



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0034466
C08L 33/12 (2006.01) (43) 공개일자 2007년03월28일

| | | | |
|-------------|-------------------|-------------|----------------|
| (21) 출원번호 | 10-2006-7023137 | (87) 국제공개번호 | WO 2005/108486 |
| (22) 출원일자 | 2006년11월03일 | (43) 공개일자 | 2007년03월28일 |
| 심사청구일자 | 없음 | | |
| 번역문 제출일자 | 2006년11월03일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/EP2005/003652 | (87) 국제공개번호 | WO 2005/108486 |
| 국제출원일자 | 2005년04월07일 | 국제공개일자 | 2005년11월17일 |

(30) 우선권주장 10 2004 022 540.0 2004년05월05일 독일(DE)

(71) 출원인 뮌 게엠베하
독일 테-64293 다름슈타트 키르헨알레 45

(72) 발명자 회스, 베르너
중국 200030 상하이 주후이 에어리어 라인 168 홍 쿼오 로드2103 블럭 10
빅커, 미카엘
독일 64342 지하임-유겐하임 스테트바커 탈 2에이
슐테스, 클라우스
독일 65193 비스바덴 플라터 스트라쎄 51
알브레히트, 클라우스
독일 55129 마인츠 보겔스베르그스트라쎄 20
모호르만, 마르틴
독일 64331 바이터슈타트 플라타넨백 16

(74) 대리인 주성민
김영

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 고내후성의 성형체를 위한 성형 화합물

(57) 요약

본 발명은 a) 90 내지 100 중량%의 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 말레산 무수물 및, 임의로 0 내지 10 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 다른 단량체로 중합된 공중합체 (I); b) 80 내지 100 중량%의 메틸 메타크릴레이트 및, 임의로 0 내지 20 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 다른 단량체로 중합되며, 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 파트 6)가 50 내지 55 ml/g인 (공)중합체 (II); 및 c) 임의로, 통상의 첨가제, 보조제 및/또는 충전제의 성분을 포함하는 성형 화합물에 관한 것이다. 성형 화합물은 공중합체 (I)의 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 파트 6)가 55 ml/g 이하인 것을 특징으로 한다. 또한 본 발명은 상기 성형 화합물의 열가소성 가공에 의해 제조되는 성형체 및 그의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

- a) 90 내지 100 중량%의 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 말레산 무수물 및, 적절하다면 0 내지 10 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 다른 단량체로 중합된 공중합체 (I);
- b) 80 내지 100 중량%의 메틸 메타크릴레이트 및, 적절하다면 0 내지 20 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 다른 단량체로 중합되며, 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 파트 6)가 50 내지 55 ml/g인 (공)중합체 (II); 및
- c) 임의로, 통상의 첨가제, 보조제 및/또는 충전제

의 성분을 포함하며, 공중합체 (I)의 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 파트 6)가 55 ml/g 이하인 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 성형 조성물 또는 그로부터 제조된 시편이 하기 성질을 동시에 갖는 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

- 적어도 109℃의 비켓 연화점(Vicat softening temperature) VST (ISO 306-B50),
- 적어도 2.5 내지 5.0 cm³/10분의 용융지수 MVR (ISO 1133, 230℃/3.8 kg),
- 10000시간 제노테스트(xenotest) 내후성(DIN EN ISO 4893, 파트 2) 2.0 이하의 황도 지수 (DIN 6167).

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성형 조성물로부터 제조된 시편의 황도 지수 (DIN 6167)의 증가가 10000 시간 동안의 제노테스트(xenotest) 내후성 시험(DIN EN ISO 4893, 파트 2) 후 1.5 단위 이하인 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 3.0 N의 인가력을 사용하여 얻어진, 상기 성형 조성물로부터 제조된 시편의 태버(Taber) 203 스크래치 경도가 3 μm 이하인 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체 (I) 및 (공)중합체 (II)가 95 대 5 중량부 내지 5 대 95 중량부의 비로 존재하는 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체 (I)이

50 내지 90 중량%의 메틸 메타크릴레이트,
10 내지 20 중량%의 스티렌, 및
5 내지 15 중량%의 말레산 무수물
로부터 중합되는 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체 (II)가 95 내지 99.5 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 0.5 내지 5 중량%의 메틸 아크릴레이트로 구성된 중합체인 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 통상의 첨가제, 보조제 및/또는 충전제의 비율이 10 중량% 이하인 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 보조제로서 윤활제가 존재하는 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 보조제로서 이형제인 스테아릴 알콜이 존재하는 것을 특징으로 하는, 성형 조성물.

청구항 11.

열가소성 가공, 특히 사출 성형 또는 압출을 통해, 또는 공압출, 적층 또는 래커팅을 통해 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 성형 조성물로부터 그 전부 또는 일부가 제조되는 성형 부품.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 부품이 고휘도 시트, 주름잡힌 시트, 공동을 갖는 패널, 특히 다중-웹 샌드위치 패널, 이중-웹 샌드위치 패널, 삼중-웹 샌드위치 패널, 또는 사중-웹 샌드위치 패널, 또는 격자 구조의 샌드위치 패널 또는 다른 샌드위치 패널인 것을 특징으로 하는, 압출 부품.

청구항 13.

제11항에 있어서, 상기 부품이 가정용 기구, 통신기구, 취미용 또는 스포츠용 장비의 부품, 또는 차체 부품, 또는 자동차 제조, 선박 제조 또는 비행기 제조시의 본체 부품이며, 그 예로는 램프 커버, 장비 커버, 타코미터 커버, 패널, 또는 장식용 스트립(strip)인 것을 특징으로 하는, 성형 부품.

청구항 14.

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부품을 구성하는 적어도 하나의 공압출, 적층, 또는 래커링된 층을 갖는 것을 특징으로 하는, 성형 부품.

청구항 15.

열가소성 가공, 특히 사출 성형 또는 압출, 또는 공압출, 적층, 또는 래커링을 통해 성형 부품 또는 그의 일부를 제조하기 위한, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 성형 조성물의 용도.

청구항 16.

표면의 코팅 또는 목재의 함침을 위한, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 성형 조성물의 용도.

명세서**기술분야**

본 발명은 고내후성의 성형 부품을 위한 성형 조성물에 관한 것이다.

배경기술

EP 0 113 105 A1은 두 개의 공중합체로 구성되는 내열성 메타크릴레이트 플라스틱 혼합물을 기술한다. 공중합체 I은 메틸 메타크릴레이트, 방향족 비닐 성분 및 말레산 무수물의 중합을 통해 수득되며, 공중합체 II는 80 내지 100 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 0 내지 20 중량%의 다른 공중합 가능한 에틸렌성 단량체로 구성되는 중합체이다.

구체적으로, 공중합체 I은 50 내지 98 중량%의 메틸 메타크릴레이트, 1 내지 25 중량%의 스티렌 및 1 내지 25 중량%의 말레산 무수물로 구성될 수 있다. 제조 방법은 중요하지 않은 것으로 기술된다. 실시예에서는, 부분 중합을 통해, 2,2'-아조비스(2,4'-디메틸발레로니트릴)을 개시제로 하고 tert-도데실 머캅탄을 분자량 조절제로 하여, 기재된 단량체를 전환하여 예비 중합체를 제공하는 특정 방법이 기재되어 있다. 예비 중합체는 그 후 중합 셀 내에 개시제로서 2,2'-퍼옥사이드 및 tert-도데실 머캅탄의 존재 하에서 먼저 80℃에서 30분간 중합되고, 130℃에서 2시간 동안 다시 중합되어 시트를 제공한다. 중합체 시트는 그 뒤 세분되어 펠릿(pellet)을 제공한다. 중합체의 분자량에 관해 기재된 것은 없으나, 주의를 끄는 요소는 25℃에서 클로로포름 중의 용액 점도(ISO 1628 - 파트 6)가 60 ml/g 초과인 것으로 보아, 제조 방법이 반드시 비교적 고분자량을 유발해야 한다는 것이다.

EP 0 113 105 A1에서는, 공중합체 I과 상업적으로 이용 가능한 폴리메틸 메타크릴레이트 성형 조성물(공중합체 II)의 혼합물이 제조되고 그의 성질이 연구된다. 제품은 사출 성형 부품에서와 같은 검출 가능한 황변 경향이 없고, 1100시간 동안 노출 후 고내후성인, 고투명성 플라스틱 혼합물이다.

발명의 목적 및 해결 수단

EP 0 113 105 A1로부터 출발한 본 발명의 목적은 내후성이 더욱 개선되고 MVR 유동성 (230℃/3.8 kg)이 특히 사출 성형에 유리한 영역에서 2.5 내지 5.0 cm³/10분인 성형 조성물을 제공하는 것이다. 구체적으로, 상기 목적은 장기간의 풍화에 노출된 시편의 표면이 매우 적은 균열만을 나타내거나 균열을 나타내지 않는 것이다. 상기 목적은 EP 0 113 105 A1과 비교할 때 비캣(Vicat) 연화점 VST (ISO 306-B50)가 감소하지 않거나 매우 적게 감소하며, 연화점이 109℃를 달성하는 것이다.

본 발명의 목적은

a) 90 내지 100 중량%의 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 말레산 무수물 및, 적절하다면 0 내지 10 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 다른 단량체로 중합되며, 5℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 파트 6)가 55 ml/g 이하인 공중합체 (I);

b) 80 내지 100 중량%의 메틸 메타크릴레이트 및, 적절하다면 0 내지 20 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 다른 단량체로 중합되며, 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 파트 6)가 50 내지 55 ml/g인 (공)중합체 (II); 및

c) 임의로, 통상의 첨가제, 보조제 및/또는 충전제

의 성분을 포함하는, 성형 조성물에 의해 달성된다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 성형 조성물은

a) 90 내지 100 중량%의 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 말레산 무수물 및, 적절하다면 0 내지 10 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 다른 단량체로 중합되며, 5℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 파트 6)가 55 ml/g 이하인 공중합체 (I);

b) 80 내지 100 중량%의 메틸 메타크릴레이트 및, 적절하다면 0 내지 20 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 다른 단량체로 중합되며, 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 파트 6)가 50 내지 55 ml/g인 (공)중합체 (II); 및

c) 임의로, 통상의 첨가제, 보조제 및/또는 충전제

의 성분을 포함하거나, 이들 성분으로 구성된다.

본 발명의 성형 조성물의 유리한 성질은, 실질적으로 공중합체 (I)과 (공)중합체 (II)의 혼합물에 기초한 것이다. EP 0 113 105 A1과 비교할 때 개선된 성질의 결정적 요소는 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 파트 6)가 55 ml/g 이하인 것을 특징으로 하는, 공중합체 (I)의 저분자량이다. 성형 조성물은 많은 예에서 단지 공중합체 (I) 및 (공)중합체 (II)만을 포함하지 않으며, 통상의 첨가제, 보조제 및/또는 충전제를 포함하고, 착색되는 사출 성형 부품의 경우 그 예로는 착색제, 안료 또는 유기 염료가 있다.

예를 들어 사출 성형을 통해, 본 발명의 성형 조성물로부터 제조되는 시편은

- 적어도 108℃, 바람직하게는 110 내지 115℃의 비켓 연화점(Vicat softening temperature) VST (ISO 306-B50),

- 적어도 2.5 내지 5.0, 바람직하게는 2.8 내지 4.9 cm³/10분의 용융지수 MVR (ISO 1133, 230℃/3.8 kg),

- 10000시간 제노테스트(xenotest) 내후성(DIN EN ISO 4893, 파트 2) 2.0 이하의 황도 지수 (DIN 6167)

의 성질을 동시에 가질 수 있다.

DIN EN ISO 4893, 제2부에 따른 제노테스트(인공 풍화 또는 장치 내 조사(irradiation)-편광된 제논 아크 조사)가 당업자에 의해, 예를 들면 하기의 변수를 사용하여 수행될 수 있다.

베타 LM 제노테스트 장치; 낮은 파장 한계 램다 $G = 300 \text{ nm}$ (제노크롬 300 필터); 흑색 표준 온도 = $65 \pm 3^\circ\text{C}$; 물 분사/건조 주기: 물 분사 18분, 건조 시간 102분; 건조 중 상대 습도 = 65 %; 불변 조건 = 시편에의 연속 조사; 조사 강도 = 표준 방법 A (인공 풍화); 시험 장치: 제노센시티브(Xenosensitiv)(300 내지 400 nm의 램다), 45 내지 120 W/m² 로 조절 가능, 정상 규격 60 W/m².

본 발명의 성형 조성물은 추가로, 상기 성형 조성물로부터 제조된 시편의 10000시간 동안의 제노테스트 풍화(DIN EN ISO 4893, 제2부) 후 황도 지수(DIN 6167, D65/10° 광원, 3 mm) 증가가 1.5 단위 이하, 바람직하게는 1.0 단위 이하인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 성형 조성물은 상기 성형 조성물로부터 제조된 시편이 5000시간 동안의 제노테스트 풍화 시험(DIN EN ISO 4893, 제2부) 후, 또는 10000시간 후에도 육안에 관측되는 균열이 없는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 성형 조성물은 3.0 N의 인가력을 사용하여 얻어진, 상기 성형 조성물로부터 제조된 시편의 태버(Taber) 203 스크래치 정도가 균열 깊이 3 μm 이하, 특별하게는 균열 깊이 2.8 μm 이하인 것을 특징으로 한다.

공중합체 (I)

(공)중합체 (II)는 80 내지 100 중량%, 바람직하게는 90 내지 100 중량%, 특별하게는 99 내지 100 중량%의 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 말레산 무수물로 구성된다. 적절하다면, 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 0 내지 10 중량%, 특별하게는 0 내지 1 중량%의 자유라디칼 중합이 가능한 다른 공단량체 또한 존재할 수 있으며, 그 예로는 α -메틸스티렌 또는 C1-C4-알킬(메트)아크릴레이트, 특별하게는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 부틸 아크릴레이트, 특히 n-부틸 아크릴레이트를 들 수 있다.

공중합체 (I)은 특히 바람직하게는 자유라디칼 중합이 가능한 단위체만으로 구성되며, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 말레산 무수물로 구성된다.

적합한 정량 비율의 예로는,

50 내지 90 중량%, 바람직하게는 70 내지 80 중량%의 메틸 메타크릴레이트, 10 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 내지 18 중량%의 스티렌, 및 5 내지 15 중량%, 바람직하게는 8 내지 12 중량%의 말레산 무수물을 들 수 있다.

공중합체 (I)의 25°C에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 파트 6)는 55 ml/g 이하, 바람직하게는 50 ml/g 이하, 특별하게는 40 내지 55 ml/g, 특히 바람직하게는 43 내지 50 ml/g이다.

이는 물 질량 Mw(중량평균) 95000 g/mol(Mw은 보정 표준으로서 폴리메틸 메타크릴레이트를 기초로 한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정함)에 해당할 수 있다. 예를 들면, 분자량 Mw는 겔 투과 크로마토그래피 또는 광산란 방법(예컨대, 문헌 [H.F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edition, Vol. 10, pages 1 ff., J. Wiley, 1989] 참조)에 의해 측정 가능하다.

상응하는 공중합체는 그 자체로 공지된 방식으로, 자유라디칼 중합을 통해 수득할 수 있다. EP-A 264 590은 메틸 메타크릴레이트, 비닐방향족 화합물 및 말레산 무수물 및, 적절하다면 저급 알킬 아크릴레이트로 구성되는 단량체 혼합물로 구성되는 성형 조성물의 제조 방법의 예를 기술하며, 여기서 중합은 비-중합성 유기용매의 존재 또는 부재 하에서 50% 전환율까지 수행되고, 중합은 적어도 50% 전환율에서 출발하여, 75 내지 150°C 범위에서, 유기 용매 존재 하에 적어도 80% 전환율까지 계속되고, 그 뒤 저분자량의 휘발성 성분은 증발된다.

JP-A 60 147 417은, 메틸 메타크릴레이트와 말레산 무수물로 구성되는 단량체 혼합물과 적어도 하나의 비닐방향족 화합물이 100 내지 180°C의 온도에서 용액 중합 또는 벌크 중합에 적합한 중합 반응기로 공급되어 중합되는, 고도로 내열성인 폴리메타크릴레이트 성형 조성물의 제조 방법을 기술한다. DE-A 44 40 219는 또 다른 제조 방법을 기술한다.

예컨대, 공중합체 (I)은 예를 들면 메틸 메타크릴레이트 6355 g, 스티렌 1271 g 및 말레산 무수물 847 g로 구성되는 단량체 혼합물을 취하여, 여기에 tert-부틸 퍼네오데카노에이트 1.9 g 및 tert-부틸 3,5,5-트리메틸퍼옥시헥사노에이트 0.85 g을 중합 개시제로, 2-머캅토에탄올 19.6 g을 분자량 조절제로, 및 팔미트산 4.3 g을 혼합하여 제조될 수 있다. 생성 혼합물은 중합 셀로 충전되어, 예컨대 10분간 액화될 수 있다. 혼합물은 그 후 수조 중에서 예컨대 60°C에서 6시간 동안, 그 후 수조 온도 55°C에서 30시간 동안 중합될 수 있다. 약 30시간 후, 중합 혼합물은 최고 온도인 약 126°C에 도달한다. 한 번 중합 셀이 수조로부터 제거되면, 성분 a)에 해당하는 중합체는 추가로 중합 셀 내의 대기 하 오븐 안에서, 예를 들면 117°C에서 약 7시간 동안 열-처리된다.

(공)중합체 (II)

공중합체 (II)는 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 파트 6)가 50 내지 55 ml/g, 바람직하게는 52 내지 54 ml/g인 (메트)아크릴레이트 (공)중합체이다.

이는 몰 질량 Mw(중량평균) 80000 내지 200000 g/mol, 바람직하게는 100000 내지 150000 g/mol에 해당할 수 있다. 예를 들면, 분자량 Mw는 겔 투과 크로마토그래피 또는 광산란 방법(예컨대, 문헌 [H.F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edition, Vol. 10, pages 1 ff., J. Wiley, 1989] 참조)에 의해 측정 가능하다.

(공)중합체 (II)는 적어도 80 중량%의 메틸 메타크릴레이트 및, 적절하다면 최대 20 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 다른 단량체로 구성되는 단일중합체 또는 공중합체이다. (공)중합체 (II)는 자유라디칼 경로로 중합되는 80 내지 100 중량%, 바람직하게는 90 내지 99.5 중량%의 메틸 메타크릴레이트 단위체 및, 적절하다면 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%의 자유라디칼 중합 가능한 다른 공단량체, 예컨대 C1-C4-알킬 (메트)아크릴레이트, 특별하게는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 부틸 아크릴레이트, 바람직하게는 n-부틸 아크릴레이트로 구성된다. 공중합체 (II)의 평균 몰 질량 Mw는 바람직하게는 90000 g/mol 내지 200000 g/mol, 특별하게는 100000 g/mol 내지 150000 g/mol이다.

예를 들면, (공)중합체 II는 95 내지 99.5 중량%의 메틸 메타크릴레이트 및 0.5 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 4 중량%의 메틸 아크릴레이트로부터 중합될 수 있다.

(공)중합체 (II)의 비켓 연화점 VST(ISO 306-B50)은 적어도 107℃, 바람직하게는 108 내지 114℃일 수 있다. 용융 지수 MVR(ISO 1133, 230℃/3.8 kg)은 예를 들면 2.5 cm³/10분 이상일 수 있다.

통상의 첨가제, 보조제 및/또는 충전제

본 발명의 성형 조성물은 또한 공중합체 (I) 및 (공)중합체 (II)로 구성되는 중합체 혼합물과 더불어, 그 자체로 공지된 방식으로, 통상의 첨가제, 보조제 및/또는 충전제를 더 포함할 수 있으며, 그 예로는 열 안정제, UV 안정제, UV 흡수제, 산화방지제 및/또는 착색제, 안료, 또는 유기 염료를 들 수 있다. 존재하는 통상의 첨가제, 보조제 및/또는 충전제의 양은 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하, 특별하게는 2 중량% 이하인 것이 바람직하다. 적절하다면, 성형 조성물은 통상의 첨가제, 보조제 및/또는 충전제를 전혀 포함하지 않을 수도 있다.

사출 성형 공정에서, 윤활제 또는 이형제가 특히 중요한데, 이들은 중합체 혼합물이 사출 주형에 달라붙을 가능성을 낮추거나, 또는 완전히 배제할 수 있다. 또한, 많은 성형체, 특히 사출 성형 부품의 경우 투명하지 않고 색깔을 띠므로, 착색제, 안료, 또는 유기 염료를 첨가제로 포함한다. 야외 용도의 부품은 일반적으로 풍화로부터의 추가 방어를 위한 UV 안정제, UV 흡수제 또는 산화방지제를 포함한다.

그러므로, 윤활제가 보조제로 사용될 수 있으며, 그 예로는 탄소수 C₂₀ 미만, 바람직하게는 C₁₆ 내지 C₁₈의 포화 지방산의 군, 또는 탄소수 C₂₀ 미만, 바람직하게는 C₁₆ 내지 C₁₈의 포화 지방성 알콜의 군으로부터 선택되는 것을 들 수 있다. 존재하는 정량 비율은 바람직하게는 매우 적은 것이며, 중합체 혼합물을 기준으로 최대 0.25 중량%, 예를 들면 0.05 내지 0.2 중량%이다.

이러한 물질의 예로는 스테아르산, 팔미트산, 스테아르산과 팔미트산으로 구성되는 공업적 혼합물을 들 수 있다. 다른 적합한 물질의 예로는 n-헥사데칸올, n-옥타데칸올 및 n-헥사데칸올과 n-옥타데칸올로 구성되는 공업적 혼합물을 들 수 있다.

스테아릴 알콜이 윤활제 또는 이형제로서 특히 바람직하다.

성형 조성물의 제조

성형 조성물 또는 중합체 혼합물은 성분 a) 및 b)의 건조 배합을 통해 제조될 수 있으며, 이 성분들은 분말, 비드(bead), 또는 바람직하게는 펠릿 형태를 취할 수 있다.

공중합체 (I) 및 (공)중합체 (II)는 그 비가 95 대 5 중량부 내지 5 대 95 중량부, 바람직하게는 20 대 80 중량부 내지 80 대 20 중량부, 특별하게는 20 대 60 중량부 내지 80 대 40 중량부로 존재하는 것이 바람직하다.

중합체 혼합물은 용융, 용융물 중 개별 성분들의 혼합, 또는 개별 성분들의 건조 예비혼합물들의 혼합에 의해 가공되어, 바로 사용 가능한 성형 조성물을 제공한다. 이는 예를 들면 단일 또는 이중-스크류 압출기에서 일어날 수 있다. 그 후 생성되는 압출물이 펠릿화될 수 있다. 통상의 첨가제, 보조제 및/또는 충전제 c)는 직접 혼합될 수도 있고, 그 후 요구되는 추가 가공에 의해 첨가될 수도 있다.

성형 조성물/성형체의 용도

본 발명의 성형 조성물은 열가소성 가공, 특별하게는 사출 성형 또는 압출, 또는 공압출 또는 적층, 또는 래커링을 통해 성형 부품 또는 그의 일부를 제조하기 위해, 그 자체로 공지된 방식으로 사용될 수 있다. 본 발명의 성형 조성물의 존재에 기인한 본 발명의 성형체의 특징은, 고내후성 및, 황변 및 균열에 대한 경향이 거의 없는 것을 들 수 있다. 표면의 스크래치 내성 또한 높다.

성형체는 바람직하게는 90 내지 100 중량%의 공중합체 (I) 및 (공)중합체 (II), 및 적절하다면 0 내지 10 중량%의 통상의 첨가제, 보조제 및/또는 충전제로 구성되는 본 발명의 성형 조성물의 전부 또는 일부로 구성된다.

압출 성형체의 예로는 고휘도 시트, 주름잡힌 시트, 공동을 갖는 패널, 특히 다중-웹 샌드위치 패널, 이중-웹 샌드위치 패널, 삼중-웹 샌드위치 패널, 또는 사중-웹 샌드위치 패널, 또는 격자 구조의 샌드위치 패널 또는 다른 샌드위치 패널을 들 수 있다.

사출 성형 부품은 예를 들면 가정용 기구, 통신기구, 취미용 또는 스포츠용 장비의 부품, 또는 차체 부품, 또는 자동차 제조, 선박 제조 또는 비행기 제조시의 본체 부품이며, 그 예로는 램프 커버, 장비 커버, 타코미터 커버, 디스플레이, 패널, 또는 장식용 스트립(strip)을 들 수 있다. 성형체의 부품, 예를 들면 자동차 제조, 선박 제조 또는 비행기 제조시의 본체 부품은 층 구조의 부품일 수 있으며, 본 발명의 성형 조성물은 예컨대 외부의 투명-래커층 및/또는 착색제와 함께 제공되는 내부층으로 상기 부품에 사용될 수 있다.

자동차 차체 부품 또는 그 일부의 전형적인 예로는 램프 커버, 장비 커버, 타코미터 커버, 패널, 장식용 스트립, 스포일러(spoiler), 천정용 모듈 또는 외부-거울 하우징(exterior-mirror housing)을 들 수 있다.

본 발명의 성형 조성물은 고내후성을 가지므로, 표면의 코팅 또는 목재의 함침에 특히 유리하게 사용될 수 있다.

한 가능한 도포 방법은, 본 발명의 성형 조성물을 유기 용매 또는 용매 혼합물에 도입하고, 그것을 래커로 가공하는 것이다.

다른 방법으로는, 본 발명의 성형 조성물의 용융물을 사출 주형 내의 목재(예를 들면 제어 스위치 또는 패널)로 구성된 물품상으로 사출하는 사출 성형 공정에 의해, 목재를 코팅할 수 있다.

실시예

A) 공중합체 (I)의 제조

공중합체 (I)은 75 중량%의 메틸 메타크릴레이트, 15 중량%의 스티렌, 및 10 중량%의 말레산 무수물로 구성되는 공중합체이다.

실험 절차는 메틸 메타크릴레이트 6355 g, 스티렌 1271 g 및 말레산 무수물 847 g으로 구성된 단량체 혼합물을 만들고, 이를 중합 개시제로서 tert-부틸 퍼네오데카노에이트 1.9 g 및 tert-부틸 3,5,5-트리메틸퍼옥시헥사노에이트 0.85 g, 및 분자량 조절제로서 2-머캅토에탄올 19.6 g, 및 팔미트산 4.3 g과 혼합하였다.

생성 혼합물을 중합 셀로 충전하고, 10분간 액화하였다. 혼합물을 그 후 수조 중에서 예컨대 60°C에서 6시간 동안, 그 후 55°C 수조 온도에서 30시간 동안 중합할 수 있었다. 약 30시간 후, 중합 혼합물은 최고 온도인 약 126°C에 도달하였다.

중합 셀을 수조로부터 제거한 뒤, 중합체를 추가로 중합 셀 내의 대기 하 오븐 안에서, 117℃에서 약 7시간 동안 열-처리 하였다.

생성된 공중합체 (I)은 투명하고 거의 색을 띠지 않았으며, 그의 V.N.(용액 점도수, ISO 1628-6, 25℃, 클로로포름)은 48.7 ml/g였다. ISO 1133에 따른 공중합체의 유동성은 230℃에서, 3.8kg을 사용하였을 때 $MVR = 3.27 \text{ cm}^3/10\text{분}$ 이었다.

B) (공)중합체 (II)

사용된 (공)중합체 (II)는 99 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 1 중량%의 메틸 아크릴레이트로 구성되는, 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628-파트 6)가 약 53 ml/g인 상업적으로 이용 가능한 공중합체를 포함하였다.

C) 공중합체 (III)

비교용으로 사용되는 물질은 75 중량%의 메틸 메타크릴레이트, 15 중량%의 스티렌 및 10 중량%의 말레산 무수물로 구성되는, 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628-6)가 약 68 ml/g인 상업적으로 이용 가능한 공중합체(공중합체 III)를 포함하였다. 그러므로, 공중합체 (III)은 공중합체 (I)과 고분자량이라는 점에서만 상이하다.

D) 성형 조성물 A 내지 D의 제조

성형 조성물 A 내지 D는 공중합체 I, II 및 III을 각각 혼합하여 제조하였다.

일단 개별 성분을 10 L 혼합 드럼 내로 칭량한 후, 균일 펠릿 혼합물을 텀블링 혼합기에서 5분간 혼합하여 제조하였다. 35 mm의 스크류 직경을 갖는 단일 스크류 압출기의 깔때기(hopper) 내로 혼합물을 넣고, 용융 온도 230℃에서 압출하였다. 압출물을 압출기 다이 헤드로부터 빼내고, 수조 및 그 후 공냉 구역에서 냉각한 뒤, 펠릿기를 이용하여 잘라 펠릿을 만들었다. 이 과정을 공중합체 I과 공중합체 II로 구성된 혼합물, 및 공중합체 II와 공중합체 III으로 구성된 혼합물을 제조하는 데 사용하였다.

유변학적 성질의 시험을 위하여, 펠릿의 샘플 양을 사용하여 실험을 수행하였다. 수득한 펠릿으로부터, 110 x 110 x 3 mm의 용적을 갖는 시트를 스크래치 경도 측정용으로 사출 성형하고, 65 x 40 x 3 의 용적을 갖는 시편을 풍화 시험 및 광학 측정에 사용하였다.

디맥(Demag) 사의 사출 성형기인 슈바익(Schwaig) DEMAG D150을 본 목적으로 사용하였다. 사출 성형 변수의 설정은 다음과 같다.

용융 온도 250℃, 성형 온도 70℃, 사출 압력: 120 내지 160 바, 유지 압력: 80 내지 75 바.

하기 표는 제품의 구성, 수행한 시험 및 수득된 시험 결과를 포함한다. 이 표는 다양한 중합체 혼합물에 관한 구성, 시험 및 시험 결과이며, 실시예 A 및 B는 본 발명의 것이고, 실시예 C 및 D는 본 발명의 것이 아니다.

[표 1]

| 실시예 | | A | B | C (비교예) | D (비교예) |
|--|---|------------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| | 용액 점도수 ISO 1628-6, 25°C, 클로로포름 [ml/g] | | | | |
| 공중합체 (I) | 48.7 | 25 | 50 | - | - |
| (공)중합체 (II) | 53 | 75 | 50 | 75 | 50 |
| 공중합체 (III) | 68 | - | - | 25 | 50 |
| 제노테스트(DIN EN ISO 4892, 파트 2) 표면 품질의 광학 분석 1000 h 후 균열 5000 h 후 균열 10 000 h 후 균열 | | 없음 없음 없음 | 없음 없음 없음 | 없음 거의 없음 많음 | 없음 거의 없음 많음 |
| 태버 203 스크래치 정도 [μm] 인가력 1.0 N 1.5 N 2.0 N 3.0 N | | 0.17 0.70 1.20 2.50 | 0.10 0.21 0.75 2.10 | | |
| MVR (ISO 1133, 230°C/3.8 kg) [cm ³ /10min] | | 3.4 | 4.3 | 2.4 | 2.0 |
| VST (ISO 306 B) [°C] | | 112.5 | 114.5 | 111.0 | 114.0 |
| DIN 6167에 따른 황도 지수 (D65/10° 광원, 3 mm) 0 h 후 10 000 h 후 | | 0.5 1.0 | 0.3 0.8 | 1.5 4.0 | 1.0 3.5 |

DIN EN ISO 4892, 파트 2에 따른 제노테스트(인공 풍화 또는 장치 내 조사(irradiation)-편광된 제논 아크 조사)를 베타 LM 제노테스트 장치를 사용하여 수행하였다. 낮은 파장 한계 람다 $G = 300 \text{ nm}$; 흑색 표준 온도 = $65 \pm 3^\circ\text{C}$; 물 분사/건조 주기: 물 분사 18분, 건조 시간 102분; 건조 중 상대 습도 = 65 %; 불변 조건 = 시편에의 연속 조사; 조사 강도 = 표준 방법 A (인공 풍화); 시험 장치: 제노센시티브(Xenosensitiv)(300 내지 400 nm의 람다), 45 내지 120 W/m^2 로 조절 가능, 정상 규격 60 W/m^2 을 시험에 사용하였다.