]에 기술되어 있다. 열성형 공정은 일반적으로는 플라스틱 반제품을 가열하고 외부 힘(열, 압력 또는 진공)이 가해진 상태에서 성형하여 3-차원 구조체를 형성하는 공정을 기술한다.
- [0166] 반면에 드로잉법(열간성형법)은, 예열된 플라스틱 시트를 공구의 2개의 부품들(웅형 부품 및 자형 부품) 사이에 삽입시킨 후, 부품들을 함께 압착시켜, 플라스틱 부품이 형상을 갖게 하고, 스프링을 갖는 클램프를 사용하여 신장성형을 수행함을 포함한다. 자형 공구를 사용하지 않는 공정은 딥-드로잉이라고 지칭되며, 진공을 사용한 성형(진공성형)도 가능하다.
- [0167] 본원에서 기술된 압출된 평탄 성형품을 예를 들면 150 내지 220 °C의 표면 온도, 특히 바람직하게는 160 내지 215 °C의 표면 온도에서 딥-드로잉 공정을 통해 가공할 수 있다.
- [0168] 따라서, 본 발명은
- [0169] (i) 첫번째 단계에서, 폴리카르보네이트 조성물의 성분을 용융시키고 혼합하고,
- [0170] (ii) 두번째 단계에서, 그 결과의 용융물을 냉각시키고 과립화시키고,
- [0171] (iii) 세번째 단계에서, 과립을 용융시키고 압출시켜 시트를 형성하고,
- [0172] (iv) 네번째 단계에서, 예를 들면 1- 또는 2-부품 공구 및/또는 진공에 의해 외부 힘이 가해진 상태에서, 바람직하게는 열간성형, 신장성형, 딥-드로잉 또는 진공 성형을 통해, 바람직하게는 150 내지 220 °C의 시트 표면 온도, 특히 바람직하게는 160 내지 215 °C의 표면 온도에서 딥-드로잉 공정을 통해, 시트를 성형하여 3-차원 구조체를 형성하는,
- [0173] 본 발명에 따라 열성형품의 제조 방법을 제공한다.
- [0174] 성형품은 차량 부품, 또는 자동차, 버스, 화물자동차, 캠핑카(motor caravan), 퀘도차량, 항공기, 선박 또는 기타 운송수단용 내장 부품, 건축용 덮개판(cover plate), 평탄 벽 부재, 격벽, 벽 및 가장자리 보호용 스트립, 전기설비 배관용 프로파일, 케이블 도체, 도체 레일 덮개, 창호 프로파일, 가구 부품 및 교통표지에 적합하다. 성형품은 특히 차량 부품, 또는 승용차량, 버스, 화물자동차, 캠핑카, 퀘도차량 및 항공기용 내장 부품에 특히 적합하다.
- [0175] 성형품은 덮개, 지붕 및 측부 클래딩, 퀘도차량 및 항공기용 러기지 플랩(luggage flap) 및 유사한 내부 클래딩의 제조에 특히 바람직하게 적합하다.
- [0176] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명한다.
- 실시예**
- [0177] 성분 A1
- [0178] 용매로서 CH₂Cl₂에서 25 °C에서 0.5 g/100 ml의 농도에서 측정 시 $n_{rel} = 1.34$ 의 상대용액점도를 갖는, 비스페놀 A와 이사틴비스크레솔의 합을 기준으로 0.3 몰%의 이사틴비스크레솔을 사용하여 분지화된, 비스페놀 A를 기재로 하는 분지형 폴리카르보네이트.
- [0179] 성분 B1
- [0180] 미쓰비시 레이온 캄파니 리미티드의, 충격개질제인, 메틸-메타크릴레이트-개질된 실리콘 아크릴레이트 고무인, 메타블렌 SX 005(CAS 143106-82-5).
- [0181] 성분 B2
- [0182] 미쓰비시 레이온 캄파니 리미티드의, 충격개질제인, 스티렌-아크릴로니트릴-개질된 실리콘 아크릴레이트 고무인, 메타블렌 SRK 200(CAS 178462-89-0).
- [0183] 성분 C1
- [0184] 32 중량%의 MgO 함량, 61 중량%의 SiO₂ 함량, 및 0.3 중량%의 Al₂O₃ 함량을 갖는, 루제낙 나인취 미네랄베르케 게엠베하의 활석인 루제낙 A3C.

[0185] 성분 D

[0186] 비스페놀 A-기재의 올리고포스페이트.



[0187]

[0188] 성분 E

[0189] 붕산아연 수화물($Zn_2B_6O_{11} \cdot 3.5H_2O$, CAS No. 138265-88-0).

[0190] 성분 F

[0191] 폴리테트라플루오로에틸렌 분말인, 듀폰의 CFP 6000 N.

[0192] 성분 H

[0193] 윤활제/이형제로서 0.2 중량부의 펜타에리쓰리틀 테트라스테아레이트와, 0.1 중량부의 아인산염 안정화제인 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)의 이르가녹스(Irganox, 등록상표) B 900의 혼합물.

[0194] 성형 조성물의 제조 및 시험

[0195] 260 °C의 기기 온도에서 20 kg/h의 생산량 및 225 rpm의 속도에서 이축 스크류 압출기(ZSK-25)(베르너 운트 플라이더러(Werner und Pfleiderer))에서 표 1에 열거된 물질들을 배합하고 과립화시켰다.

[0196] 완성된 과립을 사출성형기 상에서 가공하여 상응하는 시험 견본을 만들었다(조성물 온도 260 °C, 공구 온도 80 °C, 유동 전방 속도 240 mm/s). DIN EN ISO 180/1A(아이조드 노치 충격강도), DIN EN ISO 527(인장 모듈러스), DIN ISO 306(비삭 연화점, 50 N의 하중 및 120 K/h의 가열 속도를 사용한 공정 B), ISO 11443(용융점도), DIN EN ISO 1133(용융부피유속, MVR) 및 UL 94 V에 따라 특성화를 수행하였다.

[0197] 또한, 270 °C의 용융 온도에서, 3 mm의 두께를 갖는 시트를, 독일 정엔 소재의 브라이어(Breyer)의 시트 및 필름 장치(과립을 예비-건조시키지 않는 브라이어 60 탈기 압출기, 3-롤 평활기 및 쌍롤 권취기, 방사능 두께 측정) 상에서 압출시켰다.

[0198] ASTM E 162 및 ASTM E 662에 상응하는 기하구조의 시험 견본을 상기 압출된 시트로부터 절단해내었다. 화염전파지수(I_s) 및 적하 거동을 ASTM E 162(알루미늄 배킹, $d = 3$ mm)에 따라 결정하였다. 연기 밀도를 ASTM E 662(점화 화염, $d = 3$ mm)에 따라 결정하였다.

[0199] 미국 궤도차량 재료에 대한 요건은 소위 도켓 90 A에 수록되어 있다(문헌[Recommended Fire Safety Practices for Transit Bus and Van Materials Selection - Department of Transportation, Federal Transit Administration, Federal Register 출판, 제 58 권, No. 201]). 이러한 문헌에 따르면, 내부 클래딩 재료는 ASTM E 162에서 연소적하를 나타내면 안 되며, 35 미만의 화염전파지수 I_s 를 가져야 하고, ASTM E 662에 따르는 낮은 연기 밀도($D_s 1.5 \text{ min} < 100$ 및 $D_s 4 \text{ min} < 200$)를 가져야 한다.

[0200] 압출된 시트를 200 °C에서 20 cm의 깊이로 덩-드로잉시켜 6개의 요소를 갖는 계단식 피라미드를 형성하여, 소위 덩-드로잉 피라미드를 제조함으로써, 열성형성을 입증할 수 있다. 덩-드로잉 피라미드의 표면 품질을 시각적으로 평가하였다. "양호"라는 평가는 가장자리 균열 및 모서리에서의 백색 균열이 일어나지 않음을 의미한다. "불량"이라는 평가는 가장자리의 균열 및/또는 모서리에서의 백색 균열이 일어남을 의미한다.

[0201] 표 1에서 명확하게 알 수 있는 바와 같이, 분지형 폴리카르보네이트, 실리콘 충격개질제, BDP, 활석 및 붕산아연 수화물과 조합을 이룬, 실시예 3 내지 6의 조성물들만이 본 발명에 따르는 목적을 달성하고 미국 궤도차량 규정에 따르는 요건(도켓 90 A)을 충족시키는데, 다시 말해 ASTM E 162에 따라 35 미만의 화염전파지수 I_s 를 나타내고, ASTM E 162에 따르는 시험에서 연소적하를 나타내지 않고, ASTM E 662에 따르는 연기 밀도에 관한 요건을 충족시킨다($D_s, 1.5 \text{ min} < 100$ 및 $D_s 4 \text{ min} < 200$). 또한, 본 발명에 따르는 실시예 3 내지 6의 경우에 인

장 모듈러스는 3500 N/mm² 보다 현저하게 크다. 다른 한편으로, 비교실시예 V1 및 V2는 상기 언급된 조건들 중 하나 이상을 충족시키지 못한다.

표 1

성형 조성물의 조성 및 성질

성분(중량%)	V1	V2	3	4	5	6
A1	74.5	77.6	72.6	70.6	72.6	70.5
B1	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
B2						
C1	10		10	10	10	10
D	10.1	13	10	10	10	10.1
E		4	2	4	2	4
F	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
H	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
성질						
아이즈드-노치 충격강도 / RT (DIN EN ISO 180/1A)	13.8	10.6	10.4	9.9	8.0	7.6
인장 모듈러스 (DIN EN ISO 527)	3813	2664	3784	3871	4076	4082
비커 B 120 (DIN ISO 306)	112	104	110	110	111	111
융융점도 (260 °C) [1000 s ⁻¹] (ISO 11443)	1161	653	914	992	881	1001
융융점도 (260 °C) [1000 s ⁻¹] (ISO 11443)	406	291	349	377	345	372
융융점도 (260 °C) [1500 s ⁻¹] (ISO 11443)	315	236	274	293	274	289
MVR 260 °C / 5 kg (DIN EN ISO 1133)	7.5	18.8	9.8	9	11.0	9.3
UL 94 V (d = 1.5 mm): 원부	V0	V0	V0	V0	V0	V0
UL 94 V (d = 1.5 mm): 총-연소 시간	10	19	10	8	5	7
헤엄 전파 지수 Is (ASTM E 162 (d = 3 mm))	11	28	6	7	0	5
연소 적화 여부 (ASTM E 162 (d = 3 mm))	있음	있음	없음	없음	없음	없음
1.5분 후 연기 밀도 (ASTM E 662 (d = 3 mm))	n.d.	9	2	2	2	2
4분 후 연기 밀도 (ASTM E 662 (d = 3 mm))	n.d.	143	68	69	100	79
도켓 90 S에 따른 시편(d = 3 mm)/합격 여부	합격/불합격	불합격	합격	합격	합격	합격
덱-드레이프 파라미터의 시각적 평가	양호/불량	n.d.	양호	양호	양호	양호

n.d. = 미결정