

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호	10-2001-7004148	(65) 공개번호	10-2001-0079968
(22) 출원일자	2001년03월31일	(43) 공개일자	2001년08월22일
번역문 제출일자	2001년03월31일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/007265	(87) 국제공개번호	WO 2000/20501
국제출원일자	1999년10월01일	국제공개일자	2000년04월13일

(30) 우선권주장 19845289.6 1998년 10월 01일 둑월(DE)

(72) 발명자 피셔,미카엘  
독일데-67056루드빅샤펜파터-바로피오-베크29

크놀,만프레드  
독일데-67591바헤하임프뢰스트라쎄1

깅스,크리스토프  
프랑스에프-67120울스하임루프랭시팔13

베르츠, 슈테판  
독일데-60529프랑크푸르트슈바르쓰바흐스트라쎄7베

심사관 : 강형석

#### (54) 비강화 열가소성 성형 조성물

## 요약

본 발명은 성분 A) 내지 C) 및 필요에 따라 성분 D) 및 E)의 총량을 기준으로 하여,

a) 성분 A로서, 1 종 이상의 방향족 폴리에스테르 10 내지 98 중량%,

b) 성분 B로서, 연질 상의 유리 전이 온도가 0 °C 미만이고 평균 입자 크기가 50 내지 1000 nm인 1 종 이상의 입자상 그래프트 공중합체 1 내지 50 중량%,

c) 성분 C로서,

c1) 성분 C1으로서, 1 종 이상의 비닐방향족 단량체 50 내지 90 중량%, 및

c2) 성분 C2로서, 아크릴로니트릴 및(또는) 메틸니트릴 10 내지 25 중량%의 단량체

로 이루어진 1 종 이상의 공중합체 1 내지 50 중량 %,

d) 성분 D로서, 성분 A 및(또는) C와 균질하게 혼화가능하거나 또는 이들 중에 분산가능한 다른 상용성 중합체 0 내지 25 중량%, 및

e) 성분 E로서, 카본 블랙, 안료, UV 안정화제, 산화지연제, 윤활제 및 이형제와 같은 통상의 첨가제 0 내지 10 중량%를 포함하는(구성 성분의 총합은 100 중량%임) 열가소성 성형 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 자동차 내부에 사용되는 이들 성형 조성물로부터 제조된 성형품, 및 성형품 제조를 위한 성형 조성물의 용도도 제공한다.

## 색인어

비강화 열가소성 성형 조성물

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 비강화 열가소성 성형 조성물, 그로부터 제조된 성형품 및 그 성형 조성물의 성형품 제조 용도에 관한 것이다.

### 배경기술

자동차의 내부에 사용되는 중합체 물질로부터 제조되는 성형품은 내열성, 기계적 특성, 표면 특성, 노화 성능 및 방향 성능에 대한 높은 요구조건을 충족시켜야 한다. 현재, 다양한 중합체 물질이 자동차의 내부에 이용하기 위한 성형품을 제조하는 데 사용되고 있다.

사용되는 한가지 물질은 ABS이다. 이 물질은 불량한 내UV성, 불량한 내열노화성 및 불량한 내열성(비캣(Vicat) B 연화점 < 110 °C)을 가진다.

사용되는 또 다른 물질은 ABS/PC (아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 및 폴리카르보네이트로부터 제조된 중합체 블렌드)이다. 그러나, 이 물질은 불만족스러운 내UV성, 불량한 열노화 성능(열노화 후 파단시 인성 및 신장률), 불리한 표면 특성, 불량한 내응력균열성(예를 들면, 가소제에 대해), 및 특히 불량한 방출 특성 및 불량한 방향 성능을 갖는다. 본 발명의 목적상, 방향 성능은 특정 온도 및 기후 조건 하에서 특정 기간 동안 노화된 후에 물질이 감지할 수 있을 정도로 냄새가 나는 휘발 성분들을 배출하는 특성이다.

사용되는 또 다른 물질은 ABS/PA (ABS 및 폴리아미드로부터 제조된 중합체 블렌드)이다. ABS/PA도 또한 불량한 내UV성, 불량한 내열성 (비캣 B 연화점 < 105 °C), 불량한 내열노화성, 높은 흡습성 및 불량한 유동성을 갖는다.

사용되는 또 다른 물질은 PPE/HIPS (폴리페닐렌 옥사이드 및 충격 개질 폴리스티렌으로부터 제조된 중합체 블렌드)이다. 이 물질의 단점은 불량한 유동성, 불량한 내UV성, 발포 접착성 및 내열노화성, 및 또한 불량한 방향 성능이다.

PET/PC (폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리카르보네이트로부터 제조된 중합체 블렌드)도 또한 사용된다. 이 물질의 단점은 낮은 내응력균열성(예를 들면, 가소제에 대해) 및 불량한 유동성이다.

사용되는 또 다른 물질은 PBT/PC이다. 이것은 불량한 유동성 및 내응력균열성을 갖는다.

상기 언급된 물질들 중 대부분은 불량한 내열성 (낮은 비캣 B 연화점 (비캣 B < 130 °C)으로 표현됨), 및 불량한 내열노화성을 갖는다. 그러나, 자동차 내부의 온도가 특히 태양 복사에 노출될 때는 상당히 올라갈 수 있기 때문에, 사용되는 물질의 양호한 내열성 및 내열노화성은 필수적인 것이다.

상기 단점은 PBT/ASA/PSAN을 기재로 하는 중합체 물질 (폴리부틸렌 테레프탈레이트, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 및 폴리스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로부터 제조된 중합체 블렌드)을 사용함으로써 제거될 수 있다. 이러한 종류의 물질은 일반적으로 DE-A 제 39 11 828 호에 기재되어 있다. 그의 실시예들은 PSAN 공중합체가 높은 비율의 아크릴로니트릴을 갖는 성형 조성물에 관한 것이다. 그러나, 상기 물질의 대부분의 경우와 마찬가지로, 이들 성형 조성물로부터 제조된 성형품은 불량한 방출 성능 및 불량한 방향 성능을 갖는다. 또, 이러한 성형 조성물의 유리 섬유 함량은 이 조성물로부터 제조된 성형품의 표면 특성 및 인성에 불리한 영향을 준다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 기계적, 광학 및 표면 특성의 면에서 유리한 특성 프로파일을 가지고, 또한 양호한 내열성 및 내열노화성 및 양호한 방출 성능 및(또는) 방향 성능을 갖는, 자동차 내부에 사용되는 성형품의 제조에 적당한 성형 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 이 목적이 성분 A) 내지 C) 및 필요에 따라 성분 D) 및 E)의 총량을 기준으로 하여

- a) 성분 A로서, 1 종 이상의 방향족 폴리에스테르 10 내지 98 중량%,
  - b) 성분 B로서, 연질 상의 유리 전이 온도가 0 °C 미만이고 평균 입자 크기가 50 내지 1000 nm인 1 종 이상의 입자상 그래프트 공중합체 1 내지 50 중량%,
  - c) 성분 C로서,
    - c1) 성분 C1으로서, 1 종 이상의 비닐방향족 단량체 50 내지 90 중량%, 및
    - c2) 성분 C2로서, 아크릴로니트릴 및(또는) 메타크릴로니트릴 10 내지 25 중량%의 단량체
  - d) 성분 D로서, 성분 A 및(또는) C와 균질하게 혼화가능하거나 또는 이들 중에 분산가능한 다른 상용성 중합체 0 내지 25 중량%, 및
  - e) 성분 E로서, UV 안정화제, 카본 블랙, 안료, 산화지연제, 윤활제 및 이형제와 같은 통상의 첨가제 0 내지 10 중량%
- 를 포함하는(구성 성분의 총합은 100 중량%임) 열가소성 성형 조성물에 의해 달성된다는 것을 발견하였다.

신규 성형 조성물은 성분 A로서 10 내지 98 중량%, 바람직하게는 20 내지 75 중량 %, 특히 바람직하게는 30 내지 60 중량%의 방향족 폴리에스테르로 이루어진다. 신규 성형 조성물에 존재하는 폴리에스테르는 그 자체로서 공지되어 있다.

폴리에스테르는 테레프탈산, 그의 에스테르 또는 다른 에스테르 형성 유도체와 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올 또는 각각 1,2-에탄디올을 공지 방법 그 자체로 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

20 몰% 이하의 테레프탈산을 다른 디카르복실산으로 대체할 수 있다. 언급될 수 있는 것들은 나프탈렌디카르복실산, 이소프탈산, 아디프산, 아젤레산, 세바크산, 도데칸디산 및 시클로헥산디카르복실산, 이를 카르복실산의 혼합물 및 이들의 에스테르 형성 유도체이며, 이들은 단지 예를 든 것에 불과하다.

20 몰% 이하의 디히드록시 화합물 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올 또는 각각 1,2-에탄디올을 다른 디히드록시 화합물, 예를 들면 1,6-헥산디올, 1,4-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-디(히드록시메틸)시클로헥산, 비스페놀 A, 네오펜틸 글리콜, 이들 디올의 혼합물 또는 이들의 에스테르 형성 유도체로 대체할 수 있다.

바람직한 방향족 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(PTT) 및 특히 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)(이 중합체의 형성은 오직 테레프탈산, 및 적당한 디올 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올 및 1,4-부탄디올과 관련있음)이다. 방향족 폴리에스테르의 일부 또는 전부는 병 제품으로부터 또는 병 생산시 나오는 폐기물로부터 재분쇄된 PET와 같은 재생 폴리에스테르 물질 형태로 사용될 수 있다.

특히 바람직한 실시태양에서, 성분 A는

a1) 60 내지 100 중량%, 특히 80 내지 95 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 및

a2) 0 내지 40 중량%, 특히 5 내지 20 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트

로 이루어진다.

신규 성형 조성물은 성분 B로서 연질 상의 유리 전이 온도가 0 °C 미만이고 평균 입자 크기가 50 내지 1000 nm인 1 종 이상의 입자상 그래프트 공중합체 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 25 중량%, 특히 바람직하게는 2 내지 15 중량%, 특히 2 내지 10 중량%를 포함한다.

성분 B는 바람직하게는

b1) 유리 전이 온도가 0 °C 미만인 입자상 그래프트 기재 B1 50 내지 90 중

량%, 및

b2) 하기 단량체

b21) 성분 B21으로서 비닐방향족 단량체 50 내지 90 중량%, 및

b22) 성분 B22로서 아크릴로니트릴 및(또는) 메타크릴로니트릴 10 내지 49 중량%

로부터 제조된 그래프트 B2 10 내지 50 중량%

로부터 제조된 그래프트 공중합체이다.

입자상 그래프트 기재 B1은 공액형 디엔 70 내지 100 중량% 및 비공액형 올레핀계 이중결합을 2 개 갖는 이관능성 단량체 0 내지 30 중량%로 이루어질 수 있다. 이러한 종류의 그래프트 기재는 예를 들면 ABS 중합체 또는 MBS 중합체에서 성분 B로 이용된다.

본 발명의 바람직한 실시태양에서, 그래프트 기재 B1은 하기 단량체

b11) 성분 B11으로서, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬 아크릴레이트 75 내지 99.9 중량%

b12) 성분 B12로서, 비공액형 올레핀계 이중결합을 2 개 이상 갖는 1 종 이상의 다관능성 단량체 0.1 내지 10 중량%, 및  
 b13) 성분 B13로서, 1 종 이상의 다른 공중합가능한 단량체 0 내지 24.9 중량%  
 로 이루어진다.

그래프트 기재 B1은 유리 전이 온도가 바람직하게는 -20 °C 미만, 특히 바람직하게는 -30 °C 미만인 엘라스토머이다.

엘라스토머를 제조하는 데 사용되는 주요 단량체 B11은 알콜 성분의 탄소 원자가 1 내지 10개, 특히 4 내지 8 개인 아크릴레이트이다. 특히 바람직한 단량체 B11은 이소부틸 및 n-부틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트, 특히 바람직하게는 마지막 2가지이다.

아크릴레이트 이외에, 사용되는 가교결합 단량체 B12는 비공액형 올레핀성 이중결합을 2 개 이상 갖는 다관능성 단량체 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 4 중량%이다. 이러한 것의 예는 디비닐벤젠, 디알릴 푸말레이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리시클로데세닐 아크릴레이트 및 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트, 특히 바람직하게는 마지막 두 가지 종류이다.

단량체 B11 및 B12 이외에, 그래프트 기재 B1의 구조는 24.9 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하의 다른 공중합가능한 단량체, 바람직하게는 1,3-부타디엔, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬 메타크릴레이트, 또는 이들 단량체의 혼합물을 포함한다. 특히 바람직한 실시태양에서는, 그래프트 기재 B1 중에 1,3-부타디엔이 존재하지 않고, 특히 그래프트 기재 B1이 오직 성분 B11 및 B12로만 이루어진다.

그래프트 기재 B1에 그래프팅되는 그래프트 B2는 하기 단량체

b21) 성분 B21으로서, 50 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 65 내지 80 중량%의 비닐방향족 단량체, 및

b22) 성분 B22로서, 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 35 중량%의 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물

로부터 제조된다.

비닐방향족 단량체의 예는 비치환 스티렌, 및  $\alpha$ -메틸스티렌 및 p-클로로스티렌 및 p-클로로- $\alpha$ -메틸스티렌과 같은 치환 스티렌이다. 바람직한 것은 비치환 스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌, 특히 비치환 스티렌이다.

본 발명의 한 실시태양에서, 성분 B의 평균 입자 크기는 50 내지 200 nm, 바람직하게는 약 100 nm이다.

본 발명의 또 다른 실시태양에서, 성분 B의 평균 입자 크기는 200 내지 1000 nm, 바람직하게는 약 500 nm이다.

본 발명의 또 다른 실시태양에서, 성분 B는 이정 분산형 입자 크기 분포를 가지고, 평균 입자 크기가 50 내지 200 nm, 바람직하게는 약 100 nm인 미립자상 그래프트 공중합체 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 30 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 50 내지 75 중량%, 및 평균 입자 크기 250 내지 1000 nm, 바람직하게는 약 500 nm인 조대 입자상 그래프트 공중합체 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 10 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 50 중량%로 이루어진다.

주어진 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포는 전체 질량 분포로부터 결정된 크기이다. 본 발명의 평균 입자 크기는 모든 경우에서 입자 크기의 가중 평균 (ponderal median)이다.

이들의 결정은 분석적 초원심분리를 이용하여 문헌(W. Scholtan 및 H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), pages 782 - 796)에 기재된 방법을 기초로 한다. 초원심 분리 측정은 표본에서의 입자 직경의 전체 질량 분포를 제공한다. 이로부터 몇 중량%의 입자가 한 입자 크기와 동일하거나 또는 더 작은 직경을 갖는지를 추론하는 것이 가능하다. 여기서, 평균 입자 직경 (이것은 전체 질량 분포의 d<sub>50</sub>이라고 부르기도 함)은 입자의 50 중량 %가 d<sub>50</sub>에 대응하는 직경보다 더

작은 직경을 갖는 입자 직경으로 정의된다. 마찬가지로, 입자의 50 중량%는  $d_{50}$ 보다 더 큰 직경을 갖는다. 고무 입자의 입자 크기 분포의 폭을 기술하기 위해서는, 전체 질량 분포에 의해 주어진  $d_{10}$  및  $d_{90}$  값이  $d_{50}$  값(평균 입자 직경)과 함께 이용된다. 전체 질량 분포의  $d_{10}$  및  $d_{90}$ 은 그들이 각각 입자의 10 중량% 및 90 중량%를 기초로 한다는 것을 제외하고는  $d_{50}$ 과 유사하게 정의된다. 둑 ( $d_{90}-d_{10}$ )/ $d_{50}=Q$ 는 입자 크기 분포의 폭에 대한 측정치이다. 본 발명에 따라 성분 A로 사용될 수 있는 에멀젼 중합체 A는 바람직하게는 0.5 미만, 특히 0.35 미만의 Q를 갖는다.

그래프트 공중합체 B는 일반적으로 1 개 이상의 스테이지(stage)를 가지고 있다: 즉, 그것은 코어 및 1 개 이상의 쉘로 이루어진 중합체이다. 이 중합체는 기재 (그래프트 코어) B1 및 여기에 그래프팅된 1 개, 또는 바람직하게는 그 이상의 스테이지 B2 (그래프트 또는 그래프트 쉘이라고 알려져 있음)로 이루어진다.

1 회 이상 그래프팅시킴으로써, 고무 입자에 1 개 이상의 그래프트 쉘을 가하는 것이 가능하다. 각 그래프트 쉘은 상이한 구성을 가질 수 있다. 그래프팅 단량체 이외에, 이들과 함께 다관능성 가교결합 단량체 또는 반응성 기를 함유하는 단량체를 그래프팅시킬 수 있다 (참조: 예를 들면 EP-A 제 0 230 282 호, DE-A 제 36 01 419 호, EP-A 제 0 269 861 호).

본 발명의 한 실시태양에서는, 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 가교결합된 아크릴레이트 중합체가 그래프트 기재 B1으로서의 기능을 한다. 가교결합된 아크릴레이트 중합체는 바람직하게는 - 20 °C 미만, 특히 - 30 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는다.

원리상, 그래프트 공중합체의 구조는 또한 1 개 이상의 내층이 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 가지고, 최외층이 23 °C를 넘는 유리 전이 온도를 갖는 것인 2 개 이상의 층을 가질 수도 있다.

바람직한 실시태양에서, 그래프트 B2는 1 개 이상의 그래프트 쉘로 이루어진다. 이들 중 최외각 그래프트 쉘은 30 °C를 넘는 유리 전이 온도를 갖는다. 그래프트 B2의 단량체로부터 제조된 중합체는 80 °C를 넘는 유리 전이 온도를 가질 것이다.

그래프트 공중합체 B의 적당한 제조 방법은 에멀젼, 용액, 벌크 및 혼탁 중합이다. 그래프트 공중합체 B는 바람직하게는 페옥소디슬레이트 또는 벤조일 페옥사이드와 같은 수용성 및(또는) 유용성(oil-soluble) 개시제를 이용하여, 또는 산화환원 개시제의 도움으로, 20 내지 90 °C의 온도에서 자유 라디칼 에멀젼 중합에 의해 제조한다. 산화환원 개시제는 또한 20 °C 미만에서의 중합에 적합하다.

적당한 에멀젼 중합 방법은 DE-A 제 28 26 925 호, DE-A 제 31 49 358 호 및 DE-C 제 12 60 135 호에 기재되어 있다.

그래프트 쉘은 바람직하게는 DE-A 제 32 27 555 호, 동 제 31 49 357 호, 동 제 31 49 358 호, 및 동 제 34 14 188 호에 기재된 에멀젼 중합 방법으로 형성된다. 50 내지 1000 nm의 본 발명에 따른 입자 크기의 특정 설정은 바람직하게는 DE-C 제 12 60 135 호 및 DE-A 제 28 26 925 호, 또는 문헌 (Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), page 2929)에 기재된 방법에 의해 일어난다. 상이한 입자 크기를 갖는 중합체를 사용하는 것에 대해서는 예를 들면 DE-A 제 28 26 925 호 및 US 제 5,196,480 호로부터 알려져 있다.

### 신규 성형 조성물은 성분 C로서 하기 단량체

c1) 성분 C1으로서, 75 내지 90 중량%, 바람직하게는 77 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 81 내지 90 중량%의 1 종 이상의 비닐방향족 단량체, 및

c2) 성분 C2로서, 10 내지 25 중량%, 바람직하게는 10 내지 23 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 19 중량%, 특히 15 내지 19 중량%의 아크릴로니트릴 및(또는) 메타크릴로니트릴

로부터 제조된 공중합체 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량%, 특히 바람직하게는 12 내지 20 중량%를 포함한다.

적당한 비닐방향족 단량체는 상기 단량체 C1, 및 성분 B21로서 상기한 비닐방향족 단량체이다. 성분 C는 바람직하게는 상기 그래프트 B2에 대해 기재한 무정형 중합체이다. 본 발명의 한 실시태양에서, 성분 C는 스티렌 및(또는)  $\alpha$ -메틸스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합체를 포함한다. 여기서, 성분 C의 이들 중합체 중의 아크릴로니트릴 함량은 25 중량%를 넘지 않고, 일반적으로 10 내지 25 중량%, 바람직하게는 10 내지 22 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 19 중량%, 특히 15

내지 19 중량%이다. 성분 C의 낮은 아크릴로니트릴 함량은 아마도 성분 A와의 상용성이 더 양호해지도록 하는 결과를 초래할 것이며, 이는 더 양호한 기계적 특성을 제공한다. 또, 성분 C는 성분 B를 제조하는 그래프트 공중합 동안에 생성된 비그래프팅된 자유 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체도 포함한다. 그래프트 공중합체 B를 제조하는 그래프트 공중합에 선택된 조건에 따라서, 충분한 비율의 성분 C가 그래프트 공중합 동안에 이미 형성되어 있을 수 있다는 것이 가능하다. 그러나, 일반적으로 그래프트 공중합 동안 얻어진 생성물은 추가의 개별적으로 제조된 성분 C와 블렌딩될 필요가 있을 것이다.

이 추가의 개별적으로 제조된 성분 C는 바람직하게는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체,  $\alpha$ -메틸스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 또는  $\alpha$ -메틸스티렌-스티렌-아크릴로니트릴 삼원공중합체일 수 있다. 공중합체 C 중의 아크릴로니트릴 함량이 25 중량%, 특히 19 중량%를 넘지 않는 것이 중요하다. 이 공중합체들은 독립적으로 또는 혼합물로서 성분 C로 사용될 수 있고, 따라서, 신규 성형 조성물의 추가의 개별적으로 제조된 성분 C는 예를 들면 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (PSAN) 및  $\alpha$ -메틸스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 혼합물일 수 있다. 또, 성분 C의 상이한 공중합체의 아크릴로니트릴 함량도 다양할 수 있다. 그러나, 성분 C는 바람직하게는 상이한 아크릴로니트릴 함량을 가질 수 있는 1 개 이상의 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로만 이루어진다. 특히 바람직한 실시태양에서, 성분 C는 1 개의 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체로만 이루어진다.

신규 성형 조성물은 성분 D로서 성분 A 및(또는) C와 균질하게 혼합가능하거나 또는 이들 중에 분산가능한 다른 상용성 중합체 0 내지 25 중량%를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 것들의 예는, 성분 A, B 및 C로부터 형성된 혼합 상과 혼합가능하거나 또는 이 중에 분산가능하기만 한다면, 에틸렌-비닐 아세테이트 고무, 실리콘 고무, 폴리에테르 고무, 수소화 디엔 고무, 폴리알켄아미드 고무, 아크릴레이트 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 및 부틸 고무, 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 고무, 메틸 메타크릴레이트-부틸 아크릴레이트-스티렌 고무와 같은 적당한 통상의 그래프팅된 고무이다. 아크릴레이트 고무, 에틸렌-프로필렌(EP) 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 고무가 바람직하다. 또, 성분 B 및 C로부터 형성된 혼합 상과 혼합가능하거나 또는 상용성이 있는 중합체 또는 공중합체, 예를 들면 폴리카르보네이트, 폴리메타크릴레이트, 특히 PMMA, 폴리페닐렌 에테르 또는 신디오텍 폴리스티렌을 사용하는 것도 가능하다.

또, 특히, 공유결합을 통해 폴리에스테르 (성분 A)와 연결가능한 반응성 고무, 예를 들면 무수 말레산과 같은 무수물 또는 클리시딜 메타크릴레이트와 같은 에폭시 화합물이 그래프팅된 입자상 아크릴레이트 고무 및(또는) 폴리올레핀 고무를 사용하는 것이 가능하다. 마지막으로, 또, 성분 B 및(또는) C로부터 형성된 무정질 상과 성분 A로부터 형성된 결정성 또는 반결정성 상 사이의 경계에 존재해서 두 상 사이의 접착을 개선시키는 1 개 이상의 중합체 또는 공중합체를 사용하는 것도 가능하다. 이러한 종류의 중합체의 예는 PBT 및 PSAN으로부터 제조된 그래프트 공중합체, 및  $M_W > 1000$ 의 1 개 이상의 PBT 세그먼트 및 1 개 이상의 PSAN 세그먼트 또는  $M_W > 1000$ 의 PSAN과 상용성이 있는/혼합가능한 세그먼트로부터 제조된 블록 공중합체 또는 다블록 공중합체와 같은 세그먼트화된 공중합체이다.

신규 성형 조성물은 성분 E로서 0 내지 10 중량%의 통상의 첨가제를 포함한다. 이러한 종류의 첨가제의 예는 UV 안정화제, 산화지연제, 윤활제, 이형제, 염료, 안료, 착색제, 핵생성제, 대전방지제, 산화방지제, 열안정성 개선, 광안정성 증진, 내기수분해성 증진 및 내약품성 증진 안정화제, 열 분해 방지제, 및 특히 성형품 제조에 유용한 윤활제이다. 이들 다른 첨가제는 제조 공정의 어느 단계에서라도 계량 첨가될 수 있지만, 바람직하게는 첨가제의 안정화 효과(또는 다른 특수 효과)를 초기 단계에 이용하도록 초기에 첨가한다. 열안정화제 또는 산화지연제는 통상 원소 주기율표의 1 족 금속 (예를 들면, Li, Na, K 또는 Cu)으로부터 유래된 금속 할라이드 (클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드)이다.

적당한 안정화제는 통상의 힌더드 폐놀, 또는 그밖에 비타민 E 또는 유사한 구조의 화합물이다. 또, 벤조페논, 레소르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 다른 화합물 (예를 들면, 이르가노스(Irganox<sup>®</sup>), 티누빈(Tinuvin<sup>®</sup>) (티누빈 770 (HALS 흡수제, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리딜)세바세이트) 또는 티누빈 P (UV 흡수제, (2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸페놀)) 또는 토파놀(Topanol<sup>®</sup>)과 같은 HALS 안정화제(힌더드 아민 광안정화제)가 적당하다. 통상적으로 사용되는 이들의 양은 전체 혼합물을 기준으로 2 중량% 이하이다.

적당한 윤활제 및 이형제의 예는 스테아르산, 스테아릴 알콜, 스테아레이트 및 일반적으로 탄소 원자수 12 내지 30의 고급 지방산, 이들의 유도체 및 적당한 지방산 혼합물이다. 이들 첨가제의 양은 0.05 내지 1 중량%이다.

다른 가능한 첨가제는 실리콘 오일, 올리고머 이소부틸렌, 또는 유사 물질이다. 이들의 양은 통상적으로 0.05 내지 5 중량%이다. 또, 울트라마린 블루, 프탈로시아닌, 이산화티탄, 황화카드뮴 및 폐릴렌테트라카르복실산 유도체와 같은 안료, 염료, 유색 광택제를 사용하는 것이 가능하다. 사용될 수 있는 다른 첨가제는 순수 또는 매스터배치로서의 카본 블랙이다.

UV 안정화제, 윤활제 및 대전방지제와 같은 안정화제 및 가공보조제의 사용량은 통상적으로 전체 성형 조성물을 기준으로 0.01 내지 5 중량%이다.

또, 탈크, 불화칼슘, 소듐 폐닐포스피네이트, 알루미나 또는 미분 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 핵생성제를 전체 성형 조성물을 기준으로 5 중량% 이하의 양으로 사용하는 것도 가능하다. 디옥틸 프탈레이트, 디벤질 프탈레이트, 부틸 벤질 프탈레이트, 탄화수소 오일, N-(n-부틸)벤젠술폰아미드 또는 o- 또는 p-톨루엔에틸술폰아미드와 같은 가소제를 성형 조성물을 기준으로 약 5 중량% 이하의 양으로 첨가하는 것이 유리하다. 또, 염료 및 안료와 같은 착색제를 성형 조성물을 기준으로 약 5 중량% 이하의 양으로 첨가하는 것도 가능하다.

성분 A, B 및 C, 및 필요하다면, D 및 E는 임의의 공지 방법을 이용하여 목적하는 방식으로 혼합할 수 있다. 성분 A 내지 C, 및 필요하다면, D 및 E는 그 자체로 혼합할 수 있거나, 또는 그밖에 한 성분과 1 개 이상의 다른 성분과의 혼합물 형태로 혼합할 수 있다. 예를 들면, 성분 B를 성분 C의 일부 또는 전부, 및 필요에 따라 성분 D 및 E와 예비혼합시킨 후, 다른 성분들과 혼합시킬 수 있다. 성분 B 및 C가 예를 들면 예멀젼 중합에 의해 제조되었다면, 얻어진 중합체 분산물을 서로 혼합한 후, 중합체들을 공동 침전시키고, 중합체 혼합물을 워크업할 수 있다. 그러나, 성분 B 및 C는 그 성분들을 공동 압출, 반죽 또는 압연(rolling)시킴으로써 블렌딩하는 것이 바람직하고, 필요하다면, 성분 B 및 C는 중합 동안에 얻어진 용액 또는 수성 분산액으로부터 미리 단리시킬 수 있다. 신규 열가소성 성형 조성물은 예를 들면 성분 A를 압출기에서 성분 B 및 C 각각, 또는 이들로부터 제조된 혼합물과 함께, 및 필요하다면, 성분 D 및 E와 함께 용융시킴으로써 제조될 수 있다.

신규 성형 조성물은 성형품을 제공하는 공지의 열가소성 가공 방법에 의해 가공될 수 있다. 특히, 이들은 열성형, 압출, 사출 성형, 캘린더링, 블로우 성형, 압축 성형, 프레스 소결, 열성형 또는 소결, 바람직하게는 사출 성형에 의해 제조될 수 있다. 신규 성형 조성물로부터 제조될 수 있는 성형품도 본 발명에 의해 제공된다.

신규 성형 조성물로부터 제조된 성형품은 식별가능한 냄새를 갖는 휘발 성분의 방출이 극히 낮다. 중합체 물질의 방향 성능은 DIN 50 011/PV3900에 따라 평가되고, 이것은 자동차 내부의 부품에 적용된다. 신규 성형품의 경우, 이 기준에 따른 방향 시험의 결과는 일반적으로 등급 5보다 더 양호하고, 바람직하게는 등급 4.5보다 더 양호하다. PV3341에 따른 성형 품의 탄소 방출은 일반적으로 < 60  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 바람직하게는 < 50  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 특히 바람직하게는 < 40  $\mu\text{g}/\text{g}$ 이다.

또, 신규 성형품은 양호한 내열성을 갖는다. 비켓 B 연화점은 일반적으로 > 120 °C, 바람직하게는 > 130 °C, 특히 바람직하게는 > 140 °C이다.

또, 성형품은 양호한 열노화 성능을 갖는다.

또, 신규 성형품은 양호한 기계적 특성을 갖는다. 예를 들면, 그들의 탄성계수는 일반적으로 > 1800 MPa, 바람직하게는 > 2000 MPa이고, 항복응력은 일반적으로 > 40 MPa, 바람직하게는 > 4 MPa이며, ISO 179/1eU 충격강도는 일반적으로 > 50 kJ/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 > 80 kJ/m<sup>2</sup>이고, ISO 179/1eA에 따른 사전 열노화없는 상태의 충격강도는 일반적으로 > 10 kJ/m<sup>2</sup>이며, 그들의 유동성(MVR 260 °C/5 kp 미만의 하중)은 > 20 g/cm<sup>3</sup>, 바람직하게는 > 25 g/cm<sup>3</sup>이다.

심지어 130 °C에서 1000 시간 동안의 연속 열노화후조차도, 신규 성형품은 - 20 °C에서의 통과 시험(3 mm 시트 두께, ISO 6603/2에 따름)에서 취약 파괴 (brittle failure)를 보이지 않는다.

신규 성형품의 높은 내열성 및 양호한 내열노화성, 및 내UV성 및 양호한 기계적 특성 및 매우 양호한 표면 특성 때문에, 그들은 폭넓고 다양하게 응용된다. 다음은 단지 예로서 언급하는 것에 지나지 않는다: 면도 장치 중의 플라스틱 부품과 같은 가정용품 및 위생용품 분야에서의 응용, 원예용 도구 및 원예용 장비와 같은 스포츠 및 레저 분야에서의 응용, 및 자동차의 내부 및 외부 분야에서의 응용.

신규 성형품들의 특성, 예를 들면, 양호한 방출 성능 및 양호한 기계적 특성 때문에 그들은 특히 자동차 내부의 응용에 적당하다. 따라서, 신규 성형 조성물로부터 제조된 신규 성형품은 특히, 보호용 커버재, 적재함, 계기판 부품, 도어 벽체, 중앙 콘솔(center console)의 부품, 및 라디오 및 냉난방 장치 장착용 부재, 중앙 콘솔용 커버, 라디오용 커버, 냉난방 장치 및 재털이용 커버, 중앙 콘솔의 돌출부분, 적재용 주머니, 운전자와 앞좌석 승객용 도어의 보관 구역, 중앙 콘솔의 보관 구역, 좌석 커버와 같은 운전자 및 승객용 좌석의 부품, 성에 제거 장치용 덕트, 인사이드 미러용 덮개, 계기의 보호용 덮개, 계기 용 소켓, 조종간의 상하부 쉘, 통기관 및 환기 장치 및 성에 제거 장치용 덕트의 송풍기 및 조정기, 도어측 커버, 무릎 부분의 커버, 배기관, 성에 제거 장치의 개구부, 스위치 및 레버이다.

신규 성형품이 매우 양호한 표면 특성을 갖는다는 것은 그들이 표면 코팅될 필요가 없다는 것을 의미한다. 또, 그들은 유리섬유 강화 성형품보다 더 강하다.

또, 본 발명은 언급된 성형품을 제조하기 위한 신규 성형 조성물의 용도를 제공한다.

하기 실시예는 본 발명을 더 상세히 기술한다.

### 실시예

실시예 1 내지 4 및 비교예 C1 및 C2

하기 표 1에 나타낸 양의 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT), 표준 또는 재생 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 그래프트 고무 P1 및 P2, 공중합체 PSAN 1, PSAN 2 및 PSAN 3, 반응성 고무 및 첨가제를 250 내지 270 °C의 스크류 압출기에 혼합하였다. 얻어진 성형 조성물로부터 관련 DIN 표준에 대응하는 시험 표본을 사출성형하였다.

개질제 1은 에틸 아크릴레이트-메틸 메타크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 고무 [로타더(Lotader<sup>®</sup>), 엘프 아토켐(Elf Atochem)으로부터 입수가능함]이다.

개질제 2는 부틸 아크릴레이트-MMA-글리시딜 메타크릴레이트 고무 [파라로이드(Paraloid<sup>®</sup>), 롬 & 하스(Rohm & Haas)로부터 입수가능함]이다.

P1은 SAN 그래프트 쉘 중의 아크릴로니트릴이 25 중량%이고 평균 입자 크기가 약 100 nm인 미립자상 ASA 그래프트 고무이다.

P2는 SAN 그래프트 쉘 중의 아크릴로니트릴이 25 중량%이고 평균 입자 직경이 약 500 nm인 조대 입자상 ASA 그래프트 고무이다.

PSAN 1은 아크릴로니트릴이 19 중량%인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체이다.

PSAN 2는 아크릴로니트릴이 35 중량%인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체이다.

방출 성능은 DIN 3341에 따라 평가하였다.

하기 표 2에는 수행된 방출 성능 시험의 결과 및 기계적 시험의 결과를 나타내었다.

[표 1]

출발 물질 (중량%)	비교예 C1	비교예 C2	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
PBT	74.4	63.4	78.4	65.4	77.4	75.4
개질제 1					6	
개질제 2						8
P1	12	12.5	10	10.5	7.5	7.5
P2		5		5		
PSAN 1			10	17.5	7.5	7.5
PSAN 2	2	17.5				
핵생성제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
카본블랙	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[표 2]

	비교예 C1	비교예 C2	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
유동성 (MVR 260/50에 의해 측정됨) (cm <sup>3</sup> /10분)	56	59	60	65	30	35
충격강도 (ISO 179/1eU에 따름) (kJ/m <sup>2</sup> )	120	130	145	140	측정안함	측정안함
충격강도 (ISO 179/1eU, -40 °C) (kJ/m <sup>2</sup> )	50	58	65	65	45	80
노치 충격강도 (ISO 179/1eA) (kJ/m <sup>2</sup> )	6	7	8	9	15	14
탄성계수 (DIN 53457에 따름) (MPa)	2400	2450	2500	2450	2300	2200
통과 에너지 (ISO 6603/2에 따름) (Nm)	10	12	18	19	41	45
탄소 방출 (PV 3341에 따름) (μg C/g)	70	65	35	30	49	38

### 산업상 이용 가능성

본 발명의 비강화 열가소성 성형 조성물은 특히, 내열성, 기계적 특성, 표면 특성, 노화 성능 및 방향 성능에 대한 요구 조건이 높은 자동차 내부용 성형품의 제조에 이용된다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

성분 A 내지 C 및 필요에 따라 성분 D 및 E의 총량을 기준으로 하여,

- a) 성분 A로서, 1 종 이상의 방향족 폴리에스테르 10 내지 98 중량%,
- b) 성분 B로서, 연질 상의 유리 전이 온도가 0 °C 미만이고 평균 입자 크기가 50 내지 1000 nm인 1 종 이상의 입자상 그래프트 공중합체 1 내지 50 중량%,
- c) 성분 C로서,
  - c1) 성분 C1으로서, 1 종 이상의 비닐방향족 단량체 75 내지 90 중량%, 및
  - c2) 성분 C2로서, 아크릴로니트릴 및(또는) 메타크릴로니트릴 10 내지 25 중량%의 단량체로부터 제조된 1 종 이상의 공중합체 1 내지 50 중량 %,

d) 성분 D로서, 성분 A 및(또는) C와 균질하게 혼화가능하거나 또는 이들 중에 분산가능한 다른 상용성 폴리머 0 내지 25 중량%, 및

e) 성분 E로서, UV 안정화제, 카본 블랙, 안료, 산화지연제, 윤활제 및 이형제와 같은 통상의 첨가제 0 내지 10 중량%를 포함하는(구성 성분의 총합은 100 중량%임), 열가소성 성형 조성물로부터 제조한 자동차 내부용 성형품.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 성분 A가

a1) 60 내지 100 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 및

a2) 0 내지 40 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트

로 이루어진 것인 성형품.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 성분 B가

b1) b1.1) 성분 B11으로서,  $C_1-C_{10}$ -알킬 아크릴레이트 75 내지 99.9 중량%

b1.2) 성분 B12로서, 비공액형 올레핀성 이중결합을 2 개 이상 갖는 1 종 이상의 다관능성 단량체 0.1 내지 10 중량%, 및

b1.3) 성분 B13로서, 1 종 이상의 다른 공중합가능한 단량체 0 내지 24.9 중량%

로부터 제조된 입자상 그래프트 기재 B1 50 내지 90 중량%, 및

b2) b2.1) 성분 B21으로서 비닐 방향족 단량체 50 내지 90 중량%, 및

b2.2) 성분 B22로서 아크릴로니트릴 및(또는) 메타크릴로니트릴 10 내지 50 중량%

로부터 제조된 그래프트 B2 10 내지 50 중량%

로 이루어진 것인 성형품.

## 청구항 4.

제3항에 있어서, 성분 B21 및(또는) C1이 비치환 스티렌인 성형품.

## 청구항 5.

제3항에 있어서, 성분 B1이 성분 B11 및 성분 B12로 이루어진 것인 성형품.

## 청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

제1항에 있어서,

PV3341 탄소 방출이 50  $\mu\text{g/g}$  미만인 특성,

DIN 50 011/PV3900 방향 시험의 결과가 등급 5보다 더 양호한 특성, 및

비캣(Vicat) B 연화점이 120 °C를 초과하는 특성

중 하나 이상의 특성을 갖는 성형품.

청구항 11.

자동차 내부용 성형품을 제조하기 위한, 제1항에 정의된 성형 조성물.

청구항 12.

성형 조성물의 열성형, 압출, 사출 성형, 캘린더링, 블로우 성형, 압축 성형, 프레스 소결 또는 소결의 단계를 포함하는, 자동차 내부용 성형품을 제조하기 위한, 제1항에 정의된 성형 조성물의 사용 방법.