



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월24일
(11) 등록번호 10-1719828
(24) 등록일자 2017년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) C08F 279/02 (2006.01)
C08L 25/02 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7017266
(22) 출원일자(국제) 2010년01월19일
심사청구일자 2015년01월16일
(85) 번역문제출일자 2011년07월22일
(65) 공개번호 10-2011-0118636
(43) 공개일자 2011년10월31일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/000263
(87) 국제공개번호 WO 2010/083974
국제공개일자 2010년07월29일
(30) 우선권주장
09000933.3 2009년01월23일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080041655 A*
JP2007045908 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
코베스트로 도이칠란드 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
(72) 발명자
자이델, 안드레아스
독일 41542 도르마겐 비르넨베크 5
(74) 대리인
양영준, 안철균, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 폴리카르보네이트 성형 조성물

(57) 요약

방향족 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트, 및 괴상, 용액 또는 괴상-현탁 중합 방법에 의해 제조한 고무-개질된 그래프트 중합체를 포함하는 충격 개질된 열가소성 성형 조성물을 개시한다. 저 함량의 리튬 이온, 및 최소 수준을 초과하면서 바람직하게는 최대 수준을 초과하지 않는 특정 함량의 나트륨 및/또는 칼륨 이온을 특징으로 하는 조성물은 개선된 가수분해 내성을 특징으로 갖는다.

명세서

청구범위

청구항 1

A) 방향족 폴리카르보네이트 또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트, 또는 이들 둘다 52 내지 95 중량부 (A) 및 B)의 합계를 기준으로 함), 및

B) 피상, 용액 또는 피상-현탁 중합 공정에 의해 제조한 고무-개질된 그래프트 중합체 5 내지 48 중량부 (A) 및 B)의 합계를 기준으로 함)

를 포함하고, 리튬이 0 초과 내지 4 ppm 이하의 양으로 존재하고, 나트륨 또는 칼륨, 또는 이들 둘다가 1.5 ppm 초과와 개별적 양으로 존재하고, 단, 나트륨 및 칼륨 함량 둘 다가 개별적으로 100 ppm을 초과하지 않는 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 개별적으로 2.0 ppm 초과와 나트륨 함량 또는 칼륨 함량, 또는 이들 둘의 함량을 갖는 조성물.

청구항 4

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

청구항 5

제1항에 있어서, 인산의 유기 에스테르의 군으로부터 선택되는 방염제를 함유하지 않는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 고무-개질된 그래프트 중합체가,

B.1 하기 B.2 상에 그래프팅된,

B.1.1 비닐방향족 및 핵 상에 치환된 비닐방향족으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분 50 내지 99 중량% (B.1)을 기준으로 함), 및

B.1.2 비닐 시아나이드, (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 및 불포화 카르복실산의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분 1 내지 50 중량% (B.1)을 기준으로 함)

의 혼합물의 중합 생성물 65 내지 95 중량% (B)를 기준으로 함), 및

B.2 -10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 그래프트 베이스 5 내지 35 중량% (B)를 기준으로 함)

를 포함하는 것인 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, B.1.1)이 스티렌이고, B.1.2)가 아크릴로니트릴인 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, B.1.1)이 스티렌이고, B.1.2)가 아크릴로니트릴 70 중량% 이상 (B.1.2)를 기준으로 함) 및 부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분 30 중량% 이하 (B.1.2)를 기준으로 함)의 혼합물인 조성물.

청구항 9

제6항에 있어서, B.2)가 폴리부타디엔 고무 및 폴리부타디엔/스티렌 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나

이상의 성분인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

C.1 비닐방향족, 핵 상에 치환된 비닐방향족 및 (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 50 내지 99 중량% ((공)중합체를 기준으로 함), 및

C.2 비닐 시아나이드, (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 1 내지 50 중량% (공중합체를 기준으로 함)

의 고무-비합유 (공)중합체를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 에멀전 중합에 의해 제조된 그래프트 중합체 D를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, D)가,

D.1 하기 D.2 상에 그래프팅된,

D.1.1 비닐방향족, 핵 상에 치환된 비닐방향족 및 (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분 50 내지 99 중량% (그래프팅된 셀 D.1을 기준으로 함), 및

D.1.2 비닐 시아나이드, (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분 1 내지 50 중량% (그래프팅된 셀을 기준으로 함)

의 공중합된 그래프팅된 셀 5 내지 95 중량% (D)를 기준으로 함), 및

D.2 디엔 고무, 실리콘 고무, 아크릴레이트 고무 및 실리콘/아크릴레이트 복합 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는 그래프트 베이스 5 내지 95 중량% (D)를 기준으로 함)

를 포함하는 것인 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 성형 조성물의 리튬 함량이 0.3 내지 3.2 ppm이고, 성형 조성물의 나트륨 또는 칼륨 함량, 또는 이들 둘다의 함량이 개별적으로 2 ppm을 초과하고, 나트륨 및 칼륨 함량 둘 다 개별적으로 10 ppm을 초과하지 않는 조성물.

청구항 14

제1항 또는 제13항에 있어서, 배합 직후에 및 95℃ 및 100% 상대 습도에서 7 일 동안의 가수분해성 에이징 이후에 ISO1133에 따라 260℃에서 샘플에 대한 5 kg 피스톤 하중으로 측정된 MVR-변화가 50% 이하로 나타나는 조성물.

청구항 15

제1항 또는 제13항의 조성물을 포함하는 성형품.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 열가소성 성형 조성물 및 특히 충격-개질된, 가수분해-내성 폴리카르보네이트 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 폴리카르보네이트 및 ABS (아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌)을 포함하는 열가소성 성형 조성물은 오랜 시간 알려졌다. 예로서, US 3 130 177A는 폴리부타디엔 상에서의 아크릴로니트릴 및 폴리부타디엔 단량체 혼합물의 그라프트 중합체 및 폴리카르보네이트의 쉽게 가공가능한 성형 조성물을 기술한다.
- [0003] WO 91/18052 A1은 그라프트 중합체가 1,500 ppm 미만, 바람직하게는 800 ppm 미만의 나트륨 이온과 칼륨 이온 함량을 갖고, 특정 양의 항산화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 높은 열 안정성을 갖는 PC/ABS 조성물을 기술한다. 조성물 또는 그라프트 중합체의 리튬 이온 함량은 기술되지 않는다.
- [0004] WO 99/11713 A1은 수분에 대한 개선된 내성과 동시에 높은 수준의 기계적 특성을 가지며, 그라프트 중합체가 1 ppm 미만의 알칼리 금속 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 방염 PC/ABS 조성물을 기술한다. 특히, 그라프트 중합체의 나트륨 이온과 칼륨 이온 함량은 1 ppm 미만이어야 한다. 조성물 또는 그라프트 중합체의 리튬 이온 함량은 기술되지 않는다.
- [0005] WO 00/39210 A1은 수분에 대한 개선된 내성과 동시에 높은 수준의 기계적 특성을 가지며, 스티렌 수지가 1 ppm 미만의 알칼리 금속 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 충격-개질된 방염 PC 조성물을 기술한다. 특히, 스티렌 수지의 나트륨 이온과 칼륨 이온 함량은 1 ppm 미만이어야 한다. 조성물 또는 스티렌 수지의 리튬 이온 함량은 기술되지 않는다. 본 발명의 목적은 복잡한 성형물의 제조를 위하여 가수분해에 대해 개선된 안정성을 갖는 PC/ABS 성형 조성물을 제공하는 것이다.
- [0006] WO 2007/009622 A1은 폴리카르보네이트 및 ABS를 포함하고, 낮은 수준의 리튬 불순물을 갖는 개선된 가수분해 내성을 갖는 충격-개질된 성형 조성물을 기술한다.

발명의 내용

- [0007] 발명의 개요
- [0008] 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트, 및 피상, 용액 또는 피상-현탁 중합 방법에 의해 제조한 고무-개질된 그라프트 중합체를 포함하는 충격 개질된 열가소성 성형 조성물을 개시한다. 저 함량의 리튬 이온을 특징으로 하고 특정 양의 나트륨 및/또는 칼륨 이온을 추가로 나타내는 조성물은 개선된 가수분해 내성을 특징으로 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 본 발명의 상세한 설명
- [0010] 저 함량의 리튬 이온을 갖는 충격-개질된 폴리카르보네이트 조성물은, 총 알칼리 함량이 비교적 높은 경우에도, 상대적으로 고함량의 리튬 이온을 갖는 비교할만한 조성물보다 가수분해 내성이 유의하게 우수하다는 것을 발견하였다. 인용된 선행 기술의 견해에서 볼 때, 조성물의 나트륨 및/또는 칼륨 함량이 특정한 구체적 최소 한계를 초과하는 경우에도 조성물의 가수분해 내성이 심지어 유리하다는 것은 특히 놀랍다.
- [0011] 그러므로, 본 발명은
- [0012] A) 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 52 내지 95 중량부, 바람직하게는 53 내지 85 중량부, 가장 바람직하게는 55 내지 75 중량부 (A) 및 B)의 합계를 기준으로 함), 및
- [0013] B) 피상, 용액 또는 피상-현탁 중합 공정에 의해 제조한 고무-개질된 그라프트 중합체 5 내지 48 중량부, 바람직하게는 15 내지 47 중량부, 가장 바람직하게는 25 내지 45 중량부 (A) 및 B)의 합계를 기준으로 함)
- [0014] 를 포함하고, 리튬의 양이 0 초과 내지 4 ppm 이하, 바람직하게는 0.2 내지 3.6 ppm, 특히 바람직하게는 0.3 내지 3.2 ppm, 가장 바람직하게는 0.4 내지 2.5 ppm이고, 나트륨 및/또는 칼륨의 개별적 양이 1.5 ppm 초과, 바람직하게는 2 ppm 초과인 열가소성 성형 조성물을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 바람직한 실시양태에서 나트륨과 칼륨의 함량 둘 다는 개별적으로 100 ppm을 초과하지 않고, 보다 바람직하게는 50 ppm을 초과하지 않고, 특히 바람직하게는 20 ppm을 초과하지 않고, 가장 바람직하게는 10 ppm을 초과하지 않는다.
- [0016] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서 조성물의 리튬 함량은 0.2 내지 3.6 ppm이고, 조성물의 개별적 나트륨 및/또는 칼륨 함량은 1.5 ppm을 초과하고, 나트륨과 칼륨 함량 둘 다는 개별적으로 20 ppm을 초과하지는 않는다. 가장 바람직하게는 조성물의 리튬 함량은 0.3 내지 3.2 ppm이고, 개별적 나트륨 및/또는 칼륨 함량은

2 ppm을 초과하고, 나트륨과 칼륨 함량 둘 다는 개별적으로 10 ppm을 초과하지는 않는다.

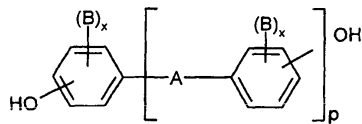
성분 A

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 및 DE-A 3 832 396 참조; 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 대해, 예를 들어 DE-A 3 077 934 참조).

방향족 폴리카르보네이트는, 예를 들어 방향족 디히드록시 화합물, 바람직하게는 디페놀과 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠, 및/또는 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드의 반응에 의해, 임의로는 사슬 종결제, 예컨대 모노페놀을 사용하고, 임의로는 삼관능성 이상의 분지화제, 예컨대 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용하여 상 계면 공정에 의해 제조한다. 디페놀과, 예를 들어 디페닐 카르보네이트의 반응에 의한 용융 중합 공정을 통한 제조도 마찬가지로 가능하다.

방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은 바람직하게는 하기 화학식 I을 갖는 것:

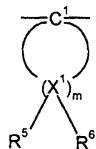
<화학식 I>



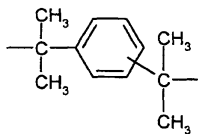
(상기 식에서, A는 단일 결합, C₁ 내지 C₅-알킬렌, C₂ 내지 C₅-알킬리텐, C₅ 내지 C₆-시클로알킬리텐, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ 내지 C₁₂-아릴렌이고, 그 위에, 헤테로원자를 임의로 포함하는 추가적 방향족 고리가 융합되어 있을 수 있음),

또는 하기 화학식 II 또는 하기 화학식 III의 라디칼이다:

<화학식 II>



<화학식 III>



(B는 각 경우에 C₁ 내지 C₁₂-알킬, 바람직하게는 메틸, 또는 할로젠, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬이고,

x는 각 경우에 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p는 1 또는 0이고,

R⁵ 및 R⁶은 각각의 X¹에 대해 독립적으로 및 서로 독립적으로 수소 또는 C₁ 내지 C₆-알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고,

X¹은 탄소를 나타내고,

m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수를 나타내며, 단, 하나 이상의 원자 상에서, X¹, R⁵ 및 R⁶은 동시에

알킬임).

- [0035] 바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)-C₁-C₅-알칸, 비스-(히드록시페닐)-C₅-C₆-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 술폰시드, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술폰 및 α, α -비스-(히드록시페닐)-디이소프로필-벤젠, 및 핵 상에서 브롬화되고/거나 핵 상에서 염소화된 그의 유도체이다.
- [0036] 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 술폰, 4,4'-디히드록시디페닐-술폰 및 그의 디- 및 테트라-브롬화 또는 염소화 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.
- [0037] 디페놀은 개별적으로 또는 임의의 원하는 혼합물로 이용할 수 있다. 디페놀은 문헌으로부터 공지되었거나 공지된 공정을 통해 얻을 수 있다.
- [0038] 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 005에 따른 4-[2-(2,4,4-트리메틸헵틸)]-페놀, 또는 알킬 치환기에 총 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 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. 사용하고자 하는 사슬 종결제의 양은, 사용되는 방향족 디히드록시 화합물의 몰의 함을 기준으로 하여 일반적으로 0.5 mol% 내지 10 mol%이다.
- [0039] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 중량-평균 분자량 (M_w , 예를 들어 초원심분리기 또는 산란광 측정에 의해 측정함)이 10,000 내지 200,000 g/mol, 바람직하게는 15,000 내지 80,000 g/mol, 특히 바람직하게는 24,000 내지 32,000 g/mol이다.
- [0040] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 특히 바람직하게는 사용되는 방향족 디히드록시 화합물의 함계를 기준으로 하여 0.05 내지 2.0 mol%의 삼관능성 이상의 화합물, 예를 들어 3개 이상의 페놀 기를 갖는 화합물을 혼입시켜 분지화시킬 수 있다.
- [0041] 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 모두 적합하다. 성분 A에 따른 본 발명에 따른 코폴리카르보네이트의 제조를 위하여, 히드록시아릴옥시 말단 기를 갖는 폴리디오르가노-실록산을, 사용하고자 하는 방향족 디히드록시 화합물의 총량을 기준으로 하여 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%로 사용할 수도 있다. 이들은 공지되어 있으며 (US 3 419 634), 문헌에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 폴리디오르가노실록산-함유 코폴리카르보네이트의 제조는 DE-A 3 334 782에 기술되어 있다.
- [0042] 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외에 바람직한 폴리카르보네이트는, 바람직하거나 특히 바람직하다고 언급된 다른 방향족 디히드록시 화합물, 특히 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판을 방향족 디히드록시 화합물의 총 몰수를 기준으로 하여 15 mol% 이하로 갖는 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트이다.
- [0043] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 디할라이드는 바람직하게는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르 4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 이산 디클로라이드이다.
- [0044] 이소프탈산 및 테레프탈산의 이산 디클로라이드의 1:20 내지 20:1 비의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0045] 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠이 이관능성 산 유도체로서 추가로 함께 사용된다.
- [0046] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 적합한 사슬 종결제로는 이미 상기에서 언급한 모노페놀 이외에, 그의 클로로탄산 에스테르 및 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드 (이는 C₁ 내지 C₂₂-알킬 기 또는 할로겐 원자로 임의로 치환될 수 있음) 및 지방족 C₂ 내지 C₂₂-모노카르복실산 클로라이드가 있다.
- [0047] 사슬 종결제의 양은 각 경우에 0.1 내지 10 mol%이고, 이는 페놀계 사슬 종결제의 경우에는 방향족 디히드록시 화합물의 몰을 기준으로 하고, 모노카르복실산 클로라이드 사슬 종결제의 경우에는 디카르복실산 디클로라이드의 몰을 기준으로 한다.

- [0048] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 또한 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수 있다.
- [0049] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 공지된 방식의 선형 또는 분지형일 수 있다 (이와 관련하여 DE-A 2 940 024 및 DE-A 3 007 934 참조).
- [0050] 사용될 수 있는 분지화제는, 예를 들어 삼관능성 이상의 카르복실산 클로라이드, 예컨대 트리메스산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 테트라클로라이드, 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카르복실산 테트라클로라이드 또는 피로멜리트산 테트라클로라이드 (사용된 디카르복실산 디클로라이드를 기준으로 하여 0.01 내지 1.0 mol%의 양으로), 또는 삼관능성 이상의 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-메틸페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐]-이소프로필)-페녹시)-메탄, 및 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리페닐]-메틸]-벤젠 (사용된 방향족 디카르복시 화합물을 기준으로 하여 0.01 내지 1.0 mol%의 양으로)이다. 페놀계 분지화제는 방향족 디카르복시 화합물을 갖는 반응 혼합물에 초기에 도입할 수 있고, 산 클로라이드 분지화제는 산 디클로라이드와 함께 도입할 수 있다.
- [0051] 열가소성 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 중의 카르보네이트 구조 단위의 함량은 요망되는 바에 따라 변할 수 있다. 카르보네이트 기의 함량은 바람직하게는 에스테르 기 및 카르보네이트 기의 합계를 기준으로 하여 100 mol% 이하, 특히 80 mol% 이하, 특히 바람직하게는 50 mol% 이하의 양(positive)의 양이다. 상기 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 에스테르 및 카르보네이트 함량은 둘 다 블록 형태 또는 랜덤 분포로 중축합물 내에 존재할 수 있다.
- [0052] 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트의 상대적 용액 점도 (η_{rel})는 (염화메틸렌 용액 100 ml 중의 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트의 0.5 g 용액에 대해 25°C에서 측정하여) 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.20 내지 1.32의 범위이다.
- [0053] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 그 자체로서 사용될 수 있거나 또는 임의의 목적하는 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0054] 성분 B
- [0055] 고무-개질된 그래프트 중합체 B는,
- [0056] B.1 하기 B.2 상의 하나 이상의 비닐 단량체 50 내지 97 중량%, 바람직하게는 65 내지 95 중량%, 특히 바람직하게는 80 내지 90 중량% (B)를 기준으로 함), 및
- [0057] B.2 <10°C, 바람직하게는 <-10°C, 특히 바람직하게는 <-30°C, 특히 <-50°C의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 그래프트 베이스 3 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 20 중량% (B)를 기준으로 함)
- [0058] 의 랜덤 공중합체를 포함하며,
- [0059] B)의 제조는, 예를 들어 US-3 243 481, US-3 509 237, US-3 660 535, US-4 221 833 및 US-4 239 863 (본원에 참조로 포함됨)에서 기술된 바와 같이, 괴상 또는 용액 또는 괴상-현탁 중합 방법에 의해 공지된 방식으로 수행된다.
- [0060] 단량체 B.1은
- [0061] B.1.1 비닐방향족 및 핵 상에 치환된 비닐방향족 (예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌 또는 p-클로로스티렌)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 65 내지 85 중량% (B.1을 기준으로 함), 및
- [0062] B.1.2 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), (메트)아크릴산 (C_1 - C_8)-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 선택되는 하나 이상의 단량체 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 내지 35 중량% (B.1을 기준으로

함)

- [0063] 의 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0064] 바람직한 단량체 B.1.1은 스티렌과 α -메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직한 단량체 B.1.2는 아크릴로니트릴, 부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0065] 특히 바람직한 B.1.1은 스티렌이고, 바람직한 B.1.2는 아크릴로니트릴이다. 대안적 실시양태에서, 스티렌이 단량체 B.1.1)로서 이용되고, B.1.2)를 기준으로 하여 70 중량% 이상, 특히 80 중량% 초과, 특히 바람직하게는 80 중량% 초과, 특히 바람직하게는 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 선택되는 추가의 단량체의 혼합물이 단량체 B.1.2)로서 이용될 수 있다.
- [0066] 고무-개질된 그래프트 중합체 B에 적합한 고무 B.2는, 예를 들어, 디엔 고무, 스티렌/부타디엔 (SBR) 고무, EP(D)M 고무, 즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의로 디엔 기재의 고무, 및 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무 및 상기 고무 유형의 혼합물이다.
- [0067] 바람직한 고무 B.2는 디엔 고무 (예, 부타디엔, 이소프렌 등의 기재) 또는 디엔 고무의 혼합물 또는 디엔 고무의 공중합체 또는 추가의 공중합성 단량체 (예, B.1.1 및 B.1.2에 의한 단량체)와의 혼합물을 들 수 있고, 단 성분 B.2의 유리 전이 온도는 10°C 미만, 바람직하게는 -10°C 미만이다.
- [0068] 바람직하게는, 그래프트 베이스 B.2는 선형 또는 분지형 디엔 고무이다. 특히 바람직하게는, 그래프트 베이스 B.2)는 선형 또는 분지형 폴리부타디엔 고무, 폴리부타디엔/스티렌 고무 또는 그의 혼합물이다.
- [0069] 필요할 경우 및 성분 B.2의 고무 성질이 그로 인해 손상되지 않을 경우, 성분 B는 또한 B.2를 기준으로 하여 소량, 통상적으로는 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만의 에틸렌계 불포화 가교 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 상기 단량체의 예로는 알킬렌 디올 디-(메트)-아크릴레이트, 폴리에스테르, 디-(메트)-아크릴레이트, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠, 트리알릴 시아누레이트, 알릴 (메트)-아크릴레이트, 디알릴 말레이트 및 디알릴 푸마레이트를 들 수 있다.
- [0070] 고무-개질된 그래프트 중합체 B는 B.2 상에서의 B.1의 그래프팅 중합에 의해 수득될 수 있고, 그래프팅 중합은 괴상 또는 용액 또는 괴상-현탁 중합 방법에 의해 수행된다.
- [0071] 고무-개질된 그래프트 중합체 B의 제조에서, 고무 성분 B.2는 그래프팅 중합 이전에 단량체 B.1.1 및/또는 B.1.2의 혼합물 중에서 용해된 형태로 존재한다는 점이 중요하다. 예를 들어, 메틸 에틸 케톤, 톨루엔 또는 에틸벤젠 또는 통상의 유기 용매의 혼합물과 같은 추가적 유기 용매가 또한 임의로 이 목적을 위해 첨가될 수 있다. 따라서, 고무 성분 B.2는, 임의로는 추가적 용매의 존재 하에 B.1.1 및/또는 B.1.2 중 용액이 불가능하지 않도록 크게 가교되지 않을 수 있으며 또한 B.2가 그래프팅 중합의 개시시에 불연속 입자의 형태로 이미 존재하지 않을 수 있다. B의 생성물 성질에 있어서 중요한 B.2의 증가된 가교 및 입자 형상은 그래프팅 중합 과정중에서만 발달된다 (이러한 맥락에서, 예를 들어 문헌 [Ullmann, Encyclopaedie der technischen Chemie, volume 19, p. 284 et seq., 4th edition 1980] 참조, 본원에 참조로서 포함됨). 추가의 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)이 그래프팅 중합 반응에서 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.
- [0072] B.1.1 및 B.1.2의 공중합체는 통상적으로 고무 B.2의 표면상에서 또는 그 내부에서 부분적으로 그래프팅된 형태로 중합체 B에 존재하며, 이러한 그래프트 공중합체는 중합체 B 중에서 불연속 입자를 형성한다. B.1.1 및 B.1.2의 전체 공중합체 중의 B.1.1 및 B.1.2의 표면상 또는 내부 그래프팅된 공중합체의 함량, 즉 그래프팅 수율 (= 사용된 총 그래프트 단량체에 대한 실제 그래프팅된 그래프트 단량체의 중량비 x 100, % 단위로 표시함)은 바람직하게는 2 내지 40%, 보다 바람직하게는 3 내지 30%, 특히 바람직하게는 4 내지 20%이다.
- [0073] 생성된 그래프팅된 고무 입자의 평균 입자 직경 (전자 현미경 사진상에서 계수하여 측정함)은 0.3 내지 5 μm , 바람직하게는 0.4 내지 2.5 μm , 특히 0.5 내지 1.5 μm 의 범위이다.
- [0074] 바람직하게는, 고무-개질된 그래프트 중합체 B는 0 초과 내지 10 ppm 이하, 특히 바람직하게는 0.5 ppm 내지 9 ppm, 바람직하게는 0.8 ppm 내지 8 ppm의 리튬 함량을 갖는다.
- [0075] 조성물은 추가의 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들어 중합체 성분 및 기능성 첨가제가 조성물에 첨가될 수 있

다.

- [0076] 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 하나 이상의 단량체의 ((공)중합체가 성분 C로 첨가될 수 있다.
- [0077] 특히 적절한 공중합체 C)는 수지성의 열가소성물질이고, 고무를 함유하지 않고,
- [0078] C.1 비닐방향족 (예를 들어, 스티렌 및 α -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 선택되는 하나 이상의 단량체 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 65 내지 90 중량% ((공)중합체 C)를 기준으로 함), 및
- [0079] C.2 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 선택되는 하나 이상의 단량체 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 35 중량% ((공)중합체 C)를 기준으로 함)
- [0080] 의 공중합체이다.
- [0081] C.1 스티렌 및 C.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 바람직하다.
- [0082] (메트)아크릴산 (C_1 - C_8)-알킬 에스테르 (예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트와 tert-부틸 아크릴레이트)의 단독중합체가 또한 성분 C)로서 적절하다.
- [0083] 이와 같은 ((공)중합체 C)는 공지되어 있으며 자유 라디칼 중합에 의해, 특히 에멀전 중합, 현탁 중합, 용액 중합 또는 괴상 중합에 의해 제조될 수 있다. ((공)중합체 C)는 바람직하게는 평균 분자량 M_w (중량-평균, 광 산란 또는 침강에 의해 측정함)이 15,000 내지 200,000이다.
- [0084] 에멀전 중합 방법에 의해 제조된 고무-개질된 공중합체 (성분 D)는 또한 추가의 중합체 첨가제로 사용될 수 있다. 대체로 충격 개질제로서 공급되는 이들 시판되는 그래프트 중합체는 바람직하게는 아크릴로니트릴/스티렌/부타디엔 (ABS) 및/또는 메틸 메타크릴레이트/스티렌/부타디엔 (MBS)이다. 그러나, 마찬가지로 바람직하게 적절한 그래프트 중합체 D)는
- [0085] D.1 하기 D.2 상의,
- [0086] D.1.1 비닐방향족 (예를 들어, 스티렌 및 α -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 아크릴레이트와 tert-부틸 아크릴레이트)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 65 내지 90 중량% (그래프팅된 셀 D.1을 기준으로 함), 및
- [0087] D.1.2 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 무수물과 N-페닐-말레이미드)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 35 중량% (그래프팅된 셀을 기준으로 함)
- [0088] 의 그래프팅된 셀 5 내지 95 중량% (성분 D)를 기준으로 함), 및
- [0089] D.2 디엔 고무, 실리콘 고무, 아크릴레이트 고무 및 실리콘/아크릴레이트 복합 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 그래프트 베이스 95 내지 5 중량% (성분 C)를 기준으로 함)
- [0090] 의 그래프트 중합체이다.
- [0091] 바람직한 실시양태에서 에멀전 중합 과정에 의해 제조된 고무-개질된 공중합체는 코어-셀 구조를 나타낸다.
- [0092] 조성물은 추가의 종래 중합체 첨가제 (성분 E), 예컨대 방염제, 점적방지제 (예를 들어 불소화 폴리올레핀, 실리콘 및 아라미드 섬유), 윤활제 및 이형제, 예를 들어 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 핵제, 대전방지제,

안정화제, 충전제 및 보강 물질 (예를 들어 유리 또는 탄소 섬유, 운모, 카올린, 활석, CaCO_3 및 유리 플레이크) 뿐만 아니라 염료 및 안료를 포함할 수도 있다.

- [0093] 바람직하게는 조성물은 인산의 유기 에스테르의 군으로부터 선택된 방염제를 함유하지 않으며, 특히 바람직하게는 조성물은 방염제를 함유하지 않는다.
- [0094] 성형 조성물과 성형품의 제조
- [0095] 본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물은 특정 구성물을 공지된 방식으로 혼합하고, 혼합물을 200℃ 내지 300℃의 온도에서 통상의 유닛, 예컨대 내부 혼련기, 압출기 및 이축 스크류 압출기에서 용융 배합 및/또는 용융 압출함으로써 제조한다.
- [0096] 개별 성분의 혼합은 연속적으로 또는 동시에, 특히 약 20℃ (실온) 또는 보다 높은 온도에서 공지된 방식으로 수행할 수 있다.
- [0097] 본 발명에 따른 성형 조성물은 모든 유형의 성형품의 제조에 사용될 수 있다. 이는 사출 성형, 압출 및 블로우 성형 방법에 의해 제조할 수 있다. 처리의 첨가 형태는 미리 제조된 시트 또는 필름으로부터의 열성형에 의한 성형품의 제조이다.
- [0098] 상기 성형품의 예로는 필름, 프로파일, 모든 유형의 하우징 부품, 예를 들어 가전 기기, 예컨대, 주스 프레스, 커피 머신 및 믹서기; 사무용 기기, 예컨대 모니터, 평판 스크린, 노트북, 프린터 및 복사기; 시트, 파이프, 전기 설치판, 창문, 도어 및 건설 부문을 위한 추가의 프로파일 (내부 마감재 및 외부용) 및 전기 및 전자 부품, 예컨대 스위치, 플러그 및 플러그 소켓 및, 상용 차량, 특히 자동차 부문을 위한 부품을 들 수 있다.
- [0099] 특히, 본 발명에 따른 성형 조성물은 또한, 예를 들어 하기 성형품 또는 성형물의 제조를 위해 이용될 수 있다: 철도 차량, 선박, 항공기, 버스 및 기타 자동차용 내장품, 소형 변압기를 포함하는 전기 장비의 하우징, 정보 처리 및 전송 장치용 하우징, 의료 장비를 위한 하우징 및 커버, 마사지 장비 및 이에 사용되는 하우징, 어린이용 완구 차량, 평면벽 소자, 보안 장치용 하우징, 열 절연된 운송 컨테이너, 위생 및 목욕 용품용 성형물, 환기구용 커버 격자, 및 정원 장비용 하우징.
- [0100] 실시예
- [0101] 성분 A
- [0102] 중량-평균 분자량 \bar{M}_w 가 28 kg/몰 (GPC에 의해 측정)인 비스페놀 A 기재 선형 폴리카르보네이트.
- [0103] 성분 B-1 내지 B-10
- [0104] ABS 중합체를 20:15:65의 A:B:S 비율로 과상 중합에 의해 제조하였다. 다양한 ABS 중합체 B-1 내지 B-10은 이들이 함유하는 리튬, 나트륨과 칼륨의 불순물의 양에 관해서만 상이하였다.
- [0105] 본 발명에 따른 성형 조성물의 제조 및 시험
- [0106] 성분 A 및 B를 1.3 l 내부 혼련기에서 혼합하였다.
- [0107] 예시된 PC/ABS 조성물의 가수분해 내성을 평가하기 위해서, 배합 직후에 및 95℃ 및 100 % 상대 습도에서 7 일 동안의 가수분해성 에이징 이후에 ISO1133에 따라 260℃에서 샘플에 대한 5 kg 피스톤 하중으로 용융 부피 유량 (MVR)을 측정하였다. 얻어진 MVR 변화는 가수분해에 대한 조성물의 내성의 척도이며, 다음과 같이 계산되었다.
- $$MVR \text{ 변화} = \frac{MVR(\text{저장 이후}) - MVR(\text{저장 이전})}{MVR(\text{저장 이전})} * 100\%.$$
- [0108]
- [0109] 적절한 가수분해 내성을 갖는 조성물은 전형적으로 및 바람직하게는 이 시험에서 50% 미만, 보다 바람직하게는 30% 미만, 가장 바람직하게는 20% 미만의 MVR 변화를 특징으로 한다.
- [0110] 조성물의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 함량은 유도결합 플라즈마 원자방출 분광법 (ICP-AES)에 의해 측정하였다.
- [0111] 성분 A, 및 B.1 내지 B.10으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나의 ABS 그라프트 중합체를 포함하는 여러 조성물을 제조하고 시험하였다.
- [0112] 4 ppm 미만의 리튬 이온 함량을 갖는 조성물은, 4 ppm 초과인 리튬 함량 및 매우 낮은 수준의 나트륨 및 칼륨을

갖는 조성물 (V10)과 비교시, 나트륨 및 칼륨 수준이 매우 높음에도 불구하고, 가수분해 내성이 더 우수하다는 것이 시험 결과로 나타났다.

[0113] 시험 결과는 특히 4 ppm 미만의 리튬 이온 함량을 갖는 조성물의 경우, 나트륨 함량 및/또는 칼륨 함량이 개별적으로 1.5 ppm을 초과하고, 나트륨 및 칼륨 함량 둘 다가 100 ppm을 초과하지 않으면 가수분해 내성이 더 개선됨을 나타내었다 (본 발명의 실시예 2 및 3과 비교 실시예 V1 및 실시예 4 비교, 또는 본 발명의 실시예 5 및 7과 비교 실시예 V1 및 실시예 6 비교). 시험 결과는 또한 조성물의 리튬 이온 함량이 4 ppm 미만인 경우에만 적절한 가수분해 안정성을 갖는 조성물이 수득됨을 나타내었다 (본 발명의 실시예 2, 8 및 9와 비교 실시예 V10 비교). 또한, 데이터는, 조성물의 가수분해 안정성에 있어서 조성물의 리튬 함량이 4 ppm의 한계를 초과하여 증가하는 것의 효과는 개별 나트륨 및/또는 칼륨 함량이 심지어 본원에 언급된 100 ppm 한계를 초과하여 증가하는 것 보다 훨씬 더 결정적이라는 것을 나타내었다 (낮은 리튬 함량 및 각각 매우 높은 나트륨, 칼륨 함량을 갖는 실시예 4 및 6과, 비교적 높은 리튬 함량을 갖지만 매우 낮은 총 알칼리 금속 함량을 갖는 V10의 비교). 이는 당업자에 의해 교시된 바와 달리 조성물의 가수분해 안정성을 결정하는 것은 총 알칼리 금속 함량이 아님을 의미한다. 오히려, 예상 밖으로, 특히 낮은 리튬 함량 및 적절히 한정된 나트륨 및/또는 칼륨 함량의 조합이 최고의 가수분해 성능을 갖는 조성물을 제공한다는 것을 이제 발견하였다.

[0114] 이상 본 발명을 예시의 목적을 위해 상세히 설명하였으나, 이러한 세부사항은 단지 예시를 위한 것이며, 당업자라면 청구의 범위에 의해서 제한될 수 있는 것을 제외하고는, 본 발명의 취지 및 범주에서 벗어나지 않으면서 본 발명에 다양한 변형을 행할 수 있다는 것을 이해해야 한다.

[0115] <표 1>

성형 조성물 및 그의 특성										
	V1	2	3	4	5	6	7	8	9	V10
A	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
B-1	35									
B-2		35								
B-3			35							
B-4				35						
B-5					35					
B-6						35				
B-7							35			
B-8								35		
B-9									35	
B-10										35
M/R 변화 [%]	12.8	8.7	10.8	22.0	12.2	24.2	11.6	13.6	15.5	131.7
조성물의 Li 함량 [ppm]	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	2.0	3.5	6.0
조성물의 Na 함량 [ppm]	0.8	2.8	6.8	176	0.8	0.8	2.8	2.8	2.8	2.8
조성물의 K 함량 [ppm]	0.8	0.8	0.8	0.8	2.8	176	2.8	0.8	0.8	0.8
Li+Na+K [ppm]	2.9	4.9	8.9	178	4.9	178	6.9	5.6	7.1	9.6

[0116]