



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2019-0099504  
(43) 공개일자 2019년08월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
  - C08L 69/00 (2006.01) C08F 2/22 (2006.01)
  - C08F 4/40 (2006.01) C08G 64/04 (2006.01)
  - C08L 25/08 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
  - C08L 51/04 (2006.01) C08L 51/08 (2006.01)
  - C08L 55/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
  - C08L 69/00 (2013.01)
  - C08F 2/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7021730
- (22) 출원일자(국제) 2017년12월22일  
  - 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년07월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/084284
- (87) 국제공개번호 WO 2018/122140  
  - 국제공개일자 2018년07월05일
- (30) 우선권주장  
  - 16207059.3 2016년12월28일
  - 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인  
  - 코베스트로 도이칠란트 아게
  - 독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
- (72) 발명자  
  - 자이델, 안드레아스
  - 독일 41542 도르마겐 비르넨베크 5
  - 호바이카, 스펀
  - 독일 42699 줄링겐 빅스펠트 5
  - (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
  - 양영준, 정진일

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **우수한 저온 인성, 고풍택, 및 높은 가공 안정성을 갖는 조성물 및 열가소성 성형 배합물**

**(57) 요약**

본 발명은 열가소성 성형 배합물의 제조를 위한 조성물로서, 여기서 조성물은 하기 구성성분: A) 30 내지 90 중량%의, 방향족 폴리카르보네이트, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 중합체, B) 5 내지 65 중량%의 에폭시 기 무함유 중합체로서, B1) 유기 산화제 및 환원제로 이루어진 산화환원 개시제 시스템을 사용하여 유화 중합 방법에 의해 제조된 고무-개질된 비닐 (공)중합체, 및 B2) 임의로 고무-무함유 비닐 (공)중합체로 이루어진 중합체, C) 0.5 내지 10 중량%의, 스티렌 및 에폭시-기-함유 비닐 단량체로부터 유래하는 구조 요소를 함유하는 중합체, D) 0 내지 20 중량%의 1종 이상의 추가의 첨가제를 함유하거나 또는 이들로 이루어지며, 여기서 성분 C는 1:100 내지 1:1의 스티렌으로부터 유래하는 구조 요소 대 에폭시-기-함유 비닐 단량체로부터 유래하는 구조 요소의 중량비를 갖는 것인 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 조성물로부터 성형 배합물을 제조하는 방법, 성형 배합물 그 자체, 성형물을 제조하기 위한 조성물 또는 성형 배합물의 용도, 및 성형물 그 자체에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08F 4/40* (2013.01)  
*C08G 64/04* (2013.01)  
*C08L 25/08* (2013.01)  
*C08L 33/068* (2013.01)  
*C08L 51/04* (2013.01)  
*C08L 51/08* (2013.01)  
*C08L 55/02* (2013.01)  
*C08L 67/02* (2013.01)

**엑셀, 토마스**

독일 41540 도르마겐 파우엔스트라쎄 51

(72) 발명자

**후펜, 랄프**

독일 47239 뒤이스버그 줌 뵐트겐호프 25

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

열가소성 성형 배합물의 제조를 위한 조성물로서, 여기서 조성물은 하기 구성성분을 포함하거나 또는 이들로 이루어지며:

A) 30 중량% 내지 90 중량%의, 방향족 폴리카르보네이트, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 중합체,

B) 5 중량% 내지 65 중량%의, 하기로 이루어진 에폭시 기 무함유 중합체:

B1) 유기 산화제 및 환원제로 이루어진 산화환원 개시제 시스템을 사용하여 유화 중합 방법에 의해 제조된 고무-개질된 비닐 (공)중합체, 및

B2) 임의로 고무-무함유 비닐 (공)중합체,

C) 0.5 중량% 내지 10 중량%의, 스티렌 및 에폭시-함유 비닐 단량체로부터 유래하는 구조 요소를 함유하는 중합체,

D) 0 중량% 내지 20 중량%의 1종 이상의 추가의 첨가제,

여기서 성분 C는 100:1 내지 1:1의 스티렌으로부터 유래하는 구조 요소 대 에폭시-함유 비닐 단량체로부터 유래하는 구조 요소의 중량비를 갖는 것인

조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 성분 A가 방향족 폴리카르보네이트 단독인 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A가 10 내지 1000 ppm의 페놀계 OH 기의 중량 비율을 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C가 적어도 1종의 추가의 스티렌-공중합성 에폭시 기 무함유 비닐 단량체로부터 유래된 구조 단위를 함유하는 것인 조성물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 성분 C 내 스티렌으로부터 유래된 구조 단위 대 스티렌-공중합성 에폭시 기 무함유 비닐 단량체로부터 유래된 구조 단위의 중량비가 85:15 내지 60:40의 범위인 조성물.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시-함유 비닐 단량체가 글리시딜 메타크릴레이트인 조성물.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C가 디클로로메탄 중에서 ASTM D 1652-11에 따라 측정된 0.1 중량% 내지 5 중량%의 에폭시 함량을 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C가 스티렌 및 적어도 1종의 에폭시 기 함유 비닐 단량체로부터 유래된 구조 단위를 함유하는 블록 또는 그래프트 중합체인 조성물.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C가 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리에스테르 카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체의 존재 하에 스티렌 및 에폭시-함유 비닐 단량체 및 임의로 추가의 공중합성 에폭시 기 무함유 비닐 단량체의 자유-라디칼 개시 중합에 의해 제조된 블록 또는 그라프트 중합체인 조성물.

**청구항 10**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C가 에폭시-함유 스티렌 중합체와 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 및 폴리에스테르 카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 OH 기 함유 중합체의 반응에 의해 제조된 블록 또는 그라프트 중합체인 조성물.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B1의 제조에 사용되는 유기 산화제가 디-tert-부틸 퍼옥시드, 쿠멘 히드رو퍼옥시드, 디시클로헥실 퍼카르보네이트, tert-부틸 히드رو퍼옥시드 및 p-멘탄 히드رو퍼옥시드로 이루어진 군으로부터 선택되고, 환원제가 술폰산의 염, 아황산의 염, 아디티온산나트륨, 아황산나트륨, 하이포아황산나트륨, 아황산수소나트륨, 아스코르브산 및 그의 염, 나트륨 포름알데히드술폰실레이트 및 모노- 및 디히드록시아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B1의 제조에 사용되는 산화환원 개시제 시스템이 유기 산화제로서의 tert-부틸 히드رو퍼옥시드 및 환원제로서의 아스코르브산나트륨을 포함하는 것인 조성물.

**청구항 13**

200 내지 350℃ 범위의 온도에서 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 구성성분을 배합함으로써 수득된 성형 배합물.

**청구항 14**

성형물의 제조를 위한, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 조성물 또는 제13항에 따른 성형 배합물의 용도.

**청구항 15**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 조성물 또는 제13항에 따른 성형 배합물로부터 수득가능한 성형물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 열가소성 성형 배합물의 제조를 위한 조성물, 특히 폴리카르보네이트 조성물, 열가소성 성형 배합물을 제조하는 방법, 성형 배합물 그 자체, 성형물의 제조를 위한 조성물 또는 성형 배합물의 용도, 및 성형물 그 자체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리카르보네이트 조성물은 오랫동안 공지되어 있었으며, 이들 물질은 매우 다양한 적용을 위한, 예를 들어 자동차 부문, 철도 차량, 건설 부문, 전기/전자 부문 및 가정용 기구를 위한 성형물을 제조하는데 사용된다. 제제 중의 구성성분의 양 및 성질은, 조성물 및 또한 그에 따라 생성된 성형물의 열적, 레올로지적 및 기계적 특성이 각각의 적용의 요건에 맞게 적절해지도록 하는 이들의 광범위한 개질을 달성하기 위해 달라질 수 있다.

[0003] 폴리카르보네이트와 함께 추가의 구성성분으로서 존재하는 일부 중합체 성분, 예컨대 비닐 (공)중합체는 폴리카르보네이트와의 부분적인 상용성을 갖는다. 따라서, 열가소성 성형 배합물로부터 제조되는 성형물의 기계적 특성을 개선시키기 위해, 상 상용화제가, 예를 들어 관능기를 함유하는 공중합체의 형태로 빈번하게 사용된다.

[0004] DE 3413751 A1에는 폴리카르보네이트, 그라프트 중합체, 고무-무함유 공중합체 및 임의로 공중합체 고무, 및 임의로 표준 첨가제를 포함하는 열가소성 성형 배합물로서, 고무-무함유 공중합체에 에폭시 화합물이 중합된 형태

로 혼입되어 있는 것을 특징으로 하는 열가소성 성형 배합물이 개시되어 있다. 성형 배합물로부터 제조된 성형물은 높은 열 응력 한계, 우수한 인성과 결부된 개선된 열 변형 내성, 및 균질한 무광 표면 품질이 주목된다.

- [0005] EP 1 069 156 B1에는 폴리카르보네이트, 스티렌-그래프트 중합체, 스티렌 공중합체, SAN-그래프팅된 폴리카르보네이트 또는 폴리카르보네이트-그래프팅된 SAN 및 인산 에스테르를 포함하는 난연성 열가소성 조성물이 개시되어 있다. 조성물은 개선된 난연성 및 개선된 기계적 특성을 가지며, 전기 또는 전자 기구를 위한 하우징에 적합하다.
- [0006] US 4885335 A에는 광택 감소를 위한, 폴리카르보네이트, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 및 글리시딜 메타크릴레이트 공중합체를 포함하는 조성물이 개시되어 있다.
- [0007] EP 0 375 941 A1에는 폴리카르보네이트, ABS 및 글리시딜 메타크릴레이트 공중합체로 구성된, 우수한 물리적 특성을 갖는 열가소성 물질이 개시되어 있다. 성형물은 낮은 표면 광택을 갖는다.
- [0008] EP 0 549 205 B1에는 저광택 및 탁월한 기계적 강도를 갖는 폴리카르보네이트 수지 조성물이 개시되어 있다. 조성물은 폴리카르보네이트, 스티렌 수지, 글리시딜 메타크릴레이트로부터 유래된 단위를 갖는 부가 중합체 및 유기 산을 포함한다.
- [0009] 예를 들어, EP 1 854 842 B1에는 폴리카르보네이트, 스티렌-기재 수지, 예를 들어 ABS, 관능기를 갖는 비닐-기재 단량체 단위를 함유하는 개질된 스티렌-기재 중합체를 포함하는 스티렌 수지 조성물이 개시되어 있다. 조성물은 사출 성형에 의한 가공에 적합하고, 탁월한 기계적 특성, 유동성, 내화학성 및 아연도금성을 가지며, 용이하게 난연성으로 될 수 있다.
- [0010] 선행 기술 문헌에는 관능기를 갖는 중합체 성분의 사용이, 우수한 기계적 특성 뿐만 아니라, 표면 광택의 감소를 제공하는 것으로 개시되어 있다. 이러한 상 상용화제의 사용에도 불구하고 광택이 높은 수준으로 유지될 수 있는 방식에 대해서는 제시되지 않았다. 게다가, 선행 기술에서는 사출 성형 방법에서 심지어 상승된 가공 온도에서의 고풍택의 우수한 안정성에 대해 전혀 시사하는 바가 없다.
- [0011] 따라서, 우수한 기계적 특성을 갖는, 특히 우수한 저온 노치 충격 내성을 갖는 성형 배합물의 제조를 가능하게 하는 조성물 및 그로부터 제조된 성형 배합물을 제공하며, 여기서 성형물은 표면이 매우 고풍택이면서 우수한 가공 안정성을 갖는 것이 바람직하였다. 가공 안정성은, 성형물이 사출 성형 방법에 의해 승온, 예를 들어 300 °C에서 제조되는 경우에도 높은 수준의 광택이 달성되며, 260°C 및 300°C의 사출 성형 온도 사이에 광택 수준에서의 유의한 변동이 없는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 260°C 또는 그밖에 300°C의 사출 성형 온도의 경우에, 광택 수준은 60°의 관찰 각도에서 적어도 90이어야 하고, 상기 온도 구간 내에서 8%보다 적게 변동하여야 한다. 바람직하게는, 260°C 또는 그밖에 300°C의 사출 성형 온도의 경우에, 광택 수준은 60°의 관찰 각도에서 적어도 95이어야 하고, 상기 온도 구간 내에서 5%보다 적게 변동하여야 한다.

**발명의 내용**

- [0012] 놀랍게도 본 발명에 이르러, 조성물 및 그로부터 제조된 열가소성 성형 배합물은, 상기 조성물이 하기 구성성분을 포함하거나 또는 이들로 이루어지며:
- [0013] A) 30 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 40 중량% 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 50 중량% 내지 75 중량%의, 방향족 폴리카르보네이트, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 중합체,
- [0014] B) 5 중량% 내지 65 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 15 중량% 내지 45 중량%의, 하기로 이루어진 에폭시 기 무함유 중합체:
- [0015] B1) 유기 산화제 및 환원제로 이루어진 산화환원 개시제 시스템을 사용하여 유화 중합 방법에 의해 제조된 고무-개질된 비닐 (공)중합체, 및
- [0016] B2) 임의로 고무-무함유 비닐 (공)중합체,
- [0017] C) 0.5 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 8 중량%, 보다 바람직하게는 2 중량% 내지 7 중량%의, 스티렌 및 에폭시-함유 비닐 단량체로부터 유래하는 구조 요소를 함유하는 중합체,
- [0018] D) 0 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 중량% 내지 10 중량%의 1종 이상의 추가의 첨가제,

[0019] 여기서 성분 C는 100:1 내지 1:1, 바람직하게는 10:1 내지 1:1, 추가로 바람직하게는 5:1 내지 1:1, 가장 바람직하게는 3:1 내지 1:1의 스티렌으로부터 유래하는 구조 요소 대 에폭시-함유 비닐 단량체로부터 유래하는 구조 요소의 중량비를 갖는 것인

[0020] 경우에 목적하는 특성 프로파일을 갖는다는 것이 밝혀졌다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0021] 성분 A

[0022] 성분 A)는 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 카르보네이트 및 폴리에스테르로 이루어진 군으로부터의 적어도 1종의 중합체로부터 선택된 열가소성 물질 또는 상이한 열가소성 물질의 혼합물이다.

[0023] 바람직한 실시양태에서, 성분 A)는 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트로 이루어진 군으로부터의 적어도 1종의 중합체로부터 선택되며, 추가로 바람직하게는 방향족 폴리카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르 카르보네이트로 이루어진 군으로부터의 적어도 1종의 중합체로부터 선택되며, 가장 바람직한 실시양태에서 성분 A)는 방향족 폴리카르보네이트 또는 상이한 방향족 폴리카르보네이트의 혼합물이다.

[0024] 본 발명의 목적상 폴리카르보네이트는 호모폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트이고; 폴리카르보네이트는, 공지된 바와 같이, 선형 또는 분지형일 수 있다. 본 발명에 따르면 폴리카르보네이트의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0025] 열가소성 방향족 폴리에스테르 카르보네이트를 포함한, 열가소성 폴리카르보네이트는 15000 g/mol 내지 50000 g/mol, 바람직하게는 20000 g/mol 내지 35000 g/mol, 보다 바람직하게는 23000 g/mol 내지 33000 g/mol의 GPC (폴리카르보네이트 표준물을 이용한 메틸렌 클로라이드 중에서의 겔 투과 크로마토그래피)에 의해 결정된 평균 분자량 Mw를 갖는다.

[0026] 본 발명에 따라 사용되는 폴리카르보네이트 내 카르보네이트 기의 최대 80 mol%, 바람직하게는 20 mol% 내지 50 mol%의 분율은 방향족 디카르복실산 에스테르 기에 의해 대체되어 있을 수 있다. 분자쇄에 탄산으로부터 유래된 산 라디칼 뿐만 아니라 방향족 디카르복실산으로부터 유래된 산 라디칼이 혼입된 이러한 유형의 폴리카르보네이트는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트라 지칭된다. 본 발명의 목적상, 이들은 포괄적 용어 "열가소성 방향족 폴리카르보네이트"에 의해 포함된다.

[0027] 폴리카르보네이트는 디페놀, 탄산 유도체, 임의로쇄 중결제, 및 임의로 분지화제로부터 공지된 방식으로 제조되나, 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위해서는, 방향족 폴리카르보네이트 내 카르보네이트 구조 단위가 방향족 디카르복실산 에스테르 구조 단위에 의해 대체되어야 하는 정도에 따라 탄산 유도체의 일부가 방향족 디카르복실산 또는 디카르복실산의 유도체에 의해 대체된다.

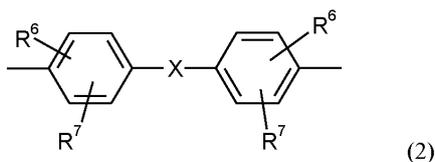
[0028] 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 디히드록시아릴 화합물은 화학식 (1)의 것들이다:



[0030] 여기서

[0031] Z는 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족 라디칼이며, 이는 1개 이상의 방향족 고리를 함유할 수 있고, 치환될 수 있으며, 가교 요소로서의 지방족 또는 시클로지방족 라디칼 또는 알킬아릴 라디칼 또는 헤테로원자를 함유할 수 있다.

[0032] 화학식 (1)의 Z는 바람직하게는 화학식 (2)의 라디칼이다:



[0033] 여기서

[0034] 여기서

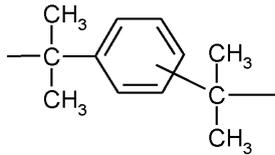
[0035] R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 독립적으로 H, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>18</sub>-알킬-, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>18</sub>-알콕시, 할로젠 예컨대 Cl 또는 Br, 또는 각각의 경

우에 임의로 치환된 아릴 또는 아르알킬, 바람직하게는 H 또는 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-알킬, 보다 바람직하게는 H 또는 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬, 보다 더 바람직하게는 H 또는 메틸이고,

[0036] X는 단일 결합, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -O-, -S-, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알킬렌, C<sub>2</sub>- 내지 C<sub>5</sub>-알킬리덴 또는 C<sub>5</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-시클로알킬리덴이며, 이는 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸에 의해 치환될 수 있으며, 또는 그밖에 헤테로 원자를 함유하는 다른 방향족 고리에 임의로 융합된 C<sub>6</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-아릴렌이다.

[0037] X는 바람직하게는 단일 결합, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>5</sub>-알킬렌, C<sub>2</sub>- 내지 C<sub>5</sub>-알킬리덴, C<sub>5</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-이거나,

[0038] 또는 화학식 (2a)의 라디칼이다:



(2a)

[0039]

[0040] 디히드록시아릴 화합물 (디페놀)의 예는 하기와 같다: 디히드록시벤젠, 디히드록시디페닐, 비스(히드록시페닐)알칸, 비스(히드록시페닐)시클로알칸, 비스(히드록시페닐)아릴, 비스(히드록시페닐) 에테르, 비스(히드록시페닐) 케톤, 비스(히드록시페닐) 술피드, 비스(히드록시페닐) 술폰, 비스(히드록시페닐) 술폭시드, 1,1'-비스(히드록시페닐)디소프로필벤젠 및 이들로부터 유래된 고리-알킬화 및 고리-할로젠화된 화합물.

[0041] 본 발명에 따라 사용될 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 디페놀의 예는 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페닐, 비스(히드록시페닐)알칸, 비스(히드록시페닐)시클로알칸, 비스(히드록시페닐) 술피드, 비스(히드록시페닐) 에테르, 비스(히드록시페닐) 케톤, 비스(히드록시페닐) 술폰, 비스(히드록시페닐) 술폭시드, α, α'-비스(히드록시페닐)디소프로필벤젠 및 이들로부터 유래된 알킬화, 고리-알킬화 및 고리-할로젠화된 화합물이다.

[0042] 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 (비스페놀 M), 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐) 술폰, 2,4-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,3-비스[2-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산 (비스페놀 TMC)이다.

[0043] 특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 1,1-비스(4-히드록시페닐)페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산 (비스페놀 TMC)이다.

[0044] 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)이 특히 바람직하다.

[0045] 이들 및 추가의 적합한 디페놀은, 예를 들어, US 2 999 835 A, 3 148 172 A, 2 991 273 A, 3 271 367 A, 4 982 014 A 및 2 999 846 A, 독일 공개 명세서 1 570 703 A, 2 063 050 A, 2 036 052 A, 2 211 956 A 및 3 832 396 A, 프랑스 특허 1 561 518 A1, 연구논문 "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, p. 28 ff.; p.102 ff." 및 "D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, p. 72ff."에 기재되어 있다.

[0046] 호모폴리카르보네이트의 경우에는 단지 1종의 디페놀이 사용되고; 코폴리카르보네이트의 경우에는 2종 이상의 디페놀이 사용된다. 사용되는 디페놀, 및 또한 합성에 첨가되는 모든 다른 화학물질 및 보조제는 그의 합성, 취급 및 보관 동안 발생하는 불순물에 의해 오염될 수 있다. 그러나, 가능한 최고 순도의 원료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0047] 분자량을 조절하기 위해 필요한 일관성 성체 종결제, 예컨대 페놀류 또는 알킬페놀류, 특히 페놀, p-tert-부틸페놀, 이소옥틸페놀, 쿠밀페놀, 그의 클로로탄산 에스테르 또는 모노카르복실산의 산 클로라이드 또는 이들 성체 종결제의 혼합물은 비스페놀시드(들)와 함께 반응에 공급되거나 또는 그렇지 않으면 임의의 시점에서, 단, 포스

겐 또는 클로로탄산 말단 기가 반응 혼합물에 여전히 존재하거나, 또는 쇠 종결제로서의 산 클로라이드 및 클로로탄산 에스테르의 경우에는, 형성되고 있는 중합체의 충분한 페놀계 말단 기가 이용가능할 때 합성에 첨가된다. 그러나, 쇠 종결제(들)는 포스겐화 절차 후 포스겐이 더 이상 존재하지 않지만 촉매가 아직 시스템으로 계량투입되지 않은 위치/시점에서 첨가되거나, 또는 이들은 촉매 전에 또는 병렬식으로 또는 촉매와 함께 시스템으로 계량투입되는 것이 바람직하다.

- [0048] 사용될 임의의 분지화제 또는 분지화제 혼합물은 동일한 방식으로 합성에 첨가되지만, 통상적으로는 쇠 종결제 전에 첨가된다. 전형적으로 사용되는 화합물은 트리스페놀, 쿼터페놀 또는 트리- 또는 테트라카르복실산의 아실 클로라이드, 또는 그밖에 폴리페놀 또는 아실 클로라이드의 혼합물이다.
- [0049] 3개 또는 3개 초과인 페놀계 히드록실 기를 갖는 분지화제로서 사용될 수 있는 화합물의 일부 예는 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)이소프로필페놀, 테트라(4-히드록시페닐)메탄이다.
- [0050] 일부 다른 삼관능성 화합물은 2,4-디히드록시벤조산, 트리메산, 시아누르산 클로라이드 및 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌이다.
- [0051] 바람직한 분지화제는 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌 및 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄이다.
- [0052] 임의로 사용될 분지화제의 양은, 궁극적으로 특정한 경우에 사용된 디페놀의 mol을 기준으로 하여 0.05 mol% 내지 2 mol%이다.
- [0053] 분지화제는 수성 알칼리성 상으로 디페놀 및 쇠 종결제와 함께 초기 충전물로서 사용될 수 있거나 또는 포스겐화 절차 전에 유기 용매 중의 용액으로 첨가될 수 있다.
- [0054] 폴리카르보네이트의 제조를 위한 모든 이들 조치는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 익숙하다.
- [0055] 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 적합한 방향족 디카르복실산의 예는 오르토프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, tert-부틸이소프탈산, 3,3'-디페닐디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 4,4'-벤조페논디카르복실산, 3,4'-벤조페논디카르복실산, 4,4'-디페닐 에테르 디카르복실산, 4,4'-디페닐 술폰 디카르복실산, 2,2-비스(4-카르복시페닐)프로판, 트리메틸-3-페닐인단-4,5'-디카르복실산이다.
- [0056] 방향족 디카르복실산 중에서, 테레프탈산 및/또는 이소프탈산을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0057] 디카르복실산의 유도체는 디아실 디할라이드 및 디알킬 디카르복실레이트, 특히 디아실 디클로라이드 및 디메틸 디카르보네이트이다.
- [0058] 방향족 디카르복실산 에스테르 기에 의한 카르보네이트 기의 대체는 본질적으로 화학량론적이며 또한 정량적이고, 따라서 반응물의 몰비는 또한 최종 폴리에스테르 카르보네이트에서도 유지된다. 방향족 디카르복실산 에스테르 기는 랜덤 방식으로 또는 블록 방식으로 혼합될 수 있다.
- [0059] 폴리에스테르 카르보네이트를 포함한, 본 발명에 따라 사용될 폴리카르보네이트의 바람직한 제조 모드는 공지된 계면 공정 및 공지된 용융 에스테르교환 공정이다 (예를 들어 WO 2004/063249 A1, WO 2001/05866 A1, WO 2000/105867, US 5,340,905 A, US 5,097,002 A, US-A 5,717,057 A 참조).
- [0060] 첫번째 경우에 사용되는 산 유도체는 바람직하게는 포스겐 및 임의로 디아실 디클로라이드이고; 후자의 경우에 이들은 바람직하게는 디페닐 카르보네이트 및 임의로 디카르복실산 디에스테르이다. 폴리카르보네이트의 제조 및 폴리에스테르 카르보네이트의 제조 둘 다를 위한 촉매, 용매, 후처리, 반응 조건 등은 충분히 널리 기재되고 개시된 바 있다.
- [0061] 성분 A로서 본 발명에 따라 적합한 폴리카르보네이트는 10 내지 1000 ppm, 바람직하게는 20 내지 500 ppm, 보다 바람직하게는 30 내지 150 ppm의 OH 말단 기 농도를 갖는다.
- [0062] OH 말단 기 농도는 문헌 [Horbach, A.; Veiel, U.; Wunderlich, H., Makromolekulare Chemie 1965, volume 88, p. 215-231]에 따라 광도측정 수단에 의해 결정된다.
- [0063] 바람직한 실시양태에서 유용한 폴리에스테르는 방향족이며, 이들은 추가로 바람직하게는 폴리알킬렌 테레프탈레

이트이다.

- [0064] 특히 바람직한 실시양태에서, 이들은 방향족 디카르복실산 또는 그의 반응성 유도체, 예컨대 디메틸 에스테르 또는 무수물, 및 지방족, 시클로지방족 또는 아르지지방족 디올의 반응 생성물 및 또한 이들 반응 생성물의 혼합물이다.
- [0065] 특히 바람직한 방향족 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분을 기준으로 하여 적어도 80 중량%, 바람직하게는 적어도 90 중량%의 테레프탈산 라디칼, 및 디올 성분을 기준으로 하여 적어도 80 중량%, 바람직하게는 적어도 90 중량%의 에틸렌 글리콜 및/또는 부탄-1,4-디올 라디칼을 함유한다.
- [0066] 바람직한 방향족 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 테레프탈산 라디칼 뿐만 아니라, 최대 20 mol%, 바람직하게는 최대 10 mol%의 8 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 다른 방향족 또는 시클로지방족 디카르복실산 또는 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산의 라디칼, 예를 들어 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산, 시클로헥산디아세트산의 라디칼을 함유할 수 있다.
- [0067] 바람직한 방향족 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 에틸렌 글리콜 및/또는 부탄-1,4-디올 라디칼 뿐만 아니라 최대 20 mol%, 바람직하게는 최대 10 mol%의 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 다른 지방족 디올 또는 6 내지 21개의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족 디올, 예를 들어 프로판-1,3-디올, 2-에틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸 글리콜, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 시클로헥산-1,4-디메탄올, 3-에틸펜탄-2,4-디올, 2-메틸펜탄-2,4-디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 2-에틸헥산-1,3-디올, 2,2-디에틸프로판-1,3-디올, 헥산-2,5-디올, 1,4-디(β-히드록시 에톡시)벤젠, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸시클로부탄, 2,2-비스(4-β-히드록시 에톡시페닐)프로판 및 2,2-비스(4-히드록시프로폭시페닐)프로판의 라디칼을 함유할 수 있다 (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).
- [0068] 방향족 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 예를 들어 DE-A 1 900 270 및 US-A 3 692 744에 따라, 상대적으로 적은 양의 3가 또는 4가 알콜 또는 삼염기성 또는 사염기성 카르복실산의 혼입을 통해 분지화될 수 있다. 바람직한 분지화제의 예는 트리메산, 트리멜리트산, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판, 및 펜타에리트리톨이다.
- [0069] 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체 (예를 들어 그의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및/또는 부탄-1,4-디올만으로 제조된 방향족 폴리알킬렌 테레프탈레이트 및 이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0070] 방향족 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 바람직한 혼합물은 1 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 50 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 99 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 함유한다.
- [0071] 바람직하게 사용되는 방향족 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 ISO 307에 따라 우베로데 점도계로 25°C에서 페놀/o-디클로로벤젠 (1:1 중량부) 중 0.05 g/ml의 농도로 측정된, 0.4 내지 1.5 dl/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dl/g의 점도수를 갖는다.
- [0072] 방향족 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook], volume VIII, p. 695 et seq., Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973] 참조).
- [0073] 가장 바람직한 성분 A는 비스페놀 A를 기재로 하는 방향족 폴리카르보네이트이다.
- [0074] 성분 B
- [0075] 성분 B는 B1 및 임의로 B2로 이루어진다. 성분 B가 B1 및 B2로 이루어진다면, 성분 B 내 B1의 비율은 적어도 20 중량%, 바람직하게는 적어도 30 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 40 중량%이다. 성분 B1 및 성분 B2 둘 다는 에폭시 기를 전혀 함유하지 않는다.
- [0076] 성분 B1
- [0077] 성분 B1은, 바람직한 실시양태에서,
- [0078] B1.1) 성분 B1을 기준으로 하여 5 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 70 중량%, 보다 바람직하게는 20 중량% 내지 60 중량%의,
- [0079] B1.1.1) B1.1을 기준으로 하여 65 중량% 내지 85 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 80 중량%의, 비닐방향족

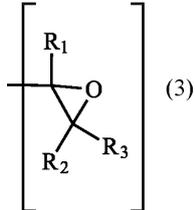
(예를 들어 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌), 고리-치환된 비닐방향족 (예를 들어 p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및 (C1-C8)-알킬 메타크릴레이트 (예를 들어 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트)의 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체

- [0080] 및
- [0081] B1.1.2) B1.1을 기준으로 하여 15 중량% 내지 35 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 30 중량%의, 비닐 시아나이드 (예를 들어 불포화 니트릴 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), (C1-C8)-알킬 (메트)아크릴레이트 (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-페닐말레이미드)의 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체
- [0082] 의 혼합물의
- [0083] B1.2) 성분 B1을 기준으로 하여 95 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 90 중량% 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 80 중량% 내지 40 중량%의 적어도 1종의 엘라스토머성 그래프트 기재
- [0084] 상의, 유화 중합 방법에 의해 제조된 고무-함유 그래프트 중합체를 포함한다.
- [0085] 그래프트 기재는 바람직하게는  $< 0^{\circ}\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $< -20^{\circ}\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $< -60^{\circ}\text{C}$ 의 유리 전이 온도를 갖는다.
- [0086] 본 출원에서 달리 명백하게 언급되지 않는 한, 유리 전이 온도는 모든 성분에 대해 DIN EN 61006 (1994년 버전)에 따라 10 K/min의 가열 속도로 시차 주사 열량측정 (DSC)에 의해 결정되며, 중간점 온도로서 Tg가 결정된다 (탄젠트 방법).
- [0087] 성분 B1의 그래프트 입자는 바람직하게는 0.05 내지 1  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.1 내지 0.6  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.5  $\mu\text{m}$ 의 중앙 입자 크기 (D50)를 갖는다.
- [0088] 중앙 입자 크기 d50은 그 위와 그 아래에 각각 입자의 50 중량%가 존재하는 직경이다. 본 출원에서 달리 명백하게 언급되지 않는 한, 이는 초원심분리 측정에 의해 결정된다 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).
- [0089] 바람직한 단량체 B1.1.1은 단량체 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 적어도 1종으로부터 선택되고; 바람직한 단량체 B1.1.2는 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 중 적어도 1종으로부터 선택된다.
- [0090] 특히 바람직한 단량체는 B1.1.1 스티렌 및 B1.1.2 아크릴로니트릴이다.
- [0091] 그래프트 중합체 B1을 위한 적합한 그래프트 기재 B1.2는, 예를 들어, 디엔 고무, 디엔-비닐 블록 공중합체 고무, EP(D)M 고무, 즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의로 디엔을 기재로 하는 것들, 아크릴레이트 고무, 폴리우레탄 고무, 실리콘 고무, 클로로프렌 고무 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무, 및 또한 이러한 고무의 혼합물, 또는 실리콘 및 아크릴레이트 성분이 화학적으로 서로에 연결된 (예를 들어 그래프팅에 의해) 실리콘-아크릴레이트 복합 고무이다.
- [0092] 바람직한 그래프트 기재 B1.2는 디엔 고무 (예를 들어 부타디엔 또는 이소프렌을 기재로 하는 것), 디엔-비닐 블록 공중합체 고무 (예를 들어 부타디엔 및 스티렌 블록을 기재로 하는 것), 디엔 고무와 추가의 공중합성 단량체 (예를 들어 B1.1.1 및 B1.1.2에 따른 것)의 공중합체 및 상기 언급된 고무 유형의 혼합물이다.
- [0093] 순수 폴리부타디엔 고무 및 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 고무가 특히 바람직하다.
- [0094] 그래프트 중합체의 겔 함량은 적어도 40 중량%, 바람직하게는 적어도 80 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 90 중량%이다 (아세톤 중에서 측정됨).
- [0095] 본 발명에서 달리 언급되지 않는 한, 그래프트 중합체의 겔 함량은 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용매로서의 아세톤 중의 불용성 분획으로서 결정된다 (M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II [Polymer Analysis I and II], Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).
- [0096] 그래프트 중합체 B1은 자유-라디칼 중합을 통해 유화 중합 방법에 의해 제조된다.
- [0097] 이는 본 발명에 따라 사용될 그래프트 중합체 B1을 산화환원 개시에 의해 제조하는 것을 수반한다.

- [0098] 본 발명에 따라 적합한 산화환원 개시제 시스템은 유기 산화제 및 환원제로 이루어지며, 중금속 이온이 추가적으로 반응 매질 중에 존재할 수 있고; 중금속 이온 없이 작업하는 것이 바람직하다.
- [0099] 본 발명에 따라 적합한 유기 산화제는, 예를 들어, 바람직하게는 디-tert-부틸 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, 디시클로헥실 퍼카르보네이트, tert-부틸 히드로퍼옥시드, p-멘탄 히드로퍼옥시드 또는 그의 혼합물, 보다 바람직하게는 쿠멘 히드로퍼옥시드 및 tert-부틸 히드로퍼옥시드, 가장 바람직하게는 tert-부틸 히드로퍼옥시드이다. 산화환원 개시제 시스템에서의 산화제로서, 유기 산화제 대신에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0100] 본 발명에 따라 사용가능한 환원제는 바람직하게는 환원 작용을 갖는 수용성 화합물이며, 바람직하게는 술폰산의 염, 아황산의 염, 아디티온산나트륨, 아황산나트륨, 하이포아황산나트륨, 아황산수소나트륨, 아스코르브산 및 그의 염, 롱갈리트(Rongalit)<sup>TM</sup>C (나트륨 포름알데히드술폰실레이트), 모노- 및 디히드록시아세톤, 당 (예를 들어 글루코스 또는 텍스트로스)의 균으로부터 선택된다. 원칙적으로, 예를 들어, 철 (II) 염, 예를 들어 황산 철 (II), 주석 (II) 염, 예를 들어 염화주석 (II), 티타늄 (III) 염 예컨대 황산티타늄 (III)을 사용하는 것이 또한 가능하지만; 이러한 종류의 금속 염을 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0101] 특히 바람직한 환원제는 텍스트로스, 아스코르브산/염 또는 나트륨 포름알데히드술폰실레이트 (롱갈리트<sup>TM</sup> C)이며; 아스코르브산 염이 가장 바람직하다.
- [0102] 일반적으로, 중합 개시제는 그래프트 단량체 (B1.1)를 기준으로 하여 0.05 중량% 내지 1 중량%의 양으로 사용된다.
- [0103] 본 발명의 성분 B1의 제조는, 예를 들어, DE 198 28 538 A1에 기재되어 있다.
- [0104] 제조법의 결과로서, 그래프트 중합체 B1은 일반적으로 B1.1.1 및 B1.1.2의 유리 공중합체, 즉, 그래프트 기재에 화학적으로 결합되지 않은 공중합체를 함유하며, 이들은 적합한 용매 (예를 들어 아세톤) 중에 용해될 수 있는 특색을 갖는다.
- [0105] 성분 B1은 바람직하게는, 표준물로서 폴리스티렌을 이용한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된 중량-평균 분자량 (Mw)이 바람직하게는 30000 내지 150000 g/mol, 보다 바람직하게는 40000 내지 120000 g/mol인 B1.1.1 및 B1.1.2의 유리 공중합체를 포함한다.
- [0106] 성분 B2
- [0107] 조성물은, 추가의 성분 B2로서, 바람직하게는 비닐방향족, 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴), (C1 내지 C8)-알킬 (메트)아크릴레이트, 및 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드)의 균으로부터 적어도 1종의 단량체의 고무-무함유 비닐 (공)중합체를 임의로 포함할 수 있다.
- [0108] 하기 B2.1 및 B2.2의 (공)중합체가 성분 B2로서 특히 적합하다:
- [0109] B2.1 (공)중합체 B2를 기준으로 하여 50 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 65 중량% 내지 85 중량%, 특히 바람직하게는 70 중량% 내지 80 중량%의, 비닐방향족 (예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌), 고리-치환된 비닐방향족 (예를 들어 p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및 (C1-C8)-알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트)의 균으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체, 및
- [0110] B2.2 (공)중합체 B2를 기준으로 하여 1 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 15 중량% 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 20 중량% 내지 30 중량%의, 비닐 시아나이드 (예를 들어 불포화 니트릴 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), (C1-C8)-알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트), 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드)의 균으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체.
- [0111] 이들 (공)중합체 B2는 수지성, 열가소성 및 고무-무함유이다. B2.1 스티렌 및 B2.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 바람직하다.
- [0112] 이러한 종류의 (공)중합체 B2는 공지되어 있으며, 자유-라디칼 중합에 의해, 특히 유화, 현탁, 용액 또는 피상 중합에 의해 제조될 수 있다.
- [0113] (공)중합체 B2는, 바람직하게는 50000 내지 250000 g/mol, 특히 바람직하게는 70000 내지 200000 g/mol, 특히 바람직하게는 80000 내지 170000 g/mol의, 폴리스티렌 표준물을 이용한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된

중량-평균 분자량 (Mw)을 갖는다.

- [0114] 성분 C
- [0115] 조성물은, 성분 C로서, 하기를 함유하는 적어도 1종의 중합체를 포함한다:
- [0116] 스티렌으로부터 유래된 구조 단위, 및
- [0117] 에폭시 기 함유 비닐 단량체로부터 유래된 구조 단위.
- [0118] 본 출원과 관련하여, 에폭시 기는 하기 구조 단위를 의미하는 것으로 이해된다:



- [0119]
- [0120] 여기서 R1, R2 및 R3은 독립적으로 수소 또는 메틸이며, 바람직하게는 R1, R2 및 R3 라디칼 중 적어도 2개는 수소이며, 보다 바람직하게는 모든 R1, R2 및 R3 라디칼은 수소이다.
- [0121] 성분 C의 제조에 사용될 이러한 에폭시 기 함유 비닐 단량체는, 예를 들어, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 에타크릴레이트, 글리시딜 이타코네이트, 알릴 글리시딜 에테르, 비닐 글리시딜 에테르, 비닐벤질 글리시딜 에테르 또는 프로페닐 글리시딜 에테르이다.
- [0122] 글리시딜 메타크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0123] 바람직한 실시양태에서, 성분 C는 스티렌 및 적어도 1종의 스티렌-공중합성 에폭시 기 함유 비닐 단량체의 공중합에 의해 제조된 중합체를 포함한다.
- [0124] 바람직한 실시양태에서, 성분 C의 이들 중합체의 제조에서, 스티렌 및 에폭시 기 함유 비닐 단량체 뿐만 아니라, 이들 단량체와 공중합가능한 적어도 1종의 추가의 에폭시 기 무함유 비닐 단량체가 사용된다. 이들 추가의 비닐 단량체는 비닐방향족 (예를 들어 α-메틸스티렌), 고리-치환된 비닐방향족 (예를 들어 p-메틸스티렌, p-클로로스티렌), (C1-C8)-알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트), 비닐 시아나이드 (예를 들어 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴), 불포화 카르복실산 (예를 들어 말레산 및 N-페닐말레산) 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예를 들어 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0125] 특히 바람직하게는, 사용되는 추가의 공중합성 비닐 단량체는 아크릴로니트릴이다.
- [0126] 성분 C는 추가의 바람직한 실시양태에서 스티렌, 아크릴로니트릴 및 글리시딜 메타크릴레이트로부터 유래된 구조 단위를 함유하는 적어도 1종의 중합체를 포함하며, 특히 바람직한 실시양태에서 스티렌, 아크릴로니트릴 및 글리시딜 메타크릴레이트로부터 유래된 구조 단위로 이루어진 중합체를 포함한다.
- [0127] 스티렌으로부터 유래된 구조 단위 및 에폭시 기 함유 비닐 단량체로부터 유래된 구조 단위 이외에도, 상기 기재된 바와 같은 추가의 에폭시 기 무함유 비닐 단량체로부터 유래된 구조 단위가 성분 C에 추가적으로 존재한다면, 스티렌으로부터 유래된 구조 단위 및 추가의 비닐 단량체로부터 유래된 구조 단위 사이의 중량비는 99:1 내지 50:50의 범위, 바람직하게는 85:15 내지 60:40의 범위이다.
- [0128] 추가 실시양태에서, 성분 C는 스티렌, 아크릴로니트릴 및 글리시딜 메타크릴레이트로부터 유래된 구조 단위를 함유하며, 여기서 스티렌-유래된 구조 단위 대 아크릴로니트릴-유래된 구조 단위의 중량비는 99:1 내지 50:50, 바람직하게는 85:15 내지 60:40이다.
- [0129] 바람직한 실시양태에서, 성분 C는 스티렌, 아크릴로니트릴 및 글리시딜 메타크릴레이트로부터 공중합에 의해 제조된 중합체를 포함하며, 여기서 스티렌 대 아크릴로니트릴의 중량비는 99:1 내지 50:50, 바람직하게는 85:15 내지 60:40이다.
- [0130] 스티렌 및 적어도 1종의 스티렌-공중합성 에폭시 기 함유 비닐 단량체로부터의 성분 C의 중합체의 제조는 바람직하게는 자유-라디칼 개시 중합에 의해, 예를 들어 유기 탄화수소 중에서의 용액 중합의 공지된 방법에 의해

실시된다. 여기서 에폭시 기의 가수분해가 적어도 대부분 회피되도록 하는 조건을 준수하는 것이 바람직하다. 이러한 목적에 적합한 바람직한 조건은, 예를 들어, 극성 용매 에킨대 물, 알콜, 산 또는 염기의 함량이 적은 것, 및 에폭시 기에 대해 불활성인 유기 탄화수소 군으로부터의 용매, 예를 들어 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, 고-비점 지방족, 에스테르 또는 에테르 중에서 작업하는 것이다.

- [0131] 대안적 제조 방법은, 바람직하게는 40 내지 150°C, 특히 바람직하게는 80 내지 130°C의 온도에서의 열적으로 또는 자유-라디칼에 의해 개시된, 바람직하게는 연속 피상 중합의 마찬가지로 공지된 방법이며, 여기서 임의로 단지 부분적인 단량체 전환이 일어나, 수득된 중합체는 단량체 시스템 중의 용액으로서 발생한다.
- [0132] 성분 C는 또한 스티렌 및 적어도 1종의 에폭시 기 함유 비닐 단량체로부터 유래된 구조 단위를 함유하는 블록 또는 그라프트 중합체일 수 있다. 이러한 종류의 블록 또는 그라프트 중합체는, 예를 들어, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리에스테르 카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체의 존재 하에 스티렌 및 임의로 추가의 공중합성 비닐 단량체의 자유-라디칼 개시 중합에 의해 제조된다.
- [0133] 바람직한 실시양태에서, 여기서 사용되는 이러한 종류의 블록 또는 그라프트 중합체는 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리에스테르 카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체의 존재 하에 스티렌, 에폭시 기 함유 비닐 단량체 및 임의로 추가의 공중합성 에폭시 기 무함유 비닐 단량체의 자유-라디칼 개시 중합에 의해 제조된다. 이들 중합체는 마찬가지로 에폭시 기를 함유할 수 있으며, 이들은 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트의 경우에 바람직하게는 에폭시 기 함유 비닐 단량체와의 공중합에 의해 수득된다.
- [0134] 이러한 종류의 블록 또는 그라프트 중합체에 사용되는 에폭시 기 함유 비닐 단량체 및 추가의 공중합성 에폭시 기 무함유 비닐 단량체는 상기 언급된 단량체이다.
- [0135] 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리카르보네이트의 존재 하에 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트 및 아크릴로니트릴의 자유-라디칼 개시 중합에 의해 제조된 블록 또는 그라프트 중합체가 사용되며, 여기서 스티렌 및 아크릴로니트릴은 85:15 내지 60:40의 중량비로 사용된다.
- [0136] 이러한 종류의 블록 또는 그라프트 중합체는, 예를 들어, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리에스테르 카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 상기 언급된 중합체를 스티렌, 및 에폭시 기 함유 비닐 단량체를 임의로 및 바람직하게 포함하는, 임의로 스티렌-공중합성 비닐 단량체의 단량체 혼합물 중에 팽윤시키거나 또는 용해시키며, 이러한 목적을 위해 바람직하게는 비수성 공용매를 또한 임의로 사용하는 것이 가능하고, 이를 온도를 증가시킨 다음, 용융 배합에 의해 자유-라디칼 중합을 위한 개시제로서의 유기 퍼옥시드와 반응시킴으로써 수득된다.
- [0137] 또 다른 실시양태에서, 스티렌 및 에폭시 기 함유 비닐 단량체로부터 유래된 구조 단위를 함유하는 중합체와 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 및 폴리에스테르 카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 OH 기 함유 중합체의 반응에 의해 제조된 블록 또는 그라프트 중합체를 성분 C로서 사용하는 것이 가능하다.
- [0138] 블록 또는 그라프트 중합체의 제조에서, 경우에 따라, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리에스테르 카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 모든 중합체 쇄가 스티렌 및 임의적인 추가의 비닐 단량체와 블록 또는 그라프트 중합체를 형성하지는 않는다.
- [0139] 이들 경우에 성분 C는 또한 기재된 제조 방법에 의해 수득된 중합체 혼합물로서, 그 중에 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리에스테르 카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로부터 선택된 단독중합체, 및 스티렌 및 임의적인 추가의 스티렌-공중합성 비닐 단량체로부터 수득된 스티렌 (공)중합체가 또한 존재하는 중합체 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0140] 성분 C는 또한 상기 기재된 성분 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0141] 성분 C는 100:1 내지 1:1, 바람직하게는 10:1 내지 1:1, 추가로 바람직하게는 5:1 내지 1:1, 가장 바람직하게는 3:1 내지 1:1의 스티렌으로부터 유래하는 구조 요소 대 에폭시-함유 비닐 단량체로부터 유래하는 구조 요소의 중량비를 갖는다.
- [0142] 성분 C는 디클로로메탄 중에서 ASTM D 1652-11 (2011년 버전)에 따라 측정된 0.1 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.3 중량% 내지 3 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 3 중량%의 에폭시 함량을 갖는다.

- [0143] 성분 C로서 사용될 수 있는, 상업적으로 입수가 가능한 그래프트 또는 블록 중합체는, 예를 들어, 모디퍼(Modiper)<sup>TM</sup> CL430-G, 모디퍼<sup>TM</sup> A 4100 및 모디퍼<sup>TM</sup> A 4400 (각각 일본 소재 NOF 코퍼레이션(NOF Corporation))이다. 모디퍼<sup>TM</sup> CL430-G를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0144] 성분 D
- [0145] 조성물은, 성분 D로서, 바람직하게는 난연제, 점적방지제, 난연성 상승작용제, 윤활제 및 이형제 (예를 들어 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트), 핵형성제, 대전방지제, 전도성 첨가제, 안정화제 (예를 들어 가수분해, 열노화 및 UV 안정화제, 및 또한 에스테르교환 억제제 및 산/염기 쉐어), 유동성 촉진제, 상용화제, 성분 B 이외의 추가의 충격 개질제 (코어-셸 구조를 갖거나 또는 갖지 않음), 추가의 중합체성 구성성분 (예를 들어 관능성 블렌드 파트너), 충전제 및 강화제 (예를 들어 탄소 섬유, 활석, 운모, 카올린, CaCO<sub>3</sub>) 및 또한 염료 및 안료 (예를 들어 이산화티타늄 또는 산화철)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 추가의 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0146] 바람직한 실시양태에서, 조성물은 난연제, 점적방지제, 난연성 상승작용제 및 연기 억제제를 함유하지 않는다.
- [0147] 마찬가지로 바람직한 실시양태에서, 조성물은 충전제 및 강화 물질을 함유하지 않는다.
- [0148] 특히 바람직한 실시양태에서, 조성물은 난연제, 점적방지제, 난연성 상승작용제, 연기 억제제 및 충전제 및 강화 물질을 함유하지 않는다.
- [0149] 성분 D는 성분 B1 이외의 충격 개질제, 예를 들어 피상, 용액 또는 현탁 중합에 의해 제조된 충격 개질제, 또는 성분 B1의 제조에 사용된 산화환원 개시제 시스템 이외의 개시제 시스템을 사용하여 유화 중합에 의해 제조된 충격 개질제를 포함할 수 있다.
- [0150] 이러한 종류의 적합한 개시제 시스템은, 예를 들어, 퍼슬페이트 화합물, 예를 들어 암모늄 퍼옥소디스ulf페이트, 칼륨 퍼옥소디스ulf페이트, 나트륨 퍼옥소디스ulf페이트 또는 그의 혼합물이다.
- [0151] 유화 중합에 의해 제조된 이들 추가의 충격 개질제의 중앙 입자 크기 (d50)는 0.05 내지 1 μm, 바람직하게는 0.1 내지 0.6 μm, 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.5 μm이다.
- [0152] 바람직하게는, 성분 B1 이외의 ABS 유형의 충격 개질제가 성분 D로 사용된다.
- [0153] 피상, 용액 또는 현탁 중합에 의해 제조된, 성분 D로 임의로 존재하는 충격 개질제는 0.1 내지 2 μm, 바람직하게는 0.3 내지 1.5 μm, 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.7 μm의 중앙 고무 입자 직경 d50을 갖는다.
- [0154] 피상, 용액 또는 현탁 중합에 의해 제조된 이러한 추가의 충격 개질제가 성분 D로 존재한다면, 그의 비율은 각각의 경우에 피상, 용액 또는 현탁 중합에 의해 제조된 충격 개질제 및 성분 B1의 총 합계를 기준으로 하여, 바람직하게는 50 중량% 이하, 추가로 바람직하게는 20 중량% 이하, 보다 바람직하게는 10 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0 중량%이다.
- [0155] 보다 바람직하게는, 조성물은 피상, 용액 또는 현탁 중합에 의해 제조된 충격 개질제를 함유하지 않는다.
- [0156] 성분 B1의 제조에 사용된 산화환원 개시제 시스템 이외의 개시제 시스템을 사용하여 유화 중합에 의해 제조된, 성분 B1 이외의 추가의 충격 개질제가 성분 D로 존재한다면, 그의 비율은 각각의 경우에 유화 중합에 의해 제조된 모든 충격 개질제의 총 합계를 기준으로 하여, 바람직하게는 30 중량% 이하, 추가로 바람직하게는 20 중량% 이하, 보다 바람직하게는 10 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0 중량%이다.
- [0157] 추가로 바람직하게는, 성분 D는 성분 B1 이외의 충격 개질제를 전혀 함유하지 않는다.
- [0158] 바람직한 실시양태에서, 조성물은 윤활제/이형제 및 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 중합체 첨가제를 포함한다.
- [0159] 바람직한 실시양태에서, 조성물은, 이형제로서, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트를 포함한다.
- [0160] 바람직한 실시양태에서, 조성물은, 안정화제로서, 입체 장애 페놀, 유기 포스파이트, 황-기체 공안정화제, 및 유기 및 무기 브린스테드 산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 대표물을 포함한다.
- [0161] 특히 바람직한 실시양태에서, 조성물은, 안정화제로서, 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 및 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 대표물을 포함한다.

- [0162] 특히 바람직한 실시양태에서, 조성물은, 안정화제로서, 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 및 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트의 조합을 포함한다.
- [0163] 추가의 바람직한 조성물은 이형제로서의 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 및 안정화제로서의 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 및 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트의 조합을 포함한다.
- [0164] 성형 배합물 및 성형물의 제조
- [0165] 본 발명에 따른 조성물은 열가소성 성형 배합물을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0166] 본 발명에 따른 열가소성 성형 배합물은 예를 들어 공지된 방식으로, 통상의 장치, 예를 들어 내부 혼련기, 압출기 및 이축 스크류 시스템에서, 조성물의 각각의 구성성분을 혼합하고, 생성된 혼합물을 바람직하게는 200℃ 내지 320℃, 보다 바람직하게는 240℃ 내지 300℃의 온도에서 용융 배합 및 용융 압출시킴으로써 제조될 수 있다. 본 출원의 목적상, 이러한 공정은 일반적으로 배합이라 칭해진다.
- [0167] 따라서 성형 배합물이라는 용어는 조성물의 구성성분이 용융 상태로 배합되고 용융 상태로 압출될 때 수득된 생성물을 의미한다.
- [0168] 조성물의 개별 구성성분은 약 20℃ (실온)에서 또는 보다 고온에서, 연속적으로 또는 동시에, 공지된 방식으로 혼합될 수 있다. 따라서, 예로서, 구성성분의 일부가 압출기의 주요 흡기에 의해 시스템으로 계량투입되고, 나머지 구성성분이 후속적으로 배합 공정에서 보조 압출기에 의해 도입되는 것이 가능하다.
- [0169] 본 발명은 또한 본 발명의 성형 배합물을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0170] 본 발명의 성형 배합물은 임의의 유형의 성형물의 제조에 사용될 수 있다. 이들은 예로서 사출 성형, 압출 및 블로우-성형 공정에 의해 제조될 수 있다. 또 다른 유형의 가공은 사전제조된 시트 또는 필름으로부터의 열성형에 의한 성형물의 제조이다.
- [0171] 조성물의 구성성분을 사출 성형 기계로 또는 압출 유닛으로 직접 계량투입하고, 이들을 가공하여 성형물을 제공하는 것이 또한 가능하다.
- [0172] 본 발명에 따른 조성물 및 성형 배합물로부터 제조될 수 있는 이러한 성형물의 예는, 예를 들어 가정용 기구 예컨대 주스 프레스, 커피 머신, 믹서; 사무 기기 예컨대 모니터, 평면스크린, 노트북, 프린터, 복사기를 위한 임의의 유형의 필름, 프로파일, 하우징 부재; 건설 부문 (내부 부속품 및 외부 적용)을 위한 시트, 파이프, 전기 설비 덕트, 창문, 문 및 다른 프로파일, 및 또한 전기 및 전자 부품 예컨대 스위치, 플러그 및 소켓, 및 상용차를 위한, 특히 자동차 부품을 위한 부품 부재이다. 본 발명에 따른 조성물 및 성형 배합물은 또한 하기 성형품 또는 성형물의 제조에도 적합하다: 철도 차량, 선박, 항공기, 버스 및 다른 자동차를 위한 내부 부속품 부재, 자동차 차체 부품, 소형 변압기를 함유하는 전기 장비의 하우징, 정보의 프로세싱 및 전송 장비를 위한 하우징, 의료 장비를 위한 하우징 및 클래딩, 마사지 장비 및 그를 위한 하우징, 아동용 장난감 차, 시트형 벽체 요소, 안전 장비를 위한 하우징, 단열 수송 컨테이너, 위생 및 욕실 기구를 위한 성형 부재, 환기구를 위한 보호 그릴 및 원예 장비를 위한 하우징.
- [0173] 본 발명의 추가 실시양태 1 내지 42가 하기 기재된다:
- [0174] 1. 열가소성 성형 배합물의 제조를 위한 조성물로서, 여기서 조성물은 하기 구성성분을 포함하거나 또는 이들로 이루어지며:
  - [0175] A) 30 중량% 내지 90 중량%의, 방향족 폴리카르보네이트, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 중합체,
  - [0176] B) 5 중량% 내지 65 중량%의, 하기로 이루어진 에폭시 기 무함유 중합체:
    - [0177] B1) 유기 산화제 및 환원제로 이루어진 산화환원 개시제 시스템을 사용하여 유화 중합 방법에 의해 제조된 고무-개질된 비닐 (공)중합체, 및
    - [0178] B2) 임의로 고무-무함유 비닐 (공)중합체,
    - [0179] C) 0.5 중량% 내지 10 중량%의, 스티렌 및 에폭시-함유 비닐 단량체로부터 유래하는 구조 요소를 함유하는 중합체,

- [0180] D) 0 중량% 내지 20 중량%의 1종 이상의 추가의 첨가제,
- [0181] 여기서 성분 C는 100:1 내지 1:1의 스티렌으로부터 유래하는 구조 요소 대 에폭시-함유 비닐 단량체로부터 유래하는 구조 요소의 중량비를 갖는 것인
- [0182] 조성물.
- [0183] 2. 실시양태 1에 있어서, 성분 C가 10:1 내지 1:1의 스티렌으로부터 유래하는 구조 요소 대 에폭시-함유 비닐 단량체로부터 유래하는 구조 요소의 중량비를 갖는 것인 조성물.
- [0184] 3. 실시양태 1에 있어서, 성분 C가 5:1 내지 1:1의 스티렌으로부터 유래하는 구조 요소 대 에폭시-함유 비닐 단량체로부터 유래하는 구조 요소의 중량비를 갖는 것인 조성물.
- [0185] 4. 실시양태 1에 있어서, 성분 C가 3:1 내지 1:1의 스티렌으로부터 유래하는 구조 요소 대 에폭시-함유 비닐 단량체로부터 유래하는 구조 요소의 중량비를 갖는 것인 조성물.
- [0186] 5. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 A가 10 내지 1000 ppm의 페놀계 OH 기의 중량 비율을 갖는 것인 조성물.
- [0187] 6. 실시양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 성분 A가 20 내지 500 ppm의 페놀계 OH 기의 중량 비율을 갖는 것인 조성물.
- [0188] 7. 실시양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 성분 A가 30 내지 150 ppm의 페놀계 OH 기의 중량 비율을 갖는 것인 조성물.
- [0189] 8. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 C가 적어도 1종의 추가의 스티렌-공중합성 에폭시 기 무함유 비닐 단량체로부터 유래된 구조 단위를 함유하는 것인 조성물.
- [0190] 9. 실시양태 8에 있어서, 성분 C 내 스티렌으로부터 유래된 구조 단위 대 스티렌-공중합성 에폭시 기 무함유 비닐 단량체로부터 유래된 구조 단위의 중량비가 85:15 내지 60:40의 범위인 조성물.
- [0191] 10. 실시양태 8 및 9 중 어느 하나에 있어서, 성분 C가 아크릴로니트릴로부터 유래된 구조 단위를 함유하는 것인 조성물.
- [0192] 11. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 에폭시-함유 비닐 단량체가 글리시딜 메타크릴레이트인 조성물.
- [0193] 12. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 C가 디클로로메탄 중에서 ASTM D 1652-11에 따라 측정된 0.1 중량% 내지 5 중량%의 에폭시 함량을 갖는 것인 조성물.
- [0194] 13. 상기 실시양태 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 성분 C가 디클로로메탄 중에서 ASTM D 1652-11에 따라 측정된 0.3 중량% 내지 3 중량%의 에폭시 함량을 갖는 것인 조성물.
- [0195] 14. 상기 실시양태 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 성분 C가 디클로로메탄 중에서 ASTM D 1652-11에 따라 측정된 1 중량% 내지 3 중량%의 에폭시 함량을 갖는 것인 조성물.
- [0196] 15. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 C가 스티렌 및 적어도 1종의 에폭시 기 함유 비닐 단량체로부터 유래된 구조 단위를 함유하는 블록 또는 그라프트 중합체인 조성물.
- [0197] 16. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 C가 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리에스테르 카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체의 존재 하에 스티렌 및 에폭시-함유 비닐 단량체 및 임의로 추가의 공중합성 에폭시 기 무함유 비닐 단량체의 자유-라디칼 개시 중합에 의해 제조된 블록 또는 그라프트 중합체인 조성물.
- [0198] 17. 실시양태 1 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 성분 C가 에폭시-함유 스티렌 중합체와 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 및 폴리에스테르 카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 OH 기 함유 중합체의 반응에 의해 제조된 블록 또는 그라프트 중합체인 조성물.
- [0199] 18. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 B1의 제조에 사용되는 유기 산화제가 디-tert-부틸 퍼옥시드, 쿠멘 히드رو퍼옥시드, 디시클로헥실 퍼카르보네이트, tert-부틸 히드رو퍼옥시드 및 p-멘탄 히드رو퍼옥시드로 이루어진 군으로부터 선택되고, 환원제가 술폰산의 염, 아황산의 염, 아디티온산나트륨, 아황산나트륨, 하이포아황산나트륨, 아황산수소나트륨, 아스코르브산 및 그의 염, 나트륨 포름알데히드술폰실레이트 및 모노- 및 디히

드록시아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

- [0200] 19. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 B1의 제조에 사용되는 산화환원 개시제 시스템이 유기 산화제로서의 tert-부틸 히드رو퍼옥시드 및 환원제로서의 아스코르브산나트륨을 포함하는 것인 조성물.
- [0201] 20. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 C가 코어-셸 구조 또는 엘라스토머성 그래프트 기제를 갖는 그라프트 중합체를 함유하지 않는 것인 조성물.
- [0202] 21. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 A가 방향족 폴리카르보네이트 단독인 조성물.
- [0203] 22. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 A가 비스페놀 A를 기재로 하는 방향족 폴리카르보네이트 단독인 조성물.
- [0204] 23. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 40 중량% 내지 80 중량%의 성분 A, 10 중량% 내지 50 중량%의 성분 B, 1 중량% 내지 8 중량%의 성분 C, 및 0.1 중량% 내지 15 중량%의 성분 D를 포함하는 조성물.
- [0205] 24. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 50 중량% 내지 75 중량%의 성분 A, 15 중량% 내지 45 중량%의 성분 B, 2 중량% 내지 7 중량%의 성분 C, 및 0.2 중량% 내지 10 중량%의 성분 D를 포함하는 조성물.
- [0206] 25. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 B가 적어도 20 중량%의 성분 B1을 함유하는 것인 조성물.
- [0207] 26. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 B가 적어도 40 중량%의 성분 B1을 함유하는 것인 조성물.
- [0208] 27. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 D가 피상, 용액 또는 현탁 중합에 의해 제조된 적어도 1종의 충격 개질제를 포함하는 것인 조성물.
- [0209] 28. 실시양태 27에 있어서, 피상, 용액 또는 현탁 중합에 의해 제조된 충격 개질제가 0.4 내지 0.7  $\mu\text{m}$ 의 중앙 입자 직경 d50을 갖는 것인 조성물.
- [0210] 29. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 피상, 용액 또는 현탁 중합에 의해 제조된 충격 개질제의 비율이 피상, 용액 또는 현탁 중합에 의해 제조된 충격 개질제 및 성분 B1의 총 합계를 기준으로 하여 50 중량% 이하인 조성물.
- [0211] 30. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 피상, 용액 또는 현탁 중합에 의해 제조된 충격 개질제의 비율이 피상, 용액 또는 현탁 중합에 의해 제조된 충격 개질제 및 성분 B1의 총 합계를 기준으로 하여 20 중량% 이하인 조성물.
- [0212] 31. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 피상, 용액 또는 현탁 중합에 의해 제조된 충격 개질제를 함유하지 않는 조성물.
- [0213] 32. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, B1 및 임의로 D에 따른 유화 중합에 의해 제조된 모든 충격 개질제가 0.1 내지 0.6  $\mu\text{m}$ 의 중앙 입자 직경 d50을 갖는 것인 조성물.
- [0214] 33. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 성분 D에 포함되는 구성성분이 성분 B1의 제조에 사용된 산화환원 개시제 시스템 이외의 개시제 시스템을 사용하여 유화 중합에 의해 제조된, 성분 B1 이외의 1종 이상의 추가의 충격 개질제이고, 그의 비율이 유화 중합에 의해 제조된 모든 충격 개질제의 총 합계를 기준으로 하여 30 중량% 이하인 조성물.
- [0215] 34. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 유화 중합에 의해 제조된, 성분 B1 이외의 추가의 충격 개질제를 함유하지 않는 조성물.
- [0216] 35. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 적어도 80 중량%의 정도까지 구성성분 A 내지 D로 이루어진 조성물.
- [0217] 36. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 적어도 90 중량%의 정도까지 구성성분 A 내지 D로 이루어진 조성물.
- [0218] 37. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 구성성분 A 내지 D로 이루어진 조성물.
- [0219] 38. 200 내지 350 $^{\circ}\text{C}$  범위의 온도에서 실시양태 1 내지 37 중 어느 하나에 따른 조성물의 구성성분을 배합함으로써 수득된 성형 배합물.
- [0220] 39. 240 내지 320 $^{\circ}\text{C}$  범위의 온도에서 실시양태 1 내지 37 중 어느 하나에 따른 조성물의 구성성분을 배합함으로써 수득된 성형 배합물.
- [0221] 40. 260 내지 300 $^{\circ}\text{C}$  범위의 온도에서 실시양태 1 내지 37 중 어느 하나에 따른 조성물의 구성성분을 배합함으로써

써 수득된 성형 배합물.

- [0222] 41. 성형물의 제조를 위한, 실시양태 1 내지 37 중 어느 하나에 따른 조성물 또는 실시양태 38 내지 40 중 어느 하나에 따른 성형 배합물의 용도.
- [0223] 42. 실시양태 1 내지 37 중 어느 하나에 따른 조성물 또는 실시양태 38 내지 40 중 어느 하나에 따른 성형 배합물로부터 수득가능한 성형물.
- [0224] 실시예
- [0225] 성분 A:
- [0226] 29000 g/mol의 중량-평균 분자량  $M_w$  (BPA-PC 표준물에 대해 메틸렌 클로라이드 중에서 GPC에 의해 결정됨) 및 150 ppm의 페놀계 OH 기의 중량 비율을 갖는, 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트.
- [0227] 성분 B-1
- [0228] 중합 개시제로서 칼륨 퍼옥소디술페이트를 사용하여, 유화 중합 방법에 의한 그래프팅에 의해 제조되어, 산성 매질 중에서 마그네슘 술페이트로 침전된 ABS 유형의 그래프트 중합체로서, 중량% 비가 72:28인 스티렌 및 아크릴로니트릴의 혼합물 52 중량부의, 초원심분리에 의해 결정된  $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ 의 입자 직경을 갖는 미립자 가교 폴리부타디엔 고무 48 중량부 상의 그래프트 중합체 50 중량%
- [0229] 및
- [0230] 중량% 비가 76:24인 스티렌 및 아크릴로니트릴의 과상 중합에 의해 제조되며, 100 kg/mol의 중량-평균 분자량  $M_w$  (표준물로서 폴리스티렌을 이용하여 테트라히드로푸란 중 20°C에서 GPC에 의해 결정됨)를 갖는 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체 50 중량%
- [0231] 의 블렌드.
- [0232] 침전 매질의 완전한 제거를 초래하지 않는, B-1에 사용되는 ABS 유형의 그래프트 중합체를 위한 후처리 방법의 성질 때문에, 이러한 그래프트 중합체는 제조법-관련 불순물로서 브린스테드-산성 화합물을 함유한다.
- [0233] 성분 B-2:
- [0234] tert-부틸 히드رو퍼옥시드 및 아스코르브산나트륨으로 구성된 산화환원 중합 개시제 시스템을 사용하여, 유화 중합 방법에 의한 그래프팅에 의해 제조되어, 산성 매질 중에서 마그네슘 술페이트로 침전된 ABS 유형의 그래프트 중합체로서, 중량% 비가 72:28인 스티렌 및 아크릴로니트릴의 혼합물 44 중량부의, 초원심분리에 의해 결정된  $d_{50} = 0.35 \mu\text{m}$ 의 입자 직경을 갖는 미립자 가교 폴리부타디엔 고무 56 중량부 상의 그래프트 중합체 50 중량%
- [0235] 및
- [0236] 중량% 비가 76:24인 스티렌 및 아크릴로니트릴의 과상 중합에 의해 제조되며, 100 kg/mol의 중량-평균 분자량  $M_w$  (표준물로서 폴리스티렌을 이용하여 테트라히드로푸란 중 20°C에서 GPC에 의해 결정됨)를 갖는 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체 50 중량%
- [0237] 의 블렌드.
- [0238] 침전 매질의 완전한 제거를 초래하지 않는, B-2에 사용되는 ABS 유형의 그래프트 중합체를 위한 후처리 방법의 성질 때문에, 이러한 그래프트 중합체는 제조법-관련 불순물로서 브린스테드-산성 화합물을 함유한다.
- [0239] 성분 C:
- [0240] 모디퍼™ CL430-G (일본 소재 NOF 코포레이션): 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트 70 중량%의 존재 하에, 15:6:9 중량% 비의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 글리시딜 메타크릴레이트의 단량체 혼합물 30 중량%의, 퍼옥시드에 의해 개시되어 자유-라디칼 그래프트 중합에 의해 수득된, 폴리카르보네이트의 블록 및 글리시딜 메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 삼원공중합체의 블록을 함유하는 그래프트 공중합체.
- [0241] 디클로로메탄 중에서 ASTM D 1652-11에 따라 측정된 성분 C의 에폭시 함량은 2.4 중량%이다.
- [0242] 성분 D-1:

- [0243] 윤활제/이형제로서의 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트
- [0244] 성분 D-2:
- [0245] 공업용 카본 블랙, 블랙 펄스(Black pearls)<sup>TM</sup> 800 (캐보트 코퍼레이션(Cabot Corporation)).
- [0246] 성분 D-3:
- [0247] 열 안정화제, 이르가녹스(Irganox)<sup>TM</sup> B900 (80% 이르가포스(Irgafos)<sup>TM</sup> 168 (트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트) 및 20% 이르가녹스<sup>TM</sup> 1076 (2,6-디-tert-부틸-4-(옥타데칸옥시카르보닐에틸)페놀)의 혼합물; 바스프(BASF; 독일 루트비히사펜).
- [0248] 본 발명에 따른 성형 배합물의 제조 및 시험
- [0249] 성분들을 베르너 운트 플라이데러 ZSK-25 이축-스크류 압출기에서 260°C의 용융 온도에서 혼합하였다. 성형물을 아르부르크 270 E 사출-성형 기계로 260°C 또는 300°C의 용융 온도 및 80°C의 금형 온도에서 제조하였다.
- [0250] 아이조드 노치 충격 내성은 260°C의 사출 성형 용융 온도에서 제조된, 각각의 경우에 80 mm x 10 mm x 4 mm의 치수를 갖는 10개의 시험 시편에 대해 ISO 180/A (2013년 버전)에 따라 10°C 간격으로 실온 내지 -50°C 범위의 온도에서 결정하였다. 연성/취성 전이 온도는, 시험 시편의 20% 내지 80%가 연성 파괴를 나타내며, 각각의 경우에 시험 시편의 80-20%가 취성 파괴를 나타내는 온도로서 확인되었다. 10개의 시험 시편 중 적어도 9개가 측정 온도 T<sub>1</sub>에서 연성 파괴를 제시하고, 10개의 시험 시편 중 최대로 단지 1개만이 그 다음으로 가장 낮은 온도 T<sub>2</sub>에서 이러한 연성 파괴를 제시한다면, 연성/취성 전이 온도는 이들 두 온도의 평균, 즉, T=(T<sub>1</sub>+T<sub>2</sub>)/2로서 정의되었다. 경험에 따라, 적어도 30 kJ/m<sup>2</sup>의 노치 충격 내성 측정치를 갖는 모든 충격 실험은 연성 파괴로서 평가되고, 30 kJ/m<sup>2</sup> 미만의 노치 충격 내성 측정치를 갖는 모든 충격 실험은 취성 파괴로서 평가되었다.
- [0251] 표면 광택은 260°C 및 300°C의 사출 성형 용융 온도에서 제조된 60 mm x 40 mm x 4 mm의 치수를 갖는 시험 시편에 대해 DIN 67530 (1982년 버전)에 따라 빅-가드너 게엠베하 (BYK-Gardner GmbH; 독일 게레트스리트)로부터의 헤이즈-글로스 탁도/광택도 측정계를 이용하여 60°의 관찰 각도에서의 반사로 측정하였다. 고도로 연마된 사출 금형을 사용하였다. 본 출원과 관련하여, 광택 수준은 이들 조건 하에 결정된 값을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0252] 가공 안정성에 대해 사용되는 척도는 사출 성형에서의 가공 파라미터 (여기서는 용융 온도)의 변화에 따른 광택 수준의 변동성이고, 가공 안정성은 넓은 가공 윈도우 (여기서는 용융 온도 구간)에 걸쳐 매우 실질적으로 일정한 수준의 광택이 달성되는 경우에 우수한 것이며, 이는 용융 온도가 260°C에서 300°C로 변화할 때 광택 수준에서의 최소한의 변화가 있다는 것을 의미한다.
- [0253] 표 1

성분 (중량부)	V1	V2	V3	4
A	70	70	70	70
B-1	30		27	
B-2		30		27
C			3	3
D-1	0.75	0.75	0.75	0.75
D-2	0.50	0.50	0.50	0.50
D-3	0.10	0.10	0.10	0.10
<b>특성</b>				
아이조드 노치 충격 내성 (-30°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	29	36	37	36
아이조드 노치 충격 시험에서의 연성/취성 전이 온도 [°C]	-25	-35	-35	-35
60°에서의 광택 (260°C)	102	101	90	101
60°에서의 광택 (300°C)	102	90	85	100
광택에서의 변화 (260°C → 300°C)	0%	-11%	-6%	-1%

- [0254]
- [0255] 표 1의 데이터는, 성분 C 및 유화 중합에 의해 제조된 그래프트 중합체를 포함하는 폴리카르보네이트 조성물이, 유화 중합에서 산화환원 개시제 시스템이 사용되는 경우에, 우수한 저온 노치 충격 내성, 높은 수준의 광택 및

높은 가공 안정성의 유리한 조합을 갖는다는 것 (실시예 4)을 제시한다. 또 다른 개시제 시스템 (칼륨 퍼옥소 디술페이트)이 대신 사용된 경우에는 (V3), 보다 낮은 수준의 광택 및 가공 온도의 변경 시 광택 수준에서의 보다 큰 변동이 관찰된다. 성분 C가 함유되지 않은 경우에는, 저온 인성이 만족스럽지 못하거나 (칼륨 퍼옥소 디술페이트 개시가 사용된 경우, V1) 또는 가공 안정성이 부적절하다 (산화환원 시스템을 이용한 개시의 경우, V2).