(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0158043
(43) 공개일자 2022년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 51/04 (2006.01) *C08K 5/3435* (2006.01)
C08K 5/3475 (2006.01) *C08L 25/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 51/04 (2013.01)
C08K 5/3435 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7036855
(22) 출원일자(국제) 2021년03월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년10월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2021/057397
(87) 국제공개번호 WO 2021/191192
국제공개일자 2021년09월30일
(30) 우선권주장
20165145.2 2020년03월24일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
이네오스 스티롤루션 그룹 게엠베하
독일 60325 프랑크푸르트 마인츠 란트슈트라쎄 50
(72) 발명자
니스너, 노베르트
독일, 67159 프리델스하임, 임 하그 17
안상준
대한민국, 서울 05658, 송파구, 오금로 35길 17, 현대아파트 21-204
(74) 대리인
성낙훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **최적화된 UV 안정성 및 우수한 인성-강성 균형을 갖는 ASA 폴리머 조성물**

(57) 요 약

열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물은 성형품의 생산을 위해 사용될 수 있다. 상기 조성물은: 스티렌 및 아크릴로니트릴의 코폴리머 A1 10-89.7 중량%, T_g < 0 ℃의 고무-유사 아크릴레이트 베이스 스테이지(stage) 및 적어도 하나의 그라프트 쉘로 구성되는 80-800 nm의 평균 입자 크기를 갖는 적어도 하나의 그라프트 코폴리머 A2 10-89.7 중량%, 적어도 하나의 입체 장애된 아민 B1 0.1-2 중량%, 적어도 하나의 입체 장애된 아민 B2 0-2 중량%, 적어도 하나의 UV-A 흡수제 B3 0.1-2 중량%, 적어도 하나의 카본 블랙 성분 CB 0.1-3 중량%, 및 하나 이상의 추가의 첨가제 C 0.1-5 중량%를 포함한다. 상기 열가소성 조성물은 성형품의 생산 후와 표준 EN ISO 4892에 따른 500 시간(h)의 인공 풍화 후에, 적어도 하나의 입체 장애된 아민(B1, B2)이 인공 풍화 전의 성형품에서 보다 더 높은 양으로 성형품의 표면에 존재하게 한다.

(52) CPC특허분류
C08K 5/3475 (2013.01)
C08L 25/12 (2013.01)
C08L 2201/08 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(ASA) 코폴리머 조성물로서,

10-89.7 중량%의 코폴리머 A1;

10-89.7 중량%의 적어도 하나의 그라프트 코폴리머 A2로서, 80-800 nm의 평균 입자 크기를 지니는, 적어도 하나의 그라프트 코폴리머 A2;

0.1-2 중량%의 적어도 하나의 입체 장애된 아민(HALS) B1;

0-2 중량%의 적어도 하나의 입체 장애된 아민(HALS) B2로서, B1과는 다른 적어도 하나의 입체 장애된 아민(HALS) B2;

0-2 중량%, 특히 0.1-2 중량%의 적어도 하나의 UV-A 흡수제 B3;

0.1-3 중량%의 적어도 하나의 카본 블랙 성분 CB; 및

0-5 중량%, 특히 0.1-5 중량%의 하나 이상의 추가의 첨가제 C로서, B1, B2, B3, 및 CB와는 다른 하나 이상의 추가의 첨가제 C를 포함하고,

상기 코폴리머 A1은

A11: 60-70 중량%의 적어도 하나의 임의로 치환된 스티렌,

A12: 25-35 중량%의 아크릴로니트릴,

A13: 0-20 중량%의 추가의 공중합 가능한 모노머로 이루어지고;

상기 적어도 하나의 그라프트 코폴리머 A2는,

A21: 40-90 중량%의 T_g < 0℃을 갖는 적어도 하나의 고무-유사 베이스 물질:

A22: 10-60 중량%의 적어도 하나의 그라프트 쉘(graft shell)로 이루어지고,

상기 적어도 하나의 고무-유사 베이스 물질은,

A211: 70-99.9 중량%의 적어도 하나의 알킬 아크릴레이트,

A212: 0.1-10 중량%의 적어도 하나의 가교 모노머로서, 적어도 두 개의 작용기를 함유하는 적어도 하나의 가교 모노머,

A213: 0-29.9 중량%의 적어도 하나의 추가의 공중합 가능한 모노머로 이루어지고,

상기 적어도 하나의 그라프트 쉘은,

A221: 60-80 중량%의 적어도 하나의 임의로 치환된 스티렌,

A222: 20-40 중량%의 아크릴로니트릴,

A223: 0-20 중량%의 적어도 하나의 추가의 공중합 가능한 모노머로 이루어지고,

여기에서, 특히, 사출 성형에 의한, 성형품의 생산 후의 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물은 적어도 하나의 입체 장애된 아민(B1, B2)이, 표준 EN ISO 4892에 따른 500 시간(h)의 인공 풍화 후에, 인공 풍화 전의 성형품에서 보다 더 높은 양으로 성형품의 표면에 존재하게 하는,

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(ASA) 코폴리머 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

1000 시간(h) 후, 바람직하게는 1600 시간 후의 성형품의 표면에서의 입체 장애된 아민(B1, B2)의 양(ppm)이 풍화 전의 성형품에서보다 적어도 2배, 특히, 적어도 3배 더 높은 것을 특징으로 하는,

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

조성물이 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐 스테아레이트를 포함한 400-600 g/mol의 몰 질량을 갖는 입체 장애된 모노피페리딘 유도체들의 군, 특히 Cyasorb® UV-3853로부터 선택되는 0.1-2 중량%의 적어도 하나의 입체 장애된 아민(B1 및/또는 B2)을 함유하는 것을 특징으로 하는,

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물이 0.1-2 중량%의 적어도 두 가지의 입체 장애된 아민(B1 및 B2)을 함유하고, 여기에서, B1은 400-600 g/mol의 몰 질량을 갖는 입체 장애된 모노피페리딘 유도체들의 군, 특히, Cyasorb® UV-3853로부터 선택되고, 여기에서, B2는 > 600 g/mol의 몰 질량을 갖는 입체 장애된 피페리딘 유도체들의 군, 바람직하게는 폴리-{6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]-1,6-헥산디일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)}, 특히 Chimassorb® 944으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는,

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물이 200-400 g/mol의 몰 질량을 갖는 벤조트리아졸 유도체들의 군, 특히 Tinuvin® P로부터 선택되는 0.1-1 중량%의 적어도 하나의 UV-A 흡수제 B3을 함유하는 것을 특징으로 하는,

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물이 입체 장애된 페놀의 부류로부터의 0.1-2 중량%의 적어도 하나의 일차 항산화제를 함유하는 것을 특징으로 하는,

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물이 추가의 성분(C)로서 포스파이트 안정화제의 부류, 특히 트리스(노닐페닐)포스파이트 및/또는 Irgafos®168, 및/또는 적어도 하나의 황 안정화제의 부류, 특히 Irganox® PS 800으로부터의 0.1-2 중량%의 적어도 하나의 이차 항산화제를 함유하는 것을 특징으로 하는,

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물이 0.2-1.5 중량%의 카본 블랙 성분 CB를 함유하는 것을 특징으로 하는,

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물이 30-70 중량%의 코폴리머 A1 및 20-70 중량%의 적어도 하나, 특히 두 가지의 상이한 그라프트 코폴리머(들) A2를 함유하는 것을 특징으로 하는,

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

코폴리머 성분 A1 및 A2에서, 모노머 A11 및 A221가 스티렌, α-메틸스티렌, 및 고리에서 알킬화된 스티렌의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는,

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

그라프트 코폴리머 성분 A2에서, 모노머 A211가 알킬 라디칼에 1-8개, 특히 1-4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트들의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는,

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

코폴리머 성분 A1 및 A2에서, 모노머 A12 및 A222가 아크릴로니트릴이고, A11 및 A221이 스티렌인 것을 특징으로 하는,

성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물을 생산하는 공정으로서,

코폴리머 성분 A1 및 A2가 에멀젼 중합 또는 그라프트 공중합에 의해서 생산되고, 이어서, 추가의 성분 B1, B2, CB, 및 C와 조합되는, 공정.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물로부터 생산된 성형품.

청구항 15

성형품의 생산을 위한, 특히, 자동차 부품, 예컨대, 윙 미러(wing mirror), 바디 패널(body panel), 라디에이터 그릴(radiator grill), 프론트-엔드 부품(front-end part) 및/또는 백-엔드 부품(back-end part), 라이트 부품 및 라이트 하우징(light housing), 케이블 피복재료(cable sheathing), 필름, 튜빙(tubing), 섬유, 프로파일(profile), 기술적 성형품(technical molding), 코팅 및/또는 취입 성형품 생산을 위한, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 따뜻하고 습한 환경에서 저장되는 때의 성형품의 표면 품질의 개선된 안정성을 포함한, 개선된 표면

특성을 갖는 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(ASA) 코폴리머를 기반으로 하는 안정화된 열가소성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 조성물의 사용, 이의 생산, 및 열가소성 ASA 조성물로부터 생산된 성형품(예, 성형체)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머(SAN) 및/또는 알파-메틸스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머(AMSAN)는 그라프트 고무, 예를 들어, 가교된 폴리아크릴레이트 고무를 통합시킴으로써 충격 강도를 개선시키는 관점에서 개질될 수 있음이 공지되어 있다.

[0003] 그러한 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(ASA) 코폴리머는 여러 해 동안 모든 종류의 성형품의 생산을 위한 열가소성 성형 컴파운드로서 대량으로 사용되었다. 원칙적으로, 그러한 충격-개질된 SAN 성형 컴파운드는 그라프트 고무의 존재 하의 스티렌과 아크릴로니트릴의 그라프트 중합 및/또는 별도로 생산된 폴리머 스티렌-아크릴로니트릴 매트릭스와의 그라프트 고무(그라프트 라텍스)의 후속 혼합에 의해서 생산될 수 있다. 성형 컴파운드 및 그로부터 생산된 성형품의 특성 스펙트럼이 광범위한 범위 내에서 변화될 수 있다. 상업적으로 구입 가능한 ASA 코폴리머의 예는 Luran® S 계열(INEOS Styrolution로부터, Frankfurt)의 제품이다. 또한, ASA 및 폴리카르보네이트의 배합물(ASA/PC)이, 예를 들어, 명칭 Luran® SC (INEOS Styrolution) 하에 구입 가능하다. ASA 및 폴리아미드의 배합물(ASA/PA)이, 예를 들어, 명칭 Terblend® S (INEOS Styrolution) 하에 구입 가능하다.

[0004] ASA 조성물 중의 그라프트 고무의 평균 입자 크기는 선택적으로 조절될 수 있는데, 그 이유는 고무 입자의 크기가 후속 열가소성 성형품의 물리적인 특성에 상당한 영향을 주기 때문이다. 이는, 예를 들어, WO 2015/078751호에 기재되어 있다. ASA 코폴리머 제품의 유리한 기계적인 특성, 예컨대, 높은 인성(충격 강도, 노치 충격 강도(notched impact strength)), 고탄성(E 모듈러스(E modulus)), 우수한 가공성(열가소성 유동성, 특히, 적합한 용융 흐름 지수, MVR), 및 높은 내열성 외에, 특히 중요한 것은 표면 특성, 예컨대, 광택, 평활도, 균질성, 및 균일한 외관이다.

[0005] ASA 성형 컴파운드 및 이로부터 생산된 성형품은 특히 높은 정도의 표면 균질성, 즉, 결함, 예컨대, 함몰부, 균열 및 염 침착물이 없는 표면을 가능하게 한다.

[0006] 예를 들어, 자동차 부문에서의 적용 분야를 위해서, 따뜻하고 습한 주위 조건 하에 우수한 표면 균질성을 유지시키는 것이 필수적이다. 따뜻하고 습한 환경은 일반적으로는 온도와 습도가 15 내지 25℃ 및 30 내지 60% 상대 습도보다 위에 있는 조건을 나타낸다. 또한, 따뜻하고 습한 주위 조건은 특히 예를 들어 응축 수와 우려되는 표면의 직접적인 접촉과 관련될 수 있다.

발명의 내용

[0007] 따라서, 본 발명은 성형품의 제조에 특히 적합한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(ASA) 코폴리머 조성물을 제공하는 것이다.

[0008] 조성물은 이하 성분을 포함한다(또는 이하 성분으로 이루어진다):

[0009] 전체 조성물을 기준으로 하여, 10-89.7 중량%의 코폴리머 A1,

[0010] 전체 조성물을 기준으로 하여, 10-89.7 중량%의 적어도 하나의 그라프트 코폴리머 A2로서, 80 내지 800 nm의 평균 입자 크기를 갖는 적어도 하나의 그라프트 코폴리머 A2,

[0011] 전체 조성물을 기준으로 하여, 0.1-2 중량%의 적어도 하나의 입체 장애된 아민(HALS) B1,

[0012] 전체 조성물을 기준으로 하여, 0-2 중량%의 적어도 하나의 입체 장애된 아민 (HALS) B2로서, B1과는 다른 적어도 하나의 입체 장애된 아민(HALS) B2,

[0013] 전체 조성물을 기준으로 하여, 0-2 중량%, 특히 0.1-2 중량%의 적어도 하나의 UV-A 흡수제 B3,

[0014] 전체 조성물을 기준으로 하여, 0.1-3 중량%의 적어도 하나의 카본 블랙 성분 CB, 및

[0015] 전체 조성물을 기준으로 하여, 0-5 중량%, 특히 0.1-5 중량%의 하나 이상의 추가의 첨가제 C로서, B1, B2, B3, 및 CB와는 다른 하나 이상의 추가의 첨가제,

[0016] 여기에서, 특히 사출 성형에 의한, 성형품의 생산 후의 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물은 적어도 하나의 입체 장애된 아민(B1, B2)이, 표준 EN ISO 4892에 따른 500 시간(h)의 인공 풍화 후에,

인공 풍화 전의 성형품에서 보다 더 높은 양으로 성형품의 표면에 존재하게 한다.

[0017] 성형품, 예를 들어, 사출 성형에 의한, 예컨대, 원형 플레이트(예를 들어, 60 mm의 직경을 갖는 원형 플레이트)의 생산 후에, 열가소성 ASA 조성물은 특히 성형품이, 표준 EN ISO 4892에 따른 단지 500 시간(h)의 인공 풍화 후에, 그 표면 상에, 인공 풍화 전, 즉, 0시간의 인공 풍화 후에 존재하는 것보다 더 많은 검출된 양의 입체 장애된 아민 안정화제(B1)를 갖게 한다.

[0018] ASA 코폴리머 및 다른 열가소성 폴리머, 예컨대, 폴리카르보네이트 또는 폴리아미드와의 이의 배합물은 많은 적용에서, 예컨대, 자동차 산업, 전자 산업에서 또는 가정 용품을 위해서 광범위하게 사용된다. 이들 열가소성 폴리머 조성물의 인기는 이들의 특성의 우수한 균형, 예컨대, 우수한 충격 강도, 이들의 용융 흐름 특성, 및 높은 내후성에 기인할 수 있다. 인성과 강성 사이의 균형 및 내후성은 폴리머 성형품에서 점진적으로 중요해지고 있다. ASA 타입의 충격-내성 다중상 에멀젼 폴리머(impact-resistant, multiphase emulsion polymer)는 특히 UV에 안정한 것으로 공지되어 있다. ASA 폴리머에 대한 중요한 적용 분야는 외부 적용에서의 페인트칠되지 않는 자동차 부품, 예컨대, 흔히 검은 색인 전면 그릴(front grill) 또는 사이드 미러(side mirror)이다.

[0019] 그러한 부품의 경우에, 일차 재료 특성, 예컨대, 우수한 충격/열 특성 외에, 자동차 제작업자가 필요로 하는 것은 비교적 장기간(실제로 수천 시간)에 걸쳐서 UV 및 풍화에 대한 노출시에 우수한 안정성을 또한 나타내기 위한 표면 특성에 대한 것이다. 자동차 제작업자들은 흔히 수년에 걸친 옥외 풍화를 시뮬레이션하기 위해서 표준화된 실험실 풍화 시험을 이용한다. 이어서 전형적으로는, 표면의 외관이 표면 색상 및/또는 광택도에서의 변화를 통해서 평가된다.

[0020] 옥외 적용에서 사용하기 위한 ASA 폴리머에서의 안정화제는 UV 흡수제(예, Tinuvin® P, 벤조트리아졸 유도체) 및 저분자량 입체 장애된 아민(HALS; 장애된 아민 광 안정화제(hindered amine light stabilizer)의 조합물이다. 고분자량 HALS 제품, 예컨대, 1000 g/mol 초과의 평균 분자량을 갖는 상업적 제품 Chimassorb®944이 또한 기재되어 있다: 참조 EP-B 2593510. US 4 692 486호, US 9 701 813호, EP-B 2593510호, 및 DE-A 10316198호는 폴리머를 위한 HALS 안정화제 및 성형 컴파운드(molding compound)에서의 UV 흡수제 및 광 안정화제로서의 이의 조합물을 기재하고 있다.

[0021] 본 발명의 문맥에서, 앞서 기재된 UV 안정화제 포뮬레이션(UV stabilizer formulation)을 포함하는 많은 공지된 ASA 조성물이 실내 및 실외 사용에 필요한 높은 내후성에 부합할 수 없다는 것이 밝혀졌다.

[0022] 안정화제 조합물(예를 들어, Tinuvin® P와 Tinuvin® 770, 또는 Tinuvin P®과 Tinuvin® 765, 또는 Tinuvin® P와 Chimassorb® 944)이 폴리머 성형체의 장기간 사용을 고도로 요구하기에 불충분함이 밝혀졌다.

[0023] 고분자량 안정화제가 더욱 서서히 이동하여 저분자량 안정화제보다 더욱 지연된 효과를 갖게 할 목적으로, 다양하게 높은 분자량을 갖는 안정화제를 첨가하는 것은 일부의 경우에 적당하지 않은데, 그 이유는 극성 성분, 예컨대, 스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 내의 이동이 단지 부분적으로 분자량과 관련이 있기 때문이다. 여기에서 중요한 것은 첨가제의 극성이고, 그에 따라서 또한 개질되는 폴리머 조성물과의 그것의 상호작용이다.

[0024] 광범위한 조사에서, 이들 열가소성 폴리머 조성물들이, 그로부터 생산되는 성형품(예를 들어, 60 mm의 직경 및 3 mm의 두께를 갖는 둥근 플레이트)의 인공 풍화에서 아무때나, 그들이 그 표면에 소량의 입체 장애된 아민(HALS)을 갖는 때에, 특히 높은 UV 안정성을 나타낸다는 것이 밝혀졌다.

[0025] 여기에서, 검출 가능성 기준(detectability criterion)은, x 시간의 인공 풍화 후에(적어도 500 시간 후에, 바람직하게는 적어도 1000 시간 후에, 더욱 바람직하게는 적어도 1600 시간 후에, 흔히 적어도 3000 시간 후에, 및 특히 적어도 6000 시간 후에), 표면에서 검출된 UV 안정화제의 신호 세기가 "0 샘플"(풍화 전, 즉 0 시간의 UV-안정화된 성형 컴파운드로 제조된 성형품)의 신호 세기의 적어도 10%보다 더 크다는 것이다.

[0026] 실외 저장되는 때의 필름 또는 성형품의 재료 내성은 햇빛의 UV 성분의 효과 뿐만 아니라, 특히, 수분, 온도 변동, 오염, 및 바람의 효과와 관련이 있다. 이들 영향 변수의 모두가 간단한 실험실 시험에서 시뮬레이션될 수 없기 때문에, 시험은 DIN EN ISO 4892-2013/2014 표준에 따라서 수행되었다. UV 광에 의한 성형품 또는 필름의 가속된 노화는 여과된 제논-아크 방사선(filtered xenon-arc radiation)을 사용하여 시뮬레이션된다. 장치 조사(device irradiation)와 반대되는 장치 풍화(device weathering)에서, 성형품은 정의된 사이클로 물로 추가적으로 스프레이된다. DIN EN ISO 4892 표준은 플라스틱 및 제논 아크 램프(xenon arc lamp)를 구비한 장치에서의 인공 조사 또는 풍화(artificial irradiation or weathering)에 관한 것이다. 장치 풍화의 디자인을 위해서 결정된 총 방사선량(global radiation dose)은 일반적으로는 대략 300-3000 nm의 스펙트럼 범위를 나타낸다. 예를 들어, Q-SUN 장치(Q-LAB으로부터)가 사용될 수 있으며, 이는 제논 아크 라디에이터(xenon arc radiator)와 함께

작동한다. 장치에서의 방사조도 E [W/m^2]는 300-400 nm 파장 간격으로 UV 센서를 사용하여 DIN EN ISO 4892-22에 따라서 조절된다. E [W/m^2] 및 시간[h]로의 조사 시간(irradiation time)으로부터, 특정의 스펙트럼 범위에 대한 방사선량[kWh/m^2]이 유도된다.

[0027] 제논-아크 방사선을 사용하는 때의 입증된 방법은, 예를 들어, 기계적 시험 또는 화학적 분석(예를 들어, 특정의 성분의 함량)의 형태에서, 비조사된(0 시간(h)) 샘플과 조사된 (x 시간(h)) 샘플을 비교함으로써 수행되는, 물리적/기술적 파라미터를 기반으로 하는 조사 후의 폴리머 샘플의 노화의 평가이다.

[0028] 본 발명은 성형품의 생산에 특히 적합한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴(ASA) 코폴리머 조성물에 관한 것이며, 상기 조성물은,

[0029] 전체 조성물을 기준으로 하여, 10-89.7 중량%의 코폴리머 A1;

[0030] 전체 조성물을 기준으로 하여, 10-89.7 중량%의 적어도 하나의 그라프트 코폴리머 A2로서, 80-800 nm의 평균 입자 크기를 지니는, 적어도 하나의 그라프트 코폴리머 A2;

[0031] 전체 조성물을 기준으로 하여, 0.1-2 중량%의 적어도 하나의 입체 장애된 아민(HALS) B1;

[0032] 전체 조성물을 기준으로 하여, 0-2 중량%의 적어도 하나의 입체 장애된 아민(HALS) B2로서, B1과는 다른 적어도 하나의 입체 장애된 아민(HALS) B2;

[0033] 전체 조성물을 기준으로 하여, 0-2 중량%, 특히 0.1-2 중량%의 적어도 하나의 UV-A 흡수제 B3;

[0034] 전체 조성물을 기준으로 하여, 0.1-3 중량%의 적어도 하나의 카본 블랙 성분 CB; 및

[0035] 전체 조성물을 기준으로 하여, 0-5 중량%, 특히 0.1-5 중량%의 하나 이상의 추가의 첨가제 C로서, B1, B2, B3, 및 CB와는 다른 하나 이상의 추가의 첨가제 C를 포함하고(또는 이로 이루어지고),

[0036] 상기 코폴리머 A1은

[0037] A11: 60-70 중량%의 적어도 하나의 임의로 치환된 스티렌,

[0038] A12: 25-35 중량%의 아크릴로니트릴,

[0039] A13: 0-20 중량%의 추가의 공중합 가능한 모노머로 이루어지고;

[0040] 상기 적어도 하나의 그라프트 코폴리머 A2는,

[0041] A21: A2를 기준으로 하여, 40-90 중량%의 Tg < 0℃을 갖는 적어도 하나의 고무-유사 베이스 물질:

[0042] A22: A2를 기준으로 하여, 10-60 중량%의 적어도 하나의 그라프트 쉘로 이루어지고,

[0043] 상기 적어도 하나의 고무-유사 베이스 물질은,

[0044] A211: A21을 기준으로 하여, 70-99.9 중량%의 적어도 하나의 알킬 아크릴레이트,

[0045] A212: A21을 기준으로 하여, 0.1-10 중량%의 적어도 하나의 가교 모노머로서, 적어도 두 개의 작용기를 함유하는 적어도 하나의 가교 모노머,

[0046] A213: A21을 기준으로 하여, 0-29.9 중량%의 적어도 하나의 추가의 공중합 가능한 모노머로 이루어지고,

[0047] 상기 적어도 하나의 그라프트 쉘은,

[0048] A221: A22를 기준으로 하여, 60-80 중량%의 적어도 하나의 임의로 치환된 스티렌,

[0049] A222: A22를 기준으로 하여, 20-40 중량%의 아크릴로니트릴,

[0050] A223: A22를 기준으로 하여, 0-20 중량%의 적어도 하나의 추가의 공중합 가능한 모노머로 이루어지고,

[0051] 여기에서, 특히, 사출 성형에 의한, 성형품의 생산 후의 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물은 적어도 하나의 입체 장애된 아민(B1, B2)이, 표준 EN ISO 4892(2016)에 따른 500 시간(h)의 인공 풍화 후에, 인공 풍화 전의 성형품에서 보다 더 높은 양으로 성형품의 표면에 존재하게 한다.

[0052] 조성물의 모든 성분 A, B, C, 및 CB의 합은 바람직하게는 100 중량%일 것이다.

[0053] 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물에서, 1000 시간 후의, 바람직하게는 1600 시간 후의, 더욱 바람직하게는 3000 시간 후의 성형품의 표면에서의 입체 장애된 아민(B1, B2)의 양(ppm)은 풍화 전의 성형품에서보다 적어도 두 배, 특히 적어도 3배 더 높은 것이 바람직하다.

[0054] 일 구체예에서, 열가소성 ASA 코폴리머 조성물은 특히 400-600 g/mol의 몰 질량을 갖는 입체 장애된 모노피페리딘 유도체들의 군으로부터 선택되는 0.1-2 중량%, 흔히 0.2 중량% 내지 1.0 중량%의 적어도 하나의 입체 장애된 아민(B1 및/또는 B2)을 함유한다. 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐 스테아레이트를 포함하는 제품 Cyasorb® UV-3853이 특히 적합하다. 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐 스테아레이트 뿐만 아니라, 상응하는 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐 팔미테이트 및 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐 에이코사네이트가 개별적인 화합물의 형태로 또는 혼합물로서 또한 적합하다.

[0055] 일 구체예에서, 열가소성 ASA 코폴리머 조성물은 0.1-2 중량%의 적어도 두 가지의 입체 장애된 아민(B1 및 B2)을 함유하며, 여기에서, B1은 400-600 g/mol의 몰 질량을 갖는 입체 장애된 모노피페리딘 유도체들의 군, 특히 Cyasorb® UV-3853로부터 선택되고, 여기에서, B2는 > 600 g/mol, 특히 > 2000 g/mol의 몰 질량을 갖는 입체 장애된 피페리딘 유도체들의 군으로부터 선택된다. B2로서 폴리-{6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]-1,6-헥산디일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)}, 특히 Chimassorb® 944를 사용하는 것이 바람직하다. Chimassorb® 119 또는 Chimassorb® 2020이 또한 사용될 수 있다.

[0056] 일 구체예에서, 열가소성 ASA 코폴리머 조성물은, 바람직하게는 200-400 g/mol의 몰 질량을 갖는 벤조트리아졸 유도체들의 군으로부터 선택된 0.1-1 중량%, 흔히 0.2 중량% 내지 0.8 중량%의 적어도 하나의 UV-A 흡수제 B3을 함유한다. Tinuvin® P가 특히 적합하다.

[0057] 일 구체예에서, 열가소성 ASA 코폴리머 조성물은 입체 장애된 페놀의 부류로부터의 0.1-2 중량%, 흔히 0.2-0.8 중량%의 적어도 하나의 일차 항산화제를 함유한다.

[0058] 일 구체예에서, 열가소성 ASA 코폴리머 조성물은 추가의 첨가제 성분(C)로서 포스파이트 안정화제의 부류로부터의 0.1-2 중량%, 흔히 0.2-0.8 중량%의 적어도 하나의 이차 항산화제를 함유한다. 트리스(노닐페닐)포스파이트 및/또는 Irgafos®168, 및/또는 적어도 하나의 황 안정화제, 특히 Irganox® PS 800가 특히 적합하다.

[0059] 일 구체예에서, 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물은 0.2-1.5 중량%, 특히 0.2-1 중량%의 카본 블랙 성분 CB를 함유한다.

[0060] 일 구체예에서, 열가소성 ASA 코폴리머 조성물은 (대략) 30-70 중량%, 흔히 30-40 중량%의 코폴리머 A1 및 20-70 중량%, 흔히 60-70 중량%의 적어도 하나의, 특히 두개의 상이한 그라프트 코폴리머(들) A2를 함유한다. 조성물의 모든 성분들의 합은 100 중량%일 것이다.

[0061] 일 구체예에서, 코폴리머 성분 A1 및 A2는, 열가소성 ASA 코폴리머 조성물에서, 그룹 스티렌, α-메틸스티렌, 및 고리에서 알킬화된 스티렌으로부터 선택되는 모노머 A11 및 A221을 포함한다.

[0062] 일 구체예에서, 그라프트 코폴리머 성분 A2는, 열가소성 ASA 코폴리머 조성물에서, 알킬 라디칼에서 1-8 개, 특히 1-4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트들의 군으로부터 선택된 모노머 A211을 포함한다.

[0063] 일 구체예에서, 코폴리머 성분 A1 및 A2는, 열가소성 ASA 코폴리머 조성물에서, 코폴리머 성분 A1 및 A2를 포함하고, 여기에서, 모노머 A12 및 A222는 아크릴로니트릴이고 A11 및 A221는 스티렌이다.

[0064] 본 발명은 또한, 상기 기재된 바와 같은, 성형품의 생산을 위한 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물을 생산하는 공정으로서, 코폴리머 성분 A1 및 A2는 에멀젼 중합 또는 그라프트 공중합에 의해서 생산되고, 이어서, 추가의 성분 B1, B2, CB, 및 C와(그리고 임의로 추가의 성분과) 조합되는, 공정을 제공한다.

[0065] 본 발명은 또한 상기 기재된 바와 같은 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물로부터 생산된 성형품을 제공한다.

[0066] 본 발명은 또한 성형품의 생산을 위한, 특히, 자동차 부품, 예컨대, 윙 미러(wing mirror), 바디 패널(body panel), 라디에이터 그릴(radiator grill), 프론트-엔드 부품(front-end part) 및/또는 백-엔드 부품(back-end part), 라이트 부품 및 라이트 하우징(light housing), 케이블 피복재료(cable sheathing), 필름, 튜빙(tubing), 섬유, 프로파일(profile), 기술적 성형품(technical molding), 코팅 및/또는 취입 성형품을 위한 상

기 기재된 바와 같은 열가소성 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머 조성물의 사용을 제공한다.

[0067] 조성물의 성분이 이하 설명된다.

[0068] 성분 A1

[0069] 성분 A1은 10-89.7 중량%, 특히 (대략) 30-70 중량%의 양으로 사용된다. 모노머 A11로서 비닐방향족 모노머, 바람직하게는 스티렌 및/또는 스티렌 유도체, 예컨대, 바람직하게는 α-메틸스티렌 및 고리에서 알킬화된 스티렌, 예컨대, 예를 들어, p-메틸스티렌 및/또는 3차-부틸스티렌이 적합하다.

[0070] 일반적으로는, 아크릴로니트릴이 모노머 A12로서 사용되지만, 이하 화합물이, 예를 들어, 또한 사용된다: 메타크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 페닐말레이미드, 아크릴아미드, 비닐 메틸 에테르. 그러나, 아크릴로니트릴을 사용하는 것이 바람직하다.

[0071] A1은 일반적으로 공지된 방법에 의해서 생산될 수 있다: 참조예, DE-A 3149358호(제9쪽, 18-32행) 및 DE-A 3227555호(제9쪽, 18-32행). 예를 들어, A11, A12, 및 임의의 추가의 공중합 가능한 모노머 A13은 공지된 장치에서 통상의 온도 및 압력 하에 벌크(bulk), 용액, 현탁액 또는 수성 에멀젼 중에서 공중합된다(참조, Kunststoff-Handbuch [Plastics handbook], Vieweg-Daumiller, volume V (Polystyrol [Polystyrene]), Carl-Hanser, Munich, 1969, page 124)

[0072] 성분 A2

[0073] 그라프트 코폴리머 성분 A2는 10-89.7 중량%, 특히 (대략) 20-70 중량%의 양으로 사용된다.

[0074] 아크릴산 에스테르 베이스 물질 A21의 생산을 위한 모노머 A211로서 바람직하게는 알킬 라디칼에서 1-8개의 탄소 원자, 바람직하게는 4-8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트, 특히, n-부틸 아크릴레이트 및/또는 에틸헥실 아크릴레이트가 적합하다. 그라프트 베이스 A21의 생산에서, 아크릴산 에스테르가 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0075] 가교제 A212로서, 알릴 (메트)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디알릴 말리에이트, 디알릴 푸마레이트 및/또는 디알릴 프탈레이트 및 트리알릴 시아누레이트, 특히 알릴 메타크릴레이트(AMA) 및 트리사이클로데세닐 알코올의 아크릴레이트 에스테르 및/또는 디사이클로펜타디에닐 아크릴레이트가 특히 적합하다.

[0076] 사용될 수 있는 가능한 다른 공중합 가능한 모노머 A213의 예는 α-메틸스티렌, 메타크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 페닐말레이미드, 아크릴아미드, 비닐 메틸 에테르; 임의로 또한 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 및 프로필 아크릴레이트이다.

[0077] 그라프트 베이스 A21 상에 그라프팅된(grafted) 그라프트 쉘 A22의 생산을 위한 비닐방향족 모노머 A221로서, 바람직하게는 스티렌 및/또는 스티렌 유도체, 예를 들어, 스티렌, 알킬 스티렌, 바람직하게는 α-메틸스티렌, 및 고리에서 알킬화된 스티렌, 예컨대, 예를 들어, p-메틸스티렌 및/또는 3차-부틸스티렌이 적합하다.

[0078] 아크릴로니트릴 외의 극성의 공중합 가능한 불포화 모노머 A222의 예는 또한 메타크릴로니트릴을 포함한다.

[0079] 가능한 추가의 공중합 가능한 모노머 A223으로서, 이하 화합물이, 예를 들어, 사용될 수 있다: 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 메타크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 페닐말레이미드, 아크릴아미드, 비닐 메틸 에테르.

[0080] 바람직한 구체예에서, 그라프트 코폴리머 A2는 80 내지 800 nm, 바람직하게는 90 내지 700 nm의 범위 내의 평균 입자 직경(입자 크기) d_{50}을 갖는다. 입자 직경은, 예를 들어, 생산 동안에 공지된 적합한 방법을 통해서 설정될 수 있다. 이는 특히 DE-A 2826925호에 기재되어 있다.

[0081] 평균 입자 직경 d_{50}은 전형적으로는 초원심분리기 측정(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 250, pp. 782 to 796, 1972)에 의해서 또는 또한 유체역학적 크로마토그래피 HDC(참조, W. Wohlleben, H. Schuch, "Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes", 2010, editors: L. Gugliotta, J. Vega, pp. 130-153)에 의해서 측정될 수 있다.

[0082] 바람직한 구체예에서, 열가소성 ASA 조성물은 적어도 두 가지의 상이한 그라프트 코폴리머 A2a 및 A2b를 포함하고, 그라프트 코폴리머 A2a 및 A2b는 이들의 평균 입자 직경 d_{50}이 상이하다. 특히, 그라프트 코폴리머 A2는 그

라프트 코폴리머 A2a 및 A2b 중 적어도 하나를 포함하고, 여기에서,

[0083] 그라프트 코폴리머 A2a는 80 내지 200 nm의 범위 내의 평균 입자 직경 d_{50}(작은-입자 ASA 고무)을 갖고,

[0084] 그라프트 코폴리머 A2b는 300 내지 800 nm의 범위 내의 평균 입자 직경 d_{50}(큰-입자 ASA 고무)을 갖는다.

[0085] 그라프트 코폴리머 A2b(큰-입자 ASA 고무)가 좁은 입자 크기 분포를 가지면 바람직하고, 여기에서, 그것은 비율 $R = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$이 0.3 미만, 바람직하게는 0.2 미만인 때에 유리하다.

[0086] 그라프트 베이스로서 적합한 가교된 C_1-C_8 알킬 (메트)아크릴레이트 폴리머는 큰-입자 분산액을 생산하기 위한 공지된 공정에 의해서, 예를 들어, 씨드 라텍스 방법에 의해서 얻어질 수 있다. 참조, DE 1 911 882호. 이러한 방법에서, C_1-C_8 알킬 (메트)아크릴레이트, 가교 모노머, 및 임의의 추가의 코모노머의 에멀젼 중합에 의해서 얻어진 50 내지 180 nm의 범위 내의 평균 입자 직경 d_{50}을 갖는 작은-입자의 가교된 아크릴레이트 라텍스(씨드 라텍스)가 전형적으로는 추가의 모노머, 유화제, 및 임의의 완충제 물질의 첨가에 의하여 추가로 중합된다.

[0087] 조건(참조, Journal of Applied Polymer Science, vol. 9 (1965), pages 2929 to 2938)은 전형적으로는 단지 씨드 라텍스의 기존의 라텍스 입자가 계속 성장하지만, 새로운 라텍스 입자가 형성되지 않게 하도록 설정된다. 개시제가 일반적으로 사용된다. 생성되는 그라프트 코폴리머 A2b(큰-입자 고무)의 입자 크기는 특히 모노머에 대한 씨드 라텍스의 정량적인 비율을 변화시킴으로써 요망되는 방식으로 설정될 수 있다.

[0088] 그라프트 코폴리머 A2는 바람직하게는 앞서 생산된 그라프트 베이스의 존재 하에 스티렌 및/또는 α-메틸스티렌, 및 아크릴로니트릴의 에멀젼 중합에 의해서 얻어진다. 본 발명의 조성물의 생산에서, 그라프트 코폴리머 A2는 조합으로 사용될 수 있으며, 여기에서, 그라프트 코폴리머의 중량 비율을 광범위한 한계 내에서 변화시키는 것이 가능하다. A2는 바람직하게는 적어도 두 가지의 ASA 성분의 혼합물이고, 여기에서, 그라프트 코폴리머 A2a 대 그라프트 코폴리머 A2b의 중량 비율은 90:10 내지 10:90, 바람직하게는 80:20 내지 20:80, 및 더욱 바람직하게는 20:10 내지 10:10의 범위 내에 있다.

[0089] 그라프트 코폴리머 A2a 및 A2b는 바람직하게는 별도로 생산되고 후처리되며(예를 들어, 그라프트 코폴리머의 침전, 물에 젖은 그라프트 코폴리머의 탈수, 여과 또는 원심분리, 건조), 이어서, 열가소성 코폴리머 A1 및 추가의 성분 B, CB, 및 C와 혼합된다.

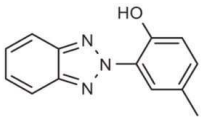
[0090] 공지된 응집 공정에 의해서, 상이한 입자 크기, 특히, 80 내지 200 nm 및 300 내지 800 nm의 바이모달 입자 크기 분포를 갖는 그라프트 코폴리머 A2를 얻는 것이 또한 가능하다. 큰-크기 및 작은-크기 입자를 갖는 그라프트 코폴리머는, 예를 들어, DE-A 36 15 607호에 기재되어 있다. 둘 이상의 상이한 그라프트 쉘을 포함하는 그라프트 코폴리머 A2를 사용하는 것이 또한 가능하다. 다단 그라프트 쉘(multistage graft shell)을 갖는 그라프트 코폴리머가, 예를 들어, EP-A 111260호 및 WO 2015/078751호에 기재되어 있다. ASA 그라프트 폴리머 성분의 생산에 대해서는, EP-B 2882806호 및 EP-B 3039072호의 실험 부분을 또한 참조할 수 있다.

[0091] 성분 B1, B2, 및 CB

[0092] 코폴리머 A1 및 그라프트 폴리머 A2에 추가로, 본 발명의 열가소성 ASA 조성물은 적어도 하나의 HALS 안정화제 B1, 임의로 추가의 HALS 안정화제 B2, 및 적어도 하나의 카본 블랙 성분(CB)을 포함한다. 이들은 흔히 또한 UV-A 흡수제 성분 B3을 포함한다.

[0093] 200-450 g/mol, 특히 200-300 g/mol의 몰 질량을 갖는 벤조트리아졸 유도체가 특히 B3로서 사용된다. 특히 0.1-2 중량%, 흔히 0.2-1.0 중량%의 양의 Tinuvin® P가 특히 적합하고;

[0094] Tinuvin® P는 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸페놀(MW 225 g/mol)이다.

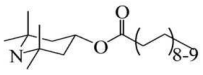
[0095] 

[0096] 또한, 원칙적으로는, 성분 B3으로서, 이하 벤조트리아졸 유도체가 적합하다:

[0097] 각각 상기 범위 내의 양으로의 Tinuvin®320, Tinuvin®326, Tinuvin®327, Tinuvin®328, Tinuvin®329, 및 Tinuvin®350.

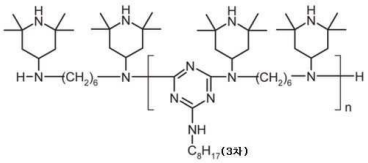
[0098] 모든 통상의 UV-A 안정화제가 원칙적으로 추가의 광 보호 성분(light protection component), 예를 들어, 벤조페논, 신남산, 유기 포스파이트 및/또는 포스포나이트(phosphonite)를 기반으로 하는 화합물로서 조성물에 첨가될 수 있다.

[0099] 다양한 아민 안정화제가 원칙적으로 HALS 안정화제 성분 B1 및/또는 B2로서 사용될 수 있다. 그러나, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐 옥타데카네이트 및 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐 에이코사네이트의 혼합물이 특히 적합한 것으로 입증되었다. 한 가지 제품이 Cyasorb® UV-3853(Solvay, MW approx. 520 g/mol, m.p. 30℃)로서 판매되고 있다.

[0100] 

[0101] 이러한 혼합물의 개별적인 성분이 또한 그 자체로 적합하다.

[0102] 성분 B2로서, 올리고머 Chimassorb® 944가 추가의 HALS 성분으로서 사용될 수 있고; 이는 2000-3100 g/mol의 MW를 갖는 폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]-1,6-헥산디일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]]이다.

[0103] 

[0104] 추가의 성분 카본 블랙(CB)은 0.1 중량% 내지 3 중량%, 흔히 0.2 중량% 내지 1.5 중량% 미만, 예를 들어, 0.3% 내지 1.0 중량%의 함량으로 열가소성 조성물에 존재한다. 언급된 양은 카본 블랙 자체를 나타낸다.

[0105] Cabot으로부터의 Black Pearls® 770 또는 Black Pearls® 880이, 예를 들어 적합하다. CB 성분은 또한, 예를 들어, 성분 A1(예, SAN)에서, 마스터배치(masterbatch)의 형태일 수 있다. 마스터배치는, 예를 들어, 단지 25 중량%의 카본 블랙 및 75 중량%의 SAN 매트릭스를 함유한다.

[0106] 성분 C

[0107] 통상의 조제 및/또는 첨가제(성분(B)와는 다름), 예를 들어, 유색 안료, 유화제, 예컨대, 알킬 또는 알킬아릴 설폰산의 알칼리 금속 염, 알킬 설페이트, 지방 알코올 설포네이트, 10-30개의 탄소 원자를 갖는 고급 지방산의 염 또는 수지 비누, 중합 개시제, 예컨대, 예를 들어, 통상의 퍼설페이트, 예를 들어, 포타슘 퍼설페이트, 또는 공지된 레독스 시스템(redox system), 중합 조제, 예컨대, 예를 들어, 바람직하게는 6 내지 9의 pH를 설정하기 위해서 사용될 수 있는 통상의 완충제 물질, 예를 들어, 소듐 바이카보네이트 및/또는 소듐 피로포스페이트, 및/또는 분자량 조절제, 예를 들어, 메르캅탄, 테르피놀 및/또는 이량체 α-메틸스티렌이 추가의 첨가제(C)로서 사용될 수 있다.

[0108] 분자량 조절제는 반응 혼합물의 중량을 기준으로 하여 0 중량% 내지 3 중량%의 양으로 사용된다.

[0109] 흔히, 조성물은 추가의 첨가제(C), 예를 들어, 염료 및/또는 안료, 가소제, 정전기 방지제, 윤활제, 발포제, 접착 촉진제, 충전제, 표면-활성 물질, 난연제, 특히 산화, 가수분해, 열 또는 탈색에 대항하는 안정화제, 및/또는 보강제를 포함한다.

[0110] 이들 첨가제는 조성물(성형 컴파운드)의 생산 동안에 사용되거나 또한 혼합물의 생산 동안에 성분 A1 및/또는 A2에 첨가될 수 있다.

[0111] 적합한 윤활제의 예는 탄화수소, 예컨대, 오일, 파라핀, PE 왁스, PP 왁스, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방 알코올, 케톤, 카르복실산, 예컨대, 지방산, 몬탄산 또는 산화된 PE 왁스, 및 예를 들어, 알코올, 에탄올, 지방 알코올, 글리세롤, 에탄디올, 및 펜타에리트리톨과의 카르복사미드 및 카르복실산 에스테르, 및 산 성분으로서의 장쇄 카르복실산이다.

[0112] 첨가제(C)로서, b-3-(3,5-디-3차-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 에스테르 및/또는 아미드 뿐만 아니라, 통상의 항산화제, 예컨대, 페놀계 항산화제, 예를 들어, 알킬화된 모노페놀이 사용 가능하다. 그 예는 EP-A 698637호 및 EP-A 669367호로부터 그리고 문헌[Plastics Additives Handbook (Zweifel, Maier, Schiller, 6th edition, Carl Hanser Verlag, Munich 2009, pages 1 to 137)]로부터의 항산화제이다. 구체적으로는, 예를

들어, 페놀계 항산화제로서, 예를 들어, 2,6-디-3차-부틸-4-메틸페놀, 펜타에리트리틸 테트라키스[3-(3,5-디-3차-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 및 N,N'-디-(3,5-디-3차-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐) 헥사메틸렌디아민을 사용하는 것이 가능하다. 언급된 안정화제는 개별적으로 또는 조합으로 사용될 수 있다. 성분 B1, B2, B3가 아닌 안정화제가 또한 사용될 수 있다.

[0113] 다른 폴리머

[0114] 상기-기재된 ASA 조성물에 추가의 (상용성) 열가소성 플라스틱 성분, 예를 들어, 폴리에스테르(예, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트), 폴리카르보네이트(PC), 폴리아미드, 폴리옥시메틸렌, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및/또는 폴리비닐 클로라이드를 첨가하는 것이 또한 가능하다. 일반적으로, 이들의 양은 코폴리머 A1+A2의 양보다 적다. 전형적인 예는, 기재된 바와 같은, ASA, 및 PC의 배합물이다.

[0115] 조성물의 가공

[0116] 본 발명의 조성물은, 예를 들어, 일반적으로 공지된 방법에 의해서, 예를 들어, 압출, 사출 성형 또는 캘린더링(calendering)에 의해서 자동차 성형품, 케이블 피복재료, 필름, 튜빙, 섬유, 프로파일, 슈 쉘(shoe shells), 신발창(shoe soles), 기술적 성형품, 소비재, 모든 종류의 성형체, 코팅, 벨로우즈(bellows), 동물 귀표(animal ear tags) 및/또는 취입 성형품으로 펠릿화되거나 과립화되거나 가공될 수 있다.

[0117] 성형품의 생산을 위해서 본 발명에서 사용되는 사출 성형에서, 열가소성 ASA 조성물은 통상의 사출 성형 기계에서 고온에서 액화되며 모울드(예, 실린더)내로 압력 하에 주입된다. 모울드에서, 폴리머 성형 컴파운드는 냉각을 통해서 고체 상태로 전이되고, 최종 성형품으로서 제거되고 추가로 시험된다. 주입 단계에서, 주입 유닛은 클램핑 유닛(clamping unit)으로 이동되고, 노즐이 그에 대해서 압박되고, 고압이 뒷면으로부터 스크류에 적용된다. 폴리머 용융물은 주입 모울드의 개방 노즐을 통해서 성형 공동 내로 가압된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0118] 본 발명은 이어지는 실시예 및 청구범위에 의해서 더욱 상세히 설명된다:

[0119] 실시예 1 조성물의 생산

[0120] 성분 A1

[0121] 코폴리머로서, INEOS Styrolution으로부터의 SAN을 A11로서의 67 중량%의 스티렌 및 점도수 VN(RT에서 0.5% 톨루엔 용액 중에서 측정됨): 80 ml/g을 갖는, A12로서의 33 중량%의 아크릴로니트릴로 생산하였다. 성분 A1을 용액 중합 공정에 의해서 생산하였다. 참조[Kunststoff-Handbuch [Plastics handbook], Vieweg-Daumiller, volume V (Polystyrol [Polystyrene]), Carl-Hanser, Munich, 1969, page 124]

[0122] ASA 성분 A2

[0123] 제1 그라프트 코폴리머 A2a로서, INEOS Styrolution로부터의 작은 아크릴레이트 고무 입자(그라프트 고무 LS2)를 사용하여 (DE 3135251호의 제12쪽, 21행에 따라서) 생산된 ASA를 사용하였다. 그라프트 코폴리머 A2a는 200 nm 미만의 범위의 평균 입자 직경 d_{50}을 지닌다.

[0124] 제2 그라프트 코폴리머 A2b로서, INEOS Styrolution로부터의 더 큰 아크릴레이트 고무 입자(그라프트 고무 LS5)를 사용하여 (EP-B 3039072호의 제9쪽에 따라서) 생산된 ASA를 사용하였다. 그라프트 코폴리머 A2b는 약 500 nm의 범위의 평균 입자 직경 d_{50}을 지닌다.

[0125] A2a 및 A2b 그라프트 코폴리머 성분의 각각을 별도의 실험에서 230℃의 온도의 압출기(Werner & Pfleiderer로부터의 ZSK 30 이축 압출기)에서 SAN 성분 A1과 40:60의 중량 비율로 긴밀하게 혼합하였다.

[0126] 다른 성분

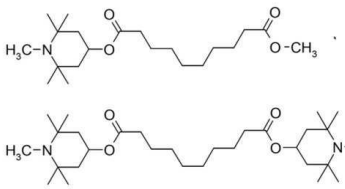
[0127] 성분 B1: HALS 안정화제 Cyasorb 3853, 양 0.5 중량%

[0128] 성분 B2: HALS 안정화제 Chimassorb 944, 양 0.5 중량%

[0129] 성분 B3: UV 흡수제: Tinuvin P, 양 0.5 중량%

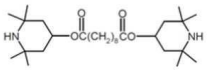
[0130] 성분 C: Black Pearls 770 안료 카본 블랙, 양 0.5 중량%.

[0131] 비교 목적을 위해서, 표준 상업적 제품 Tinuvin® 765, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) 세바케이트 및 메틸 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜 세바케이트 (508 g/mol 및 370 g/mol)의 혼합물을 추가의 첨가제 성분(C)으로서 조사하였다.



[0132]

[0133] 비교 시험을 위해서, 상업적 제품 Tinuvin® 770, 즉, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 세바케이트(MW 481 g/mol)를 추가의 첨가제 성분(C)으로서 시험하였다.



[0134]

[0135] 실시예 2 조성물의 특성화

[0136] 조성(중량부로의 성분) 및 측정된 물리적인 특성을 표 1에 요약한다. 실시예 1은 본 발명이고 유리한 특성을 지닌다.

[0137] 표 1

	비교 1	비교 2	비교 3	실시예 1
성분 A1 (코폴리머)	32	32	32	32
성분 A2a (그라프트 코폴리머 LS2)	21	21	21	21
성분 A2b (그라프트 코폴리머 LS5)	11	11	11	11
성분 A22 (그라프트 쉘)	36	36	36	36
성분 B3 Tinuvin P (흡수제)	0.5	0	0.5	0.5
Tinuvin 770 (HALS)	0.5	0.5		
성분 B1 Cyasorb 3853 (HALS)				0.5
Chimassorb 944 (HALS) B2			0.5	
카본 블랙 Black Pearls 880 의 형태의 성분 CB	0.5 (2.0)	0.5 (2.0)	0.5 (2.0)	0.5 (2.0)
0 시간의 ISO 4892-2 풍화 후의 적어도 하나의 HALS 의 검출 가능성	Yes	Yes	No	Yes
500 시간의 ISO 4892-2 풍화 후의 적어도 하나의 HALS 의 검출 가능성	No*	No*	No	Yes
4000 시간 후의 표면 광택	< 20	< 20	< 40	65
색상 편차 델타 E(Color deviation delta E)	3 단위	3 단위	3 단위	2 단위

[0138]

[0139] * "No"는 ISO 4892-2 시뮬레이션된 레인 사이클(ISO 4892-2 simulated rain cycle)에 의해서 세척됨을 의미한다. 가능하지 않거나 "Yes"로 검출된 양보다 훨씬 아래의 검출 가능성.

[0140] 실시예에서, 성분 CB는 25 중량%의 카본 블랙 및 75 중량%의 SAN 코폴리머를 함유하는 배치(batch)의 형태로 사용된다. 따라서, 언급된 0.5 중량부의 양은 배치 조성물의 2.0 중량부에 유효하게 상응한다.

[0141] 사출 성형 후의 성형품의 샤르피 노치 충격 강도(Charpy notched impact strength)는 23℃에서의 ISO 179 1eA 및 220℃의 사출 성형 온도에 따라서 측정된다. 실시예 1에서, 그것은 풍화 후에도 여전히 높다. 높은 노치 충격 강도는 저온 가공 온도에서도 달성되며, 이는 풍화 후에도 우수하게 유지된다.

[0142] 평균 입자 크기는 문헌[Scholtan, W. and Lange, H. Colloid-Z. u. Z. Polymere (1972)]의 방법에 따라서 초원심분리기의 도움으로 측정된다. 초원심분리기 측정은 샘플 내의 입자들의 적분 질량 분포를 생성시킨다. 평균 입자 직경 d_{50}은 50 중량%의 입자가 더 작은 직경을 지니며 50 중량%의 입자가 더 큰 직경을 지니는 직경으로서 정의된다.

[0143] Xenotest(인공 풍화)는 ISO 4892-2에 따라서 수행된다. EN ISO 4892의 이 부분은, 재료가 실제 최종 사용 환경에서 총 방사선(global radiation) 또는 창 유리 뒤의 총 방사선에 노출되는 때에 발생하는 풍화 효과를 시뮬레이션하기 위해서, 시험편을 제논-아크 방사선 장치에서 열과 물에 노출시키기 위한 방법을 명시하고 있다. 시험

편(둥근 디스크, 60 mm 직경)은 제어된 환경 조건(온도, 습도 및/또는 습윤화) 하에 여과된 제논-램프 방사선에 노출된다. 시험편의 제조 및 결과의 평가는 특이적 재료를 위해서 의도된 다른 국제 표준에서 다루어진다. 일반적인 지침은 ISO 4892-1에 주어져 있다.

[0144] 표면 광택은 DIN EN ISO 2813 (2015)에 따라서 통상의 측정 장치를 사용하여 60° 의 각도에서 사출 성형된 부품에서 측정된다.

[0145] 색상 DE에서의 편차는 자동차 부품 상의 색상을 측정하기 위한 표준 측정 장치를 사용하여 사출 성형된 부품에서 측정된다(DIN 6174).

[0146] 표 1 및 2는 본 발명의 ASA 조성물에 대한 상승작용적으로 개선된 효과를 나타내고 있다. 성형품이 풍화를 거친 후에, HALS 성분(B1)은, 세 가지의 비교 조성물과 대비하여, 본 발명(실시예 1)의 조성물의 경우에 표면 상에서 증가된 양으로 검출되었다.

[0147] 표 2: 풍화 후의 ASA 성형된 시험편의 표면상의 HALS의 분석학적 검출(둥근 디스크에서 측정됨, 상대적인 신호 세기)

[0148]

	상대적인 신호 세기			
	0 h	500 h	1000 h	1600 h
Tinuvin® 770 (HALS)	1.0	-	-	-
Cyasorb® 3853 C16 사슬 (HALS)	1,0	5,5	12,1	16,2
Cyasorb® 3853 C18 사슬 (HALS)	1,0	2,0	4,3	5,8
Chimassorb® 944 (HALS) (검출 없음)	-	-	-	-

[0149] 상대적인 신호 세기는 각각의 경우에 둥근 ASA 디스크의 상응하는 표면 상에 존재하는 안정화제의 양에 상응한다.

[0150] Chimassorb® 944는 풍화 전 또는 후에 시험편의 표면 상에서 검출되지 않았다. 비록 첨가제 Tinuvin® 770이 풍화 전에 시험편(둥근 디스크)의 표면 상에서 여전히 검출되었지만, 그것은 이미 500 시간 후에는 더 이상 검출 가능하지 않았다. 그것은 표면으로 신속하게 이동하지만, 인공 풍화에 대한 노출 동안에 침출되는 것으로 추정된다.

[0151] 반면에, Cyasorb® 3853의 성분 둘 모두는 풍화 기간이 증가함에 따라서 성형품의 표면 상에서 더 많은 양으로 검출되었으며, 이는 이들 ASA 조성물의 개선된 안정화를 확인시켜 주는 것이다.

[0152] 측정은 이차 이온 질량 분광계(secondary-ion mass spectrometry: SIMS), 즉, 폴리머 분야에서의 통상의 기술자에 의해서 성형품의 표면 상에서 개별적인 물질의 측정을 위해서 일반적으로 사용되는 표면 화학 방법을 기반으로 한다. 또한, 본 발명의 성형품에서는 두드러지게 더 높은 표면 광택이 검출되고, 색상 델타 E(color delta E)에서의 편차는 풍화 후에 유의하게 더 작다.