

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.		(45) 공고일자	2006년09월18일
C08L 69/00(2006.01)		(11) 등록번호	10-0622776
C08L 55/02(2006.01)		(24) 등록일자	2006년09월04일

(21) 출원번호	10-2004-7007231	(65) 공개번호	10-2004-0066116
(22) 출원일자	2004년05월12일	(43) 공개일자	2004년07월23일
번역문 제출일자	2004년05월12일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2002/034785	(87) 국제공개번호	WO 2003/042305
국제출원일자	2002년10월29일	국제공개일자	2003년05월22일

(30) 우선권주장 10/015,049 2001년11월12일 미국(US)

(73) 특허권자 제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕, 쇼넥테디, 원 리버 로우드

(72) 발명자 미에마치토마스
미국뉴욕주12065클리프톤파크룩아웃레인1307

캠벨존로버트
미국뉴욕주12065클리프톤파크페퍼할로우41

마루간모니카엠
네덜란드엔이-4623엑스제트베르겐옵슘스쿠애플란70

이벨링토마스아놀드
미국인디애나주47711에반스빌브룩뷰드라이브201

(74) 대리인 김창세
장성구

심사관 : 김용

(54) 난연성 수지 조성물 및 이의 제조방법

요약

본 발명은 (i) 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트, (ii) 하나 이상의 실리콘 공급원, (iii) 하나 이상의 봉소 공급원, 및 (iv) 선택적으로 적하방지제, 폴리카보네이트 수지가 아닌 제 2 열가소성 수지, 및 고무 개질된 그래프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 종을 포함하는, 난연성 수지 조성물을 개발하였다. 또한, 상기 조성물의 제조방법을 개시 한다.

대표도

명세서

기술분야

본 발명은 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트 수지, 하나 이상의 실리콘 수지, 하나 이상의 봉소 공급원, 및 선택적으로 적하방지제, 폴리카보네이트 수지가 아닌 제 2 열가소성 수지 및 고무 개질된 그래프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 종을 포함하는, 난연성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

문헌에서는 방향족 폴리카보네이트 수지를 포함하는 조성물의 난연성을 개선시키기 위한 다양한 방법이 개시되어 있다. 전형적으로 방법은 환경적 재난을 초래할 가능성이 있다고 일컬어지는 할로겐화된 난연제, 또는 예를 들어 내열성을 낮춤으로써 블렌드의 물성에 부정적인 영향을 미치는 포스페이트 난연제 중 하나를 이용한다. 방향족 폴리카보네이트를 포함하는 조성물에서 할로겐화 난연제 또는 포스페이트 난연제의 양을 감소시키거나 이를 사용하지 않음으로써 다른 바람직한 성질을 손상시키지 않으면서도 우수한 난연성을 생성하는 방법이 요구된다. 쇼(Shaw)의 미국특허 제 5,714,550 호는 다양한 유형의 중합성 실록산 화합물 및 하나 이상의 봉소 화합물을 포함하는 난연성 폴리아미드-폴리페닐렌 에테르 조성물을 개시한다. 폴리카보네이트를 포함하는 조성물에 적용 가능한 난연 시스템을 개발할 필요가 남아 있다.

발명의 요약

본 발명은 (i) 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트, (ii) 하나 이상의 실리콘 공급원, (iii) 하나 이상의 봉소 공급원, 및 (iv) 선택적으로 적하방지제, 폴리카보네이트 수지가 아닌 제 2 열가소성 수지, 및 고무 개질된 그래프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 종을 포함하는, 난연성 수지 조성물을 개발하였다. 또한, 상기 조성물의 제조방법을 개시한다. 본 발명의 다양한 다른 특징, 양태 및 이점은 하기의 상세한 설명 및 첨부된 특허청구범위를 참고하면 보다 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 51의 조성물의 열분해 질량 분광 자료를 나타낸다.

도 2는 실시예 53의 조성물의 열분해 질량 분광 자료를 나타낸다.

도 3은 실시예 51 내지 53 및 비교예 51의 조성물 중의 FOT2 대 봉소 옥사이드 수준의 그래프이다.

발명의 상세한 설명

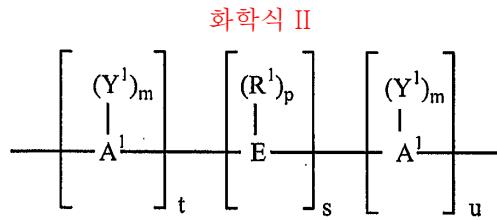
본 발명의 난연성 수지 조성물은 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트 수지를 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 방향족 폴리카보네이트 수지는 하나 이상의 2가 폐놀 및 카보네이트 전구체로부터 유도된 구조 단위를 포함한다. 적합한 2가 폐놀은 하기 화학식 I로 표현되는 것들을 포함한다:



상기 식에서,

D는 2가 방향족 라디칼을 포함한다.

다양한 양태에서, D는 하기 화학식 II의 구조를 갖는다:



상기 식에서,

A^1 은 페닐렌, 비페닐렌 및 나프틸렌 등과 같은 방향족 기를 나타내고,

E 는 일부 양태에서 알킬렌 또는 알킬리덴 기일 수 있고, 메틸렌, 에틸렌, 에틸리덴, 프로필렌, 프로필리덴, 이소프로필리덴, 부틸렌, 부틸리덴, 이소부틸리덴, 아밀렌, 아밀리덴 및 이소아밀리덴을 들 수 있으나, 이들로써 한정되는 것은 아니며,

E 가 알킬렌 또는 알킬리덴 기인 경우, 알킬렌 또는 알킬리덴과는 상이한 잔기, 예를 들어 방향족 연결기, 3차 아미노 연결기, 에테르 연결기, 카보닐 연결기, 규소 함유 연결기, 황-함유 연결기(설파이드, 설포사이드 및 설폰을 들 수 있으나, 이들로써 한정되는 것은 아니다), 또는 인-함유 연결기(포스파닐, 포스포닐을 들 수 있으나, 이들로써 한정되는 것은 아니다)에 의해 연결된 2개 이상의 알킬렌 또는 알킬리덴 기로 이루어질 수 있고, 다른 양태에서는 E 가 사이클로펜틸리덴, 사이클로헥실리덴, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실리덴, 메틸사이클로헥실리덴, 2-[2.2.1]-비사이클로헵틸리덴, 네오펜틸리덴, 사이클로펜타데실리덴, 사이클로도데실리덴 및 아다만틸리덴을 포함하나, 이들로써 한정되는 것은 아닌 지환족 기, 황-함유 연결기(예를 들어, 설파이드, 설포사이드 또는 설폰), 인-함유 연결기(예를 들어, 포스파닐 또는 포스포닐), 에테르 연결기, 카보닐 기, 3차 질소 기, 또는 규소-함유 연결기(예를 들어, 실란 또는 실록시)일 수 있고;

R^1 은 수소 또는 1가 탄화수소 기, 예를 들어 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 또는 사이클로알킬이고, 다양한 양태에서, R^1 의 1가 탄화수소 기는 할로겐으로 치환되고, 특히 디클로로알킬리덴에서와 같이 불소- 또는 염소-치환되고;

Y^1 은 할로겐(불소, 브롬, 염소 및 요오드)을 포함하나, 이들로써 한정되지 않는 무기 원자, 니트로를 포함하나 이로써 한정되지 않는 무기 기, 또는 1가 탄화수소 기(예를 들어, 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 또는 사이클로알킬), 또는 옥시 기(예를 들어, OR²(여기서, R²는 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 또는 사이클로알킬과 같은 1가 탄화수소 기이다))를 포함하나, 이들로써 한정되지 않는 유기 기일 수 있고, Y^1 이 폴리카보네이트 제조에 사용되는 반응물과 반응 조건에 불활성이고 영향을 미치지 않은 것만이 요구되며, 일부 특정한 양태에서, Y^1 은 할로 기 또는 C₁-C₆ 알킬 기를 포함하고;

m 은 0 내지 A^1 상에 치환될 수 있는 위치의 수의 임의의 정수를 나타내고;

p 는 0 내지 E 상에 치환될 수 있는 위치의 수의 임의의 정수를 나타내고;

t 는 0 내지 1 이상의 수를 나타내고;

s 는 0 또는 1이고;

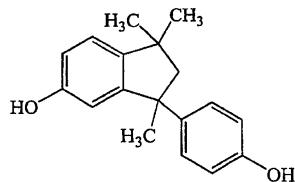
u 는 0을 포함하는 임의의 정수이다.

상기 화학식 II에 의해 표시된 바와 같이, 하나 이상의 Y^1 치환체가 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다. 하나 이상의 R^1 치환체가 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다. 화학식 II에서 s 가 0이고 u 가 0이 아닌 경우, 방향족 고리는 알킬리덴 또는 다른 가교기가 개입되지 않고 직접 결합된다. 방향족 잔기 A^1 상의 하이드록실 기 및 Y^1 의 위치는 오르토, 메타 또는 파라 위치로 다양할 수 있고, 기들은 인접하거나 비대칭 또는 대칭 관계일 수 있고, 이 때 방향족 잔기의 2개 이상의 고리 탄소 원자는 Y^1 및 하이드록실 기로 치환된다.

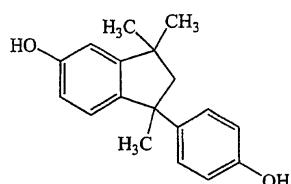
화학식 I의 2가 폐놀의 일부 예시적이고 비제한적인 예는 미국특허 제 4,217,438 호에 화학식 또는 이름으로 개시된 디하이드록시-치환된 방향족 탄화수소를 포함한다. 본 발명의 일부 양태에서, 2가 폐놀은 6-하이드록시-1-(4'-하이드록시페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 4,4'-(3,3,5-트리메틸사이클로헥실리덴)디페놀; 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥산, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(통상적으로 "비스페놀 A"로 알려져 있음), 4,4-비스(4-하이드록시페닐)헵탄, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)-프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-에틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-이소프로필페닐)프로판, 2,4'-디하이드록시디페닐메탄, 비스(2-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-5-니트로페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-2,6-디메틸-3-메톡시페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-하이드록시-2-클로로페닐)에탄, 2,2-비스(3-페닐-4-하이드록시페닐)-프로판, 비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥실메탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐프로판, 3,5,3',5'-테트라클로로-4,4'-디하이드록시페닐)프로판, 2,4'-디하이드록시페닐 셀론, 2,6-디하이드록시 나프탈렌, 6,6'-디하이드록시-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스페로인단(종종 "SBI"로 알려져 있음), 하이드로퀴논, 레소르시놀 및 C₁₋₃ 알킬-치환된 레소르시놀을 포함한다. 특히 바람직한 양태에서, 2가 폐놀은 비스페놀 A를 포함한다.

또한, 하기 화학식 III으로 표시되는 바와 같이, 적합한 2가 폐놀은 인단 구조 단위를 함유하는 화합물(3-(4-하이드록시페닐)-1,1,3-트리메틸인단-5-올) 및 화학식 IV의 화합물(1-(4-하이드록시페닐)-1,3,3-트리메틸인단-5-올)을 포함한다:

화학식 III



화학식 IV



다양한 실시양태에서, 폴리카보네이트를 제조하기 위한 카보네이트 전구체로는 하나 이상의 카보닐 할라이드, 카보네이트 에스테르 또는 할로포메이트가 포함된다. 본원에서 사용될 수 있는 카보닐 할라이드는 카보닐 클로라이드, 카보닐 브로마이드 및 이의 혼합물이다. 본원에서 사용될 수 있는 전형적인 카보네이트 에스테르로는 디아릴 카보네이트, 예를 들어 디페닐카보네이트, 디(할로페닐)카보네이트, 디(클로로페닐)카보네이트, 디(브로모페닐)카보네이트, 디(트리클로로페닐)카보네이트, 디(트리브로모페닐)카보네이트, 디(알킬페닐)카보네이트, 디(톨릴)카보네이트, 디(나프틸)카보네이트, 디(클로로나프틸)카보네이트, 폐닐 툴릴 카보네이트, 클로로페닐 클로로나프틸 카보네이트, 디(메틸 살리실)카보네이트 및 이의 혼합물을 들 수 있으나, 이들로써 한정되는 것은 아니다. 본원에 사용하기에 적합한 할로포메이트로는 2가 폐놀의 비스할로포메이트, 예를 들어 하이드로퀴논의 비스클로로포메이트; 비스페놀-A; 3-(4-하이드록시페닐)-1,1,3-트리메틸인단-5-올, 1-(4-하이드록시페닐)-1,3,3-트리메틸인단-5-올, 4,4'-(3,3,5-트리메틸사이클로헥실리덴)디페놀, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥산 등; 비스클로로포메이트-말단 폴리카보네이트 올리고머, 예를 들어 하이드로퀴논, 비스페놀-A, 3-(4-하이드록시페닐)-1,1,3-트리메틸인단-5-올을 포함하는 올리고머; 1-(4-하이드록시페닐)-1,3,3-트리메틸인단-5-올; 4,4'-(3,3,5-트리메틸사이클로헥실리덴)디페놀, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥산 등; 및 글리콜의 비스할로포메이트, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜의 비스할로포메이트가 포함된다. 할로포메이트의 혼합물이 사용될 수 있다. 특정한 실시양태에서, 포스겐으로서 공지된 카보닐 클로라이드가 사용된다. 또 다른 특정한 실시양태에서, 디페닐카보네이트가 사용된다. 폴리카보네이트 수지는 공지된 방법, 예를 들어 계면 중합, 에스테르교환 반응, 용액 중합 또는 용융 중합에 의해 제조된다.

적합한 방향족 폴리카보네이트 수지로는 선형 방향족 폴리카보네이트 수지 및 분지형 방향족 폴리카보네이트 수지가 포함된다. 적합한 선형 방향족 폴리카보네이트 수지로는, 예를 들어 비스페놀 A 폴리카보네이트 수지가 포함된다. 적합한 분지형 폴리카보네이트는 공지되어 있고, 다작용성 방향족 화합물을 2가 폐놀 및 카보네이트 전구체와 반응시켜 분지형 중합체를 형성함으로써 다양한 실시양태로 제조된다. 일반적으로, 미국특허 제 3,544,514 호, 제 3,635,895 호 및 제 4,001,184 호를 참조한다. 다작용성 화합물은 일반적으로 방향족이고, 카복실, 카복실산 무수물, 폐놀, 할로포메이트 또는

이의 혼합물, 예를 들어 1,1,1-트리(4-하이드록시페닐)에탄, 1,3,5-트리하이드록시-벤젠, 트리멜리트산 무수물, 트리멜리트산, 트리멜리틸 트리클로라이드, 4-클로로포밀 프탈산 무수물, 피로멜리트산, 피로멜리트산 이무수물, 멜리트산, 멜리트산 무수물, 트리메스산, 벤조페논테트라카복실산 및 벤조페논테트라카복실산 이무수물로 이루어진 군으로부터 선택된 3개 이상의 작용기를 함유한다. 몇몇 특정한 실시양태에서, 다작용성 방향족 화합물은 1,1,1-트리(4-하이드록시페닐)에탄, 트리멜리트산 무수물 또는 트리멜리트산 또는 이의 할로포메이트 유도체이다.

특정한 실시양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 성분은 비스페놀 A 및 포스겐으로부터 유도된 선형 폴리카보네이트 수지이다. 몇몇 특정한 실시양태에서, 폴리카보네이트 수지의 중량평균 분자량은 약 10,000 내지 약 200,000g/몰이고, 다른 실시양태에서는 약 20,000 내지 약 100,000g/몰이고, 또 다른 실시양태에서는 약 30,000 내지 약 80,000g/몰이고, 또 다른 실시양태에서는 약 40,000 내지 약 60,000g/몰이고, 또 다른 실시양태에서는 약 40,000 내지 약 50,000g/몰이다(모두 폴리스티렌 표준물을 기준으로 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다). 이러한 수지는 한 실시양태에서 약 0.1 내지 약 1.5dL/g, 다른 실시양태에서 약 0.35 내지 약 0.9dL/g, 또 다른 실시양태에서 약 0.4 내지 약 0.6dL/g, 또 다른 실시양태에서 약 0.48 내지 약 0.54dL/g의 고유 점도를 나타낸다(모두 25°C에서 메틸렌 클로라이드 중에서 측정된다).

폴리카보네이트-함유 블렌드에서는, 1종의 분자량 등급의 폴리카보네이트가 비교적 낮은 분자량 등급의 유사 폴리카보네이트와 일정 비율로 배합되는 경우 용융 유동성 및/또는 다른 물성이 개선될 수 있다. 따라서, 본 발명은 단지 1종의 분자량 등급의 폴리카보네이트를 포함하는 조성물 뿐만 아니라, 2종 이상의 분자량 등급의 폴리카보네이트를 포함하는 조성물 또한 포함한다. 2종 이상의 분자량 등급의 폴리카보네이트가 존재하는 경우, 가장 낮은 분자량의 폴리카보네이트의 중량 평균 분자량은 한 실시양태에서 가장 높은 분자량의 폴리카보네이트의 약 10 내지 약 95%, 다른 실시양태에서 약 40 내지 약 85%, 또 다른 실시양태에서 약 60 내지 약 80%이다. 하나의 대표적인 비제한적 실시양태에서, 폴리카보네이트-함유 블렌드는 중량평균 분자량이 약 40,000 내지 약 48,000인 폴리카보네이트를 중량 평균 분자량이 약 25,000 내지 약 35,000인 폴리카보네이트와 함께 포함하는 블렌드를 포함한다(모든 경우 분자량은 폴리스티렌 표준물을 기준으로 한다). 2종 이상의 분자량 등급의 폴리카보네이트가 존재하는 경우, 다양한 분자량 등급의 중량비는 1종의 분자량 등급 약 1 내지 약 99부, 및 임의의 다른 분자량 등급 약 99 내지 1부의 범위일 수 있다. 특정한 실시양태에서는, 2종의 분자량 등급의 폴리카보네이트의 혼합물이 사용되고, 이 경우 2종의 등급의 중량비는 한 실시양태에서 약 99:1 내지 약 1:99, 다른 실시양태에서 약 80:20 내지 약 20:80, 또 다른 실시양태에서 약 70:30 내지 약 50:50이다. 폴리카보네이트를 제조하기 위한 모든 제조방법이 이러한 구성성분의 모든 분자량 등급을 제조할 수 있는 것이 아니기 때문에, 본 발명은 각각의 폴리카보네이트가 상이한 제조방법에 의해 제조된 2종 이상의 분자량 등급의 폴리카보네이트를 포함하는 조성물을 포함한다. 하나의 특정한 실시양태에서, 본 발명은 계면 방법에 의해 제조된 폴리카보네이트를 용융 방법에 의해 제조된 상이한 중량 평균 분자량의 폴리카보네이트와 함께 포함하는 조성물을 포함한다.

본 발명의 조성물에 존재하는 폴리카보네이트의 양은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 한 실시양태에서는 약 55 내지 약 98 중량%, 다른 실시양태에서는 약 60 내지 약 95중량%이다.

본 발명의 난연성 수지 조성물은, 폴리카보네이트 수지가 아닌, 폴리카보네이트-포함 조성물에서 제 2상을 형성하는 하나 이상의 제 2 열가소성 수지를, 선택적으로 포함할 수 있다. 제 2 열가소성 수지는 하나 이상의 열가소성 중합체를 포함하고, 한 실시양태에서는 약 25°C를 초과하고 다른 실시양태에서는 약 90°C 이상이며 또 다른 실시양태에서는 약 100°C 이상인 유리전이온도(Tg)를 나타낸다. 본원에서 중합체의 Tg는 시차주사열량계(가열 속도 20°C/분, Tg 값은 변곡점에서 측정된다)로 결정된 Tg 값이다. 특정한 실시양태에서, 제 2 열가소성 수지는 하나 이상의 중합체를 포함하고, 이들 각각은 비닐 방향족 단량체, 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 C₁-C₁₂ 알킬(메트)아크릴레이트 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도된 구조 단위를 갖는다.

적합한 비닐 방향족 단량체는, 예를 들어 스티렌, 및 하나 이상의 알킬, 알콕시, 하이드록실 또는 할로 치환기가 방향족 고리에 부착된 치환된 스티렌, 예를 들어 알파-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 크실렌, 트리메틸 스티렌, 부틸 스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 브로모스티렌, p-하이드록시스티렌, 메톡시스티렌 및 비닐-치환된 축합 방향족 고리 구조체, 예를 들어 비닐 나프탈렌, 비닐 안트라센 뿐만 아니라 비닐 방향족 단량체의 혼합물을 포함한다.

본 발명에서, "모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체"라는 용어는 분자당 단일 니트릴 기 및 에틸렌 불포화의 단일 부위를 포함하는 아크릴성 화합물을 의미하고, 예를 들어 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 알파-클로로 아크릴로니트릴이 포함된다.

"(메트)아크릴레이트 단량체"라는 용어는 아크릴레이트 단량체 및 메타크릴레이트 단량체를 총괄하여 지칭한다. 적합한 C₁-C₁₂ 알킬(메트)아크릴레이트 단량체는 C₁-C₁₂ 알킬 아크릴레이트 단량체, 예를 들어 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴

레이트, 이소펜틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트 및 이들의 C₁-C₁₂ 알킬 메타크릴레이트 유사체, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트 및 데실 메타크릴레이트를 포함한다.

특정한 실시양태에서, 제 2 열가소성 수지는 하나 이상의 비닐 방향족 단량체, 예를 들어 스티렌으로부터 유도된 제 1 구조 단위, 및 하나 이상의 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체, 예를 들어 아크릴로니트릴로부터 유도된 제 2 구조 단위를 갖는 비닐 방향족 중합체를 포함한다. 제 2 열가소성 수지는 스티렌으로부터 유도된 구조 단위를 특정한 실시양태에서 약 55 내지 약 99중량%, 다른 실시양태에서 약 60 내지 약 90중량% 포함하고, 아크릴로니트릴로부터 유도된 구조 단위를 특정한 실시양태에서 약 1 내지 약 45중량%, 다른 실시양태에서 약 10 내지 40중량% 포함한다. 특정한 실시양태에서, 제 2 열가소성 수지의 중량평균 분자량은 폴리스티렌 표준물을 기준으로 약 50,000 내지 약 100,000g/몰이다.

제 2 열가소성 수지는, 상기 수지에 대한 T_g 제한범위를 만족하는 한, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 및 이타콘산과 같은 모노에틸렌성 불포화 카복실산; 예를 들어 하이드록시에틸 메타크릴레이트와 같은 하이드록시 C₁-C₁₂ 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체; 예를 들어 사이클로헥실 메타크릴레이트와 같은 C₄-C₁₂ 사이클로알킬 (메트)아크릴레이트 단량체; 예를 들어 아크릴아미드 및 메타크릴아미드와 같은 (메트)아크릴아미드 단량체; 예를 들어 N-알킬 말레이미드 및 N-아릴 말레이미드와 같은 말레이미드 단량체; 말레산 무수물; 및 예를 들어 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트와 같은 비닐 에스테르 등의 하나 이상의 다른 공중합성 모노에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도된 구조 단위를 선택적으로 포함한다. 본 문단에서 사용된 "C₄-C₁₂ 사이클로알킬"이란 용어는 기 당 탄소수 4 내지 12의 사이클릭 알킬 치환기를 의미하고 "(메트)아크릴아미드"란 용어는 아크릴아미드 및 메타크릴아미드를 총괄하여 지칭한다.

존재하는 경우, 본 발명의 조성물 중에 존재하는 제 2 열가소성 수지의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로, 한 실시양태에서는 약 0.1중량% 내지 약 35중량%, 다른 실시양태에서는 약 0.1중량% 내지 약 26중량%, 다른 실시양태에서는 약 0.5중량% 내지 약 22중량%, 다른 실시양태에서는 약 1중량% 내지 약 20중량%, 또 다른 실시양태에서는 약 10중량% 내지 약 18중량%이다. 제 2 열가소성 수지 중의 하나 이상이 본 발명의 조성물 중에 존재하는 경우, 조성물 중에 존재하는 폴리카보네이트의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로, 한 실시양태에서는 약 50중량% 내지 약 98중량%, 다른 실시양태에서는 약 60중량% 내지 약 95중량%, 또 다른 실시양태에서는 약 60중량% 내지 약 85중량%, 또 다른 실시양태에서는 약 65중량% 내지 약 84중량%이다.

본 발명의 난연성 수지 조성물은 연속적 강성 열가소성 상 중에 분산된 불연속적 고무 상을 포함하는 하나 이상의 고무 개질된 그래프트 공중합체를 선택적으로 포함하고, 이 때 상기 강성 열가소성 상의 적어도 일부는 상기 고무 상에 화학적으로 그래프팅된다. 여기서 고무 개질된 그래프트 공중합체란 종종 고무 개질된 열가소성 수지라 지칭된다. 한 실시양태에서 고무 개질된 그래프트 공중합체는 벌크 또는 동의어적으로 매스 중합 공정에 의해 제조된 것을 포함한다. 다른 실시양태에서 고무 개질된 그래프트 공중합체는 유화 중합에 의해 제조된 것을 포함한다.

고무 상을 제조하는데 사용하기 적합한 고무는 한 실시양태에서 25°C 이하, 다른 실시양태에서 0°C 이하, 또 다른 실시양태에서 -30°C 이하의 유리전이온도(T_g)를 갖는 것을 포함한다. 한 실시양태에서 고무는 하나 이상의 공액 디엔 단량체로부터 유도된 구조 단위를 갖는 중합체(종종 선형 중합체)를 포함한다. 적합한 공액 디엔 단량체는, 예를 들어 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-헵타디엔, 메틸-1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸부타디엔, 2-에틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,4-헥사디엔, 디클로로부타디엔, 브로모부타디엔 및 디브로모부타디, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특정한 실시양태에서 공액 디엔 단량체는 1,3-부타디엔 또는 이소프렌 중 하나 이상이다.

고무는 C₂-C₈ 올레핀 단량체, 비닐 방향족 단량체, 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 C₁-C₁₂ 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 공중합성 모노에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도된 구조 단위를 선택적으로 포함한다. 본원에서, "C₂-C₈ 올레핀 단량체"란 용어는 분자 당 탄소수가 2 내지 8이고, 분자 당 1개의 에틸렌성 불포화의 단일 부위를 갖는 화합물을 의미한다. 적합한 C₂-C₈ 올레핀 단량체는, 예를 들어 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐 및 헵텐을 포함한다. 적합한 비닐 방향족 단량체, 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 C₁-C₁₂ 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 제 2 열가소성 수지에 대한 상기 설명에서 제시된 것을 포함한다.

특정한 실시양태에서, 고무는 폴리부타디엔 단독중합체이다. 다른 실시양태에서, 고무는 공중합체, 예를 들어 하나 이상의 공액 디엔 단량체로부터 유도된 구조 단위 및 비닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌 불포화 니트릴 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도된 구조 단위 50중량% 이하를 포함하는 블록 공중합체, 예를 들어 스티렌-부타디엔 공중합체,

아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 또는 스티렌-부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체이다. 다른 특정한 실시양태에서, 고무는 부타디엔으로부터 유도된 구조 단위 약 50 내지 약 95중량% 및 스티렌으로부터 유도된 구조 단위 약 5 내지 약 50중량%를 함유하는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체이다. 다른 특정한 실시양태에서, 고무는 부틸 아크릴레이트로부터 유도된 구조 단위를 포함한다. 다른 특정한 실시양태에서, 고무는 에틸렌-프로필렌-디엔 개질된 고무이다.

엘라스토머 고무 상은 자유 라디칼 개시제, 다중산 계면활성제 및 선택적으로 연쇄 전달제의 존재하에 수성 유화 중합에 의해 제조될 수 있고, 응집되어 엘라스토머 상 물질의 입자를 형성할 수 있다. 적합한 개시제는 통상적인 자유 라디칼 개시제, 예를 들어 유기 퍼옥사이드 화합물, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드; 퍼설페이트 화합물, 예를 들어 칼륨 퍼설페이트; 아조니트릴 화합물, 예를 들어 2,2'-아조비스-2,3,3-트리메틸부티로니트릴; 또는 산화환원(redox) 개시제 시스템, 예를 들어 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 황산철(II), 페로인산사나트륨 및 환원성 당 또는 나트륨 포름알데히드 설포실레이트의 조합물을 포함한다. 적합한 연쇄 전달제는, 예를 들어 C₉-C₁₃ 알킬 머캅탄 화합물, 예를 들어 노닐 머캅탄 또는 t-도데실 머캅탄을 포함한다.

엘라스토머 고무 상 물질의 유화 중합된 입자는 광 전달에 의한 측정시, 한 실시양태에서 약 50 내지 약 1000nm, 다른 실시양태에서 약 50 내지 약 800nm, 또 다른 실시양태에서 100 내지 500nm의 중량평균 입자 크기를 갖는다. 유화 중합된 엘라스토머 입자의 크기는 공지된 기법에 따라 유화 중합된 입자를 기계적, 콜로이드적 또는 화학적으로 집적화시킴으로써 선택적으로 증가시킬 수 있다.

강성 열가소성 수지 상은 하나 이상의 열가소성 중합체를 포함하고, 한 실시양태에서 약 25°C 초과, 다른 실시양태에서 약 90°C 초과 및 또 다른 실시양태에서 약 100°C 초과의 T_g를 나타낸다. 특정한 실시양태에서, 강성 열가소성 상은 각각 C₁-C₁₂ 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 비닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도된 구조 단위를 갖는 하나 이상의 중합체를 포함한다. 적합한 비닐 방향족 단량체, 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 C₁-C₁₂ 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 상기 고무 상에 대한 설명에서 제시된 것들을 포함한다.

특정한 실시양태에서 강성 열가소성 수지 상은 하나 이상의 비닐 방향족 단량체, 예를 들어 스티렌으로부터 유도된 제 1 구조 단위, 및 하나 이상의 모노에틸렌 불포화 니트릴 단량체, 예를 들어 아크릴로니트릴로부터 유도된 제 2 구조 단위를 갖는 비닐 방향족 중합체를 포함한다. 강성 상은 일부 실시양태에서 약 55 내지 약 99중량%, 다른 실시양태에서 약 60 내지 약 90중량%의, 스티렌으로부터 유도된 구조 단위 및 일부 실시양태에서 약 1 내지 약 45중량%, 다른 실시양태에서 약 10 내지 약 40중량%의 아크릴로니트릴로부터 유도된 구조 단위를 포함한다.

고무 개질된 그래프트 공중합체중의 고무 상의 상대량은, 고무 개질된 그래프트 공중합체의 중량을 기준으로, 한 실시양태에서 약 2중량% 내지 약 70중량%, 다른 실시양태에서는 약 6중량% 내지 약 65중량%, 다른 실시양태에서 약 8중량% 내지 약 50중량%, 다른 실시양태에서 약 10중량% 내지 약 40중량%, 또 다른 실시양태에서 약 12중량% 내지 약 24중량%이다. 강성 열가소성 상과 고무 상 사이에 발생하는 그래프팅의 양은 고무 상의 상대량 및 조성에 따라 변한다. 한 실시양태에서, 강성 열가소성 상의 약 10 내지 약 90중량%가 고무 상에 화학적으로 그래프팅되고 강성 열가소성 상의 약 10 내지 약 90중량%는 "자유롭게", 즉 비-그래프팅된 채로 유지된다. 다른 실시양태에서, 강성 열가소성 상의 약 40 내지 약 75중량%가 고무 상에 화학적으로 그래프팅되고 강성 열가소성 상의 약 25 내지 약 60중량%는 자유롭게 유지된다.

다양한 실시양태에서, 고무 개질된 열가소성 수지의 강성 열가소성 상은 (i) 단지 고무 상의 존재하에 수행되는 중합에 의해, 또는 (ii) 고무 상의 존재하에 중합된 강성 열가소성 중합체에 하나 이상의 개별적으로 중합된 강성 열가소성 중합체를 첨가함으로써 형성될 수 있다. 특정한 실시양태에서는, 본 발명의 조성을의 점도의 임의의 요구되는 범위로의 조정을 보조하기 위해 하나 이상의 개별적으로 중합된 강성 열가소성 중합체를 고무 상의 존재하에 중합된 강성 열가소성 중합체와 조합한다. 특정한 실시양태에서, 하나 이상의 개별적으로 중합된 강성 열가소성 중합체의 중량평균 분자량은, 폴리스티렌 표준물질을 기준으로 약 50,000 내지 약 100,000g/mol이다.

다른 특정한 실시양태에서, 고무 개질된 열가소성 수지는 하나 이상의 공액 디엔 단량체로부터 유도된 구조 단위를 갖는 중합체를 포함하고, 비닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도된 구조 단위를 선택적으로 추가로 포함하며; 강성 열가소성 상은 비닐 방향족 단량체 및 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도된 구조 단위를 갖는 중합체를 포함한다. 또 다른 특정한 실시양태에서는, 고무 개질된 열가소성 수지의 고무 상이 폴리부타디엔 또는 폴리(스티렌-부타디엔) 고무를 포함하고 강성 상은 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 포함한다.

각각의 고무 개질된 열가소성 수지의 고무상 중합체 및 경질 열가소성 수지 상 중합체는 각 상에 대한 T_g 제한범위가 만족되는 경우, 하나 이상의 다른 모노에틸렌성 불포화 공중합성 단량체, 예를 들어 아크릴산, 메트아크릴산, 및 이타콘산; 하이드록시 C_1-C_{12} 알킬(메트)아크릴레이트 단량체, 예를 들어 하이드록시에틸 메트아크릴레이트; C_4-C_{12} 사이클로알킬(메트)아크릴레이트 단량체, 예를 들어 사이클로헥실 메트아크릴레이트; (메트)아크릴아미드 단량체, 예를 들어 아크릴아미드 및 메트아크릴아미드; 말레이아미드 단량체, 예를 들어 N-알킬 말레이아미드, N-아릴 말레이아미드; 말레산 무수물; 및 비닐 에스테르, 예를 들어 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트로부터 유도된 구조 단위를 선택적으로 포함할 수 있다. 본 문단에서 사용된 " C_4-C_{12} 사이클로알킬"이란 용어는 기 당 탄소수 4 내지 12의 사이클릭 알킬 치환기를 의미하고, "(메트)아크릴아미드"란 용어는 아크릴아미드 및 메트아크릴아미드를 총괄적으로 지칭한다. 고무 개질된 열가소성 수지의 고무 상은, 한 실시양태에서 약 0.1 내지 약 10 마이크로미터(μm), 다른 실시양태에서 약 0.1 내지 약 $3.0\mu\text{m}$, 및 또 다른 실시양태에서 약 0.2 내지 약 $2.0\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 갖는다.

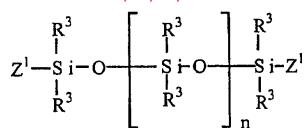
존재하는 경우, 본 발명의 조성물 중에 존재하는 고무 개질된 그래프트 공중합체의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 한 실시양태에서 약 0.1중량% 내지 약 35중량%, 다른 실시양태에서 약 0.1중량% 내지 약 20중량%, 다른 실시양태에서 약 0.2중량% 내지 약 16중량%, 다른 실시양태에서 약 0.5중량% 내지 약 14중량%, 다른 실시양태에서 약 2중량% 내지 약 14중량%이다. 하나 이상의 고무 개질된 그래프트 공중합체가 본 발명의 조성물에 존재하는 경우, 본 발명의 조성물 중에 존재하는 폴리카보네이트의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 한 실시양태에서 약 55중량% 내지 약 98중량%, 다른 실시양태에서 약 60중량% 내지 약 95중량%, 다른 실시양태에서 약 60중량% 내지 약 85중량%, 다른 실시양태에서 약 65중량% 내지 약 84중량%이다.

본 발명의 조성물은, 선택적으로 폴리카보네이트 수지가 아닌 하나 이상의 제 2 열가소성 수지 또는 하나 이상의 고무 개질된 그래프트 공중합체와 조합하거나, 또는 선택적으로 하나 이상의 고무 개질된 그래프트 공중합체 및 폴리카보네이트 수지가 아닌 하나 이상의 제 2 열가소성 수지의 혼합물과 조합된, 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트 수지를 포함한다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 하나 이상의 고무 개질된 그래프트 공중합체 및 폴리카보네이트 수지가 아닌 하나 이상의 제 2 열가소성 수지(여기서, 제 2 열가소성 수지는 고무 개질된 그래프트 공중합체의 경질 열가소성 상과 동일한 주된 단량체 구조 단위를 포함한다)의 혼합물과 조합된 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트 수지를 포함할 수 있다. 폴리카보네이트가 아닌 제 2 열가소성 수지 및 고무 개질된 그래프트 공중합체가 모두 본 발명의 조성물에 존재하지 않는 경우, 조성물 중에 존재하는 폴리카보네이트의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 한 실시양태에서는 약 88중량% 내지 약 98중량%, 다른 실시양태에서는 약 90중량% 내지 약 98중량%이다.

다양한 실시양태에서, 본 발명의 난연성 수지 조성물은 하나 이상의 실리콘 공급원을 포함한다. 한 실시양태에서, 실리콘 공급원은 제 2의 비-규소-함유 중합체로부터의 구조 단위와 조합된 실록산 구조 단위를 포함하는 공중합체이다. 특정한 실시양태에서, 실록산-포함 공중합체는 폴리디유기실록산 구조 단위를 방향족 폴리카보네이트의 구조 단위(이후, "PC-실록산 공중합체"라 지칭됨)와 조합하여 포함한다. 다른 특정한 실시양태에서, 실록산-포함 공중합체는 비스페놀 A 폴리카보네이트의 구조 단위와 조합된 폴리디메틸실록산의 구조 단위를 포함한다. 일부 실시양태에서, 실록산-포함 공중합체는 하나 이상의 하이드록시아릴기-말단 폴리디메틸실록산(이 폴리디메틸실록산은 비스페놀 A를 포함하는 폴리카보네이트로 중합된다)으로부터 유도된다. PC-실록산 공중합체는, 한 실시양태에서 약 0.5중량% 내지 약 80중량%의 폴리디유기실록산, 다른 실시양태에서 약 1중량% 내지 약 60중량%의 폴리디유기실록산, 다른 실시양태에서 약 2중량% 내지 약 50중량%의 폴리디유기실록산, 다른 실시양태에서 약 3중량% 내지 약 40중량%의 폴리디유기실록산을 함유하는 블록 공중합체를 포함한다. PC-실록산 블록 공중합체는 한 실시양태에서 약 2 내지 약 100 디유기실록산 구조 단위, 다른 실시양태에서 약 2 내지 약 60 디유기실록산 구조 단위, 다른 실시양태에서 약 2 내지 약 50 디유기실록산 구조 단위의 평균 블록 길이를 포함한다. PC-실록산 공중합체 및 이들의 제조방법은 당해 분야에 공지되어 있고, 미국특허 제 5,530,083 호; 제 5,616,674 호; 및 제 6,072,011 호와 같은 특허에 개시되어 있다.

다른 실시양태에서, 적당한 실리콘 공급원은 폴리(디유기실록산)이다. 폴리(디유기실록산)은 규소 원자에서 다양한 유기 기로 치환된, 규소 원자 및 산소 원자가 교대로 있는 주체를 통상적으로 포함한다. 다양한 실시양태에서, 폴리(디유기실록산)은 화학식 V의 구조를 갖는다:

화학식 V



상기 식에서,

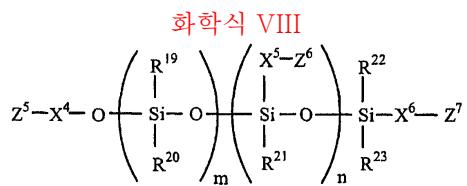
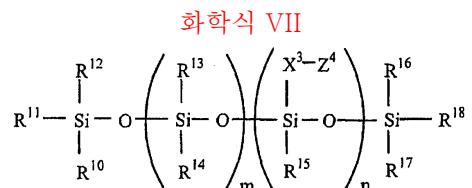
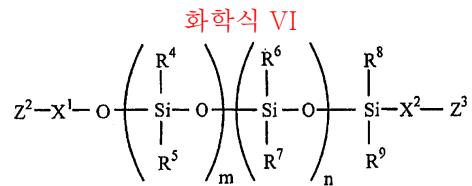
R^3 은 서로 독립적으로 $C_{1-C_{15}}$ 알킬, $C_{2-C_{10}}$ 알케닐, $C_{5-C_{12}}$ 사이클로알킬, 또는 아릴을 나타내고, 이들 기는 할로겐화, 특히 플루오르화될 수 있고;

Z^1 은 R^3 또는 OH를 나타내고;

n 은, 예를 들어 화합물이 약 500 내지 약 1,500,000g/몰의 공칭 중량평균 분자량을 갖는 것과 같다. 한 실시양태에서, 폴리(디유기실록산)은 디메틸실록산 구조 단위를 포함한다. 특정한 실시양태에서, 폴리(디유기실록산)은 폴리(디메틸실록산)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 적당한 폴리(디메틸실록산)은 약 5 cSt(센티스토크) 내지 약 1000 cSt의 점도를 갖는다. 다른 특정한 실시양태에서, 폴리(디유기실록산)은 디페닐실록산 또는 메틸페닐실록산 구조 단위와 조합된 디메틸실록산 구조 단위를 포함한다.

다른 특정한 실시양태에서, 적당한 실리콘 공급원은 하이드록시-말단 폴리(디유기실록산)(여기서, 이 하이드록시 기는 상기 화학식 V(여기서, Z^1 은 OH이다)에서와 같이 규소와 직접 결합된다)이다. 일부 실시양태에서, 하이드록시-말단 폴리(디유기실록산)은 하이드록시-말단 폴리(디메틸실록산)이다. 적당한 하이드록시-말단 폴리(디유기실록산)은 한 실시양태에서 약 5cSt 내지 약 115,000cSt, 다른 실시양태에서 약 5cSt 내지 약 50,000cSt, 다른 실시양태에서 약 10cSt 내지 약 25,000cSt, 다른 실시양태에서 약 20cSt 내지 약 10,000cSt, 다른 실시양태에서 약 25cSt 내지 약 5,000cSt, 다른 실시양태에서 약 25cSt 내지 약 3,000cSt, 다른 실시양태에서 약 25cSt 내지 약 2,000cSt, 다른 실시양태에서 약 25cSt 내지 약 1,000cSt의 점도를 갖는다.

또한 하기 화학식 VI, VII 및 VIII에 의해 표시되는 폴리실록산의 사용 EH한 본 발명의 범주에 포함된다:



상기 식들에서,

" m " + " n "은 약 5 내지 약 2,000의 값을 갖고;

R^4 내지 R^{23} 의 20개의 잔기는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬, 알콕시, 알케닐, 아릴, 아르알킬 및 알킬아릴(이들 기는 할로겐화될 수 있다)로 이루어진 군으로부터 선택되고;

X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 및 X^6 은 서로 독립적으로 알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 및 알킬아릴렌으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6 및 Z^7 은

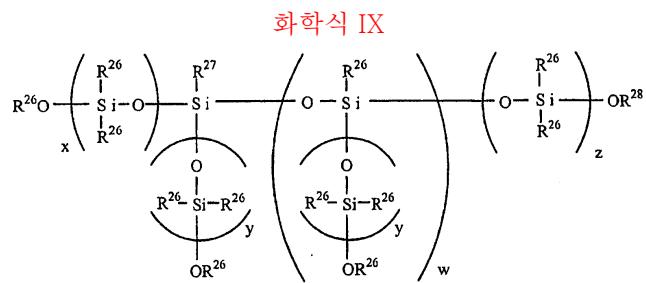
(a) $-NR^{24}R^{25}$ 및 $(-NH-(CH_2)_k-NR^{24}R^{25})$ (여기서, R^{24} 및 R^{25} 는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬 기이고, k 는 1 내지 10의 값이다),

(b) 지방족 또는 지환족 에폭사이드, 및

(c) 카복실산 또는 무수물 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

이 때, 작용기로 치환된 폴리(디유기실록산) 화합물은 동시에 아미노 기 및 에폭사이드 기, 아민 기 및 카복실산 기, 또는 에폭사이드 기 및 카복실산 또는 무수물 기를 포함할 수 없다.

다른 특정한 실시양태에서, 적당한 실리콘 공급원은 화학식 IX로 표시된다:



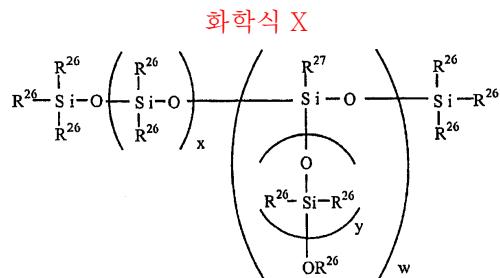
상기 식에서,

R^{26} 은 서로 독립적으로 C_1-C_5 알킬 기이고;

R^{27} 은 C_1-C_5 알킬 기 또는 $N-(2\text{-아미노알킬})-3\text{-아미노알킬}$ 기와 같은 제 1 또는 제 2 아미노 기이다.

특정한 실시양태에서, R^{26} 은 메틸 기이다. 다양한 실시양태에서, R^{27} 은 메틸 기 또는 $N-(2\text{-아미노에틸})-3\text{-아미노프로필}$ 기이다. 다양한 실시양태에서, R^{28} 은 수소 또는 C_1-C_5 알킬 기이다. 특정한 실시양태에서, R^{28} 은 메틸 기이다. w 는 0 또는 1의 값이고, x 및 y 는 서로 독립적으로 1 내지 약 50의 정수이고, z 는 0 내지 약 7의 정수이다. 여기서, 상기 화학식 IX에 의해 표시되는 화합물들이 임의적으로 조합될 수 있음을 주목해야 한다.

다른 특정한 실시양태에서, 적당한 실리콘 공급원은 화학식 X에 의해 표시된다:



상기 식에서,

R^{26} 은 서로 독립적으로 C_1-C_5 알킬 기이고;

R^{27} 은 C_1-C_5 알킬 기 또는 $N-(2\text{-아미노알킬})-3\text{-아미노알킬}$ 기와 같은 제 1 또는 제 2 아미노 기이다.

특정한 실시양태에서, R^{26} 은 메틸 기이다. 다양한 실시양태에서, R^{27} 은 $N-(2\text{-아미노에틸})-3\text{-아미노프로필}$ 기이다. w 는 1 내지 약 18의 값이고, x 및 y 는 서로 독립적으로 1 내지 약 50의 정수이다. 여기서, 상기 화학식 X에 의해 표시되는 화합물들이 임의적으로 조합될 수 있음을 주목해야 한다.

다른 실시양태에서, 실리콘 공급원은 하나 이상의 규소원자, 하나 이상의 방향족 잔기 및 하나 이상의 하이드록시 기를 포함하는 하나 이상의 저분자량 비-중합체성 분자를 포함할 수 있다. 본원에서 "저분자량"이란 용어는, 한 실시양태에서는 약 500 미만의 분자량, 다른 실시양태에서는 약 400 미만의 분자량, 또다른 실시양태에서는 약 300 미만의 분자량을 의미한다. 방향족 잔기는 치환되지 않거나, 예를 들어 알킬 또는 할로겐 기로 치환될 수 있다. 일부 실시양태에서, 방향족 잔기는 비치환된 페닐 기이다. 하이드록시 기는 규소 또는 규소나 결합된 알킬 기와 직접 결합될 수 있다. 여러 실시양태에서, 하나 이상의 규소원자를 포함하는 상기 저분자량 분자는 페닐 실란올, 예를 들어 디페닐실란디올이다. 일부 실시양태에서는, 하나 이상의 다른 실리콘 공급원 및 하나 이상의 상기 저분자량 분자의 혼합물이 사용된다. 특정 실시양태에서는, 하나 이상의 다른 실리콘 공급원 및 디페닐실란디올의 혼합물, 예를 들어 PC-실록산 공중합체가 사용된다.

실리콘 공급원은 본 발명의 조성물 중에 조성물의 총 중량을 기준으로 한 실시양태에서는 약 0.1 내지 약 10중량%, 다른 실시양태에서는 약 0.2 내지 약 6중량%, 또다른 실시양태에서는 0.2 내지 약 5중량%, 또다른 실시양태에서는 약 0.4 내지 약 3중량%의 양으로 존재한다. 실리콘 공급원이 제 2의 비-실록산 중합체로부터의 구조 단위와 조합된 실록산 구조 단위를 포함하는 공중합체로서 조성물 중에 존재하는 경우, 실리콘 공급원의 양은 공중합체의 실록산 구조 단위의 중량%를 기준으로 산출된다. 여러 실시양태에서, 본 발명의 조성물의 난연성 수지 조성물은 하나 이상의 봉소 공급원을 포함한다. 적합한 봉소 공급원은 봉소 화합물, 예를 들어 봉산, 봉소 옥사이드(B_2O_3) 및 봉소 포스페이트 등을 포함한다. 봉소 공급원은, 조성물 중에 조성물의 총 중량을 기준으로 한 실시양태에서는 약 0.1 내지 약 10중량%, 다른 실시양태에서는 약 0.2 내지 약 6중량%, 또다른 실시양태에서는 약 0.2 내지 약 5중량%, 또다른 실시양태에서는 약 0.2 내지 약 2중량%의 양으로 존재한다. 일부 실시양태에서, 0.1중량%의 봉소 공급원을 포함하는 조성물은 조성물의 가공상의 어려움을 유발한다.

본 발명자들은, 본 발명의 조성물 중에 실록산 공급원 및 봉소 공급원 모두가 존재하는 것이 난연성에 대한 예기치 못한 시너지 효과를 발생시킴을 발견하였다. 본 발명이 조업 이론에 의존하지는 않지만, 열가소성 수지 조성물에서의 난연성을 촉진시키기 위한 실리콘 종의 효능에 대한 하나 이상의 가능한 메카니즘은, 연소 과정에서 실리콘 종이 열가소성 수지로부터 유도된 휘발성 연료 성분 보다 낮은 연소열을 갖는 휘발성 종(예를 들어 사이클릭 실록산)으로 분해되는 것이다. 따라서, 한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 실리콘 공급원 및 하나 이상의 실리콘 분해제 또는 촉매를 포함하는 조성물을 포함한다. 다른 실시양태에서, 본 발명은 실리콘 분해제 또는 촉매인 하나 이상의 봉소 공급원 및 하나 이상의 실리콘 공급원을 포함하는 조성물을 포함한다. 도 1은 실록산 2.66중량% 및 봉소 공급원 1.08중량%를 포함하는 실시예 51의 가공된 조성물에 대한 열분해 질량 분광 결과를 도시한 것이다. 도 2는 실록산 2.66중량% 및 봉소 공급원 0.11중량%를 포함하는 실시예 53의 가공된 조성물에 대한 열분해 질량 분광 결과를 도시한 것이다. 도 1의 결과와 도 2의 결과를 비교해 보면, 10배의 봉소 공급원을 포함하는 조성물(도 1)에서 보다 적은 봉소 공급원(도 2)을 포함하는 조성물보다 일찍 실록산의 분해가 이루어짐을 알 수 있다. 또한, 10배의 봉소 공급원을 포함하는 도 1의 조성물은 보다 적은 양의 봉소 공급원을 포함하는 도 2의 조성물보다 감소된 FOT를 나타내었다. 도 3은 제 2 연소 정지시간 대 실시예 51 내지 53 및 비교예 51의 가공된 조성물 중의 봉소 옥사이드 수준을 도시한 것이다. 이들 후자의 실시예는 일정한 실록산 수준으로 봉소 옥사이드의 수준을 증가시킴을 포함한다. 도 3의 결과로부터, 봉소 옥사이드 수준이 증가함에 따라 실록산 수준 FOT2가 감소함을 알 수 있다.

여러 실시양태에서, 본 발명의 난연성 수지 조성물은 선택적으로 수지 조성물에 대한 적하방지 특성을 제공하기에 효과적인 양으로 플루오로중합체를 포함한다. 조성물 중에 존재하는 플루오로중합체의 양은, 조성물의 총 중량을 기준으로 한 실시양태에서는 약 0.01 내지 약 2중량%, 다른 실시양태에서는 약 0.1 내지 약 1중량%이다. 적합한 플루오로중합체 및 그의 제조방법이 공지되어 있으며, 예를 들어 미국특허 제 3,671,487 호 및 제 3,723,373 호를 참조한다. 적합한 플루오로중합체는 하나 이상의 불화 α -올레핀 단량체로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 단독중합체 및 공중합체를 포함한다. "불화 α -올레핀 단량체"란 용어는 하나 이상의 불소 원자 치환기를 포함하는 α -올레핀 단량체를 의미한다. 적합한 불화 α -올레핀 단량체로는, 예를 들어 플루오로에틸렌, 예를 들어 $CF_2=CF_2$, $CHF=CF_2$, $CH_2=CF_2$, $CH_2=CHF$, $CClF=CF_2$, $CCl_2=CF_2$, $CClF=CClF$, $CHF=CCl_2$, $CH_2=CClF$ 및 $CCl_2=CClF$, 및 플루오로프로필렌, 예를 들어 $CF_3CF=CF_2$, $CF_3CH=CHF$, $CF_3CH=CF_2$, $CF_3CH=CH_2$, $CF_3CF=CHF$, $CHF_2CH=CHF$ 및 $CF_3CF=CH_2$ 를 포함한다. 특정 실시양태에

서, 불화 α -올레핀 단량체는 테트라플루오로에틸렌($\text{CF}_2=\text{CF}_2$), 클로로트리플루오로에틸렌($\text{CClF}=\text{CF}_2$), 비닐리덴 플루오라이드($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) 및 헥사플루오로프로필렌($\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$) 중 하나 이상이다. 여러 실시양태에서, 적합한 불화 α -올레핀 단독중합체로는, 예를 들어 폴리(테트라플루오로에틸렌) 및 폴리(헥사플루오로에틸렌)을 들 수 있다.

다른 실시양태에서, 적합한 불화 α -올레핀 공중합체로는 2종 이상의 불화 α -올레핀 공중합체로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 공중합체, 예를 들어, 폴리(테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로에틸렌), 및 하나 이상의 불화 단량체 및 이와 공중합가능한 하나 이상의 비-불화 모노에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 공중합체, 예를 들어 폴리(테트라플루오로에틸렌-에틸렌-프로필렌) 공중합체를 들 수 있다. 적합한 비-불화 모노에틸렌성 불포화 단량체로는, 예를 들어 α -올레핀 단량체, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 아크릴레이트 단량체, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 비닐 에테르(예: 사이클로헥실 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, n-부틸 비닐 에테르), 비닐 에스테르(예: 비닐 아세테이트, 비닐 베르사테이트(vinyl versatate))를 포함한다. 특정한 실시양태에서, 플루오로중합체 입경은 전자 현미경으로 측정시 약 50 내지 약 500nm이다. 특정 실시양태에서, 플루오로중합체는 폴리(테트라플루오로에틸렌) 단독중합체("PTFE")이다.

열가소성 수지 조성물로 플루오로중합체를 직접 혼입하기 어려우므로, 플루오로중합체는 제 2 중합체와 어느 정도 미리혼합되어 농축물을 형성한다. 한 실시양태에서, 제 2 중합체는 조성물의 하나 이상의 다른 수지 성분이다. 특정한 실시양태에서, 제 2 중합체는 열가소성 수지, 예를 들어 방향족 폴리카보네이트 수지 또는 스티렌-아크릴로니트릴 수지이다. 예를 들어, 플루오로중합체 및 폴리카보네이트의 수성 분산액은 증기 침전되어, 예를 들어 미국특허 제 5,521,230 호에 개시된 바와 같이 열가소성 수지 조성을 중의 적하억제 첨가제로서 사용되기 위한 플루오로중합체 농축물을 형성하거나, 또는 다르게는 수성 스티렌-아크릴로니트릴 수지 유화액 또는 수성 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지 유화액이 사용될 수 있으며, 침전 후 동시-응고된 플루오로중합체-열가소성 수지 조성을은 건조되어, 예를 들어 미국특허 제 4,579,906 호에 개시된 바와 같은 PTFE-열가소성 수지 분말을 제공한다.

플루오로중합체-열가소성 수지 분말 형태의 플루오로중합체 첨가제는, 한 실시양태에서는 약 10 내지 약 90중량%, 다른 실시양태에서는 약 30 내지 약 70중량%, 또 다른 실시양태에서는 약 40 내지 약 60중량%의 플루오로중합체를 포함하고, 한 실시양태에서는 약 30 내지 약 70중량%, 다른 실시양태에서는 약 40 내지 약 60중량%의 제 2 중합체를 포함한다.

또 다른 실시양태에서, 플루오로중합체 첨가제는 플루오로중합체 수성 분산액의 존재하에 하나 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체의 유화 중합에 의해 제조되어 플루오로중합체의 존재하에 제 2 중합체를 형성할 수 있다. 적합한 모노에틸렌성 불포화 단량체는 앞서 개시되어 있다. 이후, 예를 들어 황산 첨가에 의해 유화액이 침전된다. 침전물은, 예를 들어 원심분리에 의해 탈수된 후, 건조되어 플루오로중합체 및 이와 관련된 제 2 중합체를 포함하는 플루오로중합체 첨가제를 형성한다. 무수 유화 중합된 플루오로중합체 첨가제는 자유-유동 분말 형태이다. 다른 실시양태에서, 제 2 중합체를 형성하도록 중합된 유화액인 모노에틸렌성 불포화 단량체는 비닐 방향족 단량체, 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 C_1-C_{12} 알킬(메트)아크릴레이트 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 포함한다. 적합한 비닐 방향족 단량체, 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 C_1-C_{12} 알킬(메트)아크릴레이트 단량체는 앞서 개시되어 있다. 특정한 실시양태에서, 제 2 중합체는 스티렌 및 아크릴로니트릴로부터 유도된 구조 단위를 포함한다. 다른 특정 실시양태에서, 제 2 중합체는 스티렌으로부터 유도된 구조 단위 약 60 내지 약 90중량% 및 아크릴로니트릴로부터 유도된 구조 단위 약 10 내지 약 40중량%를 포함한다. 유화 중합 반응 혼합물은 제 3 중합체의 유화되거나 분산된 입자, 예를 들어 유화된 부타디엔 고무 라텍스를 선택적으로 포함할 수 있다. 유화 중합 반응은, 고무 개질된 그래프트 공중합체에 관해 앞서 개시된 바와 같이, 통상적인 자유 라디칼 개시제를 사용하여 개시될 수 있다. 쇄 이동제, 예를 들어 C_9-C_{13} 알킬 메캅탄 화합물(예: 노닐 머캅탄, t-도데실 머캅탄)은 선택적으로 중합 반응 과정에서 반응 용기에 첨가되어 제 2 중합체의 분자량을 감소시킬 수 있다. 특정한 실시양태에서는, 어떠한 쇄 이동제도 사용되지 않는다. 다른 실시양태에서는, 안정화된 플루오로중합체 분산액이 반응 용기에 충전되고 교반하에 가열된다. 개시제 시스템 및 하나 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체가 이후 반응 용기에 충전되고 가열되어 분산액의 플루오로중합체 입자의 존재하에 단량체를 중합시킴으로써 제 2 중합체를 형성한다. 적합한 플루오로중합체 첨가제 및 유화 중합 방법은 예를 들어 미국 특허 제 5,804,654 호에 개시되어 있다. 특정한 실시양태에서, 제 2 중합체는 폴리스티렌 표준물을 기준으로 약 10,000 내지 약 200,000g/mol의 중량평균 분자량을 나타낸다.

본 발명의 난연성 수지 조성물은 선택적으로 포스페이트 에스테르, 티오포스페이트 에스테르, 포스포네이트 에스테르, 티오포스페이트 에스테르, 포스피네이트 에스테르, 티오포스피네이트 에스테르 및 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합성 또는 비-중합체성 유기 인 종, 트리페닐포스핀 및 포스핀 옥사이드, 트리페닐포스핀 옥사이드 및 트리스(2-시아노에틸)포스핀 옥사이드, 티오포스핀 옥사이드 및 포스포늄 염을 포함한다. 일부 실시양태에서, 유기 인 종은 비-중합체성 포스페이트 에스테르, 예를 들어 알킬 포스페이트 에스테르, 아릴 포스페이트 에스테르, 레소르시놀계 포스페

이트 에스테르, 및 비스페놀계 포스페이트 에스테르를 포함한다. 다른 실시양태에서, 유기 인 종은 방향족 포스페이트이다. 예를 들어, 이러한 인 종의 비제한적 예로는 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 레소르시놀 비스(디페닐포스페이트), 비스페놀 A 비스(디페닐포스페이트), 및 당해 분야에 공지된 다른 방향족 포스페이트 에스테르를 포함한다.

존재하는 경우, 유기 인 종은 본 발명의 조성물 중에 조성물의 총 중량을 기준으로 하나의 실시양태에서는 약 0.5중량% 내지 약 15중량%, 또 다른 실시양태에서는 약 1중량% 내지 약 8중량%, 또 다른 실시양태에서는 2중량% 내지 약 6중량%의 양으로 존재한다.

본 발명의 여러 실시양태에서 사용되는 "알킬"이란 용어는 선형 및 분지형 알킬, 아르알킬 및 사이클로알킬 라디칼을 지칭한다. 여러 실시양태에서, 선형 및 분지형 알킬 라디칼의 탄소수는 1 내지 약 12이고 비비제한적 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2차-부틸, 3차-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실을 들 수 있다. 여러 실시양태에서, 대표적인 사이클로알킬 라디칼의 탄소수는 3 내지 약 12이다. 이들 사이클로알킬 라디칼의 일부 비제한적 예로는 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실 및 사이클로헵틸을 들 수 있다. 여러 실시양태에서, 아르알킬 라디칼의 탄소수는 7 내지 약 14이고, 예를 들어 벤질, 페닐부틸, 페닐프로필 및 페닐에틸을 들 수 있으나, 이들로써 한정되는 것은 아니다. 여러 실시양태에서, 아릴 라디칼의 고리 탄소수는 6 내지 12이다. 아릴 라디칼의 비제한적인 예로는 페닐, 비페닐 및 나프틸을 들 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서 사용되는 할로겐 라디칼은 염소 및 봉소이다.

본 발명의 난연성 수지 조성물은 선택적으로 다작용성 알콜인 하나 이상의 안정화제를 포함한다. 적당한 다작용성 알콜은 2개 이상의 하이드록시 기를 갖는다. 다작용성 알콜의 예로는 만니톨, 소르비톨, 프락토스, 글루코스, 펜타에리트리톨, 사이클로덱스트린, 수크로스, 갈락토스, 말토스, 리보스 및 자일리톨을 들 수 있다. 구체적인 실시양태에서, 다작용성 알콜은 만니톨, 소르비톨, 펜타에리트리톨 및 프락토스를 포함한다. 발명이 수행상 임의의 원리에 의존하는 것은 아니나, 특정 진행 조건하에 다작용성 알콜 안정화제는 봉산 또는 봉소 옥사이드와 같은 봉소 공급원 착물을 형성한다. 따라서, 하나의 실시양태에서 본 발명은 봉소 공급원에 대해서 하나 이상의 봉소 공급원 및 하나 이상의 안정화제를 포함하는 조성물을 포함한다. 또 다른 양태에서, 본 발명은 봉소 공급원 착물을 형성할 수 있는 하나 이상의 봉소 공급원 및 하나 이상의 다작용성 알콜을 포함한다. 다양한 실시양태에서는, 본 발명의 조성물 중에 하나 이상의 다작용성 알콜 안정화제가 존재함으로써 본 발명의 조성물 중의 폴리카보네이트 분자량의 분해에 대한 저항성이 향상된다. 폴리카보네이트 분자량 분해는 겔 삼투 크로마토그래피, 용융 점도, 또는 용융 흐름과 같은 당해 분야에 공지된 방법으로 측정된다. 조성물에서, 현저한 폴리카보네이트 분자량 분해가 발생하는 경우 성형부에 바람직하지 않은 표면 외관이 형성될 수 있다. 하나 이상의 다작용성 알콜 안정화제를 포함하는 조성물의 경우 종종 성형부 표면 및 다른 바람직한 특성이 향상된다. 선택적으로, 다작용성 알콜 안정화제는 본 발명의 조성물 중에 조성물의 총 중량을 기준으로 하나의 양태에서는 약 0.1중량% 내지 약 10중량%, 또 다른 양태에서는 약 0.2중량% 내지 약 6중량%, 또 다른 양태에서는 약 0.3중량% 내지 약 4중량%, 또 다른 실시양태에서는 약 0.5중량% 내지 약 3.5중량%의 양으로 존재한다.

또한, 본 발명의 난연성 수지 조성물은 대전방지제, 안정화제, 예를 들어 열 안정화제 및 광 안정화제, 안료, 염료, UV 차단제, 억제제, 가소화제, 유동 촉진제, 보조 난연제, 이형제, 충격 개질제, 에스테르교환 억제제, 기타 적하방지제 및 충진제를 포함하는 다른 통상적인 첨가제를 함유할 수 있다. 일부 양태에서, 본 발명의 조성물은 하나 이상의 확장 충진제 또는 하나 이상의 강화 충진제 중 하나 또는 이들 모두를 포함한다. 확장 충진제의 대표적인 예로는 카본 블랙, 실리카, 알루미나, 마그네시아, 활석, 운모, 유리 비드 및 할로우 유리 비드 등을 들 수 있다. 강화 충진제의 대표적인 예로는 탄소 섬유, 유리 섬유 및 석영 등을 들 수 있다. 이형제의 대표적인 예로는 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 옥틸 베헤네이트 및 폴리에틸렌을 들 수 있다.

발명이 조작상의 임의의 원리에 의존하는 것은 아니나, 특정한 진행 조건하에 통상적인 첨가제 또는 중합체성 수지 또는 이들 모두는 적어도 부분적으로 당해 분야에 공지된, 예를 들어 착물화, 에스테르교환 반응 또는 탈수 반응을 통해 반응한다. 하나의 실시양태에서는, 본 발명의 조성물 중의 봉산 첨가물이 적어도 부분적으로 봉소 옥사이드로 전환될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 성분이 단독으로 또는 하나 이상의 다른 블렌드 성분과의 혼합물로서 반응에 사용되는 조성물을 포함한다. 즉, 본 발명은 초기에 존재하는 상기 성분을 포함하는 조성물 및 임의의 반응 생성물을 포함하는 조성물을 모두 포함한다. 조성물 중의 분율이 정해지는 경우, 이는 임의의 반응 후의 잔류물이 아닌 초기 혼입된 물질에 적용된다.

또 다른 실시양태에서, 본 발명은 본원에 개시된 조성물의 제조방법을 포함한다. 본 발명의 난연성 수지 조성물은 성분의 혼합물을 형성하기 위한 적당한 조건 하에 조성물의 성분을 조합하고, 예를 들어 2축 롤 밀, 밴버리 혼합기 또는 단일 나사 또는 이중-나사 압출기를 사용한 용융 혼합을 통해 혼합한 후, 선택적으로 이 조성물을 예를 들어 펠릿화 또는 조성물 분쇄를 통해 미립 형태로 크기를 줄인다. 일부 실시양태에서는, 하나 이상의 성분이 수성 혼합물, 또는 압출기와 같은 적당한

공정 장치내에 액화가 진행된 용액으로서 조성물에 첨가된다. 또 다른 양태에서, 봉소 공급원 및 안정화제는 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있는 물질을 형성하기 위해 수성 용액에서 혼합된 후, 증발된다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 다양한 방법, 예를 들어 주입 성형, 압출, 회전 성형, 취입 성형 및 열 성형을 통해, 유용하게 형상화된 제품으로 성형되어 예를 들어 컴퓨터 및 사업 기계 하우징 및 가전제품과 같은 제품을 형성할 수 있다.

하나 이상의 폴리카보네이트, 하나 이상의 실리콘 공급원, 하나 이상의 봉소 공급원, 하나 이상의 적하방지제, 및 선택적으로 하나 이상의 제 2 열가소성 수지를 포함하는 폴리카보네이트 또는 하나 이상의 고무 개질된 그래프트 공중합체, 또는 선택적으로 하나 이상의 고무 개질된 그래프트 공중합체 및 폴리카보네이트 수지가 아닌 하나 이상의 제 2 열가소성 수지의 혼합물을 포함하는 본 발명의 조성물은 UL94 검사 프로토콜에 의해 검사된 바와 같은 향상된 화염 저항을 보인다. 실리콘 공급원 또는 봉소 공급원의 조성물은 또한 종종 불꽃 시험의 점적 이중고리에 향상된 저항성을 보인다. 본 발명을 통해, 물리적 특성, 예를 들어 폴리카보네이트 유리전이온도 및 성형부 조성물의 수반하는 열 편향 온도에 불리한 영향을 끼칠 수 있는 할로겐계 난연제를 제거 및 감소하거나 인계 난연제를 제거할 수 있다.

추가의 가공 없이 당해 분야의 숙련자는 본원에 기술된 내용을 충분한 범위로 사용할 수 있다. 하기 실시예는 청구된 발명을 실행하는 당해 분야의 숙련자에서 부가적인 안내를 제공하기 위해 제공된다. 제공된 실시예는 본 발명의 적용을 교시하는데 기여하기 위한 대표적인 예일 뿐이다. 따라서, 이들 실시예로써 임의의 방법으로 첨부된 청구의 범위에서 정의된 본 발명을 제한하고자 함이 아니다.

하기 실시예에서, 성분은 중량평균 분자량(폴리스티렌 표준물을 기준으로 한다)을 갖는 조성물이 조성물의 총 중량을 기준으로 약 40,000 내지 약 50,000; 스티렌 대 아크릴로니트릴의 중량비가 약 75:25인 ABS 및 폴리스티렌 표준물을 기준으로 약 50,000 내지 약 100,000의 총 중량평균 분자량의 스티렌/아크릴로니트릴의 약 8 내지 25% 그래프트 폴리부타디엔; 폴리스티렌 표준물을 기준으로 약 50,000 내지 약 100,000의 총 중량평균 분자량을 갖는 스티렌 대 아크릴로니트릴의 75:25 중량비를 포함하는 SAN; 및 표기되지 않은 경우 0.25중량% 폴리테트라플루오로에틸렌 비스페놀 A 폴리카보네이트를 제공하기 위해서 SAN 중 50중량% 농도로서 첨가된 폴리테트라플루오로에틸렌을 갖는 비스페놀 A 폴리카보네이트이다. 표기되지 않은 경우, 실시예의 조성물은 모두 불꽃 저항 특성에 영향을 끼치지 않는 것으로 여겨지는 이형제 및 열 안정화제 0.66중량%를 포함한다. 특정 실시예는 실리콘 공급원으로서 PC-실록산 공중합체를 포함하였다. 표기되지 않는 경우, PC-실록산 공중합체는 비스페놀 A 폴리카보네이트를 갖는 약 20중량% 폴리디메틸실록산-함유 공중합체였고, 최초 실리콘 개시 물질의 중합도는 약 50(D50)의 중합도이다. 특정 실시예에서, 유기 포스페이트는 표기된 바와 같이 조성물에 첨가된다. 실시예에서 조성물은 압출 및 성형에 의해 후속적으로 헨셀(Henschel) 혼합기에서 건조 혼합됨으로써 제조된다. 성형된 조성물의 불꽃 저항성은 실온에서 50% 상대 습도에 48시간동안 1/6인치 두께 검사 바를 사용한 UL94 프로토콜에 의해 검사된다. 탄화 수율은 질소하에 분당 100°K로 가열하여 질소 하에 5분 동안 800°K의 최고 온도를 유지한 후, 대기하에서 5분 동안 800°K를 유지하는 열무게측정 분석기(TGA)로 측정한다. 탄화 수율 결과는 질소 하에서 800°K에서 5분 동안 유지시킨 후, 대기하에 800°K에서 5분 동안 유지시킨 후 모두를 하기 표에 나타낸다. 조성물 중의 폴리카보네이트 상의 유리전이온도(Tg)는 분당 20°C의 가열 속도인 질소하에 시차주사열량계(DSC)로 측정한다.

실시예

실시예 1 내지 6 및 비교예 1

폴리카보네이트 67.96중량%, ABS 12.5중량%, SAN 12.5중량% 및 레소르시놀 디포스페이트(RDP) 5.88중량%를 포함하는 대조용 조성물(비교예 1)을 제조하였고, 이 때 모든 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 대조용 조성물 중의 폴리카보네이트 부는 PC-실록산 공중합체 또는 봉산 중 어느 하나, 또는 이들 모두로 치환하여 본 발명의 조성물을 제조하였다. 난연성 시험에 대한 결과를 PC-실록산 공중합체 또는 봉산을 포함하지 않는 대조용 조성물과 비교하여 하기 표 1에 타내었다.

[표 1]

실시 예	첨가제 (중량%)	적하 수/ 총 시험부의 수	FOT1 평균시간 (초)	FOT2 평균시간 (초)	탄화 수율 (중량% N_2 /공기)	Tg (°C)
비교예 1	---	10/10	0.9	---	15.1 / 0	118. 5
1	PC-실록산 (0.5)	3/10	44.2	---	---	---
2	봉산 (0.38)	2/10	2.4	24.7	---	---
3	PC-실록산 (0.5) 봉산 (0.38)	0/5	2.0	> 60	---	---
4	PC-실록산 (2.5)	0/10	9.9	50	15.5 / 0.9	118. 8
5	봉산 (1.92)	8/9	4.6	63.8	16.3 / 4	---
6	PC-실록산 (2.5) 봉산 (1.92)	0/10	2.5	28.8	18.9 / 3.3	120. 9

PC-실록산 공중합체 및 봉산의 혼합물을 포함하는 조성물은 대조용 조성물 및 PC-실록산 공중합체 또는 봉산 중 어느 하나만을 포함하는 조성물과 비교시 폴리카보네이트 상에 대한 Tg의 감소 없이 향상된 난연성 및 향상된 탄화 수율을 나타내었다. 또한, PC-실록산 공중합체 또는 봉산을 포함하는 조성물에서는 불꽃 시험 동안 적하에 대한 저항성이 개선되었다.

실시 예 7 내지 12 및 비교예 7

폴리카보네이트 83.84중량% 및 SAN 15중량%를 포함하는 대조용 조성물(비교예 7)을 제조하였고, 이 때 모든 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 대조용 조성물 중의 폴리카보네이트 부분을 PC-실록산 공중합체 또는 봉산 중 어느 하나, 또는 이들 모두로 치환하여 본 발명의 조성물을 제조하였다. 난연성 시험에 대한 결과를 PC-실록산 공중합체 또는 봉산을 포함하지 않는 대조용 조성물과 비교하여 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

실시예	첨가제 (중량%)	적하 수/ 총 시험부의 수	FOT1 평균시간 (초)	FOT2 평균시간 (초)	탄화 수율 (중량% N ₂ /공기)	Tg (°C)
비교예 7	---	7/8	63	---	18.7 / 0	143. 8
7	PC-실록산 (0.5)	5/5	---	---	---	---
8	봉산 (0.38)	3/5	39.8	---	---	---
9	PC-실록산 (0.5) 봉산 (0.38)	0/5	8.6	> 60	---	---
10	PC-실록산 (2.5)	2/5	60	---	18.3 0.4 /	143. 7
11	봉산 (1.92)	8/10	82	---	19.9 2.4 /	---
12	PC-실록산 (2.5) 봉산 (1.92)	0/10	4.4	33.1	20.7 0.8 /	141. 2

PC-실록산 공중합체 및 봉산의 혼합물을 포함하는 조성물은, 대조용 조성물 및 PC-실록산 공중합체 또는 봉산 중 어느 하나만을 포함하는 조성물과 비교시 폴리카보네이트 상에 대한 Tg의 현저한 감소 없이 향상된 난연성 및 향상된 탄화 수율을 나타내었다.

실시예 13 내지 18 및 비교예 13

폴리카보네이트 92.4중량%; ABS 4중량%; 비스페놀 A 디포스페이트(BPADP) 2중량%; 50% 농도의 SAN 중 폴리테트라플루오로에틸렌 1%; 및 이형제 및 열 안정화제 0.6중량%를 포함하는 대조용 조성물(비교예 13)을 제조하였고, 이 때 모든 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 하기 표 3에 나타낸 바와 같이 대조용 조성물 중의 폴리카보네이트 부분을 PC-실록산 공중합체 또는 봉산 중 어느 하나, 또는 이를 모두로 치환하여 본 발명의 조성물을 제조하였다. 난연성 시험에 대한 결과를 PC-실록산 공중합체 또는 봉산을 포함하지 않는 대조용 조성물과 비교하여 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

실시예	첨가제 (중량%)	적하 수 / 총 시험부의 수	FOT1 평균시간 (초)	FOT2 평균시간 (초)	탄화 수율 (중량% N ₂ /공기)	Tg (°C)
비교예 1 3	---	3/10	1.6	9.2	19.2 / 0	137. 3
13	PC-실록산 (0.5)	0/5	43.8	28.4	---	---
14	봉산 (0.38)	1/10	1.1	9.3	---	---
15	PC-실록산 (0.5) 봉산 (0.38)	0/10	4.1	15.1	---	---
16	PC-실록산 (2.5)	0/10	3.7	8.7	21.0 / 0.6	132. 8
17	봉산 (1.92)	0/10	1.1	8.0	23.4 / 3.2	---
18	PC-실록산 (2.5) 봉산 (1.92)	0/10	2.0	3.9	24.8 / 1.8	133. 2

PC-실록산 공중합체 및 봉산의 혼합물을 포함하는 조성물은 대조용 조성물 및 PC-실록산 공중합체 또는 봉산중 어느 하나만을 포함하는 조성물과 비교시 폴리카보네이트 상에 대한 Tg의 현저한 감소 없이 향상된 난연성 및 향상된 탄화 수율을 나타내었다.

실시예 16 및 18의 처리된 조성물을 하기의 방법을 사용하여 열분해 질량 분광계에 도입하였다. 조성물 약 1mg을 열무게 측정 분석기의 도가니에 놓고, 이 도가니를 700°C로 예열한 로에 놓았다. 로를 통하여 연속적으로 헬륨 기체를 통과시키고, 이를 최종적으로 휴렛-팩카드(Hewlett-Packard) 모델 5973 질량 선택적 검출기에 통과시켰다. 헬륨 기체 유동은 검출기에 도달하기 전 둘로 분열되어 분석을 위한 적당한 크기의 시료를 제공한다. 시료가 가열되면 질량 스펙트럼을 10 내지 800 질량 범위에 대하여 초당 약 1의 속도로 기록하였다. 데이터를 3분 동안 수집하였다. 모든 질량 스펙트럼을 수득하였다. 폴리카보네이트, ABS 및 실리콘 분해물 동력학을 모니터링하기 위하여 m/z 94, 104 및 281에 대하여 추출된 이온 크로마토그램을 작성하였다.

실시예 19 대지 24 및 비교예 19

폴리카보네이트 94.4중량%; ABS 4중량%; 50% 농도의 SAN중 폴리테트라플루오로에틸렌 1%; 및 이형제 및 열 안정화제 0.6중량%를 포함하는 대조용 조성물(비교예 19)을 제조하였고, 이 때 모든 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 하기 표4에 나타낸 바와 같이 대조용 조성물 중의 폴리카보네이트 부분을 PC-실록산 공중합체 또는 봉산중 어느 하나, 또는 이들 모두로 치환하여 본 발명의 조성물을 제조하였다. 난연성 시험에 대한 결과를 PC-실록산 공중합체 또는 봉산을 포함하지 않는 대조용 조성물과 비교하여 하기 표 4에 나타내었다.

[표 4]

실시예	첨가제 (중량%)	적하 수/ 총 시험부의 수	FOT1 평균시간 (초)	FOT2 평균시간 (초)	탄화 수율 (중량% N_2 /공기)	Tg (°C)
비교예 19	---	7/9	7.5	---	21.2 / 0	145.7
20	PC-실록산 (0.5)	1/5	> 60	---	---	---
21	봉산 (0.38)	2/10	1.7	32.5	---	---
22	PC-실록산 (0.5), 봉산 (0.38)	0/10	10.7	29.8	---	---
23	PC-실록산 (2.5)	0/10	17	29.9	21.0 / 0.7	145.2
24	봉산 (1.92)	0/10	1.6	11.9	23.9 / 2.1	---
25	PC-실록산 (2.5) 봉산 (1.92)	0/10	2.9	4.6	21.8 / 1.9	142.4

PC-실록산 공중합체 및 봉산의 혼합물을 포함하는 조성물은 대조용 조성물 및 PC-실록산 공중합체 또는 봉산 중 어느 하나만을 포함하는 조성물과 비교시 폴리카보네이트 상에 대한 Tg의 현저한 감소 없이 향상된 난연성을 나타내었다.

실시예 25 대지 30 및 비교예 25

폴리카보네이트 98.4중량%; 50% 농도의 SAN 중 폴리테트라플루오로에틸렌 1%; 및 이형제 및 열 안정화제 0.6중량%를 포함하는 대조용 조성물(비교예 25)을 제조하였고, 이 때 모든 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 하기 표 5에 나타낸 바와 같이 대조용 조성물 중의 폴리카보네이트 부분을 PC-실록산 공중합체 또는 봉산 중 어느 하나, 또는 이들 모두로 치환하여 본 발명의 조성물을 제조하였다. 난연성 시험에 대한 결과를 PC-실록산 공중합체 또는 봉산을 포함하지 않는 대조용 조성물과 비교하여 하기 표 5에 나타내었다.

[표 5]

실시예	첨가제 (중량%)	적하 수/ 총 시험부의 수	FOT1 평균시간 (초)	FOT2 평균시간 (초)	탄화 수율 (중량% N ₂ / 공기)	Tg (°C)
비교예 2 5	---	0/10	12.8	38.0	22.4 / 0	145. 1
25	PC-실록산 (0.5)	0/10	10.4	17.5	---	---
26	봉산 (0.38)	4/10	3.0	23.7	---	---
27	PC-실록산 (0.5) 봉산 (0.38)	0/10	11.8	13.6	---	---
28	PC-실록산 (2.5)	0/10	5.8	10.5	21.2 / 0.1	146. 3
29	봉산 (1.92)	0/10	1.1	6.6	24.6 / 0.9	---
30	PC-실록산 봉산 (2.5) 봉산 (1.92)	0/10	2.4	3.7	25.3 / 2.4	142. 8

PC-실록산 공중합체 및 봉산의 혼합물을 포함하는 조성물은 대조용 조성물 및 PC-실록산 공중합체 또는 봉산 중 어느 하나만을 포함하는 조성물과 비교시 폴리카보네이트 상에 대한 Tg의 현저한 감소 없이 향상된 난연성 및 향상된 탄화 수율을 나타내었다.

실시예 31 내지 38

기본 제형은 ABS 4중량%; 50% 농도의 SAN 중 폴리테트라플루오로에틸렌 1%; 이형제 및 열 안정화제 0.6%와 함께 폴리카보네이트를 포함하였고, 이 때 모든 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 기본 제형 중의 폴리카보네이트 부분을 실리콘 공급원 2.5중량% 및 봉소 공급원 1.1몰당량(실리콘 공급원 기준, 또는 PC-실록산 공중합체의 경우 존재하는 실록산 반복 단위 기준)으로 치환하여 본 발명의 조성물을 제조하였다. 조성물 중 일부는 또한 하기 표에 기재된 양의 비스페놀 A 디포스페이트(BPADP)를 포함하였고, 이는 폴리카보네이트의 일부를 치환하여 제조하였다. 조성물 중 일부는 하기 표에 기재된 양의 안정화제를 포함하였고, 이는 폴리카보네이트의 일부를 치환하여 제조하였다. 난연성 시험, 용융 유동 지수 시험 및 유리전이온도에 대한 결과를 하기 표 6에 나타내었다. 평균 제 1 및 제 2 연소정지 시간(FOT)을 초 단위로 나타내었다. 용융 유동 지수(MFI) 값은 1.2kg 하중을 사용하여 280°C에서 측정하였고 3분 당 그램의 단위로 기록하였다.

[표 6]

실시예	봉소 공급원	실록산 공급원	BPADP	안정화제	FOT1 평균시간 (초)	FOT2 평균시간 (초)	MFI	Tg (°C)	표면 외관
31	봉산	PC-실록산	2 중량%	—	2.0	3.9	—	137.3	스플레이
32	봉산	PC-실록산	—	—	5.0	4.5	3.79	142.8	스플레이
33	봉소 옥사이드	PC-실록산	—	—	6.7	5.4	4.32	—	스플레이
34	봉소 포스페이트	PC-실록산	—	—	5.5	8.4	1.21	—	회색
35	봉산	Ph ₂ Si(OH) ₂	—	—	4.7	10.9	5.46	141.4	스플레이
36	봉소 옥사이드	PC-실록산	1 중량%	만니톨 (2.8 중량%)	3.7	3.9	1.01	140.2	스플레이 없음
37	봉소 옥사이드	PC-실록산	1 중량%	펜타에리트리톨 (2.1 중량%)	2.1	4.0	1.33	135.2	스플레이 없음
38	봉소 옥사이드	PC-실록산	1 중량%	Ph ₂ Si(OH) ₂ (3.3 중량%)	1.9	4.5	2.69	136.4	스플레이 없음

안정화제를 포함한 조성물은 폴리카보네이트 상의 유리전이온도의 현저한 감소 없이 허용가능한 연소정지 시간을 나타내었다. 더욱이, 안정화제를 포함한 조성물은 향상된 폴리카보네이트 분자량 보존과 함께 향상된 표면 외관 및 MFI 값을 나타내었다.

실시예 39 내지 45 및 비교예 39

하기 표에 나타낸 바와 같이 폴리카보네이트(PC), 봉소 공급원 및 실리콘 공급원을 포함하는 조성물을 제조하였다. 모든 조성물은 ASB 4중량%, BPADP 2중량% 및 50% 농도의 SAN 중 폴리테트라플루오로에틸렌 1%를 추가로 함유하였다. 모든 조성물은 이형제 및 열안정화제 0.6중량%를 추가로 함유하였고, 이들은 난연성에 영향을 미치지 않는 것으로 간주된다. 모든 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 난연성 시험에 대한 결과를 실록산 공급원 또는 봉소 공급원이 없는 대조용 조성물과 비교하여 하기 표 7에 나타내었다. 약어 "PDMS"는 센티스토크(centistoke) 단위의 점성을 갖는 폴리디메틸실록산을 의미한다. 약어 "Me-co-Ph 실리콘"은 센티스토크 단위의 점성을 갖는 폴리(디메틸실록산-코-디페닐실록산)을 의미한다. 조성물은 압출에 의해 제조되었다. 성형부 표면에 대한 스플레이 값을 1 내지 5의 주관적인 크기로 서열을 정하고, 이 때 스플레이가 실질적으로 존재하지 않는 경우를 5로 정하였다. "총 평균 FOT"는 제 1 연소정지 시간의 평균 및 제 2 연소정지 시간의 평균의 합이다.

[표 7]

성분	비교예 39	실시예 39	실시예 40	실시예 41	실시예 42	실시예 43	실시예 44	실시예 45
PC	92.4	86.45	75.76	86.45	88.66	86.45	85.75	81.13
PC-실록산 공중합체			13.35					6.65
PDMS / OH -말단 25 cSt					2.66			
PDMS / OH -말단 50 cSt				2.66				1.46
PDMS / OH -말단 750 cSt						2.66		
PDMS / OMe -말단		2.66						
Me-co-Ph 실리콘/ 디하이드록시-말단 60 cSt							3.36	
봉소 옥사이드					1.08			

봉소 포스페이트		3.29	3.29	3.29		3.29	3.29	3.29
경과	양호	불량	양호	양호	양호	양호	양호	양호
스플레이	5	--	5	3	4.5	3	5	5
총 평균 FOT (초)	21	--	7.7	6.7	3.3	8.9	6.7	7.7

하이드록시-말단 실록산 공급원 및 봉소 공급원의 혼합물을 포함하는 조성물은, 실록산 공급원 및 봉소 공급원을 포함하지 않은 대조용 조성물에 비해 우수한 표면 특성 및 개선된 난연성을 나타낸다. 대조적으로, 메톡시-말단 실록산 공급원을 사용하는 경우, 압축에 의해 가공될 수 없는 조성물이 생성되었다.

실시예 46 내지 50

하기 표 8에 기재된 양의 폴리카보네이트(PC), 봉소 공급원 및 실리콘 공급원을 포함하는 조성물을 제조하였다. 또한, 모든 조성물은 ABS 4중량%, BPADP 2중량%, 및 SAN 중 50% 농도의 폴리테트라플루오로에틸렌 1%를 함유하였다. 또한, 모든 조성물은 이형제 및 열 안정화제 0.6중량%를 추가로 함유하였으며, 이들은 난연성에 영향을 미치지 않는 것으로 간주된다. 또한, 특정 조성물은 하기 표 8에 기재된 바와 같은 양으로 안정화제를 추가로 함유하였다. 모든 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 난연성 시험에 대한 결과를 표 8에 나타내었다. "PDMS"는 센티스토크(centistoke) 단위의 점성을 갖는 폴리디메틸실록산을 의미한다. 용융 유동 지수(MFI) 값은 1.2kg 하중을 사용하여 280°C에서 측정되었으며, 3분 당 g 단위로 기록되었다. "총 평균 FOT"는 제 1 연소정지 시간의 평균 및 제 2 연소정지 시간의 평균의 합이다. 표에서 "발포"라는 제목의 열(row)은 MFI 시험 도중 발포과 관찰되는지의 여부를 나타낸다.

[표 8]

성분	실시예 46	실시예 47	실시예 48	실시예 49	실시예 50
PC	88.66	87.24	87.96	87.96	88.16
PDMS / OH -말단 25 cSt	2.66	2.66	2.66		2.66
PDMS / OH -말단 60 cSt				2.66	
봉소 옥사이드	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08
만니톨		1.42	0.7	0.7	
펜타에리트리톨					0.5
MFI	8.1	2.84	2.03	1.81	2.15
발포	발생	약간 발생	약간 발생	발생	발생하지 않음
총 평균 FOT (초)	3.8	6.55	7.5	4.26	5.41

안정화제를 포함하는 조성물은 허용 가능한 연소정지 시간, 폴리카보네이트 분자량의 개선된 보유력과 관련된 MFI 값, 및 안정화제를 포함하지 않은 조성물보다 낮은 발포 경향을 나타내었다.

실시예 51 내지 53 및 비교예 51 및 52

표에 제시된 양의 폴리카보네이트(PC), 봉소 공급원 및 실리콘 공급원을 포함하는 조성물을 제조하였다. 또한, 모든 조성물은 ABS 4중량%, BPADP 2중량%, 및 SAN 중 50% 농도의 폴리테트라플루오로에틸렌 1%를 함유하였다. 또한, 모든 조성물은 이형제 및 열 안정화제 0.6중량%를 추가로 함유하였으며, 이들은 난연성에 영향을 미치지 않는 것으로 간주된다. 모든 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 난연성 시험에 대한 결과를 표 9에 나타내었다. "PDMS"는 센티스토크(centistoke) 단위의 점성을 갖는 폴리디메틸실록산을 의미한다. "총 평균 FOT"는 제 1 연소정지 시간의 평균 및 제 2 연소정지 시간의 평균의 합계이다. "PDMS"는 센티스토크(centistoke) 단위의 점성을 갖는 폴리디메틸실록산을 의미한다.

[표 9]

성분	실시예 51	실시예 52	실시예 53	비교예 51	비교예 52
PC	88.66	89.2	89.63	89.72	89.73
PDMS / OH -말단 60 cSt	2.66	2.66	2.66	2.66	2.66
봉소 옥사이드	1.08	0.54	0.11	0.022	0.011
FOT1(평균시간(초))	1.13	1.18	3.89	1.76	---
FOT2(평균시간(초))	2.08	3.6	6.43	9.42	---
총 평균 FOT (초)	3.21	4.78	10.32	11.18	---
경과	양호	양호	거친 압출 스트랜드	거친 압출 스트랜드	압출되지 않음

붕소 공급원을 0.1중량%를 초과하는 양으로 포함하는 조성물은, 허용가능한 연소정지 시간, 및 붕소 공급원 0.1중량% 미만을 포함하는 조성물보다 높은 가공 용이성을 나타내었다. 도 3은 실시예 51 내지 53 및 비교예 51의 가공된 조성물에서의 붕소 옥사이드 수준에 대한 FOT2의 그래프를 나타낸다. 일정한 실록산 수준에서, FOT2는 붕소 옥사이드 수준이 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다.

실시예 54 내지 61

기본 배합물은 ABS 4중량%; 봉산 1.92중량%, SAN 중 50% 농도의 폴리테트라플루오로에틸렌 1%, 및 이형제 및 열 안정화제 0.6중량%를 포함하였으며, 이 때 모든 중량%는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 본 발명의 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 기본 배합물중의 폴리카보네이트 일부를 표에 제시된 실리콘 공급원의 양으로 교체하여 제조하였다. 몇몇 조성물은 BPA 폴리카보네이트 단편과 함께 폴리디메틸실록산 단편의 함량을 변화시키면서 실리콘 공급원으로서 PC-실록산 공중합체를 함유하였다. 표의 PC-실록산 공중합체에서, 제 1 숫자는 공중합체 중의 실록산의 중량%를 나타내고, 제 2 "D" 숫자는 초기 실리콘 출발 물질 중의 D 단위의 근사치 숫자를 지칭된다(예를 들어, D2, D10 등). 다른 실리콘 공급원은 "PDMS LV", 즉 약 5cSt의 점도를 갖는 폴리디메틸실록산을 포함하였다. 난연성 시험에 대한 결과를 표 10에 나타내었다. 평균 제 1 및 2 연소정지 시간(FOT)은 초 단위로 나타낸다.

[표 10]

실시예	실리콘 공급원	실록산 공급원의 양 (중량%)	FOT1	FOT2
54	5D2	50	3.0	11.9
55	3D10	83.3	2.1	6.9
56	3D20	83.3	4.2	7.7
57	20D50	12.5	4.8	8.8
58	36D50	6.94	5.2	8.4
59	PDMS LV	2.5	4.7	4.5
60	Ph ₂ Si(OH) ₂	7.29	4.7	10.9
61	옥타페닐사이클로테트라실록산	6.69	1.7	8.2

상기 결과를 통해, 붕소 공급원과 함께 다양한 실리콘 공급원이 폴리카보네이트-함유 조성물 중에서 충분한 FOT 값을 제공함을 알 수 있다.

본 발명은 예를 들어 전형적인 실시양태로 기술되었으나, 본 발명의 취지로부터 어떤 방식으로든 벗어남 없이 다양한 변형과 대체가 가능하므로, 전술한 상세한 설명으로 국한시키고자 함이 아니다. 이와 같이, 당해 분야의 숙련자에게는 본원에 개시된 발명의 추가 변형 및 대등한 양태가 단지 의례적인 실험에 의해 가능하며, 이러한 모든 변형 및 대등한 양태는 하기 청구의 범위에서 정의되는 바와 같이 발명의 취지 및 범위에 속하는 것으로 생각된다. 본원에 참고된 모든 특허는 본원에 참고로 인용한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전체 조성물의 중량을 기준으로,

(i) 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트 55 내지 98중량%,

(ii) 하나 이상의 실리콘 공급원 0.1 내지 10중량%,

(iii) 하나 이상의 봉소 공급원 0.1 내지 6중량%, 및

(iv) 선택적으로, 적하방지제, 제 2 열가소성 수지(이는, 폴리카보네이트 수지가 아님) 및 고무 개질된 그래프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성성분을 포함하되, 유기 인 함유 난연성 첨가제를 함유하지 않는 것인 난연성 수지 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

방향족 폴리카보네이트가 6-하이드록시-1-(4'-하이드록시페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 4,4'-(3,3,5-트리메틸사이클로헥실리덴)디페놀; 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥산; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판; 4,4-비스(4-하이드록시페닐)헵탄; 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3-에틸페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3-이소프로필페닐)프로판; 2,4'-디하이드록시페닐메탄; 비스(2-하이드록시페닐)메탄; 비스(4-하이드록시페닐)메탄; 비스(4-하이드록시-5-니트로페닐)메탄; 비스(4-하이드록시-2,6-디메틸-3-메톡시페닐)메탄; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄; 1,1-비스(4-하이드록시-2-클로로페닐)에탄; 2,2-비스(3-페닐-4-하이드록시페닐)-프로판; 비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥실메탄; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐프로판; 3,5,3',5'-테트라클로로-4,4'-디하이드록시페닐)프로판; 2,4'-디하이드록시페닐 셀론; 2,6-디하이드록시 나프탈렌; 6,6'-디하이드록시-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스페로비인단; 하이드로퀴논, 레소르시놀; C₁-C₃ 알킬-치환된 레소르시놀; 3-(4-하이드록시페닐)-1,1,3-트리메틸인단-5-올 및 1-(4-하이드록시페닐)-1,3,3-트리메틸인단-5-올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 2가 폐놀로부터 유도된 구조 단위를 포함하는, 난연성 수지 조성물.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

실리콘 공급원이,

제 2의 비-규소-함유 중합체로부터의 구조 단위와 조합된 실록산 구조 단위를 포함하는 공중합체;

하이드록시-말단 (폴리디유기실록산); 및

하나 이상의 규소 원자, 하나 이상의 방향족 잔기 및 하나 이상의 하이드록시 기를 포함하는 문자량 500 미만의 비-중합체 성 문자로 이루어진 군으로부터 선택된, 하나 이상의 구성성분

을 포함하는 난연성 수지 조성물.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

실리콘 공급원이 비스페놀 A 폴리카보네이트의 구조 단위와 조합된 폴리디메틸실록산의 구조 단위를 갖는 공중합체를 포함하는, 난연성 수지 조성물.

청구항 6.

제 4 항에 있어서,

실리콘 공급원이 폴리(디메틸실록산) 구조 단위를 포함하는 하이드록시-말단 중합체인, 난연성 수지 조성물.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

봉소 공급원이 봉산, 봉소 옥사이드 및 봉소 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성성분인, 난연성 수지 조성물.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

적하방지제로서 하나 이상의 플루오로중합체를, 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.01 내지 2중량%의 양으로 포함하는, 난연성 수지 조성물.

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

제 1 항에 있어서,

폴리카보네이트 수지가 아니고 T_g 가 25°C를 초과하는, 하나 이상의 제 2 열가소성 수지를, 전체 조성물의 중량을 기준으로, 0.1 내지 35중량%의 양으로 포함하는, 난연성 수지 조성물.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

제 2 열가소성 수지가 비닐 방향족 단량체, 모노에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 C₁-C₁₂ 알킬(메트)아크릴레이트 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도된 구조 단위를 포함하는, 난연성 수지 조성물.

청구항 17.

제 16 항에 있어서,

제 2 열가소성 수지가 스티렌 및 아크릴로니트릴로부터 유도된 구조 단위를 포함하는, 난연성 수지 조성물.

청구항 18.

삭제

청구항 19.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 고무 개질된 그래프트 공중합체가, 전체 조성물의 중량을 기준으로, 0.1 내지 35중량%의 양으로 존재하고, 상기 고무 개질된 그래프트 공중합체가 연속적 강성 열가소성 상 중에 분산된 불연속적 고무 상을 포함하고, 이 때 상기 강성 열가소성 상의 일부분 또는 전체가 상기 고무 상에 화학적으로 그래프팅되는, 난연성 수지 조성물.

청구항 20.

제 19 항에 있어서,

고무상의 유리전이온도가 25°C 이하인, 난연성 수지 조성물.

청구항 21.

제 20 항에 있어서,

고무가 1,3-부타디엔, 이소프렌 또는 부틸 아크릴레이트 중의 하나 이상으로부터 유도된 구조 단위를 포함하는, 난연성 수지 조성물.

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

제 1 항에 있어서,

추가적으로, 2개 이상의 하이드록시 기를 포함하는 하나 이상의 다작용성 알콜을, 전체 조성물의 중량을 기준으로, 0.1 내지 10중량%의 양으로 포함하는, 난연성 수지 조성물.

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제

청구항 35.

삭제

청구항 36.

삭제

청구항 37.

삭제

청구항 38.

삭제

청구항 39.

삭제

청구항 40.

삭제

청구항 41.

삭제

청구항 42.

삭제

청구항 43.

삭제

청구항 44.

삭제

청구항 45.

삭제

청구항 46.

삭제

청구항 47.

삭제

청구항 48.

삭제

청구항 49.

삭제

청구항 50.

전체 조성물의 중량을 기준으로,

(i) 하나 이상의 방향족 폴리카보네이트 55 내지 98중량%,

(ii) 하나 이상의 실리콘 공급원 0.1 내지 10중량%,

(iii) 하나 이상의 붕소 공급원 0.1 내지 6중량%, 및

(iv) 선택적으로, 적하방지제, 제 2 열가소성 수지(이는, 폴리카보네이트 수지가 아님) 및 고무 개질된 그래프트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성성분을 포함하되, 유기 인 함유 난연성 첨가제를 함유하지 않는 것인 난연성 수지 조성물의 제조방법으로서,

조성물의 상기 성분들의 블렌드를 형성하는 조건하에서 조성물의 상기 성분들을 조합 및 혼합시키는 단계, 및 선택적으로 형성된 조성물의 크기를 미립 형태로 축소시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 51.

삭제

청구항 52.

삭제

청구항 53.

삭제

청구항 54.

삭제

청구항 55.

삭제

청구항 56.

삭제

청구항 57.

삭제

청구항 58.

삭제

청구항 59.

삭제

청구항 60.

삭제

청구항 61.

삭제

청구항 62.

삭제

청구항 63.

삭제

청구항 64.

삭제

청구항 65.

삭제

청구항 66.

삭제

청구항 67.

삭제

청구항 68.

삭제

청구항 69.

삭제

청구항 70.

삭제

청구항 71.

삭제

청구항 72.

삭제

청구항 73.

삭제

청구항 74.

삭제

청구항 75.

삭제

청구항 76.

삭제

청구항 77.

삭제

청구항 78.

삭제

청구항 79.

삭제

청구항 80.

삭제

청구항 81.

삭제

청구항 82.

삭제

청구항 83.

삭제

청구항 84.

삭제

청구항 85.

삭제

청구항 86.

삭제

청구항 87.

삭제

청구항 88.

삭제

청구항 89.

삭제

청구항 90.

삭제

청구항 91.

삭제

청구항 92.

삭제

청구항 93.

삭제

청구항 94.

삭제

청구항 95.

삭제

청구항 96.

삭제

청구항 97.

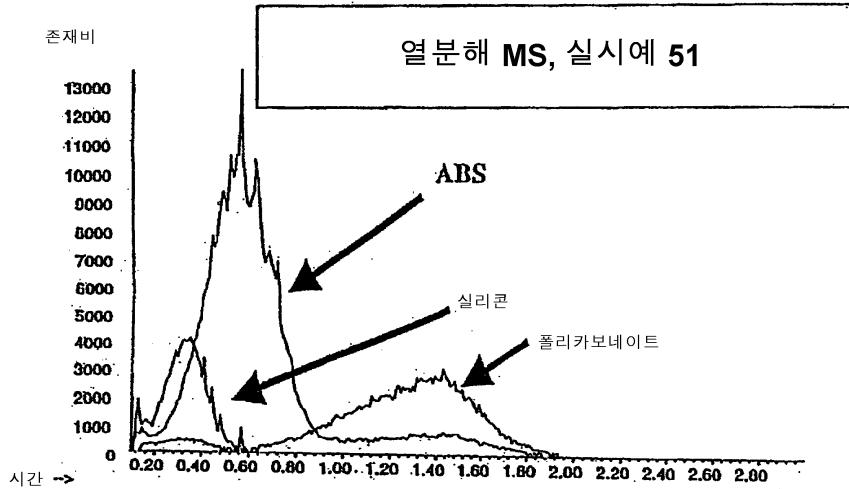
삭제

청구항 98.

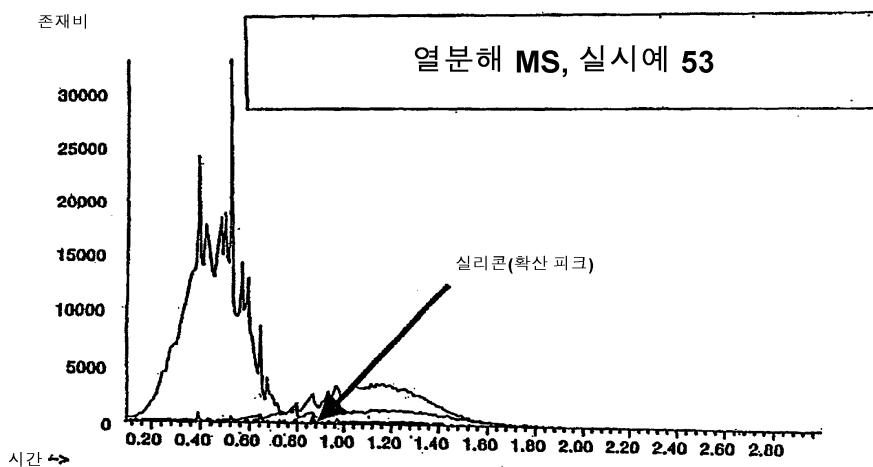
삭제

도면

도면1



도면2



도면3

