



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월06일

(11) 등록번호 10-1703364

(24) 등록일자 2017년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 69/00 (2006.01) C08F 267/06 (2006.01)

C08F 283/12 (2006.01) C08G 63/183 (2006.01)

C08G 64/04 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01) C08L 51/00 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7014359

(22) 출원일자(국제) 2009년12월10일

심사청구일자 2014년12월09일

(85) 번역문제출일자 2011년06월22일

(65) 공개번호 10-2011-0103399

(43) 공개일자 2011년09월20일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/008817

(87) 국제공개번호 WO 2010/072335

국제공개일자 2010년07월01일

(30) 우선권주장

10 2008 062 904.9 2008년12월23일 독일(DE)

10 2009 005 762.5 2009년01월23일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문현

JP2006249163 A

KR1020050032100 A

KR1020050036884 A

KR1020080104328 A

(73) 특허권자

코베스트로 도이칠란드 아게

독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60

(72) 발명자

펠더만, 아힘

독일 40477 뒤셀도르프 벤倒霉 스트라쎄 11아

벤츠, 에카르트

독일 50931 켈른 프란츠스트라쎄 24

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 안철균, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 충격 강도 개질된 폴리카르보네이트 조성물

(57) 요 약

본 발명은, 그라프트 베이스로서 실리콘 고무의 비율이 65 내지 95 중량% (그라프트 베이스를 기준으로 함)인 실리콘 아크릴레이트 복합 고무를 기재로 하는 제1 그라프트 중합체, 및 60,000 내지 150,000 g/mol의 중량-평균 분자량을 갖는 유리 공중합체, 즉 고무에 결합되지 않은 공중합체를 포함하는 제2 그라프트 중합체를 포함하는 충격 강도 개질된 폴리카르보네이트 화합물, 및 성형품의 제조에서의 상기 폴리카르보네이트 화합물의 용도, 및 상기 성형품 그 자체에 관한 것이다. 본 발명에 따른 조성물 및 성형 화합물은 우수한 파단 신장율, 우수한 가수분해 내성 및 낮은 용융 점도의 최적 조합을 포함한다.

(72) 발명자
자이엘, 안드레아스
독일 41542 도르마겐 비르넨베크 5

아브토모노프, 예브게니
독일 51375 레버쿠젠 류르헨베크 6

명세서

청구범위

청구항 1

- A) 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 40 내지 99 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함),
- B) 그라프트 베이스가 실리콘 고무 및 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무의 실리콘-아크릴레이트 복합 고무이고, 여기서 실리콘 고무의 양이 65 내지 95 중량% (그라프트 베이스를 기준으로 함)인 것을 특징으로 하는 제1 그라프트 중합체 0.5 내지 20 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함),
- C) 60,000 내지 150,000 g/mol의 중량-평균 분자량을 갖는 유리 공중합체를 함유하는 제2 그라프트 중합체 0.5 내지 40 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함), 및
- D) 고무-비합유 비닐 (공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합체 0 내지 20 중량부 (성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함)

를 포함하며, 방염제를 함유하지 않는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 B로서,

B.1 하기 B.2 상에 그라프트된 1종 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량% 및

B.2 B.2.1 실리콘 고무 65 내지 95 중량% 및

B.2.2 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 35 내지 5 중량%

를 포함하며, 여기서 상기 두 고무 성분 B.2.1 및 B.2.2는 그들이 서로로부터 실질적으로 분리될 수 없도록 복합 고무에서 상호침투하는 것인, 그라프트 베이스로서의 1종 이상의 실리콘-아크릴레이트 복합 고무 95 내지 5 중량%

의 그라프트 중합체를 함유하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 비닐 단량체 B.1이 스티렌, α -메틸스티렌, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 아크릴로니트릴로 이루어진 군 중 1종 이상으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 C로서,

C.1) 하기 C.2) 상에 그라프트된,

C.1.1) 비닐 방향족 화합물, 고리 상에 치환된 비닐 방향족 화합물 및 메타크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체 65 내지 85 중량% (C.1을 기준으로 함) 및

C.1.2) 비닐 시아나이드, (메트)아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 및 불포화 카르복실산의 유도체의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체 15 내지 35 중량% (C.1을 기준으로 함)

의 혼합물 5 내지 95 중량% (성분 C를 기준으로 함), 및

C.2) 0°C 미만의 유리 전이 온도를 가지며, 0.05 내지 10 μm 의 평균 입자 크기 (d_{50} 값)를 갖는 1종 이상의 그라프트 베이스 95 내지 5 중량%

의 그라프트 중합체를 함유하는 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 그라프트 베이스 C.2가, 실리콘 고무 및 아크릴레이트 고무를 함유하는 혼합물을 제외한, 디엔 고무, 디엔-비닐 블록 공중합체 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 에틸렌/프로필렌/디엔 고무, 아크릴레이트, 폴리 우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 성분 C로서, 70,000 내지 90,000 g/mol의 중량-평균 분자량을 갖는 유리 공중합체를 함유하는 그라프트 중합체를 함유하는 조성물.

청구항 7

제4항에 있어서, 성분 C로서, 괴상, 용액 또는 괴상-현탁 중합 방법에 의해 제조되며 10 내지 20 중량%의 고무 함량 (그라프트 중합체 C 중 성분 C.2의 함량)을 가지고, C.1.2에 따른 1종 이상의 단량체 20 내지 30 중량% 및 C.1.1에 따른 1종 이상의 단량체 70 내지 80 중량% (각 경우에 그라프트 쉘의 단량체를 기준으로 함)를 함유하는 그라프트 쉘을 갖는 그라프트 중합체를 함유하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 성분 D로서, 고무-비합유 비닐 (공)중합체 D.1 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트 D.2로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합체 3 내지 16 중량부 (성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함)를 함유하는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 윤활제, 이형제, 핵제, 안정화제, 대전방지제, 산, 충전제, 보강제, 착색제 및 안료로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제 0 내지 50 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함)를 함유하는 조성물.

청구항 10

A) 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 40 내지 99 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함),

B) 그라프트 베이스가, 상호침투하는 실리콘 고무 및 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무의 실리콘-아크릴레이트 복합 고무이고, 여기서 실리콘 고무의 양이 65 내지 95 중량% (그라프트 베이스를 기준으로 함)인 것을 특징으로 하는 제1 그라프트 중합체 0.5 내지 20 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함),

C) 60,000 내지 150,000 g/mol의 중량-평균 분자량을 갖는 유리 공중합체를 함유하는 제2 그라프트 중합체 0.5 내지 20 중량부 (성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함),

D) 고무-비합유 비닐 (공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합체 3 내지 16 중량부 (성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함), 및

E) 윤활제, 이형제, 핵제, 안정화제, 대전방지제, 산, 충전제, 보강제, 착색제 및 안료로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제 0.5 내지 25 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함)

로 이루어진 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 성분 B의 양이 8 내지 13 중량부 (성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함)이고, 성분 C의 양이 7 내지 16 중량부 (성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함)인 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 사용하여 성형품을 제조하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 성형품.

청구항 14

제13항에 있어서, 자동차, 철도 차량, 항공기 또는 선박의 부품이거나, 또는 필름, 프로파일 또는 케이싱 부품인 것을 특징으로 하는 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 그라프트 베이스로서 실리콘 고무의 양이 65 내지 95 중량% (그라프트 베이스를 기준으로 함)인 실리콘-아크릴레이트 복합 고무를 함유하는 제1 그라프트 중합체, 및 60,000 내지 150,000 g/mol의 중량-평균 분자량을 갖는 유리 공중합체, 즉 고무에 화학적으로 결합되지 않은 공중합체를 함유하는 제2 그라프트 중합체를 포함하는 충격-개질된 폴리카르보네이트 조성물, 및 성형품의 제조에서의 상기 폴리카르보네이트 조성물의 용도, 및 상기 성형품 그 자체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] US 2002/077417 A1은 (a) 폴리카르보네이트, (b) 실리콘-아크릴레이트 복합 고무를 갖는 그라프트 중합체 (여기서, 실리콘 대 아크릴레이트의 비율은 99:1 내지 1:99임), (c) 임의로, 충전제, 예를 들어 활석, (d) 방염제로서의 인산 에스테르, (e) 임의로 추가의 첨가제, 예를 들어 ABS, SAN 및 점적방지제를 포함하는 방염 조성물을 개시한다. 약 17 중량%의 메틸 메타크릴레이트, 약 9 중량%의 오르가노실록산 및 약 74 중량%의 부틸 아크릴레이트로 구성된 실리콘-부틸 아크릴레이트 복합 고무의 그라프트 베이스를 갖는 그라프트 중합체인 메타블렌 (Metablen)[®] S-2001을 포함하는 조성물이 예로서 개시된다. 그러나, US 2002/077417 A1은 실리콘 고무의 양이 65 내지 95 중량% (그라프트 베이스를 기준으로 함)인, 그라프트 베이스로서의 실리콘-아크릴레이트 복합 고무를 갖는 그라프트 중합체를 포함하는 조성물을 기술하지 않는다.

[0003] JP-A 08-259791은 30 내지 99%의 실록산을 갖는 실리콘-아크릴레이트 고무 및 폴리카르보네이트를 포함하는 방염 조성물을 개시한다.

[0004] JP-A 2000-017136은 폴리카르보네이트, 1 내지 40 중량%의 올리고머 인산 에스테르, 및 실리콘-아크릴레이트 고무의 그라프트 베이스로 60 내지 99 중량%의 폴리오르가노실록산을 함유하는 그라프트 중합체, 임의로 폴리테트라플루오로에틸렌 및 임의로 활석을 포함하는 조성물을 개시한다.

[0005] JP-A 2002-069282는 폴리카르보네이트, 복합 고무 (예를 들어, 메타블렌[®] SX-005), 올리고머 인산 에스테르, 실리콘 오일, 임의로 폴리테트라플루오로에틸렌 및 임의로 첨가제를 포함하는 조성물을 개시한다.

[0006] WO-A 00/39210은 폴리카르보네이트, 공중합체, 올리고머 인산 에스테르, 그라프트 중합체 (예를 들어, 메타블렌 S-2001) (실리콘-아크릴레이트 고무를 그라프트 베이스로서 가지며, 여기서 폴리오르가노실록산의 양은 3 중량% 내지 90 중량%임), 임의로 폴리테트라플루오로에틸렌 및 임의로 첨가제를 포함하는 조성물을 개시한다.

[0007] EP-A 0 641 827은 방향족 폴리카르보네이트, 디엔 고무 상의 비닐 단량체의 그라프트 중합체, 인산 에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌, 무기 충전제, 예를 들어 활석, 및 실리콘과 아크릴레이트 고무의 복합 고무를 포함하는 조성물을 개시한다.

[0008] JP-A 07316409는 폴리카르보네이트, 인산 에스테르, 그라프트 베이스로서의 실리콘-아크릴레이트 고무를 갖는 그라프트 중합체 (여기서 폴리오르가노실록산의 양은 1 내지 99 중량%이고, 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무의 양은 99 내지 1 중량%임)을 포함하는 조성물을 개시한다.

[0009] 그러나, 상기 선행 기술 문헌은 60,000 내지 150,000의 중량-평균 분자량을 갖는 유리 공중합체, 즉 고무에 화학적으로 결합되지 않은 공중합체를 함유하는 제2 그라프트 중합체를 포함하는 조성물을 개시하지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

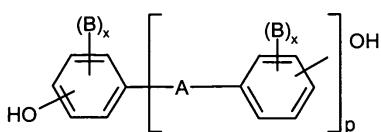
[0010] 본 발명의 목적은 우수한 파단 신장율, 우수한 가수분해 안정성 및 낮은 용융 점도의 최적 조합을 갖는 충격-개질된 폴리카르보네이트 성형 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 놀랍게도 상기 기술적 목적은
- [0012] A) 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 40 내지 99 중량부, 바람직하게는 50 내지 90 중량부, 특히 바람직하게는 60 내지 80 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함),
- [0013] B) 그라프트 베이스가 실리콘-아크릴레이트 복합 고무이고, 바람직한 실시양태에서는, 상호침투하는 실리콘 고무 및 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무의 실리콘-아크릴레이트 복합 고무이며, 여기서 실리콘 고무의 양은 65 내지 95 중량%, 바람직하게는 75 내지 95 중량%, 특히 80 내지 95 중량% (그라프트 베이스를 기준으로 함)인 것을 특징으로 하는 제1 그라프트 중합체 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 3 내지 13 중량부, 특히 바람직하게는 8 내지 13 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함),
- [0014] C) 60,000 내지 150,000 g/mol, 바람직하게는 70,000 내지 130,000 g/mol, 특히 바람직하게는 70,000 내지 90,000 g/mol의 중량-평균 분자량을 갖는 유리 공중합체, 즉 고무에 화학적으로 결합되지 않은 공중합체를 함유하는 제2 그라프트 중합체 0.5 내지 40 중량부, 바람직하게는 3 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 3 내지 7 중량부 (성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함),
- [0015] D) 고무-비합유 비닐 (공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합체 0 내지 20 중량부, 바람직하게는 0 내지 16 중량부, 특히 바람직하게는 3 내지 16 중량부 (성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함),
- [0016] E) 첨가제 0 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 25 중량부, 특히 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부 (각 경우에 성분 A+B+C+D의 중량부의 합을 기준으로 함)
- [0017] 를 포함하고,
- [0018] 방염제를 함유하지 않는 조성물 (여기서 본원의 모든 중량부는 조성물의 성분 A+B+C+D의 중량부의 합이 100이 되도록 표준화된 것임)
- [0019] 예 의해 성취됨을 알아내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

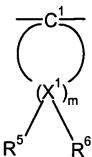
- [0020] 성분 A
- [0021] 본 발명에 따라 적합한 성분 A에 따른 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 문헌에 공지되어 있거나, 문헌에 공지된 방법으로 제조할 수 있다 (방향족 폴리카르보네이트의 제조에 대해, 예를 들어 문헌 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964] 및 DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396 참조; 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 대해, 예를 들어 DE-A 3 077 934 참조).
- [0022] 방향족 폴리카르보네이트의 제조는, 예를 들어, 계면 방법에 따라, 임의로는 사슬 종결제, 예를 들어 모노페놀을 사용하여, 또한 임의로는 3개 이상의 관능기를 갖는 분자화제, 예를 들어 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용하여, 디페놀과, 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠과의, 및/또는 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드와의 반응에 의해 수행된다. 디페놀을, 예를 들어 디페닐 카르보네이트와 반응시킴으로써 용융 중합 공정에 의해 제조하는 것 또한 가능하다.
- [0023] 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은 바람직하게는 하기 화학식 I의 것 또는 하기 화학식 II 또는 화학식 III의 라디칼이다:
- [0024] <화학식 I>



- [0025]

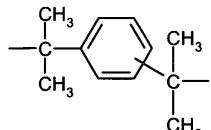
[0026] 상기 식에서, A는 단일 결합, C₁- 내지 C₅-알킬렌, C₂- 내지 C₅-알킬리텐, C₅- 내지 C₆-시클로알킬리텐, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆- 내지 C₁₂-아릴렌 (여기에 헤テ로원자를 임의로 함유하는 추가의 방향족 고리가 융합될 수 있음)이고,

[0027] <화학식 II>



[0028]

<화학식 III>



[0030]

[0031] B는 각 경우에 C₁- 내지 C₁₂-알킬, 바람직하게는 메틸, 할로겐, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬이고,

[0032] x는 각각 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

[0033] p는 1 또는 0이고,

[0034] R⁵ 및 R⁶은 각각의 X¹에 대해 개별적으로 선택될 수 있고, 각각 서로 독립적으로 수소 또는 C₁- 내지 C₆-알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸이고,

[0035]

X¹은 탄소이고,

[0036] m은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5이되, 1개 이상의 원자 X¹ 상에서 R⁵ 및 R⁶은 동시에 알킬이다.

[0037] 바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)-C₁-C₅-알칸, 비스-(히드록시페닐)-C₅-C₆-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 술폭시드, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐)-술폰 및 a, a-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필-벤젠, 및 고리 상에서 브롬화 및/또는 염소화된 그의 유도체이다.

[0038]

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 술피드, 4,4'-디히드록시디페닐술폰 및 그의 디- 및 테트라-브롬화 또는 염소화된 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. 상기 디페놀은 그 자체로 또는 임의의 혼합물의 형태로 사용할 수 있다. 상기 디페놀은 문헌에 알려져 있거나, 문헌에 공지된 방법에 따라 수득가능하다.

[0039]

열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 사슬 종결제는, 예를 들어, 폐놀, 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 사슬 종결제의 양은, 특정 경우에 사용된 디페놀의 몰 합계를 기준으로, 일반적으로 0.5 mol% 내지 10 mol%이다.

[0040]

열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 평균 중량 평균 분자량 (M_w , 예컨대 GPC, 초원심분리 또는 광산란 측정법으로 측정)은 10,000 내지 20,000 g/mol, 바람직하게는 15,000 내지 80,000 g/mol, 특히 바람직하게는 24,000 내지 32,000 g/mol이다.

- [0041] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 바람직하게는 사용된 디페놀의 합을 기준으로 0.05 내지 2.0 몰%의 삼관능성 또는 삼관능성 초파인 화합물, 예를 들어 3개 이상의 폐놀 기를 갖는 화합물을 혼입함으로써 분지화될 수 있다.
- [0042] 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 모두 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 알려져 있으며 (US 3 419 634), 문헌에 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 함유한 코폴리카르보네이트의 제조는 DE-A 3 334 782에 기재되어 있다.
- [0043] 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.
- [0044] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 디클로라이드는 바람직하게는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르 4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 이산 디클로라이드이다. 이소프탈산 및 테레프탈산의 이산 디클로라이드의 1:20 내지 20:1 비율의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0045] 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에서는, 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠이 이관능성 산 유도체로서 함께 추가로 사용된다.
- [0046] 이미 언급한 모노페놀 이외에, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 적합한 사슬 종결체는 또한 이들의 클로로탄산 에스테르, 및 C_1 - 내지 C_{22} -알킬 기 또는 할로겐 원자로 임의로 치환될 수 있는 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드뿐만 아니라 지방족 C_2 - 내지 C_{22} -모노카르복실산 클로라이드이다.
- [0047] 사슬 종결체의 양은, 폐놀계 사슬 종결체의 경우에는 디페놀의 몰을 기준으로, 또한 모노카르복실산 클로라이드 사슬 종결체의 경우에는 디카르복실산 디클로라이드의 몰을 기준으로 각 경우에 0.1 내지 10 몰%이다.
- [0048] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 또한 여기에 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수 있다.
- [0049] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 공지된 방식의 분지형 및 선형 둘 다일 수 있다 (이와 관련하여 DE-A 2 940 024 및 DE-A 3 007 934 참조).
- [0050] 분지화제로서는, 예를 들어, (사용된 디카르복실산 디클로라이드를 기준으로) 0.01 내지 1.0 몰%의 양의, 3개 이상의 관능기를 갖는 카르복실산 클로라이드, 예컨대 트리메스산 삼클로라이드, 시아누르산 삼클로라이드, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 사클로라이드, 1,4,5,8-나프탈렌-테트라카르복실산 사클로라이드 또는 피로멜리트산 사클로라이드, 또는 사용된 디페놀을 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 양의, 3개 이상의 관능기를 갖는 폐놀, 예컨대 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵트-2-엔, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵탄, 1,3,5-트리-(4-히드록시페닐)-벤젠, 1,1,1-트리-(4-히드록시페닐)-에탄, 트리-(4-히드록시페닐)-페닐메탄, 2,2-비스[4,4-비스(4-히드록시페닐)-시클로헥실]-프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-이소프로필)-페놀, 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄, 2,6-비스(2-히드록시-5'-메틸-벤질)-4-메틸-페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐-이소프로필]-페녹시)-메탄 또는 1,4-비스[4',4"-디히드록시트리페닐]-메틸]-벤젠을 사용할 수 있다. 폐놀계 분지화제를 디페놀과 함께 반응 용기에 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. 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 카르보네이트는 모두, 중축합 생성물 중에 블록 형태로 또는 무작위적 분포 형태로 존재할 수 있다.
- [0052] 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트의 상대 용액 점도(n_{rel})는 1.18 내지 1.4 범위, 바람직하게는 1.20 내지 1.32 범위 (25°C에서 메틸렌 클로라이드 용액 100 ml 중의 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트 0.5 g의 용액에 대해 측정함)이다.
- [0053] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 그 자체로 또는 임의의 혼합물로 사용될 수 있다.

- [0054] 성분 B
- [0055] 성분 B는 바람직하게는
- [0056] B.1 하기 B.2 상의 1종 이상의 비닐 단량체 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 10 내지 90 중량%, 특히 10 내지 50 중량%, 및
- [0057] B.2 B.2.1 실리콘 고무 65 내지 95 중량%, 바람직하게는 75 내지 95 중량%, 특히 80 내지 95 중량%, 및
- [0058] B.2.2 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 5 내지 35 중량%, 바람직하게는 5 내지 25 중량%, 특히 5 내지 20 중량%
- [0059] 를 포함하고, 바람직한 실시양태에서, 상기 두 고무 성분 B.2.1 및 B.2.2는 그들이 서로로부터 실질적으로 분리될 수 없도록 상호침투하는 것인, 그라프트 베이스로서의 1종 이상의 실리콘-아크릴레이트 복합 고무 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 90 내지 10 중량%, 특히 50 내지 90 중량%
- [0060] 의 1종 이상의 그라프트 중합체를 포함한다.
- [0061] 그라프트 공중합체 B는 일반적으로 라디칼 중합, 예를 들어 에멀젼, 혼탁, 용액 또는 고상 중합, 바람직하게는 에멀젼 중합에 의해 제조한다.
- [0062] 바람직한 실시양태에서, 그라프트 중합체는 고무 코어 및 비닐 중합체 수지 셀을 갖는 코어-셀 구조를 갖는다.
- [0063] 적합한 단량체 B.1은 비닐 단량체, 예컨대 비닐 방향족 화합물 및/또는 고리상에 치환된 비닐 방향족 화합물 (예컨대 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌), 메타크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 (예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트), 아크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 (예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트), 유기산 (예컨대 아크릴산, 메타크릴산) 및/또는 비닐 시아나이드 (예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드) (예를 들어 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이이미드)이다. 이들 비닐 단량체를 그 자체로 또는 2종 이상의 단량체의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0064] 바람직한 단량체 B.1은 단량체 스티렌, α -메틸스티렌, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 아크릴로니트릴 중 1종 이상으로부터 선택된다. 단량체 B.1로서 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌과 아크릴로니트릴의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 실시양태에서, 메틸 메타크릴레이트가 단량체 B.1로서 이용된다.
- [0065] 그라프트 베이스 B.2의 유리 전이 온도는 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -20°C 미만이다. 그라프트 베이스 B.2의 평균 입자 크기 (d_{50} μm)는 일반적으로 0.05 내지 10 μm , 바람직하게는 0.06 내지 1 μm , 특히 바람직하게는 0.08 내지 0.5 μm , 특히 0.08 내지 0.25 μm 이다.
- [0066] 평균 입자 크기 d_{50} 은 각 경우에 입자의 50 중량%가 그 값 초과 및 미만에 있는 직경이다. 이는 초원심분리 측정법에 의해 측정할 수 있다 (문헌 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796]).
- [0067] 본 발명에 따르면, 적합한 그라프트 베이스 B.2는 높은 실리콘 함량을 갖는 실리콘-아크릴레이트 고무이다. 상기 실리콘-아크릴레이트 고무는 실리콘 고무 성분 65 내지 95 중량%, 바람직하게는 75 내지 95 중량%, 특히 80 내지 95 중량%, 및 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분 5 내지 35 중량%, 바람직하게는 5 내지 25 중량%, 특히 5 내지 20 중량%를 함유하는, 그라프트-활성 부위를 갖는 복합 고무이고, 상기 두 고무 성분은, 바람직한 실시양태에서, 그들이 서로로부터 실질적으로 분리되지 않도록 복합 고무 내에서 상호침투한다.
- [0068] 실리콘-아크릴레이트 고무는 알려져 있고, 예를 들어 US 5,807,914, EP 430134 및 US 4888388에 기재되어 있다.
- [0069] 실리콘-아크릴레이트 고무의 적합한 실리콘 고무 성분은 그라프트-활성 부위를 갖는 실리콘 고무이고, 그 제조 방법은, 예를 들어, US 2891920, US 3294725, DE-OS 3 631 540, EP 249964, EP 430134 및 US 4888388에 기재되어 있다.
- [0070] 실리콘 고무는 바람직하게는 에멀젼 중합에 의해 제조되고, 여기서 실록산 단량체 구조 단위, 가교제 또는 분자

화제 (IV) 및 임의로 그라프팅제 (V)가 이용된다.

[0071] 실록산 단량체 구조 단위로서, 예를 들어 바람직하게는 디메틸실록산 또는 3개 이상의 고리원, 바람직하게는 3 내지 6개의 고리원을 갖는 시클릭 오르가노실록산, 예컨대 바람직하게는 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸-트리페닐-시클로트리실록산, 테트라메틸-테트라페닐-시클로테트라실록산, 옥타페닐시클로테트라실록산을 사용한다. 오르가노실록산 단량체를 그 자체로 또는 2종 이상의 단량체의 혼합물의 형태로 사용할 수 있다. 실리콘 고무는 바람직하게는, 실리콘 고무 성분의 총 중량을 기준으로 오르가노실록산을 50 중량% 이상, 특히 바람직하게는 60 중량% 이상 함유한다.

[0072] 가교제 또는 분지화제 (IV)로서, 바람직하게는 관능가가 3 또는 4, 특히 바람직하게는 4인 실란-기재 가교제를 사용한다. 언급할 수 있는 바람직한 예는 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시페닐실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로록시실란 및 테트라부톡시실란을 포함한다. 가교제를 그 자체로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 테트라에톡시실란이 특히 바람직하다.

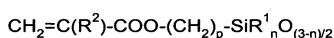
[0073] 가교제를 실리콘 고무 성분의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 40 중량% 범위의 양으로 사용한다. 가교제의 양은 톨루엔 중에서 측정된 실리콘 고무의 팽윤도가 3 내지 30, 바람직하게는 3 내지 25, 특히 바람직하게는 3 내지 15이도록 선택한다. 상기 팽윤도는 25°C에서 톨루엔에 의해 포화되는 경우 실리콘 고무에 의해 흡수된 톨루엔의 양 및 건조 상태의 실리콘 고무의 양의 중량비로 제한된다. 팽윤도의 측정은 EP 249964에 상세하게 기재되어 있다.

[0074] 팽윤도가 3보다 작을 경우, 즉 가교제의 함량이 너무 클 경우, 실리콘 고무는 적절한 고무 탄성을 나타내지 않는다. 팽윤 지수가 30보다 클 경우, 실리콘 고무는 매트릭스 중합체 내에서 도메인 구조체를 형성할 수 없으며, 그리하여 충격 강도를 개선시킬 수 없어서 효과는 폴리디메틸실록산의 단순 첨가와 유사하게 된다.

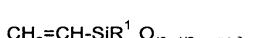
[0075] 사관능성 분지화제는 삼관능성 분지화제보다 바람직한데, 이는 팽윤도를 상기 기재한 한계 내에서 보다 쉽게 조절할 수 있기 때문이다.

[0076] 적합한 그라프팅제 (V)는 하기 화학식의 구조를 형성할 수 있는 화합물이다:

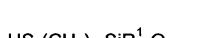
[0077] <V-1>



[0079] <V-2>



[0081] <V-3>



[0083] 상기 식에서,

[0084] R^1 은 C_1C_4 -알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 프로필, 또는 페닐을 나타내고,

[0085] R^2 는 수소 또는 메틸을 나타내고,

[0086] n 은 0, 1 또는 2를 나타내고,

[0087] p 는 1 내지 6의 정수를 나타낸다.

[0088] 아크릴로일- 또는 메타크릴로일-옥시실란은 상기 구조 (V-1)를 형성하는 데에 특히 적합하고 높은 그라프팅 효율을 가진다. 이에 따라 그라프트 쇄의 효과적인 형성이 보장되고, 따라서 생성되는 수지 조성물의 충격 강도가 촉진된다.

[0089] 언급될 수 있는 바람직한 예는 다음을 포함한다: β -메타크릴로일옥시-에틸디메톡시메틸-실란, γ -메타크릴로일옥시-프로필메톡시디메틸-실란, γ -메타크릴로일옥시-프로필디메톡시메틸-실란, γ -메타크릴로일옥시-프로필트리메톡시-실란, γ -메타크릴로일옥시-프로필에톡시디에틸-실란, γ -메타크릴로일옥시-프로필디에톡시메틸-실란,

δ-메타크릴로일옥시-부틸디에톡시메틸-실란 또는 그의 혼합물.

- [0090] 바람직하게는 실리콘 고무의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 그라프팅제를 사용한다.
- [0091] 실리콘-아크릴레이트 고무의 적합한 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분을 메타크릴산 알킬 에스테르 및/또는 아크릴산 알킬 에스테르, 가교제 (VI) 및 그라프팅제 (VII)로부터 제조할 수 있다. 바람직한 메타크릴산 알킬 에스테르 및/또는 아크릴산 알킬 에스테르의 예는 C_1 - 내지 C_8 -알킬 에스테르, 예를 들어 메틸, 에틸, n-부틸, tert-부틸, n-프로필, n-헥실, n-옥틸, n-라우릴 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로- C_1 - C_8 -알킬 에스테르, 예컨대 클로로에틸 아크릴레이트, 및 이들 단량체의 혼합물을 포함한다. n-부틸 아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0092] 실리콘-아크릴레이트 고무의 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분 동안 가교제 (VI)로서 1개 초파의 중합성이 중 결합을 갖는 단량체를 사용할 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산의 에스테르 및 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 불포화 1가 알콜, 또는 2 내지 4개의 OH기 및 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 폴리올, 예컨대 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 1,4-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트이다. 상기 가교제는 그 자체로 또는 2종 이상의 가교제의 혼합물로 사용할 수 있다.
- [0093] 바람직한 그라프팅제 (VII)의 예는 알릴 메타크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트 또는 그의 혼합물을 포함한다. 알릴 메타크릴레이트를 또한 가교제 (VI)로서 사용할 수 있다. 그라프팅제를 그 자체로 또는 2종 이상의 그라프팅제의 혼합물로 사용할 수 있다.
- [0094] 가교제 (VI) 및 그라프팅제 (VII)의 양은 실리콘-아크릴레이트 고무의 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%이다.
- [0095] 대체적으로, 실리콘-아크릴레이트 고무는 제1 중합 단계에서의 실리콘 고무의 중합 및 제2 중합 단계에서의 아크릴레이트 고무 성분의 중합에 의하거나, 또는 그와 반대 순서에 의해 제조될 수 있다.
- [0096] 바람직한 실시양태에서, 실리콘 고무를 먼저 수성 라텍스의 형태로 제조하여 실리콘-아크릴레이트 고무를 제조한다. 실리콘 고무를 예를 들어 US 2891920 및 US 3294725에 기재된 바와 같이, 에멀젼 중합에 의해 제조할 수 있다. 이를 위해, 오르가노실록산, 가교제 및 임의로는 그라프팅제를 함유하는 혼합물을 예를 들어 균질화기에 의해 전단하면서, 유화제 바람직하게는 술폰산, 예컨대 알킬벤젠술폰산 또는 알킬술폰산 기재 유화제의 존재 하에 물과 혼합하고, 이 혼합물을 완전히 중합하여 실리콘 고무 라텍스를 수득한다. 알킬벤젠술폰산은 유화제로서 뿐만 아니라 중합 개시제로서 작용하기 때문에 특히 적합하다. 이 경우에, 알킬벤젠술폰산의 금속염 또는 알킬술폰산의 금속염과 술폰산의 배합물이 유리한데, 이는 중합체가 후속 그라프트 중합 동안 안정화되기 때문이다.
- [0097] 중합 후에, 알칼리 수용액을 첨가함으로써, 예를 들어 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액 또는 탄산나트륨 수용액을 첨가함으로써 반응 혼합물을 중화시켜 반응을 종결한다.
- [0098] 바람직한 실시양태에서, 라텍스는 이후, 사용하고자 하는 메타크릴산 알킬 에스테르 및/또는 아크릴산 알킬 에스테르, 가교제 (VI) 및 그라프팅제 (VII)로 풍부화되고, 중합을 수행한다. 라디칼, 예를 들어 퍼옥시드, 아조 또는 산화환원 개시제에 의해 개시되는 에멀젼 중합이 바람직하다. 산화환원 개시제 시스템, 특히 황산철, 디나트륨 에틸렌디아민테트라아세테이트, 롱갈리트(rongalite) 및 히드로퍼옥시드의 배합에 의해 제조된 술폭실레이트 개시제 시스템을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0099] 실리콘 고무의 제조에 사용되는 그라프팅제 (V)는 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분을 실리콘 고무 성분에 공유 결합시키는 작용을 가진다. 중합에서, 2개의 고무 성분이 상호침투하여 복합체 고무를 형성하고, 이는 중합 후에 더이상 실리콘 고무 성분 및 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 성분의 그의 구성성분으로 분리될 수 없다.
- [0100] 실리콘-아크릴레이트 그라프트 고무 B의 제조를 위하여, 단량체 B.1을 고무 베이스 B.2 상에 그라프팅시킨다.
- [0101] 예를 들어, EP 249964, EP 430134 및 US 4888388에 기재된 중합 방법을 이용할 수 있다.
- [0102] 예를 들어, 그라프트 중합을 하기 중합 방법에 따라 실시한다: 라디칼에 의해 개시되는 단일- 또는 다-단계 에멀젼 중합에서, 목적하는 비닐 단량체 B.1을 수성 라텍스의 형태로 존재하는 그라프트 베이스 상에 중합시킨다. 이에 따라 그라프팅 효율은 가능한 한 높아야 하고 바람직하게는 10% 이상이다. 그라프팅 효율은 사용되는 그

라프팅제 (V) 또는 (VII)에 상당히 의존한다. 실리콘-아크릴레이트 그라프트 고무로의 중합 후에, 수성 라텍스를, 예를 들어 금속 염, 예컨대 염화칼슘 또는 황산마그네슘이 미리 용해된 고온의 물에 첨가한다. 실리콘-아크릴레이트 그라프트 고무는 이에 따라 응고되고, 후속적으로 분리될 수 있고, 바람직한 실시양태에서, 임의로 세정된다.

[0103] 성분 C

[0104] 성분 C는

[0105] C.1) 하기 C.2) 상의,

[0106] C.1.1) 비닐 방향족 화합물 (예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌), 고리 상에 치환된 비닐 방향족 화합물 (예를 들어, p -메틸스티렌, p -클로로스티렌) 및 메타크릴산 (C_1-C_8)-알킬 에스테르 (예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트)의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체 65 내지 85 중량%, 바람직하게는 70 내지 80 중량% (C.1을 기준으로 함) 및

[0107] C.1.2) 비닐 시아나이드 (예를 들어, 불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), (α -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-말레이이미드)의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체 15 내지 35 중량%, 바람직하게는 20 내지 30 중량%, (C.1을 기준으로 함)

[0108] 의 혼합물 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 80 내지 90 중량%, 특히 85 내지 90 중량% (성분 C를 기준으로 함), 및

[0109] C.2) 0°C 미만, 바람직하게는 -20°C 미만의 유리 전이 온도를 가지며, 일반적으로 0.05 내지 10 μm , 바람직하게는 0.1 내지 5 μm , 특히 바람직하게는 0.15 내지 2 μm , 특히 0.5 내지 1.5 μm 의 평균 입자 크기 (d_{50} 값)를 갖는 1종 이상의 그라프트 베이스 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 70 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 10 중량%, 특히 15 내지 10 중량%

[0110]의 1종 이상의 그라프트 중합체이다.

[0111] 평균 입자 크기 d_{50} 은 각 경우에 입자의 50 중량%가 그 값 초과 및 미만에 있는 직경이다. 평균 입자 크기는 한외원심분리 측정법에 의해 측정될 수 있다 (문헌 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796]).

[0112] 바람직한 단량체 C.1.1은 단량체 스티렌, α -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 1종 이상으로부터 선택되고; 바람직한 단량체 C.1.2는 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 중 1종 이상으로부터 선택된다. 특히 바람직한 단량체는 C.1.1 스티렌 및 C.1.2 아크릴로니트릴이다.

[0113] 그라프트 중합체 C에 적합한 그라프트 베이스 C.2는 예를 들어 디엔 고무, 디엔-비닐 블록 공중합체 고무, EP(D)M 고무, 즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의로 디엔 기재의 고무, 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무뿐만 아니라 상기 고무의 혼합물 (실리콘-아크릴레이트 (복합) 고무 제외)이다.

[0114] 바람직한 그라프트 베이스 C.2는 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 디엔 고무의 공중합체, 부타디엔 고무 및 추가의 공중합가능한 단량체 (예를 들면 C.1.1 및 C.1.2에 따른 것)의 공중합체 및 이소프렌 고무 및 추가의 공중합가능한 고무 (예를 들면 C.1.1 및 C.1.2에 따른 것)의 공중합체로 이루어지는 군의 1종 이상의 디엔 고무로부터 선택되는 디엔 고무이다. 순수한 폴리부타디엔 고무 및 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 고무가 특히 바람직하다.

[0115] 그라프트 중합체의 겔 함량은 15 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상, 특히 바람직하게는 20 내지 40 중량% (아세톤 중에서 측정됨)이다. 그라프트 중합체의 겔 함량은 적합한 용매 중에서 25°C에서 측정된다 (문헌 [M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977]).

[0116] 특히 바람직한 중합체 C는, 예를 들어, DE-A 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) 또는 DE-A 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) 또는 문헌 [Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Vol. 19 (1980), p. 280 ff.]에 기재된 바와 같이, 예를 들어 라디칼 중합 (에멀젼, 괴상, 용액 및 혼탁 ABS)에 의해 제조되는 ABS 중합체이다. 특

히 바람직한 중합체 C는 고상, 용액 또는 혼탁 중합에 의해 제조되는 ABS 중합체이다.

[0117] 그라프트 중합체 C는 적합한 용매 (예를 들어, 아세톤)에서 용해될 수 있다는 사실에 의해 구별되는, C.1.1 및 C.1.2의 유리 공중합체, 즉 고무 베이스에 화학적으로 결합되지 않는 공중합체를 포함한다.

[0118] 성분 C는 바람직하게는 C.1.1 및 C.1.2의 유리 공중합체를 함유하고, 이는 60,000 내지 150,000 g/mol, 바람직하게는 70,000 내지 130,000 g/mol, 특히 바람직하게는 70,000 내지 90,000 g/mol의 중량-평균 분자량 (M_w) (겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정됨)을 갖는다.

[0119] 성분 D

[0120] 성분 D는 1종 이상의 열가소성 비닐 (공)중합체 D.1 및/또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 D.2를 포함한다.

[0121] 적당한 비닐 (공)중합체 D.1은 비닐 방향족 화합물, 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴), (메트)아크릴산 (C₁-C₈)-알킬 에스테르, 불포화 카르복시산 및 불포화 카르복시산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드)의 군 중의 1종 이상의 단량체의 중합체이다. 하기의 (공)중합체가 특히 적합하다:

[0122] D.1.1 비닐 방향족 화합물 및/또는 고리 상에 치환된 비닐 방향족 화합물 (예컨대 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및/또는 (메트)아크릴산 (C₁-C₈)-알킬 에스테르 (예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 50 내지 99 중량부, 바람직하게는 60 내지 80 중량부, 특히 70 내지 80 중량부, 및

[0123] D.1.2 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴), 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴, 및/또는 (메트)아크릴산 (C₁-C₈)-알킬 에스테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert.-부틸 아크릴레이트, 및/또는 불포화 카르복실산, 예컨대 말레산, 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체, 예컨대 무수물 및 이미드 (예를 들어, 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드) 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 20 내지 40 중량부, 특히 20 내지 30 중량부.

[0124] 비닐 (공)중합체 D.1은 수지와 유사하고 열가소성이며 고무가 침가되지 않았다. 특히 바람직한 것은 D.1.1 스티렌 및 D.1.2 아크릴로니트릴의 공중합체이다.

[0125] D.1에 따른 (공)중합체는 알려져 있으며, 라디칼 중합, 특히 에멀젼, 혼탁, 용액 또는 고상 중합에 의해 제조할 수 있다. 상기 (공)중합체의 평균 분자량 M_w (광 산란 또는 침강에 의해 측정되는 중량-평균)는 바람직하게는 15,000 내지 200,000 g/mol, 특히 바람직하게는 60,000 내지 150,000 g/mol, 특히 70,000 내지 130,000 g/mol이다.

[0126] 성분 D.2의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 방향족 디카르복시산 또는 그의 반응성 유도체, 예컨대 디메틸 에스테르 또는 무수물, 및 지방족, 시클로지방족 또는 아르지방족 디올의 반응 생성물, 및 상기 반응 생성물의 혼합물이다.

[0127] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복시산 성분을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 테레프탈산 라디칼 및 디올 성분을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 에틸렌 글리콜 및/또는 1,4-부탄디올 라디칼을 함유한다.

[0128] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 테레프탈산 라디칼을 함유할 뿐만 아니라, 8 내지 14개 탄소 원자를 갖는 다른 방향족 또는 시클로지방족 디카르복시산 또는 4 내지 12개 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복시산의 라디칼, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복시산, 4,4'-디페닐디카르복시산, 숙신산, 아디프산, 세박산, 아젤라산, 시클로헥산디아세트산의 라디칼을 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하로 함유할 수 있다.

[0129] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 에틸렌 글리콜 또는 1,3-프로판디올 또는 1,4-부탄디올 라디칼을 함유할 뿐만 아니라, 3 내지 12개 탄소 원자를 갖는 다른 지방족 디올 또는 6 내지 21개 탄소 원자를 갖는 시클로지방족 디올, 예를 들어 1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 시클로헥산-1,4-디메탄올, 3-에틸-2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,6-헥산디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 1,4-디-(β-히드록시에톡시)-벤젠, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)-프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸-시클로부탄, 2,2-비스-(3-β-히드록시에톡시페닐)-프로판 및 2,2-비스-(4-히드록시프로포시페닐)-프로판의 라디칼을 20 몰% 이하로 함유할 수 있다 (DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

- [0130] 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 예를 들어 DE-A 1 900 270 및 US-PS 3 692 744에 따라 비교적 소량의 3- 또는 4-수소 알콜 또는 3- 또는 4-염기성 카르복시산의 혼입에 의해 분지화될 수 있다. 바람직한 분지화제의 예로서는 트리메스산, 트리멜리트산, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨을 들 수 있다.
- [0131] 특히 바람직한 것은 오로지 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체 (예, 그의 디알킬 에스테르)와 에틸렌 글리콜 및 /또는 1,4-부탄디올만으로부터 제조된 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 및 이러한 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이다.
- [0132] 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물은 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 내지 99 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 포함한다.
- [0133] 바람직하게 사용되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 일반적으로 페놀/o-디클로로벤젠 (1:1 중량부) 중에서 25°C에서 우베로드 점도계에서 측정한 극한 점도가 0.4 내지 1.5 dL/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dL/g이다.
- [0134] 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지의 방법에 의해 생성될 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Kunststoff-Handbuch, Volume VIII, p. 695 ff, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973] 참조).
- [0135] 성분 E
- [0136] 조성물은 성분 E에 따른 시판되는 첨가제, 예컨대 윤활제, 이형제 (예를 들어, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트), 핵제, 안정화제, 대전방지제 (예를 들어, 전도성 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 유기 대전방지제 예컨대 폴리알킬렌 에테르, 알킬슬포네이트 또는 폴리아미드-함유 중합체), 산, 충전제 및 보강제 (예를 들어, 유리 또는 탄소 섬유, 운모, 카울린, 활석, CaCO_3 및 유리 플레이크) 뿐만 아니라 착색제 및 안료를 추가로 포함할 수 있다.
- [0137] 성형 조성물 및 성형품의 제조
- [0138] 본 발명에 따른 열가소성 성형 조성물은 각각의 구성성분을 공지된 방식으로 혼합하고, 혼합물을 220°C 내지 320°C, 바람직하게는 240°C 내지 300°C의 온도에서 통상의 장치, 예컨대 내부 혼련기, 압출기 및 2축 스크류 내에서 용융 배합 및 용융 압출시켜 제조한다.
- [0139] 개별 구성성분들의 혼합은, 공지된 방식으로, 약 20°C (실온) 또는 보다 고온에서, 연속하여 또는 동시에 수행할 수 있다.
- [0140] 본 발명은 또한 성형 조성물의 제조 방법 및 성형품의 제조에서의 성형 조성물의 용도, 및 성형품 그 자체를 제공한다.
- [0141] 본 발명에 따른 성형 조성물은 임의의 종류의 성형품의 제조에 사용할 수 있다. 이는 사출 성형, 압출 및 블로우 성형 방법에 의해 제조할 수 있다. 추가의 처리 형태는 미리 제조된 시트 또는 필름으로부터 딥-드로잉 (deep-drawing)에 의해 성형품을 제조하는 것이다.
- [0142] 이러한 성형품의 예는 임의의 종류, 예를 들어 가정용 기기, 예컨대 텔레비전, 쥬스 추출기, 커피 메이커, 믹서기; 사무용 기기, 예컨대 모니터, 평판 스크린, 노트북, 프린터, 복사기; 시트, 튜브, 전기 설치관, 창문, 도어의 필름, 프로파일, 케이싱(casing) 부품, 및 건설 부문을 위한 추가의 프로파일 (내부 마감재 및 외부 설비) 뿐만 아니라 전기 및 전자 공학용 부품, 예컨대 스위치, 플러그 및 소켓 뿐만 아니라 상업용 차량, 특히 자동차 부문을 위한 차체 및 내부 부품이다.
- [0143] 특히, 본 발명에 따른 성형 조성물은, 예를 들어 하기 성형품 또는 몰딩의 제조에 이용될 수 있다: 철도 운송수단, 선박, 항공기, 버스 및 기타 자동차의 내부 마감용 부품, 소형 변압기를 포함하는 전기 소자용 케이싱, 정보 유포 및 송신용 장치를 위한 케이싱, 의료 목적을 위한 케이싱 및 카바, 마사지 기구 및 이를 위한 케이싱, 어린이용 장난감 자동차, 사전제작 벽판, 보안 장치 및 텔레비전용 케이싱, 단열 투명 용기, 위생 및 욕실 비품 용 몰딩, 통풍기 개구용 커버 그리드, 및 정원 장비용 케이싱.
- [0144] 이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명을 더 설명하고자 한다.
- [0145] <실시예>
- [0146] 성분 A
- [0147] 용매로서의 CH_2Cl_2 중에서 25°C에서 및 0.5 g/100 mL의 농도에서 측정된 상대적 용액 점도 $n_{\text{rel}}[1]$ 1.28인 비스페

놀 A계의 비분지형 폴리카르보네이트.

[0148] 성분 B-1

[0149] B-1.1 하기 B-1.2 상의 메틸 메타크릴레이트 11 중량%

[0150] B-1.2 B-1.2.1 실리콘 고무 92 중량% 및

[0151] B-1.2.2 폴리부틸 아크릴레이트 고무 8 중량%

[0152] 를 포함하고, 상기 두 고무 성분 B-1.2.1 및 B-1.2.2가 그들이 서로로부터 실질적으로 분리될 수 없도록 상호침투하는 것인, 그라프트 베이스로서의 실리콘-아크릴레이트 복합 고무 89 중량%

[0153] 의 그라프트 중합체, 충격 개질제.

[0154] 성분 B-2

[0155] B-2.1 하기 B-2.2 상의 메틸 메타크릴레이트 17 중량%

[0156] B-2.2 B-2.2.1 실리콘 고무 11 중량% 및

[0157] B-2.2.2 폴리부틸 아크릴레이트 고무 89 중량%

[0158] 를 포함하고, 상기 두 고무 성분 B-2.2.1 및 B-2.2.2가 그들이 서로로부터 실질적으로 분리될 수 없도록 상호침투하는 것인, 그라프트 베이스로서의 실리콘-아크릴레이트 복합 고무 83 중량%

[0159] 의 그라프트 중합체, 충격 개질제.

[0160] 성분 C-1

[0161] 폴리부타디엔-스티렌 블록 공중합체 고무 (스티렌 함량 26 중량%) 18 중량% (ABS 중합체 기준)의 존재 하에, 24 중량%의 아크릴로니트릴 및 76 중량%의 스티렌의 혼합물 82 중량% (ABS 중합체 기준)를 괴상 중합시켜 제조한 ABS 중합체. 이러한 ABS 중합체 내의 유리 SAN 공중합체 성분의 중량-평균 분자량 M_w 는 80,000 g/mol (THF에서 GPC에 의해 측정됨)이다. ABS 중합체의 젤 함량 (아세톤 중에서 측정됨)은 24 중량%이다.

[0162] 성분 C-2

[0163] 괴상 중합에 의해 제조된 ABS 중합체에 있어서, 아크릴로니트릴:부타디엔:스티렌의 중량비는 20:16:64이다. 이러한 ABS 중합체 내의 유리 SAN 공중합체 성분의 중량-평균 분자량 M_w 는 168,000 g/mol (THF에서 GPC에 의해 측정됨)이다. ABS 중합체의 젤 함량 (아세톤 중에서 측정됨)은 30 중량%이다.

[0164] 성분 D

[0165] 괴상 중합 공정에 의해 제조된, 중량-평균 분자량 M_w (GPC에 의해 측정됨)이 130 kg/mol인, 스티렌 77 중량% 및 아크릴로니트릴 23 중량%의 공중합체.

[0166] 성분 E

[0167] 성분 E-1: 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트

[0168] 성분 E-2: 이르가녹스(Irganox)[®] B900 (제조자: 시바 스페셜티 케미칼스 인크.(Ciba Specialty Chemicals Inc.), 스위스 바젤)

[0169] 성형 조성물의 제조 및 시험

[0170] 표 1-2에 열거한 개별 물질을 2축 스크류 압출기 (ZSK-25) (베르너 운트 플라이데러(Werner und Pfleiderer))에서 225 rpm의 속도 및 20 kg/h의 처리량에서, 260°C의 기계 온도에서 배합하고 이어서 과립화하였다.

[0171] 최종 과립을 사출-성형기 상에서 해당하는 시험 시편으로 가공하였다 (용융 온도 260°C, 툴 온도 80°C, 전방 흐름 속도 240 mm/s). DIN EN ISO 527 (인장 시험에 의해 측정되는 파단 신장율), ISO 11443 (260°C 및 전단 속도 1000 s⁻¹에서의 용융 점도) 및 DIN EN ISO 1133 (260°C 및 5 kg의 다이 부하에서의 용융 부피 흐름 속도 MVR)에 따라 분석하였다.

[0172] 제조된 조성물의 가수분해 안정성에 대한 척도로서, 260°C에서 5 kg의 다이 하중으로 95°C 및 100% 상대 습도

에서의 과립의 7일 저장 ("FWL 저장")으로 ISO 1133에 따라 측정한 MVR의 변화를 사용하였다. 저장 이전의 MVR 값과 비교한 MVR 값의 증가분을 ΔMVR (가수분해)로서 계산하였으며, 이 증가분은 하기 식에 의해서 정의된다:

$$\Delta MVR(\text{가수분해}) = \frac{MVR(\text{FWL 저장 후}) - MVR(\text{저장 전})}{MVR(\text{저장 전})} \cdot 100\%$$

[0173]

[0174] 본 발명에 따른 실시예 1 및 3의 본 발명에 따른 조성물은 비교 실시예의 조성물에 비해 더 높은 가수분해 안정성, 더 높은 파단 신장을 및 더 낮은 용융 점도를 갖는다는 것이 표 1로부터 명백하다.

[0175]

[표 1]: 조성물 및 그의 특성

성분 (중량부)	1	2 (비교 실시예)	3	4 (비교 실시예)
A	70.1	70.1	70.1	70.1
B-1	10.8		6.0	
B-2		10.8		6.0
C-1	6.0	6.0	10.8	10.8
D	13.1	13.1	13.1	13.1
E-1	0.8	0.8	0.8	0.8
E-2	0.1	0.1	0.1	0.1
특성				
용융 점도 260°C [1000 s-1]	Pa·s	204	262	207
MVR 260°C/5 kg	cm ³ /10 분	15	14	20
파단 신장을	%	134	113	128
ΔMVR (가수분해)	%	7	200	15
				71

[0176]

[0177] ABS 중합체 C-2는 본 발명에 따른 ABS 중합체 C-1보다 더 높은 몰 질량을 갖는 유리 공중합체, 즉 고무에 결합하지 않은 공중합체를 함유한다. 본 발명 (실시예 5 및 7)에 따른 성분 C-1을 포함하는 조성물은, 성분 C-2를 함유하는 비교 실시예 6 및 8의 조성물에 비해 더 높은 가수분해 안정성, 더 높은 파단 신장을 및 더 낮은 용융 점도를 갖는다는 것이 표 2로부터 명백하다.

[0178]

[표 2]: 조성물 및 그의 특성

성분 (중량부)	5	6 (비교 실시예)	7	8 (비교 실시예)
A	67.1	67.1	65.8	65.8
B-1	4.6	4.6	4.6	4.6
C-1	13.2		24.6	
C-2		13.2		24.6
D	15.2	15.2	5.1	5.1
E-1	0.8	0.8	0.8	0.8
E-2	0.1	0.1	0.1	0.1
특성				
용융 점도 260°C [1000 s-1]	Pa·s	193	198	194
MVR 260°C/5 kg	cm ³ /10 분	24	22	25
파단 신장을	%	121	114	120
ΔMVR (가수분해)	%	5	6	10
				13

[0179]