



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0009164
 (43) 공개일자 2011년01월27일

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01) *C08L 33/12* (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7025960

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년05월13일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년11월19일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/003386

(87) 국제공개번호 WO 2009/141081

국제공개일자 2009년11월26일

(30) 우선권주장

10 2008 024 672.7 2008년05월21일 독일(DE)

(71) 출원인

바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일, 51368 레버쿠젠, 카이저-빌헬름 알레

(72) 발명자

자이넬, 안드레아스
 독일 41542 도르마겐 비르넨베크 5
 압토모노프, 예브게니
 독일 51373 레버쿠젠 리흐스트라쎄 21
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 저온 강도를 갖는 폴리카르보네이트 블렌드

(57) 요 약

본 발명은, 소정의 분자량을 갖는 폴리알킬(알킬)아크릴레이트 및 충격 개질제를 포함하는 폴리카르보네이트 조성물, 및 또한 이를 조성물로부터 얻을 수 있는 성형물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은, 특히 저온 강도 및 용융 유동성과 관련하여 우수한 수준의 특성을 갖는다.

(72) 발명자
비트만, 디에터
독일 51375 레버쿠젠 에른스트-루드비-키르흐너-스
트라쎄 41

펠더만, 아힘
독일 40477 뒤셀도르프 펜뢰르 스트라쎄 11아

특허청구의 범위

청구항 1

- A) 방향족 폴리카르보네이트 또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트, 또는 이들의 혼합물,
- B) B.1) 성분 B를 기준으로, 50 내지 100 중량%의, C₁- 내지 C₁₀-알킬, 시클로알킬 또는 아릴 에스테르 라디칼을 함유하는 알킬 또는 아릴 메타크릴레이트 및/또는 알킬 또는 아릴 아크릴레이트, 또는 이들 단량체의 혼합물
- B.2) 성분 B를 기준으로, 0 내지 20 중량%의, 성분 B.1) 이외의 아크릴산 또는 알킬아크릴산 화합물 및/또는 말레산 화합물, 및
- B.3) 성분 B를 기준으로, 0 내지 50 중량%의 비닐 방향족 화합물
의 (공)중합체,
- C) 그래프트 중합체, 및
- D) 임의로 첨가제

를 포함하며, 성분 B)에 따른 (공)중합체가 25,000 내지 70,000 g/mol의 중량-평균 분자량 M_w (기준물로서 폴리스티렌을 사용한 40°C에서의 THF 중에서의 GPC에 의해 측정됨)를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

- A) 40 내지 93 중량부의 성분 A),
- B) 5 내지 40 중량부의 성분 B),
- C) 2 내지 40 중량부의 성분 C),
- D.1) 0 내지 5 중량부의 윤활제 및 이형제
- D.2) 0 내지 5 중량부의 대전방지제 및/또는 전도성 첨가제
- D.3) 0 내지 5 중량부의 안정화제,
- D.4) 0 내지 7 중량부의 착색제 및 안료
- D.5) 0 내지 10 중량부의 무기 충전제 및 보강제
- D.6) 0 내지 5 중량부의 방염제
- D.7) 0 내지 2 중량부의 점적방지제 및 방염 상승작용제, 및
- D.8) 0 내지 10 중량부의 추가의 중합체 또는 올리고머 화합물

(각 경우에 중량부는 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 한 것임)

을 포함하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

- 50 내지 85 중량부의 성분 A),
- 10 내지 40 중량부의 성분 B),
- 5 내지 30 중량부의 성분 C),
- 0 내지 2.5 중량부의 성분 D.1),
- 0 내지 3 중량부의 성분 D.2),

0 내지 2 중량부의 성분 D.3),
 0 내지 5 중량부의 성분 D.4),
 0 내지 5 중량부의 성분 D.5),
 0 내지 2 중량부의 성분 D.6),
 0 내지 0.5 중량부의 성분 D.7), 및
 0 내지 5 중량부의 성분 D.8)
 을 포함하는 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,
 55 내지 78 중량부의 성분 A),
 12 내지 30 중량부의 성분 B),
 7 내지 25 중량부의 성분 C),
 0 내지 1 중량부의 성분 D.1),
 0 내지 2 중량부의 성분 D.2),
 0 내지 1 중량부의 성분 D.3),
 0 내지 3 중량부의 성분 D.4),
 0 내지 2 중량부의 성분 D.5),
 0 내지 1 중량부의 성분 D.6),
 0 내지 0.2 중량부의 성분 D.7), 및
 0 내지 2 중량부의 성분 D.8)
 을 포함하는 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B)에 따른 (공)중합체가 40,000 내지 62,000 g/mol의 중량-평균 분자량 M_w (기준물로서 폴리스티렌을 사용한 40°C에서의 THF 중에서의 GPC에 의해 측정됨)를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 기준물로서 폴리스티렌을 사용한 40°C에서의 THF 중에서의 GPC에 의해 측정된, 성분 B)에 따른 (공)중합체의 수-평균 분자량에 대한 중량-평균 분자량의 비율 M_w/M_n이 1 내지 2.5의 값을 갖는 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B가
 B.1) 성분 B를 기준으로, 80 내지 100 중량%의,
 B.1.1) 성분 B.1을 기준으로, 80 내지 100 중량%의 메틸 메타크릴레이트,
 B.1.2) 성분 B.1을 기준으로, 0 내지 20 중량%의, 메틸 메타크릴레이트 이외의 1종 이상의 (메트)아크릴산 C₁-C₁₀-알킬 에스테르, (메트)아크릴산 C₅-C₁₀-시클로알킬 에스테르 또는 (메트)아크릴산 아릴 에스테르, 및
 B.3) 성분 B를 기준으로, 0 내지 20 중량%의, 스티렌 또는 p-메틸스티렌

의 (공)중합체인 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B가 폴리메틸 메타크릴레이트인 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C가

C.2) 성분 C를 기준으로, 90 내지 10 중량%의, 디엔 고무, EP(D)M 고무 (즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의로 디엔을 기재로 하는 것들), 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 실리콘 아크릴레이트, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 그라프트 기재 상의

C.1) 성분 C를 기준으로, 10 내지 90 중량%의 1종 이상의 비닐 단량체

의 1종 이상의 그라프트 중합체인 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 방염제 (D.5) 및 점적방지제 및 방염 상승작용제 (D.6)를 포함하지 않는 조성물.

청구항 11

구성성분들을 혼합하고, 혼합물을 승온에서 용융 배합 또는 용융 압출하는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 성형물 제조에서의 용도.

청구항 13

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 성형물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 특정 분자량을 갖는 폴리알킬 (알킬)아크릴레이트 (공)중합체 및 충격 개질제를 포함하는 폴리카르보네이트 조성물, 및 이들 조성물로부터 얻을 수 있는 성형체에 관한 것이다. 본 발명에 따른 조성물은, 특히 저온 강도 및 용융 유동성과 관련하여, 뿐만 아니라 열 변형 내성 및 휘발성 유기 성분 (VOC) 방출과 관련하여 우수한 수준의 특성을 나타낸다.

배경 기술

[0002] EP-A 0 455 116에는, 50 내지 90 중량%의 폴리메틸 메타크릴레이트, 5 내지 40 중량%의 폴리카르보네이트 및 5 내지 40 중량%의, 강한 상 구성성분으로서 폴리부타디엔파의 공중합체를 함유하며, 상기 폴리메틸 메타크릴레이트가 70,000 g/mol 초과의 분자량을 갖는, 개선된 열적 및 기계적 특성을 갖는 열가소성 처리가능한 폴리알킬 (알킬)아크릴레이트-함유 조성물이 기재되어 있다.

[0003] JP-A 1991/124764에는, 20 내지 70 중량부의 방향족 폴리카르보네이트, 30 내지 80 중량부의 폴리알킬 (알킬)아크릴레이트 및 1 내지 10 중량부의 코어-쉘 구조를 갖는 아크릴 중합체를 함유하는 비-진주광택 조성물이 개시되어 있다.

[0004] JP-A 1996/085749에는, 5 내지 50 중량부의 폴리알킬 (알킬)아크릴레이트, 30 내지 70 중량부의 폴리카르보네이트, 3 내지 30 중량부의 ABS 충격 개질제, 및 1 내지 20 중량부의 특정 기하구조를 갖는 활석을 함유하는, 우수한 내후 안정성 및 우수한 기계적 특성을 갖는 조성물이 개시되어 있다.

[0005] JP-A 1996/269314에는, 1 내지 99 중량부의 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트, 1 내지 99 중량

부의 폴리알킬(알킬)아크릴레이트 및 0.5 내지 50 중량부의 비닐-단량체-그래프팅된(grafted) 실리콘-알킬(메트)아크릴레이트 중합체 복합 고무를 함유하는, 가열 하에서의 치수 안정성을 갖고 개선된 저온 강도 및 내후성을 갖는 열가소성 처리가능한 조성물이 개시되어 있다.

[0006] JP-A 1998/007869에는, 10 내지 90 중량부의 폴리카르보네이트, 10 내지 90 중량부의 폴리알킬(알킬)아크릴레이트 및 1 내지 50 중량부의 충격 개질제를 함유하는, 가열 하에서의 치수 안정성, 내충격성 및 내후 안정성을 갖는 열가소성 처리가능한 조성물이 개시되어 있다.

[0007] NL 9002254에는, 57 중량%의 폴리카르보네이트, 18 중량%의 ABS 그래프트 중합체 및 25 중량%의 100,000 g/mol의 중량-평균 분자량을 갖는 폴리알킬(알킬)아크릴레이트를 포함하는 우수한 저온 강도를 갖는 블렌드가 기재되어 있다.

[0008] EP-A 0 463 368에는, 내연성을 가지며, 개선된 접합 라인 강도를 특징으로 하는, 폴리카르보네이트, PMMA, ABS 및 단량체 인산 에스테르의 조성물이 개시되어 있다.

[0009] EP-A 1 592 740에는, 방향족 폴리카르보네이트, PMMA, 스티렌-, 부타디엔- 및 아크릴로니트릴-비함유 그래프트 중합체 및 유기 인산 에스테르를 함유하는, 우수한 접합 라인 강도, 내약품성, 파단 신장률, 열 변형 내성 및 용융 유동성을 갖는 내연성 조성물이 기재되어 있다.

[0010] 선행 기술에서 개시된 조성물은 모두 (본 발명에 따른 조성물에 비해) 높은 중량-평균 분자량을 갖는 폴리알킬(알킬)아크릴레이트를 함유하고, 자동차 구조물, 특히 안정성과 관련된 부품에서의 다양한 응용에서 부적절한 저온 강도 및/또는 부적절한 열 변형 내성 및/또는 부적절한 용융 유동성을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은, 노치 충격 시험 및 다중 축 침투 시험 둘다에서 개선된 저온 강도, 개선된 용융 유동성 및 소량의 휘발성 유기 화합물(특히 아크릴로니트릴) 방출의 최적 조합을 특징으로 하며, 열 변형 내성 및 인장 특성이 일관되게 높은 수준으로 유지되는 폴리카르보네이트 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에 이르러, 놀랍게도,

[0013] A) 방향족 폴리카르보네이트 또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트, 또는 이들의 혼합물,

[0014] B) B.1) 성분 B를 기준으로, 50 내지 100 중량%의, C₁-내지 C₁₀-알킬, 시클로알킬 또는 아릴 에스테르 라디칼을 함유하는 알킬 또는 아릴 메타크릴레이트 및/또는 알킬 또는 아릴 아크릴레이트,

[0015] B.2) 성분 B를 기준으로, 0 내지 20 중량%의, 성분 B.1) 이외의 아크릴산 또는 알킬아크릴산 화합물 및/또는 말레산 화합물, 및

[0016] B.3) 성분 B를 기준으로, 0 내지 50 중량%의 비닐 방향족 화합물

[0017] 의 (공)중합체,

[0018] C) 그래프트 중합체, 및

[0019] D) 임의로 첨가제

[0020] 를 포함하며, 성분 B)에 따른 (공)중합체가 25,000 내지 70,000 g/mol, 바람직하게는 30,000 내지 65,000 g/mol, 특히 바람직하게는 40,000 내지 62,000 g/mol, 가장 특히 바람직하게는 50,000 내지 60,000 g/mol의 중량-평균 분자량 M_w(기준물로서 폴리스티렌을 사용한 40°C에서의 THF 중에서의 GPC에 의해 측정됨)를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물에 의해, 요망되는 특성 프로파일이 달성된다는 것이 발견되었다.

[0021] 본 발명은 특히,

[0022] A) 40 내지 93 중량부, 바람직하게는 50 내지 85 중량부, 특히 바람직하게는 55 내지 78 중량부(각 경우에 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 한 것임)의, 방향족 폴리카르보네이트 또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트, 또는 이들의 혼합물,

- [0023] B) 5 내지 40 중량부, 바람직하게는 10 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 12 내지 30 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 한 것임)의,
- [0024] B.1) 성분 B를 기준으로, 50 내지 100 중량%의, C₁₋ 내지 C₁₀₋알킬, 시클로알킬 또는 아릴 에스테르 라디칼을 함유하는 알킬 또는 아릴 메타크릴레이트 및/또는 알킬 또는 아릴 아크릴레이트, 또는 이들 단량체의 혼합물,
- [0025] B.2) 성분 B를 기준으로, 0 내지 20 중량%의, 성분 B.1) 이외의 아크릴산 또는 알킬아크릴산 화합물 및/또는 말레산 화합물, 및
- [0026] B.3) 성분 B를 기준으로, 0 내지 50 중량%의 임의로 치환된 비닐 방향족 화합물
- [0027] 의 1종 이상의 (공)중합체,
- [0028] C) 2 내지 40 중량부, 바람직하게는 5 내지 30 중량부, 특히 바람직하게는 7 내지 25 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 한 것임)의 1종 이상의 그래프트 중합체,
- [0029] D.1) 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 0 내지 2.5 중량부, 특히 바람직하게는 0 내지 1 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 한 것임)의 윤활제 및 이형제 (예를 들어 왁스, 예컨대 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 기타 왁스, 또는 폴리에틸렌),
- [0030] D.2) 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 0 내지 3 중량부, 특히 바람직하게는 0 내지 2 중량부의 대전방지제 및/또는 전도성 첨가제,
- [0031] D.3) 0 내지 5 중량부, 0 내지 2 중량부, 바람직하게는 0 내지 1 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 한 것임)의 안정화제 (예를 들어 열 안정화제, 산화방지제, 광 안정화제, 가공 안정화제 및 가수분해 안정화제),
- [0032] D.4) 0 내지 7 중량부, 바람직하게는 0 내지 5 중량부, 특히 바람직하게는 0 내지 3 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 한 것임)의 착색제 및 안료,
- [0033] D.5) 0 내지 10 중량부, 바람직하게는 0 내지 5 중량부, 특히 바람직하게는 0 내지 2 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 한 것임)의 무기 충전제 및 보강재,
- [0034] D.6) 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 0 내지 2 중량부, 특히 바람직하게는 0 내지 1 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 한 것임)의 방염제 (특히 이 성분은 함유되지 않음) (예를 들어, 할로겐-함유 방염제 및 할로겐-비함유 방염제, 예컨대 인산 에스테르),
- [0035] D.7) 0 내지 2 중량부, 바람직하게는 0 내지 0.5 중량부, 특히 바람직하게는 0 내지 0.2 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 한 것임)의 점적방지제 및 방염 상승작용제로부터 선택된 성분 (특히 이 성분은 함유되지 않음), 및
- [0036] D.8) 0 내지 10 중량부, 바람직하게는 0 내지 5 중량부, 특히 바람직하게는 0 내지 2 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C의 중량부의 합을 기준으로 한 것임)의, 예를 들어 성분 B 이외의 비닐 (공)중합체, 폴리에스테르, 폴리솔론, 폴리케톤, 폴리에테르 케톤, 폴리에테르 에테르 케톤, 실리콘, 폴리페닐렌 옥시드 및 폴리메틸렌 옥시드의 군으로부터 선택된 추가의 중합체 또는 올리고머 화합물 (특히 이 성분은 함유되지 않음)
- [0037] 을 포함하며, 성분 B)에 따른 (공)중합체가 25,000 내지 70,000 g/mol, 바람직하게는 30,000 내지 65,000 g/mol, 특히 바람직하게는 40,000 내지 62,000 g/mol, 가장 특히 바람직하게는 50,000 내지 60,000 g/mol의 중량-평균 분자량 M_w (기준물로서 폴리스티렌을 사용한 40°C에서의 THF 중에서의 GPC에 의해 측정됨)를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물을 제공하며, 본원에서 모든 중량부는 조성물 중의 성분 A+B+C의 중량부의 합이 100이 되도록 표준화된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

성분 A

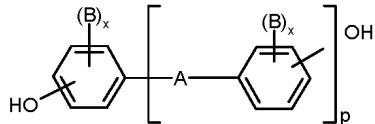
- [0038] 본 발명에 따라 적합한 성분 A에 따른 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 문헌에 공지되어 있거나, 문헌에 공지된 방법으로 제조할 수 있다 (방향족 폴리카르보네이트의 제조에 대해, 예를 들어 문헌 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964] 및 DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396 참조;

방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 대해, 예를 들어 DE-A 3 077 934 참조).

[0040] 방향족 폴리카르보네이트의 제조는, 예를 들어, 계면 방법에 따라, 임의로는 쇄 종결제, 예를 들어 모노페놀을 사용하여, 또한 임의로는 3개 이상의 관능기를 갖는 분지화제, 예를 들어 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용하여, 디페놀과, 탄산 할로겐화물, 바람직하게는 포스겐파의, 및/또는 방향족 디카르복실산 이할로겐화물, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 이할로겐화물과의 반응에 의하여 수행된다. 디페놀과, 예를 들어 디페닐 카르보네이트의 반응에 의한 용융 중합 방법에 의한 제조도 가능하다.

[0041] 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은 바람직하게는 하기 화학식 I을 갖는 것들이다.

[0042] <화학식 I>



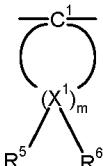
[0043]

상기 식에서,

[0045] A는 단일 결합, C₁- 내지 C₅-알킬렌, C₂- 내지 C₅-알킬리텐, C₅- 내지 C₆-시클로알킬리텐, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆- 내지 C₁₂-아릴렌 (여기서 혼테로원자를 임의로 함유하는 추가의 방향족 고리가 접합될 수 있음),

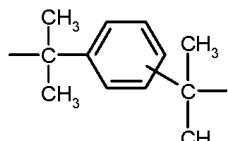
[0046] 또는 하기 화학식 II 또는 III의 라디칼이고,

[0047] <화학식 II>



[0048]

<화학식 III>



[0050]

[0051] B는 각 경우에 C₁- 내지 C₁₂-알킬, 바람직하게는 메틸, 할로겐, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬이며,

[0052] x는 각각 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

[0053] p는 1 또는 0이고,

[0054] R⁵ 및 R⁶은 각각의 X¹에 대해 개별적으로 선택될 수 있고, 각각 서로 독립적으로 수소 또는 C₁- 내지 C₆-알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸이고,

[0055]

X¹은 탄소이고,

[0056] m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수이되, 단 1개 이상의 원자 X¹, R⁵ 및 R⁶은 동시에 알킬이다.

[0057] 바람직한 디페놀은 히드록시논, 레조르시논, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)-C₁-C₅-알칸, 비스-(히드록시페닐)-C₅-C₆-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐)-술폭시드, 비스-(히드록시페닐)-케톤, 비스-(히드록시페닐)-술폰 및 α, α-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필-벤젠, 및 고리 상에서 브롬화 및/또는 염소화된 이들의 유도체이다.

- [0058] 특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 비스페놀-A, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 4,4'-디히드록시디페닐술피드, 4,4'-디히드록시디페닐술폰 및 이브롬화 및 사브롬화된 또는 염소화된 이들의 유도체, 예컨대 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.
- [0059] 디페놀은 그 자체로 또는 임의의 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 디페놀은 문헌에 공지되어 있거나, 문헌에 공지된 방법에 따라 얻을 수 있다.
- [0060] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 쇄 종결제는, 예를 들어, 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀, 또한 장쇄 알킬페놀, 예컨대 4-[2-(2,4,4-트리메틸펜틸)]-페놀, 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀 (DE-A 2 842 005에 따른 것) 또는 알킬 치환기에 총 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예컨대 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀과 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀이다. 사용되는 쇄 종결제의 양은, 특정 경우에 사용된 디페놀의 몰 합계를 기준으로, 일반적으로 0.5 mol% 내지 10 mol%이다.
- [0061] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 중량-평균 분자량 (M_w , 예를 들어 GPC, 초원심분리 또는 산란광 측정법으로 측정됨)은 바람직하게는 22,000 내지 35,000 g/mol, 특히 바람직하게는 23,000 내지 32,000 g/mol, 특히 24,000 내지 30,000 g/mol이다.
- [0062] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 바람직하게는 사용된 디페놀의 합을 기준으로 0.05 내지 2.0 몰%의, 3개 이상의 관능기를 갖는 화합물, 예를 들어 3개 이상의 페놀기를 갖는 화합물의 혼입에 의해 분지화될 수 있다.
- [0063] 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 둘다 적합하다. 본 발명에 따른 성분 A의 코폴리카르보네이트의 제조의 경우, 사용된 디페놀의 총량을 기준으로 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%의, 히드록시아릴옥시 말단 기를 갖는 폴리디오르가노실록산을 사용할 수도 있다. 이들은 공지되어 있으며 (US 3 419 634), 문헌에 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 함유하는 코폴리카르보네이트의 제조는 DE-A 3 334 782에 기재되어 있다.
- [0064] 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외에 바람직한 폴리카르보네이트는, 바람직한 것으로 또는 특히 바람직한 것으로 언급된 것들, 특히 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판 이외의 디페놀을 디페놀의 몰 합계를 기준으로 15 몰% 이하로 갖는 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트이다.
- [0065] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 이 할로겐화물은 바람직하게는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르 4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 이산 이염화물이다.
- [0066] 이소프탈산 및 테레프탈산의 이산 이염화물의 1:20 내지 20:1 비율의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0067] 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에서는, 탄산 할로겐화물, 바람직하게는 포스젠이 2관능성 산 유도체로서 함께 추가로 사용된다.
- [0068] 이미 언급된 모노페놀 이외에, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위해 적합한 쇄 종결제는 또한 이들의 클로로탄산 에스테르 및 C_{1-} 내지 C_{22-} 알킬기 또는 할로겐 원자로 임의로 치환될 수 있는 방향족 모노카르복실산의 산 염화물, 또한 지방족 C_{2-} 내지 C_{22-} 모노카르복실산 염화물이다.
- [0069] 쇄 종결제의 양은, 페놀계 쇄 종결제의 경우에는 디페놀의 몰을 기준으로, 또한 모노카르복실산 염화물 쇄 종결제의 경우에는 디카르복실산 이염화물의 몰을 기준으로 각 경우에 0.1 내지 10 몰%이다.
- [0070] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 또한 그 안에 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수 있다.
- [0071] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 선형 및 공지된 방식으로 분지화된 것 둘다 가능하다 (이와 관련하여 DE-A 2 940 024 및 DE-A 3 007 934 참조).
- [0072] 분지화제로서는, 예를 들어, (사용된 디카르복실산 이염화물을 기준으로) 0.01 내지 1.0 몰%의 양의, 3개 이상의 관능기를 갖는 카르복실산 염화물, 예컨대 트리메스산 삼염화물, 시아누르산 삼염화물, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 사염화물, 1,4,5,8-나프탈렌-테트라카르복실산 사염화물 또는 피로넬리트산 사염화물, 또는 사용된 디페놀을 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 양의, 3개 이상의 관능기를 갖는 페놀, 예컨대 폴로로글루시놀,

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]-벤젠을 사용할 수 있다. 페놀계 분지화제는 디페놀과 함께 용기에 넣을 수 있고; 산 염화물 분지화제는 산 이염화물과 함께 도입할 수 있다.

[0073] 열가소성 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 중의 카르보네이트 구조 단위의 함량은 요망되는 바에 따라 변할 수 있다. 카르보네이트기의 함량은 에스테르기 및 카르보네이트기의 합을 기준으로 바람직하게는 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르 카르보네이트에 함유된 에스테르 및 카르보네이트 둘다 블록 또는 랜덤 분포된 형태로 중축합 생성물 중에 존재할 수 있다.

[0074] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 그 자체로 또는 임의의 혼합물로 사용될 수 있다.

성분 B

[0076] 바람직한 실시양태에서, 성분 B는

[0077] B.1) 성분 B를 기준으로, 50 내지 100 중량%의, C₁- 내지 C₁₀-알킬, C₅-C₁₀-시클로알킬 또는 아릴 에스테르 라디칼을 함유하는 알킬 또는 아릴 메타크릴레이트 및/또는 알킬 또는 아릴 아크릴레이트, 또는 이들 단량체의 혼합물

[0078] B.2) 성분 B를 기준으로, 0 내지 20 중량%의, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 2-히드록시에틸(메트)아크릴산 에스테르, 말레산 무수물, 말레산 이미드, 또는 이들 단량체의 혼합물, 및

[0079] B.3) 성분 B를 기준으로, 0 내지 50 중량%의, 알킬 및/또는 할로겐으로, 바람직하게는 메틸 및/또는 염소로 임의로 치환될 수 있는 비닐 방향족 화합물 (성분 B.3은 바람직하게는 스티렌, p-메틸스티렌, α -메틸스티렌, 또는 이들의 혼합물임)

[0080] 의 (공)중합체이다.

[0081] 성분 B는 바람직하게는

[0082] B.1) 성분 B를 기준으로, 80 내지 100 중량%의,

[0083] B.1.1) 성분 B.1을 기준으로, 80 내지 100 중량%의 메틸 메타크릴레이트,

[0084] B.1.2) 성분 B.1을 기준으로, 0 내지 20 중량%의, 메틸 메타크릴레이트 이외의 (메트)아크릴산 C₁-C₁₀-알킬 에스테르, (메트)아크릴산 C₅-C₁₀-시클로알킬 에스테르 또는 (메트)아크릴산 아릴 에스테르, 또는 이들의 혼합물, 및

[0085] B.3) 성분 B를 기준으로, 0 내지 20 중량%의, 스티렌 또는 p-메틸스티렌

[0086] 의 (공)중합체이다.

[0087] 성분 B는 특히 바람직하게는 폴리메틸 메타크릴레이트이다.

[0088] 성분 B의 제조는 단량체(들)의 괴상, 용액 또는 분산 중합에 의해 공지된 방식으로 수행된다 (문헌 [Kunststoff-Handbuch, Volume IX, Polymethacrylate, Carl Hanser Verlag Munich 1975, pages 22-37]).

[0089] 조절제, 특히 황 조절제, 특히 메르캅탄의 첨가에 의해, 성분 B의 분자량을 본 발명에 따른 중량-평균 분자량 M_w (기준물로서 폴리스티렌을 사용한 40°C에서의 THF 중에서의 GPC에 의해 측정됨)가 얻어지도록 조절한다.

[0090] 바람직한 실시양태에서, 성분 B는 좁은 분자량 분포를 갖는다: 성분 B는, 기준물로서 폴리스티렌을 사용한 40°C에서의 THF 중에서의 GPC에 의해 측정된 수-평균 분자량에 대한 중량-평균 분자량의 비율 M_w/M_n이 바람직하게는 1 내지 2.5, 특히 바람직하게는 1.3 내지 2.2, 가장 특히 바람직하게는 1.5 내지 2.0이다.

성분 C

[0092] 성분 C는

- [0093] C.2) 성분 C를 기준으로, 90 내지 10 중량%, 바람직하게는 80 내지 40 중량%, 특히 75 내지 50 중량%의, 디엔 고무, EP(D)M 고무 (즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의로 디엔을 기재로 하는 것들), 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 실리콘 아크릴레이트, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 그래프트 기재 상의
- [0094] C.1) 성분 C를 기준으로, 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 특히 25 내지 50 중량%의 1종 이상의 비닐 단량체
- [0095] 의 1종 이상의 그래프트 중합체를 포함한다.
- [0096] 그래프트 기재 C.2는 일반적으로 0.05 내지 10 μm , 바람직하게는 0.1 내지 5 μm , 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 μm 의 평균 입도 (d_{50})를 갖는다.
- [0097] 단량체 C.1은 바람직하게는
- [0098] 비닐 방향족 화합물 및/또는 고리 상에 치환된 비닐 방향족 화합물 (예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸 스티렌, p-클로로스티렌),
- [0099] 비닐 시아니드 (예를 들어, 불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴),
- [0100] (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트),
- [0101] 불포화 카르복실산의 무수물 (예를 들어, 말레산 무수물), 및
- [0102] 불포화 카르복실산의 이미드 (예를 들어, N-페닐-말레이이미드)
- [0103] 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체이다.
- [0104] 특히 바람직한 단량체 C.1은 1종 이상의 단량체 스티렌, 아크릴로니트릴, α -메틸스티렌, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트 및 말레산 무수물로부터 선택된다.
- [0105] 가장 바람직한 단량체 C.1은 스티렌, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트, 특히 메틸 메타크릴레이트이다.
- [0106] 바람직한 그래프트 기재 C.2는 실리콘 고무, 실리콘 아크릴레이트 고무, 디엔 고무 (예를 들어, 부타디엔 및 이 소프렌을 기재로 한 것) 또는 디엔 고무의 혼합물이다. 본 발명의 범위 내의 디엔 고무는 또한 디엔 고무의 공중합체 또는 이들과 추가의 공중합성 단량체 (예를 들어, C.1.1 및 C.1.2에 따른 것)의 혼합물인 것으로 이해하여야 한다. 그래프트 기재 C.2는 일반적으로 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는다.
- [0107] 특히 바람직한 중합체 C는, 예를 들어, ABS 중합체 및 MBS 중합체, 바람직하게는, 예를 들어 DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574)에 또는 DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275)에 또는 문헌 [Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Vol. 19 (1980), p 280 ff]에 기재된 바와 같이 에멀젼 중합에 의해 제조된 것들이다. 그래프트 기재 C.2의 젤 함량은 20 중량% 이상이고, 에멀젼 중합에 의해 제조된 그래프트 기재 C.2의 경우에는 바람직하게는 40 중량% 이상이다 (톨루엔 중에서 측정됨).
- [0108] 성분 C.1 및 C.2의 그래프트 중합체는 바람직하게는, 성분 C.1이 셀 (또한 재킷으로도 지칭됨)을 형성하고, 성분 C.2가 코어를 형성하는 코어-셀 구조를 갖는다 (예를 들어, 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH-Verlag, Vol. A21, 1992, page 635 and page 656] 참조).
- [0109] 그래프트 기재 C는 라디칼 중합, 예를 들어 에멀젼, 혼탁, 용액 또는 고상 중합, 바람직하게는 에멀젼 중합에 의해 제조된다.
- [0110] 특히 적합한 그래프트 고무는 또한 US-P 4 937 285에 따른 유기 히드로퍼옥시드 및 아스코르브산을 포함하는 개시제 시스템을 사용하는 산화환원 개시에 의한 에멀젼 중합 방법으로 제조된 그래프트 중합체 C이다.
- [0111] 그래프트 단량체가 반드시 그래프트 반응 동안 그래프트 기재 상에 완전히 그래프팅되는 것은 아님이 공지되어 있으므로, 본 발명에 따른 그래프트 중합체 C 또한, 그래프트 기재의 존재 하에 그래프트 단량체의 (공)중합에 의해 얻어지고 후처리 동안 부수적으로 형성되는 생성물인 것으로 이해된다.
- [0112] 중합체 C의 C.2에 따른 적합한 아크릴레이트 고무는 바람직하게는 아크릴산 알킬 에스테르의, 임의로는 C.2를

기준으로 40 중량% 이하의 기타 중합성 에틸렌계 불포화 단량체와의 중합체이다. 바람직한 중합성 아크릴산 에스테르로는, C₁- 내지 C₈-알킬 에스테르, 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로-C₁-C₈-알킬 에스테르, 예컨대 클로로에틸 아크릴레이트, 및 이들 단량체의 혼합물이 포함된다.

[0113] 가교를 위해, 1개 초과의 중합성 이중 결합을 갖는 단량체를 공중합시킬 수 있다. 바람직한 가교 단량체의 예는, 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산과 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 불포화 1가 알콜, 또는 2 내지 4개의 OH기 및 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 폴리올의 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 다가불포화 헤테로시클릭 화합물, 예컨대 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이트; 다관능성 비닐 화합물, 예컨대 디- 및 트리-비닐벤젠; 및 또한 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트이다. 바람직한 가교 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 3개 이상의 에틸렌계 불포화기를 포함하는 헤테로시클릭 화합물이다. 특히 바람직한 가교 단량체는 시클릭 단량체 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아크릴로일헥사히드로-s-트리아진, 트리알릴벤젠이다. 가교 단량체의 양은 그래프트 기재 C.2를 기준으로 바람직하게는 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다. 3개 이상의 에틸렌계 불포화기를 갖는 시클릭 가교 단량체의 경우, 그 양을 그래프트 기재 C.2의 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.

[0114] 그래프트 기재 C.2의 제조에 있어서 아크릴산 에스테르 이외에 임의로 사용할 수 있는 바람직한 "기타" 중합성 에틸렌계 불포화 단량체는, 예를 들어, 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐 C₁-C₆-알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트, 부타디엔이다. 그래프트 기재 C.2로서 바람직한 아크릴레이트 고무는 겔 함량이 60 중량% 이상인 에멀젼 중합체이다.

[0115] C.2에 따른 적합한 실리콘 고무는, 예를 들어, US 2891920 및 US 3294725에 기재된 바와 같이 에멀젼 중합에 의해 제조할 수 있다. C.2에 따른 추가의 적합한 그래프트 기재는 DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 및 DE-OS 3 631 539에 기재된 바와 같은 그래프트-활성 자리를 갖는 실리콘 고무이다.

[0116] 또한, 실리콘 아크릴레이트 고무가 본 발명에 따라 그래프트 기재 C.2로서 적합하다. 이들 실리콘 아크릴레이트 고무는 실리콘 고무 함량이 10 내지 90 중량%이고, 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 함량이 90 내지 10 중량%인 그래프트-활성 자리를 갖는 복합 고무이고, 상기에 언급한 2종의 고무 성분은 복합 고무 내에서 상호침투되어 이들이 실질적으로 서로 분리될 수 없게 되거나, 코어-쉘 구조를 가질 수 있다. 실리콘 아크릴레이트 고무는 공지되어 있고, 예를 들어 US 5,807,914, EP 430134 및 US 4888388에 기재되어 있다. C.1 메틸 메타크릴레이트 또는 C1.1 스티렌 및 C1.2 아크릴로니트릴과의 에멀젼 중합에 의해 제조된 실리콘 아크릴레이트 고무 기재의 그래프트 중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0117] 그래프트 기재 C.2의 겔 함량은 적합한 용매 중에서 25°C에서 측정한다 (문헌 [M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977]).

[0118] 평균 입도 d₅₀은 각 경우에 입자의 50 중량%가 그 값 초과 및 미만에 있는 직경이다. 이는 초원심분리 측정에 의하여 측정할 수 있다 (문헌 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796])

성분 D

[0120] 본 발명에 따른 조성물은, 조성물의 저온 강도 및 열 변형 내성을 실질적으로 손상시키지 않는 한, 또한 이와 같이 되도록 하는 양으로 첨가제 (중합체 첨가제)를 추가로 포함할 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명에 따른 조성물은, 바람직한 실시양태에서, 110°C 이상, 가장 바람직하게는 115°C 이상의 ISO306에 따른 비캣(Vicat) B120 열 변형 온도를 갖고, 이는 적합한 가공 조건 하에 바람직하게는 -10°C에서, 가장 바람직하게는 심지어 -20°C에서, ISO 180-1A에 따른 노치 충격 시험에서 여전히 강한 파쇄 거동을 나타내는 성형체로 가공될 수 있다.

[0121] 본 발명에 따른 조성물은, 구성성분들을 공지된 방식으로 혼합하고, 내부 혼련기, 압출기 및 2축 스크류 등의 통상의 장치에서, 200°C 내지 340°C, 바람직하게는 250°C 내지 300°C의 온도에서 혼합물을 용융 배합 및 용융 압출함으로써 제조된다.

[0122] 개별 구성성분들의 혼합은, 공지된 방식으로, 약 20°C (실온) 또는 보다 고온에서, 연속하여 또는 동시에 수행 할 수 있다.

- [0123] 본 발명에 따른 조성물은 모든 종류의 성형물의 제조에 사용될 수 있다. 이들은 예를 들어 사출 성형, 압출 및 블로우 성형 방법에 의해 제조할 수 있다. 또다른 가공 형태는, 미리 제조된 시트 또는 필름으로부터의 딥-드로잉(deep-drawing)에 의한 성형체의 제조이다.
- [0124] 따라서, 본 발명은 또한, 상기 조성물의 제조 방법 및 이들 조성물의 성형물 제조에서의 용도, 및 이들 성형물 자체를 제공한다.
- [0125] 이러한 성형물의 예로는, 예를 들어, 가정용 기구, 예컨대 쥬스 추출기, 커피 메이커, 믹서기를 위한; 사무기기, 예컨대 모니터, 프린터, 복사기를 위한; 또한 전기 설비용 시트, 튜브, 도관, 건축 분야, 인테리어 부속 및 외부 응용물용 프로파일; 전기 공학 분야로부터의 부품, 예컨대 스위치 및 플러그, 뿐만 아니라 자동차 내장재 및 외장재 부품에서의 임의 종류의 필름, 프로파일, 케이싱 부품이 있다.
- [0126] 특히, 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어 하기 성형물의 제조에 이용될 수 있다:
- [0127] 철도 운송수단, 선박, 항공기, 버스 및 자동차의 내부 마감용 부품, 소형 변압기를 포함하는 전기 소자용 케이싱, 정보 유포 및 송신용 장치를 위한 케이싱, 의료 목적을 위한 케이싱 및 외피, 마사지 기구 및 이를 위한 케이싱, 어린이용 장난감 자동차, 사전제작 벽판, 보안 장치용 케이싱, 위생 및 욕실 비품용 성형물, 통풍기 개구 용 커버 그리드, 정원 장비용 케이싱.
- [0128] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명하기 위해 제공된 것이다.
- [0129] <실시예>
- [0130] 하기 표 1에 기재되고 하기에서 간략히 설명되는 성분들을 260°C에서 ZSK-25 상에서 용융 배합하였다. 시편을 260°C에서 또는 300°C에서 아르버그(Arburg) 270 E 사출 성형 기계 상에서 제조하였다.
- [0131] 성분 A
- [0132] 디클로로메탄 중에서의 GPC에 따라 측정된 중량-평균 분자량 (\bar{M}_w)이 28,000 g/mol인 비스페놀 A 기재의 선형 폴리카르보네이트.
- [0133] 성분 B-1
- [0134] 기준물로서 폴리스티렌을 사용한 40°C에서의 THF 중에서의 GPC에 의해 측정된 중량-평균 분자량 (\bar{M}_w)이 74,000 g/mol이고, M_w/M_n 비율이 1.9인 폴리메틸 메타크릴레이트.
- [0135] 성분 B-2
- [0136] 기준물로서 폴리스티렌을 사용한 40°C에서의 THF 중에서의 GPC에 의해 측정된 중량-평균 분자량 (\bar{M}_w)이 58,000 g/mol이고, M_w/M_n 비율이 1.9인 폴리메틸 메타크릴레이트.
- [0137] 성분 B-3
- [0138] 기준물로서 폴리스티렌을 사용한 40°C에서의 THF 중에서의 GPC에 의해 측정된 중량-평균 분자량 (\bar{M}_w)이 15,000 g/mol인 폴리메틸 메타크릴레이트.
- [0139] 성분 C-1
- [0140] d₅₀ = 0.3 μm의 평균 입경을 갖고, 코어-쉘 구조를 갖는, 에멀젼 중합에 의해 제조된, 가교 폴리부타디엔 고무 60 중량부 상의 중량비 72:28의 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합체 40 중량부의 ABS 그래프트 중합체.
- [0141] 성분 D
- [0142] 성분 D-1:
- [0143] 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 (PETS)
- [0144] 성분 D-2:
- [0145] 성분 D-2를 기준으로 50 중량%의 이르가녹스(Irganox) 1076 및 성분 D-2를 기준으로 50 중량%의 이르가녹스

B900 (둘다 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals; 스위스 바슬 소재)으로 구성된 열 안정화제.

[0146] 노치 충격 강도는, 실온 [$a_k(23^\circ\text{C})$]에서, 또한 10°C 간격으로 -30°C 까지 단계적으로 감소시켜, ISO 180-1A에 따라 $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 치수의 시험 막대 상에서 측정하였다. 전방 급경사 온도는 강성인 것으로부터 취성인 파쇄 거동으로의 전이가 관찰된 온도로서 결정하였다. 노치 충격 강도 및 전방 급경사 온도는 a) 260°C 및 b) 300°C 의 용융 온도에서 사출 성형에 의해 제조된 시험 막대 상에서 측정하였다.

[0147] ISO 306에 따라 $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 치수의 시험 막대 상에서 측정된 비켓 B120값을 열 변형 내성에 대한 척도로서 이용하였다.

[0148] 5 kg의 다이 하중으로 260°C 에서 ISO 1133에 따라 측정된 용융 체적-흐름 비율 (MVR), 및 1000 s^{-1} 의 전단율로, 또한 260°C 에서 ISO 11443에 따라 측정된 용융 점도를 용융 유동성에 대한 척도로서 이용하였다.

[0149] 탄성 모듈러스, 항복 응력 및 파단 신장률은 ISO 527에 따른 인장 시험에서 측정하였다.

[0150] 휘발성 유기 화합물 (VOC)의 방출은 260°C 및 300°C 에서 사출 성형 방법에 의해 제조된 $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 치수의 시편 상에서 VDA 277에 따라 측정하였다.

[0151] 아크릴로니트릴 단량체의 잔류 함량은 260°C 및 300°C 에서 사출 성형 방법에 의해 제조된 $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 치수의 시험 막대 상에서 헤드스페이스 방법에 의해 측정하였다.

[0152] 본 발명에 따른 조성물 또는 이로부터 얻어진 시편의 특성을 요약하여 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

성형 조성물 및 그의 특성		1	2	3
		(비교예)		
성분 [중량부]				
A	(PC)	58	58	58
B-1	(PMMA, 74,000 g/mol)	24	-	-
B-2	(PMMA, 58,000 g/mol)	-	24	-
B-3	(PMMA, 15,000 g/mol)	-	-	24
C	(ABS 그래프트 중합체)	18	18	18
D-1	(PETS)	0.75	0.75	0.75
D-2	(열 안정화제)	0.2	0.2	0.2
특성				
a_K (23°C) – 260°C [kJ/m ²]		39	41	22
a_K (23°C) – 300°C [kJ/m ²]		32	35	11
a_K -전방 급경사- 260°C [°C]		-5	-25	>RT
a_K -전방 급경사- 300°C [°C]		15	0	>RT
비켓 B120 [°C]		123	120	121
MVR (260°C/5kg) [ml/10 분]		11	15	33
용융 점도 (260°C/1000s ⁻¹) [Pa·s]		364	297	245
탄성 모듈러스 [MPa]		2009	2003	2081
항복 응력 [N/mm ²]		54	53	55
파단 신장률 [%]		104	115	42
잔류 아크릴로니트릴 함량 – 260°C [ppm]		1.2	1.1	0.6
잔류 아크릴로니트릴 함량 – 300°C [ppm]		2.6	1.9	1.5
VOC 방출 – 260°C [mg C/kg]		20	17	6.4
VOC 방출 – 300°C [mg C/kg]		40	35	112

[0153]

표 1의 데이터는, 58,000 g/mol의 중량-평균 분자량 M_w 를 갖는 PMMA를 함유하는 본 발명에 따른 조성물 2는, 보다 높은 분자량 ($M_w = 74,000$ g/mol)을 갖는 PMMA를 함유하는 비교예 1에 비해 더 우수한 용융 유동성을 가짐을 보여준다. 또한, 본 발명에 따른 조성물 2는 놀랍게도, 저온 노치 충격 강도의 향상 또한 나타내었다. 두 조성물의 열 변형 내성 및 인장 특성은 모두 유사하게 높은 수준에 있었다. 휘발성 유기 화합물의 방출과 관련하여 자동차 산업에서의 요구사항은, 260°C의 가공 온도에서, 또한 300°C의 비교적 높은 가공 온도에서, 본 발명에 따른 조성물 2에 의해 충족되었다. 마찬가지로, 본 발명에 따른 조성물은, 낮은 아크릴로니트릴 잔류 함량, 보다 높은 분자량을 갖는 PMMA를 함유하는 선행 기술에 상응하는 유사한 조성물의 경우보다 놀랍게도 보다 낮은, 보다 높은 가공 온도에서의 아크릴로니트릴 함량 증가를 갖는다. 표 1의 데이터는 추가로, 예상된 바와 같이, 더욱 감소된 중량-평균 분자량 ($M_w = 15,000$ g/mol)을 갖는 PMMA를 함유하는 비교예 3이 본 발명에 따른 조성물 2에 비해 보다 우수한 용융 유동성을 나타내기는 하나, 이는 현저히 손상된 기계적 특성 (충격 강도 및 인열 신장률)을 나타냄을 보여준다. 또한, 조성물 3은 현저하게 더 높은 휘발성 유기 화합물 (VOC)의 방출을 나타내었고, 따라서 상응하는 자동차 산업에서의 요구사항을 충족시키지 못하였다.

[0155]

요약하면, 단지 본 발명에 의해 청구되는 특정 범위의 중량-평균 분자량을 갖는 PMMA를 함유하는 조성물이 개선된 용융 유동성 및 개선된 기계적 전도성 (저온 연성) 및 낮은 VOC 방출 모두를 나타낸다고 말할 수 있다.