



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0056395
(43) 공개일자 2010년05월27일

(51) Int. Cl.

B62D 29/04 (2006.01) B62D 25/04 (2006.01)
B62D 25/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0111261

(22) 출원일자 2009년11월18일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

10 2008 058 224.7 2008년11월19일 독일(DE)

(71) 출원인

란세스 도이치란트 게엠베하

독일 51369 레버쿠젠

(72) 발명자

말레크, 토마스

독일 데-50259 폴하임 쉼 옴멜스탈 70

하스펠, 율리안

독일 데-50825 쾰른 플라텐스트라쎄 42

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

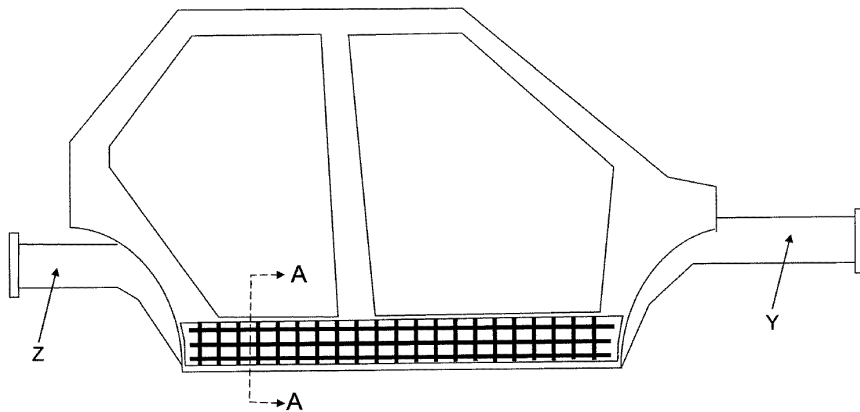
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 혼성 디자인의 경량 요소

(57) 요약

본 발명은 열가소성 물질에 의해 보강되고 높은 기계적 하중의 전달에 적합하고 표면 예비처리된 알루미늄으로 이루어진 모체로 이루어지며, 그의 물리적 특성을 개선하기 위해 특정 유동 보조제가 열가소성 물질에 첨가된, 혼성 요소 또는 중공 챔버 경량 요소라고도 하는, 혼성 디자인의 경량 요소에 관한 것이다.

대표도



(72) 발명자

다예크, 울리히

독일 데-51375 레버쿠젠 암 매르헨 40

침놀, 랄프

독일 데-51491 오페라트 뢰스베르크 8

마르그라프, 귄터

독일 데-63694 리메샤인 칼바허 스트라쎄 10

특허청구의 범위

청구항 1

모체에 단단히 연결되고 성형-부착된(moulded-on) 열가소성 물질로 이루어진 보강 구조를 가지고 알루미늄으로 이루어진 모체로 이루어지고, 사용된 열가소성 물질이

- A) 99.99 내지 10 중량부, 바람직하게는 99.5 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 99.0 내지 55 중량부의 폴리아미드, 및
- B) 0.01 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.25 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 1.0 내지 15 중량부의
- B1) 2.16 kg의 부하를 이용하여 190℃에서 측정 또는 결정한 MFI (용융 흐름 지수)가 100 g/10분 이상이며, 1종 이상의 올레핀, 바람직하게는 α -올레핀과, 1종 이상의 지방족 알코올의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 1종 이상의 공중합체, 또는
- B2) OH가 (DIN 53240, 파트 2에 따름)가 1 내지 600 mg KOH/g 폴리카르보네이트인 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는
- B3) 1종 이상의 A_xB_y 유형 (여기서, x는 1.1 이상이고, y는 2.1 이상임)의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르, 또는
- B4) 1종 이상의 화학식 (I) $R-COO-(Z-O)_nOC-R$ (상기 식 중, R은 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 분지쇄 또는 직쇄 알킬기이고, Z는 분지쇄 또는 직쇄 C_2 내지 C_{15} 알킬렌기이고, n은 2 내지 20의 정수임)의 저분자량 폴리알킬렌 글리콜 에스테르 (PAGE), 또는
- B1)과 B2)의 혼합물, 또는 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B4)의 혼합물, 또는 B2)와 B4)의 혼합물, 또는 B3)과 B4)의 혼합물, 또는 성분 B1) 내지 B4)의 3원 혼합물
- 을 포함하는 중합체 성형 조성물을 포함하고, 알루미늄 모체의 표면이 산 처리, 소다 처리, 아민 처리, 애노드 처리, 염기 처리 또는 레이저 처리의 군으로부터의 방법으로 예비처리되고, 모체와 열가소성 물질 사이의 단단한 맞물림 연결이 모체의 예비처리된 표면에 의해 달성되는 것을 특징으로 하는 경량 요소.

청구항 2

제1항에 있어서, 성형-부착된 열가소성 물질과 모체 사이의 단단한 맞물림 연결이 모체 중의 천공에 의해 불연속적 연결 부위에 의해 추가로 일어나고, 열가소성 물질이 모체 내의 천공을 통해 천공의 영역을 가로질러 뻗어 있는 것을 특징으로 하는 경량 요소.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 모체가 외피형 모양인 것을 특징으로 하는 경량 요소.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 경량 요소의 제조시, 성분 A) 및 B)에 추가로, C) 0.001 내지 75 중량부의 충전제 또는 보강재를 포함하는 성형 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 경량 요소.

청구항 5

제4항에 있어서, 사용되는 충전제 또는 보강재가 유리 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 경량 요소.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B)를 사용하지 않고, 별형 구조의 거대분자 사슬을 함유하고 선형 거대분자 사슬을 함유하는 폴리아미드가 사용된 경량 요소.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 폴리아미드가 적어도

- a) 화학식 (II) $R_1-(A-Z)_m$ 의 단량체,
- b) 화학식 (IIIa) $X-R_2-Y$ 및 (IIIb) $R_2-NH-C=O$ 의 단량체,
- c) 화학식 (IV) $Z-R_3-Z$ 의 단량체 (상기 식 중, R_1 은 2개 이상의 탄소 원자를 함유하고 헤테로원자를 함유할 수 있는 선형 또는 환형, 방향족 또는 지방족 탄소 라디칼이고, A는 공유 결합 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자가 있는 지방족 탄화수소 라디칼이고, Z는 일차 아민 라디칼 또는 카르복시기이고, R_2 및 R_3 은 동일하거나 상이하며, 2개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하고 헤테로 원자를 함유할 수 있는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족, 치환 또는 비치환된 탄화수소 라디칼이고, X가 카르보닐 라디칼일 경우 Y는 일차 아민 라디칼이거나, X가 일차 아민 라디칼일 경우 Y는 카르보닐 라디칼이고, m은 3 내지 8의 정수임)

를 포함하는 단량체의 혼합물을 중합하여 얻어지는 것인 경량 요소.

청구항 8

모체에 단단히 연결되고 성형-부착된 열가소성 물질로 이루어진 보강 구조를 가지고 알루미늄으로 이루어진 모체로 이루어지고, 사용된 열가소성 물질이

- A) 99.99 내지 10 중량부, 바람직하게는 99.5 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 99.0 내지 55 중량부의 폴리아미드, 및
- B) 0.01 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.25 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 1.0 내지 15 중량부의
- B1) 2.16 kg의 부하를 이용하여 190℃에서 측정 또는 결정된 MFI (용융 흐름 지수)가 100 g/10분 이상이며, 1종 이상의 올레핀, 바람직하게는 α -올레핀과, 1종 이상의 지방족 알코올의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 1종 이상의 공중합체, 또는
- B2) OH가 (DIN 53240, 파트 2에 따름)가 1 내지 600 mg KOH/g 폴리카르보네이트인 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는
- B3) 1종 이상의 A_xB_y 유형 (여기서, x는 1.1 이상이고, y는 2.1 이상임)의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르, 또는
- B4) 1종 이상의 화학식 (I) $R-COO-(Z-O)_nOC-R$ (상기 식 중, R은 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 분지쇄 또는 직쇄 알킬기이고, Z는 분지쇄 또는 직쇄 C_2 내지 C_{15} 알킬렌기이고, n은 2 내지 20의 정수임)의 저분자량 폴리알킬렌 글리콜 에스테르 (PAGE), 또는
- B1)과 B2)의 혼합물, 또는 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B4)의 혼합물, 또는 B2)와 B4)의 혼합물, 또는 B3)과 B4)의 혼합물, 또는 성분 B1) 내지 B4)의 3원 혼합물

을 포함하는 중합체 성형 조성물을 포함하고, 알루미늄 모체의 표면이 산 처리, 소다 처리, 아민 처리, 애노드 처리, 염기 처리 또는 레이저 처리의 군으로부터의 공정으로 예비처리되고, 모체와 열가소성 물질 사이의 단단한 맞물림 연결이 모체의 예비처리된 표면에 의해 성형 금형에서 성형 공정에 의해 달성되는 것을 특징으로 하는 혼성 디자인의 경량 요소의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 경량 요소의 자동차 분야 및 비자동차 분야, 바람직하게는 자동차, 선로 차량, 항공기, 선박, 썰매 또는 다른 운송 수단에서의, 또는 전기 또는 전자 장치, 가정용 장치, 가구, 히터, 모터 스쿠터, 쇼핑 수레, 선반, 계단, 에스컬레이터 계단, 맨홀 커버에서의 용도.

청구항 10

제9항에 있어서, 루프 구조, 컬럼 구조, 차대(chassis) 구조, 세로 부재 구조, 프론트-엔드 구조, 프론트-엔드

모듈, 전조등 프레임, 락 부재, 가로 부재, 라디에이터 부재 및/또는 어셈블리 지지체, 페달 구조, 페달 블록 및/또는 페달 모듈, 문 구조 및 플랩 구조, 장치-페달 지지 구조, 오일통, 좌석 구조, 보행자-보호 빔, 트렁크 덮개용 특수 슬랩 패널, 슬라이딩-루프 지지 부품, 계기반 지지 부품 (크로스 카 빔), 스티어링-컬럼 리테이너, 방화벽, 전달 시스템의 페달 블록, B-컬럼 모듈, 세로 부재와 B-컬럼의 연결을 위한 접합 요소, 가로 부재, 바퀴 주변, 바퀴-주변 모듈, 크래시 박스, 후방 엔드, 스페어-바퀴 홈, 엔진 커버, 엔진-오일통, 수조 어셈블리, 엔진-강성 시스템 (프론트-엔드 강성 시스템), 차대 요소, 차량 바닥, 문턱, 문턱 보강 시스템, 바닥 보강 시스템, 좌석 보강 시스템, 가로 좌석 부재, 프레임, 좌석 싸개, 일체화된 안전 벨트를 갖거나 갖지 않는 좌석 등받침, 화물 선반, 전체 차량-문 구조, A-컬럼의 연결을 위한 접합 요소, 가로 부재, 바닥-강성 시스템, 가로 좌석 부재, 벨브 커버, 발전기 또는 전기 모터용 엔드-실드용으로 자동차에서 사용되는 것을 특징으로 하는 경량 요소의 용도.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 열가소성 물질에 의해 보강되고 높은 기계적 하중의 전달에 적합하고 표면 예비처리된 알루미늄으로 이루어진 모체로 이루어지며, 그의 물리적 특성을 개선하기 위해 특정 유동 보조제가 열가소성 물질에 첨가된, 혼성 요소 또는 중공 챔버 경량 요소라고도 하는, 혼성 디자인의 경량 요소에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 적절하게 디자인된 이러한 경량 요소는 차량 부품을 위해, 또는 사무용 기기, 가정용 기기, 또는 다른 기기의 내하중 요소(load-bearing element)에, 또는 장식 목적의 디자인 요소 등에 사용된다.
- [0003] 이하 혼성 요소라고도 하는, 혼성 디자인의 경량 요소의 특징은 주로 금속으로 이루어진 모체의, 또는 적절하다면, 외피형(shell-type)인 중공체의 그 안에 도입되거나 그 위에 결합된 플라스틱 부품에 대한 맞물린 연결이다. 본 발명의 목적을 위해, 이들을 또한 경량 요소라고 하고, 외피형 요소의 경우 중공 챔버 경량 요소라고도 한다.
- [0004] 독일 특허 출원 공개 제27 50 982호에는 바람직하게는 금속으로 이루어진, 2개 이상의 부품을 수반하는 비-탈착식 연결이 개시되어 있으며, 여기서 연결부는 플라스틱으로 이루어지고, 연결하고자 하는 부품을 수용하는 금형에서 예를 들어 사출 성형 공정에 의해 제조된다. EP-A 0 370 342호에는 그 내부가 모체에 단단히 연결된 보강 늑재(rib)를 가지고, 상기 보강 늑재가 성형-부착된(moulded-on) 플라스틱으로 이루어져 있고 그의 모체에 대한 연결이 상기 모체 내의 천공에 의해 불연속적 연결 부위에서 달성되며, 여기서 플라스틱이 이를 통해 천공의 영역을 가로질러 뚫어 있어 단단한 맞물린 연결을 달성하는, 외피형 모체로 이루어진 혼성 디자인의 경량 요소가 개시되어 있다.
- [0005] WO 2002/068257 A1호에는 금속과 플라스틱으로 이루어진 "일체화된 구조"가 개시되어 있으며, 두 성분을 서로 단단히 연결하기 위한 다수의 수단이 기재되어 있다. WO 2004/071741 A1호에는 먼저 플라스틱을 금속 부품 내의 구멍에 통과시키고 플래스시 재료를 다른 면 위에 남기는 방식으로 플라스틱을 외피형 금속 부품 위에 성형하고, 이어서 상기 재료가 단단한 맞물린 연결을 야기하기 전에 추가의 전환 작업이 요구되는 두 가지 작업을 이용하는 별법의 절차가 개시되어 있다. EP 1 294 552 B1호에는 혼성 요소의 제조를 위해, 금속 코어가 완전하게 아닌 단지 국지적으로 플라스틱에 의해 덧성형(overmoulding)되어 단단한 맞물린 연결을 제공하는 것이 가능함이 개시되어 있다. WO 2004/011315 A1호에는 금속 부품이 상기 덧성형된 플라스틱과 단단한 맞물린 연결을 위한 구멍을 상부 및 하부 둘 다에 제공하는 또 다른 변형을 기재하고 있다. WO 2001/38063 A1호에는 상이한 재료, 예를 들어 플라스틱과 금속, 또는 상이한 금속 또는 플라스틱으로 된 2개 이상의 시트형 작업편으로 이루어지며, 상기 작업편이 그 주변 영역에서 서로 연결되어 있고, 상기 연결이 성형-부착된 열가소성 물질로 이루어져 있는 복합 플라스틱 부품이 기재되어 있다. EP 1 223 032 A2호에는 혼성 디자인의 시트형 경량 요소가 개시되어 있다. US 6,761,187 B1호에는 열가소성 물질로 이루어진 일체화된 패쇄부가 있는 채널 또는 관 형태의 혼성 요소가 개시되어 있다.
- [0006] 혼성 디자인의 경량 요소는 충돌 시 높은 에너지 흡수, 높은 안정성, 및 중량 감소가 중요한 모든 경우에, 즉

예를 들어 자동차의 구성에 매우 적합함이 즉각 인지되었다. EP 0 679 565 B1호에는 하나 이상의 강성 횡단 막대가 프런트 엔드의 대부분의 길이에 걸쳐 뻗어있고 1종 이상의 지지 부품이 강성 횡단 막대의 말단 영역 위에 주조되고 플라스틱으로 이루어진 자동차의 프런트 엔드가 개시되어 있다. EP 1 032 526 B1호에는 스틸 시트 모체, 보강되지 않은 비결정질 열가소성 재료, 유리-섬유-보강 열가소성 물질, 및 또한 예를 들어 폴리아미드로 이루어진 늑재로 이루어진 자동차의 프런트 모듈을 위한 내하중 구조가 개시되어 있다. DE 100 53 840 A1호에는 마주하여 배열된 금속 시트 및 열가소성 또는 열경화성 물질로 이루어진 연결 늑재로 이루어진 범퍼 시스템 또는 에너지-흡수제 요소가 개시되어 있다. WO 2001/40009 A1호에는 자동차의 브레이크 페달, 클러치 페달 또는 가속기 페달에서의 혼성 기술의 사용이 개시되어 있다. EP 1 211 164 B1호에도 또한, 혼성 구조를 이용하는, 자동차 라디에이터 설비를 위한 지지 구조가 기재되어 있다. DE 101 50 061 A1호에는 혼성 디자인의 차량 프런트 모듈 내의 상부 가로 부재가 개시되어 있다. US 6,688,680 B1호에는 자동차 내의 혼성 디자인의 가로 부재가 기재되어 있다. EP 1 380 493 A2호에는 자동차의 프런트 엔드 패널의 또 하나의 예가 제공되어 있지만, 여기서 상기 재료는 금속 부품의 전체 주위로 주입되지 않고, 그를 지지하는 망의 형태이다. 혼성 디자인의 경량 요소는 프런트 엔드 또는 페달을 위해서 뿐만 아니라 차량 차체의 어디에도 사용될 수 있다. 이러한 예는 문 케이싱(door casing)이 있는 차량 문의 경우 DE 100 18 186 B4호에, 차량의 실제 차체의 경우 EP 1 232 935 A1호에, 그리고 자동차의 내하중 요소의 경우 DE 102 21 709 A1호에 제공되어 있다.

[0007] 고유동성 열가소성 조성물은 매우 다양한 성형 공정, 예컨대 사출 성형 적용을 위해 중요하다. 예로서, 전기 및 전자 산업 및 자동차 산업에서의 박벽형 요소는 상응하는 사출 성형 기기를 위한 최소 충전 압력 또는 클램핑력을 사용하면서 금형을 채우기 위해 저점도의 열가소성 조성물을 필요로 한다. 이는 또한 다중 공동 금형으로 공지된 것에서 공유 게이팅 시스템에 의한 다수의 사출 성형 요소의 동시 충전과도 관련된다. 또한, 저점도 열가소성 조성물은 종종 더 짧은 순환 시간을 달성할 수 있다. 양호한 유동성은 또한 고도로 충전된 열가소성 조성물, 예를 들어 유리 섬유 함량 및/또는 광물 함량이 40 중량% 초과인 열가소성 조성물의 경우 특히 매우 중요하다.

[0008] 그러나, 상기 언급된 출원에서 단단한 금속-플라스틱 복합물이 금속 내의 천공 및 상기 천공을 통해 유동하는 열가소성 물질을 통해 우선 달성된다는 점은 명백하다. 그의 단점은 첫째로 추가량의 열가소성 물질이 요구되고, 이에 따라 중량이 증가한다는 것이고, EP A 13 80 493호에 따른 추가 망이 제공되지 않을 경우 단단한 맞물림 연결이 천공에서 우선적으로 존재한다는 것이다. 따라서, 금속 표면의 상당한 부분이 금속의 플라스틱에 대한 단단한 맞물림 연결을 위해 전혀 이용가능하지 않다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 첫째로 종래 기술로부터 공지된 이점, 예를 들어 높은 버클링 내성, 높은 비틀림 안정성, 상대적으로 높은 강도, 상대적으로 낮은 중량, 및 제조 동안의 상대적으로 낮은 성형 온도를 갖는 혼성 디자인의 중공 챔버 경량 요소의 제조에 있으나, 이 때 금속-플라스틱 복합체는 금속의 개별 천공, 또는 금속 주위의 망에 의해 달성되지 않고, 대신에 금속 표면 상의 플라스틱 형태의 전체 접촉 표면을 포함한다.

과제 해결수단

[0010] 상기 목적은 본 발명이 모체에 단단히 연결되고 성형-부착된 열가소성 물질로 이루어진 보강 구조를 가지고 알루미늄으로 이루어진 모체로 이루어지고, 사용된 열가소성 물질이

[0011] A) 99.99 내지 10 중량부, 바람직하게는 99.5 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 99.0 내지 55 중량부의 폴리아미드, 및

[0012] B) 0.01 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.25 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 1.0 내지 15 중량부의

[0013] B1) 2.16 kg의 시험 중량으로 190℃에서 측정 또는 결정한 MFI (용융 흐름 지수)가 100 g/10분 이상이며, 1종 이상의 올레핀, 바람직하게는 α-올레핀과, 1종 이상의 지방족 알코올, 바람직하게는 1개 내지 30개의 탄소 원자가 있는 지방족 알코올의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 1종 이상의 공중합체, 또는

[0014] B2) OH가 (DIN 53240, 파트 2에 따름)가 1 내지 600 mg KOH/g 폴리카르보네이트인 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는

- [0015] B3) 1종 이상의 A_xB_y 유형 (여기서, x 는 1.1 이상이고, y 는 2.1 이상임)의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르, 또는
- [0016] B4) 1종 이상의 화학식 (I) $R-COO-(Z-O)_nOC-R$ (상기 식 중, R은 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 분지쇄 또는 직쇄 알킬기이고, Z는 분지쇄 또는 직쇄 C_2 내지 C_{15} 알킬렌기이고, n 은 2 내지 20의 정수임)의 저분자량 폴리알킬렌 글리콜 에스테르 (PAGE), 또는
- [0017] B1)과 B2)의 혼합물, 또는 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B4)의 혼합물, 또는 B2)와 B4)의 혼합물, 또는 B3)과 B4)의 혼합물, 또는 성분 B1) 내지 B4)의 3원 혼합물
- [0018] 을 포함하는 중합체 성형 조성물을 포함하고, 알루미늄 모체의 표면이 산 처리, 소다 처리, 아민 처리, 애노드 처리, 염기 처리 또는 레이저 처리의 군으로부터의 공정으로 예비처리되고, 모체와 열가소성 물질 사이의 단단한 맞물림 연결이 모체의 예비처리된 표면에 의해 달성되는 것을 특징으로 하는 경량 요소를 제공함에 따라 달성된다.
- [0019] 명확함을 위해, 본 발명의 범위는 일반적인 용어 또는 바람직한 범위로 상기 열거된 모든 정의 및 파라미터의 임의의 원하는 조합을 포함함을 유의해야 한다.
- [0020] 그러나, 본 발명에 따라, 폴리아미드라는 용어는 또한 별형 구조의 거대분자 사슬을 함유하고 선형 거대분자 사슬을 함유하는 폴리아미드를 포함한다. 그의 구조가 개선된 유동을 제공하는 상기 폴리아미드는 DE 699 09 629 T2호에 따라 적어도
- [0021] a) 화학식 (II) $R_1-(-A-Z)_m$ 의 단량체,
- [0022] b) 화학식 (IIIa) $X-R_2-Y$ 및 (IIIb) $R_2-NH-C=O$ 의 단량체,
- [0023] c) 화학식 (IV) $Z-R_3-Z$ 의 단량체 (상기 식 중, R_1 은 2개 이상의 탄소 원자를 함유하고 헤테로원자를 함유할 수 있는 선형 또는 환형, 방향족 또는 지방족 탄소 라디칼이고, A는 공유 결합 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자가 있는 지방족 탄화수소 라디칼이고, Z는 일차 아민 라디칼 또는 카르복시기이고, R_2 및 R_3 은 동일하거나 상이하며, 2개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하고 헤테로 원자를 함유할 수 있는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족, 치환 또는 비치환된 탄화수소 라디칼이고, X가 카르보닐 라디칼일 경우 Y는 일차 아민 라디칼이거나, X가 일차 아민 라디칼일 경우 Y는 카르보닐 라디칼이고, m 은 3 내지 8의 정수임)
- [0024] 를 포함하는 단량체의 혼합물을 중합하여 얻어진다.
- [0025] 단량체 혼합물 중, 화학식 II의 단량체의 몰농도는 0.1% 내지 2%, 화학식 IV의 단량체의 몰농도는 0.1% 내지 2%이고, 여기서 100%를 구성케 하는 나머지는 일반 화학식 IIIa 및 IIIb의 단량체에 해당한다. 상기 폴리아미드는 별형 구조로 인해 이미 증진된 유동성을 나타내므로, 성분 B)를 이용하는 것과는 독립적으로 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명의 목적을 위해, 알루미늄은 상업적으로 입수가 가능한 합금 중 어느 것 중의 알루미늄이거나, 또는 그 밖에는 알루미늄 발포체이다. 본 발명의 목적을 위해 바람직한 알루미늄 합금은 AlMg3, AlMg2.7Mn, AlMg3.5Mn, AlMg4Mn, AlMg4.5Mn, AlMg5Mn, AlMgSi (6016-T4 및 6016-T6), AlMn, AlMg, AlMgMn, AlCuMg, AlCuSiMn, AlMgSi, AlZnMg, AlZnMgCu, AlSi, AlSiMg, AlSiCu, AlMgSi, AlCuTi 또는 AlCuTiMg의 군으로부터의 합금이다.
- [0027] 한 바람직한 실시양태에서, 성형-부착된 열가소성 물질과 모체 사이의 단단한 맞물림 연결은 또한, 불연속적 연결 부위에 의해, 구체적으로 모체의 천공에 의해 달성될 수 있으며, 여기서 열가소성 물질은 천공을 통과하고, 천공의 영역 너머로 뻗어있어, 단단한 맞물림 연결 (이는 임의의 경우에 알루미늄 모체의 예비처리된 표면에 의해 이미 달성됨)을 추가적으로 보강한다.
- [0028] 단단한 맞물림 연결을 달성하기 위해 알루미늄 모체 상에 본 발명에 따라 요구되는 표면 처리는 원칙적으로 여러 공정에 의해 달성될 수 있다. 본 발명에 따라 바람직한 공정은 산 처리, 소다 처리, 아민 처리, 애노드 처리, 염기 처리 또는 레이저 처리이다. 본 발명의 한 바람직한 실시양태에서, 다른 표면 개질법을 추가로 사용

하여, 언급된 처리의 유형에 의해 제조된 알루미늄 표면적을 증가시킬 수 있다. 본원의 한 바람직한 실시양태는 누진(graduated) 접착-촉진제 층 (플라스틱-금속)을 이용하며, 이는 열성 분무로 도포되고, 접착력을 증가시키는 상이한 방법을 제공한다.

- [0029] EP 1 958 763 A1호 또는 EP 1 559 541 A1호 (전문을 본원에 참고로 인용함)는 본 발명에 따라 바람직한 상기 언급된 예비처리 방법의 예를 제시한다. 이에 따라, 산 처리를 위해, 무기산, 특히 바람직하게는 상기 무기산 (특히, 염산, 황산, 질산)의 수용액, 또는 플루오르화수소암모늄의 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0030] 소다 처리를 위해, 가성 소다 (NaOH)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0031] 아민 처리를 위해, 암모니아, 히드라진 또는 유기 아민 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 목적을 위해 바람직한 유기 아민은, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 에틸렌디아민, 에탄올아민, 알릴아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 아닐린 등의 군으로부터의 아민이다.
- [0032] 애노드 처리를 위해, 알루미늄 부품 또는 알루미늄 모체를 먼저 제조하여 오일 또는 지방을 제거한 다음, 알칼리 처리를 실시하고, 마지막으로 산성 수용액 중에서 애노드 공정으로 산화알루미늄 층에 의해 전해 코팅한다. 섭씨 50 내지 90℃에서 10 내지 20% 농도의 가성 소다 수용액을 사용하여 알칼리 처리를 한 다음, 화학 연마하는 것이 바람직하다. 상기 공정에서, 알루미늄 부품 또는 알루미늄 모체를 섭씨 80 내지 100℃에서 무기산, 바람직하게는 질산, 인산 또는 황산 등의 고농도 수용액에 몇초간 침지시킨다.
- [0033] 알칼리 처리 공정을 위해, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 토금속 수산화물의 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 수산화물은, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 수산화스트론튬, 수산화바륨 또는 수산화라듐의 군으로부터의 수산화물이다.
- [0034] 레이저 처리를 위해, 펄스형(pulsed) Nd:YAG 레이저 조사를, 적절하다면 검류계 스캔 시스템과 함께 이용한다. 상기 방법으로 알루미늄 부품에 다양한 구조를 적용할 수 있다. 바람직한 구조는 구조적 밀도가 0.15인 점(point) 구조, 구조적 밀도가 0.31인 선형 구조, 구조적 밀도가 0.53인 교차 구조이다. 구조의 너비는 바람직하게는 20 마이크로미터이다. 구조의 깊이는 바람직하게는 30 마이크로미터이다. 간격은 바람직하게는 100 마이크로미터이다 (문헌 [Joining Plastics, 3/08 pages 210-217]).
- [0035] 이어서, 열가소성 물질의 성형-부착은 바람직하게는 하나의 작업으로 달성된다. 모체에 덧성형을 필요로 하는 천공을 여전히 추가로 있는 경우, 열가소성 물질의 성형-부착 및 덧성형은 하나, 둘 또는 셋 또는 그 이상의 단계로 수행될 수 있으며, 또한 형성 공정은 마주보는 면 위의 플래시 물질 상에서 수행되어 플러그를 제공할 수 있다.
- [0036] 표면 예비처리된 알루미늄으로 이루어진 모체는 바람직하게는 외피형, 특히 바람직하게는 U형이어서, 보강 구조, 예컨대 열가소성 물질로 이루어진 보강 늑대를 수용한다. 또한, 표면 예비처리된 알루미늄으로 이루어진 모체는, 차량 문의 경우 또는 하기 다음 단계에서 열거된 별법의 자동차용 요소의 경우 다른 모양을 가질 수 있다. 표면 예비처리된 알루미늄으로 이루어진 모체의 3차원 모양은 본질적으로 제조되는 성형물의 모양을 통해 결정된다.
- [0037] 본 발명에 따른 혼성 디자인의 경량 요소를 제조하는데 열가소성 물질이 사용되는 경우, 열가소성 물질의 가공 방법에는 공지된 성형 공정, 바람직하게는 사출 성형, 용융 압출, 압축 성형, 스탬프 또는 블로우 성형이 포함된다.
- [0038] 본 발명에 따라, 폴리아미드가 가공하고자 하는 성형 조성물 중 열가소성 물질 또는 성분 A)로서 사용된다. 본 발명에 따른 바람직한 폴리아미드는 문헌 [Kunststoff-Taschenbuch (Plastics Handbook) (Ed. Saechtling), 1989 edition]에 예로서 기재되어 있으며, 이는 또한 공급원을 언급한다. 당업자는 상기 폴리아미드의 제조를 위한 방법들을 알고 있다. 달성되는 효과는 열가소성 물질이 표면 예비처리된 알루미늄 모체에 부분적으로만 또는 그의 표면 전체에 걸쳐서 단단하게 연결되거나, 또는 EP 1 380 493 A2호의 경우와 같이, 그 주위에 단지방을 형성하는지 여부에 무관하게, 그리고 열가소성 물질이 추가적으로 표면 예비처리된 알루미늄 모체에 예를 들어 레이저에 의해 연결되거나 또는 접착에 의해 고정되거나, 또는 WO 2004/071741호에서와 같이, 추가의 작업을 사용하여 플라스틱 부품 및 금속 부품의 단단한 맞물린 연결을 얻는지 여부에 상관없이, 혼성 기술을 사용하기 위한 상기 언급된 종래 기술로부터 공지된 모든 변형과 함께 명백하다.
- [0039] 성분 A)로서 사용되는 바람직한 폴리아미드는 나일론-6 (PA 6) 또는 나일론-6,6 (PA 66), 또는 주로 폴리아미드

를 포함하는 블렌드이다.

- [0040] 성분 A)로 본 발명에 따라 특히 바람직하게 사용되는 폴리아미드는 디아민과 디카르복실산 및/또는 5개 이상의 고리 부재를 갖는 락탐, 또는 상응하는 아미노산에서 출발하여 제조될 수 있는 반결정질 폴리아미드이다. 상기 목적을 위해 사용될 수 있는 출발 물질은 지방족 및/또는 방향족 디카르복실산, 예를 들어 아디프산, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸아디프산, 아젤라산, 세바스산, 이소프탈산, 테레프탈산, 지방족 및/또는 방향족 디아민, 예를 들어 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 1,9-노난디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 이성질체 디아미노디시클로헥실메탄, 디아미노디시클로헥실프로판, 비스아미노메틸시클로헥산, 페닐렌디아민, 크실릴렌디아민, 아미노카르복실산, 예를 들어 아미노카프로산, 또는 상응하는 락탐이다. 다수의 언급된 단량체로 이루어진 코폴리아미드가 포함된다.
- [0041] 본 발명에 따라 바람직한 폴리아미드는 카프로락탐으로부터, 매우 특히 바람직하게는 ϵ -카프로락탐으로부터, 및 PA6, PA66, 및 다른 지방족 및/또는 방향족 폴리아미드 또는 상응하는 코폴리아미드를 기재로 하는 대부분의 컴파운딩(compounding)된 물질로부터 제조된 것이며, 여기서 중합체 사슬 중 각 폴리아미드기마다 3개 내지 11개의 메틸렌기가 존재한다.
- [0042] 본 발명에 따라 성분 A)로서 사용되는 반결정질 폴리아미드는 또한 다른 폴리아미드 및/또는 추가 중합체와의 혼합물로서 사용될 수 있다. 따라서, 존재하는 별형 거대분자 사슬의 수 백분율이 50% 내지 90%라는 점에서 DE 699 09 629 T2호에 따른 폴리아미드를 사용하는 것도 또한 가능하다.
- [0043] 통상의 첨가제는 폴리아미드의 용융물 중에서 혼합하거나, 또는 표면에 적용할 수 있으며, 그 예로는 이형제, 안정화제 및/또는 유동 보조제가 있다.
- [0044] 그러나, 별법의 한 실시양태에서, 적절하다면 폴리아킬렌 테레프탈레이트, 예컨대 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)와의 혼합물로 재생 PA 물질을 사용하는 것도 또한 가능하다.
- [0045] 본 발명에 따르면, 재생물질이라는 용어에는 다음의 것들이 포함된다.
- [0046] 1) "후-산업 재생물질", 이는 중축합 반응 동안 발생하는 생산 폐기물 또는 사출 성형에 의한 가공 동안에 발생하는 스프루(sprue), 사출 성형 또는 압출로부터의 개시(start-up) 생성물, 또는 압출 시트 또는 포일로부터의 연부 절편이다.
- [0047] 2) "후-소비자 재생물질", 이는 최종 소비자에 의해 이용 후 수집되고 처리된 플라스틱 물품이다.
- [0048] 두 유형의 재생물질은 재분쇄 형태 또는 펠렛 형태로 사용될 수 있다. 후자의 경우, 조질의 재생물질은 압출기에서 용융되고, 분리 및 정제 후, 펠렛화된다. 이는 주로 취급 및 자유 유동, 및 가공의 추가 단계를 위한 계량을 용이하게 한다.
- [0049] 펠렛화 재생물질 또는 재분쇄 형태의 재생물질을 사용하는 것이 가능하나, 여기서 최대 연부 길이는 10 mm, 바람직하게는 8 mm 미만이어야 한다.
- [0050] 본 발명에 따라 사용되는 성형 조성물은 성분 B)로서, B1) 1종 이상의 올레핀, 바람직하게는 α -올레핀, 및 1종 이상의 지방족 알코올의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 공중합체, 바람직하게는 랜덤 공중합체를 포함할 수 있다. 한 바람직한 실시양태에서, 이는 MFI가 100 g/10분 이상, 바람직하게는 150 g/10분 이상, 특히 바람직하게는 300 g/10분 이상인, 1종 이상의 올레핀, 바람직하게는 α -올레핀, 및 1종 이상의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 랜덤 공중합체이며, 여기서 본 발명의 목적을 위해 MFI (용융 유동 지수)는 2.16 kg의 실험 중량으로 190°C에서 균일하게 측정 또는 결정하였다. MFI 상한은 약 900 g/10분이다.
- [0051] 특히 바람직한 한 실시양태에서, 공중합체 B1)은 4 중량% 미만, 특히 바람직하게는 1.5 중량% 미만, 매우 특히 바람직하게는 0 중량%의, 에폭사이드, 옥세탄, 무수물, 이미드, 아지리딘, 푸란, 산, 아민 및 옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택된 추가 반응성 관능기를 함유하는 단량체 단위로 이루어져 있다.
- [0052] 공중합체 B1)의 구성성분으로서 적합한 올레핀, 바람직하게는 α -올레핀은, 바람직하게는 2개 내지 10개의 탄소 원자가 있으며, 하나 이상의 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 기에 의해 치환될 수 있다.
- [0053] 바람직한 올레핀은 에텐, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 3-메틸-1-펜텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다. 특히 바람직한 올레핀은 에텐 및 프로펜이고, 에텐이 특히 바람직하다.
- [0054] 기재된 올레핀의 혼합물 또한 적합하다.

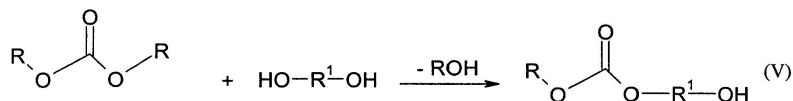
- [0055] 추가로 바람직한 실시양태에서, 에폭사이드, 옥세탄, 무수물, 이미드, 아지리딘, 푸란, 산, 아민 및 옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택된 공중합체 B1)의 추가 반응성 관능기는 올레핀에 의해 공중합체 B1)에 단독으로 도입된다.
- [0056] 공중합체 B1) 중의 올레핀 함량은 50 내지 90 중량%, 바람직하게는 55 내지 75 중량%이다.
- [0057] 공중합체 B1)은 올레핀과 함께 제2 구성성분을 통해 추가로 정의된다. 적합한 제2 구성성분은 알킬기 또는 아릴알킬기가 1개 내지 30개의 탄소 원자로 형성된 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르 또는 아릴알킬 에스테르이다. 여기서 알킬 또는 아릴알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있고, 또한 시클로지방족 또는 방향족기를 함유할 수 있고, 이와 함께 또한 하나 이상의 에테르 또는 티오에테르 관능기로 치환될 수도 있다. 이와 관련하여 다른 적합한 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트는 오직 1개의 히드록시기 및 최대 30개의 탄소 원자가 있는 올리고에틸렌 글리콜 또는 올리고프로필렌 글리콜을 기재로 하는 알코올 성분으로부터 합성된 것이다.
- [0058] 예로서, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트의 알킬기 또는 아릴알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-펜틸, 1-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 1-헵틸, 3-헵틸, 1-옥틸, 1-(2-에틸)헥실, 1-노닐, 1-데실, 1-도데실, 1-라우릴 또는 1-옥타데실로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 6개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 알킬기 또는 아릴알킬기가 바람직하다. 선형 알킬기와 동일한 수의 탄소 원자를 갖지만, 더 낮은 유리 전이 온도 T_g 를 제공하는 분지형 알킬기 또한 특히 바람직하다.
- [0059] 본 발명에 따르면, 아릴기는 방향족 골격 기재 분자 잔기이며, 바람직하게는 페닐 라디칼이다.
- [0060] 올레핀이 2-에틸헥실 아크릴레이트와 공중합된 공중합체 B1)이 본 발명에 따라 특히 바람직하다. 기재된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 혼합물이 또한 적합하다.
- [0061] 여기서 공중합체 B1) 중 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 총량을 기준으로 60 중량% 초과, 특히 바람직하게는 90 중량% 초과, 매우 특히 바람직하게는 100 중량%의 2-에틸헥실 아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0062] 추가로 바람직한 실시양태에서, 공중합체 B1) 내의 에폭사이드, 옥세탄, 무수물, 이미드, 아지리딘, 푸란, 산, 아민, 옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택된 추가 반응성 관능기는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트에 의해 공중합체 B1)에 단독으로 도입된다.
- [0063] 공중합체 B1) 내의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 함량은 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 25 내지 45 중량%이다.
- [0064] 적합한 공중합체 B1)은 그의 구성뿐만 아니라 그의 낮은 분자량을 특징으로 하며, 2.16 kg의 부하로 190°C에서 측정된 그의 MFI 값 (용융 유동 지수)은 100 g/10분 이상, 바람직하게는 150 g/10분 이상, 특히 바람직하게는 300 g/10분 이상이다. MFI 상한은 약 900 g/10분이다.
- [0065] 성분 B1)로서 특히 적합한 공중합체는 아토피나(Atofina)에 의해 상품명 로트릴(Lotryl)[®] EH로 공급되는 물질의 군으로부터 선택된 것이며, 이는 보통 고온 용융 접착제로서 사용된다.
- [0066] 본 발명에 따른 성형 조성물은 성분 B)로서, B1)에 대한 별법으로서, 0.01 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 특히 0.7 내지 10 중량%의, B2) OH가 (DIN 53240, 파트 2에 따름)가 1 내지 600 mg KOH/g 폴리카르보네이트, 바람직하게는 10 내지 550 mg KOH/g 폴리카르보네이트, 특히 50 내지 550 mg KOH/g 폴리카르보네이트인 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는 성분 B3)로서 1종 이상의 초분지형 폴리 에스테르, 또는 B1)과 B2)의 혼합물, 또는 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B2)와 B3)의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 목적을 위해, 초분지형 폴리카르보네이트 B2)는 히드록시기 및 카르보네이트기가 있는 비가교형 거대 분자이며, 이들은 구조 및 분자 불균일성을 둘다 갖는다. 그의 구조는 첫째로 덴드리머와 동일한 방식이지만 분지의 사슬 길이가 불균일한 중앙 분자를 기재로 할 수 있다. 둘째로, 이들은 또한 관능성 펜던트기가 있는 선형 구조일 수 있거나, 또는 이들은 선형 및 분지형 분자 부분이 있는 두 극단부를 조합할 수 있다. 또한, 덴드리머형 및 초분지형 중합체의 정의에 관해 문헌 [P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718] 및 문헌 [H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499]를 참조하기 바란다.
- [0068] 본원에서 "초분지형"은 분지도 (DB), 즉 분자당 수지상 결합의 평균 수 + 말단기의 평균 수가 10 내지 99.9%,

바람직하게는 20 내지 99%, 특히 바람직하게는 20 내지 95%임을 의미한다.

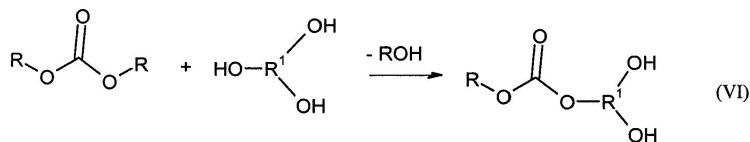
- [0069] 본원에서 "텐드리머형"은 분지도가 99.9 내지 100%임을 의미한다. "분지도"의 정의에 대해 문헌 [H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30]을 참조하기 바란다.
- [0070] 성분 B2)의 수 평균 몰 질량 M_n 은 바람직하게는 100 내지 15,000 g/몰, 바람직하게는 200 내지 12,000 g/몰, 특히 500 내지 10,000 g/몰이다 (GPC, PMMA 표준).
- [0071] 유리 전이 온도 T_g (DSC, DIN 53765에 따름)는 특히 -80 내지 +140°C, 바람직하게는 -60 내지 120°C이다.
- [0072] 특히, 23°C에서의 점도 (mPas) (DIN 53019에 따름)는 50 내지 200,000, 특히 100 내지 150,000, 매우 특히 바람직하게는 200 내지 100,000이다.
- [0073] 성분 B2)는 바람직하게는 적어도 하기 단계들을 포함하는 공정을 통해 얻을 수 있다.
- [0074] a) 알코올 ROH가 제거되어 1종 이상의 축합물 (K)를 제공하는 화학식 $RO(CO)_nOR$ 의 1종 이상의 유기 카르보네이트 (CA)와 3개 이상의 OH기가 있는 1종 이상의 지방족, 지방족/방향족 또는 방향족 알코올 (AL)의 반응 (상기 식 중, 각 R은 서로 독립적으로, 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 직쇄형 또는 분지형 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고, 라디칼 R은 또한 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고, n은 1 내지 5의 정수임), 또는
- [0075] ab) 염화수소가 제거되는, 포스젠, 디포스젠 또는 트리포스젠과 a)에서 언급된 알코올 (AL)과의 반응, 또는
- [0076] b) 고관능성 고분지형, 또는 고관능성 초분지형 폴리카르보네이트를 제공하는 축합물 (K)의 분자간 반응 (여기서 반응 혼합물 중 카르보네이트에 대한 OH기의 정량적인 비는 축합물 (K)에 평균적으로 1개의 카르보네이트기와 1개 초과인 OH기 또는 1개의 OH기와 1개 초과인 카르보네이트기가 있도록 하는 방식으로 선택됨).
- [0077] 포스젠, 디포스젠 또는 트리포스젠을 출발 물질로 사용할 수 있지만, 유기 카르보네이트가 바람직하다.
- [0078] 출발 물질로서 사용되는 화학식 $RO(CO)OR$ 의 유기 카르보네이트 (CA)의 라디칼 R은 각각 서로 독립적으로 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 직쇄형 또는 분지형 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이다. 두 라디칼 R은 또한 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있다. 라디칼은 바람직하게는 지방족 탄화수소 라디칼, 특히 바람직하게는 1개 내지 5개의 탄소 원자가 있는 직쇄형 또는 분지형 알킬 라디칼, 또는 치환 또는 비치환된 페닐 라디칼이다.
- [0079] 특히, 화학식 $RO(CO)OR$ 의 단순한 카르보네이트를 사용한다 (n은 바람직하게는 1 내지 3, 특히 1임).
- [0080] 예로서, 디알킬 또는 디아릴 카르보네이트는 지방족, 방향지방족 또는 방향족 알코올, 바람직하게는 모노알코올과 포스젠의 반응으로부터 제조될 수 있다. 이들은 또한 귀금속, 산소 또는 NO_x 의 존재하에 CO에 의한 알코올 또는 페놀의 산화성 카르보닐화에 의해 제조될 수 있다. 디아릴 또는 디알킬 카르보네이트의 제조 방법과 관련하여 또한 문헌 ["Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH]를 참조하기 바란다.
- [0081] 적합한 카르보네이트의 예에는 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 카르보네이트, 예컨대 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 1,2- 또는 1,3-카르보네이트, 디페닐 카르보네이트, 디톨릴 카르보네이트, 디크실릴 카르보네이트, 디나프틸 카르보네이트, 에틸 페닐 카르보네이트, 디벤질 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트, 디이소부틸 카르보네이트, 디헥실 카르보네이트, 디옥틸 카르보네이트, 디데실 카르보네이트 또는 디도데실 카르보네이트가 포함된다.
- [0082] n이 1 초과인 카르보네이트의 예에는 디알킬 디카르보네이트, 예컨대 디(tert-부틸) 디카르보네이트 또는 디알킬 트리카르보네이트, 예컨대 디(tert-부틸) 트리카르보네이트가 포함된다.
- [0083] 지방족 카르보네이트, 특히 라디칼이 1개 내지 5개의 탄소 원자를 포함하는 지방족 카르보네이트, 예를 들어 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트 또는 디이소부틸 카르보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0084] 유기 카르보네이트는 3개 이상의 OH기가 있는 1종 이상의 지방족 알코올 (AL)과, 또는 2종 이상의 상이한 알코올의 혼합물과 반응한다.

- [0085] 3개 이상의 OH기가 있는 화합물의 예에는 글리세롤, 트리메틸올메탄, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올, 트리스(히드록시메틸)아민, 트리스(히드록시에틸)아민, 트리스(히드록시프로필)아민, 펜타에리트리톨, 디글리세롤, 트리글리세롤, 폴리글리세롤, 비스(트리메틸올프로판), 트리스(히드록시메틸) 이소시아누레이트, 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이트, 플로로글루시놀, 트리히드록시톨루엔, 트리히드록시디메틸벤젠, 플로로글루사이드, 헥사히드록시벤젠, 1,3,5-벤젠트리메탄올, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 또는 당, 예를 들어 글루코스, 3가 또는 고급 다가 알코올 및 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드를 기재로 하는 3가 또는 고급 다가 폴리에테르올, 또는 폴리에스테르올이 포함된다. 여기서 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올, 펜타에리트리톨, 및 이들의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 기재 폴리에테르올이 특히 바람직하다.
- [0086] 상기 다가 알코올은 2가 알코올 (AL')과의 혼합물로도 사용될 수 있되, 사용되는 모든 알코올의 평균 OH 관능가는 2 초과이다. 2개의 OH기가 있는 적합한 화합물의 예에는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,2-, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,2-, 1,3- 및 1,5-펜탄디올, 헥산디올, 시클로헥탄디올, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄, 비스(4-히드록시시클로헥실)에탄, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판, 1,1'-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 레조르시놀, 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시페닐, 비스(4-비스(히드록시페닐))술퍼드, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(히드록시메틸)벤젠, 비스(히드록시메틸)톨루엔, 비스(p-히드록시페닐)메탄, 비스(p-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로헥산, 디히드록시벤조페논, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 기재로 하는 2가 폴리에테르 폴리올, 폴리테트라히드로푸란, 폴리카프로락톤, 또는 디올 및 디카르복실산을 기재로 하는 폴리에스테르올이 포함된다.
- [0087] 디올은 폴리카르보네이트의 특성을 미세하게 조정한다. 2가 알코올을 사용할 경우, 1종 이상의 3가 알코올 (AL)에 대한 2가 알코올 (AL')의 비는 당업자에 의해 설정되며, 폴리카르보네이트의 목적하는 특성에 따라 좌우된다. 알코올(들) (AL')의 양은 일반적으로 알코올 (AL) 및 (AL') 모두 합한 총량을 기준으로 0 내지 39.9 몰%이다. 양은 바람직하게는 0 내지 35 몰%, 특히 바람직하게는 0 내지 25 몰%, 매우 특히 바람직하게는 0 내지 10 몰%이다.
- [0088] 포스젠, 디포스젠 또는 트리포스젠과 알코올 또는 알코올 혼합물과의 반응은 일반적으로 염화수소의 제거와 함께 일어나고, 고관능성 고분지형 폴리카르보네이트를 제공하는 카르보네이트와 알코올 또는 알코올 혼합물의 반응은 카르보네이트 분자로부터의 1관능성 알코올 또는 페놀의 제거와 함께 일어난다.
- [0089] 고관능성 고분지형 폴리카르보네이트는 그의 제조 후, 즉 추가 개질 없이 히드록시기 및/또는 카르보네이트기 말단을 갖는다. 이들은 다양한 용매, 예를 들어 물, 알코올, 에컨대 메탄올, 에탄올, 부탄올, 알코올/물 혼합물, 아세톤, 2-부타논, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 메톡시에틸 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트에 양호한 용해도를 갖는다.
- [0090] 본 발명의 목적을 위해, 고관능성 폴리카르보네이트는 중합체 골격을 형성하는 카르보네이트기 이외에, 추가로 3개 이상, 바람직하게는 6개 이상, 보다 바람직하게는 10개 이상의 말단 또는 펜던트 관능기가 있는 생성물이다. 관능기는 카르보네이트기 및/또는 OH기이다. 원칙적으로 말단 또는 펜던트 관능기의 수에 대한 상한은 존재하지 않지만, 관능가가 매우 높은 생성물은 원하지 않는 특성, 예컨대 높은 점도 또는 불량한 용해도를 나타낼 수 있다. 본 발명의 고관능성 폴리카르보네이트에는 대부분 500개 이하의 말단 또는 펜던트 관능기, 바람직하게는 100개 이하의 말단 또는 펜던트 관능기가 있다.
- [0091] 고관능성 폴리카르보네이트 (B2)를 제조하는 경우, 생성된 가장 단순한 축합물 (이하 축합물 (K)라고 함)이 평균적으로 1개의 카르보네이트기 또는 카르바모일기와 1개 초과 OH기 또는 1개의 OH기와 1개 초과 카르보네이트기 또는 카르바모일기를 포함하도록 하는 방식으로, 포스젠 또는 카르보네이트에 대한 OH기를 포함하는 화합물의 비를 조정하는 것이 필요하다. 여기서 카르보네이트 (A) 및 디- 또는 폴리알코올 (B)로 이루어진 축합물 (K)의 가장 단순한 구조는 XY_n 또는 Y_nX 배열을 생성한다 (여기서, X는 카르보네이트기이고, Y는 히드록시기이고, n은 일반적으로 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4, 특히 바람직하게는 1 내지 3의 수이다). 여기서 단일 생성기인 반응성 기는 일반적으로 하기에 "초점기"라 한다.
- [0092] 예로서, 카르보네이트 및 2가 알코올로부터 가장 간단한 축합물 (K)를 제조하는 동안 반응비가 1:1인 경우, 평

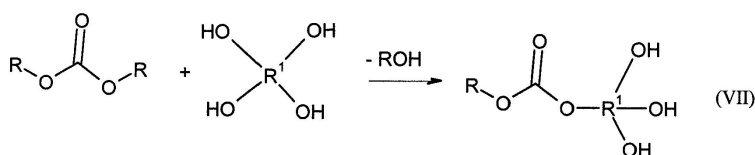
균적으로 하기 화학식 V에 예시된 XY 유형의 분자가 생성된다.



반응비가 1:1인 카르보네이트 및 3가 알코올로부터 축합물 (K)를 제조하는 동안, 평균적으로 하기 화학식 VI에 예시된 XY₂ 유형의 분자가 생성된다. 여기서 카르보네이트기가 초점기이다.

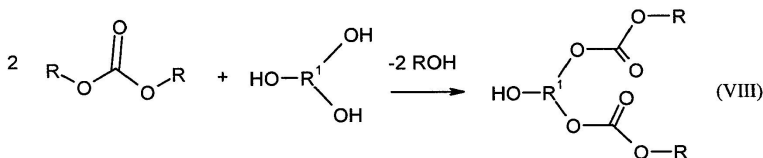


마찬가지로 반응비가 1:1인 카르보네이트 및 4가 알코올로부터 축합물 (K)를 제조하는 동안, 평균적으로 하기 화학식 VII에 예시된 XY₃ 유형의 분자가 생성된다. 여기서 카르보네이트기가 초점기이다.

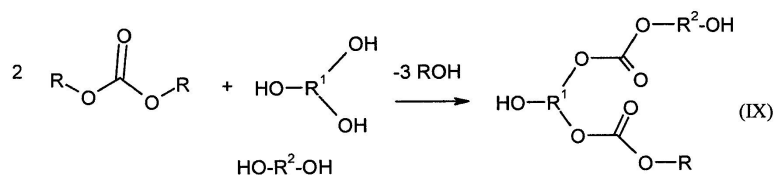


화학식 V 내지 VII에서 R은 상기 제공된 정의를 가지며, R¹은 지방족 또는 방향족 라디칼이다.

축합물 (K)는 예로서 또한 하기 화학식 VIII에 예시된 바와 같이 카르보네이트 및 3가 알코올로부터 제조될 수도 있으며, 반응 몰비는 2:1이다. 여기서, 평균적으로 X₂Y 유형의 분자가 생성되며, OH기가 초점기이다. 화학식 VIII에서, R 및 R¹은 화학식 V 내지 VII에서 정의된 바와 같다.



2관능성 화합물, 예로서 디카르보네이트 또는 디올이 또한 성분에 첨가되는 경우, 예로서 하기 화학식 IX에 예시된 바와 같이 쇠가 연장된다. 평균적으로 다시 XY₂ 유형의 분자가 생성되며, 카르보네이트기가 초점기이다.



화학식 IX에서, R²는 유기, 바람직하게는 지방족 라디칼이며, R 및 R¹은 상기 정의된 바와 같다.

또한, 합성을 위해 2종 이상의 축합물 (K)를 사용하는 것도 가능하다. 여기서, 먼저 2종 이상의 알코올 또는 2종 이상의 카르보네이트가 사용될 수 있다. 또한, 사용되는 알코올 및 카르보네이트 또는 포스겐의 비를 선택하여 상이한 구조의 다양한 축합물의 혼합물을 얻을 수 있다. 카르보네이트와 3가 알코올의 반응을 예로 들 수 있다. VI에 도시된 바와 같이 출발 생성물이 1:1의 비로 반응하는 경우, XY₂ 분자가 생성된다. VIII에 도시된 바와 같이 출발 생성물이 2:1의 비로 반응하는 경우, X₂Y 분자가 생성된다. 비가 1:1 내지 2:1인 경우, XY₂ 분자와 X₂Y 분자의 혼합물이 생성된다.

본 발명에 따라, 예로서 화학식 V 내지 IX에 기재된 간단한 축합물 (K)는 우선적으로 분자간 반응하여 고관능성

중축합물 (이하, 중축합물 (P)라고 함)을 형성한다. 축합물 (K) 및 중축합물 (P)를 제공하는 반응은 보통 벌크 또는 용액 중 0 내지 250℃, 바람직하게는 60 내지 160℃의 온도에서 수행한다.

[0106] 일반적으로 여기서 각각의 출발 물질에 대하여 비활성인 임의의 용매를 사용할 수 있다. 유기 용매, 예로서 테칸, 도데칸, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 크실렌, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 또는 용매 나프타를 사용하는 것이 바람직하다.

[0107] 한 실시양태에서, 축합 반응은 벌크로 수행된다. 반응을 가속화하기 위해, 반응 동안 유리된 페놀 또는 1가 알코올 ROH를 반응 평형상태로부터 적절하다면 감압에서 증류에 의해 제거할 수 있다.

[0108] 증류에 의해 제거하고자 하는 경우, 일반적으로 반응 동안 비점이 140℃ 미만인 알코올 ROH를 유리시키는 카르보네이트를 사용하는 것이 타당하다.

[0109] 또한, 촉매 또는 촉매 혼합물을 첨가하여 반응을 가속화할 수 있다. 적합한 촉매는 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응을 촉매하는 화합물, 예로서 알칼리금속, 바람직하게는 나트륨, 칼륨 또는 세슘의 수산화물, 탄산염, 탄산수소염, 3차 아민, 구아니딘, 암모늄 화합물, 포스포늄 화합물, 유기알루미늄, 유기주석, 유기아연, 유기티타늄, 유기지르코늄 또는 유기비스무트 화합물, 또는 이중 금속 시안화물 (DMC) 촉매로서 공지된 것, 예로서 DE-A 10138216호 또는 DE-A 10147712호에 기재된 것이다.

[0110] 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 디아자비시클로옥탄 (DABCO), 디아자비시클로노넨 (DBN), 디아자비시클로운데센 (DBU), 이미다졸류, 예컨대 이미다졸, 1-메틸이미다졸 또는 1,2-디메틸이미다졸, 티타늄 테트라부톡사이드, 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 디부틸주석 옥사이드, 디부틸주석 디라우레이트, 제1주석 디옥토에이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

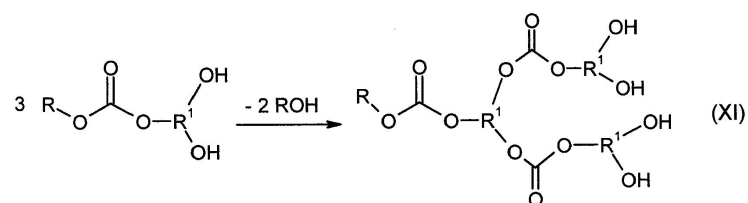
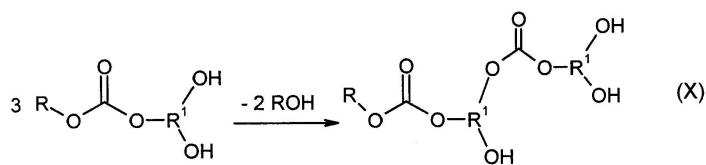
[0111] 일반적으로 첨가되는 촉매의 양은 사용되는 알코올 혼합물 또는 알코올의 양을 기준으로 50 내지 10,000 중량 ppm, 바람직하게는 100 내지 5,000 중량ppm이다.

[0112] 또한, 적합한 촉매의 첨가 또는 적합한 온도의 선택을 통해 분자간 중축합 반응을 제어하는 것도 가능하다. 또한, 중합체 (P)의 평균 분자량은 출발 성분의 조성 및 체류 시간에 의해 조정할 수 있다.

[0113] 승온에서 제조된 축합물 (K) 및 중축합물 (P)는 보통 비교적 장기간 동안 실온에서 안정하다.

[0114] 축합물 (K)의 성질로 인해 축합 반응으로부터 상이한 구조의 중축합물 (P)가 생성되며, 이들은 분지형이지만 가교되진 않는다. 또한, 이상적인 경우, 중축합물 (P)는 초점기로서의 1개의 카르보네이트기 및 2개 초과 OH기가 있거나 또는 초점기로서의 1개의 OH기 및 2개 초과 카르보네이트기가 있다. 여기서 반응기의 수는 사용된 축합물 (K)의 성질 및 중축합도에 기인한다.

[0115] 예로서, 화학식 II에 따른 축합물 (K)는 3중 분자간 축합을 통해 반응하여 하기 화학식 X 및 XI에 나타난 2종의 상이한 중축합물 (P)를 제공한다.



[0116]

[0117] 화학식 X 및 XI에서, R 및 R¹은 상기 정의된 바와 같다.

[0118] 분자간 중축합 반응을 종결시키는 다양한 방법이 존재한다. 예로서, 반응이 중단되어 생성물 (K) 또는 중축합물 (P)가 저장-안정성인 범위로 온도를 낮출 수 있다.

[0119] 또한, 예를 들어 염기성 촉매의 경우 루이스산 또는 양성자산의 첨가를 통해 촉매를 불활성화시키는 것도 가능

하다.

- [0120] 또 다른 실시양태에서, 축합물 (K)의 분자간 반응이 목적하는 중축합도의 중축합물 (P)를 생성하였을 때, (P)의 초점기에 대해 반응성인 기가 있는 생성물을 생성물 (P)에 첨가하여 반응을 종결시킬 수 있다. 초점기로서의 카르보네이트기의 경우, 예로서 모노-, 디- 또는 폴리아민을 첨가할 수 있다. 초점기로서의 히드록시기의 경우, 예로서 모노-, 디- 또는 폴리이소시아네이트, 또는 에폭시기를 포함하는 화합물, 또는 OH기와 반응하는 산 유도체를 생성물 (P)에 첨가할 수 있다.
- [0121] 고관능성 폴리카르보네이트는 대부분 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 작동하는 반응기 또는 반응기 캐스케이드에서 0.1 mbar 내지 20 bar, 바람직하게는 1 mbar 내지 5 bar 범위의 압력에서 제조된다.
- [0122] 본 발명의 생성물은 상기 언급된 반응 조건의 조정 및 적절한 경우 적합한 용매의 선택에 의해 제조 후 추가의 정제 없이 추가로 가공될 수 있다.
- [0123] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 생성물은 스트리핑(stripping)된다. 즉 저분자량 휘발성 화합물이 제거된다. 이를 위해, 원하는 전환율이 달성되면, 임의로 촉매를 불활성화할 수 있고, 저분자량 휘발성 구성성분, 예로서 모노알코올, 페놀, 카르보네이트, 히드로젠 클로라이드, 또는 휘발성 올리고머 또는 환형 화합물을 적절한 경우 감압에서, 적절한 경우 기체, 바람직하게는 질소, 이산화탄소 또는 공기를 도입하여 증류에 의해 제거할 수 있다.
- [0124] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 폴리카르보네이트는 반응에 의해 본 단계에 존재하는 관능기 이외에 다른 관능기를 포함할 수 있다. 관능화는 분자량을 증가시키는 공정 동안, 또는 후속적으로, 즉 실제 중축합의 완료 후에 일어날 수 있다.
- [0125] 분자량을 증가시키는 공정 전 또는 공정 동안 히드록시기 또는 카르보네이트기 이외에 다른 관능기 또는 관능요소가 있는 성분을 첨가하는 경우, 카르보네이트기 또는 히드록시기 이외에 무작위로 분포된 관능기가 있는 폴리카르보네이트 중합체가 생성된다.
- [0126] 이러한 유형의 효과는 예로서, 중축합 동안 히드록시기, 카르보네이트기 또는 카르바모일기 이외에 다른 관능기 또는 관능요소, 예컨대 머캡토기, 1차, 2차 또는 3차 아미노기, 에테르기, 카르복실산 유도체, 술폰산 유도체, 포스폰산 유도체, 실란기, 실록산기, 아릴 라디칼 또는 장쇄 알킬 라디칼이 있는 화합물의 첨가를 통해 달성될 수 있다. 카르바메이트기에 의한 개질에 사용될 수 있는 화합물의 예로는 에탄올아민, 프로판올아민, 이소프로판올아민, 2-(부틸아미노)에탄올, 2-(시클로헥실아미노)에탄올, 2-아미노-1-부탄올, 2-(2'-아미노에톡시)에탄올 또는 암모니아의 고급 알콕시화 생성물, 4-히드록시피페리딘, 1-히드록시에틸피페라진, 디에탄올아민, 디프로판올아민, 디이소프로판올아민, 트리스(히드록시메틸)아미노메탄, 트리스(히드록시에틸)아미노메탄, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민 또는 이소포론디아민이 있다.
- [0127] 머캡토기에 의한 개질에 사용될 수 있는 화합물의 예로는 머캡토에탄올이 있다. 예로서, 3차 아미노기는 N-메틸디에탄올아민, N-메틸디프로판올아민 또는 N,N-디메틸에탄올아민을 혼입하여 제조할 수 있다. 예로서, 에테르기는 2가 또는 고급 다가 폴리에테르올의 공축합을 통해 생성될 수 있다. 장쇄 알킬 라디칼은 장쇄 알칸디올과의 반응을 통해 혼입될 수 있고, 알킬 또는 아릴 디이소시아네이트와의 반응은 알킬, 아릴 및 우레탄기, 또는 우레아가 있는 폴리카르보네이트를 생성한다.
- [0128] 에스테르기는 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 예를 들어 디메틸 테레프탈레이트 또는 트리카르복실산 에스테르의 첨가를 통해 제조될 수 있다.
- [0129] 후속 관능화는 생성된 고관능성 고분지형 또는 고관능성 초분지형 폴리카르보네이트를, 폴리카르보네이트의 OH 및/또는 카르보네이트기 또는 카르바모일기와 반응할 수 있는 적합한 관능화 시약과 반응시키는 추가적인 공정 단계를 사용하여 달성할 수 있다.
- [0130] 예로서, 히드록시기를 포함하는 고관능성 고분지형 또는 고관능성 초분지형 폴리카르보네이트는 산기 또는 이소시아네이트기를 포함하는 분자를 첨가하여 개질할 수 있다. 예로서, 산기를 포함하는 폴리카르보네이트는 무수물기를 포함하는 화합물과의 반응을 통해 얻을 수 있다.
- [0131] 히드록시기를 포함하는 고관능성 폴리카르보네이트는 또한 알킬렌 옥사이드, 예로서 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드와의 반응을 통해 고관능성 폴리카르보네이트 폴리에테르 폴리올로 전환할 수 있다.

- [0132] 본 발명의 하이브리드-기재 경량 요소의 제조에 사용되는 성형 조성물은 성분 B3)으로서 1종 이상의 A_xB_y 유형의 초분지형 폴리에스테르를 포함할 수 있으며, 여기서 x 는 1.1 이상, 바람직하게는 1.3 이상, 특히 2 이상이고, y 는 2.1 이상, 바람직하게는 2.5 이상, 특히 3 이상이다.
- [0133] 물론, 단위 A 및/또는 B로서 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0134] A_xB_y 유형 폴리에스테르는 x -관능성 분자 A 및 y -관능성 분자 B로 이루어진 축합물이다. 예로서, 분자 A로서 아디프산 ($x = 2$) 및 분자 B로서 글리세롤 ($y = 3$)로 이루어진 폴리에스테르를 언급할 수 있다.
- [0135] 본 발명의 목적을 위해, 초분지형 폴리에스테르 B3)은 히드록시기 및 카르복시기에 있는 비가교형 거대분자이며, 이들은 구조 및 분자 불균일성을 둘다 갖는다. 첫째로, 이들의 구조는 분지의 사슬 길이가 불균일하다는 것을 제외하고는 덴드리머와 동일한 방식으로 중심 분자를 기제로 할 수 있다. 둘째로, 이들은 또한 관능성 펜던트기가 있는 선형 구조일 수 있거나, 또는 선형 및 분지형 분자 부분이 있는 두 극단부를 조합할 수 있다. 또한, 덴드리머형 및 초분지형 중합체의 정의에 대해 문헌 [P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718] 및 문헌 [H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499]를 참조하기 바란다.
- [0136] 본원에서 "초분지형"은 분지도 (DB), 즉 분자 당 수지상 연결의 평균 수 + 말단기의 평균 수가 10 내지 99.9%, 바람직하게는 20 내지 99%, 특히 바람직하게는 20 내지 95%임을 의미한다. 본원에서 "덴드리머형"은 분지도가 99.9 내지 100%임을 의미한다. "분지도"의 정의에 대해 문헌 [H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30]을 참조하기 바란다.
- [0137] 성분 B3)은 바람직하게는 GPC, PMMA 표준, 디메틸아세트아미드 용리액으로 측정된 분자량이 300 내지 30,000 g/mol, 특히 400 내지 25,000 g/mol, 매우 특히 500 내지 20,000 g/mol이다.
- [0138] B3)은 바람직하게는 DIN 53240에 따른 OH가 0 내지 600 mg KOH/g 폴리에스테르, 바람직하게는 1 내지 500 mg KOH/g 폴리에스테르, 특히 20 내지 500 mg KOH/g 폴리에스테르이고, 바람직하게는 COOH가 0 내지 600 mg KOH/g 폴리에스테르, 바람직하게는 1 내지 500 mg KOH/g 폴리에스테르, 특히 2 내지 500 mg KOH/g 폴리에스테르이다.
- [0139] T_g (유리 전이 온도) (DSC에 의함, DIN 53765에 따름)는 바람직하게는 -50°C 내지 140°C , 특히 -50°C 내지 100°C 이다.
- [0140] OH가 또는 COOH가 중 적어도 하나가 0 초과, 바람직하게는 0.1 초과, 특히 0.5 초과인 성분 B3)이 특히 바람직하다.
- [0141] 성분 B3)은 하기 기재된 방법을 통해, 예를 들어
- [0142] (m) 1종 이상의 디카르복실산 또는 그의 1종 이상의 유도체와 1종 이상의 3가 이상 알코올, 또는
- [0143] (n) 1종 이상의 트리카르복실산 또는 고급 폴리카르복실산 또는 그의 1종 이상의 유도체와 1종 이상의 디올
- [0144] 을 용매의 존재하에, 임의로는 무기, 유기금속 또는 저분자량 유기 촉매 또는 효소의 존재하에 반응시켜 수득할 수 있다. 용매 중의 반응이 바람직한 제조 방법이다.
- [0145] 고관능성 초분지형 폴리에스테르 B3)은 분자 및 구조 불균일성을 갖는다. 이들의 분자 불균일성은 이들을 덴드리머와 차별화하며, 따라서 상당히 적은 비용으로 제조할 수 있다.
- [0146] 변형 (m)에 따라 반응할 수 있는 디카르복실산 중에는, 예로서 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸- α , ω -디카르복실산, 도데칸- α , ω -디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로헥산-1,2-디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로헥산-1,3-디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로헥산-1,4-디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로헥탄-1,2-디카르복실산, 및 시스- 및 트랜스-시클로헥탄-1,3-디카르복실산이 있으며, 상기 언급된 디카르복실산은 C_1 - C_{10} -알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n -펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n -헥실, 이소헥실, sec-헥실, n -헵틸, 이소헵틸, n -옥틸, 2-에틸헥실, n -노닐 및 n -데실, C_3 - C_{12} -시클로알킬기, 예컨대 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실 및 시클로도데실, 바람직하게는 시클로펜틸, 시클로헥실 및 시클로헵틸, 알킬렌기, 예컨대 메틸렌 또는 에틸렌, 또는 C_6 - C_{14} -아릴기, 예컨대 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 1-안트릴, 2-안트릴, 9-안트릴, 1-페난

트릴, 2-페난트릴, 3-페난트릴, 4-페난트릴 및 9-페난트릴, 바람직하게는 페닐, 1-나프틸 및 2-나프틸, 특히 바람직하게는 페닐로부터 선택된 1종 이상의 라디칼에 의해 치환될 수 있다.

- [0147] 치환된 디카르복실산의 대표로서 언급할 수 있는 예로는 2-메틸말론산, 2-에틸말론산, 2-페닐말론산, 2-메틸숙신산, 2-에틸숙신산, 2-페닐숙신산, 이타콘산, 3,3-디메틸글루타르산이 있다.
- [0148] 변형 (m)에 따라 반응할 수 있는 디카르복실산 중에는 또한 에틸렌계 불포화산, 예컨대 말레산 및 푸마르산, 및 방향족 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산이 있다.
- [0149] 또한, 상기 언급된 대표적인 화합물 중 2종 이상의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- [0150] 디카르복실산은 원래 상태로 사용될 수 있거나 유도체 형태로 사용될 수 있다.
- [0151] 유도체는 바람직하게는
- [0152] - 단량체 또는 중합체 형태의 관련 무수물,
- [0153] - 모노- 또는 디알킬 에스테르, 바람직하게는 모노- 또는 디메틸 에스테르, 또는 상응하는 모노- 또는 디에틸 에스테르, 또는 고급 알코올, 예컨대 n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, n-헥산올로부터 유도된 모노- 및 디알킬 에스테르,
- [0154] - 모노- 및 디비닐 에스테르, 및
- [0155] - 혼합 에스테르, 바람직하게는 메틸 에틸 에스테르이다.
- [0156] 그러나, 디카르복실산 및 그의 1종 이상의 유도체로 구성된 혼합물을 사용하는 것도 또한 가능하다. 마찬가지로, 1종 이상의 디카르복실산의 2종 이상의 상이한 유도체의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- [0157] 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 또는 이들의 모노- 또는 디메틸 에스테르를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 아디프산을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0158] 반응할 수 있는 3가 이상 알코올의 예로는 글리세롤, 부탄-1,2,4-트리올, n-펜탄-1,2,5-트리올, n-펜탄-1,3,5-트리올, n-헥산-1,2,6-트리올, n-헥산-1,2,5-트리올, n-헥산-1,3,6-트리올, 트리메틸올부탄, 트리메틸올프로판 또는 디트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨 또는 디펜타에리트리톨; 당 알코올, 예컨대 메소에리트리톨, 트레이톨, 소르비톨, 만니톨, 또는 상기 3가 이상 알코올의 혼합물이 있다. 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 펜타에리트리톨을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0159] 변형 (n)에 따라 반응할 수 있는 트리카르복실산 또는 폴리카르복실산의 예로는 벤젠-1,2,4-트리카르복실산, 벤젠-1,3,5-트리카르복실산, 벤젠-1,2,4,5-테트라카르복실산 및 멜리트산이 있다.
- [0160] 트리카르복실산 또는 폴리카르복실산은 본 발명의 반응에서 원래대로 또는 유도체의 형태로 사용될 수 있다.
- [0161] 유도체는 바람직하게는
- [0162] - 단량체 또는 중합체 형태의 관련 무수물,
- [0163] - 모노-, 디- 또는 트리알킬 에스테르, 바람직하게는 모노-, 디- 또는 트리메틸 에스테르, 또는 상응하는 모노-, 디- 또는 트리에틸 에스테르, 또는 고급 알코올, 예컨대 n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, n-헥산올로부터 유도된 모노-, 디- 및 트리에스테르, 또는 모노-, 디- 또는 트리비닐 에스테르, 및
- [0164] - 혼합 메틸 에틸 에스테르이다.
- [0165] 또한, 트리- 또는 폴리카르복실산 및 그의 1종 이상의 유도체로 이루어진 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 마찬가지로, 성분 B3)을 얻기 위해, 1종 이상의 트리- 또는 폴리카르복실산의 2종 이상의 상이한 유도체의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.
- [0166] 변형 (n)에 사용된 디올의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,2-디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 부탄-2,3-디올, 펜탄-1,2-디올, 펜탄-1,3-디올, 펜탄-1,4-디올, 펜탄-1,5-디올, 펜탄-2,3-디올, 펜탄-2,4-디올, 헥산-1,2-디올, 헥산-1,3-디올, 헥산-1,4-디올, 헥산-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헥산-2,5-디올, 헵탄-1,2-디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,2-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,2-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,2-도데칸디올, 1,5-헥사디엔-3,4-디올, 시클로펜탄디올, 시클로헥산디올, 이

노시톨 및 유도체, (2)-메틸펜탄-2,4-디올, 2,4-디메틸펜탄-2,4-디올, 2-에틸헥산-1,3-디올, 2,5-디메틸헥산-2,5-디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 피나콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 또는 폴리프로필렌 글리콜 $\text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 또는 상기 화합물 중 2종 이상의 대표적인 화합물의 혼합물 (여기서 n 은 정수이고, $n=4$ 임)이 있다. 여기서, 상기 언급된 디올의 1개 또는 2개의 히드록시기는 또한 SH기로 대체될 수 있다. 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 및 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜이 바람직하다.

- [0167] 변형 (m) 및 (n)에서 A_xB_y 폴리에스테르 중 분자 A 대 분자 B의 몰비는 4:1 내지 1:4, 특히 2:1 내지 1:2이다.
- [0168] 변형 (m)에 따라 반응한 3가 이상 알코올은 모두 동일한 반응성을 갖는 히드록시기를 가질 수 있다. 또한, OH기가 처음에 동일한 반응성을 갖는 3가 이상 알코올이 바람직하지만, 1종 이상의 산기와의 반응이 입체적 또는 전자적 효과의 결과로서 남아있는 OH기의 반응성 감소를 유도할 수 있다. 예로서, 이는 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨이 사용되는 경우에 적용된다.
- [0169] 그러나, 변형 (m)에 따라 반응한 3가 이상 알코올은 또한 둘 이상의 상이한 화학 반응성을 갖는 히드록시기를 가질 수도 있다.
- [0170] 여기서 관능기의 상이한 반응성은 화학적 원인 (예로서 1차/2차/3차 OH기) 또는 입체적 원인으로부터 유래될 수 있다.
- [0171] 예로서, 트리올은 1차 및 2차 히드록시기가 있는 트리올을 포함할 수 있으며, 글리세롤이 바람직한 예이다.
- [0172] 변형 (m)에 따라 반응을 수행하는 경우, 디올 및 1가 알코올의 부재하에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0173] 변형 (n)에 따라 반응을 수행하는 경우, 모노- 또는 디카르복실산의 부재하에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0174] 공정은 용매의 존재하에 수행된다. 예로서, 파라핀류 또는 방향족과 같은 탄화수소가 적합하다. 특히 적합한 파라핀류에는 n -헵탄 및 시클로헥산이 있다. 특히 적합한 방향족에는 톨루엔, 오르토-크실렌, 메타-크실렌, 파라-크실렌, 이성질체 혼합물 형태의 크실렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 및 오르토- 및 메타-디클로로벤젠이 있다. 산성 촉매의 부재하에 매우 특히 적합한 다른 용매에는 에테르, 에컨대 디옥산 또는 테트라히드로푸란, 및 케톤, 에컨대 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤이 있다.
- [0175] 첨가되는 용매의 양은 사용되고 반응시키고자 하는 출발 물질의 중량을 기준으로 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 특히 바람직하게는 10 중량% 이상이다. 사용되고 반응시키고자 하는 출발 물질의 중량을 기준으로 과량, 예를 들어 1.01 내지 10배 양의 용매를 사용하는 것도 또한 가능하다. 반응물의 현저하게 낮은 농도에서 반응 속도가 현저하게 감소하여 비경제적으로 긴 반응 시간을 야기하기 때문에, 사용되고 반응시키고자 하는 출발 물질의 중량의 100배 이상의 양의 용매는 유리하지 않다.
- [0176] 공정을 수행하기 위해, 반응의 초기에 첨가되는 첨가제로서 탈수제의 존재하에 작업을 수행할 수 있다. 적합한 예에는 분자체, 특히 4 Å 분자체, MgSO_4 및 Na_2SO_4 가 있다. 반응 동안 추가의 탈수제를 첨가하거나 새로운 탈수제에 의해 탈수제를 대체하는 것도 또한 가능하다. 또한, 반응 동안 증류에 의해서 및 예를 들어, 물 트랩을 사용하여 형성되는 물 또는 알코올을 제거하는 것도 가능하다.
- [0177] 공정은 산성 촉매의 부재하에 수행될 수 있다. 산성 무기, 유기금속 또는 유기 촉매 또는 2종 이상의 산성 무기, 유기금속 또는 유기 촉매로 이루어진 혼합물의 존재하에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0178] 산성 무기 촉매의 예에는 황산, 인산, 포스폰산, 하이포아인산, 황산알루미늄 수화물, 명반, 산성 실리카 겔 ($\text{pH} = 6$, 특히 5) 및 산성 알루미늄 산화물이 있다. 산성 무기 촉매로서 사용될 수 있는 다른 화합물의 예에는 화학식 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 의 알루미늄 화합물 및 화학식 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 의 티탄산염이 있으며, 상기 식 중, 각각의 라디칼 R은 동일하거나 상이할 수 있고 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -알킬 라디칼, 에컨대 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, 이소부틸, sec -부틸, tert -부틸, n -펜틸, 이소펜틸, sec -펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n -헥실, 이소헥실, sec -헥실, n -헵틸, 이소헵틸, n -옥틸, 2-에틸헥실, n -노닐 및 n -데실, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -시클로알킬 라디칼, 에컨대 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실 및 시클로도데실, 바람직하게는 시클로펜틸, 시클로헥실 및 시클로헵틸로부터 독립적으로 선택된다.
- [0179] $\text{Al}(\text{OR})_3$ 또는 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 에서 각각의 라디칼 R은 바람직하게는 동일하고 이소프로필 또는 2-에틸헥실로부터 선택된

다.

- [0180] 바람직한 산성 유기금속 촉매의 예는 디알킬주석 산화물 R_2SnO 로부터 선택된다 (상기 식 중, R은 상기와 같이 정의됨). 산성 유기금속 촉매에 대한 특히 바람직한 대표 화합물에는 "옥소-주석"으로 시판되는 디-n-부틸주석 산화물, 또는 디-n-부틸주석 디라우레이트가 있다.
- [0181] 바람직한 산성 유기 촉매는 예로서 포스페이트기, 술폰산기, 술페이트기 또는 포스폰산기가 있는 산성 유기 화합물이다. 술폰산, 예컨대 파라-톨루엔술폰산이 특히 바람직하다. 산성 이온 교환체, 예를 들어 술폰산기를 포함하고 약 2 몰%의 디비닐벤젠으로 가교된 폴리스티렌 수지가 또한 산성 유기 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0182] 2종 이상의 상기 언급된 촉매의 조합을 사용하는 것 또한 가능하다. 또한 별개의 분자의 형태인 이들 유기 또는 유기금속 또는 그밖의 무기 촉매의 고정 형태를 사용하는 것이 가능하다.
- [0183] 본 발명에 따라 산성 무기, 유기금속 또는 유기 촉매를 사용하고자 할 경우, 사용되는 촉매의 양은 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 2 중량%이다.
- [0184] 성분 B3)에 대한 제조 방법은 비활성 기체 하에, 예를 들어 이산화탄소, 질소 또는 영족 기체 (특히 아르곤을 언급할 수 있음) 하에 수행된다. 본 발명의 방법은 60 내지 200℃의 온도에서 수행된다. 130 내지 180℃, 특히 150℃ 이하, 또는 상기 온도 미만에서 수행되는 것이 바람직하다. 145℃ 이하의 최대 온도가 특히 바람직하며, 135℃ 이하의 온도가 매우 특히 바람직하다. 제조 공정에 대한 압력 조건은 중요하지 않다. 현저한 감압에서, 예를 들어 10 내지 500 mbar에서 수행하는 것이 가능하다. 공정은 또한 500 mbar 초과와 압력에서 수행될 수 있다. 간단히는 대기압에서의 반응이 바람직하지만, 약간 증가된 압력, 예를 들어 1200 mbar 이하에서 수행하는 것도 또한 가능하다. 현저히 증가된 압력에서, 예를 들어 10bar 이하의 압력에서 수행하는 것도 또한 가능하다. 대기압에서의 반응이 바람직하다. 반응 시간은 보통 10분 내지 25시간, 바람직하게는 30분 내지 10시간, 특히 바람직하게는 1시간 내지 8시간이다.
- [0185] 일단 반응이 종결되면, 고관능성 초분지형 폴리에스테르 (B3)는 예를 들어, 여과에 의해 촉매를 제거하고 혼합물을 농축하여 용이하게 분리할 수 있으며, 여기서 농축 공정은 보통 감압 하에 수행한다. 우수한 적합성을 갖는 다른 후처리 방법에는 물의 첨가 후 침전, 후속 세척 및 건조가 있다.
- [0186] 성분 B3)은 또한 효소 또는 효소의 분해 생성물의 존재하에 제조될 수 있다 (DE-A 10 163 163호에 따름). 본 발명의 목적을 위해, 산성 유기 촉매라는 용어는 본 발명에 따라 반응하는 디카르복실산을 포함하지 않는다.
- [0187] 리파아제 또는 에스테라아제를 사용하는 것이 바람직하다. 우수한 적합성을 갖는 리파아제 및 에스테라아제에는 칸디다 실린드라세아(*Candida cylindracea*), 칸디다 리폴리티카(*Candida lipolytica*), 칸디다 루고사(*Candida rugosa*), 칸디다 안타르티카(*Candida antarctica*), 칸디다 유틸리스(*Candida utilis*), 크로모박테리움 비스코숨(*Chromobacterium viscosum*), 게오텐리쿰 비스코숨(*Geotrichum viscosum*), 게오텐리쿰 칸디둠(*Geotrichum candidum*), 뮤코르 자바니쿠스(*Mucor javanicus*), 뮤코르 미헤이(*Mucor mihei*), 돼지 췌장, 슈도모나스 종(*pseudomonas* spp.), 슈도모나스 플루오레스센스(*pseudomonas fluorescens*), 슈도모나스 세파시아(*Pseudomonas cepacia*), 리조푸스 아리주스(*Rhizopus arrhizus*), 리조푸스 텔레마르(*Rhizopus delemar*), 리조푸스 니베우스(*Rhizopus niveus*), 리조푸스 오리제(*Rhizopus oryzae*), 아스페르길루스 니게르(*Aspergillus niger*), 페니실리움 로케포르티(*Penicillium roquefortii*), 페니실리움 카렘베베르티(*Penicillium camembertii*), 또는 바실러스 종(*Bacillus* spp.) 및 바실러스 테르모글루코시다시우스(*Bacillus thermoglucosidasius*)로부터의 에스테라아제가 있다. 칸디다 안타르티카 리파아제 B가 특히 바람직하다. 열거된 효소는 예를 들어 노보자임 바이오테크 인코포레이티드(Novozymes Biotech Inc., 덴마크 소재)로부터 시판된다.
- [0188] 효소는 바람직하게는 예를 들어 실리카 겔 또는 리와티트(Lewatit)[®] 상의 고정 형태로 사용된다. 효소를 고정하는 방법은 예를 들어 문헌 [Kurt Faber, "Biotransformations in Organic Chemistry", 3rd edition 1997, Springer Verlag, Chapter 3.2 "Immobilization" pp. 345-356]에 공지되어 있다. 고정 효소는 예를 들어 노보자임 바이오테크 인코포레이티드 (덴마크 소재)로부터 시판된다.
- [0189] 사용되는 고정 효소의 양은 사용되고 반응시키고자 하는 출발 물질의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 특히 10 내지 15 중량%이다.
- [0190] 효소를 사용하는 공정은 60℃ 초과와 온도에서 수행된다. 100℃ 또는 상기 온도 미만의 온도에서 수행하는 것

이 바람직하다. 80℃ 이하의 온도가 바람직하고, 62 내지 75℃의 온도가 매우 특히 바람직하고, 65 내지 75℃의 온도가 보다 더 바람직하다.

- [0191] 효소를 사용하는 공정은 용매의 존재하에 수행된다. 적합한 화합물의 예에는 파라핀류 또는 방향족과 같은 탄화수소가 있다. 특히 적합한 파라핀류에는 n-헵탄 및 시클로헥산이 있다. 특히 적합한 방향족에는 톨루엔, 오르토-크실렌, 메타-크실렌, 파라-크실렌, 이성질체 혼합물 형태의 크실렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠 및 오르토- 및 메타-디클로로벤젠이 있다. 다른 매우 특히 적합한 용매에는 에테르, 에컨대 디옥산 또는 테트라히드로푸란, 및 케톤, 에컨대 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤이 있다.
- [0192] 첨가되는 용매의 양은 사용되고 반응시키고자 하는 출발 물질의 중량을 기준으로 5 중량부 이상, 바람직하게는 50 중량부 이상, 특히 바람직하게는 100 중량부 이상이다. 현저하게 더 낮은 농도에서 반응 속도가 현저하게 감소하여 비경제적으로 긴 반응 시간을 야기하기 때문에, 10,000 중량부를 초과하는 양의 용매는 바람직하지 않다.
- [0193] 효소를 사용하는 공정은 500 mbar 초과와 압력에서 수행된다. 대기압 또는 약간 증가된 압력, 예를 들어 1200 mbar 이하에서의 반응이 바람직하다. 현저히 증가된 압력 하에, 예를 들어 10 bar 이하의 압력에서 수행하는 것도 또한 가능하다. 대기압에서의 반응이 바람직하다.
- [0194] 효소를 사용하는 공정에 대한 반응 시간은 보통 4시간 내지 6일, 바람직하게는 5시간 내지 5일, 특히 바람직하게는 8시간 내지 4일이다.
- [0195] 일단 반응이 종결되면, 고관능성 초분지형 폴리에스테르는 예를 들어 여과에 의해 효소를 제거하고 혼합물을 농축시켜 분리할 수 있고, 이 농축 공정은 보통 감압에서 수행한다. 우수한 적합성을 갖는 다른 후처리 방법에는 물의 첨가 후 침전, 후속 세척 및 건조가 있다.
- [0196] 상기 효소-기반 공정에 의해 얻을 수 있는 고관능성 초분지형 폴리에스테르 B3)은 변색 및 수지화된 물질의 특히 낮은 함량을 특징으로 한다. 초분지형 중합체의 정의에 대해, 또한 문헌 [P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718] 및 문헌 [A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 1, 1-8]을 참조하기 바란다. 그러나, 본원에서, "고관능성 초분지형"은 분지도, 즉 분자 당 수지상 결합의 평균수 + 말단기의 평균수가 10 내지 99.9%, 바람직하게는 20 내지 99%, 특히 바람직하게는 30 내지 90%임을 의미한다 (이와 관련하여 문헌 [H. Frey et al. Acta polym. 1997, 48, 30] 참조).
- [0197] 폴리에스테르 B3)의 물질량 M_w 는 500 내지 50,000 g/몰, 바람직하게는 1000 내지 20,000 g/몰, 특히 바람직하게는 1000 내지 19,000 g/몰이다. 다분산도는 1.2 내지 50, 바람직하게는 1.4 내지 40, 특히 바람직하게는 1.5 내지 30, 매우 특히 바람직하게는 1.5 내지 10이다. 이들은 보통 매우 가용성이다. 즉, 육안으로 어떠한 겔 입자도 발견할 수 없는, 테트라히드로푸란 (THF), n-부틸 아세테이트, 에탄올 및 다른 다양한 용매 중 50 중량% 이하, 일부 경우에는 심지어 80 중량% 이하의 폴리에스테르 B3)을 사용하여 투명한 용액을 제조할 수 있다.
- [0198] 고관능성 초분지형 폴리에스테르 B3)은 카르복시-말단, 카르복시- 및 히드록시-말단 또는 히드록시-말단이나, 바람직하게는 단지 히드록시-말단이다.
- [0199] 사용되는 초분지형 폴리카르보네이트 B2)/폴리에스테르 B3)는 입자 크기가 20 내지 500 nm이다. 이들 나노입자는 중합체 블렌드 중에 미세하게 분산된 형태로 있으며, 컴파운딩된 물질 중 입자의 크기는 20 내지 500 nm, 바람직하게는 50 내지 300 nm이다.
- [0200] 상기 유형의 컴파운딩된 물질은 예를 들어 울트라듀어®
하이 스피드 (Ultradrur®
high speed)로서 시판된다.
- [0201] 하기 화학식 I의 저분자량 폴리알킬렌 글리콜 에스테르 (PAGE) B4)는 마찬가지로 유동 개선제로서 사용될 수 있으며, 이는 WO 98/11164 A1호에 공지되어 있다.
- [0202] $R-COO-(Z-O)_nOC-R$ (I)
- [0203] 상기 식 중,

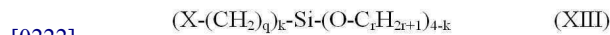
- [0204] R은 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 분지쇄 또는 직쇄 알킬기이고,
- [0205] Z는 분지쇄 또는 직쇄 C₂ 내지 C₁₅ 알킬렌기이고,
- [0206] n은 2 내지 20인 정수이다.
- [0207] 이스트만 케미칼 비.브이. (Eastman Chemical B.V., 네덜란드 헤이그 소재)로부터 TEG-EH-플라스티사이저 (TEG-EH-Plasticizer, CAS No. 94-28-0)로 판매되는 트리에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트) (TEG-EH)가 특히 바람직하다.
- [0208] B) 성분의 혼합물이 사용되는 경우, 성분 B1) 대 B2) 또는 B2) 대 B3) 또는 B1) 대 B3) 또는 B1) 대 B4) 또는 B2) 대 B4) 또는 B3) 대 B4)의 비는 바람직하게는 1:20 내지 20:1, 특히 1:15 내지 15:1, 매우 특히 1:5 내지 5:1이다. 예를 들어 B1), B2) 및 B3)로 이루어진 3원 혼합물이 사용되는 경우, 혼합비는 바람직하게는 1:1:20 내지 1:20:1 또는 20:1:1 이하이다. 이는 B4)를 사용하는 3원 혼합물에도 마찬가지로 적용된다.
- [0209] 하나의 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 모체에 단단하게 연결되고 성형-부착된 열가소성 물질로 이루어진 보강 구조를 가지고 알루미늄으로 이루어진 모체로 이루어지고, 사용된 열가소성 물질이
- [0210] A) 99.99 내지 10 중량부, 바람직하게는 99.5 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 99.0 내지 55 중량부의 폴리 아미드, 및
- [0211] B1) 0.01 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.25 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 1.0 내지 15 중량부의 1종 이상의 올레핀, 바람직하게는 1종의 α-올레핀과, 1종 이상의 지방족 알코올, 바람직하게는 1개 내지 30개의 탄소 원자가 있는 지방족 알코올의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 1종 이상의 공중합체 (2.16 kg의 시험 중량으로 190℃에서 측정 또는 결정한 MFI (용융 흐름 지수)가 100 g/10분 이하임)
- [0212] 를 포함하는 중합체 성형 조성물을 포함하고, 알루미늄 모체의 표면이 산 처리, 소다 처리, 아민 처리, 애노드 처리, 염기 처리 또는 레이저 처리의 군으로부터의 공정으로 예비처리되고, 모체와 열가소성 물질 사이의 단단한 맞물린 연결이 모체의 예비처리된 표면에 의해 달성되는 것을 특징으로 하는 경량 요소를 제공한다.
- [0213] 하나의 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 모체가 외피형 디자인이고, 여기서 상기 모체의 내부 또는 외부가 모체와 단단히 연결되고 동일한 성형-부착된 열가소성 물질로 이루어진 보강 구조를 추가로 갖는, 성분 A) 및 B1)의 중합체 성형 조성물로부터 얻을 수 있는 경량 요소를 제공하고, 한 별법의 실시양태에서, 모체에 대한 그의 연결이 불연속적 연결 부위에서 추가로 달성된다. 이들 불연속적 연결 부위는 바람직하게는 모체 내의 천공일 수 있고, 여기서 열가소성 물질은 상기 천공을 통과하여 천공의 영역을 가로질러 뻗어있어, 임의의 경우에 이미 알루미늄 모체의 예비처리된 표면에 의해 달성되는 단단한 맞물린 연결을 추가로 보강한다. 보강 구조는 바람직하게는 늑재형 또는 벌집형이다.
- [0214] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 혼성 디자인의 경량 요소를 위해 사용되는 성형 조성물은 성분 A) 및 B) 이외에
- [0215] C) 0.001 내지 75 중량부, 바람직하게는 10 내지 70 중량부, 특히 바람직하게는 20 내지 65 중량부, 특히 바람직하게는 30 내지 65 중량부의 충전제 또는 보강제를 또한 포함한다.
- [0216] 사용되는 충전제 또는 보강제는 예를 들어 활석 또는 운모, 실리케이트, 석영, 이산화티탄, 규회석, 고령토, 비결정질 실리카, 탄산마그네슘, 백악, 장석, 황산바륨, 유리 비드를 기재로 하는 2종 이상의 상이한 충전제 및/또는 보강제, 및/또는 탄소 섬유 및/또는 유리 섬유를 기재로 하는 섬유질 충전제 및/또는 보강제로 이루어진 혼합물을 또한 포함할 수 있다. 활석, 운모, 실리케이트, 석영, 이산화티탄, 규회석, 고령토, 비결정질 실리카, 탄산마그네슘, 백악, 장석, 황산바륨 및/또는 유리 섬유를 기재로 하는 광물 미립자 충전제를 사용하는 것이 바람직하다. 활석, 규회석, 고령토 및/또는 유리 섬유를 기재로 하는 광물 미립자 충전제가 특히 바람직하며, 유리 섬유가 매우 특히 바람직하다.
- [0217] 특히 치수 안정성 및 고열 치수 안정성에 있어서 등방성이 요구되는 적용에 있어서, 예를 들어 자동차 적용에서 외부 차체 부품을 위해서와 같이, 광물 충전제, 특히 활석, 규회석 또는 고령토를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0218] 또한, 바늘 모양의 광물 충전제를 사용하는 것도 특히 바람직하다. 본 발명에 따르면, 용어 바늘 모양의 광물 충전제는 뚜렷한 바늘 모양의 특성을 갖는 광물 충전제를 의미한다. 언급될 수 있는 예에는 바늘 모양의 규회석이 있다. 광물의 길이:직경 비는 바람직하게는 2:1 내지 35:1, 특히 바람직하게는 3:1 내지 19:1, 특히 바람

직하계는 4:1 내지 12:1이다. 실라스 입도분석기(CILAS GRANULOMETER)를 사용하여 측정된 본 발명의 바늘 모양의 광물의 평균 입자 크기는 바람직하게는 20 μm 미만, 특히 바람직하게는 15 μm 미만, 특히 바람직하게는 10 μm 미만이다.

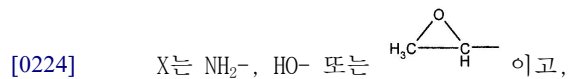
[0219] 충전제 및/또는 보강제는, 적절하다면, 예를 들어 실란 기재의 커플링제 또는 커플링제 시스템으로 표면-개질될 수 있다. 그러나, 이 예비처리는 필수적이지는 않다. 그러나, 특히 유리 섬유가 사용되는 경우에 실란 이외에 중합체 분산제, 필름-형성제, 분지제 및/또는 유리 섬유 가공 보조제를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0220] 본 발명에 따라 특히 바람직하게 사용되는 유리 섬유는 연속적인 필라멘트 섬유의 형태로 또는 잘려진 또는 분쇄된 유리 섬유의 형태로 첨가되고, 이들 섬유의 직경은 일반적으로 7 내지 18 μm , 바람직하게는 9 내지 15 μm 이다. 섬유에 적합한 사이즈 시스템(size system) 및 예를 들어 실란 기재의 커플링제 또는 커플링제 시스템이 제공될 수 있다.

[0221] 실란을 기재로 하고 일반적으로 예비처리 공정에 사용되는 커플링제는 실란 화합물, 바람직하게는 하기 화학식 XIII의 실란 화합물이다.



[0223] 상기 식 중,



[0225] q는 2 내지 10, 바람직하게는 3 내지 4의 정수이고,

[0226] r은 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2의 정수이고,

[0227] k는 1 내지 3, 바람직하게는 1의 정수이다.

[0228] 추가로 바람직한 커플링제는 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노부틸트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란, 아미노부틸트리에톡시실란의 군으로부터의 실란 화합물, 및 또한 치환기 X로서 글리시딜기가 있는 상응하는 실란이다.

[0229] 충전제의 개질을 위한 표면 코팅에 일반적으로 사용되는 실란 화합물의 양은 광물 충전제를 기준으로 0.05 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 1.5 중량%, 특히 0.5 내지 1 중량%이다.

[0230] 성형 조성물 또는 성형물을 제공하는 공정의 결과, 미립자 충전제의 d97 값 또는 d50 값은 원래 사용된 충전제에서보다 성형 조성물 또는 성형물에서 더 작을 수 있다. 성형 조성물 또는 성형물을 제공하는 공정의 결과, 성형 조성물 또는 성형물 중 유리 섬유의 길이 분포는 본래 사용된 것보다 더 짧을 수 있다.

[0231] 별법의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 혼성 디자인의 경량 요소의 제조를 위해 사용되는 중합체 성형 조성물은, 적절하다면, 성분 A) 및 B) 및 C) 이외에, 또는 C) 대신에

[0232] D) 0.001 내지 30 중량부, 바람직하게는 5 내지 25 중량부, 특히 바람직하게는 9 내지 19 중량부의 1종 이상의 난연성 첨가제를 또한 포함할 수 있다.

[0233] 사용되는 난연성 첨가제 또는 난연제 D)는 시판되는 유기 할로젠 화합물과 상승제를 포함할 수 있거나 시판되는 유기 질소 화합물 또는 유기/무기 인 화합물을 개별적으로 또는 혼합물로 포함할 수 있다. 수산화마그네슘 또는 Ca Mg 탄산염 수화물 (예를 들어, DE-A 4 236 122호 (= CA 210 9024 A1호))과 같은 난연성 첨가제를 사용하는 것도 또한 가능하다. 또한, 지방족 또는 방향족 술폰산의 염을 사용하는 것도 가능하다. 할로젠 함유 화합물, 특히 브롬화 및 염화 화합물의 언급될 수 있는 예에는 에틸렌-1,2-비스테트라브로모프탈이미드, 에폭시화 테트라브로모비스페놀 A 수지, 테트라브로모비스페놀 A 올리고카르보네이트, 테트라클로로비스페놀 A 올리고카르보네이트, 펜타브로모폴리아크릴레이트, 브롬화 폴리스티렌 및 데카브로모디페닐 에테르가 있다. 적합한 유기 인 화합물의 예에는 WO-A 98/17720 A1호 (= US 6 538 024호)에 따른 인 화합물, 예를 들어 트리페닐 포스페이트 (TPP), 레조르시놀 비스(디페닐 포스페이트) (RDP) 및 그로부터 유도된 올리고머, 및 또한 비스페놀 A 비스(디페닐 포스페이트) (BDP) 및 이들로부터 유도된 올리고머, 및 또한 유기 및 무기 포스폰산 유도체 및 이들의 염, 유기 및 무기 포스핀산 유도체 및 이들의 염, 특히 금속 디알킬포스피네이트, 예컨대 알루미늄 트리사[디알킬포스피네이트] 또는 아연 비스[디알킬포스피네이트], 및 또한 적린, 포스파이트, 하이포포스파이트, 포

스핀 옥사이드, 포스포젠, 멜라민 파이로포스페이트 및 이들의 혼합물이 있다. 사용될 수 있는 질소 화합물에는 알란토인 유도체, 시아누르산 유도체, 디시아나디아미드 유도체, 글리콜루릴 유도체, 구아니딘 유도체, 암모늄 유도체 및 멜라민 유도체, 바람직하게는 알란토인, 벤조구안아민, 글리콜루릴, 멜라민, 멜라민의 축합물, 예를 들어 펠렘, 펠람 또는 펠롬, 또는 보다 높은 축합 수준의 상기 유형의 화합물 및 산과의 멜라민의 부가물, 예를 들어 시아누르산과의 부가물 (멜라민 시아누레이트), 인산과의 부가물 (멜라민 포스페이트) 또는 축합 인산과의 부가물 (예를 들어, 멜라민 폴리포스페이트)의 군으로부터의 화합물이 있다. 적합한 상승제의 예에는 안티몬 화합물, 특히 삼산화안티몬, 안티몬산나트륨 및 오산화안티몬, 아연 화합물, 예를 들어 붕산아연, 산화아연, 인산아연 및 황화아연, 주석 화합물, 예를 들어 주석 스테네이트 및 붕산주석, 및 또한 마그네슘 화합물, 예를 들어 산화마그네슘, 탄산마그네슘 및 붕산마그네슘이 있다. 또한 난연체에 첨가할 수 있으며, 탄화제로서 공지된 물질의 예로는 페놀포름알데히드 수지, 폴리카르보네이트, 폴리페닐 에테르, 폴리이미드, 폴리술폰, 폴리에테르 술폰, 폴리페닐렌 술폰 및 폴리에테르 케톤, 및 또한 적하방지제, 예컨대 테트라플루오로에틸렌 중합체가 있다.

- [0234] 또 다른 별법의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 혼성 디자인의 경량 요소의 제조를 위해 사용되는 중합체 성형 조성물은 또한, 적절하다면, 성분 A) 및 B) 및 C) 및/또는 D) 이외에, 또는 C) 및/또는 D) 대신에
- [0235] E) 0.001 내지 80 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 19 중량부, 특히 바람직하게는 9 내지 15 중량부의 1종 이상의 엘라스토머 개질제를 포함할 수 있다.
- [0236] 성분 E)로서 사용되는 엘라스토머 개질제는
- [0237] E.1 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 90 중량%의 1종 이상의 비닐 단량체, 및
- [0238] E.2 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 70 내지 10 중량%의, 유리 전이 온도가 10℃ 미만, 바람직하게는 0℃ 미만, 특히 바람직하게는 -20℃ 미만인 1종 이상의 그래프트 기재
- [0239] 의 1종 이상의 그래프트 중합체를 포함한다.
- [0240] 그래프트 기재 E.2의 평균 입자 크기 (d_{50} 값)는 일반적으로 0.05 내지 10 μm , 바람직하게는 0.1 내지 5 mm, 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 μm 이다.
- [0241] 단량체 E.1은 바람직하게는
- [0242] E.1.1 50 내지 99 중량%의, 비닐방향족 및/또는 고리-치환된 비닐방향족 (예컨대 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및/또는 (C_1 - C_8)-알킬 메타크릴레이트 (예를 들어 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트), 및
- [0243] E.1.2 1 내지 50 중량%의, 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및/또는 (C_1 - C_8)-알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트) 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드) (예를 들어 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드)
- [0244] 로 이루어진 혼합물이다.
- [0245] 바람직한 단량체 E.1.1은 단량체 스티렌, α -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 적어도 1종으로부터 선택되고, 바람직한 단량체 E.1.2은 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 중 적어도 1종으로부터 선택된다.
- [0246] 특히 바람직한 단량체는 E.1.1이 스티렌이고 E.1.2가 아크릴로니트릴이다.
- [0247] 엘라스토머 개질제 E)에 사용되는 그래프트 중합체에 적합한 그래프트 기재 E.2의 예는 디엔 고무, EP(D)M 고무, 즉 에틸렌/프로필렌 및, 적절하다면, 디엔 기재의 고무, 아크릴레이트 고무, 폴리우레탄 고무, 실리콘 고무, 클로로프로펜 고무 및 에틸렌-비닐 아세테이트 고무이다.
- [0248] 바람직한 그래프트 기재 E.2는 (예를 들어 부타디엔, 이소프렌 등을 기재로 하는) 디엔 고무 또는 디엔 고무의 혼합물이거나 디엔 고무 또는 이들의 혼합물과 추가의 공중합성 단량체 (예를 들어 E.1.1 및 E.1.2에 따른 단량체)의 공중합체이되, 성분 E.2의 유리 전이 온도는 10℃ 미만, 바람직하게는 0℃ 미만, 특히 바람직하게는 -10℃ 미만이다.

- [0249] 특히 바람직한 그래프트 기재 E.2의 예에는 DE-A 2 035 390호 (= US-A 3 644 574호) 또는 DE-A 2 248 242호 (= GB-A 1 409 275호) 또는 문헌 [Ullmann, Enzyklopaedie der Technischen Chemie [Encyclopaedia of Industrial Chemistry], Vol. 19 (1980), pp. 280 et seq]에서 예로서 기재된 바와 같은 ABS 중합체 (유화, 벌크 및 현탁 ABS)가 있다. 그래프트 기재 E.2의 겔 함량은 바람직하게는 30 중량% 이상, 특히 바람직하게는 40 중량% 이상이다 (톨루엔 중에서 측정).
- [0250] 엘라스토머 개질제 또는 그래프트 중합체 E)는 자유-라디칼 중합을 통해, 예를 들어 유화 중합, 현탁 중합, 용액 중합 또는 벌크 중합을 통해, 바람직하게는 유화 중합 또는 벌크 중합을 통해 제조된다.
- [0251] 다른 특히 적합한 그래프트 고무에는 US-A 4 937 285호에 따른 유기 과산화수소물 및 아스코르브산으로 이루어진 개시제 시스템을 사용하는 산화환원 개시를 통해 제조된 ABS 중합체가 있다.
- [0252] 그래프트화 반응 동안 그래프트 단량체가 그래프트 기재 상에서 반드시 완전히 그래프트화되지는 않는다는 것이 공지되어 있기 때문에, 그래프트 기재의 존재하에 그래프트 단량체의 (공)중합을 통해 얻어지고 후처리 동안 동반 생성된 생성물도 또한 본 발명에 따른 그래프트 중합체 E)이다.
- [0253] 적합한 아크릴레이트 고무는 알킬 아크릴레이트와 적절하다면, E.2를 기준으로 40 중량% 이하의 다른 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체로 이루어진 중합체인 그래프트 기재 E.2를 기재로 한다. 바람직한 중합성 아크릴산 에스테르 중에는 C₁-C₈-알킬 에스테르, 예컨대 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로-C₁-C₈-알킬 에스테르, 예컨대 클로로에틸 아크릴레이트, 및 또한 상기 단량체의 혼합물이 있다.
- [0254] 가교를 위해, 1개 초과와 중합가능한 이중 결합이 있는 단량체가 공중합될 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예는 3개 내지 8개의 탄소 원자가 있는 불포화된 모노카르복실산의 에스테르, 및 3개 내지 12개의 탄소 원자가 있는 불포화 1가 알코올 또는 2개 내지 4개의 OH 기 및 2개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 포화 폴리올의 에스테르, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 다불포화 헥테로시클릭 화합물, 예를 들어 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이드; 다관능성 비닐 화합물, 예를 들어 디- 및 트리비닐벤젠; 및 또한 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트이다.
- [0255] 바람직한 가교 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 및 3개 이상의 에틸렌계 불포화기가 있는 헥테로시클릭 화합물이다.
- [0256] 특히 바람직한 가교 단량체는 환형 단량체 트리알릴 시아누레이드, 트리알릴 이소시아누레이드, 트리아크릴로일 헥사히드로-s-트리아진 및 트리알릴벤젠이다. 가교 단량체의 양은 그래프트 기재 E.2를 기준으로 바람직하게는 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.
- [0257] 3개 이상의 에틸렌계 불포화기가 있는 시클릭 가교 단량체의 경우, 그 양을 상기 그래프트 기재 E.2의 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.
- [0258] 적절하다면, 아크릴산 에스테르와 함께 작용할 수 있는, 그래프트 기재 E.2의 제조에 바람직한 "다른" 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐 C₁-C₆-알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트 및 부타디엔이다. 그래프트 기재 E.2로서 바람직한 아크릴레이트 고무는 겔 함량이 60 중량% 이상인 유화 중합체이다.
- [0259] E.2에 따르는 추가의 적합한 그래프트 기재는 DE-A 3 704 657호 (= US 4 859 740호), DE-A 3 704 655호 (= US 4 861 831호), DE-A 3 631 540호 (= US 4 806 593호) 및 DE-A 3 631 539호 (= US 4 812 515호)에 기재된 바와 같은, 그래프트화에 대해 활성인 부위를 갖는 실리콘 고무이다.
- [0260] 그래프트 중합체를 기재로 하는 엘라스토머 개질제와 함께, 그래프트 중합체를 기재로 하지 않고 유리 전이 온도가 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -20°C 미만인 엘라스토머 개질제를 성분 E)로서 사용하는 것도 또한 가능하다. 특히, 이들은 예로서 블럭 공중합체 구조의 엘라스토머일 수 있다. 특히, 이들은 예로서 열가소성 용융될 수 있는 엘라스토머일 수 있다. 여기서 예로서 언급된 바람직한 물질은 EPM 고무, EPDM 고무 및/또는 SEBS 고무이다.
- [0261] 또 다른 방법의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 혼성 디자인의 경량 요소의 제조를 위해 사용될 중합체 성형 조성물은 또한, 적절하다면, 성분 A) 및 B) 및 C) 및/또는 D) 및/또는 E) 이외에, 또는 C), D) 또는 E) 대신에,

- [0262] F) 0.001 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 3 중량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.9 중량부의 추가의 통상적인 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0263] 본 발명의 목적을 위해, 통상적인 첨가제의 예는 안정화제 (예를 들어, UV 안정화제, 열 안정화제, 감마선 안정화제), 정전 방지제, 유동 보조제, 이형제, 추가의 방염 첨가제, 유화제, 기백제, 가소제, 윤활제, 염료, 안료, 및 전기 전도성을 증가시키기 위한 첨가제이다. 언급된 첨가제 및 추가의 적합한 첨가제는 문헌 [Gaechter, Mueller, Kunststoff-Additive (Plastics Additives), 3rd Edition, Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1989] 및 문헌 [Plastics Additives Handbook, 5th Edition, Hanser-Verlag, Munich, 2001]에 예로서 기재되어 있다. 상기 첨가제는 단독으로 또는 혼합물로, 또는 마스터배치(masterbatch)의 형태로 사용될 수 있다.
- [0264] 사용되는 바람직한 안정화제는 입체 장애형 페놀, 히드로퀴논, 방향족 2차 아민, 예를 들어 디페닐아민, 치환된 레소르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 벤조페논, 및 또한 상기 군의 다양한 치환된 대표적인 것들, 및 이들의 혼합물이다.
- [0265] 사용되는 바람직한 안료 및 염료는 이산화티탄, 황화아연, 울트라마린 블루, 산화철, 카본 블랙, 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 페릴렌, 니그로신 및 안트라퀴논이다.
- [0266] 사용되는 바람직한 기백제는 나트륨 페닐포스피네이트 또는 칼슘 페닐포스피네이트, 산화알루미늄, 이산화규소 또는 활석, 특히 바람직하게는 활석이다.
- [0267] 사용되는 바람직한 윤활제 및 이형제는 에스테르 왁스, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 (PETS), 장쇄 지방산 (예를 들어, 스테아르산 또는 베헨산) 및 지방산 에스테르, 그의 염 (예를 들어, Ca 스테아레이트 또는 Zn 스테아레이트), 및 또한 아미드 유도체 (예를 들어, 에틸렌비스스테아릴아미드) 또는 몬탄 왁스 (사슬 길이가 28개 내지 32개의 탄소 원자인 포화 직쇄 카르복실산으로 이루어진 혼합물), 및 또한 저분자량 폴리에틸렌 왁스 및 폴리프로필렌 왁스이다.
- [0268] 사용되는 바람직한 가소제는 디옥틸 프탈레이트, 디벤질 프탈레이트, 부틸 벤질 프탈레이트, 탄화수소 오일, N-(n-부틸)벤젠술폰아미드이다.
- [0269] 전기 전도성을 증가시키기 위해 첨가될 수 있는 바람직한 첨가제는 카본 블랙, 전도성 블랙, 카본 소섬유, 나노 크기 흑연 섬유 및 탄소 섬유, 흑연, 전도성 중합체, 금속 섬유, 및 또한 전기 전도성을 증가시키는 다른 통상적인 첨가제이다. 바람직하게 사용될 수 있는 나노 크기 섬유는 (예를 들어, 하이퍼리온 캐탈리시스(Hyperion Catalysis)로부터의) "단일벽 탄소 나노튜브" 또는 "다중벽 탄소 나노튜브"로 공지된 것들이다.
- [0270] 또 다른 별법의 바람직한 실시양태에서, 폴리아미드 성형 조성물은 또한, 적절하다면, 성분 A) 및 B) 및 C) 및/또는 D) 및/또는 E) 및/또는 F) 이외에, 또는 C), D), E) 또는 F) 대신에,
- [0271] G) 0.5 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 10 중량부, 가장 바람직하게는 3 내지 7 중량부의 상용화제를 포함할 수 있다.
- [0272] 사용되는 상용화제는 바람직하게는 극성 기가 있는 열가소성 중합체를 포함한다.
- [0273] 따라서, 본 발명에 따라, 사용될 수 있는 중합체는
- [0274] G.1 비닐방향족 단량체
- [0275] G.2 C_2-C_{12} -알킬 메타크릴레이트, C_2-C_{12} -알킬 아크릴레이트, 메타크릴로니트릴 및 아크릴로니트릴의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체 및
- [0276] G.3 α, β -불포화 성분을 함유하는 디카르복실산 무수물을 함유하는 것이다.
- [0277] G.1, G.2 및 G.3으로 이루어진, 사용되는 성분은 바람직하게는 언급된 단량체의 삼원공중합체를 포함한다. 따라서, 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물의 삼원공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 이러한 삼원공중합체는 인장 강도 및 파쇄시의 인장 변형률과 같은 기계적 특성의 개선에 기여한다. 삼원공중합체에서 말레산 무수물의 양은 광범위하게 다양할 수 있다. 상기 양은 바람직하게는 0.2 내지 5 몰%이다. 0.5 내지 1.5 몰%의 양이 특히 바람직하다. 이 범위에서, 인장 강도 및 파쇄시의 인장 변형률에 대해 특히 우수한 기계적 특성이 달성된다.
- [0278] 삼원공중합체는 공지된 방식으로 제조될 수 있다. 한 적합한 방법은 삼원공중합체의 단량체 성분, 예를 들어 스티렌, 말레산 무수물 또는 아크릴로니트릴을 적합한 용매, 예를 들어 메틸 에틸 케톤 (MEK) 중에 용해시키는

것이다. 하나, 또는 적절하다면, 하나 이상의 화학적 개시제를 상기 용액에 첨가한다. 바람직한 개시제는 과산화물이다. 이어서, 상기 혼합물을 승온에서 수시간 동안 중합시킨다. 이어서, 용매 및 미반응 단량체를 그 자체로 공지된 방식으로 제거한다.

- [0279] 삼원공중합체 중의 성분 G.1 (비닐방향족 단량체) 대 성분 G.2 (예를 들어, 아크릴로니트릴 단량체)의 비는 바람직하게는 80:20 내지 50:50이다.
- [0280] 비닐방향족 단량체 G.1로서 스티렌이 특히 바람직하다. 아크릴로니트릴은 바람직하게는 성분 G.2에 대해 특히 적합하다. 말레산 무수물은 바람직하게는 성분 G.3으로 특히 적합하다.
- [0281] EP-A 0 785 234호 (= US 5 756 576호) 및 EP-A 0 202 214호 (= US 4 713 415호)에는 본 발명에 따라 사용될 수 있는 상용화제 G)의 예가 기재되어 있다. 본 발명에 따라, EP-A 0 785 234에서 언급된 중합체가 특히 바람직하다.
- [0282] 상용화제는 성분 G)에 단독으로, 또는 서로 임의의 원하는 혼합물로 존재할 수 있다.
- [0283] 상용화제로서 특히 바람직한 또 다른 물질은 1 몰%의 말레산 무수물을 함유하는 2.1:1 중량비의 스티렌과 아크릴로니트릴의 삼원공중합체이다.
- [0284] 성분 G)는 특히, 성형 조성물이 E) 하에 기재된 바와 같은 그래프트 중합체를 포함하는 경우에 사용된다.
- [0285] 본 발명에 따라, 성분들의 하기 조합이 혼성-기재 경량 요소에 사용하기 위한 중합체 성형 조성물에서 바람직하다:
- [0286] A; A,B; A,B,C; A,B,D; A,B,E; A,B,F; A,B,G; A,B,C,D; A,B,C,E; A,B,C,F; A,B,C,G; A,B,D,E; A,B,D,F; A,B,D,G; A,B,E,F; A,B,E,G; A,B,F,G; A,B,C,D,E; A,B,C,D,G; A,B,C,F,G; A,B,E,F,G; A,B,D,F,G; A,B,C,D,E,F; A,B,C,D,E,G; A,B,D,E,F,G; A,B,C,E,F,G; A,B,C,D,E,G; A,B,C,D,E,F,G.
- [0287] 사용되는 중합체 성형 조성물로부터 본 발명에 따라 제조하고자 하는 혼성 디자인의 경량 요소의 특성은 열가소성 물질에 대한 알루미늄 모체의 매우 단단한 연결이다. 이들은 또한 높은 내충격성, 및 실온에서 약 19,000 MPa의 유난히 높은 탄성율을 갖는다. 폴리아미드가 예를 들어 성분 B1)과 조합하여 사용되는 경우, 유리 섬유 함량은 30 중량%에서 60 중량%로 배가되어, 그로부터 제조된 혼성 디자인의 경량 요소의 경직성이 두 배로 될 수 있다. 놀랍게도, 여기서 중합체 성형 조성물의 밀도는 단지 약 15 내지 20%만 증가한다. 이는 현저하게 감소된 제조 비용으로, 동일한 기계적 성능에 대해 요소의 벽 두께의 상당한 감소를 가능케 한다. 따라서, 혼성 기법의 표준 적용인 자동차 프런트 엔드는 보다 가볍고/거나 보다 단단해지도록 고안될 수 있으며, 이는 통상적으로 제조된 요소와 비교하여 중량 및 제조 비용의 30 내지 40%의 감소를 수득한다.
- [0288] 따라서, 유동 개선제 B)를 사용하여 본 발명에 따라 제조되고, 외피형 모체를 사용시 외부 또는 내부가, 바람직하게는 늑재 형태의, 강화 구조를 가지고, 모체에 단단하게 연결되고, 성형-부착된 열가소성 물질로 이루어진 표면 예비처리된 알루미늄 모체로 구성되며, 이 때 모체에 대한 상기 연결이 모체 내의 천공에 의해 분리된 연결 부위에서 달성되는 혼성 디자인의 경량 요소는 자동차 및 비자동차 분야에서, 바람직하게는 차량 부품 (자동차 분야)으로서, 사무용 기기, 가정용 기기 또는 다른 기기의 내하중 부품에, 장식 목적의 디자인 요소에, 계단에, 에스컬레이터 계단에 또는 맨홀 커버에 사용될 수 있다.
- [0289] 이들은 바람직하게는 루프 구조로서 (예를 들어, 루프 프레임, 루프 아치 및/또는 루프탑 요소로 이루어짐), 또는 컬럼 구조, 예를 들어 A-, B- 및/또는 C-컬럼 구조용으로, 차대(chassis) 구조용으로 (예를 들어, 스티어링 스텝, 커플링 로드, 위시본 및/또는 안정 장치로 이루어짐), 또는 세로 부재 컬럼용으로 (예를 들어, 세로 부재 및/또는 문턱으로 이루어짐), 또는 프론트-엔드 구조용으로 (예를 들어, 프론트 엔드, 프론트-엔드 모듈, 전조 등 프레임, 락 부재, 가로 부재, 라디에이터 부재 및/또는 어셈블리 지지체로 이루어짐), 또는 페달 구조용으로 (예를 들어, 브레이크 페달, 가속기 페달 및 클러치 페달, 페달 블록 및/또는 페달 모듈로 이루어짐), 또는 도어 구조 및 플랩 구조용으로 (예를 들어, 운전자 및 승객 앞뒷문, 뒷문(tailgate) 및/또는 엔진 후드), 또는 장치-패널 지지 구조용으로 (예를 들어, 가로 부재, 장치-패널 부재 및/또는 조종석 부재로 이루어짐), 오일통용으로 (예를 들어, 변속기 오일통 및/또는 오일 모듈), 또는 좌석 구조용으로 (예를 들어, 좌석-등받침 구조, 등받침 구조, 좌석-팬 구조, 벨트 크로스-타이 및/또는 팔걸이로 이루어짐), 또는 전체 프론트 엔드, 보행자-보호 빔, 엔진 후드 또는 트렁크 덮개용 특수 슬랩 패널, 전방 루프 아치, 후방 루프 아치, 루프 프레임, 루프 모듈 (전체 지붕), 슬라이딩-루프 지지 부품, 계기판 지지 부품 (크로스 카 빔), 스티어링-컬럼 리테이너, 방화벽, 페달, 페달 블록, 기어-시프트 블록, A-컬럼, B-컬럼 또는 C-컬럼, B-컬럼 모듈, 세로 부재, 세로 부재와 B-컬

럼의 연결을 위한 집합 요소, A-컬럼과 가로 부재의 연결을 위한 집합 요소, A-컬럼, 가로 부재 및 세로 부재의 연결을 위한 집합 요소, 가로 부재, 바퀴 주변, 바퀴-주변 모듈, 크래시 박스, 후방 엔드, 스페어-바퀴 홈, 엔진 후드, 엔진 커버, 수조 어셈블리, 엔진-강성 시스템 (프론트-엔드 강성 시스템), 차량 바닥, 바닥-강성 시스템, 좌석-강성 시스템, 가로 좌석 부재, 뒷문, 차량 프레임, 좌석 구조, 등받침, 좌석 싸개, 일체화된 안전 벨트를 갖거나 갖지 않는 좌석 등받침, 화물 선반, 밸브 커버, 발전기 또는 전기 모터용 엔드-실드, 전체 차량-문 구조, 측면-충돌 부재, 모듈 부재, 오일통, 기어박스-오일통, 오일 모듈, 전조등 프레임, 문턱, 문턱 보강물, 차대 요소 및 모터-스쿠터 프레임용으로 자동차에서 사용된다.

- [0290] 비자동차 부문에서, 본 발명에 따른 혼성 디자인의 경량 요소는 바람직하게는 전기 및 전자 장치, 가정용 장치, 가구, 히터, 쇼핑 수레, 선반, 계단, 에스컬레이터 계단 또는 맨홀 커버에서 사용된다.
- [0291] 그러나, 본 발명에 따른 혼성 디자인의 경량 요소는 물론 또한 철도 차량, 항공기, 선박, 썰매, 모터 스쿠터, 또는 경량이지만 안정적인 디자인이 중요한 다른 운송 수단에서 사용하기에도 적합하다.
- [0292] 그러나, 본 발명은 또한 모체에 단단히 연결되고 성형-부착된 열가소성 물질로 이루어진 보강 구조를 가지고 알루미늄으로 이루어진 모체로 이루어지고, 사용된 열가소성 물질이
- [0293] A) 99.99 내지 10 중량부, 바람직하게는 99.5 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 99.0 내지 55 중량부의 폴리 아미드, 및
- [0294] B) 0.01 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.25 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 1.0 내지 15 중량부의
- [0295] B1) 2.16 kg의 부하를 이용하여 190℃에서 측정 또는 결정한 MFI (용융 흐름 지수)가 100 g/10분 이상이며, 1종 이상의 올레핀, 바람직하게는 α -올레핀과, 1종 이상의 지방족 알코올, 바람직하게는 1개 내지 30개의 탄소 원자가 있는 지방족 알코올의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 1종 이상의 공중합체, 또는
- [0296] B2) OH가 (DIN 53240, 파트 2에 따름)가 1 내지 600 mg KOH/g 폴리카르보네이트인 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는
- [0297] B3) 1종 이상의 A_xB_y 유형 (여기서, x는 1.1 이상이고, y는 2.1 이상임)의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르, 또는
- [0298] B4) 1종 이상의 화학식 (I) $R-COO-(Z-O)_nOC-R$ (상기 식 중, R은 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 분지쇄 또는 직쇄 알킬기이고, Z는 분지쇄 또는 직쇄 C_2 내지 C_{15} 알킬렌기이고, n은 2 내지 20의 정수임)의 저분자량 폴리알 킬렌 글리콜 에스테르 (PAGE), 또는
- [0299] B1)과 B2)의 혼합물, 또는 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B4)의 혼합물, 또는 B2)와 B4)의 혼합물, 또는 B3)과 B4)의 혼합물, 또는 성분 B1) 내지 B4)의 3원 혼합물
- [0300] 을 포함하는 중합체 성형 조성물을 포함하고, 알루미늄 모체가 산 처리, 소다 처리, 아민 처리, 애노드 처리, 염기 처리 또는 레이저 처리의 군으로부터의 공정으로 예비처리되고, 모체와 열가소성 물질 사이의 단단한 맞물 림 연결이 성형 금형에서의 성형 공정에 의해 모체의 예비처리된 표면에 의해 달성되는 것을 특징으로 하는, 혼 성 디자인의 경량 요소의 제조 방법을 제공한다.
- [0301] 그러나, 본 발명은 또한, 모체에 단단히 연결되고 성형-부착된 열가소성 물질로 이루어진 보강 구조를 가지고 알루미늄으로 이루어진 모체로 이루어진 혼성 디자인의 경량 요소를 사용하고, 사용된 열가소성 물질이
- [0302] A) 99.99 내지 10 중량부, 바람직하게는 99.5 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 99.0 내지 55 중량부의 폴리 아미드, 및
- [0303] B) 0.01 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.25 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 1.0 내지 15 중량부의
- [0304] B1) 2.16 kg의 부하를 이용하여 190℃에서 측정 또는 결정한 MFI (용융 흐름 지수)가 100 g/10분 이상이며, 1종 이상의 올레핀, 바람직하게는 α -올레핀과, 1종 이상의 지방족 알코올, 바람직하게는 1개 내지 30개의 탄소 원자가 있는 지방족 알코올의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 1종 이상의 공중합체, 또는
- [0305] B2) OH가 (DIN 53240, 파트 2에 따름)가 1 내지 600 mg KOH/g 폴리카르보네이트인 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는

- [0306] B3) 1종 이상의 A_xB_y 유형 (여기서, x 는 1.1 이상이고, y 는 2.1 이상임)의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르, 또는
- [0307] B4) 1종 이상의 화학식 (I) $R-COO-(Z-O)_nOC-R$ (상기 식 중, R은 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 분지쇄 또는 직쇄 알킬기이고, Z는 분지쇄 또는 직쇄 C_2 내지 C_{15} 알킬렌기이고, n 은 2 내지 20의 정수임)의 저분자량 폴리알킬렌 글리콜 에스테르 (PAGE), 또는
- [0308] B1)과 B2)의 혼합물, 또는 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B4)의 혼합물, 또는 B2)와 B4)의 혼합물, 또는 B3)과 B4)의 혼합물, 또는 성분 B1) 내지 B4)의 3원 혼합물
- [0309] 을 포함하는 중합체 성형 조성물을 포함하고, 알루미늄 모체가 산 처리, 소다 처리, 아민 처리, 애노드 처리, 염기 처리 또는 레이저 처리의 균으로부터의 공정으로 예비처리되고, 모체와 열가소성 물질 사이의 단단한 맞물림 연결이 모체의 예비처리된 표면을 통해 달성되는 것을 특징으로 하는, 요소들, 바람직하게는 임의의 종류의 차량의 중량을 감소시키는 방법을 제공한다.
- [0310] 본 발명의 목적을 위해, 단단한 맞물림 연결은 압출 중합체가 그의 표면에서 미세구조에 의해 알루미늄 모체에 단단히 연결된다는 것을 의미한다. EP-A 0 370 342호에 따라, 단단한 맞물림 연결은 느슨한 맞물림 연결의 반대말이며, 자유로운 움직임이 전혀 없음을 의미한다. 맞물림이라는 용어 자체는 본 발명의 경우 알루미늄 모체 및 열가소성 물질인 연결된 소부분들이 서로 분리될 수 있기 전에 맞물림 연결의 교차 부분이 하중하에 붕괴되어야 함을 의미한다.
- [0311] 한 바람직한 실시양태에서, 열가소성 물질을 모체의 구멍을 통해 밀어넣고, 구멍의 연부에 의해 구멍의 반대 면 위에 흘러 보내, 고체화 시 단단한 맞물림 연결을 제공한다는 점에서, 상기 맞물림 연결은 또한 모체의 구멍에 의해 증진 또는 향상된다. 그러나, 특히 바람직한 한 실시양태에서, 구멍을 통해 돌출되는 플래스시 물질에 맞물림 연결의 추가 향상을 제공하도록 하는 방식으로 추가 작업에서 연장을 이용해 기계적으로 처리하는 것도 가능하다. "단단히 연결된"이라는 용어는 또 다른 의미에서, 물품(들)은 접착제 또는 레이저를 사용하여 제자리에 후속적으로 결합된다. 그러나, 모체 주위의 유동을 수반한 공정에 의해 (모체 주위에 망을 생성함) 단단한 맞물림 연결을 달성하는 것도 가능하다.
- [0312] 그러나, 본 발명은 또한 사용되는 중합체 성형 조성물이
- [0313] A) 99.99 내지 10 중량부, 바람직하게는 99.5 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 99.0 내지 55 중량부의 폴리아미드, 및
- [0314] B) 0.01 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.25 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 1.0 내지 15 중량부의
- [0315] B1) 2.16 kg의 부하를 이용하여 190℃에서 측정 또는 결정한 MFI (용융 흐름 지수)가 100 g/10분 이상이며, 1종 이상의 올레핀, 바람직하게는 α -올레핀과, 1종 이상의 지방족 알코올, 바람직하게는 3개 내지 50개의 탄소 원자가 있는 지방족 알코올의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 1종 이상의 공중합체, 또는
- [0316] B2) OH가 (DIN 53240, 파트 2에 따름)가 1 내지 600 mg KOH/g 폴리카르보네이트인 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는
- [0317] B3) 1종 이상의 A_xB_y 유형 (여기서, x 는 1.1 이상이고, y 는 2.1 이상임)의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르, 또는
- [0318] B4) 1종 이상의 화학식 (I) $R-COO-(Z-O)_nOC-R$ (상기 식 중, R은 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 분지쇄 또는 직쇄 알킬기이고, Z는 분지쇄 또는 직쇄 C_2 내지 C_{15} 알킬렌기이고, n 은 2 내지 20의 정수임)의 저분자량 폴리알킬렌 글리콜 에스테르 (PAGE), 또는
- [0319] B1)과 B2)의 혼합물, 또는 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B4)의 혼합물, 또는 B2)와 B4)의 혼합물, 또는 B3)과 B4)의 혼합물, 또는 성분 B1) 내지 B4)의 3원 혼합물을 포함하고, 알루미늄 모체가 산 처리, 소다 처리, 아민 처리, 애노드 처리, 염기 처리 또는 레이저 처리의 균으로부터의 공정으로 예비처리되고, 모체와 열가소성 물질 사이의 단단한 맞물림 연결이 모체의 예비처리된 표면에 의해 달성되고, 차량 내의 상기 표면에 설치되는 것을 특징으로 하는, 알루미늄 모체와 성형-부착

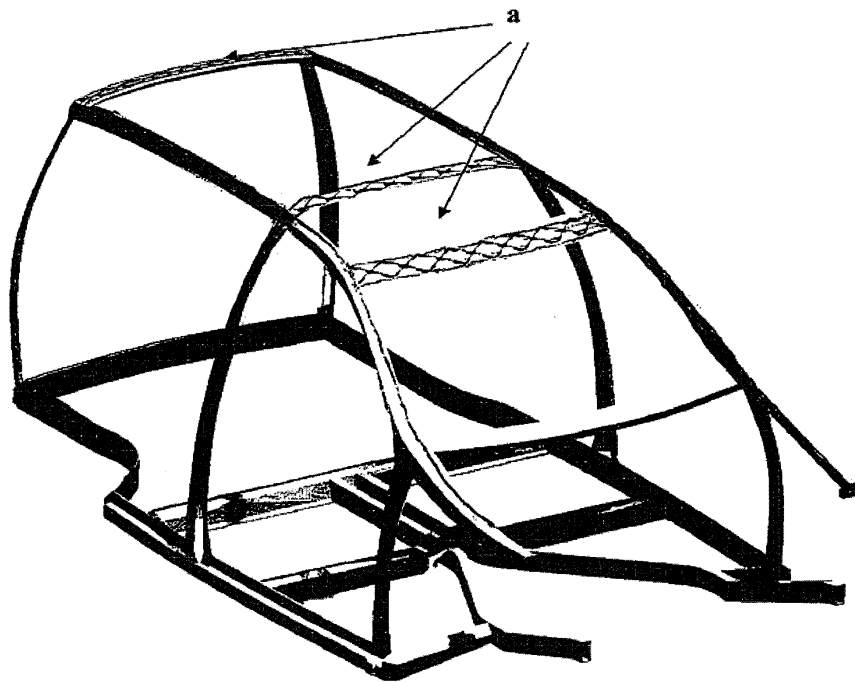
된 열가소성 물질로 이루어진 혼성 디자인의 경량 요소를 포함하는, 차량 또는 다른 운송 수단, 특히 자동차, 철도 차량, 항공기, 선박, 썰매 또는 모터 스쿠터를 제공한다.

도면의 간단한 설명

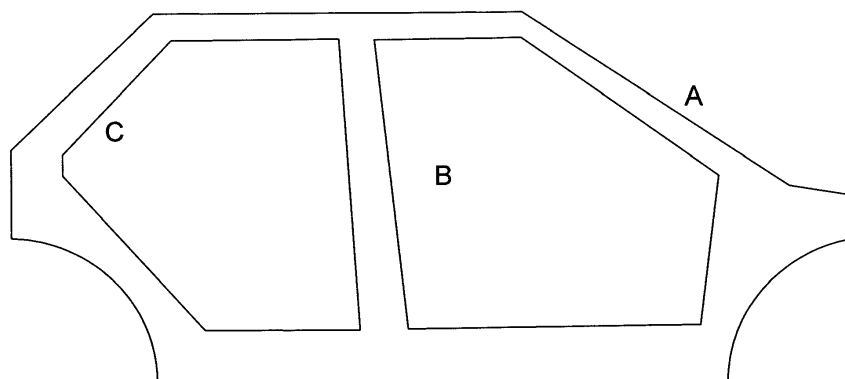
- [0320] 도 1은 본 발명에 따른 루프 구조를 나타내며, 여기서 a는 성형-부착된 늑재의 시트 금속 프로파일이다.
- [0321] 도 2는 본 발명에 따른 차량용 컬럼 구조를 나타내며, 여기서 A는 A-컬럼이고, B는 B-컬럼이고, C는 C-컬럼이다.
- [0322] 도 3은 내부 금속 시트가 늑재 구조에서 성형-부착된 플라스틱으로 보강된, 본 발명에 따른 B-컬럼 (B)을 나타낸다. X는 가능한 스폿 용접 위치를 나타낸다.
- [0323] 도 4는 전면에 세로 부재 Y 및 후면에 세로 부재 Z가 있는 본 발명에 따른 자동차용 문턱 구조를 나타낸다. A는 도 5에 나타내어진 구획을 나타낸다.
- [0324] 도 5는 도 4에 따른 문턱을 부분적인 세부사항 A-A의 형태로 나타내며, 여기서 i는 용접 연결이고, j는 문턱의 외부 금속 시트이고, k는 문턱의 내부 금속 시트이고, l은 자동차의 하부 금속 시트이고, m은 문턱의 내부 금속 시트 위에 성형된 플라스틱 늑재 구조이다.
- [0325] 도 6은 나사줄용 구멍 및 주변 밀폐 홈이 있는 성형-부착된 플랜지 a', 금속 시트 상의 성형-부착된 플라스틱 늑재 b', 및 오일 방출을 위한 나사 고정장치용 성형-부착된 나사줄 c'이 있는 자동차의 오일통을 나타낸다.
- [0326] 도 7은 금속 시트 d'이 있는 본 발명에 따른 차대 구조를 나타내며, e'은 시트-금속 삽입물이 있고 성형-부착된-플라스틱 형태인 안정 장치이다.
- [0327] 도 8은 플라스틱으로 덧성형된 시트-금속 프로파일로 이루어진, 본 발명에 따른 3개의 프런트-엔드 구조를 나타낸다. 플라스틱 부품의 늑재 구조가 명백히 인식될 수 있다.
- [0328] 도 9는 본 발명에 따른 기계-패널-지지 구조를 나타내며, 여기서 f'은 성형-부착된 리테이너 및 고정점이 있는 폐쇄된 시트-금속 프로파일이다.
- [0329] 도 10은 성형-부착된 리테이너 및 고정점이 있는 CCB 또는 기계-패널-지지체를 위한 본 발명에 따른 개방-외피 시트-금속 프로파일을 나타낸다.
- [0330] 도 11은 성형-부착된 늑재 구조 g' 및 고정점이 있는 본 발명에 따른 내부 문 구조 (시트-금속 외피)를 나타낸다.
- [0331] 도 12는 자동차용 페달 구조를 나타낸다.
- [0332] 도 13은 본 발명에 따른 좌석 구조를 나타내며, 여기서 h'은 삽입하고자 하는 시트-금속 프로파일이고, i'은 성형 부착하고자 하는 플라스틱 형태/늑재 구조이다.

도면

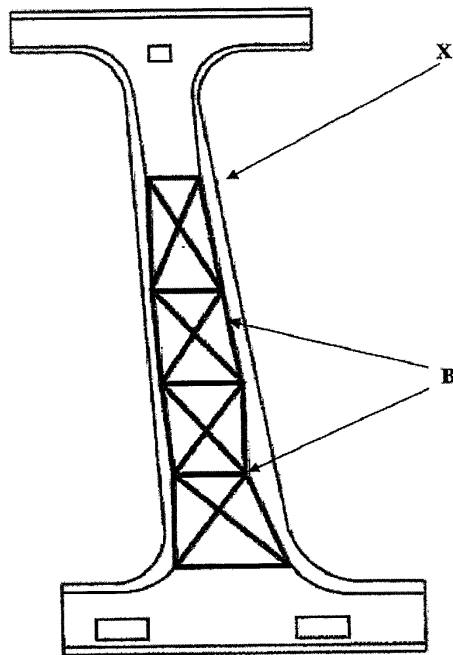
도면1



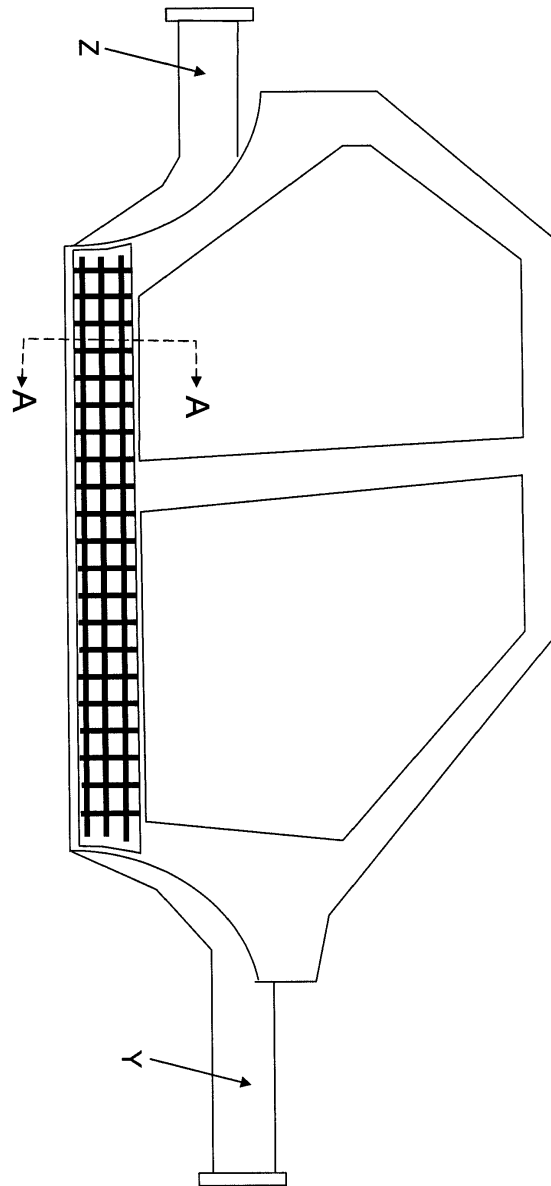
도면2



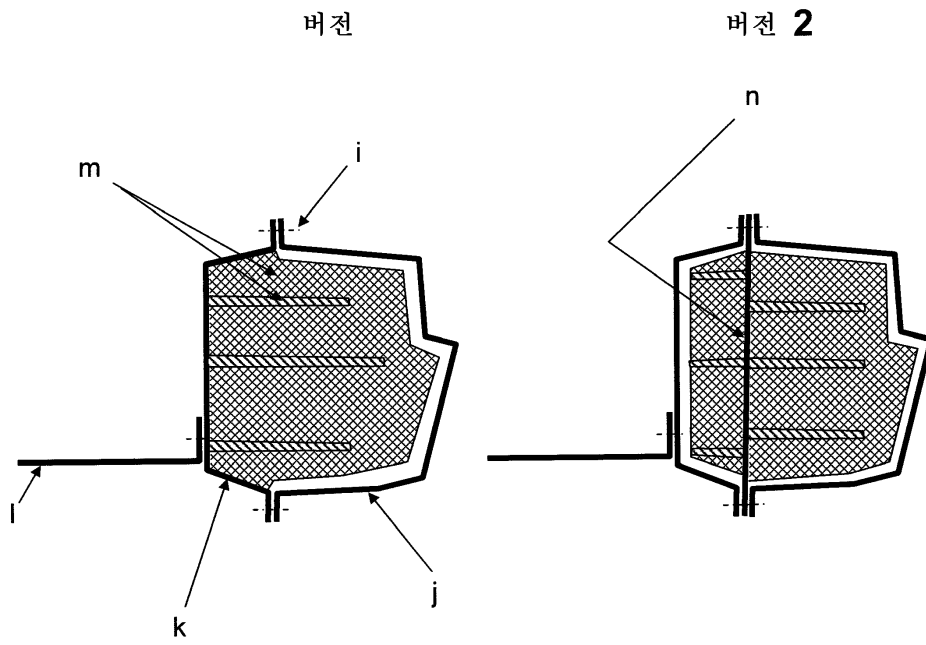
도면3



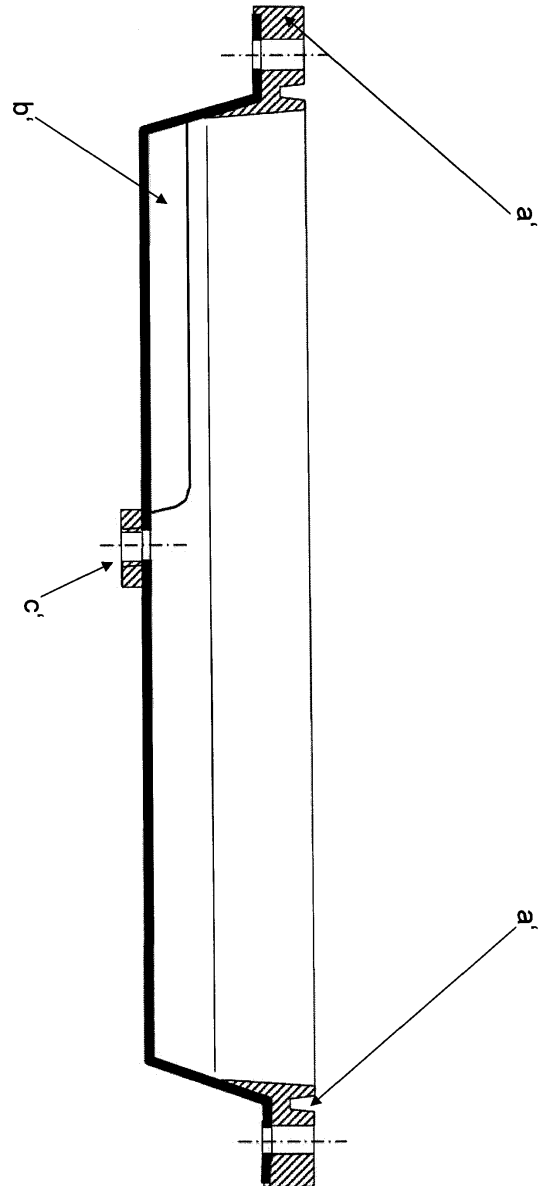
도면4



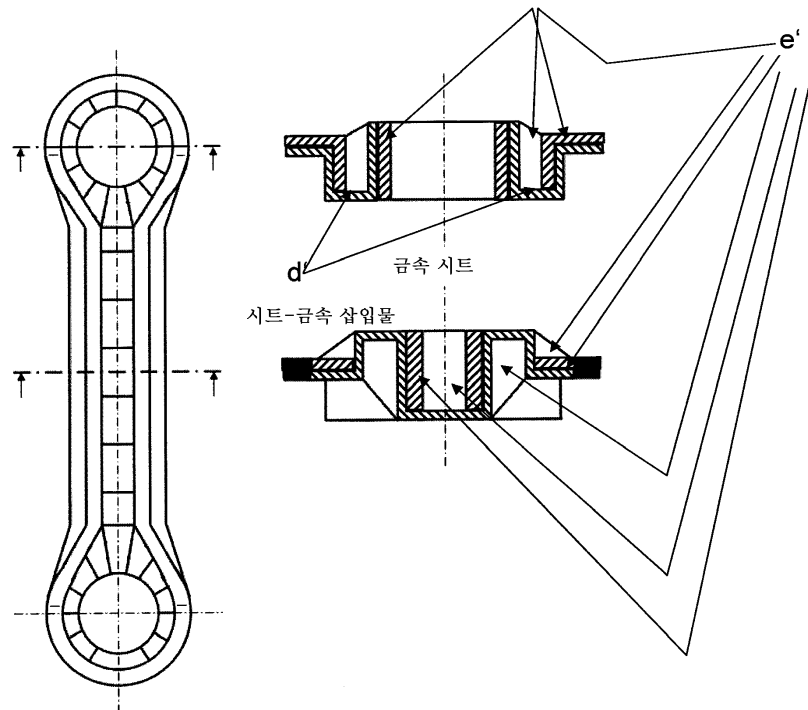
도면5



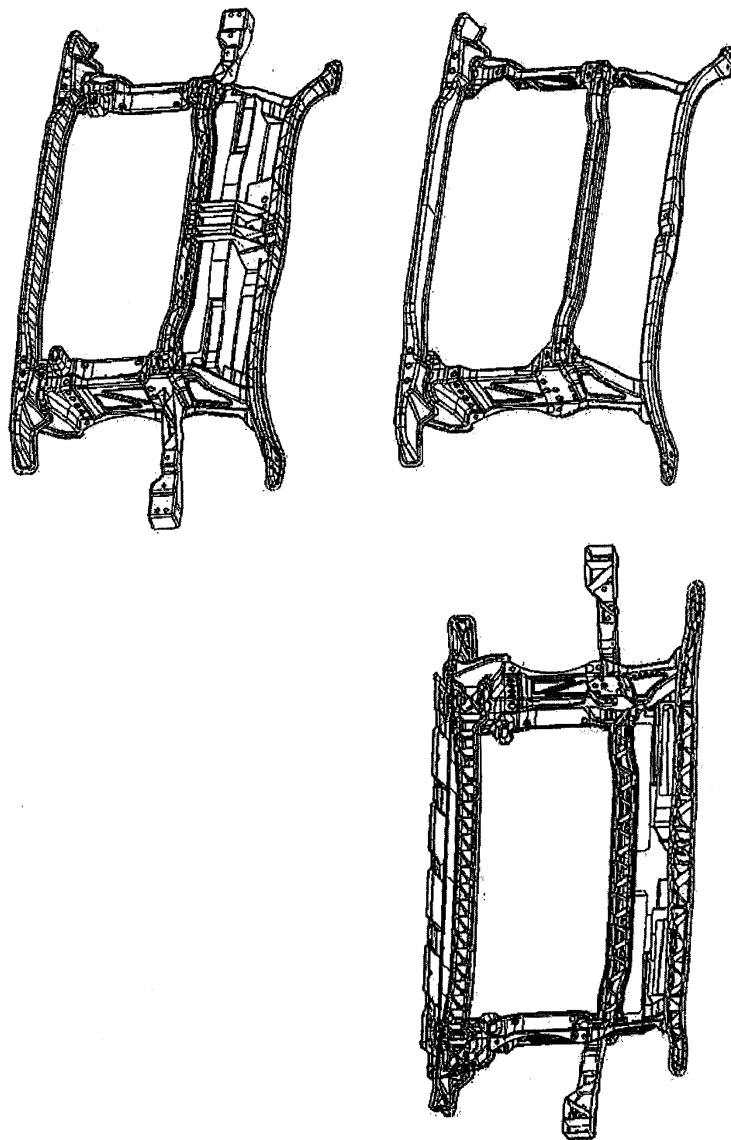
도면6



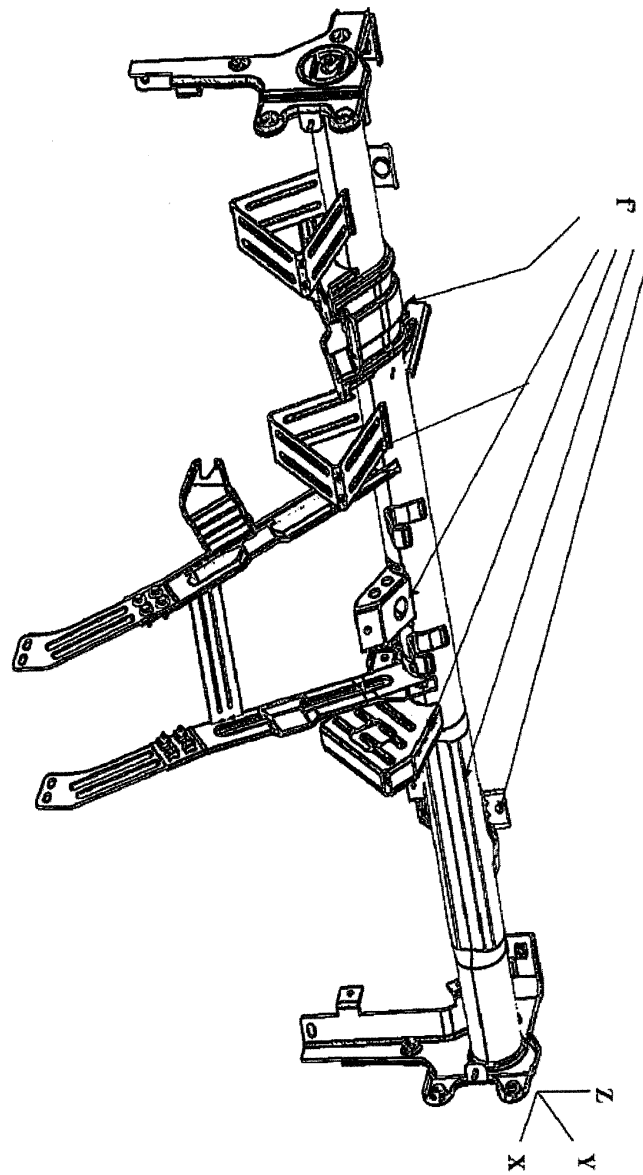
도면7



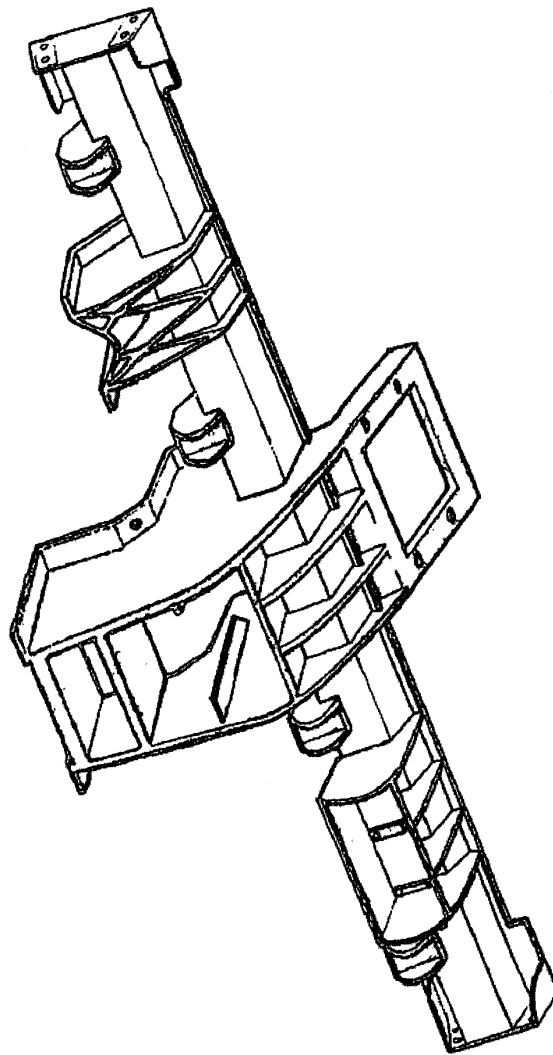
도면8



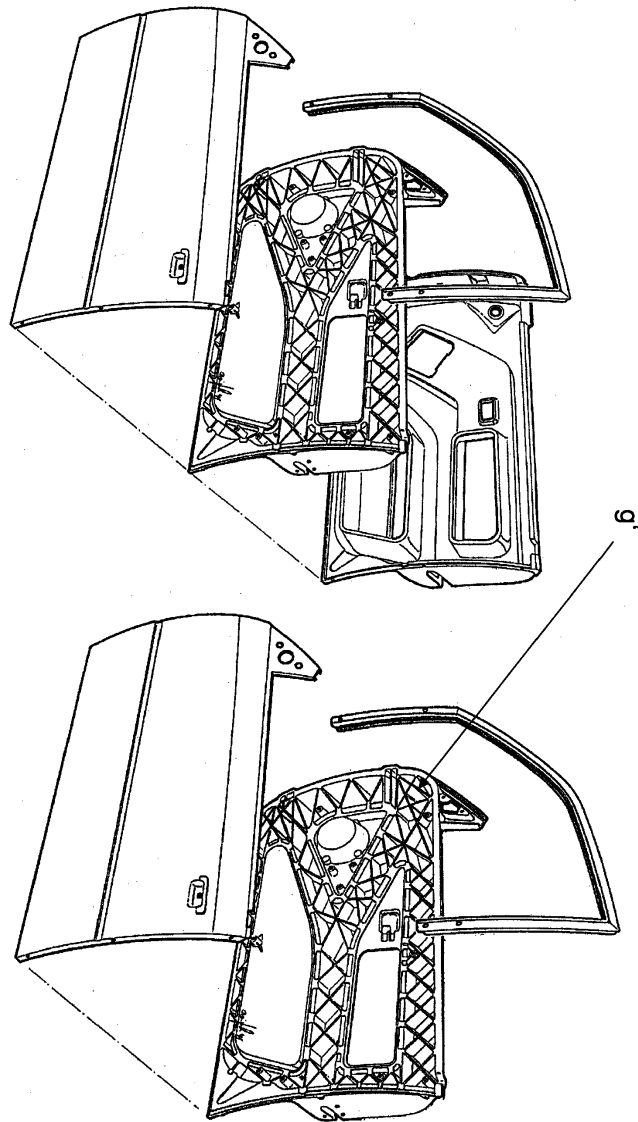
도면9



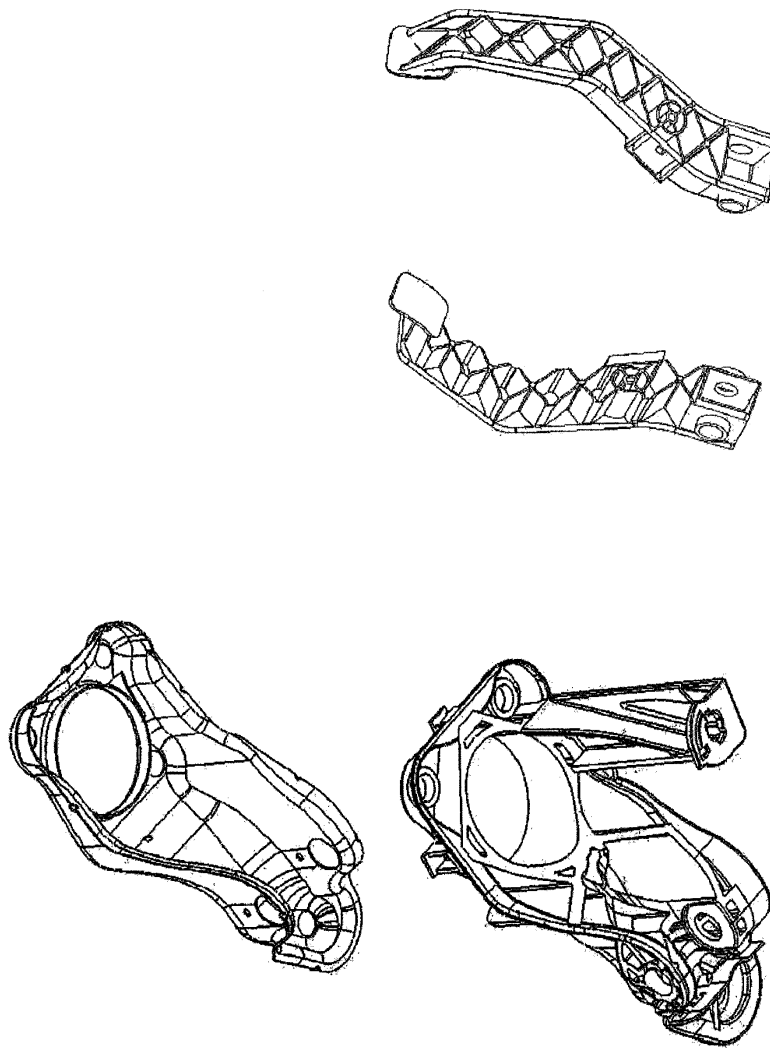
도면10



도면11



도면12



도면13

