



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월23일
 (11) 등록번호 10-1620663
 (24) 등록일자 2016년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 69/00 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
 C08K 5/521 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0046334
 (22) 출원일자 2013년04월25일
 심사청구일자 2014년04월28일
 (65) 공개번호 10-2014-0127673
 (43) 공개일자 2014년11월04일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2001049106 A*
 KR1020110077473 A*
 KR1020010101318 A
 KR1020100078326 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제일모직주식회사
 경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)
 (72) 발명자
김필호
 경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)
김기욱
 경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김재민

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

(57) 요약

본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지 100 중량부; 고무 변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 5 내지 30 중량부; 방향족 인산에스테르계 화합물 10 내지 30 중량부; 및 규회석 및 탈크를 포함하는 충전제 5 내지 100 중량부;를 포함하며, 상기 규회석 및 탈크의 중량비는 1 : 0.1 내지 0.5인 것을 특징으로 한다. 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 규회석 및 탈크를 특정 비율로 적용하여, 굴곡탄성률, 휨 특성 등의 강성 및 난연성이 우수하다.

(72) 발명자

김지예

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

신승식

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

최동길

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

한동훈

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리카보네이트 수지 100 중량부;
 고무 변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 5 내지 30 중량부;
 방향족 인산에스테르계 화합물 10 내지 30 중량부; 및
 규회석 및 탈크를 포함하는 충전제 5 내지 100 중량부;를 포함하며,
 상기 규회석 및 탈크의 중량비가 1 : 0.1 내지 0.5인 난연성 열가소성 수지 조성물이며,
 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 UL-94 vertical test 방법으로 측정된 난연도가 V-0 이상이고, ASTM D790에 의거하여 측정된 굴곡탄성률이 35,000 내지 55,000 kgf/cm²이며, 상기 난연성 열가소성 수지 조성물을 성형하여 수득된 가로-세로 길이가 6 인치이고 두께가 1/8 인치인 시편에 대해 온도 25℃, 습도 25%에서 측정된 휨 특성이 0.01 내지 1 mm인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 수지는,
 고무질 중합체 5 내지 65 중량%, 방향족 비닐계 단량체 15 내지 94 중량%, 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체 1 내지 50 중량%를 포함하는 그래프트 공중합체 수지 10 내지 100 중량%; 및
 방향족 비닐계 단량체 50 내지 95 중량%, 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체 5 내지 50 중량%를 포함하는 방향족 비닐계 공중합체 수지 0 내지 90 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

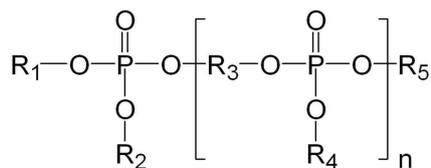
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합 수지는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지 (ABS 수지), 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌 공중합체 수지(AES 수지) 및 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌 공중합체 수지(AAS 수지) 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 방향족 인산에스테르계 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R₁, R₂, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소 원자, C6-C20의 아릴기, 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴렌기이고, R₃는 C6-C20의 아릴렌기 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴렌기이며, n은 0 내지 4의 정수이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 방향족 인산에스테르계 화합물 및 상기 충전제의 함량비는 1 : 0.2 내지 10인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 자외선 안정제, 형광증백제, 이형제, 핵제, 무기물 첨가제, 활제, 대전방지제, 안정제, 보강제, 안료, 및 염료의 첨가제 중에서 1종 이상 더 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 난연성 열가소성 수지 조성물을 포함하는 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 규회석 및 탈크를 특정 비율로 적용하여, 굴곡탄성률, 휨 특성 등의 강성 및 난연성이 우수한 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트 수지는 우수한 기계적 강도, 높은 내열성, 투명성 등을 갖는 엔지니어링 플라스틱으로서, 사무자동화(Office Automation) 기기, 전기/전자 부품, 건축자재 등의 다양한 분야에 사용된다. 상기 전기/전자 부품 분야에서도 특히, 노트북 PC 등의 외장재로 사용되는 수지는 높은 난연성 및 강성이 요구되며 텔레비전, 모니터, 노트북 등 제품의 슬림화 및 박막화로 높은 유동성이 요구된다.

[0003] 일반적으로 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 가공성이 양호하고 충격강도가 우수하며, 외관이 우수하기 때문에 열가소성 폴리카보네이트 수지와 함께 전기/전자 제품 등에 사용되며, 특히, 열을 발산하는 기기에 대해서는 난연성 수지를 적용하여 제조되어 왔다.

[0004] 이러한 수지 조성물에 난연성을 부여하기 위해 종래에는 할로젠계 난연제와 안티몬 화합물 또는 인계 화합물이 사용되었다. 그러나, 할로젠계 난연제를 사용할 경우, 연소 시에 발생하는 가스가 인체에 치명적인 영향을 끼칠 수 있기 때문에, 할로젠계 화합물을 적용하지 않는 난연화 방법에 관심이 모이고 있다.

[0005] 이러한 난연화 방법으로서, 인 또는 질소를 포함한 화합물을 첨가하여 수지 조성물에 난연성을 부여하는 방법이 연구되어 왔다. 특히, 인계 화합물을 사용하는 난연화 방법이 많이 연구되고 있다. 상기 인계 화합물 중에서 난연제로 사용되는 대표적인 것은 인산 에스테르계 난연제이나, 이를 사용하는 수지 조성물에서는 난연제가 성형 중에 성형물의 표면으로 이동하여 침적되는 이른바 "쥬싱" 현상이 발생하며, 수지 조성물의 내열도가 급격히 저하되는 문제점도 있다. 상기 문제점을 해결하기 위하여, 충전제를 첨가할 수 있으나, 충전제를 첨가할 경우, 강성, 특히 굴곡탄성률이 저하되는 문제점이 있다.

[0006] 따라서, 인계 화합물 및 충전제를 사용하고도, 강성, 난연성 등이 모두 우수한 열가소성 수지 조성물이 요구되고 있다.

관련 선행기술이 일본공개특허공보 제2001-049106호에 기재되어 있다.

발명의 내용

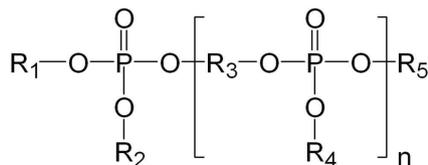
해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 굴곡탄성률, 휨 특성 등의 강성 및 난연성이 우수한 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 할로젠계 난연제를 사용하지 않아 친환경적인 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [0009] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 한 관점은 난연성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지 100 중량부; 고무 변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 5 내지 30 중량부; 방향족 인산에스테르계 화합물 10 내지 30 중량부; 및 규회석 및 탈크를 포함하는 충전제 5 내지 100 중량부;를 포함하며, 상기 규회석 및 상기 탈크의 중량비는 1 : 0.1 내지 0.5인 것을 특징으로 한다.
- [0011] 구체예에서, 상기 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 수지는 고무질 중합체 5 내지 65 중량%, 방향족 비닐계 단량체 15 내지 94 중량%, 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체 1 내지 50 중량%를 포함하는 그래프트 공중합체 수지 10 내지 100 중량%; 및 방향족 비닐계 단량체 50 내지 95 중량%, 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체 5 내지 50 중량%를 포함하는 방향족 비닐계 공중합체 수지 0 내지 90 중량%를 포함할 수 있다.
- [0012] 구체예에서, 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합 수지는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌 공중합체 수지(AES 수지) 및 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌 공중합체 수지(AAS 수지) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0013] 구체예에서, 방향족 인산에스테르계 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0014] [화학식 2]



- [0015]
- [0016] 상기 화학식 2에서, R₁, R₂, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소 원자, C6-C20의 아릴기, 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴기이고, R₃는 C6-C20의 아릴렌기 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴렌기이며, n은 0 내지 4의 정수이다.
- [0017] 구체예에서, 상기 방향족 인산에스테르계 화합물 및 상기 충전제의 함량비는 1 : 0.2 내지 10일 수 있다.
- [0018] 구체예에서, 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 자외선 안정제, 형광증백제, 이형제, 핵제, 무기물 첨가제, 활제, 대전방지제, 안정제, 보강제, 안료, 및 염료의 첨가제 중에서 1종 이상 더 포함할 수 있다.
- [0019] 구체예에서, 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 UL-94 vertical test 방법으로 측정된 난연도가 V-0 이상이고, ASTM D790에 의거하여 측정된 굴곡탄성률이 35,000 내지 55,000 kgf/cm²이며, 상기 난연성 열가소성 수지 조성물을 성형하여 수득된 가로-세로 길이가 6 인치이고 두께가 1/8 인치인 시편에 대해 온도 25℃, 습도 25%에서 측정된 휨 특성이 0.01 내지 1 mm일 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 관점은 성형품에 관한 것이다. 상기 성형품은 상기 난연성 열가소성 수지 조성물을 포함한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 난연제 및 충전제를 사용하는 열가소성 수지 조성물에 있어서, 굴곡탄성률 등의 강성의 저하 없이, 난연성을 향상시킬 수 있고, 할로겐계 난연제를 사용하지 않아 친환경적인 난연성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 발명의 효과를 가진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

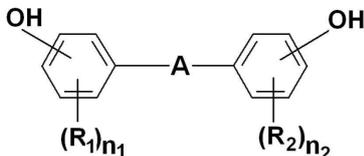
[0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

[0023] 본 발명에 따른 난연성 열가소성 수지 조성물은 (A) 폴리카보네이트 수지 100 중량부, (B) 고무 변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 5 내지 30 중량부, (C) 방향족 인산에스테르계 화합물 10 내지 30 중량부, 및 (D) 규회석 및 탈크를 포함하는 충전제 5 내지 100 중량부를 포함하며, 상기 규회석 및 상기 탈크의 중량비는 1 : 0.1 내지 0.5인 것을 특징으로 한다.

[0024] (A) 폴리카보네이트 수지

[0025] 본 발명에 사용되는 폴리카보네이트 수지는 열가소성 폴리카보네이트 수지이며, 예를 들면, 하기 화학식 1로 표시되는 디페놀류를 포스젠, 할로젠 포르메이트 또는 탄산 디에스테르와 반응시킴으로써 제조되는 방향족 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다.

[0026] [화학식 1]



[0027] 상기 화학식 1에서, A는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 6의 시클로알킬리덴기, -CO-, -S-, 및 -SO₂-로 이루어진 군에서 선택되고, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, n₁ 및 n₂는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0029] 여기서, 상기 "치환된"이란 용어는 수소 원자가 할로젠기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 할로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0030] 상기 디페놀류의 구체적인 예로는 4,4'-디히드록시디페닐, 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 등을 예시할 수 있다. 바람직하게는 상기 디페놀류로서, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 또는 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로hex산을 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 비스페놀-A 라고도 불리는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판을 사용할 수 있다.

[0031] 상기 폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량(Mw)은 10,000 내지 200,000 g/mol, 예를 들면, 15,000 내지 80,000 g/mol일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 상기 폴리카보네이트 수지는 분지쇄가 있는 것이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 중합에 사용되는 디페놀류 전체에 대하여, 0.05 내지 2 몰%의 트리 또는 그 이상의 다관능 화합물, 예를 들면, 3가 또는 그 이상의 페놀

기를 가진 화합물을 첨가하여 제조할 수도 있다.

- [0033] 상기 폴리카보네이트 수지는 호모 폴리카보네이트 수지, 코폴리카보네이트 수지 또는 이들의 블렌드 형태로 사용할 수 있다.
- [0034] 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.
- [0035] (B) 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지
- [0036] 본 발명에 사용되는 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 중합체로 이루어진 매트릭스(연속상) 중에 고무질 중합체가 입자 형태로 분산되어 존재하는 중합체이다. 예를 들면, 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지(B)는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체 등을 첨가하여 중합할 수 있다.
- [0037] 일반적으로 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 유화중합, 현탁중합, 괴상중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 제조될 수 있으며, 통상적으로 (B1)그라프트 공중합체 수지 단독, 또는 (B1) 그라프트 공중합체 수지 및 (B2) 방향족 비닐계 공중합체 수지를 함께 사용하여, 예를 들면, 혼합 압출하는 형태로 제조할 수 있다. 여기서, 상기 (B1) 및 (B2) 혼합 사용 시, 각각의 상용성을 고려하여 배합하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 괴상중합의 경우, 그라프트 공중합체 수지와 방향족 비닐계 공중합체 수지를 별도로 제조하지 않고, 일 단계 반응 공정만으로 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지를 제조할 수 있으나, 어느 경우에도 최종 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지 성분 중에서 고무(고무질 중합체) 함량은 5 내지 50 중량%인 것이 바람직하다. 또한, 상기 고무의 입자 크기는 Z-평균으로 0.05 내지 6.0 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 내충격성 등의 물성이 우수하다.
- [0038] (B1) 그라프트 공중합체 수지
- [0039] 상기 그라프트 공중합체 수지는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 그라프트 공중합시켜 얻을 수 있으며, 필요에 따라, 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함시킬 수 있다.
- [0040] 상기 고무질 중합체의 구체적인 예로는 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. 이 중, 디엔계 고무가 바람직하며, 부타디엔계 고무가 더욱 바람직하다. 상기 고무질 중합체의 함량은 그라프트 공중합체 수지(B1) 전체 중량 중 5 내지 65 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 50 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다. 상기 고무질 중합체(고무 입자)의 평균 입자 크기(Z-평균)는 0.05 내지 6 μm , 바람직하게는 0.15 내지 4 μm , 더욱 바람직하게는 0.25 내지 3.5 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 충격강도 및 외관이 우수하다.
- [0041] 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 공중합체에 그라프트 공중합될 수 있는 것으로서, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 파라 t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 중, 스티렌이 바람직하다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 그라프트 공중합체 수지(B1) 전체 중량 중 15 내지 94 중량%, 바람직하게는 20 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 60 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.
- [0042] 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는 예를 들면, 아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐계 화합물, 에타크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 함량은 그라프트 공중합체 수지 전체 중량 중 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 45 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 30 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.
- [0043] 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말

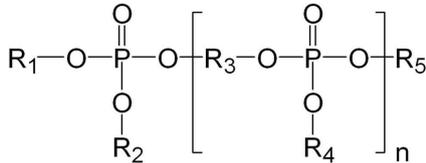
레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체의 함량은 그래프트 공중합체 수지 전체 중량 중 0 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하 없이, 가공성 및 내열성을 부여할 수 있다.

- [0044] (B2) 방향족 비닐계 공중합체 수지
- [0045] 본 발명에 사용되는 방향족 비닐계 공중합체 수지는 상기 그래프트 공중합체 수지(B1)의 성분 중 고무(고무질 중합체)를 제외한 단량체 혼합물을 사용하여 제조할 수 있으며, 단량체의 비율은 상용성 등에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 상기 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 공중합시켜 얻을 수 있다.
- [0046] 상기 방향족 비닐계 단량체로는, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 파라 t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 중, 스티렌이 바람직하다.
- [0047] 또한, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는 예를 들면, 아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐계 화합물, 에타크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 불포화 니트릴계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0048] 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 필요에 따라, 상기 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함할 수 있다. 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지에 있어서, 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지 전체 중량 중 50 내지 95 중량%, 바람직하게는 60 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 70 내지 80 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.
- [0050] 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지 전체 중량 중 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 30 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지 전체 중량 중 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하 없이, 가공성 및 내열성을 부여할 수 있다.
- [0052] 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지의 중량평균분자량은 50,000 내지 500,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0053] 본 발명에 사용되는 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 비한정적인 예로는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌 공중합체 수지(AAS 수지) 등을 예시할 수 있다. 여기서, 상기 ABS 수지는 상기 그래프트 공중합체 수지(B1)로서, 중심부 부타디엔계 고무상 중합체에 방향족 비닐계 화합물인 스티렌 단량체와 불포화 니트릴계 화합물인 아크릴로니트릴 단량체가 그래프트된 공중합체(g-ABS)가 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지(B2)로서, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(SAN 수지)에 분산된 것일 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지에 있어서, 상기 그래프트 공중합체 수지의 함량은 10 내지 100 중량%, 바람직하게는 15 내지 90 중량%이고, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지의 함량은 0 내지 90 중량%, 바람직하게는 10 내지 85 중량%이다. 상기 범위에서 우수한 충격강도와 기계적 물성의 물성 발란스를 얻을 수 있다.
- [0055] 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 5 내지 30 중량부, 바람직하게는 10 내지 25 중량부, 더욱 바람직하게는 15 내지 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지의 함량이 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 5 중량부 미만이면, 내충격성이 저하될 우려가 있고, 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 30 중량부를 초과하면, 난연성이 저하될 우려가 있다.

[0056] (C) 방향족 인산에스테르계 화합물

[0057] 본 발명에 사용되는 방향족 인산에스테르계 화합물로는 통상의 난연성 열가소성 수지 조성물에 사용되는 방향족 인산에스테르계 난연제를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 하기 화학식 2로 표시되는 방향족 인산에스테르계 화합물을 사용할 수 있다.

[0058] [화학식 2]



[0059]

[0060] 상기 화학식 2에서, R₁, R₂, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소 원자, C₆-C₂₀(탄소수 6 내지 20)의 아릴기, 또는 C₁-C₁₀의 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기이고, R₃는 C₆-C₂₀의 아릴렌기 또는 C₁-C₁₀의 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아릴렌기로서, 레조시놀, 하이드로퀴놀, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도된 것이며, n은 0 내지 4의 정수이다.

[0061] 상기 화학식 2로 표시되는 방향족 인산에스테르계 화합물의 비한정적인 예로는, n이 0인 경우, 디페닐포스페이트 등의 디아릴포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리자이레닐포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4,6-트리메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트 등을 예시할 수 있고, n이 1인 경우, 레조시놀 비스(디페닐)포스페이트, 레조시놀 비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 레조시놀 비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀 비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀 비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등을 예시할 수 있다. 상기 방향족 인산에스테르계 화합물은 단독 또는 2종 이상의 혼합물의 형태로 적용될 수 있다.

[0062] 상기 방향족 인산에스테르 화합물은 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 10 내지 30 중량부, 바람직하게는 15 내지 25 중량부로 포함될 수 있다. 상기 방향족 인산에스테르계 화합물의 함량이 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 10 중량부 미만이면, 난연성이 저하될 우려가 있고, 30 중량부를 초과하면, 강성이 저하될 우려가 있다.

[0063] (D) 충전제

[0064] 본 발명에 사용되는 충전제는 규회석 및 탈크를 포함하는 것으로서, 굴곡탄성률 등의 강성의 저하 없이, 내열성, 난연성 등을 향상시킬 수 있도록 하는 것이다.

[0065] 상기 규회석은 칼슘(calcium) 계열의 미네랄(mineral)이며, 백색의 침상형 광물이다. 본 발명에 사용되는 규회석은 평균 직경이 1 내지 60 μm, 바람직하게는 3 내지 40 μm이고, 평균 종횡비가 6 이상, 바람직하게는 7 내지 20일 수 있다. 본 발명의 명세서에서, 평균 종횡비는 사용되는 규회석의 평균 길이(장경)(a)와 평균 직경(b)의 비(a/b)이다. 상기 범위에서 굴곡탄성률 등의 강성의 저하 없이, 내열성, 난연성 등을 향상시킬 수 있다.

[0066] 상기 탈크로는 판상형, 침상형 등의 입자 형태를 갖는 통상적인 탈크를 사용할 수 있다.

[0067] 상기 규회석 및 상기 탈크의 중량비(규회석 : 탈크)는 1 : 0.1 내지 0.5, 바람직하게는 1 : 0.2 내지 0.4일 수 있다. 상기 규회석 및 탈크의 중량비가 1 : 0.1 미만이면, 휨 특성이 저하될 우려가 있고, 1 : 0.5를 초과하면, 굴곡탄성률이 저하될 우려가 있다.

[0068] 상기 충전제는 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 5 내지 100 중량부, 바람직하게는 10 내지 90 중량부로 포함될 수 있다. 상기 충전제의 함량이 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 5 중량부 미만이면, 굴곡탄성률 등의 강성이 저하될 우려가 있고, 100 중량부를 초과하면, 내충격성이 저하될 우려가 있다.

[0069] 구체예에서, 상기 방향족 인산에스테르계 화합물(C) 및 상기 충전제(D)의 함량비(C : D)는 1 : 0.2 내지 10,

바람직하게는 1 : 0.3 내지 8일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 조성물의 굴곡탄성률의 저하 없이, 난연성을 향상시킬 수 있다.

[0070] 본 발명에 따른 난연성 열가소성 수지 조성물은 상기의 구성 성분 외에도 각각의 용도에 따라 자외선 안정제, 형광증백제, 이형제, 핵제, 무기물 첨가제, 활제, 대전방지제, 안정제, 보강제, 안료 또는 염료 등의 착색제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 단, 상기 무기물 첨가제는 상기 규회석, 탈크 등의 충전제를 포함하지 않는다. 예를 들면, 상기 첨가제는 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 10 중량부 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0071] 상기 자외선 안정제는 UV 조사에 따른 수지 조성물의 색상 변화 및 광반사성 저하를 억제하는 역할을 하는 것으로, 예를 들면, 벤조트리아졸계, 벤조페논계, 트리아진계 등의 화합물이 사용될 수 있다.

[0072] 상기 형광증백제는 폴리카보네이트 수지 조성물의 광반사율을 향상시키는 역할을 하는 것으로, 예를 들면, 4-(벤조옥사졸-2-일)-4'-(5-메틸벤조옥사졸-2-일)스틸벤 또는 4,4'-비스(벤조옥사졸-2-일)스틸벤 등과 같은 스틸벤-비스벤조옥사졸 유도체가 사용될 수 있다.

[0073] 또한, 상기 이형제로는 불소 함유 중합체, 실리콘 오일, 스테아릴산의 금속염, 몬탄산의 금속염, 몬탄산 에스테르 왁스 또는 폴리에틸렌 왁스가 사용될 수 있고, 상기 핵제로는 클레이가 사용될 수 있으며, 상기 무기물 첨가제로는 유리 섬유, 실리카, 점토, 탄산칼슘, 황산칼슘, 유리 비드 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0074] 본 발명에 따른 난연성 열가소성 수지 조성물은 굴곡탄성률, 휨 특성 등의 강성 및 난연성이 모두 우수한 것으로서, 두께 1.2mm의 시편을 제조하여, UL-94 vertical test 방법으로 측정된 난연도가 V-0 이상이고, ASTM D790에 의거하여 측정된 굴곡탄성률이 35,000 내지 55,000 kgf/cm², 바람직하게는 40,000 내지 50,000 kgf/cm²이며, 상기 난연성 열가소성 수지 조성물을 성형하여 수득된 가로-세로 길이가 6 인치이고 두께가 1/16 인치인 시편에 대해 온도 25℃, 습도 25%에서 측정된 휨 특성이 0.01 내지 1 mm, 바람직하게는 0.02 내지 0.8 mm일 수 있다. 여기서, 상기 휨 특성은 상기 난연성 열가소성 수지 조성물을 250℃에서 압출, 사출 성형하여 가로-세로 길이가 6 인치이고 두께가 1/8 인치인 시편을 제조한 다음, 온도 25℃, 습도 25%에서 상기 시편의 세 모서리를 평판에 고정시켰을 때 나머지 한쪽 모서리가 지면으로부터 떨어진 높이를 측정하여 얻을 수 있다.

[0075] 상기 난연성 열가소성 수지 조성물은 상기 구성성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후에, 압출기 내에서 용융 압출하고 펠렛 형태로 제조할 수 있다. 상기 제조된 펠렛은 사출성형, 압출성형, 진공성형, 캐스팅성형 등의 다양한 성형방법을 통해 다양한 성형품으로 제조될 수 있다.

[0076] 본 발명에 따른 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물을 포함한다. 상기 성형품은 강성, 난연성 등이 모두 우수하여 전기전자 제품의 부품, 외장재, 자동차 부품, 잡화, 구조재 등에 광범위하게 적용 가능하다.

[0077] 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.

[0078] 실시예

[0079] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다:

[0080] (A) 폴리카보네이트 수지

- [0081] 중량평균분자량(Mw)이 25,000 g/mol인 비스페놀-A형의 폴리카보네이트를 사용하였다.
- [0082] (B) 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지
- [0083] 하기 (B-1) 스티렌계 그래프트 공중합체 수지 40 중량%와 (B-2) 스티렌 함유 공중합체 수지 60 중량%를 혼련하여 제조한 수지를 사용하였다.
- [0084] (B-1) 스티렌계 그래프트 공중합체 수지(ABS 그래프트 공중합체 수지)
- [0085] 부타디엔 고무 라텍스를 고형분 기준으로 50 중량부를 반응기에 투입한 후, 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 14 중량부와 탈이온수 150 중량부를 첨가하고, 전체 고형분에 대하여, 올레인산칼륨 1.0 중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.4 중량부, 머캡탄계 연쇄이동제 0.2 중량부, 포도당 0.4 중량부, 황산철 수화물 0.01 중량부, 피로포스페이트 나트륨염 0.3 중량부를 투입하고, 5시간 동안 75℃에서 반응시켜 그래프트 공중합체 수지 라텍스를 제조하였다. 제조된 수지 라텍스에 황산을 상기 수지 라텍스의 고형분에 대하여 0.4 중량부 투입하여 수지 라텍스를 응고시킴으로써, 분말 형태의 스티렌계 그래프트 공중합체 수지를 제조하였다.
- [0086] (B-2) 스티렌 함유 공중합체 수지(SAN 공중합체 수지)
- [0087] 반응기에 스티렌 72 중량부, 아크릴로니트릴 28 중량부, 탈이온수 120 중량부, 아조비스이소부티로니트릴 0.2 중량부, 트리칼슘포스페이트 0.4 중량부, 및 머캡탄계 연쇄이동제 0.2 중량부를 투입하고, 실온에서 80℃까지 90분 동안 승온 시킨 후, 이 온도에서 240분을 유지하여, 아크릴로니트릴 함량 25 중량%의 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(SAN)를 제조하였다. 이를 수세, 탈수, 및 건조하여 분말 상태의 스티렌 함유 공중합체 수지를 제조하였다. 상기 스티렌 함유 공중합체 수지의 중량평균분자량은 180,000 내지 200,000 g/mol이었다.
- [0088] (C) 방향족 인산에스테르계 화합물: 디아릴포스페이트(제품명: PX-200, 제조사: DAIHACHI)를 사용하였다.
- [0089] (D) 충전제
- [0090] (D-1) 중형비(a/b)가 10인 규회석(제품명: Nyglos 12, 제조사: NYCO Minerals) 및 (D-2) 판상형 탈크(제품명: UPN HS-T 0.5, 제조사: HAYASHI)를 사용하였다.
- [0091] **실시예 1~3 및 비교예 1~9**
- [0092] 하기 표 1의 함량에 따라, 각 구성 성분을 첨가하고 240 내지 280℃로 가열된 이축 용융압출기 내에서 용융 및 혼련시켜 칩 상태의 수지 조성물을 제조하였다. 이와 같이 얻어진 칩을 80℃의 온도에서 5 시간 이상 건조한 다음, 240 내지 280℃로 가열된 스크류식 사출기를 이용하여 난연성 측정용 시편과 기계적 특성 평가용 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대해 하기 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0093] 물성 측정 방법
- [0094] (1) 난연도: 두께 1.5 mm 및 1.2 mm의 시편을 제조하여, UL-94 vertical test 방법으로 측정하였다.
- [0095] (2) Vicat 연화온도(VST): ASTM D1525에 의거, 5 kgf 하중에서 측정하였다(단위: ℃).
- [0096] (3) 아이조드 충격강도: ASTM D256에 의거 두께 3.2mm의 아이조드 시편에 노치(Notch)를 만들어 측정하였다(단위: kgf · cm/cm).
- [0097] (4) 굴곡탄성률: 두께 6.4mm의 시편을 제조하여, ASTM D790에 의거 측정하였다(단위: kgf/cm²).
- [0098] (5) 휨 특성: 상기 난연성 열가소성 수지 조성물을 250℃의 조건으로 압출, 사출 성형하여 가로-세로 길이가 6 인치이고 두께가 1/8 인치인 시편을 제조한 다음, 온도 25℃, 습도 25%에서 상기 시편의 세 모서리를 평판에 고정시켰을 때 나머지 한쪽 모서리가 지면으로부터 떨어진 높이를 측정하였다(단위: mm).

표 1

[0099]

	실시예			비교예							
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8
(A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	15	15	20	-	50	15	15	15	15	15	15
(C)	20	20	20	20	20	5	50	20	20	20	20
(D-1)	20	45	45	45	45	45	45	-	120	-	10
(D-2)	5	10	10	10	10	10	10	-	-	25	30
난연도(1.5mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	Fail	Fail	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
난연도(1.2mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	Fail	Fail	V-0	Fail	V-0	V-0	V-0
VST	97	98	97	107	86	110	81	100	105	92	90
충격강도	15	12	13	3	19	18	4	9	2	8	4
굴곡 탄성률	42,000	44,000	41,000	48,500	33,000	32,000	40,000	29,000	55,000	34,000	34,000
휨 특성	0.2	0.5	0.5	1.4	1.1	1.2	1.3	0.2	1.5	0.5	0.6

[0100] 함량 단위: 중량부

[0101] 상기 표 1의 결과로부터, 본 발명에 따른 실시예 1~3의 난연성 열가소성 수지 조성물은 굴곡탄성률, 휨특성 등의 강성, 내충격성, 내열도 및 난연성이 뛰어남을 알 수 있다.

[0102] 반면, 고무변성 스티렌계 공중합체(B)를 사용하지 않은 비교예 1, 방향족 인산에스테르 화합물(C)을 과량 사용한 비교예 4, 및 충전제(D)로서 규회석(D-1)만을 과량 사용한 비교예 6은 충격강도가 저하되었으며, 고무변성 스티렌계 공중합체(B)를 과량 사용한 비교예 2와 방향족 인산에스테르 화합물(C)을 소량 사용한 비교예 3은 난연성이 저하되었음을 알 수 있다. 또한, 충전제(D)를 사용하지 않은 비교예 5는 난연성 및 강성이 저하되었으며, 충전제(D)로서 탈크(D-2)만을 사용한 비교예 7의 경우 내열성 및 굴곡 탄성율이 저하되었음을 알 수 있다. 또한, 충전제(D)로서 탈크(D-2)의 함량이 규회석(D-1)에 비해 과량 사용된 비교예 8의 경우, 굴곡 탄성율이 저하되었음을 알 수 있다.

[0103] 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.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항8

【변경전】

제1항 내지 제7항

【변경후】

제1항 내지 제6항