(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
C08L 69/00

(45) 공고일자 2000년06월15일
(11) 등록번호 10-0258647
(24) 등록일자 2000년03월14일

(21) 출원번호	10-1993-0002883	(65) 공개번호	특1993-0017976
(22) 출원일자	1993년02월27일	(43) 공개일자	1993년09월21일

(30) 우선권주장 843,127 1992년02월28일 미국(US)

(73) 특허권자 제너럴 일렉트릭 캄파니 제이 엘. 차스킨, 버나드 스나이더, 아더엠. 킹
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드
(72) 발명자 스리패시빌라세이거
미합중국 웨스트 버지니아 26101 파커스버그 웨지우드 드라이브 109
(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 김봉기

(54) 하이드록시 작용화 그라프트 공중합체에 의해 수득된 저 광택 폴리카보네이트/에이비에스 블렌드

요약

방향족 폴리카보네이트와 하이드록시 작용성 그라프트 공중합체를 함유한 열가소성 블렌드 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 광택이 감소되며 성형 수지로서 유용하다.

명세서

[발명의 명칭]

하이드록시작용화 그라프트 공중합체에 의해 수득된 저 광택 폴리카보네이트/에이비에스(ABS) 블렌드

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 방향족 폴리카보네이트 수지와 ABS수지의 블렌드에 관한 것이며, 더욱 구체적으로는 하이드록시 작용화된 그라프트 공중합체를 함유한 저 광택 방향족 폴리카보네이트/ABS블렌드에 관한 것이다.

폴리카보네이트 수지와 ABS수지의 블렌드들은 예를들면 독일연방공화국 특허 제1,170,141호에 공지되어 있다. 그러나, 상기 특허 문헌에서 많은 폴리카보네이트 수지/ABS 수지 블렌드들은 광택수준이 높은 것으로 나타나 있지만, 각종 분야에서는 상기 블렌드의 표면광택이 낮은 것을 요구하고 있다.

본 발명은 표면광택이 낮은 PC/ABS 블렌드를 제공한다. 상기 블렌드는 방향족 폴리카보네이트 수지 및 하이드록시 작용화된 그라프트 공중합체, 바람직하게는 하이드록시 작용화된 ABS 수지(상기 ABS 수지는 상기 블렌드의 광택을 감소시키기에 충분한 양의 하이드록시 작용성 단량체로 작용화된다)를 포함한다.

본 발명의 중합체 블렌드 조성물들은 방향족 폴리카보네이트 수지 및 하이드록시 작용화된 그라프트 공중합체를 포함한다. 상기 블렌드들은 하이드록시 작용화된 그라프트 공중합체가 없는 이와 유사한 블렌드에 비해 상대적으로 낮은 광택수준을 나타낸다.

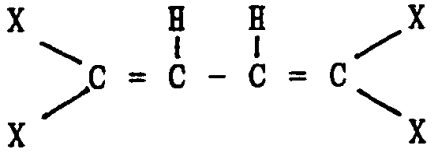
상기 블렌드 조성물에 포함된 폴리카보네이트 성분은 본 기술분야에 공지되어 있는 임의의 방향족 단독-폴리카보네이트 또는 코-폴리카보네이트일 수 있다. 폴리카보네이트 성분은 일반적으로 본 기술분야에 공지되어 있는 임의의 방법, 예를들면 균질상에서 중축합하는 계면 중축합 방법 또는 에스테르 교환반응에 의해 제조될 수 있다. 상기 방법 및 이와 관련된 반응물, 중합체, 촉매, 용매 및 조건들은 본 기술분야에 널리 공지되어 있으며, 미합중국 특허 제2,964,974호, 제2,970,137호, 제2,999,835호, 제2,999,846호, 제3,028,365호, 제3,153,008호, 제3,187,065호, 제3,215,668호, 제3,258,414호 및 제5,010,162호에 개시되어 있고, 이들 모두 본 명세서에서 참고로 인용하고 있다. 적합한 폴리카보네이트는 예를 들면 다음과 같은 하나이상의 비스페놀들을 주성분으로 하고 있다: 디하이드록시 디페닐, 비스-(하이드록시페닐)-알칸, 비스-(하이드록시페닐)-사이클로알칸, 비스-(하이드록시페닐)설피드, 비스-(하이드록시페닐)-에테르, 비스-(하이드록시페닐)-케톤, 비스-(하이드록시페닐)-설폭사이드, 비스-(하이드록시페닐)-설폰, 알킬 사이클로헥실리덴 비스페놀, 노드-(하이드록시페닐)디이소프로필 벤젠, 이들의 헥-알킬화와 헥-할로겐화 유도체 및 이들의 혼합물.

상기 비스페놀의 특정 실례로는 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)-프로판, 2,4-비스-(4-하이드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-사이클로헥산, α,α -비스-(4-하이드록시페닐)-디이소프로필 벤젠, 2,2-비스-(3-메틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(3-클로로-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(3-클로로-4-하이드록시페닐)프로판, 비스-(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-메탄, 2,2-비스-(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-프로판, 비스-(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-설폰, 2,4-비스-(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-2-메틸 부탄, 1,1-비스-(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-사이클로헥산, a,a-비스-(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-p-디이소프로필 벤젠, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-하이드록시페닐)-프로판 및 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-하이드록시페닐)-프로판을 들 수 있다. 특히 바람직한 비스페놀은 통상적으로 비스페놀 A로 공지되어 있는 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)-프로판이다. 비스페놀을 포스겐

과 반응시켜 방향족 폴리카보네이트를 생성시킬 수도 있다.

하이드록시 작용화된 그라프트 공중합체는 디엔 고무기질에 그라프트된 하이드록시 작용화된 강성 중합체를 포함한다. 하이드록시 작용성 강성 중합체는 하이드록시 작용성 비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체를 주 성분으로 하고, 더욱 바람직하게는 방향족 비닐 단량체를 주성분으로 한다. 적합한 하이드록시 작용성 비닐 단량체들은 카복실산과 알콜을 반응시켜 수득한 카복실산의 알릴알콜 및 하이드록시 작용성 에스테르를 포함한다. 적합한 카복실산은 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 하콘산 및 아코니트산을 포함한다. 적합한 알콜은 1 내지 60개의 알킬렌옥시 반복 단위를 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리롤, 셀룰로스, 소르비탄, 이들의 하이드록시알킬 유도체, 폴리비닐 알콜 및 이들의 중합체와 공중합체, 비닐 벤질 알콜, 이소프로페릴-벤질 알콜, 비닐 페놀, 및 이소프로페릴 페놀을 포함한다. 시안화 비닐 단량체의 예는 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이다. 방향족 비닐 화합물의 예는 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 디메틸 스티렌 및 비닐 톨루엔이다. 바람직한 하이드록시 작용성 단량체는 에틸 알콜과 메타크릴산을 반응시켜 수득한 하이드록시 에틸메타크릴레이트로부터 수득한다. 하이드록시 작용성 강성 중합체의 예는 하기에 설명되어 있다. 바람직한 태양에서, 하이드록시 작용성 그라프트 중합체는 하이드록시 비닐 단량체, 스티렌, 아크릴로니트릴 및 디엔 고무 기질로부터 형성된다. 바람직하게, 디엔 고무기질은 폴리부타디엔 고무 및 스티렌-부타디엔 고무중에서 선택된다. 그러나, 하이드록시 작용성 그라프트 중합체는 폴리부타디엔에 그라프트된 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 아크릴로니트릴을 포함하는 하이드록시 작용성 ABS수지가 바람직한 것으로 주지되어 있다. 상기 바람직한 태양에서, 작용화 ABS수지의 강성 그라프트 성분에서 스티렌과 아크릴로니트릴의 중량비는 스티렌의 양이 그라프트 성분에 포함된 아크릴로니트릴의 양과 같거나 크도록 약1:1 내지 약10:1 범위인 것이 더욱 바람직하다. 하이드록시 작용성 그라프트 중합체 성분은 ABS수지의 생산을 위한 본 기술 분야에 널리 공지된 방법, 예를들면 벌크, 현탁 또는 유화 공정, 바람직하게는 유화 공정에 따라 제조할 수 있다. 하이드록시 작용성 ABS수지를 제조하는 방법에 의해 작용화 ABS그라프트 수지, 비-작용화 그라프트 수지, 그라프트되지 않은 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 및 그라프트되지 않은 비-작용화 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 혼합물을 포함하는 생성물을 수득할 수 있다. 또한, 상기 혼합물들은 본 발명에 사용하기에 적합하다. 조성물들은 비-작용화 ABS수지의 양을 포함할 수 있으며, 상기 비-작용화 ABS수지는 하이드록시비닐 단량체 성분이 없는 것을 제외하곤 작용화 ABS수지와 같은 방법으로 제조할 수 있다.

본 발명의 조성물 중에 포함되어 있는 하이드록시 작용성 그라프트 공중합체는 고무 기질과 고무 기질에 그라프트된 하이드록시 작용성 강성 중합체성 성분을 포함한다. 고무 기질은 하기 일반식으로 표시되는 하나이상의 디엔 단량체로부터 형성된다:



상기 식에서, X는 수소, 1 내지 5개의 탄소원자를 함유한 알킬그룹, 염소 및 브롬으로 이루어진 군중에서 선택된다.

디엔 단량체의 실례로는 부타디엔, 이소프렌, 1,3-헵타디엔, 메틸-1,3-펜타디엔, 2-에틸-1,3-펜타디엔 및 이들의 혼합물등을 들 수 있다. 바람직하게, 디엔 단량체는 부타디엔을 포함하며, 고무기질은 폴리부타디엔 물질을 포함한다. 또는, 하나이상의 부가적인 비닐 단량체가 스티렌과 같은 고무기질에 포함되어, 예를들면 스티렌-부타디엔 고무기질을 형성할 수 있다. 하이드록시 작용성 그라프트 공중합체가 고무기질 및 그라프트된 성분을 목적하는 임의의 비율로 포함할 수 있지만, 고무기질은 작용성 그라프트 공중합체의 총 중량을 기준으로 10중량%이상, 더욱 바람직하게는 40중량%이상, 예를들면 40 내지 75중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 바람직한 태양에서, 작용화 ABS수지는 그라프트 공중합체의 총중량을 기준으로 디엔 고무 기질 약50 내지 약75중량%, 더욱 바람직하게는 약45 내지 약55중량%를 포함한다. 바람직하게, 고무기질은 기질의 총 중량을 기준으로 1,3-부타디엔 50중량%이상을 포함한다.

그라프트 공중합체의 강성 그라프트 중합체 성분은 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트 단량체, 하나이상의 비닐 방향족 단량체 및 하나이상의 부가적인 단량체로부터 형성되는 것이 바람직하다. 하나이상의 비닐 방향족 단량체는 스티렌, 치환된 스티렌 단량체 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 치환된 스티렌 단량체들은 방향족 성분 및/또는 비닐 성분상에서 치환체를 포함할 수 있으며, 바람직한 치환체는 1 내지 5개의 탄소원자를 함유한 알킬그룹 및 염소와 브롬과 같은 할로겐 원자로 이루어진 군중에서 선택된다. 바람직한 비닐 방향족 단량체는 비치환된 스티렌, 알파메틸스티렌, 디브로모스티렌 및 이들의 혼합물을 포함한다. 그라프트된 성분을 형성하는데 사용되는 하나이상의 부가적인 단량체는 바람직하게 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 알킬(메트)아크릴레이트, 무수 말레산, 말레이미드, 알킬 말레이미드 및 아릴 말레이미드로 이루어진 군중에서 선택한다. 바람직한 태양에서, 그라프트된 성분은 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 스티렌 단량체 및 아크릴로니트릴(이때, 스티렌과 아크릴로니트릴을 1:9 내지 9:1, 바람직하게는 5:1 내지 1:1의 중량비로 사용한다)로부터 형성된다.

하이드록시 작용성 그라프트 공중합체는 ABS그라프트 공중합체의 형성에 대한 본 기술분야에 널리 공지되어 있는 임의의 방법들에 의해 형성될 수 있다. 예를들면, 작용화 그라프트 공중합체는 하이드록시 알킬 메타크릴레이트, 하나이상의 스티렌 단량체 및 하나이상의 부가적인 단량체를 고무기질의 존재하에 중합시키는 유화 중합에 의해 형성될 수 있다. 이러한 방법에 의해, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 하나이상의 스티렌 단량체 및 하나이상의 부가적인 단량체의 작용화 그라프트된 공중합체 및 부가 중합체가 형성될 수 있고, 이때 상기 공중합체는 고무기질을 함유하지 않는다. 본 명세서 및 청구범위에서, 하이드록시 작용성 그라프트 공중합체란 그라프트 단량체들로부터 형성된 작용화 그라프트 공중합체와 부가적인 공중합체의 이러한 혼합물을 포함한다.

스티렌은 알파메틸 스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌, p-메틸 스티렌 및 비닐 톨루엔과 같은 다른 비

닐 방향족 단량체로 모두 치환하거나 부분적으로 치환할 수 있다. 하이드록시 알킬(메트)아크릴레이트는 바람직하게 하이드록시에틸 메타크릴레이트이며, 이것은 블렌드의 광택을 감소시키기에 충분한 양으로 작용화 ABS수지내에 포함된다. 적합한 하이드록시 알킬(메트) 아크릴레이트 단량체들은 하이드록시에틸 메타크릴레이트를 포함한다. 바람직하게, 하이드록시에틸 메타크릴레이트는 작용화 ABS수지의 총중량을 기준으로 1 내지 25중량%의 양으로 존재한다.

하이드록시에틸 메타크릴레이트 성분은 C_1 내지 C_6 알킬 쇄 길이를 갖는 하이드록시 알킬 메타크릴레이트 및 하이드록시 알킬아크릴레이트 단량체로 모두 치환하거나 부분적으로 치환할 수 있다. 아크릴로니트릴 성분은 메타크릴로니트릴 또는 기타 (메트)아크릴산 에스테르 단량체로 모두 치환하거나 부분적으로 치환할 수 있다.

하이드록시 작용성 그라프트 공중합체는 바람직하게 하이드록시 작용성 그라프트 중합체의 총 중량을 기준으로 비닐 방향족 단량체 20 내지 50중량%, 더욱 바람직하게는 25 내지 45중량%, 가장 바람직하게는 30 내지 40중량%의 양을 포함하고, 하이드록시 작용성 그라프트 공중합체의 총 중량을 기준으로 디엔고무 기질 5 내지 90중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 70중량%, 가장 바람직하게는 40 내지 60중량%의 양을 포함하고, 하이드록시 작용성 그라프트 공중합체의 총 중량을 기준으로 아크릴로니트릴 5 내지 30중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 25중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 20중량% 양을 포함하고, 하이드록시 작용성 그라프트 공중합체의 총중량을 기준으로 하이드록시 비닐 단량체 메타크릴레이트 1 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 10중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 5중량%양을 포함한다.

본 발명의 조성물은 그의 총중량을 기준으로 방향족 폴리카보네이트가 바람직하게는 15 내지 80중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 75중량%, 가장 바람직하게는 60 내지 70중량%이고, 하이드록시 작용성 그라프트 공중합체가 바람직하게는 5 내지 60중량%, 더욱 바라직하게는 10 내지 35중량%이다. 디엔 고무의 총합량은 조성물의 총중량을 기준으로 바람직하게는 5중량%이상, 더욱 바람직하게는 5 내지 50중량%이다. 또한, 본 조성물은 조성물의 총중량을 기준으로 5 내지 40중량%의 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 함유할 수 있고, 조성물의 총중량을 기준으로 0 내지 50중량%, 예를들면 1 내지 45중량%의 비-작용화 ABS를 함유하거나 또는 비-작용화 ABS수지를 함유하지 않을 수도 있다.

본 발명의 열가소성 조성물은 예를들면, 단일 및 트윈-스크류 압출기, 혼합 롤 및 밀폐식 혼합기를 비롯한 통상적인 혼합 및 합성 장치를 이용하는 통상적인 방법에 따라 생성될 수 있다. 또한, 열가소성 조성물은 특히 안정화제, 윤활제, 유동 보조제, 이형제, 산화방지제, 대전방지제, 충진제, 유리섬유, 안료등을 비롯한 각종 통상적인 첨가제들을 포함하거나 또는 포함하지 않을 수도 있다. 본 조성물의 용융 강도를 개선하기 위해 본 조성물에 그의 총중량을 기준으로 5 내지 25중량% 양의 폴리메틸메타크릴레이트를 가할 수 있다.

본 발명에 따른 열가소성 조성물은 하기 실시예에 의해 입증되며, 달리 특정한 지적이 없는 한 부 및 백분율은 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율이다.

실시예	A	1	2	3
폴리카보네이트	64.0	64.0	64.0	64.0
SAN1	20.0	20.0	20.0	20.0
nfABS	16.0			
ABS H3*		16.0		
ABS H5*			16.0	8.0
아이조드 충격 강도(Ft-lb/in), ⅛" 노치됨				
RT	11.5	13.4	15.5	14.7
-20F	11.6	11.0	11.8	12.6
40F	4.5	5.7	8.9	9.6
가드너 광택, 60°	92	27	27	40

* ABS H3 및 ABS H5는 작용성 ABS 그라프트 공중합체의 총중량을 기준으로 각각 3 및 5중량%의 HEMA를 갖

는 ABS하이고무 그라프트 공중합체를 나타낸다.

ABS H3은 그라프트된 HEMA-SAN 강성 그라프트 중합체를 갖는 폴리부타디엔 기무 물질을 포함하는 HEMA-SAN-PBD 그라프트 중합체이다. 폴리부타디엔 고무기질을 포함한 ABS-H3은 작용화 그라프트 중합체의 총중량을 기준으로 50중량%로 존재하고 HEMA-SAN 그라프트 성분은 작용화 중합체의 총중량을 기준으로 50중량%의 양으로 존재한다. 스티렌은 작용화 그라프트 중합체의 총중량을 기준으로 35중량%의 양으로 존재하고, 아크릴로니트릴은 작용화 그라프트 중합체의 총중량을 기준으로 12중량%로 존재하고, 하이드록시에틸 메타크릴레이트는 작용화 그라프트 중합체의 총중량을 기준으로 3중량% 양으로 존재한다.

ABS H5는 그라프트 된 HEMA-SAN 강성 그라프트 중합체를 갖는 폴리부타디엔 고무기질을 포함하는 HEMA-SAN-PBD 그라프트 중합체이다. 폴리부타디엔 고무기질을 포함한 ABS-H5는 작용화 그라프트 중합체의 총중량을 기준으로 50중량%로 존재하고, HEMA-SAN그라프트 성분은 작용화 중합체의 총중량을 기준으로 50중량%의 양으로 존재한다. 스티렌은 작용화 그라프트 중합체의 총중량을 기준으로 33중량%양으로 존재하고, 아크릴로니트릴은 작용화 그라프트 중합체의 총중량을 기준으로 12중량%로 존재하고, 하이드록시에틸 메타크릴레이트는 작용화 그라프트 중합체의 총중량을 기준으로 5중량% 양으로 존재한다.

실시예에서, 폴리카보네이트는 비스페놀-A와 포스겐의 반응생성물이고, 실시예 A의 비-작용화 ABS수지(nfABS)는 총중량을 기준으로 50중량%의 양으로 존재하는 50개의 폴리부타디엔 고무 입자상에 그라프트된 50중량%의 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(75:25 중량비의 S:AN)를 함유한 그라프트 중합체이다. 가드너 광택은 ASTM D2457에 의해 측정한다. 실시예 A, 1, 2 및 3에서는 시바-가이기(Ciba-Geigy)로 부터 상표명 이가녹스 3114(IRganox 3114)로 시판되고 있는 페놀계 산화방지제 0.1중량% 및 상표명 퀀텀 3008(QUANTUM 3008)로 시판되고 있는 폴리올레핀 윤활제 첨가제 1.0중량%를 사용하였다.

실시예 A, 1, 2 및 3의 블렌드를 34㎜ 라이스트리쯔(Leistritz) 10R 트윈 스크류 압출기상에서 550°F 및 200rpm으로 배합한 다음, 건조된 블렌드를 150°F 금형 온도로 550°F에서 사출성형하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 방향족 폴리카보네이트 중합체, 및 (b) 디엔 고무기질에 그라프트되고, 하나 이상의 하이드록시 작용성 비닐 단량체, 하나 이상의 비닐 방향족 단량체 및 하나 이상의 시안화 비닐 단량체로 구성되는 하이드록시 작용성 강성 중합체를 포함한 하이드록시 작용성 그라프트 공중합체를 포함하는 열가소성 블렌드 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 조성물의 총중량을 기준으로, 상기 방향족 폴리카보네이트 중합체가 50 내지 75중량%의 양으로 존재하고, 상기 하이드록시 작용성 그라프트 공중합체가 5 내지 35중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 3

(a) 방향족 폴리카보네이트 중합체, 및 (b) 디엔 고무 기질, 및 디엔 고무 기질에 그라프트되고 블렌드 조성물의 광택을 감소시키기에 충분한 양으로 존재하는, 하나 이상의 하이드록시 작용성 비닐 단량체, 하나 이상의 비닐 방향족 단량체 및 하나 이상의 시안화 비닐 단량체로 구성되는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 작용화 그라프트 중합체로 이루어진 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 작용화 그라프트 공중합체를 포함하는 열가소성 블렌드 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 디엔 고무 기질이 폴리부타디엔 고무 기질인 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 조성물의 총중량을 기준으로, 상기 방향족 폴리카보네이트 중합체가 15 내지 80중량%의 양으로 존재하고, 상기 작용화 그라프트 공중합체가 5 내지 60중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 고무 기질이 폴리부타디엔 고무를 포함하고, 상기 그라프트 성분이 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 3원 공중합체를 포함하는 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 8

제5항에 있어서, 고무 기질이 작용화 그라프트 공중합체의 총 중량을 기준으로 50 내지 80중량%의 양으로 존재하는 조성물.