



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년04월16일  
 (11) 등록번호 10-1386342  
 (24) 등록일자 2014년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 69/00* (2006.01) *C08L 55/02* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2008-7004000  
 (22) 출원일자(국제) 2008년07월08일  
 심사청구일자 2011년06월08일  
 (85) 번역문제출일자 2008년02월20일  
 (65) 공개번호 10-2008-0041655  
 (43) 공개일자 2008년05월13일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2006/006705  
 (87) 국제공개번호 WO 2007/009622  
 국제공개일자 2007년01월25일  
 (30) 우선권주장  
 11/186,339 2005년07월21일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020010023368 A\*  
 JP2003138120 A\*  
 KR1020010075365 A  
 JP2003096181 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**바이엘 머티리얼사이언스 아게**  
 독일 51368 레버쿠젠  
 (72) 발명자  
**자이델, 안드레아스**  
 독일 41542 도르마겐 비르넨베크 5  
**비트만, 디에터**  
 독일 51375 레버쿠젠 에른스트-루트빅-키르호너-  
 스트라쎬 41  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**위혜숙, 양영준**

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **폴리카르보네이트 성형 조성물**

**(57) 요약**

방향족 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트 및 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법에 의해 제조된 고무 개질 그래프트 중합체를 포함하는 충격 개질 열가소성 성형 조성물을 개시한다. 낮은 리튬 이온 함량을 특징으로 하는 이 조성물은 개선된 내가수분해성이 특징이다.

(72) 발명자

헤이거, 브루스, 엘.

미국 15317 펜실베이니아주 캐논스버그 처빅 로드  
103

미켈스, 기스베르트

독일 51375 레버쿠젠 쿨만베크 8

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

A) 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트 및  
 B) 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법에 의해 제조되고 리튬 함량이 0.8 ppm 내지 8 ppm인 고무 개질 그래프  
 트 중합체를 포함하며,  
 리튬 이온의 양(positive)의 함량이 4 ppm 이하인 열가소성 성형 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 A)가 30 내지 90 부의 양으로 존재하고  
 B)가 10 내지 70 부의 양으로 존재하고,  
 상기 부가 모두 A) 및 B)의 총 중량에 대한 것인 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, B)가  
 B.1) B)를 기준으로 50 내지 97 중량%의, 1종 이상의 비닐 단량체의 중합 생성물이  
 B.2) B)를 기준으로 3 내지 50 중량%의, 유리 전이 온도가 10℃ 미만인 1종 이상의 그래프트 기재상에 그래프팅  
 된 것을 포함하는 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 리튬 함량이 0.2 ppm 내지 3.6 ppm인 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 리튬 함량이 0.3 ppm 내지 3.2 ppm인 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서,  
 A)가 40 내지 75 부의 양으로 존재하고  
 B)가 25 내지 60 부의 양으로 존재하고,  
 상기 부가 모두 A) 및 B)의 총 중량에 대한 것인 조성물.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 방향족 폴리카르보네이트의 중량 평균 분자량이 24,000 내지 32,000 g/mol인 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 고무 개질 그래프트 중합체가  
 B.1 B.1.1 B.1)을 기준으로 50 내지 99 중량%의, 비닐방향족 및 핵 상에 치환된 비닐방향족으로 이루어진  
 군으로부터 선택된 1종 이상 및  
 B.1.2 B.1)을 기준으로 1 내지 50 중량%의, 비닐 시아나이드, (메트)아크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-알킬 에스테르  
 및 불포화 카르복실산의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 혼합물  
 로 이루어진, B)를 기준으로 65 내지 95 중량%의 중합 생성물이  
 B.2 B)를 기준으로 5 내지 35 중량%의, 유리 전이 온도가 -10℃ 미만인 1종 이상의 그래프트 기재상에

그래프팅된 것을 포함하는 조성물.

**청구항 9**

제8항에 있어서, B.1.1)이 스티렌이고 B.1.2)가 아크릴로니트릴인 조성물.

**청구항 10**

제8항에 있어서, B.1.1)이 스티렌이고, B.1.2)가 B.1.2)를 기준으로 70 중량% 이상의 아크릴로니트릴과 B.1.2)를 기준으로 30 중량% 이하의, 부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 혼합물인 조성물.

**청구항 11**

제8항에 있어서, B.2)가 디엔 고무인 조성물.

**청구항 12**

제11항에 있어서, B.2)가 폴리부타디엔 고무 및 폴리부타디엔/스티렌 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 조성물.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

제1항에 있어서,

C.1 (공)중합체를 기준으로 50 내지 99 중량%의, 비닐방향족, 핵 상에 치환된 비닐방향족 및 (메트)아크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체와

C.2 공중합체를 기준으로 1 내지 50 중량%의, 비닐 시아나이드, (메트)아크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체

의 (공)중합체를 더 포함하는 조성물.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 유화 중합에 의해 제조된 그래프트 중합체 D를 더 포함하는 조성물.

**청구항 16**

제15항에 있어서, D)가

D.1 D.1.1 그래프트 셀 D.1을 기준으로 50 내지 99 중량%의, 비닐방향족, 핵 상에 치환된 비닐방향족 및 (메트)아크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상과

D.1.2 그래프트 셀을 기준으로 1 내지 50 중량%의, 비닐 시아나이드, (메트)아크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상

으로 이루어진, D)를 기준으로 5 내지 95 중량%의 공중합된 그래프트 셀이

D.2 디엔 고무, 실리콘 고무, 아크릴레이트 고무 및 실리콘/아크릴레이트 복합 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 그래프트 기재상에

그래프팅된 것인 조성물.

**청구항 17**

제16항에 있어서, D.1.1)이 스티렌이고, D.1.2)가 아크릴로니트릴 또는 메틸 메타크릴레이트이고, D.2)가 부타디엔 고무인 조성물.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 난연제, 적하방지제, 윤활제, 이형제, 기핵제, 대전방지제, 안정화제, 충전제, 강화제, 염료 및 안료로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함하는 조성물.

**청구항 19**

제1항에 있어서, 95℃ 및 100% 상대 습도에서 7일 동안 노화 후, 260℃에서 5 kg의 피스톤 하중으로 측정된 MVR의 증가가 노화 전 MVR을 기준으로 70% 이하인 조성물.

**청구항 20**

제1항의 조성물을 포함하는 성형 물품.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 열가소성 성형 조성물 및 특히 충격 개질 내가수분해성 폴리카르보네이트 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 폴리카르보네이트 및 ABS (아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌) 함유 열가소성 성형 조성물은 오랫동안 공지되어왔다. 예를 들면, US 3 130 177 A호는 폴리카르보네이트 및 폴리부타디엔 상에 아크릴로니트릴 및 방향족 비닐 탄화수소의 단량체 혼합물을 그래프팅한 그래프트 중합체로 이루어진 즉시 가공가능한 성형 조성물을 기재한다.

[0003] WO 91/18052 A1호는 그래프트 중합체가 1,500 ppm 미만, 바람직하게는 800 ppm 미만의 나트륨 이온 및 칼륨 이온 함량을 가지고, 특정 양의 산화방지제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 높은 열 안정성을 가지는 PC/ABS 조성물을 개시한다. 조성물 또는 그래프트 중합체의 리튬 이온 함량은 개시되어 있지 않다.

[0004] WO 99/11713 A1호는 그래프트 중합체의 알칼리 금속 함량이 1 ppm 미만인 것을 특징으로 하는, 수분에 대해 개선된 내성을 가지는 동시에 높은 수준의 기계적 특성을 가지는 난연성 PC/ABS 조성물을 개시한다. 특히 그래프트 중합체의 나트륨 이온 및 칼륨 이온 함량은 1 ppm 미만이어야 한다. 조성물 또는 그래프트 중합체의 리튬 이온 함량은 개시되어 있지 않다.

[0005] WO 00/39210 A1호는 스티렌 수지의 알칼리 금속 함량이 1 ppm 미만인 것을 특징으로 하는, 개선된 내습성을 가지는 동시에 높은 수준의 기계적 특성을 가지는 보강 물질을 포함하는 충격 개질 난연성 PC 조성물을 개시한다. 특히, 스티렌 수지의 나트륨 이온 및 칼륨 이온 함량은 1 ppm 미만이어야 한다. 조성물 또는 스티렌 수지의 리튬 이온 함량은 개시되어 있지 않다. 본 발명의 목적은 복잡한 성형물의 제조를 위해 가수분해에 대한 개선된 안정성을 가지는 PC/ABS 성형 조성물을 제공하는 것이다.

[0006] <발명의 개요>

[0007] 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법에 의해 제조되는 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트 및 고무 개질 그래프트 중합체를 포함하는 충격 개질 열가소성 성형 조성물을 개시한다. 리튬 이온의 함량이 낮은 것을 특징으로 하는 이 조성물은 개선된 내가수분해성을 특징으로 한다.

**발명의 상세한 설명**

[0008] 리튬 이온 함량이 낮은 충격 개질 폴리카르보네이트 조성물은 상대적으로 리튬 이온 함량이 높은 유사 조성물보다 현저히 양호한 내가수분해성을 가지는 것이 발견되었다. 이는 특히 다른 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온 (예를 들어, 나트륨, 칼륨, 마그네슘 또는 칼슘의 이온) 함량은 조성물의 내가수분해성에 유사한 정도로 영향을 미치지 않기 때문에 놀랍다.

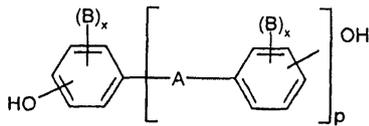
[0009] 따라서 본 발명은

[0010] A) 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트 및

[0011] B) 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법에 의해 제조된 고무 개질 그래프트 중합체

- [0012] 를 포함하며, 리튬 함량이 0 초과 4 ppm 이하인 열가소성 성형 조성물을 제공한다.
- [0013] 바람직하게는, 본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물은
- [0014] A) A) 및 B)의 총량을 기준으로 30 내지 90 중량부, 바람직하게는 40 내지 75 중량부의 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트, 및
- [0015] B) A) 및 B)의 총량을 기준으로 10 내지 70 중량부, 바람직하게는 25 내지 60 중량부의, 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법에 의해 제조된 고무 개질 그래프트 중합체, 및
- [0016] 0.2 내지 3.6 ppm, 특히 바람직하게는 0.3 내지 3.2 ppm의 양의 리튬을 포함한다.
- [0017] 성분 A
- [0018] 본 발명에 따른 적합한 성분 A에 따른 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 문헌으로부터 공지되어 있거나 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다 (방향족 폴리카르보네이트의 제조는, 예를 들어, 문헌 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964] 및 DE-AS 1 495 626호, DE-A 2 232 877호, DE-A 2 703 376호, DE-A 2 714 544호, DE-A 3 000 610호 및 DE-A 3 832 396호; 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조는 예를 들어 DE-A 3 077 934호를 참조).
- [0019] 방향족 폴리카르보네이트는 예를 들어 상 계면 방법에 의해, 임의로는 사슬 종결제, 예를 들어 모노페놀, 및 임의로는 3개 이상의 관능기를 가지는 분지제, 예를 들어 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용하여 방향족 디히드록시 화합물, 바람직하게는 디페놀을, 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스겐과 및/또는 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드와 반응시켜 제조한다. 디페놀을 예를 들어 디페닐 카르보네이트와 반응시키는 용융 중합 방법을 통한 제조도 또한 가능하다.
- [0020] 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은 바람직하게는 하기 화학식 I의 화합물이다.

**화학식 I**



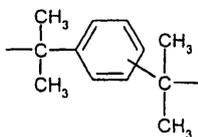
- [0021]
- [0022] 상기 식에서,
- [0023] A는 단일 결합, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub>-알킬렌, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>5</sub>-알킬리덴, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>6</sub>-시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, 헤테로원자를 임의로 함유하는 추가의 방향족 고리가 융합될 수 있는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>12</sub>-아릴렌,
- [0024] 또는 하기 화학식 II 또는 III의 라디칼이고,

**화학식 II**



[0025]

**화학식 III**



[0026]

- [0027] B는 각 경우 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>-알킬, 바람직하게는 메틸, 또는 할로겐, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬이고,
- [0028] x는 각 경우 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,
- [0029] p는 1 또는 0이고,
- [0030] R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 각 X<sup>1</sup>에 대해 독립적이고 서로 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub>-알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고,
- [0031] X<sup>1</sup>은 탄소를 나타내고,
- [0032] m은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5를 나타내되, 적어도 하나의 원자 X<sup>1</sup> 상의 R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 동시에 알킬이다.
- [0033] 바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-알칸, 비스-(히드록시페닐)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 설폭사이드, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 설편 및 α, α-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필-벤젠, 및 핵 상에 브롬화되고/되거나 핵 상에 염소화된 이들의 유도체이다.
- [0034] 특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 비스페놀 A, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로hex산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산, 4,4'-디히드록시디페닐 설파이드, 4,4'-디히드록시디페닐 설편 및 이들의 디- 및 테트라브롬화 또는 염소화 유도체, 예를 들어, 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 또는 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판이다. 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A)이 특히 바람직하다.
- [0035] 디페놀은 개별적으로 또는 임의의 바람직한 혼합물로서 사용할 수 있다. 디페놀은 문헌으로부터 공지되어 있거나 공지된 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0036] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 사슬 종결제는, 예를 들어, 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀, 및 또한 장쇄 알킬페놀, 예컨대 DE-A 2 842 005호에 따른 4-[2-(2,4,4-트리메틸헵틸)]-페놀, 또는 알킬 치환기 중 총 8개 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예컨대 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소-옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀이다. 사용되는 사슬 종결제의 양은 사용되는 방향족 디히드록시 화합물의 총 물을 기준으로 일반적으로 0.5 mol% 내지 10 mol%이다.
- [0037] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 중량 평균 분자량 (Mw, 예를 들어 초원심분리기 또는 산란 광 측정에 의해 측정함)은 10,000 내지 200,000 g/mol, 바람직하게는 15,000 내지 80,000 g/mol, 특히 바람직하게는 24,000 내지 32,000 g/mol이다.
- [0038] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 특히 바람직하게는 사용되는 방향족 디히드록시 화합물의 총량을 기준으로 0.05 내지 2.0 mol%의 3개 이상의 관능기를 가지는 화합물, 예를 들어 3개 이상의 페놀성기를 가지는 화합물을 혼입하여 분지화할 수 있다.
- [0039] 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트가 모두 적합하다. 성분 A에 따른 본 발명에 따른 코폴리카르보네이트의 제조를 위해, 사용되는 방향족 디히드록시 화합물의 총량을 기준으로 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%의 히드록시아릴옥시 말단 기를 가지는 폴리디오르가노실록산을 사용하는 것도 또한 가능하다. 이들은 공지되어 있고 (US 3 419 634호) 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 폴리디오르가노실록산 함유 코폴리카르보네이트의 제조는 DE-A 3 334 782호에 기재되어 있다.
- [0040] 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 외에 바람직한 폴리카르보네이트는 바람직하거나 특히 바람직한 것으로서 언급된 다른 방향족 디히드록시 화합물, 특히 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판이 방향족 디히드록시 화합물의 총 물을 기준으로 15 mol% 이하인 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트이다.
- [0041] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 디할라이드는 바람직하게는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 2가산(diacid) 디클로라이드이다.

- [0042] 이소프탈산과 테레프탈산의 1:20 내지 20:1의 비율의 2가산 디클로라이드의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0043] 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스겐이 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에서 2관능성 산 유도체로서 추가적으로 함께 사용된다.
- [0044] 이미 언급된 모노페놀 외에, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 적합한 사슬 종결제는 또한 임의로는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub>-알킬 기로 또는 할로젠 원자로 치환될 수 있는 이들의 클로로탄산 에스테르 및 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드, 및 또한 지방족 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>22</sub>-모노카르복실산 클로라이드이다.
- [0045] 사슬 종결제의 양은 페놀성 사슬 종결제의 경우 방향족 디히드록시 화합물의 몰을 기준으로 및 모노카르복실산 클로라이드 사슬 종결제의 경우 디카르복실산 디클로라이드의 몰을 기준으로 각 경우 0.1 내지 10 mol%이다.
- [0046] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 또한 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수 있다.
- [0047] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 공지된 방식으로 선형 또는 분지형일 수 있다 (이와 관련하여 DE-A 2 940 024호 및 DE-A 3 007 934호 참조).
- [0048] 사용할 수 있는 분지체는, 예를 들어, (사용되는 디카르복실산 디클로라이드를 기준으로) 0.01 내지 1.0 mol%의 양의, 3개 이상의 관능기를 가지는 카르복실산 클로라이드, 예컨대 트리메스산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 테트라클로라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 테트라클로라이드 또는 피로멜리트산 테트라클로라이드, 또는 사용되는 방향족 디히드록시 화합물을 기준으로 0.01 내지 10 mol%의 양의, 3개 이상의 관능기를 가지는 페놀, 예컨대 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵트-2-엔, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵탄, 1,3,5-트리-(4-히드록시페닐)-벤젠, 1,1,1-트리-(4-히드록시페닐)-에탄, 트리-(4-히드록시페닐)-페닐메탄, 2,2-비스-[4,4-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥실]-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐-이소프로필)-페놀, 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄, 2,6-비스-(2-히드록시-5-메틸-벤질)-4-메틸-페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐-이소프로필]-페녹시)-메탄, 또는 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리페닐]-메틸]-벤젠이다. 페놀성 분지체는 방향족 디히드록시 화합물과 함께 초기에 반응 혼합물에 도입할 수 있고, 산 클로라이드 분지체는 산 디클로라이드와 함께 도입할 수 있다.
- [0049] 열가소성 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 내의 카르보네이트 구조 단위의 함량은 필요한 대로 변경할 수 있다. 바람직하게는, 카르보네이트 기의 함량은 에스테르 기 및 카르보네이트 기의 총량을 기준으로 100 mol% 이하, 특히 80 mol% 이하, 특히 바람직하게는 50 mol% 이하의 양(positive)의 값이다. 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 에스테르 및 카르보네이트의 함량은 모두 블록 형태 또는 랜덤한 분포로 중축합물 내에 존재할 수 있다.
- [0050] 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트의 상대 용액 점도 ( $\eta_{rel}$ )는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.20 내지 1.32의 범위이다 (25°C에서 메틸렌 클로라이드 100 ml 중 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트 0.5 g의 용액에 대해 측정함).
- [0051] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 단독으로 또는 임의의 바람직한 혼합물로 사용할 수 있다.
- [0052] 성분 B
- [0053] 고무 개질 그래프트 중합체 B는
- [0054] B.1 B)를 기준으로 50 내지 97 중량%, 바람직하게는 65 내지 95 중량%, 특히 바람직하게는 80 내지 90 중량%의 1종 이상의 비닐 단량체가
- [0055] B.2 B)를 기준으로 3 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 20 중량%의, 유리 전이 온도가 10°C 미만, 바람직하게는 -10°C 미만, 특히 바람직하게는 -30°C 미만, 특히 -50°C 미만인 1종 이상의 그래프트 기재상에 그래프팅된
- [0056] 랜덤 공중합체를 포함하며, B)의 제조는 예를 들어 US-3 243 481호, US-3 509 237호, US-3 660 535호, US-4 221 833호 및 US-4 239 863호 (본원에 참고로 인용됨)에 기재된 바와 같이 벌크 또는 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법에 의해 공지된 방식으로 수행한다.

- [0057] 단량체 B.1은 바람직하게는
- [0058] B.1.1 B.1을 기준으로 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 65 내지 85 중량%의, 비닐방향족 및 핵 상에 치환된 비닐방향족 (예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌 또는 p-클로로스티렌)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 및
- [0059] B.1.2 B.1을 기준으로 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 내지 35 중량%의, 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), (메트)아크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-알킬 에스테르 (예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트) 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드, 예를 들어 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이미드)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체
- [0060] 의 혼합물이다.
- [0061] 바람직한 단량체 B.1.1은 스티렌 및 α-메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직한 단량체 B.1.2는 아크릴로니트릴, 부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0062] 특히 바람직한 B.1.1은 스티렌이고 바람직한 B.1.2는 아크릴로니트릴이다. 방법의 실시양태에서, 스티렌이 단량체 B.1.1)으로서 사용되고 B.1.2)를 기준으로 70 중량% 이상, 특히 80 중량% 초과, 특히 바람직하게는 85 중량% 초과인 아크릴로니트릴과 B.1.2)를 기준으로 최대 30 중량%, 특히 최대 20 중량%, 특히 바람직하게는 최대 15 중량%의, 부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 추가 단량체의 혼합물을 단량체 B.1.2)로서 사용할 수 있다.
- [0063] 고무 개질 그래프트 중합체 B에 적합한 고무 B.2는, 예를 들어, 디엔 고무, 스티렌/부타디엔 (SBR) 고무, EP(D)M 고무, 즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의로는 디엔 기재 고무 및 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무 및 상술한 고무 유형의 혼합물이다.
- [0064] 바람직한 고무 B.2는 디엔 고무 (예를 들어 부타디엔, 이소프렌 등 기재) 또는 디엔 고무의 혼합물 또는 디엔 고무의 공중합체 또는 (예를 들어 B.1.1 및 B.1.2에 따른) 추가의 공중합성 단량체와 이들의 혼합물이며, 성분 B.2의 유리 전이 온도는 10°C 미만, 바람직하게는 -10°C 미만이다.
- [0065] 바람직하게는, 그래프트 기재 B.2는 선형 또는 분지형 디엔 고무이다. 특히 바람직하게는, 그래프트 기재 B.2)는 선형 또는 분지형 폴리부타디엔 고무, 폴리부타디엔/스티렌 고무 또는 이들의 혼합물이다.
- [0066] 필요한 경우 및 성분 B.2의 고무 특성을 손상시키지 않는 경우, 성분 B는 추가적으로 B.2를 기준으로 소량, 전형적으로 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만의 에틸렌계 불포화 가교 단량체를 또한 포함할 수 있다. 이러한 단량체의 예는 알킬렌 디올 디-(메트)-아크릴레이트, 폴리에스테르 디-(메트)-아크릴레이트, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠, 트리알릴 시아누레이드, 알릴 (메트)-아크릴레이트, 디알릴 말레이드 및 디알릴 푸마레이드를 포함한다.
- [0067] 고무 개질 그래프트 중합체 B는 B.2 상에 B.1을 그래프트 중합시켜 얻을 수 있으며, 그래프트 중합은 벌크 또는 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법에 의해 수행한다.
- [0068] 고무 개질 그래프트 중합체 B의 제조에서, 그래프트 중합 전에 고무 성분 B.2가 단량체 B.1.1 및/또는 B.1.2의 혼합물 중 용해된 형태로 존재하는 것은 필수적이다. 추가 유기 용매, 예를 들어, 메틸 에틸 케톤, 톨루엔 또는 에틸벤젠 또는 통상적인 유기 용매의 혼합물을 또한 임의로는 상기 목적을 위해 첨가할 수 있다. 이에 따라, 고무 성분 B.2가 너무 많이 가교되어 추가 용매가 임의로 존재하는 B.1.1 및/또는 B.1.2 중에 용해하기 불가능하게 되거나 B.2가 그래프트 중합 개시기에 이미 분리된 입자 형태로 존재하는 것이 방지될 수 있다. B의 제품 특성에 중요한 B.2의 입자 형태 및 가교 증가는 그래프트 중합 과정에서만 발달한다 (이와 관련하여, 예를 들어, 본원에 참고로 인용된 문헌 [Ullmann, Encyclopaedie der technischen Chemie, volume 19, p. 284 et seq., 4th edition 1980] 참조). 추가 첨가제, 예컨대 중합 개시제, 안정화제, 조절제, 가교제 및 후-가교를 억제하는 첨가제, 특히 또한 오일 (예를 들어 실리콘 오일, 합성 기계 오일 또는 식물 오일)을 그래프트 중합 반응에서 반응 혼합물에 첨가할 수 있다.
- [0069] B.1.1과 B.1.2의 공중합체는 통상적으로 부분적으로 고무 B.2의 표면에 또는 내부에 그래프팅된 형태로서 중합체 B에 존재하고, 상기 그래프트 공중합체는 중합체 B 내에 불연속적인(discrete) 입자를 형성한다. B.1.1과 B.1.2의 전체 공중합체 중 공중합체 표면 또는 내부에 그래프팅된 B.1.1과 B.1.2의 함량, 즉 그래프트 수율 (=

사용되는 총 그래프트 단량체에 대한 실질적으로 그래프팅된 그래프트 단량체의 중량 비율 x 100, (%로 기재)은 바람직하게는 2 내지 40 %, 보다 바람직하게는 3 내지 30 %, 특히 바람직하게는 4 내지 20 %이다.

- [0070] 생성되는 그래프트 고무 입자의 평균 입자 직경 (전자 현미경 사진 상에서 카운팅하여 결정함)은 0.3 내지 5  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.4 내지 2.5  $\mu\text{m}$ , 특히 0.5 내지 1.5  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.
- [0071] 바람직하게는, 고무 개질 그래프트 중합체 B의 리튬 함량은 0 초과 및 10 ppm 이하, 특히 바람직하게는 0.5 ppm 내지 9 ppm, 바람직하게는 0.8 ppm 내지 8 ppm이다.
- [0072] 조성물은 추가 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 중합체 성분 및 관능성 첨가제를 조성물에 첨가할 수 있다.
- [0073] 특히, 비닐방향족, 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴), (메트)아크릴산 ( $C_1$  내지  $C_8$ )-알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체의 (공)중합체를 성분 C로서 첨가할 수 있다.
- [0074] 특히 적합한 공중합체 C)는
- [0075] C.1 (공)중합체 C)를 기준으로 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 65 내지 90 중량%의, 비닐방향족 (예를 들어, 스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌), 핵 상에 치환된 비닐방향족 (예를 들어, p-메틸스티렌 또는 p-클로로스티렌) 및 (메트)아크릴산 ( $C_1$ - $C_8$ )-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체와
- [0076] C.2 (공)중합체 C)를 기준으로 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 35 중량%의, 비닐 시아나이드 (예를 들어, 불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), (메트)아크릴산 ( $C_1$ - $C_8$ )-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트), 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이미드)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체
- [0077] 로 이루어진 수지질 열가소성 고무 무함유 공중합체이다.
- [0078] C.1 스티렌과 C.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 바람직하다.
- [0079] (메트)아크릴산 ( $C_1$ - $C_8$ )-알킬 에스테르 (예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트)의 단일중합체가 또한 성분 C)로서 적합하다.
- [0080] 이러한 (공)중합체 C)는 공지되어 있고 자유 라디칼 중합에 의해, 특히 유화, 현탁, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조할 수 있다. (공)중합체 C)의 분자량 Mw (중량 평균, 광 산란 또는 침강에 의해 결정함)은 바람직하게는 15,000 내지 200,000이다.
- [0081] 유화 중합 방법에 의해 제조되는 고무 개질 공중합체 (성분 D)를 또한 추가 중합체 첨가제로서 사용할 수 있다. 충격 개질제로서 일반적으로 공급되는 시판되는 상기 그래프트 중합체는 바람직하게는 아크릴로니트릴/스티렌/부타디엔 (ABS) 및/또는 메틸 메타크릴레이트/스티렌/부타디엔 (MBS)이다. 그러나, 마찬가지로 바람직하게 적합한 그래프트 중합체 D)는
- [0082] D.1 D.1.1 그래프트 셸 D.1을 기준으로 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 65 내지 90 중량%의, 비닐방향족 (예를 들어, 스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌), 핵 상에 치환된 비닐방향족 (예를 들어, p-메틸스티렌 또는 p-클로로스티렌) 및 (메트)아크릴산 ( $C_1$ - $C_8$ )-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체와
- [0083] D.1.2 그래프트 셸을 기준으로 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 35 중량%의, 비닐 시아나이드 (예를 들어, 불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), (메트)아크릴산 ( $C_1$ - $C_8$ )-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트), 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이미드)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체
- [0084] 로 이루어진 성분 D)를 기준으로 5 내지 95 중량%의, 그래프트 셸이

- [0085] D.2 디엔 고무, 실리콘 고무, 아크릴레이트 고무 및 실리콘/아크릴레이트 복합 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 그래프트 기재상에
  - [0086] 그래프팅된 그래프트 중합체이다.
  - [0087] 조성물은 또한 추가의 통상적인 중합체 첨가제 (성분 E), 예컨대 난연제, 적하방지제 (예를 들어 플루오르화 폴리올레핀, 실리콘 및 아라미드 섬유), 윤활제 및 이형제, 예를 들어 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 기핵제, 대전방지제, 안정화제, 충전제 및 강화제 (예를 들어 유리 또는 탄소 섬유, 운모, 고령토, 활석, CaCO<sub>3</sub> 및 유리 박편) 및 또한 염료 및 안료를 포함할 수 있다.
  - [0088] 본 발명에 따른 성형 조성물은 95℃ 및 100% 상대 습도에서 7일 동안 저장 후, 70% 이하, 바람직하게는 50% 이하, 특히 30% 이하의 용융 부피 유동 속도 (MVR, 260℃에서 5 kg 피스톤 하중으로 측정함)의 증가를 나타낸다. MVR 증가는 폴리카르보네이트 분자량의 가수분해적 감소의 척도이다. 임의의 성분 C, D 및 E는 조성물 내에 이들을 포함하는 것이 폴리카르보네이트의 가수분해 특성에 악영향을 미치지 않도록 선택한다. 바람직하게는 C, D 및/또는 E는 가능한 한 브뢴스테드-중성(Bronstedt-neutral)이다. 성분 C, D 및 E의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 함량이 가능한 한 낮으며, 특히 0.1 ppm 내지 1,500 ppm의 범위이고, 특히 바람직하게는 500 ppm을 초과하지 않는 것이 필수적이다.
  - [0089] 성형 조성물 및 성형 물품의 제조
  - [0090] 본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물은 공지된 방식으로 특정 성분을 혼합하고 혼합물을 통상적인 장치, 예컨대 내부 혼련기, 압출기 및 2축 압출기에서 200℃ 내지 300℃의 온도로 용융 배합 및 용융 압출하여 제조한다.
  - [0091] 개별 성분의 혼합은 공지된 방식으로 순차적으로 또는 동시에, 및 특히 약 20℃ (실온)에서 또는 보다 높은 온도에서 실시할 수 있다.
  - [0092] 본 발명에 따른 성형 조성물은 모든 유형의 성형품의 제조를 위해 사용할 수 있다. 이들은 사출 성형, 압출 및 블로우 성형 방법에 의해 제조할 수 있다. 또 다른 가공 형태는 미리 제조된 시트 또는 필름으로부터의 열성형에 의한 성형품의 제조이다.
  - [0093] 이러한 성형품의 예는 필름, 프로파일, 모든 유형의 하우징 부품, 예를 들어 가정용 기구, 예컨대 주스 프레스 (juice press), 커피 머신(coffee machine) 및 믹서; 사무용 기계, 예컨대 모니터, 평면 스크린, 노트북, 프린터 및 복사기; 시트, 파이프, 전기 설비 도관, 창문, 문 및 기타 건축 부문용 프로파일 (내부 마무리 및 외부 용도) 및 또한 전기 전자 부품, 예컨대 스위치, 플러그 및 플러그 소켓 및 상업용 차량, 특히 자동차 부문용 부품이다.
  - [0094] 특히, 본 발명에 따른 성형 조성물을 또한, 예를 들어, 이하 성형된 물품 또는 성형품, 즉 철도, 선박, 항공기, 버스 및 다른 모터 운송 수단용 내부 마감재, 작은 변압기 함유 전기 장비용 하우징, 정보 처리 및 전송 장비용 하우징, 의학 장비용 하우징 및 덮개, 마사지 장비 및 이들의 하우징, 어린이용 장난감차, 평평한 벽 요소, 안전 장치용 하우징, 단일 운송 용기, 위생 및 육식 비품용 성형품, 통풍구용 덮개 창살 및 정원 설비용 하우징의 제조를 위해 사용할 수 있다.
- 실시예**
- [0095] 성분 A
  - [0096] 중량 평균 분자량 Mw가 26 kg/mol (GPC에 의해 측정함)인 비스페놀 A 기재 선형 폴리카르보네이트.
  - [0097] 성분 B-1 내지 B-7
  - [0098] ABS 중합체를 기준으로 18 중량%의, 메틸 에틸 케톤 중에 용해된 고무 B-1 내지 B-7의 존재하에서 ABS 중합체를 기준으로 82 중량%의, 23 중량% 아크릴로니트릴, 74 중량% 스티렌 및 3 중량% 부틸 아크릴레이트 혼합물을 벌크 중합하여 제조한 ABS 중합체.
  - [0099] 성분 B-1 내지 B-7로서 사용한 고무는 하기 표 1에 기재되어 있다.

표 1

그래프트 중합체 및 예비 화합물

명칭	고무 성분	상품명, 제조처	함량 [ppm]				
			Li	Na	K	Mg	Ca
B-1	선형 폴리부타디엔 고무	탁텐(Taktene) 380, 란세스(Lanxess) (독일)	1.2	1.5	1.9	<1	6.3
B-2	스티렌 함량이 22%인 선형 SBR <sup>1)</sup>	니폰 제온(Nippon Zeon) NS310S, 니폰 제온 (일본)	2	<1	<1	<1	<1
B-3	분지형 폴리부타디엔 고무	부나(Buna) CB565T, 란세스 (독일)	3	<1	<1	<1	<1
B-4	스티렌 함량이 40%인 선형 SBR	부나 BL6533, 란세스 (독일)	5	<1	<1	<1	<1
B-5	분지형 폴리부타디엔 고무	아사프렌(Asaprene) 720AX, 아사히 카세이 (Asahi Kasei) (일본)	7	<1	<1	5	4
B-6	스티렌 함량이 10%인 선형 SBR	부나 BL8497, 란세스 (독일)	11	<1	<1	<1	6
B-7	분지형 폴리부타디엔 고무	아사프렌 730AX, 아사히 카세이 (일본)	16	<1	<1	2	2

<sup>1)</sup> SBR = 스티렌/부타디엔 고무

[0100]

[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

[0105]

[0106]

본 발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험

성분 A 및 B를 1.3 L 내부 혼련기에서 혼합하였다.

예시된 PC/ABS 조성물의 내가수분해성을 평가하기 위해, 배합 직후의 시료, 및 95°C 및 100% 상대 습도에서 7일 동안 가수분해 노화 후의 시료에 대해 260°C에서 5 kg 피스톤 하중으로 ISO1133에 따라 용융 부피 유동 속도 (MVR)를 측정하였다. 얻어진 MVR의 변화는 조성물의 내가수분해성에 대한 척도이고, 이는 하기와 같이 계산하였다.

$$MVR\text{변화} = \frac{MVR(\text{저장후}) - MVR(\text{저장전})}{MVR(\text{저장전})} * 100\%$$

표 2의 데이터로부터 예시된 PC/ABS 조성물의 내가수분해성이 놀랍게도 ABS의 리튬 함량에는 매우 크게 의존하지만, 다른 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온, 예컨대 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 및 Mg<sup>2+</sup>의 함량에는 의존하지 않는다 (적어도 유사한 정도로는)는 것을 알 수 있다.

고무 개질 성분 (벨크 중합 방법에 의해 제조한 ABS 그래프트 중합체)이 10 ppm 이하의 Li 함량을 가질 경우, 폴리카르보네이트 및 고무 개질 성분을 포함하는 상기 조성물에서 양호한 내가수분해성 (본원에서는 상기 정의에 따른 MVR 변화가 70 % 미만인 것으로 정의함)이 얻어진다.

표 2

성형 조성물 및 이들의 특성

성분 [중량부]	1	2	3	4	5	V1	V2
A	60	60	60	60	60	60	60
B-1	40						
B-2		40					
B-3			40				
B-4				40			
B-5					40		
B-6						40	
B-7							40
조성물의 Li 함량 [ppm]	0.5	0.8	1.2	2.0	2.8	4.4	6.4
특성							
MVR (가수분해 전) [ml/10분]	19	6	15	12	20	12	19
MVR (가수분해 후) [ml/10분]	19	6	16	14	23	22	56
MVR 변화 [%]	0	0	7	17	15	83	195

[0107]

[0108]

비록 본 발명을 예시의 목적을 위해 상기에서 상세히 설명하였지만, 이는 오직 상기 목적을 위한 것이고 청구범위에 의해 제한될 수 있는 것을 제외하고 본 발명의 범위 및 정신으로부터 벗어나지 않으면서 당업자에 의해 변형이 이루어질 수 있음을 이해하여야 한다.