



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월03일

(11) 등록번호 10-1335138

(24) 등록일자 2013년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) *C08L 53/00* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7013735
 (22) 출원일자(국제) 2006년11월27일
 심사청구일자 2011년09월30일
 (85) 번역문제출일자 2008년06월05일
 (65) 공개번호 10-2008-0074163
 (43) 공개일자 2008년08월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2006/011335
 (87) 국제공개번호 WO 2007/065577
 국제공개일자 2007년06월14일
 (30) 우선권주장
 10 2005 058 836.0 2005년12월09일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 US04663389 A*
 JP06073266 A*
 KR1020010052949 A
 JP2002518539 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 51368 레버쿠젠
 (72) 발명자
 에켈, 토마스
 독일 41540 도르마겐 파우엔스트라췌 51
 자이델, 안드레아스
 독일 41542 도르마겐 비르넨베크 5
 비트만, 디터
 독일 51375 레버쿠젠 에른스트-루트비크-
 키르히너-스트라췌 41
 (74) 대리인
 위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 폴리카르보네이트 성형 조성물

(57) 요약

본 발명은 용융 유동성 및 연성의 향상된 조화성을 갖고, 우수한 내가수분해성 및 가공 안정성을 특징으로 하는 충격성-개질 폴리카르보네이트 조성물에 관한 것이다. 상기 폴리카르보네이트 조성물은 제1 그래프트 중합체 B 및 제2 그래프트 중합체 C 및 임의로 (공)중합체의 혼합물을 함유하며, 그래프트 중합체 B 중 유리 (공)중합체의 중량평균 분자량이 그래프트 중합체 C 중 유리 (공)중합체와 (공)중합체 D의 혼합물의 중량평균 분자량에 비해 32,000 g/몰 이상 더 낮다.

특허청구의 범위

청구항 1

- A) 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 성분,
 B) 제1 그래프트 중합체,
 C) 제2 그래프트 중합체,
 D) D.1) 비닐방향족, 고리-치환 비닐방향족 및 (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 50 내지 99 중량%((공)중합체 D 기준), 및
 D.2) 비닐 시아니드 및 (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되고, D.1.과 상이한 1종 이상의 단량체 1 내지 50 중량%((공)중합체 D 기준)로 이루어진 임의의 추가 (공)중합체 및

E) 임의로는 내화제, 및

F) 내화 상승제, 적하방지제, 윤활제, 이형제, 기백제, 대전 방지제, 안정화제, 충전제 및 보강 물질, 염료 및 안료로 이루어진 군으로부터 선택된 임의의 추가 중합체 첨가제로 구성되며,

여기서 제1 그래프트 중합체가 제1 그래프트 (공)중합체 및 제1 유리 (공)중합체를 포함하고, 제2 그래프트 중합체가 제2 그래프트 (공)중합체 및 제2 유리 (공)중합체를 포함하며,

제1 유리 그래프트 (공)중합체의 중량평균 분자량이, 제2 유리 (공)중합체의 중량평균 분자량에 비해 32,000 g/몰 이상 더 낮거나, 또는 (공)중합체 D가 존재하는 경우, 제2 유리 (공)중합체와 (공)중합체 D의 비례 중량평균 분자량에 비해 32,000 g/몰 이상 더 낮은 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 B, C 및 D의 총 중량에 대하여 그래프트 중합체 B의 함량이 15 내지 85 중량%인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

성분 A가 25 내지 85 중량부이고,

성분 B가 1 내지 60 중량부이고,

성분 C가 1 내지 60 중량부이고,

성분 D가 0 내지 40 중량부인

조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1 유리 그래프트 (공)중합체의 중량평균 분자량이, 제2 유리 (공)중합체의 중량평균 분자량에 비해 40,000 g/몰 이상 더 낮거나, 또는 (공)중합체 D가 존재하는 경우, 제2 유리 (공)중합체와 (공)중합체 D의 비례 중량평균 분자량에 비해 40,000 g/몰 이상 더 낮은 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1 유리 (공)중합체의 중량평균 분자량이 60,000 내지 99,000 g/몰인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

제1 그래프트 중합체 B)가,

B.1) B.1.1) 비닐방향족, 고리-치환 비닐방향족 및 (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 65 내지 85 중량% (B.1 기준)와

B.1.2) 비닐 시아니드, (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 및 불포화 카르복실산의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되고, B.1.1)과 상이한 1종 이상의 단량체 15 내지 35 중량% (B.1 기준)

의 중합화된 혼합물 5 내지 95 중량%(성분 B 기준)가

B.2) 유리 전이 온도가 $0^{\circ}C$ 미만이고, 평균 입자 크기 (d_{50} 값)가 0.05 내지 $10 \mu m$ 인 1종 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량%(성분 B 기준) 상에 그래프팅된

그래프트 중합체 B)를 포함하는 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

C.1) C.1.1) 비닐방향족, 고리-치환 비닐방향족 및 메타크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 65 내지 85 중량% (C.1 기준)와

C.1.2) 비닐 시아니드, (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 및 불포화 카르복실산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 15 내지 35 중량% (C.1 기준),

의 혼합물 5 내지 95 중량%(성분 C 기준)가

C.2) 유리 전이 온도가 $0^{\circ}C$ 미만이고, 평균 입자 크기 (d_{50} 값)가 0.05 내지 $10 \mu m$ 인 1종 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량%(성분 C 기준) 상에 그래프팅된

그래프트 중합체 C)를 포함하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 그래프트 중합체 B) 및 C)는 고온 다습 조건 하에서 폴리카르보네이트를 촉매적으로 분해시키는 성분 또는 가공 관련 불순물이 없는 조성물.

청구항 9

A) 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 성분,

B) 제1 그래프트 중합체,

C) 제2 그래프트 중합체,

D) D.1) 비닐방향족, 고리-치환 비닐방향족 및 (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 50 내지 99 중량%((공)중합체 D 기준), 및

D.2) 비닐 시아니드 및 (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되고, D.1.과 상이한 1종 이상의 단량체 1 내지 50 중량%((공)중합체 D 기준)로

이루어진 임의의 추가의 (공)중합체, 및

E) 내화 상승제, 적하방지제, 윤활제, 이형제, 기백제, 대전 방지제, 안정화제, 충전제 및 보강 물질, 염료 및 안료로 이루어진 군으로부터 선택된 임의의 중합체 첨가제로 구성되며,

여기서 제1 그래프트 중합체가 제1 그래프트 (공)중합체 및 제1 유리 (공)중합체를 포함하고, 제2 그래프트 중합체가 제2 그래프트 (공)중합체 및 제2 유리 (공)중합체를 포함하며,

제1 유리 그래프트 (공)중합체의 중량평균 분자량이, 제2 유리 (공)중합체의 중량평균 분자량에 비해 32,000 g/mol 이상 더 낮거나, 또는 (공)중합체 D가 존재하는 경우, 제2 유리 (공)중합체와 (공)중합체 D의 비례 중량평균

분자량에 비해 32,000 g/몰 이상 더 낮은 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, (공)중합체 D의 평균 분자량 M_w 가 50,000 내지 200,000 g/몰인 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 1종 이상의 그래프트 중합체가 B) 및 C)로 이루어진 제1 군으로부터 선택된 1종 이상의 그래프트 중합체와, 성분 D) 또는 성분 D)의 일부량으로 이루어진 제2 군으로부터 선택된 1종 이상의 성분으로 이루어진 예비배합물의 형태로 사용되는 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 예비배합물이 에멀전 중합 방법으로 제조된 성분 C)에 따른 그래프트 중합체와 성분 D)에 따른 공중합체로 이루어진 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 예비배합물이 두 성분 C) 및 D)를 진공 적용하에 200 내지 260℃의 온도에서 용융물로 혼합하여 제조한 것인 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 성분 B)가 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법으로 제조된 그래프트 중합체인 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 그래프트 중합체 B)가 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법으로 제조되고, 성분 C)가 에멀전 중합 방법으로 제조되고 그의 제조시 유화제를 그래프팅 단계에서 첨가하지 않거나, 또는 알킬-, 아릴- 또는 알킬아릴술폰산 및 상기 화합물의 염, 알킬-, 아릴- 또는 알킬아릴 술페이트, 알킬-, 아릴- 또는 알킬아릴인산 및 이들 화합물의 염 또는 상기 언급된 화합물 중 다수의 혼합물로부터 선택된 화합물을 유화제로서 사용한 그래프트 중합체인 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 성분 B) 및 C)가 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법으로 제조된 그래프트 중합체인 조성물.

청구항 17

삭제

청구항 18

제1항에 따른 조성물을 포함하는 성형품.

청구항 19

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 우수한 저온 연성 (ductility)을 갖고 사출 성형 동안 비교적 높은 용융 유동성을 특징으로 하는 향상된 가공 특성을 특징으로 하는 충격성-개질 폴리카르보네이트 조성물에 관한 것이다. 또한 본 발명은 특히 고온에서 우수한 가공 안정성, 고온 다습 조건 하에서 노화에 우수한 안정성, 및 응력-균열에 우수한 내성을 갖는 상기 언급된 특성을 갖는 상기 폴리카르보네이트 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 높은 연성과 함께, 사출 성형 동안 비교적 높은 용융 유동성을 특징으로 하는 향상된 가공 특성을 특징으로 하는 내화성 폴리카르보네이트 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 충격성-개질 폴리카르보네이트 조성물, 예를 들어 ABS (아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌)와의 블렌드는 실온 및 저온에서 높은 연성 및 우수한 가공 특성을 갖는 것으로 공지되어 있다. 그러나, 요구되는 용도, 특히 복잡한 부품 기하구조의 달성을 위해서, 가공 특성을 더 향상시키는 것이 종종 바람직하다. 그러나, 목적하는 개선으로 유도하는 종래 기술의 통상적인 수단은 일반적으로 용매, 오일, 지방 등과 같은 매질의 영향 하에서 인성 및/또는 응력-균열 내성의 감소를 야기한다. 이는 고품질 연성 요건이, 일부 경우 저온에서도, 일반적으로 PC/ABS의 성분, 예를 들어 자동차 구조의 안전 부품에 대해 강제되기 때문에 중요하다. PC/ABS 블렌드의 용도의 상기 및 다른 분야에서, 예를 들어, 전자 제품용 하우징의 경우, 재료는 종종 다양한 매질 (예를 들어, 지방, 오일, 용매, 스킨 크립 등)과 접촉하게 되고, 기계적 응력하에서를 포함하여 가능한 한 오랫동안 손상없이 이러한 매질의 영향을 견뎌야 한다.
- [0003] PC/ABS 조성물의 추가 요건은 향상된 가공 안정성 뿐만 아니라, 가수분해 안정성, 즉 고온 다습 기후에서의 장기 안정성이다. 이는 폭넓은 공정 창 (process window)에 걸쳐서 높은 수준의 기계적 특성이 실현될 수 있고, 고온 또는 고온 다습 조건 하에서 저장된 후를 포함하여 가능한 한 변화가 적은 것을 보장하기 위해서 필수적이다.
- [0004] WO 01/25334는 벌크 중합 방법으로 제조된 ABS 기재 PC/ABS 조성물이 우수한 가공 안정성 뿐만 아니라 저온 인성 및 용융 유동성의 향상된 조화성을 가질 수 있음을 개시하고 있다. EP 0 900 827은 에멀전 중합 방법으로 제조된 ABS 기재 PC/ABS 조성물도 원리상 에멀전 방법으로 제조된 충격성 개질제가 실질적으로 염기성 성분이 없고 특수 유화제, 예를 들어 알킬술포네이트에 기초하여 제조되는 경우 우수한 가공 안정성을 가질 수 있음을 교시하고 있다. WO 91/18052 A1는 그래프트 중합체가 나트륨 이온 및 칼륨 이온 함량이 1,500 ppm 미만, 바람직하게는 800 ppm 미만이고 특정량의 산화 방지제를 포함하는 것을 특징으로 하는 높은 열 안정성의 PC/ABS 조성물을 개시하고 있다. WO 99/11713 A1는 그래프트 중합체가 1 ppm 미만의 알칼리 금속 함량을 갖는 점을 특징으로 하는, 향상된 수분에 대한 내성 및 동시에 높은 수준의 기계적 특성을 갖는 내화성 PC/ABS 조성물을 개시하고 있다. 특히, 그래프트 중합체의 나트륨 이온 및 칼륨 이온 함량은 1 ppm 미만이어야 한다.
- [0005] 또한, 상이한 중합 방법에 의해 제조된 다양한 ABS 그래프트 중합체의 혼합물을 포함하는 이러한 PC/ABS 조성물도 원리상 공지되어 있다.
- [0006] US-A 4,624,986 및 US-A 4,526,926은 낮은 광택도를 갖는 폴리카르보네이트 그래프트 공중합체 조성물을 개시하며, 벌크 중합 방법으로 제조된 그래프트 공중합체, 또는 에멀전 중합 방법으로 제조된 그래프트 공중합체 및 이들의 혼합물이 그래프트 공중합체로서 기술되어 있다. 사용된 ABS 중 SAN의 분자량은 여기에서 제한되지 않는다.
- [0007] US-A 4,677,162는 방향족 폴리카르보네이트, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌의 그래프트 공중합체 (ABS) 및 충격성 개질제를 포함하는 열가소성 조성물을 개시하고 있다. ABS 그래프트 중합체는 벌크 중합 방법에 의해서 제조되고, 폴리부타디엔 함량이 1 내지 18 중량%이고, 평균 고무 입자 크기는 0.75 μ m 초과이다. 엘라스토머 함량이 15 내지 98 중량%이고 평균 고무 입자 크기가 0.75 μ m 미만인, 바람직하게 에멀전 방법으로 제조된 엘라스토머 기재 그래프트 공중합체가 충격성 개질제로서 개시되어 있다. ABS에 함유된 SAN의 분자량의 영향은 논의되지 않았다.
- [0008] EP-A 0 312 929는 2종 이상의 그래프트 공중합체의 혼합물 (하나의 그래프트 공중합체는 에멀전 방법에 의해 제조되고 총 엘라스토머 함량 중 총량을 기준으로 과량으로 존재하며, 다른 그래프트 공중합체는 다른 방법 (예를 들어, 벌크 또는 벌크-현탁 중합)에 의해서 제조됨)을 갖는 PC/ABS 조성물을 개시하고 있다.
- [0009] WO 94/24210는 방향족 폴리카르보네이트, 2종 이상의 그래프트 공중합체의 혼합물 (하나의 그래프트 공중합체는 벌크 중합 방법에 의해 제조되고, 다른 그래프트 공중합체는 에멀전 중합 방법에 의해서 제조됨), 에폭시기 함유 공중합체 및 임의로는 방향족 공중합체를 포함하는 열가소성 조성물을 개시하고 있다.
- [0010] EP-A 0 456 030는 폴리카르보네이트, 및 벌크 그래프트 중합체와 그래프트 중합체 성분 중 함량이 10 내지 50 중량%인 에멀전 그래프트 중합체의 혼합물을 포함하는 그래프트 중합체 성분을 포함하는 PC/ABS 조성물을 개시하고 있다.
- [0011] EP 0 372 336 A2는 그래프트 중합체 및/또는 공중합체의 적어도 일부가, 86 중량% 이상의 비닐방향족을 포함하는 그래프트 기재 및/또는 공중합체로 대체되는 것을 특징으로 하는, 저온에서 고 인성을 갖는 PC/ABS 조성물을

개시하고 있다. 다양한 그래프트 중합체 및 공중합체 중의 SAN 분자량에 대해서는 언급이 없다.

[0012] WO 99/65991는 2종의 그래프트 공중합체의 혼합물을 포함하며, 그 중 하나의 그래프트 중합체의 평균 분자량이 50,000 내지 150,000 g/몰인 유리 SAN 공중합체를 포함하는, 향상된 아연 도금 (galvanizing) 특성을 갖는 충격성-개질 폴리카르보네이트 조성물을 개시하고 있다. 실시예는 특정 그래프트 중합체에 함유된 유리 SAN 공중합체의 평균 분자량이 30,000 g/몰까지 상이한, 그래프트 중합체 혼합물을 포함하는 조성물을 개시하고 있다.

발명의 상세한 설명

[0013] 본 발명의 기초가 되는 목적은 인성 (저온에서의 인성 포함)과 용융 유동성의 향상된 조화성 (balance)을 갖고, 고온 다습한 기후의 영향 하에서 우수한 내노화성, 우수한 가공 안정성, 및 우수한 내화학성을 갖는 복잡한 성형품의 제조를 위한 PC/ABS 성형 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 높은 인성 및 향상된 용융 유동성의 난연성 성형 조성물을 제공하는 것이다.

[0014] 놀랍게도, 상기 언급된 목적은 각각 유리 (즉, 고무에 화학적으로 결합되지 않음) (공)중합체를 포함하는 2종 이상의 그래프트 중합체 유형의 혼합물, 및 임의로 첨가된 (공)중합체를 포함하며, 제1 그래프트 중합체 중 유리 (공)중합체의 중량평균 분자량이 제2 그래프트 중합체 중 유리 (공)중합체의 평균 분자량에 비해, 또는 추가 (공)중합체가 첨가되는 경우, 제2 그래프트 중합체의 유리 (공)중합체와 첨가된 (공)중합체의 혼합물의 중량평균 분자량에 비해 32,000 g/몰 이상, 바람직하게는 40,000 g/몰 이상, 특히 60,000 g/몰 이상 더 낮은 충격성-개질 폴리카르보네이트 조성물에 의해서 달성됨이 발견되었다.

[0015] 따라서, 본 발명은

[0016] A) 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트,

[0017] B) 제1 그래프트 중합체,

[0018] C) 제2 그래프트 중합체,

[0019] D) 임의로는 (공)중합체, 및

[0020] E) 임의로는 내화제

[0021] 를 포함하며, 여기서 그래프트 중합체 B 중 유리 (공)중합체의 중량평균 분자량이 그래프트 중합체 C 중 유리 (공)중합체와 (공)중합체 D의 혼합물의 중량평균 분자량에 비해 32,000 g/몰 이상, 바람직하게는 40,000 g/몰 이상, 특히 60,000 g/몰 이상보다 더 낮은 조성물을 제공한다.

[0022] 바람직한 실시양태에서, 그래프트 중합체 및 (공)중합체 B+C+D의 전체 중 그래프트 중합체 B 함량은 15 내지 85 중량%, 특히 20 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 75 중량%이다.

[0023] 본 발명에 따른 바람직한 조성물은 성분 B, 및 특히 바람직한 실시양태에서는 그래프트 중합체 B 및 C가 모두 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법에 의해서 제조된 것인 조성물이다.

[0024] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물은

[0025] A) 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트 25 내지 85 중량부, 바람직하게는 35 내지 80 중량부, 특히 바람직하게는 40 내지 75 중량부, 및

[0026] B) 바람직하게는 중량평균 분자량이 60,000 내지 99,000, 바람직하게는 70,000 내지 98,000 g/몰, 특히 바람직하게는 70,000 내지 90,000 g/몰인 유리 (즉, 고무에 화학적으로 결합되지 않음) 공중합체를 포함하는 제1 고무-개질 그래프트 중합체 1 내지 60 중량부, 바람직하게는 2 내지 50, 특히 바람직하게는 3 내지 40 중량부,

[0027] C) 제2 고무-개질 그래프트 중합체 1 내지 60 중량부, 바람직하게는 2 내지 50 중량부, 특히 바람직하게는 3 내지 40 중량부,

[0028] D) (공)중합체 0 내지 40 중량부, 바람직하게는 0 내지 30 중량부, 특히 바람직하게는 3 내지 20 중량부, 및

[0029] E) 내화제 0 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 25 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 20 중량부

[0030] 를 포함하며, 여기서 그래프트 중합체 B 중 유리 (공)중합체의 중량평균 분자량이 그래프트 중합체 C 중 유리 (공)중합체와 (공)중합체 D의 혼합물의 중량평균 분자량에 비해 32,000 g/몰 이상, 바람직하게는 40,000 g/몰

이상, 특히 60,000 g/몰 이상 더 낮고, 성분 A+B+C+D+E의 중량부 합은 100으로 표준화된다.

[0031] 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법으로 제조된 2종의 그래프트 중합체의 혼합물, 또는 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법으로 제조된 1종의 그래프트 중합체와 에멀전 방법으로 제조된 1종의 그래프트 중합체의 혼합물, 또는 에멀전 방법으로 제조된 2종의 그래프트 중합체의 혼합물이 그래프트 중합체 B) 및 C)로서 사용되고, 그래프트 중합체 B) 및 C)는 바람직하게는 특히 고온 다습 조건 하에서 폴리카르보네이트를 촉매적으로 분해시키는 성분 또는 가공 관련 불순물이 없다.

[0032] 특히 바람직하게는 실시양태에서, 성분 B 또는 C 중 하나 이상, 바람직하게는 성분 B는 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법으로 제조된 그래프트 중합체이다. 본 발명에 따른 상기 조성물에서 그래프트 중합체 B 및 C가 모두 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법으로 제조된 것이 특히 바람직하다.

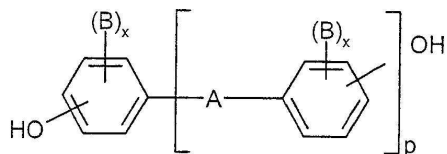
[0033] **성분 A**

[0034] 본 발명에 따라 적합한 성분 A의 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 문헌으로부터 공지되어 있거나, 또는 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다 (방향족 폴리카르보네이트의 제조에 대해서, 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 및 DE-A 3 832 396 참조; 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 대해서, 예를 들어 DE-A 3 077 934 참조).

[0035] 방향족 폴리카르보네이트의 제조는 예를 들어 디페놀을 탄소산 할라이드, 바람직하게는 포스젠, 및/또는 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드와 임의로는 사슬 중결제, 예를 들어 모노페놀을 사용하고 임의로는 삼관능성 이상, 예를 들어 트리페놀 또는 테트라페놀인 분지화제를 사용하여 상 계면 방법에 의해서 반응시켜 수행된다. 또한, 디페놀을 예를 들어 디페닐 카르보네이트와 반응시키는 용융 중합 방법을 통한 제조도 가능하다.

[0036] 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은 바람직하게는 하기 화학식 I의 것들이다.

화학식 I



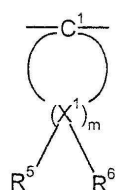
[0037]

[0038] 식 중,

[0039] A는 단일 결합, C₁ 내지 C₅-알킬렌, C₂ 내지 C₅-알킬리덴, C₅ 내지 C₆-시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, 헤테로원자를 임의로 함유하는 추가 방향족 고리가 융합될 수 있는 C₆ 내지 C₁₂-아릴렌이거나,

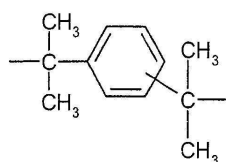
[0040] 또는 하기 화학식 II 또는 화학식 III의 라디칼이고,

화학식 II



[0041]

화학식 III



- [0042]
- [0043] B는 각 경우에 C_1 내지 C_{12} -알킬, 바람직하게는 메틸, 또는 할로젠, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬이고,
- [0044] x는 각 경우에 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,
- [0045] p는 1 또는 0이고
- [0046] R^5 및 R^6 는 각 X^1 에 대해서 독립적으로 선택될 수 있고, 서로에 대해서 독립적으로 할로젠 또는 C_1 내지 C_6 -알킬, 바람직하게는 할로젠, 메틸 또는 에틸을 나타내고,
- [0047] X^1 는 탄소를 나타내고
- [0048] m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수를 나타내되, 적어도 하나의 X^1 원자에서 R^5 및 R^6 은 동시에 알킬이다.
- [0049] 바람직한 디페놀은 히드록시논, 레소르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)- C_1 - C_5 -알칸, 비스-(히드록시페닐)- C_5 - C_6 -시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 술폰사이드, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술폰 및 α, α -비스-(히드록시페닐)-다이소프로필-벤젠 및 이들의 고리-브롬화 및/또는 고리-염소화 유도체이다.
- [0050] 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'-디히드록시디페닐 술폰사이드, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰 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.
- [0051] 디페놀은 개별적으로 또는 임의의 목적하는 혼합물로서 사용될 수 있다. 디페놀은 문헌으로부터 공지되어 있거나, 또는 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 수득가능하다.
- [0052] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 사슬 종결제는 예를 들어, 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀, 및 장쇄 알킬페놀, 예를 들어 4-[2-(2,4,4-트리메틸헵틸)]-페놀, DE-A 2 842 005에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀 또는 알킬 치환체 중 총 탄소 원자가 8개 내지 20개인 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예를 들어 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 일반적으로 사용된 특정 디페놀의 몰 함을 기준으로 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.
- [0053] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 중량평균 분자량 (M_w , 예를 들어 초원심분리 또는 광 산란 측정법에 의해 측정됨)이 10,000 내지 200,000 g/몰, 바람직하게는 15,000 내지 80,000 g/몰, 특히 바람직하게는 24,000 내지 32,000 g/몰이다.
- [0054] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 특히 바람직하게는 사용된 디페놀의 함을 기준으로 0.05 내지 2.0 몰%의 삼관능성 이상인 화합물, 예를 들어 3개 이상의 페놀성 기를 갖는 것들을 혼합함으로써 분지될 수 있다.
- [0055] 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 둘 다 적합하다. 본 발명에 따른 성분 A의 코폴리카르보네이트를 제조하기 위해 사용되는 디페놀의 총량을 기준으로 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%의 히드록시아릴옥시 말단기를 갖는 폴리디오르가노실록산이 사용될 수도 있다. 이들은 공지되어 있고 (US 3 419 634), 문헌으로부터 공지된 방법에 의해서 제조될 수 있다. 폴리디오르가노실록산 함유 코폴리카르보네이트의

제조는 DE-A 3 334 782에 기술되어 있다.

- [0056] 바람직한 폴리카르보네이트는, 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외에, 디페놀의 몰 함을 기준으로 15 몰% 이하의 바람직하거나 또는 보다 바람직한 것으로 언급된 다른 디페놀, 특히 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판올을 갖는 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트이다.
- [0057] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 디할라이드는 바람직하게는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 이가산 (diacid) 디클로라이드이다.
- [0058] 1:20 내지 20:1 비율의 이소프탈산과 테레프탈산의 이가산 디클로라이드의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0059] 폴리에스테르 카르보네이트의 제조시 탄소산 할라이드, 바람직하게는 포스젠이 추가로 이관능성 산 유도체로서 함께 사용된다.
- [0060] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 가능한 사슬 종결제는 이미 언급된 모노페놀 이외에, 그의 클로로탄소산 에스테르 및 C₁ 내지 C₂₂-알킬기 또는 할로젠 원자로 임의로 치환될 수 있는 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드, 및 지방족 C₂ 내지 C₂₂-모노카르복실산 클로라이드이다.
- [0061] 사슬 종결제의 양은 페놀 사슬 종결제의 경우 디페놀의 몰을, 모노카르복실산 클로라이드 사슬 종결제의 경우 디카르복실산의 몰을 기준으로 각 경우에 0.1 내지 10 몰%이다.
- [0062] 또한, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수 있다.
- [0063] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 선형이거나 또는 공지된 방식으로 분지될 수 있다 (이와 관련하여 DE-A 2 940 024 및 DE-A 3 007 934 참조).
- [0064] 사용될 수 있는 분지화제는 예를 들어, 0.01 내지 1.0 몰%(사용된 디카르복실산 디클로라이드 기준)의 삼관능성 이상인 카르복실산 클로라이드, 예를 들어 트리메스산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 테트라클로라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 테트라클로라이드 또는 피로멜리트산 테트라클로라이드, 또는 사용된 디페놀을 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 삼관능성 이상인 페놀, 예를 들어 플루오로글루시놀, 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-페닐메탄)-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 및 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리페닐]-메틸]-벤젠이다. 페놀 분지화제는 초기에 디페놀과 함께 반응 용기로 도입될 수 있고, 산 클로라이드 분지화제는 산 디클로라이드와 함께 도입될 수 있다.
- [0065] 열가소성 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 중 카르보네이트 구조 단위의 함량은 원하는 대로 변경할 수 있다. 바람직하게는, 카르보네이트기의 함량은 에스테르기와 카르보네이트기의 함을 기준으로 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 에스테르 및 카르보네이트 함량은 둘 다 중축합체에 블록 형태 또는 랜덤 분포의 형태로 존재할 수 있다.
- [0066] 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트의 상대 용액 점도 (η_{rel})는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.20 내지 1.32의 범위이다 (25°C에서 메틸렌 클로라이드 용액 100 ml 중의 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트 0.5 g의 용액에서 측정됨).
- [0067] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 단독으로 또는 임의의 목적하는 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0068] **성분 B**
- [0069] 성분 B는
- [0070] B.1) B.1.1) 비닐방향족 (예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌), 고리-치환 비닐방향족 (예를 들어, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및 메타크릴산 (C₁-C₈)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 65 내지 85 중량%, 바람직하게는 70 내지 80 중량%

(B.1 기준), 및

- [0071] B.1.2) 비닐 시아니드 (예를 들어, 불포화 니트릴, 예를 들어 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트) 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어, 무수물 및 이미드) (예를 들어, 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이미드)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 15 내지 35 중량%, 바람직하게는 20 내지 30 중량% (B.1 기준)
- [0072] 의 혼합물 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 90 중량% (성분 B 기준)가
- [0073] B.2) 유리 전이 온도가 0°C 미만, 바람직하게는 -20°C 미만이고 일반적으로 평균 입자 크기 (d_{50} 값)가 0.05 내지 10 μm , 바람직하게는 0.1 내지 5 μm , 특히 바람직하게는 0.15 내지 1.5 μm 인 1종 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 70 내지 10 중량% 상에 그래프팅된
- [0074] 그래프트 중합체를 포함한다.
- [0075] 평균 입자 크기 d_{50} 는 각 경우 그 크기 초과와 입자가 50 중량%이고, 그 크기 미만의 입자가 50 중량%인 직경이다. 이는 초원심분리 측정법을 사용하여 결정될 수 있다 (문헌 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796]).
- [0076] 바람직한 단량체 B.1.1은 단량체 스티렌, α -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 하나 이상으로부터 선택되고, 바람직한 단량체 B.1.2는 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0077] 특히 바람직한 단량체는 B.1.1 스티렌 및 B.1.2 아크릴로니트릴이다.
- [0078] 그래프트 중합체 B에 적합한 그래프트 기재 B.2는 예를 들어, 디엔 고무, 디엔/비닐 블록 공중합체 고무, EP(D)M 고무, 즉 에틸렌/프로필렌 및 임의로는 디엔에 기재한 고무, 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무, 및 이러한 고무의 혼합물, 또는 실리콘 및 아크릴레이트 성분이 서로 화학적으로(예를 들어, 그래프팅에 의해) 가교된 규소/아크릴레이트 복합 고무이다.
- [0079] 바람직한 그래프트 기재 B.2는 디엔 고무 (예를 들어, 부타디엔 또는 이소프렌에 기초한 것), 디엔/비닐 블록 공중합체 고무 (예를 들어, 부타디엔 및 스티렌의 블록에 기초한 것), 디엔 고무와 추가 공중합성 단량체의 공중합체 (예를 들어, B.1.1 및 B.1.2에 따름) 및 상기 언급된 고무 유형의 혼합물이다. 순수한 폴리부타디엔 고무 및 스티렌/부타디엔 블록 공중합체 고무가 특히 바람직하다.
- [0080] 그래프트 중합체의 겔 함량은 15 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상 (아세톤에서 측정)이다. 그래프트 중합체의 겔 함량은 25°C의 적합한 용매 중에서 측정된다 (문헌 [M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977]).
- [0081] 특히 바람직한 중합체 B는 예를 들어, DE-A 2 035 390 (= US 3 644 574) 또는 DE-A 2 248 242 (= GB 1 409 275), 및 문헌 [Ullmanns, Enzyklopaedie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), p. 280 et seq.]에 기술된 것과 같은 자유-라디칼 중합에 의해 제조된 ABS 중합체(에멀전, 벌크 및 현탁 ABS)이다.
- [0082] 그래프트 중합체 B는 B.1.1 및 B.1.2의 유리 (즉, 고무 기재에 화학적으로 결합되지 않음) 공중합체를 포함하고, 이는 적합한 용매 (예를 들어, 아세톤)에 용해될 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [0083] 그래프트 중합체 B는 바람직하게는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량평균 분자량 (M_w)이 60,000 내지 99,000 g/몰, 바람직하게는 70,000 내지 98,000 g/몰, 특히 바람직하게는 70,000 내지 90,000 g/몰인 B.1.1 및 B.1.2의 유리 공중합체를 포함한다.
- [0084] 성분 B에는 바람직하게는 특히 고온 다습 조건 하에서 폴리카르보네이트의 분해를 촉진하는 성분 또는 가공 관련 불순물이 없다. 따라서, 특히 성분 B는 염기성 화합물, 예를 들어, 카르복실산 및 카르복실산 유도체의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염, 특히 지방산의 염이 없고, 아민, 아마이드 및 금속 카르보네이트가 없다. 이러한 화합물은 예를 들어, 에멀전 중합에서 중합 보조제로서, 또는 그래프트 중합체에 첨가하기 위해 사용된다.
- [0085] 그래프트 중합체 B는 특히 바람직하게는 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법으로 제조된다.
- [0086] 바람직한 실시양태에서, 그래프트 중합체 B는 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 공정에서 제조되고, 고무 함량이

10 내지 25 중량%인 부타디엔/스티렌 블록 공중합체 고무, 및 각 경우 그래프트 셀의 단량체를 기준으로 아크릴로니트릴 22 내지 27 중량% 및 스티렌 73 내지 78 중량%를 포함하는 그래프트 셀에 기초하고, 그래프트 중합체의 겔 함량 (아세톤에서 측정됨)은 20 내지 30 중량%이다.

[0087] 성분 C

[0088] 성분 C는

[0089] C.1) C.1.1) 비닐방향족 (예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌), 고리-치환 비닐방향족 (예를 들어, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및 메타크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 65 내지 85 중량%, 바람직하게는 70 내지 80 중량% (C.1 기준), 및

[0090] C.1.2) 비닐 시아니드 (예를 들어, 불포화 니트릴, 예를 들어 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트) 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어, 무수물 및 이미드) (예를 들어, 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이미드)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 15 내지 35 중량%, 바람직하게는 20 내지 30 중량% (C.1 기준)

[0091] 의 혼합물 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 90 중량% (성분 C 기준)가

[0092] C.2) 유리 전이 온도가 0°C 미만, 바람직하게는 -20°C 미만이고, 일반적으로 평균 입자 크기 (d_{50})가 0.05 내지 $10\ \mu\text{m}$, 바람직하게는 0.1 내지 $5\ \mu\text{m}$, 특히 바람직하게는 0.15 내지 $1.5\ \mu\text{m}$ 인 1종 이상의 그래프트 기재 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 70 내지 10 중량% 상에 그래프팅된

[0093] 그래프트 중합체를 포함한다.

[0094] 평균 입자 크기 d_{50} 은 각 경우 그 크기 초과와 입자가 50중량%이고 그 크기 미만의 입자가 50 중량%인 직경이다. 이는 초원심분리 측정법을 사용하여 결정될 수 있다 (문헌 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796] 참조).

[0095] 바람직한 단량체 C.1.1은 단량체 스티렌, α -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 하나 이상으로부터 선택되고, 바람직한 단량체 C.1.2는 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 중 하나 이상으로부터 선택된다.

[0096] 특히 바람직한 단량체는 C.1.1 스티렌 및 C.1.2 아크릴로니트릴이다.

[0097] 그래프트 중합체 C에 적합한 그래프트 기재 C.2는 예를 들어, 디엔 고무, 디엔/비닐 블록 공중합체 고무, EP(D)M 고무, 즉 에틸렌/프로필렌 및 임의로는 디엔에 기재한 고무, 및 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프로펜 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무, 및 이러한 고무의 혼합물, 또는 실리콘 및 아크릴레이트 성분이 서로 화학적으로 (예를 들어, 그래프팅에 의해) 결합된 규소/아크릴레이트 복합 고무이다.

[0098] 바람직한 그래프트 기재 C.2는 디엔 고무 (예를 들어 부타디엔 또는 이소프렌 기재), 디엔/비닐 블록 공중합체 고무 (예를 들어 부타디엔 및 스티렌의 블록에 기재), 디엔 고무와 공중합성 단량체 (예를 들어, C.1.1 및 C.1.2에 따름)의 공중합체 및 상기 언급된 고무 유형의 혼합물이다. 순수한 폴리부타디엔 고무 및 스티렌/부타디엔 블록 공중합체 고무가 특히 바람직하다.

[0099] 그래프트 중합체 C의 겔 함량은 15 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상 (아세톤에서 측정됨)이다. 그래프트 중합체의 겔 함량은 25°C 의 적합한 용매 중에서 측정된다 (문헌 [M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977]).

[0100] 특히 바람직한 중합체 C는 예를 들어, DE-A 2 035 390 (= US 3 644 574) 또는 DE-A 2 248 242 (= GB 1 409 275) 및 문헌 [Ullmanns, Enzyklopaedie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), p. 280 et seq]에 기술된, 자유-라디칼 중합에 의해 제조된 ABS 중합체이다 (에멀전, 벌크 및 현탁 ABS).

[0101] 그래프트 중합체 C는 C.1.1 및 C.1.2의 유리 (즉, 고무 기재에 화학적으로 결합되지 않음) 공중합체를 포함하며, 이는 적합한 용매 (예를 들어, 아세톤)에 용해될 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0102] C.1.1 및 C.1.2의 유리 공중합체는 성분 B의 B.1.1 및 B.1.2의 유리 공중합체보다 높은 중량평균 분자량을

갖고, 두 성분 B 및 C에서 유리 공중합체의 분자량 (겔 투과 크로마토그래피로 측정됨)은 서로에 대해 32,000 g/몰, 바람직하게는 40,000 g/몰, 특히 60,000 g/몰 이상의 차이가 난다.

[0103] 성분 C에는 바람직하게는 특히 고온 다습 조건 하에서 폴리카르보네이트의 분해를 촉진하는 성분 또는 가공 관련 불순물이 없다. 따라서, 특히 성분 C는 염기성 화합물, 예를 들어 카르복실산 및 카르복실산 유도체의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염, 특히 지방산 염, 및 아민이 없고, 아마이드 및 금속 카르보네이트가 없다. 이러한 화합물은 예를 들어, 에멀전 중합에서 중합 보조제로서, 또는 그래프트 중합체에 첨가하기 위해 사용된다.

[0104] 성분 C가 에멀전 방법으로 제조된 그래프트 중합체인 경우, 바람직하게는 유화제가 그래프트 중합체 제조시의 그래프팅 단계에서 첨가되지 않거나, 또는 산 또는 강산의 염이 유화제로서 사용된다. 언급될 수 있는 적합한 유화제는 특히 알킬-, 아릴- 또는 알킬아릴술폰산 또는 이들 화합물의 염, 알킬, 알릴 또는 알킬아릴 술페이트, 알킬-, 아릴- 또는 알킬아릴인산 또는 이들 화합물의 염 또는 상기 언급된 화합물의 혼합물이다.

[0105] 그래프트 중합체 C는 특히 바람직하게는 벌크, 용액 또는 벌크-현탁 중합 방법으로 제조된다.

[0106] 성분 D

[0107] 조성물은 추가 성분 D로서 비닐방향족, 비닐 시아니드 (불포화 니트릴), (메트)아크릴산 (C_1 내지 C_8)-알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어, 무수물 및 이미드)로 이루어진 군으로부터 1종 이상의 단량체의 (공)중합체를 포함할 수 있다.

[0108] 특히 적합한 (공)중합체 D는

[0109] D.1 비닐방향족 (예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌), 고리-치환 비닐방향족 (예를 들어, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및 (메트)아크릴산 (C_1 - C_8)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 65 내지 85 중량%, 특히 바람직하게는 70 내지 80 중량% ((공)중합체 D 기준), 및

[0110] D.2 비닐 시아니드 (예를 들어, 불포화 니트릴, 예를 들어 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), (메트)아크릴산 (C_1 - C_8)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트), 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이미드) 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 30 중량% ((공)중합체 D 기준)

[0111] 의 (공)중합체이다.

[0112] 이들 (공)중합체 D는 수지형이며, 열가소성이고 고무를 함유하지 않는다. D.1 스티렌과 D.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 바람직하다.

[0113] 이러한 (공)중합체 D는 공지되어 있고, 자유-라디칼 중합, 특히 에멀전, 현탁, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조될 수 있다. (공)중합체 D는 바람직하게는 평균 분자량 M_w (중량평균, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정됨)이 50,000 내지 200,000 g/몰, 바람직하게는 80,000 내지 200,000 g/몰, 특히 바람직하게는 100,000 내지 200,000 g/몰이다.

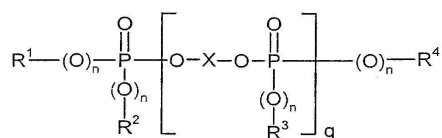
[0114] 성분 E

[0115] 내화제, 예를 들어 할로젠화 유기 화합물 또는 인-함유 내화제가 성분 E로서_본 발명에 따른 조성물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는 후자의 내화제를 사용한다.

[0116] 본 발명에 따라 관련된 인-함유 내화제 (E)는 바람직하게는 모노- 및 올리고머성 인산 및 포스폰산 에스테르, 포스포네이트아민 및 포스포젠으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 내화제로서 하나 이상의 다양한 상기 군으로부터 선택된 여러 성분의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 본원에 특별히 언급되지 않은 다른 할로젠-무함유 인 화합물도 또한 단독으로 또는 임의의 목적하는 조합으로 다른 할로젠-무함유 인 화합물과 함께 사용될 수 있다.

[0117] 바람직한 모노- 및 올리고머성 인산 및 포스폰산 에스테르는 하기 일반식 IV의 인 화합물이다.

화학식 IV



[0118]

[0119]

[0120]

[0121]

[0122]

[0123]

[0124]

[0125]

[0126]

[0127]

[0128]

식 중,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 은 서로 독립적으로 각 경우에 임의로 할로젠화된 C_1 내지 C_8 -알킬, 각 경우에 임의로 알킬-, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 -알킬-, 및/또는 할로젠-, 바람직하게는 염소- 또는 브롬-치환 C_5 내지 C_6 -시클로알킬, C_6 내지 C_{12} -아릴 또는 C_7 내지 C_{12} -아르알킬을 나타내고,

n 은 서로 독립적으로 0 또는 1을 나타내고,

q 는 0 내지 30을 나타내고,

X 는 OH 치환되고 8개 이하의 에테르 결합을 함유할 수 있는 탄소 원자가 6개 내지 30개인 단환 또는 다환 방향족 라디칼 또는 탄소 원자가 2개 내지 30개인 선형 또는 분지형 지방족 라디칼을 나타낸다.

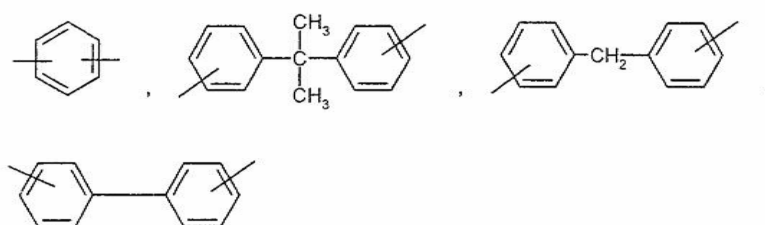
바람직하게는, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 은 서로 독립적으로 C_1 내지 C_4 -알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐- C_1 - C_4 -알킬을 나타낸다. 방향족 기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 할로젠기 및/또는 알킬기, 바람직하게는 염소, 브롬 및/또는 C_1 내지 C_4 -알킬로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 아릴 라디칼은 크레실, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐 및 상응하는 그의 브롬화 및 염소화 유도체이다.

X 는 화학식 IV에서 바람직하게는 탄소 원자가 6개 내지 30개인 단환 또는 다환 방향족 라디칼을 나타낸다. 이는 바람직하게는 화학식 I의 디페놀로부터 유도된다.

n 는 화학식 IV에서 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, n 은 바람직하게는 1이다.

q 는 0 내지 30의 값을 나타낸다. 화학식 IV의 다양한 성분의 혼합물을 사용하고, 바람직하게는 수-평균 q 값이 0.3 내지 20, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 1.05 내지 1.4인 혼합물을 사용할 수 있다.

X 는 특히 바람직하게는



[0129]

[0130]

[0131]

[0132]

[0133]

또는 그의 염소화 또는 브롬화 유도체를 나타내고, 특히 X 는 레소르시놀, 히드로퀴논, 비스페놀 A 또는 디페닐 페놀로부터 유도된다. X 는 특히 바람직하게는 비스페놀 A로부터 유도된다.

비스페놀 A로부터 유도된 화학식 IV의 올리고머성 인산 에스테르의 사용은, 상기 인 화합물이 제공된 조성물이 특히 높은 응력-균열 내성 및 내가수분해성, 및 사출 성형에 의한 가공 동안 특히 낮은 침적물 형성 경향을 갖기 때문에 특히 유리하다. 또한, 특히 높은 열 변형점이 이들 내화제를 사용하여 달성될 수 있다.

모노포스페이트 ($q=0$), 올리고포스페이트 ($q=1-30$), 또는 모노포스페이트와 올리고포스페이트의 혼합물이 본 발명에 따른 성분 E로서 사용될 수 있다.

화학식 IV의 단인 (monophosphorus) 화합물은 특히 트리부틸 포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리카레실 포스페이트, 디페닐 크레실 포스페이트, 디페닐 옥틸 포스페이트, 디페닐 2-에틸크레실 포스페이트, 트리-(이소프로필페닐) 포스페이트, 할로젠-

치환 아릴 포스페이트, 메틸포스폰산 디메틸 에스테르, 메틸포스폰산 디페닐 에스테르, 페닐포스폰산 디에틸 에스테르, 트리페닐포스핀 옥시드 또는 트리카레실포스핀 옥시드이다.

[0134] 성분 E의 화학식 IV에 따른 인 화합물은 공지되어 있거나 (예를 들어, EP-A 363 608, EP-A 640 655 참조) 또는 유사한 방식으로 공지된 방법으로 제조될 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, vol. 18, p. 301 et seq. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, p. 43; Beilstein vol. 6, p. 177]).

[0135] 평균 q값은 적당한 방법 (가스 크로마토그래피 (GC), 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC) 또는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC))을 사용하여 포스페이트 혼합물의 조성 (분자량 분포)을 측정하고, 그로부터 q에 대한 평균값을 계산함으로써 결정될 수 있다.

[0136] 포스포네이트아민은 바람직하게는 화학식 V의 화합물이다.

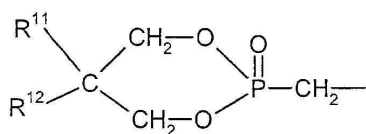
화학식 V

[0137] $A_{3-y}-NB_y^1$

[0138] 식 중,

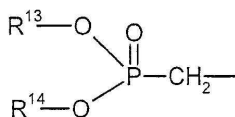
[0139] A는 하기 화학식 Va 또는 Vb의 라디칼을 나타내고,

화학식 Va



[0140]

화학식 Vb



[0141]

[0142] R^{11} 및 R^{12} 는 서로 독립적으로 비치환 또는 치환 C_1 - C_{10} -알킬 또는 비치환 또는 치환 C_6 내지 C_{10} -아릴을 나타내고,

[0143] R^{13} 및 R^{14} 는 서로 독립적으로 비치환 또는 치환 C_1 - C_{10} -알킬 또는 비치환 또는 치환 C_6 내지 C_{10} -아릴을 나타내거나, 또는

[0144] R^{13} 및 R^{14} 는 함께 비치환 또는 치환 C_3 내지 C_{10} -알킬렌을 나타내고,

[0145] y는 0, 1 또는 2를 나타내고,

[0146] B^1 는 독립적으로 수소, 임의로는 할로겐화 C_2 내지 C_8 -알킬 또는 비치환 또는 치환 C_6 내지 C_{10} -아릴을 나타낸다.

[0147] B^1 은 바람직하게는 독립적으로 수소, 또는 비치환되거나 또는 할로겐으로 치환될 수 있는 에틸 또는 n- 또는 이소-프로필, 또는 C_1 내지 C_4 -알킬- 및/또는 할로겐-치환 C_6 내지 C_{10} -아릴, 특히 페닐 또는 나프틸을 나타낸다.

[0148] R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 중 알킬은 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-, 이소-, sec- 또는 tert-부틸, 펜틸 또는 헥실을 나타낸다.

[0149] R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 중 치환된 알킬은 바람직하게는 독립적으로 할로겐으로 치환된 C_1 내지 C_{10} -알킬, 특히 일치환 또는 이치환된 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-, 이소-, sec- 또는 tert-부틸, 펜틸 또는 헥실을 나

타낸다.

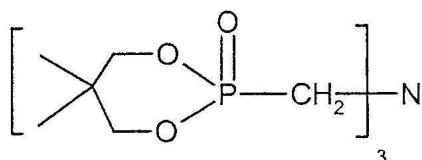
[0150] R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 중 C_6 내지 C_{10} -아릴은 바람직하게는 독립적으로 페닐, 나프틸 또는 비나프틸, 특히 *o*-페닐, *o*-나프틸, *o*-비나프틸을 나타내며, 이들은 할로겐으로 (일반적으로 일-, 이- 또는 삼-)치환될 수 있다.

[0151] R^{13} 및 R^{14} 는 이들이 직접적으로 결합된 산소 원자와 인 원자와 함께 고리 구조를 형성할 수 있다.

[0152] 예로써 언급되고 바람직한 화합물은 다음과 같다.

[0153] 하기 화학식 Va1의 5,5,5',5'',5''',5''''-헥사메틸트리스(1,3,2-디옥사포스포리난-메탄)아미노-2,2',2''-트리옥시드

화학식 Va1



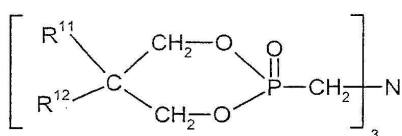
[0154]

[0155] 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-5,5-디메틸-, P,2-디옥시드; 1,3,2-디옥사포스-포리난-2-메탄아민, N-[[5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-5,5-디메틸-N-페닐-, P,2-디옥시드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디부틸-5,5-디메틸-, 2-옥시드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄이민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-N-에틸-5,5-디메틸-, P,2-디옥시드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N-[(5,5-디클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디클로로메틸-, P,2-디옥시드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-5,5-디클로로메틸-N-페닐-, P,2-디옥시드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디-(4-클로로부틸)-5,5-디메틸-, 2-옥시드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄이민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메탄]-N-(2-클로로에틸)-5,5-디(클로로메틸)-, P,2-디옥시드이다.

[0156] 또한 바람직한 화합물은 다음과 같다.

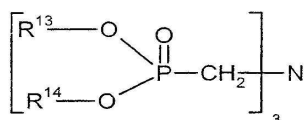
[0157] 하기 화학식 Va2 또는 Va3의 화합물,

화학식 Va2



[0158]

화학식 Va3



[0159]

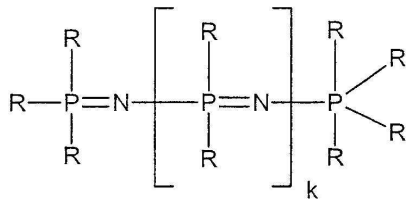
[0160] 식 중,

[0161] R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는 상기 언급된 의미를 갖는다.

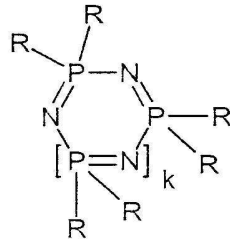
[0162] 화학식 Va2 및 Va1의 화합물이 특히 바람직하다. 포스포네이트아민의 제조는 예를 들어 US-PS 5 844 028에 기술되어 있다.

[0163] 포스파젠은 화학식 VIa 및 VIb의 화합물이다.

화학식 VIa



화학식 VIb



식 중,

R은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 아미노, 각 경우에 임의로 할로젠화, 바람직하게는 불소로 할로젠화된 C₁ 내지 C₈-알킬, 또는 C₁ 내지 C₈-알콕시, 각 경우에 임의로는 알킬-, 바람직하게는 C₁ 내지 C₄-알킬-, 및/또는 할로젠-, 바람직하게는 염소- 및/또는 브롬-치환된 C₅ 내지 C₆-시클로알킬, C₆ 내지 C₂₀-아릴, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸, C₆ 내지 C₂₀-아릴옥시, 바람직하게는 페녹시 또는 나프틸록시, 또는 C₇ 내지 C₁₂-아르알킬, 바람직하게는 페닐-C₁-C₄-알킬을 나타내고,

k는 0 또는 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 10을 나타낸다.

언급될 수 있는 예는 프로폭시포스파젠, 페녹시포스파젠, 메틸페녹스포스파젠, 아미노포스파젠 및 플루오로알킬포스파젠이다. 페녹시포스파젠이 바람직하다.

포스파젠은 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 라디칼 R은 항상 동일하거나, 또는 화학식 Ia 및 Ib의 2 이상의 라디칼은 상이할 수 있다. 포스파젠 및 이들의 제조는 예를 들어 EP-A 728 811, DE-A 1 961668 및 WO 97/40092에 기술되어 있다.

내화제는 단독으로 또는 임의의 목적하는 서로간의 혼합물 또는 다른 내화제와의 혼합물로 사용될 수 있다.

성분 F

또한, 조성물은 추가 통상적인 중합체 첨가제 (성분 F), 예를 들어 내화 상승제, 적화 방지제 (예를 들어, 불소화 폴리올레핀, 실리콘 및 아라미드 섬유 물질 등급의 화합물), 윤활제 및 이형제 (예를 들어, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트), 기백제, 대전 방지제, 안정화제, 충전제 및 보강 물질 (예를 들어, 유리 섬유 또는 탄소 섬유, 운모, 카올린, 활석, CaCO₃ 및 유리 플레이크) 및 염료 및 안료를 포함한다.

성형 조성물 및 성형품의 제조

본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물은 공지된 방식으로 특정 성분을 혼합하고, 혼합물을 통상적인 장치, 예를 들어 내부 혼련기, 압출기 및 이축-스크류에서 200℃ 내지 300℃의 온도로 용융 배합 및 용융 압출하여 제조한다.

개별 성분들의 혼합은 공지된 방식으로 특히 약 20℃ (실온) 또는 보다 높은 온도에서 연속적으로 또는 동시에 수행될 수 있다.

바람직한 실시양태에서, 성분 D 또는 성분 D의 일부를 성분 B 및/또는 C 또는 성분 B 및/또는 C의 일부와 반응시켜 예비배합물을 제공한다. 따라서, 본 발명은 또한 B) 및 C)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 그

래프트 중합체 또는 그의 일부 및 성분 D 또는 성분 D의 일부를 배합에 의해서 제조된 예비배합물의 형태로 사용한 조성물을 제공한다. 에멀전 중합 방법으로 제조된 성분 C에 따른 그래프트 중합체와 성분 D에 따른 공중합체 또는 그의 일부의 예비배합물이 특히 바람직하게 사용되고, 바람직한 실시양태에서, 상기 예비배합물은 두 개의 성분 C 및 D를 200 내지 260℃의 온도에서 진공을 적용하면서 용융물로 혼합하여 제조된다.

[0178] 특히 바람직한 실시양태에서, 예비배합물을 상응하는 성분으로부터 진공 탈휘발화하면서 배합하여 제조하여, 저방출 예비배합물을 생성한다. EP 0 768 157 A1 및 EP 0 867 463 A1에 기술된 방법에 따라 상기 탈휘발 배합 작업 중 습윤 상태에서 (즉 물 존재하에서) 성분 B 또는 C를 각각 사용하는 것이 특히 유리하다. 휘발성 유기 화합물의 총 함량이 400 mg/kg 미만, 바람직하게는 300 mg/kg 미만, 특히 200 mg/kg 미만인 예비배합물이 특히 적합하다. 제2 공정 단계에서, 나머지 성분 및 예비배합물을 공지된 방식으로 혼합하고, 혼합물을 통상적인 장치, 예를 들어 내부 혼련기, 압출기 및 2축 스크류에서 200℃ 내지 300℃의 온도로 용융 배합 또는 용융 압출하였다. 바람직한 실시양태에서, 휘발 성분 (예를 들어, 잔류 단량체 및 잔류 용매)의 추가 탈휘발화를 위해 상기 제2 배합 단계 동안 500 mbar 미만, 바람직하게는 150 mbar 미만, 특히 100 mbar 미만의 감압을 적용한다.

[0179] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 저방출 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0180] 본 발명에 따른 성형 조성물은 모든 유형의 성형품을 제조하는데 사용될 수 있다. 이들은 사출 성형, 압출 및 취입 성형 방법에 의해 생성될 수 있다. 가공의 추가 형태는 미리 제조된 시트 또는 필름으로부터의 열성형에 의한 성형품의 제조이다.

[0181] 이러한 성형품의 예는 필름, 프로파일, 모든 유형의 하우스징 부품; 가정용 가전제품, 예를 들어 주스 프레스 (press), 커피 머신 (coffee machine), 믹서; 사무용 기기, 예를 들어, 모니터, 평판 스크린, 노트북, 프린터, 복사기; 시트, 파이프, 전기 설비 도관, 창문, 문 및 기타 건축 분야용 프로파일 (내장재 및 외장 용도) 및 전기 전자 부품, 예를 들어 스위치, 플러그 및 소켓, 및 특히 자동차 분야에서 다목적 차량의 차량용 차체 및 내부 부품이다.

[0182] 또한, 본 발명에 따른 성형 조성물은 특히 예를 들어 하기 물품 또는 성형품, 즉 궤도 차량, 선박, 항공기, 버스 및 다른 모터 차량의 내부 마감재, 작은 변압기 함유 전기 장비용 하우스징, 정보 처리 및 전송 장비용 하우스징, 및 의료 장비용 하우스징 및 외장재, 마사지 장비 및 그의 하우스징, 어린이용 장난감차, 평면 벽 부재, 안전 장비용 하우스징, 단일 운반 용기, 위생 및 욕실 비품용 성형품, 통풍구용 덮개 창살 및 정원 설비용 하우스징에 사용될 수 있다.

실시예

[0183] 성분 A

[0184] 중량 평균 분자량 \overline{M}_w (GPC로 측정)가 27,500 g/몰인 비스페놀 A 기재 선형 폴리카르보네이트.

[0185] 성분 B-1

[0186] 스티렌 함량이 26 중량%인 폴리부타디엔/스티렌 블록 공중합체 고무 18 중량% (ABS 중합체 기준)에 존재하에서 아크릴로니트릴 24 중량%와 스티렌 76 중량%의 혼합물 82 중량% (ABS 중합체 기준)의 벌크 중합에 의해 제조된 ABS 중합체. ABS 중합체 중 유리 SAN 공중합체 함량의 중량평균 분자량 \overline{M}_w (THF 중 GPC로 측정)는 80,000 g/몰이다. ABS 중합체의 겔 함량은 24 중량% (아세톤에서 측정)이었다.

[0187] 성분 C-1

[0188] 선형 폴리부타디엔 고무 15 중량% (ABS 중합체 기준)의 존재하에서 아크릴로니트릴 23 중량%와 스티렌 77 중량%의 혼합물 85 중량% (ABS 중합체 기준)의 벌크 중합에 의해 제조된 ABS 중합체. ABS 중합체 중 유리 SAN 공중합체 함량의 중량평균 분자량 \overline{M}_w (THF 중 GPC로 측정)은 180,000 g/몰이다. ABS 중합체의 겔 함량은 25 중량% (아세톤에서 측정)이었다.

[0189] 성분 C-2

[0190] 에멀전 중합에 의해 제조된 ABS 중합체 50 중량%와 SAN 공중합체 50 중량%의 예비배합물. 예비배합물은 A:B:S의 중량비가 17:26:57이고, 고온 다습 조건 하에서 폴리카르보네이트의 분해를 촉진하는 성분 또는 제조-

관련 불순물이 없었다. ABS 예비배합물 중 유리 SAN 공중합체 함량의 중량평균 분자량은 150,000 g/몰이었다. 성분 C-2의 유리 공중합체의 중량 함량은 대략 60 중량%이었다.

[0191] 성분 C-3

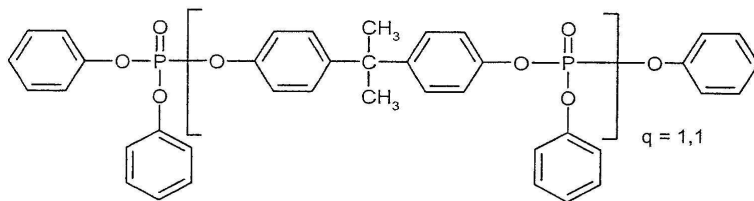
[0192] 에멀전 중합에 의해 제조된 ABS 중합체의 50 중량%와 SAN 공중합체 50 중량%의 예비배합물. 예비배합물은 A:B:S의 중량비가 20:28:52이다. 유화제로서 드레시네이트 (Dresinate, 등록상표) 731, 불균등화 (disproportionated) 발삼 수지 (balsam resin, 독일 게르스트호펜 소재, 아비에타 케미 게엠바하 (Abieta Chemie GmbH))와 함께 그래프팅 중합을 수행하였다. 유화제는 제조의 결과로서 ABS 내에 일부 남아 있었다. ABS 예비배합물 중 유리 SAN 공중합체 함량의 중량평균 분자량은 100,000 g/몰이었다. 성분 C-3의 유리 공중합체의 중량 함량은 대략 60 중량%이었다.

[0193] 성분 D

[0194] 아크릴로니트릴 함량이 23 중량%이고 중량평균 분자량이 130,000 g/몰인 SAN 공중합체.

[0195] 성분 E

[0196] 비스페놀 A 기재 올리고포스페이트



[0197]

[0198] 성분 F

[0199] 성분 F-1: 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트

[0200] 성분 F-2: 이르가녹스 (Irganox) B900 (제조업체: 시바 스페셜티 케미칼스사 (Ciba Specialty Chemicals Inc.), 스위스 바젤 소재)

[0201] 본 발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험

[0202] 조성물의 성분들을 3 ℓ 내부 혼련기에서 혼합하였다.

[0203] 통상 260℃에서 사출 성형 장치 유형 아르부르크 (Arburg) 270 E에서 성형품을 제조하였다. 그러나, 가공 안정성을 평가하기 위해서, 일부 경우에 시험 시편은 또한 300℃의 승온에서 또는 280℃에서 통상 체류 시간의 3배를 이용하여 (280 ℃/3x) 제조하고 시험하였다.

[0204] 용융 점도를 DIN 54811에 따른 260℃ 및 전단속도 1,000/초에서 측정하였다.

[0205] 노치드 충격 강도 a_k 의 측정은 ISO 180/1 A에 따라 실온 또는 보다 저온에서 수행하였다. a_k 인성-취성 전이 온도는 노치드 충격 실험에서 수행된 모든 실험의 대략 절반에서 강성 또는 취성인 파괴가 관찰된 온도였다.

[0206] 천공 시험은 ISO 6603-2의 방법에 의해 실온 또는 보다 낮은 온도에서 수행하였다. E_p 는 상기 실험에서 총 에너지 흡수 (uptake)이고, 힘/신율 곡선의 적분으로서 계산되었다. 10개의 개별 실험의 평균이 기록하였다. 또한, 개별 실험 시편의 파괴 패턴은, 실험의 주요 비율 (80% 초과)에서 파편 없는 파괴가 발생하는지에 대해서 평가하였다.

[0207] 화학 물질의 작용 하에서 응력-균열 특성 (ESC 특성)은 치수 80 mm x 10 mm x 4 mm로 소형 막대에 대해 조사하였다. 핸드로션 (세바메드 핸드+네일 발삼 (Sebamed Hand+Nail Balsam), 세바파르마 게엠바하사 (Sebapharma GmbH & Co. KG), 독일 뉘른베르크 소재)을 실험 매질로서 사용하였다. 활 모양의 주형 (template) (가장자리 섬유 신율이 2.4%임)을 사용하여 시편을 예비-연장하고 23℃에서 실험 매질로 충전하였다. 상기 조건 하에서 파괴될 때까지의 시간을 측정하였다.

[0208] 시편의 연소 특성은 UL-Subj. 94 V에 따라, 260℃에서 사출 성형 장치에서 제조된 치수 127 x 12.7 x 1.6 mm의 작은 막대에 대해 측정하였다.

[0209] 고온 고습 기후에서 숙성 동안 조성물에서 폴리카르보네이트 분해의 척도로서, MVR을 ISO 1133에 따라 95℃ 및 100% 상대 대기 습도에서 7일 동안 저장하기 전 및 후에 260℃ 및 5 kg의 스탬프 하중에서 측정하였고, MVR의 상대적 증가를 하기 식에 따라 계산하였다:

$$[0210] \text{ MVR 변화} = \frac{\text{MVR(노화후)} - \text{MVR(노화전)}}{\text{MVR(노화전)}} * 100\%$$

[0211] 그래프트 중합체 B 및 C는, 이들에 기초하여 제조한 폴리카르보네이트 조성물이 상기 기술된 고온 다습 조건 하의 저장 시험에서 100% 이하의 MVR의 상대적 증가를 나타낼 경우 고온 다습 조건 하에서 폴리카르보네이트의 분해를 촉진하는 성분 또는 제조-관련 불순물이 없는 것으로 간주하였다.

[0212] 하기 표에서, 그래프트 중합체 중 유리 (공)중합체의 중량평균 분자량 \overline{M}_w 와 그래프트 중합체 C 중 유리 (공)중합체 또는 예비배합물 및 임의로 첨가된 (공)중합체 D의 혼합물의 중량평균 분자량 사이의 차이를 기재하였으며, 이는 본원에서 하기 식에 따라 계산하였다:

$$[0213] \Delta \overline{M}_w = \frac{(x * \overline{M}_w(C\text{로부터의 유리공중합체}) + y * \overline{M}_w(\text{공중합체 D}))}{x + y} - \overline{M}_w(B\text{로부터의 유리공중합체})$$

[0214] 식 중,

[0215] x는 총 조성물 중 그래프트 중합체 C로부터의 유리 공중합체 또는 예비배합물의 중량 함량이고,

[0216] y는 총 조성물 중 (공)중합체 D의 중량 함량이다.

표 1

[0217] 성형 조성물 및 그의 특성

성분 [중량부]	1 비교예	2	3	4	5 비교예
A	60	60	60	60	60
B-1	-	10	20	30	40
C-1	40	30	20	10	-
F-1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
F-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
특성					
용융 점도 (260℃/100s ⁻¹) [Pa · s]	215	204	195	182	165
a _k (-20° [kJ/m ²])	42	50	52	44	24
파괴 패턴	인성	인성	인성	인성	취성
a _k 인성-취성 전이 온도 [℃]	-55	-45	-40	-35	-15
천공 시험 (-30℃) Ep [J]	46	48	54	51	45
사출 온도: 260℃					
천공 시험 (-30℃) - 주로 파편이 없는 파괴인지 여부	예	예	예	예	아니오
사출 온도: 260℃					
천공 시험 (-30℃) Ep [J]	45	50	52	49	43
사출 온도: 300℃					
천공 시험 (-30℃) - 주로 파편이 없는 파괴인지 여부	예	예	예	예	아니오
사출 온도: 300℃					
핸드로션에서의 ESC 특성	> 7	> 7	> 7	> 7	2
ε _r =2.4%에서의					
파괴시까지 시간 [일]					
MVR 증가	14	13	15	7	9
(7일/95℃/100% 대기 습도) [%]					
Δ \overline{M}_w (계산치) [g/몰]	-	100,000	100,000	100,000	-

표 2

[0218] 내화제를 포함하는 조성물 및 그의 특성

성분 [중량부]	6 비교예	7	8	9	10 비교예
A	70	70	70	70	70
B-1	16	12	8	4	0
C-1	0	4	8	12	16
E	13	13	13	13	13
F-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
F-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
특성					
용융 점도 ($260^{\circ}\text{C}/100\text{s}^{-1}$) [Pa · s]	150	153	155	161	189
$a_k(\text{RT})$ [kJ/m^2]	9	11	11	12	12
천공 시험 (RT) E_p [J]	35	42	44	45	41
천공 시험 (RT) - 주로 파편이 없는 파괴인지 여부	아니오	예	예	예	예
UL 94V	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
$\Delta \overline{M}_w$ (계산치) [g/몰]	-	100,000	100,000	100,000	-

[0219] 표 2의 모든 제형은 추가적으로 0.5% PTFE를 포함하였다.

표 3

[0220] 성형 조성물 및 그의 특성

성분 [중량부]	11 비교예	12
A	58	60
B-1	12.6	12.0
C-2	-	20.4
C-3	21.4	-
D	8.0	7.6
F-1	0.75	0.75
F-2	0.12	0.12
특성		
용융 점도 ($260^{\circ}\text{C}/100\text{s}^{-1}$) [Pa · s]	202	207
$a_k(-20^{\circ})$ [kJ/m^2]	39	38
파괴 패턴	인성	인성
a_k 인성-취성 전이 온도 [$^{\circ}\text{C}$]	-25	-25
천공 시험 (-20°C) E_p [J] 사출 온도: 260°C	48	51
천공 시험 (-20°C) - 주로 파편이 없는 파괴인지 여부 사출 온도: 260°C	예	예
천공 시험 (-20°C) E_p [J] 사출 온도: $280^{\circ}\text{C}/3\text{x}$	8	22

천공 시험 (-20℃) - 주로 파편이 없는 파편인지 여부 사출 온도: 280℃/3x	아니오	예
핸드로션에서의 ESC 특성 $\varepsilon_r=2.4\%$ 에서의 파괴시까지 시간 [일]	2	2
MVR 증가 (7일/95℃/100% 대기 습도) [%]	231	95
$\Delta \overline{M}_w$ (계산치) [g/몰]	31,516	62,339

[0221] 표 1 및 2에서 결과로부터 본 발명에 따른 실시예 2 내지 4 및 7 내지 9의 조성물은 비교 실시예 1 및 10에 비해 연성을 갖고, 일부 경우에 상당히 향상된 용융 유동성 (감소된 용융 점도)를 가지며 배타적으로 성분 C를 포함한다. 배타적으로 성분 B를 포함하는 비교 실시예 5 및 6는 실제로 우수한 용융 유동성을 갖지만, 반면에 부적절한 연성을 갖는다.

[0222] 또한, 표 1에 나타난 결과는 본 발명에 따른 조성물은 우수한 가공 안정성 (넓은 공정 창에서 연성이 일정하게 유지됨) 및 고온 다습 기후에서 저장 안정성을 특징으로 함을 보여준다.

[0223] 표 3에 나타난 결과는, 상기의 특성이 벌크 중합 방법으로 제조된 2개의 그래프트 중합체의 조합이 그래프트 중합체 B 및 C로서 사용될 경우에 달성될 수 있을 뿐만 아니라, 에멀전 ABS가 예를 들어 고온 다습 조건하에서 폴리카르보네이트의 분해를 촉진하는 염기성 작용을 갖는 에멀전 중합으로부터의 불순물과 같은 성분을 함유하지 않을 경우, 성분 B 또는 C로서 벌크 및 에멀전 ABS의 조합으로서도 실현될 수 있음을 보여준다.