



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월09일
(11) 등록번호 10-1847249
(24) 등록일자 2018년04월03일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01) C08L 23/28 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08L 69/00 (2013.01)
C08J 5/00 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0191463
(22) 출원일자 2015년12월31일
심사청구일자 2017년01월05일</p> <p>(65) 공개번호 10-2017-0080182
(43) 공개일자 2017년07월10일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
KR1020100077266A
KR101219556B1
KR1020050053155 A*
KR1020100015505 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
롯데첨단소재(주)
전라남도 여수시 여수산단로 334-27 (평여동)</p> <p>(72) 발명자
이우진
경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)</p> <p>(74) 대리인
특허법인아주</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 11 항

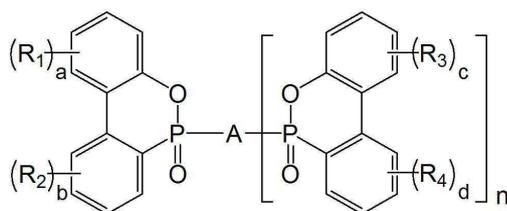
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품

(57) 요약

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지; 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체; 불소화 올레핀계 수지; 및 하기 화학식 1로 표시되는 인계 화합물 및 상기 인계 화합물을 제외한 인산 에스테르계 화합물을 포함하는 인계 난연제;를 포함하며, 상기 인계 화합물 및 상기 인산 에스테르계 화합물의 중량비는 1 : 5 내지 1 : 20인 것을 특징으로 한다. 상기 열가소성 수지 조성물은 난연성, 내충격성, 내열성, 이들의 물성 발란스 등이 우수하다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, A는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 또는 수산화기, 알콕시기, 아릴옥시기 및 카르복시기 중 1종 이상을 포함하는 관능기로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 할로겐 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 탄화수소기이며, a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, n은 0 또는 1이다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/521 (2013.01)

C08L 23/28 (2013.01)

C08L 51/04 (2013.01)

C08J 2300/22 (2013.01)

C08L 2201/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리카보네이트 수지;

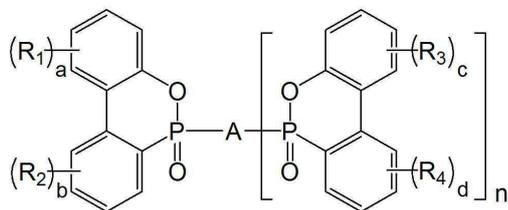
고무변성 비닐계 그래프트 공중합체;

불소화 올레핀계 수지; 및

하기 화학식 1로 표시되는 인계 화합물 및 상기 인계 화합물을 제외한 인산 에스테르계 화합물을 포함하는 인계 난연제;를 포함하며,

상기 인계 화합물 및 상기 인산 에스테르계 화합물의 중량비는 1 : 5 내지 1 : 20인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, A는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 또는 수산화기, 알콕시기, 아릴옥시기 및 카르복시기 중 1종 이상을 포함하는 관능기로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 할로겐 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 탄화수소기이며, a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, n은 0 또는 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 1 내지 40 중량부, 상기 불소화 올레핀계 수지 0.1 내지 5 중량부 및 상기 인계 난연제 1 내지 30 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체가 그래프트 중합된 공중합체인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 인계 화합물은 비대칭 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

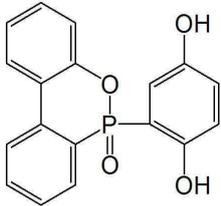
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 인계 화합물은 제미니 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

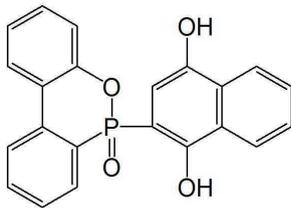
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 인계 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1b로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1c로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 1d로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

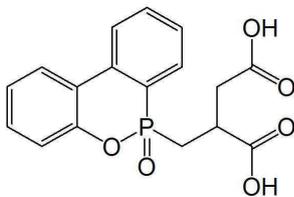
[화학식 1a]



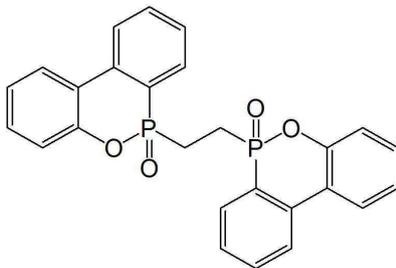
[화학식 1b]



[화학식 1c]



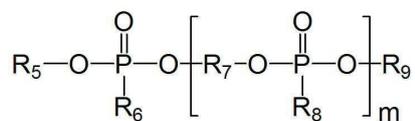
[화학식 1d]



청구항 7

제1항에 있어서, 상기 인산 에스테르계 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R₅ 및 R₉는 각각 독립적으로 수소 원자, C₆-C₂₀의 아릴기, 또는 C₁-C₁₀의 알킬기가 치환된

C6-C20의 아틸기이고, R₆ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, C6-C20의 아틸기 또는 아틸옥시기, 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아틸기 또는 아틸옥시기이고, R₇은 C6-C20의 아틸렌기 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아틸렌기이며, m의 평균값은 0 내지 3이다.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 UL-94 vertical test 방법으로 측정된 1.5 mm 두께 시편의 난연도가 V-0 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 1/8" 두께 시편의 노치 아이조드 충격강도가 25 내지 70 kgf · cm/cm인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D648에 의거하여 측정된 열변형온도(HDT)가 80 내지 110℃인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성된 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 난연성, 내충격성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 폴리카보네이트 수지는 기계적 강도, 내열성, 투명성 등이 우수한 엔지니어링 플라스틱이다. 상기 폴리카보네이트 수지는 사무 자동화(Office Automation) 기기, 전기/전자 부품, 건축자재 등의 다양한 분야에 사용된다. 특히, 상기 폴리카보네이트 수지에 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 등의 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지를 혼합할 경우, 폴리카보네이트 수지의 내충격성, 내열성 등의 저하 없이, 가공성, 내화학성 등을 개선할 수 있다. 이처럼, 폴리카보네이트 수지 및 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 블렌드(수지 조성물)는 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지에 비해 우수한 물성을 얻을 수 있고, 폴리카보네이트 수지에 비해 원가 절감(cost down) 등이 가능하므로, 다양한 용도로 활용되고 있다.

[0004] 이러한, 폴리카보네이트 수지 및 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물은 전기/전자 제품 등의 내외장재 등과 같이 열을 많이 발산하는 사출 성형품에 적용될 수 있다. 열가소성 수지 조성물을 상기 용도로 사용하기 위해서는 우수한 난연성, 내열성 및 기계적 강도 등이 요구된다. 열가소성 수지 조성물에 난연성 등을 부여하기 위하여, 인체 유해성 문제가 있는 할로젠계 난연제 대신에 인계 난연제가 널리 사용되고 있다. 상기 인계 난연제로는 단량체형 인산 에스테르 화합물, 올리고머형 인산 에스테르 화합물 등이 사용되고 있다.

[0005] 그러나, 단량체형 인산 에스테르 화합물을 난연제로 사용 시, 난연제가 성형 중에 성형물의 표면으로 이동하는 주싱 현상이 발생할 수 있고, 올리고머형 인산 에스테르 화합물을 사용 시, 단량체형 인산 에스테르 화합물에 비하여, 난연도가 저하되어, 동등한 난연성을 얻기 위해 더 많은 양을 첨가해야 하지만, 과량의 난연제를 사용

할 경우, 열가소성 수지 조성물의 기계적 강도, 내열성 등이 저하될 우려가 있다.

[0006] 따라서, 상기 인계 유해성, 주싱 현상 등의 문제 없이, 난연성, 내충격성, 내열성, 외관 특성, 이들의 물성 발란스 등이 우수한 난연성 열가소성 수지 조성물의 개발이 요구되고 있다.

[0007] 본 발명의 배경기술은 미국 특허 US 5,061,745호 등에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 난연성, 내충격성, 이들의 물성 발란스 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품을 제공하기 위한 것이다.

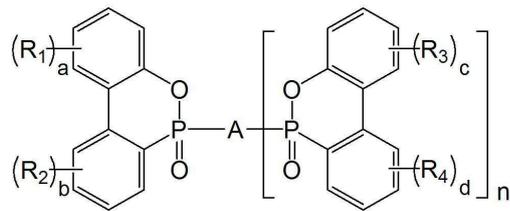
[0010] 본 발명의 다른 목적은 할로겐계 난연제를 사용하지 않아 친환경적이고, 내열성, 외관 특성 등이 우수한 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품을 제공하기 위한 것이다.

[0011] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 한 관점은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지; 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체; 불소화 올레핀계 수지; 및 하기 화학식 1로 표시되는 인계 화합물 및 상기 인계 화합물을 제외한 인산 에스테르계 화합물을 포함하는 인계 난연제;를 포함하며, 상기 인계 화합물 및 상기 인산 에스테르계 화합물의 중량비는 1 : 5 내지 1 : 20인 것을 특징으로 한다:

[0014] [화학식 1]



[0015] 상기 화학식 1에서, A는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 또는 수산화기, 알콕시기, 아릴옥시기 및 카르복시기 중 1종 이상을 포함하는 관능기로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 할로겐 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 탄화수소기이며, a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, n은 0 또는 1이다.

[0017] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 1 내지 40 중량부, 상기 불소화 올레핀계 수지 0.1 내지 5 중량부 및 상기 인계 난연제 1 내지 30 중량부를 포함할 수 있다.

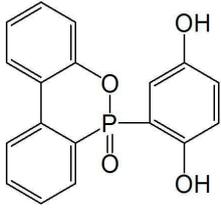
[0018] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체가 그래프트 중합된 것일 수 있다.

[0019] 구체예에서, 상기 인계 화합물은 비대칭 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0020] 구체예에서, 상기 인계 화합물은 제미니 구조를 갖는 것일 수 있다.

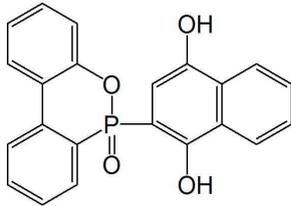
[0021] 구체예에서, 상기 인계 화합물은 하기 화학식 1a, 1b, 1c 및 1d로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0022] [화학식 1a]



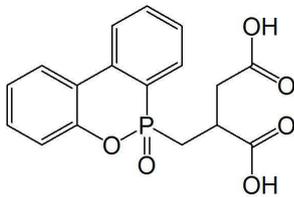
[0023]

[0024] [화학식 1b]



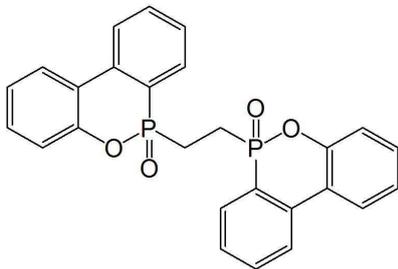
[0025]

[0026] [화학식 1c]



[0027]

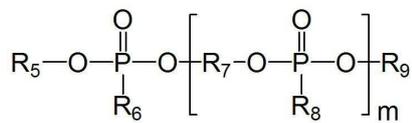
[0028] [화학식 1d]



[0029]

[0030] 구체예에서, 상기 인산 에스테르계 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0031] [화학식 2]



[0032]

[0033] 상기 화학식 2에서, R₅ 및 R₉는 각각 독립적으로 수소 원자, C₆-C₂₀의 아릴기, 또는 C₁-C₁₀의 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기이고, R₆ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, C₆-C₂₀의 아릴기 또는 아릴옥시기, 또는 C₁-C₁₀의 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기 또는 아릴옥시기이고, R₇은 C₆-C₂₀의 아릴렌기 또는 C₁-C₁₀의 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아릴렌기이며, m의 평균값은 0 내지 3이다.

[0034] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 UL-94 vertical test 방법으로 측정된 1.5 mm 두께 시편의 난연도가 V-0 이상일 수 있다.

[0035] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 1/8" 두께 시편의 노치 아이조드 충격 강도가 25 내지 70 kgf·cm/cm일 수 있다.

[0036] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D648에 의거하여 측정된 열변형온도(HDT)가 80 내지 110℃일 수

있다.

[0037] 본 발명의 다른 관점은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된 성형품에 관한 것이다.

발명의 효과

[0039] 본 발명은 난연성, 내충격성, 내열성, 외관 특성, 이들의 물성 발란스 등이 우수하고, 할로젠계 난연제를 사용하지 않아 친환경적인 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 발명의 효과를 가진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

[0042] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 (A) 폴리카보네이트 수지; (B) 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체; (C) 불소화 올레핀계 수지; 및 (D1) 인계 화합물 및 (D2) 상기 인계 화합물을 제외한 인산 에스테르계 화합물을 포함하는 (D) 인계 난연제;를 포함한다.

[0044] (A) 폴리카보네이트 수지

[0045] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리카보네이트 수지로는 통상의 열가소성 폴리카보네이트 수지를 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 하나 이상의 디페놀류(방향족 디히드록시 화합물)를 포스겐, 할로젠 포르메이트, 탄산 디에스테르 등의 카보네이트 전구체와 반응시킴으로써 제조되는 방향족 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다.

[0046] 구체예에서, 상기 디페놀류로는 4,4'-비페놀, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 디페놀류로서, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산 등을 사용할 수 있고, 구체적으로, 비스페놀-A 라고도 불리는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.

[0047] 상기 폴리카보네이트 수지는 분지쇄가 있는 것이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 중합에 사용되는 디페놀류 전체에 대하여, 0.05 내지 2 몰%의 3가 또는 그 이상의 다관능 화합물, 예를 들면, 3가 또는 그 이상의 페놀기를 가진 화합물을 첨가하여 제조할 수도 있다. 상기 폴리카보네이트 수지는 호모 폴리카보네이트 수지, 코폴리카보네이트 수지 또는 이들의 블렌드 형태로 사용할 수 있다. 또한, 상기 폴리카보네이트 수지는 에스테르 전구체(precursor), 예컨대 2관능 카르복실산의 존재 하에서 중합 반응시켜 얻어진 방향족 폴리에스테르-카보네이트 수지로 일부 또는 전량 대체하는 것도 가능하다.

[0048] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량(Mw)은 10,000 내지 50,000 g/mol, 예를 들면, 15,000 내지 40,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 가공성, 내충격성, 난연성, 내열도 등이 우수할 수 있다.

[0050] (B) 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체

[0051] 본 발명의 일 구체예에 따른 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체가 그래프트 공중합된 것을 사용할 수 있다.

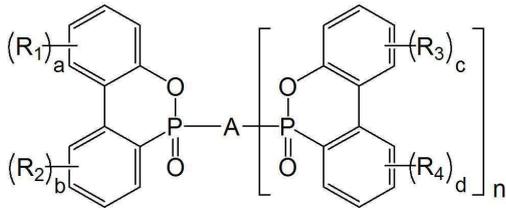
[0052] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체 등을 첨가하여 중합할 수 있고, 상기 중합은 유화중합, 현탁중합, 피상중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다.

[0053] 구체예에서, 상기 고무질 중합체로는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔) 등의 디엔계 고무 및 상기 디엔계 고무에 수소 첨가한 포화고무, 이소프렌고무, 폴리부틸아크릴산 등의 아크릴계 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔단량체 삼원공중합체(EPDM) 등을 예시할 수 있다. 예를 들면, 디엔계 고무를 사용할 수 있고, 구체적으로, 부타디엔계 고무를 사용할 수 있다. 상기 고무질 중합체의 함량은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 5 내지 65 중량%, 예를 들면 10 내지 60 중량%, 구체적으로 20 내지 50 중량%일 수 있다. 또한, 상기 고무질 중합체(고무 입자)의 평균 입자 크기(Z-평균)는 0.05 내지 6 μm, 예를 들면 0.15 내지 4 μm, 구체적으로 0.25 내지 3.5 μm일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외

관 특성 등이 우수할 수 있다.

- [0054] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 공중합체에 그래프트 공중합될 수 있는 것으로서, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 스티렌 등을 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 15 내지 94 중량%, 예를 들면 20 내지 80 중량%, 구체적으로 30 내지 60 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.
- [0055] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐계 화합물, (메타)아크릴산 및 이의 알킬에스테르, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등을 사용할 수 있으며, 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 구체적으로, 메틸메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 이들의 조합 등을 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 함량은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 1 내지 50 중량%, 예를 들면 5 내지 45 중량%, 구체적으로 10 내지 30 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.
- [0056] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체의 비한정적인 예로는, 부타디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 화합물인 스티렌 단량체와 이와 공중합 가능한 단량체로 메틸메타크릴레이트가 그래프트된 공중합체 (g-MBS), 부타디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 화합물인 스티렌 단량체와 시안화 비닐계 화합물인 아크릴로니트릴 단량체가 그래프트된 공중합체(g-ABS) 등을 예시할 수 있다. 상기 g-MBS 사용 시, 열가소성 수지 조성물의 투명성 등 외관 특성 등이 더욱 향상될 수 있다.
- [0057] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 1 내지 40 중량부, 예를 들면 10 내지 30 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.
- [0059] (C) 불소화 올레핀계 수지
- [0060] 본 발명의 일 구체예에 따른 불소화 올레핀계 수지는 연소 시에 열가소성 수지 조성물의 용융 점도를 저하시키고, 적화 현상을 방지할 수 있는 것으로서, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴플루오로라이드 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 이들의 조합 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들면, 입자 크기가 0.05 내지 1,000 μm 이고, 비중이 1.2 내지 2.3 g/cm^3 인 폴리테트라플루오로에틸렌(상품명: 테플론)을 사용할 수 있다.
- [0061] 구체예에서, 상기 불소화 올레핀계 수지는 공지의 중합방법을 이용하여 제조될 수 있으며, 예를 들면, 나트륨, 칼륨, 암모늄 퍼옥시디설페이트 등의 자유 라디칼 형성 촉매가 들어있는 수성 매질 내에서 제조될 수 있다.
- [0062] 구체예에서, 상기 불소화 올레핀계 수지는 에멀전(emulsion) 상태 또는 분말(powder) 상태로 사용될 수 있다. 에멀전 상태의 불소화 올레핀계 수지는 분산성이 우수하지만 제조공정이 복잡하므로, 분말 상태라 하더라도 전체 수지 조성물 내에 적절히 분산될 수 있으면, 분말 상태로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0063] 구체예에서, 상기 불소화 올레핀계 수지는 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 5 중량부, 예를 들면 0.5 내지 3 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 난연성 등이 우수할 수 있다.
- [0065] (D) 인계 난연제
- [0066] (D1) 인계 화합물
- [0067] 본 발명의 일 구체예에 따른 인계 화합물은 인산 에스테르계 화합물과 함께 사용되어, 적은 함량에도 열가소성 수지 조성물의 난연성, 내충격성, 이들의 물성 발란스 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0068] [화학식 1]



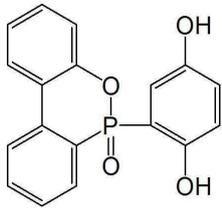
[0069]

[0070] 상기 화학식 1에서, A는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 또는 수산화기, 알콕시기, 아릴옥시기 및 카르복시기 중 1종 이상을 포함하는 관능기로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 염소 원자(Cl), 불소 원자(F), 브롬 원자(Br) 등의 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 탄화수소기이며, a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, n은 0 또는 1이다..

[0071] 구체예에서, 상기 인계 화합물은 비대칭 구조 및/또는 제미니 구조(양쪽 대칭 구조)를 갖는 것일 수 있다.

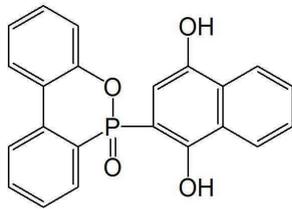
[0072] 구체예에서, 상기 인계 화합물은 하기 화학식 1a, 1b, 1c 및 1d로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0073] [화학식 1a]



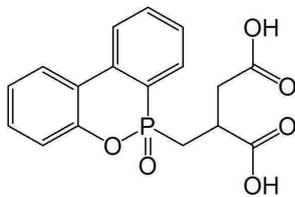
[0074]

[0075] [화학식 1b]



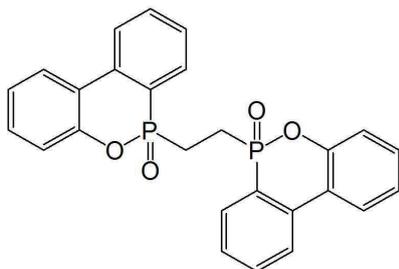
[0076]

[0077] [화학식 1c]



[0078]

[0079] [화학식 1d]

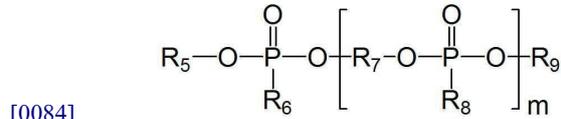


[0080]

[0081] (D2) 인산 에스테르계 화합물

[0082] 본 발명의 일 구체예에 따른 인산 에스테르계 화합물로는 상기 인계 화합물을 제외한 포스페이트(phosphate) 화합물, 포스포네이트(phosphonate) 화합물 등을 단독으로 사용하거나 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 인산 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0083] [화학식 2]



[0085] 상기 화학식 2에서, R₅ 및 R₉는 각각 독립적으로 수소 원자, C6-C20(탄소수 6 내지 20)의 아틸기, 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아틸기이고, R₆ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, C6-C20의 아틸기 또는 아틸옥시기, 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아틸기 또는 아틸옥시기이고, R₇은 C6-C20의 아틸렌기 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아틸렌기, 예를 들면 레조시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 방향족 디알코올로부터 유도된 것(알코올을 제외한 부분)이며, m은 수평균중합도로서, m의 평균값은 0 내지 3이다.

[0086] 구체예에서, 상기 인산 에스테르계 화합물의 비한정적인 예로는, 디페닐포스페이트 등의 디아릴포스페이트, 디페닐페닐포스포네이트, 트리페닐포스페이트, 트리카레실포스페이트, 트리자이레닐포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4,6-트리메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 비스페놀-A 비스(디페닐포스페이트), 레조시놀 비스(디페닐포스페이트), 레조시놀 비스[비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트], 레조시놀 비스[비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트], 하이드로퀴논 비스[비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트], 하이드로퀴논 비스[비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트] 등을 예시할 수 있다. 상기 방향족 인산 화합물은 단독 또는 2종 이상의 혼합물의 형태로 적용될 수 있다.

[0087] 본 발명의 인계 난연제(D)는 상기 인계 화합물(D1) 및 상기 인산 에스테르계 화합물(D2)을 1 : 5 내지 1 : 20, 예를 들면 1 : 7 내지 1 : 15의 중량비(D1:D2)로 포함할 수 있다. 상기 인계 화합물 및 상기 인산 에스테르계 화합물의 중량비가 1 : 5 미만일 경우, 열가소성 수지 조성물의 난연도가 UL94 test 기준 V-1 이하로 떨어질 우려가 있고, 1 : 20을 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 내열성, 기계적 물성 등이 저하될 우려가 있다.

[0088] 구체예에서, 상기 인계 난연제는 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 1 내지 30 중량부, 예를 들면 5 내지 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 난연성, 내충격성, 내열성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수할 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 필요에 따라, 통상적인 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 무기 충전제, 산화 방지제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 안료, 염료, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 첨가제 사용 시, 그 함량은 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 20 중량부일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0092] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 난연성, 내충격성, 내열성, 외관 특성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수하고, 할로젠계 난연제를 사용하지 않아 친환경적인 것으로서, UL-94 vertical test 방법으로 측정된 1.5 mm 두께 시편의 난연도가 V-0 이상일 수 있다.

[0093] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 1/8" 두께 시편의 노치 아이조드 충격 강도가 25 내지 70 kgf · cm/cm, 예를 들면 30 내지 60 kgf · cm/cm일 수 있다.

[0094] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D648에 의거하여 측정된 열변형온도(HDT)가 80 내지 110℃, 예를 들면 90 내지 110℃일 수 있다.

[0096] 본 발명에 따른 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 공지의 열가소성 수지 조성물 제조방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 구성 성분과 필요에 따라 기타 첨가제를 혼합한 후에, 압출기 내에서 용융 압출하여 펠렛 형태로 제조할 수 있다. 제조된 펠렛은 사출성형, 압출성형, 진공성형, 캐스팅성형 등의 성형방법을 통해 다양한 성형품(제품)으로 제조될 수 있다. 이러한 성형방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다. 상기 성형품은 얇은 두께에서도 난연성이 우수하고, 내열성, 내충격성, 유동성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수하므로, 자동차 부품 또는 전기 전자

제품의 부품, 외장재 등으로 유용하다.

[0098] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0100] **실시예**

[0101] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다:

[0102] (A) 폴리카보네이트 수지

[0103] 비스페놀-A형 폴리카보네이트 수지(제조사: 삼성SDI, 중량평균분자량: 25,000 g/mol)를 사용하였다.

[0104] (B) 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체

[0105] (B1) g-MBS(제조사: Kureha, 제품명: EXL-2602)를 사용하였다.

[0106] (B2) 폴리부타디엔(polybutadiene) 고무(평균 입경: 300 nm) 40 중량%에 스티렌 42 중량% 및 아크릴로니트릴 18 중량%를 그래프트 공중합하여 제조한 g-ABS를 사용하였다.

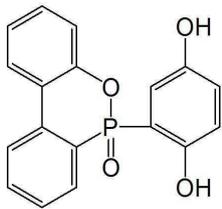
[0107] (C) 불소화 올레핀계 수지

[0108] 폴리테트라플루오로에틸렌(제조사: Dupont, 제품명: 7AJ)을 사용하였다.

[0109] (D) 인계 난연제

[0110] (D1) 하기 화학식 1a로 표시되는 인계 화합물(제조사: Sanko, 제품명: HCA-HQ)을 사용하였다.

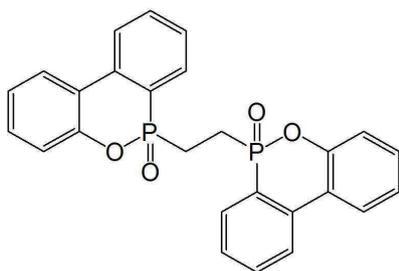
[0111] [화학식 1a]



[0112]

[0113] (D2) 하기 화학식 1d로 표시되는 인계 화합물(제조사: Albemarle, 제품명: XP-7866)을 사용하였다.

[0114] [화학식 1d]



[0115]

[0116] (D3) 인산 에스테르계 화합물로서, 비스페놀-A 비스(디페닐포스페이트)(제조사: Yoke chemical)를 사용하였다.

[0117] (D4) 인산 에스테르계 화합물로서, 레조시놀 비스[비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트](제조사: DAIHACHI, 제품명: PX-200)를 사용하였다.

[0119] **실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5**

[0120] 하기 표 1의 조성 및 함량에 따라, 상기 구성 성분을 텀블러 믹서로 10분 동안 혼합한 후, L/D=44, 직경 45 mm 인 이축(twin screw type) 압출기에 첨가하고, 250℃ 및 교반 속도 250 rpm 조건에서 용융 및 압출하여 펠릿을 제조하였다. 제조된 펠릿은 80℃에서 5시간 이상 건조한 후, 250℃에서 사출기(제조사: LG전선, 제품명: LGH-140N)로 사출 성형하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0122] 물성 측정 방법

[0123] (1) 난연도 평가: UL9-4 vertical test 방법으로 두께 1.5 mm의 시편의 난연도 및 연소시간(단위: 초)을 측정하였다.

[0124] (2) 노치 아이조드 충격 강도(단위: kgf · cm/cm): ASTM D256에 규정된 평가방법에 의거하여, 1/8" 두께의 아이조드 시편의 노치 아이조드 충격 강도를 측정하였다.

[0125] (3) 내열성 평가: ASTM D648에 의거하여 하중 1.8 MPa, 승온속도 120℃/hr의 조건에서 열변형온도(HDT, 단위: ℃)를 측정하였다.

[0126] (4) 외관 평가: 10 cm × 10 cm 크기 시편의 표면을 육안으로 관찰하고, 하기와 같이 관능 평가하였다.

[0127] ○: 외관 상태 양호(가스 발생 없음), △: 게이트 주변 부분적으로 가스 발생에 의한 외관 저하, ×: 시편 전체적으로 가스 발생에 의한 외관 저하

표 1

	실시예			비교예			
	1	2	3	1	2	3	4
(A) (중량부)	100	100	100	100	100	100	100
(B1) (중량부)	22.5	-	22.5	22.5	-	22.5	22.5
(B2) (중량부)	-	22.5	-	-	22.5	-	-
(C) (중량부)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
(D1) (중량부)	1.4	1.4	-	-	-	12	12
(D2) (중량부)	-	-	1.4	-	-	-	1.4
(D3) (중량부)	10	10	10	12	12	1.4	-
(D4) (중량부)	-	-	-	1.4	1.4	-	-
1.5 mm V	난연도	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0
	연소시간(초)	25	25	22	49	53	20
노치 아이조드 충격강도 (kgf · cm/cm)	40.4	50.0	45.2	13.6	15.2	12.3	13.4
열변형온도(℃)	108	108	108	101	100	102	103
외관 평가	○	○	○	○	○	×	△

[0131] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 난연성 열가소성 수지 조성물은 난연성, 내충격성, 내열성, 외관 특성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수함을 알 수 있다.

[0132] 반면, 동일 함량의 인계 난연제로, 인계 화합물 및 인산 에스테르계 화합물을 혼합 사용하지 않고, 인산 에스테르계 화합물만 사용하는 비교예 1 및 2의 경우, 난연성 및 내충격성이 모두 저하되었음을 알 수 있고, 인계 화합물을 과량 사용한 비교예 3의 경우, 사출 성형 시 다량의 가스가 발생하여 사출 시편 외관에 침적되고, 내충격성 등이 저하되었음을 알 수 있으며, 인계 화합물만 사용한 비교예 4의 경우도, 사출 성형 시 다량의 가스가 발생하여 사출 시편 외관에 침적되고, 내충격성 등이 저하되었음을 알 수 있다.

[0134] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.