

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0052952 (43) 공개일자 2012년05월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08J 7/04 (2006.01) C08J 9/12 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)		(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게 독일 51368 레버쿠젠
(21) 출원번호 10-2012-7002702	(22) 출원일자(국제) 2010년07월21일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 드루베, 볼프강 독일 51519 오펜탈 빈겐지에페르 캄프 16아 필러, 필립 독일 50679 쾰른 토이토넨스트라쎄 6 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2012년01월31일	(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/004442	(74) 대리인 위혜숙, 양영준
(87) 국제공개번호 WO 2011/015286 국제공개일자 2011년02월10일	(30) 우선권주장 10 2009 035 807.2 2009년08월01일 독일(DE)	

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 열가소성수지 및 폴리우레탄 사이의 향상된 접착력

(57) 요약

본 발명은, (i) 발포 폴리카르보네이트 성형 화합물을 화학적 또는 물리적 발포 방법을 사용하여 사출성형 방법으로 제조하고, (ii) 폴리우레탄 반응 시스템을 복합 물질에 도포하고, 완전히 경화시키는, 제1 층으로서 발포 열가소성 담체 및 제2 층으로서 폴리우레탄 (PUR)을 포함하는, 향상된 발포 접착력을 특징으로 하는 복합 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 복합 시스템, 및 부품, 특히 자동차 산업에서의 부품으로서의 이들의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

클란케르스, 한스-위르겐

독일 51375 레버쿠젠 아인트라흐트스트라쎄 102

루프, 디르크

독일 51399 부르샤이트 비스마르크스트라쎄 47

특허청구의 범위

청구항 1

- (i) 발포 폴리카르보네이트 성형 조성물을 화학적 또는 물리적 발포 기술을 이용한 사출성형에 의해 제조하고,
- (ii) 폴리우레탄 반응 시스템을 상부에 도포하고 경화시키는 것을 특징으로 하는, 복합 물질의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리카르보네이트 성형 조성물로서

- A) 20 내지 99.9 중량부의 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트,
- B) 0.1 내지 40 중량부의 고무-개질 그래프트 중합체,
- C) 0 내지 40 중량부의 비닐 (공)중합체 (C.1) 및/또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 (C.2),
- D) 0 내지 50 중량부의 유리 섬유, 및
- E) 0 내지 30 중량부의 첨가제

를 함유하는 조성물이 사용되는 것인, 복합 물질의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리카르보네이트 성형 조성물이 유리 섬유를 함유하는 것인, 복합 물질의 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 본 발명에 따른 발포 폴리카르보네이트 성형 조성물을

(i-1) 폴리카르보네이트 조성물의 다양한 구성성분을 공지된 방식으로 혼합하는 단계, 및

(i-2)

(i-2.1) 배치 (화학적 발포제 및 하나 이상의 성분 A, B 또는 C를 함유함)를 단계 (i-1)로부터 생성된 혼합물과 함께 압출기로 공급하거나, 또는

(i-2.2) 화학적 발포제를 단계 (i-1)로부터 생성된 혼합물과 함께 혼합하거나, 또는

(i-2.3) 물리적 발포제를 용융물에 첨가하는 것

을 특징으로 하는,

200℃ 내지 320℃의 온도에서 내부 혼합기, 압출기 및 2축 압출기와 같은 통상적인 장치에서, 단계 (i-1)로부터 생성된 혼합물을 용융 합성 및 용융 압출하는 단계

에 의한 사출 성형에 의해 제조하는, 복합 물질의 제조 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 본 발명에 따른 발포 폴리카르보네이트 성형 조성물을

(i-1) 폴리카르보네이트 조성물의 다양한 구성성분을 공지된 방식으로 혼합하는 단계,

(i-2)

(i-2.3) 물리적 발포제를 용융물에 첨가하고, 이 첨가가

- 압출기 또는 2축 압출기의 나사에서, 또는

- 압출기 또는 2축 압출기의 나사의 앞의 공간에서, 또는

- 내부 혼합기, 압출기 또는 2축 압출기 바로 뒤의 생성된 혼합물에서

행해지는 것

을 특징으로 하는,

200℃ 내지 320℃의 온도에서 내부 혼합기, 압출기 및 2축 압출기와 같은 통상적인 장치에서, 단계 (i-1)로부터 생성된 혼합물을 용융 합성 및 용융 압출하는 단계

에 의한 사출 성형에 의해 제조하는, 복합 물질의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 하나에 따른 방법에 의해 수득 가능한 복합 물질.

청구항 7

제6항에 있어서, 적어도 제1 층 (1) 및 제2 층 (2)을 함유하고, 층 (1)이 본 발명에 따른 하나 이상의 발포 폴리카르보네이트 성형 조성물을 함유하고, 층 (2)가 하나 이상의 폴리우레탄을 함유하고, 층 (1)이 층 (2)에 직접적으로 결합된 복합 물질.

청구항 8

제7항에 있어서, 층 (2)가 폴리우레탄 발포체 또는 압축 폴리우레탄 층인 복합 물질.

청구항 9

제8항에 있어서, 하나 이상의 추가의 중합체 층 (3)을 포함하는 복합 물질.

청구항 10

제9항에 있어서, 추가의 중합체 층 (3)이 폴리비닐 클로라이드 (PVC) 또는 열가소성 우레탄 (TPU)을 기재로 하는 복합 물질.

청구항 11

제9항에 있어서, 층 (3)이 층 (2)에 직접적으로 결합하는 것인 복합 물질.

청구항 12

자동차, 기차, 항공기 또는 선박 구조 물질로서의 제6항에 따른 복합 물질의 용도.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 제1 층으로서 발포 열가소성 지지체 및 제2 층으로서 폴리우레탄 (PU)을 함유하는, 향상된 발포 접착력을 특징으로 하는 복합 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 방법에 의해 제조된 복합 시스템, 및 부품, 특히 자동차 분야에서의 부품으로서 이들의 용도를 제공한다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄과의 복합물에서, 압축 (즉, 발포되지 않은) 지지체로서 방향족 폴리카르보네이트 및 고무-개질 그라프트 중합체를 함유하는 조성물의 사용이 공지되어 있다.

[0003] 폴리우레탄 및 압축 열가소성수지로부터 만들어진 복합 물질이 EP-A 1057851에 공지되어 있고, 여기서 폴리우레탄 층은, 접착력을 향상시키기 위해 열가소성수지로 코팅된, 균일하게 분포된 입자 (1 내지 10 nm의 평균 입도를 가짐)를 함유한다.

[0004] 또한, 폴리우레탄 및 압축 열가소성 물질로부터 만들어진 복합 물질이 EP-A 1055717에 공지되어 있고, 여기서 폴리우레탄 및 열가소성수지 층 사이의 접착력을 향상시키기 위해 최대 400 ppm의 잔류 함량의 유리 에테르-기-함유 반응 성분을 가지는 폴리우레탄이 사용된다.

[0005] 선행기술에서, 구조적 및 비구조적인 압축 열가소성 지지체가 금형에서 제조된다. 사용되는 열가소성수지 (예컨대, 유리-섬유-강화 폴리프로필렌 또는 충격-개질 폴리카르보네이트)에 따라, 열가소성 지지체의 표면은, 임의로, 예컨대 프라이밍(priming) 또는 활성화에 의해 개질된다. 특히, 높은 반응성의 폴리우레탄 시스템 (즉, 100초 미만의 디몰드(demold) 시간을 가짐)이 복합물에 사용된다면, 열가소성 지지체 표면의 개질이 이용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 본 발명의 목적은, 특히 높은 반응성의 폴리우레탄 시스템 (즉, 100초 미만의 디몰드 시간을 가짐)이 복합물에 사용된다면, 열가소성 지지체의 표면의 개질 (특히, 프라이밍 또는 표면 활성화)을 필요로 하지 않고도, 열가소성 지지체 및 폴리우레탄 사이의 접착력이 향상된 복합물을 달성하는 것이다. 생성된 복합물은 단단한 접착력을 나타내야 한다. 이러한 접착력은, 특히 초기 접착력의 시험 기준, 이중 기후 시험 (폭스바겐 (Volkswagen) AG 사의 PV200을 기준으로 함) 및 블루밍 시험(blooming test) 후의 접착력을 이용하여 평가된다.

[0007] 놀랍게도, 이러한 목적은

[0008] (i) 발포 폴리카르보네이트 성형 조성물을 화학적 또는 물리적 기술을 이용한 사출성형에 의해 제조하고,

[0009] (ii) 폴리우레탄 반응 시스템을 상부에 도포하고, 경화시키는 것

[0010] 을 특징으로 하는 방법에 의해 본 발명에 따라 달성된다.

[0011] 따라서, 본 발명은, 또한 폴리우레탄 (특히, 방향족 이소시아네이트를 기재로한 발포 폴리우레탄)을 위한 지지체로서 발포 열가소성수지의 사용 및 얻어지는 복합 부품을 제공한다.

[0012] 열가소성 지지체로서 발포 폴리카르보네이트 성형 조성물의 사용은, 열가소성 지지체 및 폴리우레탄 사이의 접착 결합을 향상시키고, 지지체의 표면 활성화 또는 프라이밍을 위한 추가의 공정 단계를 필요로 하지 않고도 열가소성 지지체 및 폴리우레탄 사이의 향상된 접착력 (특히, 이중 기후 시험 후)이 얻어진다는 장점이 있다. 이러한 공정 단계를 줄이는 것에는 큰 경제적 중요성이 있다.

[0013] 발포 열가소성 조성물을 제조하기 위해,

[0014] A) 20 내지 99.9 중량부, 특히 50 내지 91.5 중량부의 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트,

[0015] B) 0.1 내지 40 중량부, 특히 0.4 내지 35 중량부의 고무-개질 그래프트 중합체,

[0016] C) 0 내지 40 중량부, 특히 1 내지 30 중량부의 비닐 (공)중합체 (C.1) 및/또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 (C.2),

[0017] D) 0 내지 50 중량부, 특히 7 내지 35 중량부의 유리 섬유, 및

[0018] E) 0 내지 30 중량부, 특히 0.1 내지 18 중량부, 특히 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부의 첨가제,

[0019] 를 함유하는 성형 조성물이 사용된다 (성분 A + B + C + D + E의 합 100 중량부를 기준으로 함).

[0020] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 또한, 폴리카르보네이트 조성물은 우수한 기계적 특성 (특히, 높은 강성, 높은 내열성 및 낮은 선형 팽창 계수)을 가져야 한다.

[0021] 놀랍게도, 이러한 추가의 기술적 목적도 유리 섬유 (성분 D)를 함유하는 열가소성 지지체의 조성물을 사용하여 달성된다는 것이 밝혀졌다.

[0022] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트 조성물의 개별 성분 및 폴리우레탄과의 복합물의 개별 성분은 하기 실시예에 기재되어 있다.

[0023] 성분 A

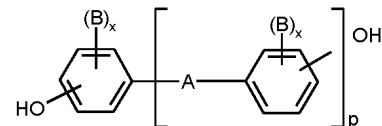
[0024] 본 발명에 따라 적합한, 성분 A에 따른 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트가 문헌에 공지되어 있고, 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다 (방향족 폴리카르보네이트의 제조에 대해, 예컨대 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964] 및 DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396

참조; 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 대해, 예컨대 DE-A 3 077 934 참조).

방향족 폴리카르보네이트는, 예컨대 디페놀을 탄산 할라이드 (바람직하게는, 포스젠), 및/또는 방향족 디카르복실산 디할라이드 (바람직하게는, 벤젠 디카르복실산 디할라이드)와 반응시킴으로써, 계면 중축합 공정에 의해, 임의로 쇠 중결제, 예컨대 모노페놀, 및, 임의로 3관능기 또는 고관능기 분지화제(branching agent), 예컨대 트리페놀 또는 테트라페놀을 사용함으로써 제조된다. 또한, 예컨대 디페놀과 디페닐 카르보네이트와의 반응에 의한 용융 중축합 공정을 통한 제조가 가능하다.

방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은, 바람직하게는 하기 화학식 I의 것이다.

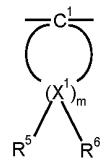
<화학식 I>



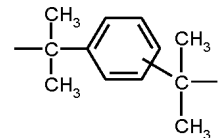
상기 화학식에서,

A는 단일 결합이거나, 추가로 방향족, 임의로 헤테로원자-함유 고리가 융합될 수 있는 C₁ 내지 C₅ 알킬렌, C₂ 내지 C₅ 알킬리렌, C₅ 내지 C₆ 시클로알킬리렌, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ 내지 C₁₂ 아틸렌이거나, 또는 하기 화학식 II 또는 III의 라디칼이고,

<화학식 II>



<화학식 III>



B는 각각의 경우에, C₁ 내지 C₁₂ 알킬, 바람직하게는 메틸, 할로젠, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬이고,

x는 각각의 경우에, 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p는 1 또는 0이고,

R⁵ 및 R⁶은 각각의 X¹에 대해 개별적으로 선택될 수 있고, 서로 독립적으로 수소 또는 C₁ 내지 C₆ 알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고,

X¹은 탄소를 나타내고,

m은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5의 정수를 나타내되, 단 최소한 하나의 X¹ 원자에서는 R⁵ 및 R⁶ 둘 다가 모두 알킬이다.

바람직한 디페놀에는 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐) C₁-C₅ 알칸, 비스-(히드록시페닐) C₅-C₆ 시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 술폰사이드, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술폰 및 α, α-비스-(히드록시페닐) 디이소프로필 벤젠 및 이들의 고리-브롬화된 및/또는 고리-염소화된 유도체가 있다.

특히, 바람직한 디페놀에는 4,4'-디히드록시디페닐, 비스페놀 A, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-

비스-(4-히드록시페닐) 시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 4,4'-디히드록시디페닐술폰 및 이들의 디- 및 테트라브롬화된 또는 염소화된 유도체, 예컨대 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판 또는 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판이 있다. 2,2-비스-(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)가 특히 바람직하다.

[0043] 디페놀은 이들 자체 또는 임의의 조합물로 사용될 수 있다. 디페놀은 문헌에 공지되어 있고, 문헌에 공지된 방법에 의해 수득될 수 있다.

[0044] 열가소성, 방향족 폴리카르보네이트의 제조를 위한 적합한 쇠 중결제에는, 예컨대 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀이 있고, 또한 장-쇄 알킬페놀, 예컨대 DE-A 2 842 005에 따른 4-[2-(2,4,4-트리메틸헵틸)]페놀, 4-(1,3-테트라메틸부틸)페놀, 또는 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀 (알킬 치환기에서 총 8 내지 20 개의 탄소 원자를 가짐), 예컨대 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)페놀이 있다. 일반적으로, 사용되는 쇠 중결제의 함량은 사용되는 개별 디페놀의 몰수의 합에 대해 0.5 mol% 내지 10 mol%이다.

[0045] 열가소성, 방향족 폴리카르보네이트는 10,000 내지 200,000 g/mol, 바람직하게는 15,000 내지 80,000 g/mol, 특히 바람직하게는 24,000 내지 32,000 g/mol의 평균 중량-평균 분자량 (M_w , 예컨대 GPC, 초원심분리기 또는 광산란 측정장치에 의해 측정됨)을 갖는다.

[0046] 열가소성, 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 바람직하게는 사용된 디페놀의 합에 대해 0.05 내지 2.0 mol%의 3관능기 또는 고관능기 화합물 (예컨대, 3개 이상의 페놀 기를 갖는 화합물)을 혼합함으로써 분지화될 수 있다.

[0047] 호모폴리카르보네이트(homopolycarbonate) 및 코폴리카르보네이트(copolycarbonate)는 둘 다 적합하다. 또한, 본 발명의 성분 A에 따른 코폴리카르보네이트의 제조를 위해, 사용되는 디페놀의 총량에 대해 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%의 폴리디오르가노실록산 (히드록시아릴옥시 말단 기를 가짐)이 사용될 수 있다. 이러한 내용은 US 3 419 634에 공지되어 있고, 문헌에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 함유하는 코폴리카르보네이트의 제조는 DE-A 3 334 782에 기재되어 있다.

[0048] 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외에 바람직한 폴리카르보네이트에는 디페놀 몰수 합에 대해 15 mol% 이하의, 바람직하거나 특히 바람직한 것으로서 인용된 다른 디페놀, 특히 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판을 갖는 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트가 있다.

[0049] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 디할라이드에는, 바람직하게 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르-4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 2산 디클로라이드이다. 1:20 내지 20:1의 비율로, 이소프탈산 및 테레프탈산의 2산 디클로라이드 혼합물이 특히 바람직하다.

[0050] 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에서 2관능기 산 유도체로서 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스겐이 추가로 혼합될 수 있다.

[0051] 또한, 이미 언급된 모노페놀 이외에, 이들의 클로로포름산 에스테르 및 방향족 모노카르복실산의 산 염화물 (C_1 내지 C_{22} 알킬 기 또는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환될 수 있음) 및 지방족 C_2 내지 C_{22} 모노카르복실산 염화물이 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 쇠 중결제로서 적합하다.

[0052] 쇠 중결제의 함량은, 페놀 쇠 중결제의 경우에 디페놀의 몰수에 대해, 및 모노카르복실산 클로라이드 쇠 중결제의 경우에 디카르복실산 디클로라이드의 몰수에 대해, 각각의 경우에서 0.1 내지 10 mol%이다.

[0053] 또한, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수 있다.

[0054] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 공지된 방식으로 선형 및 분지형, 둘 다일 수 있다 (이에 대해 DE-A 2 940 024 및 DE-A 3 007 934 참조).

[0055] 분지화제로서, 예를 들어 0.01 내지 1.0 mol% 함량 (사용된 디카르복실산 디클로라이드에 대해)의, 3관능기 또는 고관능기 카르복실산 염화물, 예컨대 트리메산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3',-4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 사염화물, 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카르복실산 사염화물 또는 피로멜리트산 사염화물, 또는 0.01 내지 1.0 mol% 함량 (사용된 디페놀에 대해)의 3관능기 또는 고관능기 페놀, 예컨대 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐) 헵트-2-엔, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)

헵탄, 1,3,5-트리-(4-히드록시페닐) 벤젠, 1,1,1-트리-(4-히드록시페닐) 에탄, 트리-(4-히드록시페닐) 페닐메탄, 2,2-비스[4,4-비스-(4-히드록시-페닐)시클로헥실] 프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐 이소프로필) 페놀, 테트라-(4-히드록시페닐) 메탄, 2,6-비스-(2-히드록시-5'-메틸벤질)-4-메틸 페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐) 프로판, 테트라-(4-[4-히드록시페닐 이소프로필]페녹시) 메탄, 1,4-비스-[4',4''-디히드록시트리페닐]메틸 벤젠이 사용될 수 있다. 페놀 분지화제가 디페놀과 함께 첨가될 수 있고, 산 클로라이드 분지화제가 산 디클로라이드와 함께 도입될 수 있다.

[0056] 열가소성, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트에서의 카르보네이트 구조적 단위의 비율은 필요에 따라 다양할 수 있다. 카르보네이트 기의 비율은, 에스테르 기 및 카르보네이트 기의 합에 대해, 바람직하게는 100 mol% 이하, 특히 80 mol% 이하, 특히 바람직하게는 50 mol% 이하이다. 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 에스테르 및 카르보네이트 성분의 둘 다가 블록의 형태로 존재하거나, 중축합물에서 무작위로 분포될 수 있다.

[0057] 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트 용액의 상대점도 (η_{rel})는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.20 내지 1.32의 범위이다 (25℃에서 100 mL의 메틸렌 클로라이드 용액 중 0.5 g의 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트의 용액에서 측정됨).

[0058] 열가소성, 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 이들 자체로 또는 임의의 조합으로 사용될 수 있다.

[0059] 성분 B

[0060] 성분 B는

[0061] B.2 성분 B에 대해, 90 내지 10 중량%, 바람직하게 80 내지 40 중량%, 특히 75 내지 50 중량%의, 디엔 고무, EP(D)M 고무 (즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의로 디엔을 기재로 한 것들), 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 실리콘 아크릴레이트, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 그래프트 염기 상의

[0062] B.1 성분 B에 대해, 10 내지 90 중량%, 바람직하게 20 내지 60 중량%, 특히 25 내지 50 중량%의 하나 이상의 비닐 단량체

[0063] 의 하나 이상의 그래프트 중합체를 포함한다.

[0064] 일반적으로, 그래프트 염기 B.2는 0.05 내지 10 μm , 바람직하게 0.1 내지 5 μm , 특히 바람직하게 0.2 내지 1 μm 의 평균 입도 (d_{50} 값)를 갖는다.

[0065] 단량체 B.1은, 바람직하게

[0066] B.1.1 50 내지 99 중량부의, 비닐 방향족 및/또는 고리-치환된 비닐 방향족 (예컨대, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및/또는 (메트)아크릴산 (C_1-C_8) 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 및

[0067] B.1.2 1 내지 50 중량부의, 비닐 시안화물 (불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및/또는 (메트)아크릴산 (C_1-C_8) 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체, 예컨대 무수물 및 이미드 (예를 들면, 말레산 무수물 및 N-페닐 말레인이미드)

[0068] 의 혼합물이다.

[0069] 바람직한 단량체 B.1.1은 단량체 스티렌, α -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 적어도 하나로부터 선택되고, 바람직한 단량체 B.1.2는 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 중 하나 이상으로부터 선택된다.

[0070] 특히 바람직한 단량체는 B.1.1 스티렌 및 B.1.2 아크릴로니트릴이다.

[0071] 바람직한 그래프트 염기 B.2에는 실리콘 고무, 실리콘 아크릴레이트 고무, 디엔 고무 (예컨대, 부타디엔 및 이소프렌을 기재로 함) 또는 디엔 고무의 혼합물이 있다. 본 발명의 의미 내에서 디엔 고무는 디엔 고무의 공중합체, 또는 다른 공중합할 수 있는 단량체와 이들의 혼합물을 포함하는 것으로 이해된다 (예컨대, B.1.1 및 B.1.2에 따름). 일반적으로, 그래프트 염기 B.2는 10℃ 미만, 바람직하게는 0℃ 미만, 특히 바람직하게는

-10℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는다.

- [0072] 특히 바람직한 중합체 B로는, 예컨대 ABS 중합체 및 MBS 중합체, 바람직하게는, 예컨대 DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) 또는 DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) 또는 문헌 [Ullmanns Enzyklopaedie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), p. 280 ff]에 기재된 것과 같은, 에멀전 중합에 의해 제조된 것이 있다. 에멀전 중합에 의해 제조된 그래프트 염기 B.2의 경우, 그래프트 염기 B.2의 겔 함량은 20 중량% 이상이고, 바람직하게 40 중량% 이상이다 (톨루엔에서 측정됨).
- [0073] 성분 B.1 및 B.2로 이루어지는 그래프트 중합체는, 바람직하게 성분 B.1이 셸(shell)을 형성하고, 성분 B.2가 코어(core)를 형성하는, 코어-셸(core-shell) 구조를 갖는다.
- [0074] 그래프트 공중합체 B는 라디칼 중합, 예컨대 에멀전, 현탁, 용액 또는 벌크(bulk) 중합, 바람직하게는 에멀전 중합에 의해 제조된다.
- [0075] 또한, 특히 적합한 그래프트 고무로는 US-P 4 937 285에 기재된 유기 히드로과산화물 및 아스코르브산으로 이루어지는 개시제 시스템으로의 산화 환원 반응의 개시에 의해, 에멀전 중합에 의해 제조된 그래프트 공중합체 B가 있다.
- [0076] 그래프트 반응 동안, 그래프트 단량체는 그래프트 염기에서 반드시, 완전히 그래프트되는 것은 아니라고 공지되어 있기 때문에, 본 발명에 따른 그래프트 중합체 B는, 또한 그래프트 염기의 존재 하에 그래프트 단량체의 (공)중합에 의해 수득되고, 제조되는 동안 함께 축적되는 이러한 생성물을 포함하는 것으로 이해된다.
- [0077] 중합체 B의 B.2에 따른 적합한 아크릴레이트 고무는, 바람직하게 아크릴산 알킬 에스테르와 임의로 B.2에 대해, 40 중량% 이하의 다른 중합할 수 있는 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체이다. 바람직한, 중합할 수 있는 아크릴산 에스테르에는 C₁-C₈ 알킬 에스테르, 예컨대 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게 할로 C₁-C₈ 알킬 에스테르, 예컨대 클로로에틸 아크릴레이트, 및 이들 단량체의 혼합물이 포함된다.
- [0078] 1개를 초과하는 중합할 수 있는 이중 결합을 갖는 단량체는 가교를 위해 공중합될 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예로는 3 내지 8개의 C 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산의 에스테르 및 3 내지 12개의 C 원자를 갖는 불포화 1가 알콜의 에스테르 또는 2 내지 4개의 OH 기 및 2 내지 20개의 C 원자를 갖는 포화 폴리올의 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 폴리불포화 헤테로시클릭 화합물, 예컨대 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이트; 폴리관능기 비닐 화합물, 예컨대 디비닐 및 트리비닐 벤젠; 그러나, 또한 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트가 있다. 바람직한 가교 단량체로는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 헤테로시클릭 화합물이 있다. 특히 바람직한 가교 단량체로는 시클릭 단량체 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아크릴로일 헥사히드로-s-트리아진, 트리알릴 벤젠이 있다. 가교 단량체의 함량은 그래프트 염기 B.2에 대해, 바람직하게 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다. 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 시클릭 가교 단량체의 경우, 그래프트 염기 B.2에 대해 1 중량% 미만으로 함량을 제한하는 것이 유리하다.
- [0079] 아크릴산 에스테르 이외에 그래프트 염기 B.2를 제조하기 위해 임의로 쓰일 수 있는, 바람직한 "다른" 중합할 수 있는 에틸렌성 불포화 단량체로는, 예컨대 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐 C₁-C₆ 알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트, 부타디엔이 있다. 그래프트 염기 B.2로서 바람직한 아크릴레이트 고무로는 60 중량% 이상의 겔 함량을 갖는 에멀전 중합체가 있다.
- [0080] B.2에 따른 적합한 실리콘 고무는, 예컨대 US 2891920 및 US 3294725에 기재된 에멀전 중합에 의해 제조될 수 있다. B.2에 따른 다른 적합한 그래프트 염기로는 DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 및 DE-OS 3 631 539에 기재된 그래프트-활성 부위를 갖는 실리콘 고무가 있다.
- [0081] 또한, 실리콘 아크릴레이트 고무가 본 발명에 따라 그래프트 염기 B.2로서 적합하다. 이들 실리콘 아크릴레이트 고무는 10 내지 90 중량%의 실리콘 고무 함량 및 90 내지 10 중량%의 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 고무 함량을 갖는, 그래프트-활성 부위를 갖는 복합 고무이고, 여기서 인용된 상기 2종의 고무 성분은 실질적으로 서로 분리될 수 없거나, 또는 코어-셸 구조를 가질 수 있도록 복합 고무에서 상호 침투될 수 있다. 실리콘 아크릴레이트 고무는 공지되어 있고, 예컨대 US 5,807,914, EP 430134 및 US 4888388에 기재되어 있다. 에멀전 중합에 의해 제조되는 이러한 실리콘 아크릴레이트 고무를 기재로 한 상기 그래프트 중합체는, 바람직

하게 B.1 메틸 메타크릴레이트 또는 B.1.1 스티렌 및 B.1.2 아크릴로니트릴과 함께 사용된다.

[0082] 그래프트 염기 B.2의 겔 함량은 25℃의 적합한 용매에서 측정된다 (문헌 [M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977]).

[0083] 평균 입도 d_{50} 은 이 직경 초과 및 미만의 입자가 각각 50 중량% 존재하는 직경이다. 이것은 초원심분리기 측정장치에 의해 측정될 수 있다 (문헌 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796]).

[0084] 성분 C

[0085] 성분 C는 하나 이상의 열가소성 비닐 (공)중합체 C.1 및/또는 폴리알킬렌 테레프탈레이트 C.2를 포함한다.

[0086] 비닐 방향족, 비닐 시안화물 (불포화 니트릴), (메트)아크릴산 (C_1-C_8) 알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대, 무수물 및 이미드)의 군으로부터의 하나 이상의 단량체의 중합체가 비닐 (공)중합체 C.1으로서 적합하다.

[0087] C.1.1 50 내지 99, 바람직하게 60 내지 80 중량부의 비닐 방향족 및/또는 고리-치환된 비닐 방향족, 예컨대 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌 및/또는 (메트)아크릴산 (C_1-C_8) 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 및

[0088] C.1.2 1 내지 50, 바람직하게 20 내지 40 중량부의 비닐 시안화물 (불포화 니트릴), 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 및/또는 (메트)아크릴산 (C_1-C_8) 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 및/또는 불포화 카르복실산, 예컨대 말레산, 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체, 예컨대 무수물 및 이미드 (예를 들면, 말레산 무수물 및 N-페닐 말레인이미드)

[0089] 로 이루어지는 (공)중합체가 특히 적합하다.

[0090] 비닐 (공)중합체 C.1은 수지와 같이, 열가소성이고, 고무가 없다. C.1.1 스티렌 및 C.1.2 아크릴로니트릴로 이루어지는 공중합체가 특히 바람직하다.

[0091] C.1에 따른 (공)중합체가 공지되어 있고, 이들을 라디칼 중합, 특히 에멀전, 현탁, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조될 수 있다. (공)중합체는, 바람직하게 15,000 내지 200,000의 평균 분자량 M_w (중량-평균, 광산란 또는 침전에 의해 측정됨)을 갖는다.

[0092] 성분 C.2의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 방향족 디카르복실산 또는 그것의 반응성 유도체 (예컨대, 디메틸 에스테르 또는 무수물)의 반응 생성물, 및 지방족, 지환족 또는 아르지지방족 디올 및 이들 반응 생성물의 혼합물이다.

[0093] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분에 대해 80 중량% 이상, 바람직하게 90 중량% 이상의 테레프탈산 라디칼, 및 디올 성분에 대해 80 중량% 이상, 바람직하게 90 mol% 이상의 에틸렌 글리콜 및/또는 부탄디올-1,4 라디칼을 함유한다.

[0094] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 20 mol% 이하, 바람직하게 10 mol% 이하로, 8 내지 14개의 C 원자를 갖는, 다른 방향족 또는 지환족 디카르복실산의 라디칼의 테레프탈산 에스테르, 또는 4 내지 12개의 C 원자를 갖는 지방족 디카르복실산의 라디칼 (예컨대, 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐 디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세바식산, 아젤라산, 시클로헥산 디아세트산의 라디칼)의 테레프탈산 에스테르를 추가로 함유할 수 있다.

[0095] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 20 mol% 이하, 바람직하게는 10 mol% 이하로, 에틸렌 글리콜, 또는 3 내지 12개의 C 원자를 갖는 다른 지방족 디올의 부탄디올-1,4 라디칼 또는 6 내지 21개의 C 원자를 갖는 지환족 디올의 부탄디올-1,4 라디칼, 예컨대 프로판디올-1,3, 2-에틸 프로판디올-1,3, 네오펜틸 글리콜, 펜탄디올-1,5, 헥산디올-1,6, 시클로헥산 디메탄올-1,4, 3-에틸 펜탄디올-2,4, 2-메틸 펜탄디올-2,4, 2,2,4-트리메틸 펜탄디올-1,3, 2-에틸 헥산디올-1,3, 2,2-디에틸 프로판디올-1,3, 헥산디올-2,5, 1,4-디-(β -히드록시에톡시)벤젠, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸시클로부탄, 2,2-비스-(4- β -히드록시에톡시페닐)프로판 및 2,2-비스-(4-히드록시프로폭시페닐)프로판의 라디칼을 추가로 함유할 수 있다 (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

[0096] 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 예컨대 DE-A 1 900 270 및 US-PS 3 692 744에 기재된 바와 같이, 상대적으로

작은 함량의 3가 또는 4가 알콜, 또는 3염기성 또는 4염기성 카르복실산을 혼합함으로써 분지화 될 수 있다. 바람직한 분지화제의 예로는 트리메산, 트리멜리트산, 트리메틸롤 에탄 및 프로판 및 펜타에리트리톨이 있다.

[0097] 테레프탈산으로부터 단독으로 제조된 폴리알킬렌 테레프탈레이트 및 그것의 반응성 유도체 (예컨대, 그것의 디알킬 에스테르) 및 에틸렌 글리콜 및/또는 부탄디올-1,4, 및 이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0098] 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물은 1 내지 50 중량%, 바람직하게 1 내지 30 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 50 내지 99 중량%, 바람직하게 70 내지 99 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 함유한다.

[0099] 일반적으로, 바람직하게 사용되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 25℃의 우베로호데(Ubbelohde) 점도계에서 페놀/o-디클로로벤젠 (1:1의 중량부)에서 측정된, 0.4 내지 1.5 dl/g, 바람직하게 0.5 내지 1.2 dl/g의 내인성 점도를 갖는다.

[0100] 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지된 방법 (예컨대, 문헌 [Kunststoff-Handbuch, volume VIII, p. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973] 참조)에 의해 제조될 수 있다.

[0101] 성분 D

[0102] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 세단되거나 분쇄된 유리 섬유가 성분 D로서 사용된다.

[0103] 성분 D는, 바람직하게

[0104] D.1 연속적인 가닥 (로빙(roving)), 긴 유리 섬유 및 세단된 가닥으로 이루어진 기의 하나 이상의 성분으로부터 선택되는 유리 섬유,

[0105] D.2 에폭시 중합체를 함유하는 사이즈(size)이고, 예컨대 사이즈는 부분적으로 또는 전체적으로 유리 섬유의 표면을 덮고/거나 유리 섬유에 있는 어느 기공을 채우고,

[0106] D.3 임의로 커플링제

[0107] 를 갖는 사이즈화된(sized) 유리 섬유이다.

[0108] 사이즈 D.2 및 커플링제 D.3은, 바람직하게 성분 D에서 측정된 탄소의 함량이 0.1 내지 1 중량%, 바람직하게 0.2 내지 0.8 중량%, 특히 바람직하게 0.3 내지 0.7 중량%인 함량으로 성분 D에서 사용될 수 있다.

[0109] 성분 D.1에 따른 유리 섬유는, 바람직하게 E-, A- 또는 C-유리로부터 제조된다. 유리 섬유의 직경은, 바람직하게 5 내지 25 μm , 특히 바람직하게는 6 내지 20 μm , 가장 바람직하게는 7 내지 15 μm 이다. 긴 유리 섬유는, 바람직하게 5 내지 50 mm, 특히 바람직하게 5 내지 30 mm, 가장 바람직하게 7 내지 25 mm의 길이를 갖는다. 긴 유리 섬유는, 예컨대 WO-A 2006/040087에 기재되어 있다. 70 중량% 이상의 세단된 가닥은, 바람직하게 60 μm 초과 길이이다.

[0110] 사이즈 D.2는, 바람직하게

[0111] D.2.1 50 내지 100 중량%, 바람직하게 70 내지 100 중량%, 특히 바람직하게 80 내지 100 중량% (각 경우에서 D.2에 대해)의 에폭시 중합체, 및

[0112] D.2.2 0 내지 50 중량%, 바람직하게 0 내지 30 중량%, 특히 바람직하게 0 내지 20 중량% (각 경우에서 D.2에 대해)의 하나 이상의 추가의 중합체

[0113] 로 이루어진다.

[0114] 사이즈 D.2는, 가장 바람직하게는 오직 에폭시 중합체 D.2.1 (즉, 사이즈 D.2는 성분 D.2.2에 따른 추가의 중합체가 없음)으로 이루어진다.

[0115] 성분 D.2.1에 따른 에폭시 중합체는, 예컨대 에폭시 수지, 에폭시 수지 에스테르 또는 에폭시 수지 폴리우레탄일 수 있다.

[0116] 바람직한 실시양태에서, 성분 D.2.1에 따른 에폭시 중합체는

[0117] D.2.1.1 에피클로로히드린, 및

[0118] D.2.1.2 바람직하게, 2개 이상의 히드록실 기를 갖는 방향족 알콜

- [0119]로부터 제조된 에폭시 수지이다.
- [0120] 성분 D.2.1.2는, 바람직하게 페놀 수지, 예컨대 노볼락(novolak) 또는 화학식 (I)의 화합물이다. 특히, 성분 D.2.1.2는, 바람직하게는 비스페놀 A이다.
- [0121] 성분 D.2.2는, 바람직하게 폴리우레탄, 폴리올레핀, 아크릴레이트-함유 중합체, 스티렌-함유 중합체 및 폴리아미드로 이루어지는 기로부터 선택되는 하나 이상의 중합체이다.
- [0122] 성분 D.3은, 바람직하게 실란이다. 바람직한 실시양태에서, 실란은 사이즈의 중합체에 결합하는 아미노 기, 에폭시 기, 카르복실산 기, 비닐 기 및 메르캅토 기를 포함하는 군, 및 유리 섬유에 결합하는 1 내지 3개, 바람직하게는 3개의 알콕시기를 포함하는 군으로부터 선택되는 관능기를 갖는다. 바람직한 예로, 비닐 트리클로로실란, 비닐 트리에톡시실란, 비닐 트리메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸 트리메톡시실란, γ -글리시드옥시프로필 트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필 트리메톡시실란, γ -아미노프로필 트리에톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필 트리메톡시실란, γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 및 γ -클로로프로필 트리메톡시실란으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 실란이 성분 D.3으로서 사용된다. 성분 D.3을 함유하는 사이즈화된 유리 섬유는 유리 섬유에 대해 더 우수한 사이즈의 접착력을 나타낸다.
- [0123] **성분 E**
- [0124] 조성물은 성분 E로서 추가의 첨가제를 함유할 수 있고, 여기서, 특히 내연제 (예컨대, 유기 인 또는 할로겐 화합물, 특히 비스페놀 A-기체 올리고포스페이트), 내연제 상승제, 적하방지제 (예컨대, 플루오르화 폴리올레핀, 실리콘 및 아라미드 섬유의 물질 군의 화합물), 윤활제 및 이형제 (예컨대, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트), 조핵제, 대전방지제 (예컨대, 전도성 카본 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 유기 정전기방지제, 예컨대 폴리알킬렌 에테르, 알킬 술포네이트 또는 폴리아미드-함유 중합체), 안정화제, 충전제 및 성분 D와 다른 강화 물질, 및 염료 및 안료 (예컨대, 티타늄 디옥사이드 또는 철 옥사이드)와 같은 중합체 첨가제가 적합하다.
- [0125] 유리 비드, 유리 스피어(spheres), 세라믹 스피어, 혈소판과 같은 강화 물질 (예컨대, 고령토, 활석, 운모), 실리케이트, 석영, 활석, 티타늄 디옥사이드, 규회석, 운모, 탄소 섬유 또는 이들의 혼합물이 충전제 및 성분 D와 다른 강화 물질로서 적합하다. 바람직한 충전제 및 강화 물질로는 유리 스피어, 운모, 실리케이트, 석영, 활석, 티타늄 디옥사이드 및/또는 규회석이 있다.
- [0126] 발포 폴리카르보네이트 성형 조성물의 제조 (층 (1)):
- [0127] 본 발명에 따른 발포 폴리카르보네이트 성형 조성물은 사출 성형에 의해 제조되고,
- [0128] (i-1) 공지된 방식으로 폴리카르보네이트 조성물의 다양한 구성성분 (성분 A 내지 E)을 혼합함으로써 제조된다. 개별 구성성분의 혼합은 공지된 방식으로, 연속 또는 동시의 둘 중의 하나로 일어날 수 있고, 이 두 가지는 약 20°C (실온) 및 상승된 온도에서 일어날 수 있다.
- [0129] (i-2) 이어서, 단계 (i-1)로부터 생성된 혼합물이
- [0130] (i-2.1) 배치 (화학적 발포제 및 적어도 하나의 성분 A, B 또는 C를 함유함)를 단계 (i-1)로부터 생성된 혼합물과 함께 압출기로 공급하거나, 또는
- [0131] (i-2.2) 화학적 발포제를 단계 (i-1)로부터 생성된 혼합물 (예컨대, 드럼 혼합, 즉 화학적 발포제가 과립 형태로 단계 (i-1)로부터 생성된 혼합물과 함께 드럼에서 혼합됨)과 함께 혼합하거나, 또는
- [0132] (i-2.3) 물리적 발포제를 용융물에 첨가한다. 이러한 첨가는, 바람직하게
- [0133] - 압출기 또는 2축 압출기의 나사에서, 또는
- [0134] - 압출기 또는 2축 압출기의 나사의 앞의 공간에서, 또는
- [0135] - 내부 혼합기, 압출기 또는 2축 압출기 바로 뒤의, 즉시 생성된 혼합물에서
- [0136] 행해지는 것
- [0137] 을 특징으로 하는,
- [0138] 200°C 내지 320°C의 온도, 바람직하게 250°C 내지 290°C의 온도에서 내부 혼합기, 압출기 및 2축 압출기와 같

은 통상적인 장치에서, 용융 합성 및 용융 압출된다.

- [0139] 단계 (i-2)에서, 단계 (i-1)로부터 생성된 혼합물을 200℃ 내지 320℃, 바람직하게 250℃ 내지 290℃ 온도의 압출기에서, 바람직하게 용융 합성 및 용융 압출시키고, 단계 (i-2)에서 물리적 발포제를 압출기의 축에서, 예컨대 트렉셀 리미티드(Trexel Ltd.)에 의해 개발된 뮤셀(MuCell) 공정을 사용하여 용융물로 첨가한다.
- [0140] 예컨대, 시트르산 및/또는 포름산이 일반적으로 화학적 발포제로서 사용된다. 불활성 기체 (예컨대, 질소, 아르곤 또는 이산화탄소)는 일반적으로 물리적 발포제로서 사용된다.
- [0141] 이들의 향상된 접착력 특성에 의해, 본 발명에 따른 발포 폴리카르보네이트 성형 조성물은, 특히 폴리우레탄의 복합 물질의 제조를 위한 지지체로서 적합하다. 이러한 복합 성형은, 예컨대 자동차, 기차, 항공기 및 선박을 위한 내부 성분으로서, 특히 계기판 영역에서 사용된다.
- [0142] 따라서, 본 발명은, 또한 적어도 제1 층 (1) 및 제2 층 (2)을 함유하는 복합 물질을 포함하고, 여기서 층 (1)은 본 발명에 따른 하나 이상의 발포 폴리카르보네이트 성형 조성물을 함유하고, 층 (2)는 하나 이상의 폴리우레탄을 함유하며, 층 (1)은 층 (2)에 직접적으로 결합한다.
- [0143] 폴리우레탄 발포체 또는 압축 폴리우레탄 층은, 바람직하게 층 (2)로서 사용된다.
- [0144] 본 발명에 따라 사용된 폴리우레탄 또는 폴리우레탄 우레아는 폴리이소시아네이트를 H-활성 폴리관능기 화합물, 바람직하게는 폴리올과 반응시킴으로써 수득된다.
- [0145] 적합한 폴리이소시아네이트는, 바람직하게 폴리우레탄 화학에 공지되어 있고, 통상적으로 사용되는 것들이다. 특히, 적합한 폴리이소시아네이트에는 방향족 염기 상의 폴리이소시아네이트, 예컨대 2,4-디이소시아네이트톨루엔, 2,6-디이소시아네이트톨루엔과 이들의 기술적 혼합물, 4,4'-디이소시아네이트디페닐 메탄, 상응하는 2,4' 및 2,2' 이성질체와 이들의 혼합물, 디페닐메탄 시리즈의 폴리이소시아네이트 혼합물 (예컨대, 그 자체로 공지된 방식으로 아닐린/포름알데히드 축합물의 포스겐화에 의해 수득될 수 있음), 비우레트 또는 이소시아네이트 기를 함유하는 이들 기술적 폴리이소시아네이트의 개질 생성물 및, 특히 한편, 이들의 기술적 폴리이소시아네이트를 기재로 한 인용된 유형의 NCO 예비중합체 및, 반면 단순한 폴리올 및/또는 폴리에테르 폴리올 및/또는 폴리에스테르 폴리올, 및 이들이 보관에서 충분히 안정하다면, 상기 이소시아네이트의 임의의 혼합물이 있다.
- [0146] 고분자량 개질 폴리이소시아네이트 중, 폴리우레탄 화학으로부터 공지된, 분자량 범위 400 내지 10,000, 바람직하게는 600 내지 8000의 말단 이소시아네이트 기를 갖는 예비중합체가 특히 흥미롭다. 이러한 화합물은 실시예에 의해 인용된 유형의 단순한 폴리이소시아네이트의 과량을 2개 이상의 이소시아네이트-기-반응성 기 (특히, 유기 폴리히드록실 화합물)를 갖는 유기 화합물과 반응시킴으로써, 그 자체로 공지된 방식으로 제조된다. 이러한 유형의 적합한 폴리히드록실 화합물은 분자량 범위가 82 내지 599, 바람직하게 62 내지 200인 간단한 다가 알콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 트리메틸올 프로판, 프로판디올-1,2 또는 부탄디올-1,4 또는 부탄디올-2,3, 특히, 그러나 폴리우레탄 화학으로부터 그 자체로 공지된 유형의 600 내지 8000, 바람직하게 800 내지 4000의 분자량을 갖는 고분자량 폴리에테르 폴리올 및/또는 폴리에스테르 폴리올 (이것은 2개 이상, 일반적으로 2 내지 8개, 그러나 바람직하게 2 내지 4개의 1급 및/또는 2급 히드록실 기를 가짐) 둘 모두이다. 또한, 예컨대 실시예에 의해 인용된 유형의 저분자량의 폴리이소시아네이트로부터 수득된 상기 NCO 예비중합체 및 이소시아네이트-기-반응성 기, 예컨대 폴리티오에테르 폴리올, 히드록실-기-함유 폴리아세탈, 폴리히드록시 폴리카르보네이트, 히드록실-기-함유 폴리에스테르아미드 또는 올레핀성 불포화 화합물의 히드록실-기-함유 공중합체를 갖는 덜 바람직한 화합물이 과정에서 사용될 수 있다.
- [0147] NCO 예비중합체를 제조하기 위한, 이소시아네이트-기-반응성 기, 특히 히드록실 기를 갖는 적합한 화합물은, 예컨대 US-A 4 218 543에 기재되어 있다. NCO 예비중합체의 제조에서, 이소시아네이트-기-반응성 기를 갖는 이들 화합물들은 실시예에 의해 상기 인용된 유형의 단순한 폴리이소시아네이트와 반응하는 반면, 잉여량의 NCO를 유지한다. 일반적으로, NCO 예비중합체는 10 내지 25, 바람직하게 15 내지 22 중량%의 NCO 함량을 갖는다. 이어서, 본 발명의 문맥에서, "NCO 예비중합체" 및 "말단 이소시아네이트 기를 갖는 예비중합체"는 종종 "세미(semi)-예비중합체"로 공지된, 잉여량의 반응하지 않은 출발 폴리이소시아네이트와 상기 생성물 및 혼합물 둘 모두와의 반응을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0148] 폴리이소시아네이트 성분은 2 내지 3, 바람직하게 2.3 내지 2.7의 평균 관능가를 갖는다.
- [0149] 이소시아네이트 성분 중 특히 NCO 함량을 구성하기 위해, 조 MDI의 부분과 NCO 예비중합체의 혼합 비율이 유용할 수 있다. 조 MDI에 함유된 고관능기 물질 (4를 초과하는 관능가)의 비율은 이소시아네이트 성분에서 3

의 평균 관능가를 초과하지 않는다면, 어려움 없이 진행될 수 있다.

- [0150] 500 mg KOH/g를 초과하는 OH 값을 갖는 지방족 디올로서, 폴리우레탄 화학에서 통상적으로 가교결합된쇄 연장제, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부탄디올-1,4, 프로판디올-1,3이 적합하다. 디올, 예컨대 2-부탄디올-1,4, 부탄디올-1,3, 부탄디올-2,3, 2-부탄디올-1,4 및/또는 2-메틸 프로판디올-1,3이 바람직하다. 또한, 물론 지방족 디올의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0151] 5 내지 500 mg KOH/g의 평균 OH 값, 및 2 내지 6, 바람직하게 2 내지 4, 특히 바람직하게는 2.7 내지 3의 평균 관능가를 갖는 폴리올이 H-활성 성분으로서 적합하다. 10 내지 50 mg KOH/g의 평균 OH 값을 갖는 폴리올이 바람직하다. 본 발명에 따른 적합한 폴리올에는, 예컨대 폴리히드록시 폴리에테르가 있고, 이것은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-디히드록시부탄, 1,6-디히드록시헥산, 디메틸올 프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨 또는 수크로스와 같은 적합한 출발 분자의 알콕시화를 통해 접근이 가능하다. 또한, 암모니아, 또는 아민, 예컨대 에틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 아닐린 또는 아미노 알콜, 또는 페놀, 예컨대 비스페놀 A가 출발물로서 작용할 수 있다. 알콕시화는 어느 순서에서나 또는 혼합물로서, 프로필렌 옥시드 및/또는 에틸렌 옥시드를 사용하여 일어난다.
- [0152] 또한, 예컨대 H-활성 성분의 점도가 너무 크지 않다면, 그 자체로 공지된 방식으로, 저분자량의 알콜을 다카르복실산 (예컨대, 아디프산, 프탈산, 헥사히드로프탈산, 테트라히드로프탈산 또는 이들 산의 무수물)과 반응시킴으로써 접근될 수 있는 폴리에스테르 폴리올이 적합하다. 에스테르기를 함유하는 바람직한 폴리올에는 피마자유가 있다. 또한, 예컨대 수지의 용해, 예컨대 알데히드-케톤 수지, 및 피마자유 및 다른 천연 오일을 기재로 한 폴리올의 개질에 의해 수득될 수 있는 피마자유와의 제조가 적합하다.
- [0153] 또한, 미세하게 분산되고, 용해된 또는 그래프트된 형태의 고분자량 폴리부가물 또는 폴리축합물 또는 중합체를 함유하는 상기 고분자량 폴리히드록시 폴리에테르가 적합하다. 상기 개질된 폴리히드록시 화합물은 그 자체로 공지된 방식, 예컨대 폴리첨가 반응 (예컨대, 폴리이소시아네이트와 아미노-관능기 화합물 사이의 반응) 또는 폴리축합 반응 (예컨대, 포름알데히드와 페놀 및/또는 아민 사이의 반응)이 동시에 히드록실-기-함유 화합물에서 진행되는 경우에서 수득된다. 그러나, 또한 이미 만들어진 수성 중합체 분산액을 폴리히드록실 화합물과 혼합하고, 이어서 혼합물로부터 물을 제거하는 것이 가능하다.
- [0154] 또한, 비닐-중합체-개질된 폴리히드록실 화합물 (예컨대, 폴리에테르 또는 폴리카르보네이트 폴리올의 존재 하에 스티렌 및 아크릴로니트릴의 중합에 의해 수득됨)이 폴리우레탄의 제조에 적합하다. DE-A 2 442 101, DE-A 2 844 922 및 DE-A 2 646 141에 따라 비닐 포스폰산 에스테르 및, 임의로 (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드 또는 OH 관능기 (메트)아크릴산 에스테르와의 그래프트 중합에 의해, 개질된 폴리에테르 폴리올이 사용된다면, 특별히 내염성인 플라스틱이 수득된다.
- [0155] H-활성 화합물로서의 사용을 위해 인용된 대표적인 화합물이, 예컨대 문헌 [High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes Chemistry and Technology", Saunders-Frisch (ed.) Interscience Publishers, New York, London, Vol. 1, p. 32-42, 44, 54 and Vol. II, 1984, p. 5-6 and p. 198-199]에 기재되어 있다.
- [0156] 또한, 열거된 화합물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0157] 평균 OH 값 및 H-활성 성분의 평균 관능가의 제한은, 특히 생성된 폴리우레탄의 증가된 취화로부터 발생한다. 그러나, 주로, 폴리우레탄의 중합체-물리적 특성에 영향을 주는 가능성은 당업자에게 공지되어 있어서, NCO 성분, 지방족 디올 및 폴리올을 유리한 방식으로 서로에 맞게 적용할 수 있다.
- [0158] 폴리우레탄 층 (2)는 발포된 것이거나 또는 단단할 수 있다 (예컨대, 페인트 또는 코팅의 형태).
- [0159] 그 자체로 공지된 모든 보조제 물질 및 첨가제, 예컨대 이형제, 발포제, 충전제, 촉매 및 내연제가 이들의 제조에서 사용될 수 있다.
- [0160] 하기의 것들이, 임의로 보조제 및 첨가제로서 사용될 수 있다.
- [0161] a) 발포제로서 물 및/또는 매우 휘발성인 무기 또는 유기 물질
- [0162] 적합한 유기 발포제로는, 예컨대 아세톤, 에틸 아세테이트, 할로젠-치환된 알칸, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 에틸리텐 클로라이드, 비닐리텐 클로라이드, 모노플루오로트리클로로메탄, 클로로디플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 또한 부탄, 헥산, 헵탄 또는 디에틸 에테르가 있고, 적합한 무기 발포제로는, 공기, CO₂ 또는 N₂O가 있다. 또한, 발포 효과는 실온을 넘는 온도에서, 기체, 예컨대 질소,

예컨대 아조 디카르보나미드 또는 아조이소부티르산 니트릴과 같은 아조 컴파운드의 방출과 함께 분해를 수행하는 화합물의 첨가에 의해 달성될 수 있다.

- [0163] b) 촉매
- [0164] 촉매의 실시예로는
- [0165] 3급 아민 (예컨대, 트리에틸아민, 트리부틸아민, N-메틸 모르폴린, N-에틸 모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸 에틸렌 디아민, 펜타메틸 디에틸렌 트리아민 및 더 높은 동족체, 1,4-디아자비시클로-(2,2,2)옥탄, N-메틸-N'-디메틸아미노에틸 피페라진, 비스-(디메틸아미노알킬)피페라진, N,N-디메틸벤질아민, N,N-디메틸 시클로헥실아민, N,N-디에틸벤질아민, 비스-(N,N-디에틸아미노에틸)아디페이트, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민, N,N-디메틸-β-페닐에틸아민, 1,2-디메틸이미다졸, 2 메틸이미다졸),
- [0166] 모노시클릭 및 비시클릭 아미드,
- [0167] 비스-(디알킬아미노)알킬 에테르,
- [0168] 아미드 기 (바람직하게는, 포름아미드 기)를 함유하는 3급 아민,
- [0169] 2급 아민 (예컨대, 디메틸아민) 및 알데히드 (바람직하게는, 포름알데히드 또는 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤 또는 시클로헥사논) 및 페놀 (예컨대, 페놀, 노닐 페놀 또는 비스페놀)로 이루어지는 마니히 (Mannich) 염기,
- [0170] 이소시아네이트-기-활성 수소 원자 (예컨대, 트리에탄올아민, 트리아이소프로판올아민, N-메틸 디에탄올아민, N-에틸 디에탄올아민, N,N-디메틸 에탄올아민)를 갖는 3급 아민, 및 프로필렌 옥시드 및/또는 에틸렌 옥시드와 같은 알킬렌 옥시드와 이들의 반응 생성물,
- [0171] 2급 3급 아민,
- [0172] 탄소-규소 결합 (2,2,4-트리메틸-2-실라모르폴린 및 1,3-디에틸아미노메틸 테트라메틸디실록산)을 갖는 실라아민,
- [0173] 질소-함유 염기 (예컨대, 테트라알킬 수산화암모늄),
- [0174] 알칼리 히드록시드 (예컨대, 수산화나트륨, 알칼리 페놀레이트, 예컨대 나트륨 페놀레이트),
- [0175] 알칼리 알콜레이트 (예컨대, 나트륨 메틸레이트), 및/또는
- [0176] 헥사히드로트리아진이 있다.
- [0177] 또한, NCO 기와 체레비티노프(Zerewitinoff)-활성 수소 원자 사이의 반응은, 우선 락탐과 산성의 수소를 함유하는 화합물 사이에서 초분자 조합을 형성하면서, 락탐 및 아자락탐에 의해 그 자체로 공지된 방식으로 급격하게 가속화될 수 있다.
- [0178] 또한, 유기 금속 화합물, 특히 유기 주석 화합물이 촉매로서 사용될 수 있다. 디-n-옥틸 주석 메르캅티드와 같은 황-함유 화합물 이외에, 적합한 유기 주석 화합물에는, 바람직하게 카르복실산의 주석(II) 염, 예컨대 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸 헥소에이트 및 주석(II) 라우레이트, 및 주석(IV) 화합물, 예컨대 디부틸 주석 옥시드, 디부틸 주석 디클로라이드, 디부틸 주석 디아세테이트, 디부틸 주석 디라우레이트, 디부틸 주석 말레에이트 또는 디옥틸 주석 디아세테이트가 있다.
- [0179] 당연히, 상기 언급된 모든 천연 촉매는 블렌드로서 사용될 수 있다. 이 관점에서, 특히 유기 금속 화합물 및 아미딘, 아미노피리딘 또는 히드라지노피리딘의 조합이 흥미롭다.
- [0180] 일반적으로, 촉매는 2개 이상의 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 갖는 화합물의 총량에 대해 대략 0.001 내지 10 중량%의 함량으로 사용된다.
- [0181] c) 유화제 및 발포 안정화제와 같은 표면-활성 첨가제
- [0182] 적합한 유화제로는, 예컨대 올레산 디에틸아민 또는 스테아르산 디에탄올아민과 같은 아민과의 피마자유 술포네이트의 나트륨 염 또는 지방산의 염이 있다. 또한, 도데실 벤젠 술포산 또는 디나프틸 메탄 디술포산과 같은 술포산의 알칼리 또는 암모늄 염, 또는 리시놀레산과 같은 지방산 또는 중합체 지방산의 알칼리 또는 암모늄 염이 표면-활성 첨가제로서 포함될 수 있다.

- [0183] 폴리에테르 실록산, 특히 수용성 대표물이 상기 모든 발포 안정화제로서 적합하다. 일반적으로, 이러한 화합물은, 에틸 옥시드 및 프로필렌 옥시드로 이루어지는 공중합체가 폴리디메틸 실록산 라디칼에 결합하는 방식으로 구조화된다. 특히, 알로파나테 기를 통해 분지화된 폴리실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체가 많은 경우에서 흥미롭다.
- [0184] d) 반응 지연제
- [0185] 적합한 반응 지연제로는, 예컨대 산-반응 물질 (예컨대, 히드로클로르산 또는 유기산 할라이드), 또한 그 자체로 공지된 유형의 세포 조절제 (예컨대, 파라핀 또는 지방 알코올) 또는 디메틸 폴리실록산, 및 그 자체로 공지된 유형의 안료 또는 염료 및 내연제 (예컨대, 트리스-클로로에틸 포스페이트, 트리크레실 포스페이트 또는 암모늄 포스페이트 및 폴리포스페이트), 또는 에이징 및 기후 영향에 대한 안정화제, 가소제 및 균발육저지(fungistatic) 및 세균발육저지(bacteriostatic) 물질 및 충전제 (예컨대, 바륨 술페이트, 규조토, 카본 블랙 또는 제조된 탄산칼슘)가 있다.
- [0186] 본 발명에 따라 임의로 포함될 수 있는, 표면-활성 첨가제 및 발포 안정화제 및 세포 조절제, 반응 억제제, 안정화제, 내연제 물질, 가소제, 염료 및 충전제 및 균발육저지 및 세균발육저지 물질의 다른 예들은 당업자에게 공지되어 있고, 문헌에 기재되어 있다.
- [0187] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명에 따른 복합 물질은 하나 이상의 추가의 중합체 층 (3), 특히 폴리비닐 클로라이드 (PVC)를 기재로 한 층, 폴리우레탄 (바람직하게, 폴리우레탄 분무 표면)을 기재로 한 층 또는 열가소성 우레탄 (TPU) 상의 층을 포함한다. 층 (3)은, 바람직하게 층 (2)에 직접적으로 결합한다.
- [0188] 복합 물질의 제조:
- [0189] 복합물은 공지된 방식으로 제조될 수 있다. 바람직하게, 층 (1)은 본 발명에 따른 폴리카르보네이트 조성물로부터 미리 제조되고, 폴리우레탄 반응 시스템은 상부에 도포되고, 경화된다. 폴리우레탄 반응 성분의 반응성에 따라, 이들은 이미 사용전에 혼합되거나, 또는 도포되는 동안 공지된 방식으로 혼합될 수 있다.
- [0190] 층 (1), (2) 및 (3)을 함유하는 복합물이 공지된 방식으로 제조될 수 있다. 폴리우레탄 반응 시스템은, 바람직하게 본 발명에 따라 폴리카르보네이트 조성물로부터 미리 제조된 층 (1)과 중합체 층 (3) 사이에 도입되고, 경화된다. 폴리우레탄 반응 성분의 반응성에 따라, 이들은 이미 사용전에 혼합되거나, 또는 도포되는 동안 공지된 방식으로 혼합될 수 있다. 별법으로, 층 (3)은 층 (1) 및 (2)를 함유하는 복합물에 도포될 수 있다. 이것은, 바람직하게는 분무, 칼 도포 또는 캘린더링(calendering)에 의해 수행된다.
- [0191] 특히, 폴리우레탄 반응 성분은 그 자체로 공지된 단일-단계 공정, 예비중합체 공정 또는 세미-예비중합체 공정에 의해 반응된다. 자세한 공정 장치는 문헌 [Kunststoff-Handbuch, Volume VII, edited by Vieweg and Hoechtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966], 예컨대 121 내지 205 쪽에 기재되어 있다.
- [0192] 폴리우레탄 발포체의 제조를 위해, 발포는, 또한 본 발명에 따라 클로즈드 금형(closed moulds)에서 수행된다. 본원의 반응 혼합물이 이미 층 (1) 및, 임의로 층 (3)을 함유하는 금형으로 도입된다. 적합한 금형 물질로는 금속 또는 합금 (예컨대, 알루미늄, 철, 강철) 또는 플라스틱 (예컨대, 에폭시 수지)이 포함된다.
- [0193] 발포가능한 반응 혼합물은 금형에서 발포되고, 복합 성형을 형성한다. 발포 성형은 성형의 표면이 세포 구조를 갖는 방식으로 수행될 수 있으나, 성형이 압축 표면 및 세포 코어를 갖는 방식으로도 수행될 수 있다. 이 문맥에서, 충분히 발포가능한 반응 혼합물이 금형에 도입되어서, 형성된 발포가 바로 금형을 채우는 방식으로 진행되는 것이 가능하다. 그러나, 또한 발포되면서 금형의 내부를 충전하기 위해 필요로 하는 것보다 더 많은 발포가능한 반응 혼합물이 금형에 도입되는 방식으로 진행되는 것이 가능하다.
- [0194] 많은 경우에, 그 자체로 공지된 "외부 이형제", 예컨대 실리콘 오일이 발포 성형에 포함된다. 그러나, 또한, 임의로 외부 이형제와 함께 혼합된 "내부 이형제"를 사용하는 것이 가능하다.
- [0195] 압축 PU 물질을 제조하기 위해, 상기에 기재된 2개의 폴리우레탄 반응 성분은 실온에서 이들을 단순히 혼합함으로써 반응된다.
- [0196] 추후에 층 (1) 및/또는 (2) 및/또는 임의로 (3)의 추가의 코팅은 통상의 공지된 페인팅(painting), 금속피복(metallisation) 또는 중합체 층으로의 추가의 코팅 방법에 의해 수행될 수 있다.

- [0197] 바람직하게, 본 발명에 따른 복합 물질은 자동차 제조, 특히, 예컨대 계기판 또는 필라 트림(pillar trim)으로서의 소프트(soft) 인테리어 성분의 피복을 위해 사용될 수 있다.
- [0198] 본 발명은 하기의 실시양태의 실시예에 의해 더 상세히 기재되어 있다.
- [0199] **실시예**
- [0200] 폴리카르보네이트 조성물은 표 1에 함유된 정보에 따라 제조되고, 표본을 제조하기 위해 공정이 진행되고, 시험되었다.
- [0201] **성분 A-1**
- [0202] 28,000 g/mol의 중량-평균 분자량 M_w (GPC에 의해 측정됨)를 갖는 비스페놀 A를 기재로 한 선형 폴리카르보네이트.
- [0203] **성분 A-2**
- [0204] 27,500 g/mol의 중량-평균 분자량 M_w (GPC에 의해 측정됨)를 갖는 비스페놀 A를 기재로 한 선형 폴리카르보네이트.
- [0205] **성분 B-1**
- [0206] 메타블렌®(Metablen®) SRK200 (일본에 소재한 미쯔비시 레이온(Mitsubishi Rayon)): 에멀전 중합에 의해 제조된, 스티렌-아크릴로니트릴-그래프트된 아크릴레이트-실리콘 복합 고무.
- [0207] **성분 B-2**
- [0208] 26 중량%의 스티렌 함량을 갖는 폴리부타디엔-스티렌 블록 공중합체 고무의 ABS 중합체에 대해 18 중량%로 존재하는, 24 중량% 아크릴로니트릴 및 76 중량% 스티렌의 혼합물의 ABS 중합체에 대해 벌크 중합에 의해 제조되는 82 중량%의 ABS 중합체. ABS 중합체 중 유리 SAN 공중합체 성분의 질량-평균 분자량 M_w 은 80,000 g/mol이었다 (THF에서 GPC에 의해 측정됨). ABS 중합체의 겔 함량은 24 중량%이었다 (아세톤에서 측정됨).
- [0209] **성분 B-3**
- [0210] 에멀전 중합에 의해 제조된 50 중량%의 ABS 중합체 및 50 중량%의 SAN 공중합체로 이루어지는 예비화합물. 이 예비화합물은 17:26:57의 A:B:S 중량비를 갖는다. 이 ABS 예비화합물에서 유리 SAN 공중합체 성분의 중량-평균 분자량은 150,000 g/mol이었다. 성분 C-2에서의 유리 공중합체의 중량 백분율은 대략 60 중량%이었다.
- [0211] **성분 C**
- [0212] 23 중량%의 아크릴로니트릴 함량 및 대략 130,000 g/mol의 중량-평균 분자량을 갖는 SAN 공중합체.
- [0213] **성분 D**
- [0214] 13 μm 의 평균 직경, 및 에피클로로히드린 및 비스페놀 A로부터 제조된 에폭시 수지로 이루어진 사이즈를 갖는, 세단된 가닥; 세단된 가닥의 탄소 함량은 0.6 중량%이었다.
- [0215] **성분 E-1: 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트**
- [0216] **성분 E-2: 포스파이트 안정화제**
- [0217] **PU 시스템 1:**
- [0218] 독일 51368 레버쿠젠에 소재한 바이어 머티리얼사이언스 AG(Bayer MaterialScience AG)사의 베이필®(Bayfill®) VP.PU 51IF88 G.
- [0219] **PU 시스템 2:**
- [0220] 독일 51368 레버쿠젠에 소재한 바이어 머티리얼사이언스 AG사의 베이필® VP.PU 51IF08 G.
- [0221] **PU 시스템 3:**

[0222] 독일 51368 레버쿠젠에 소재한 바이어 머티리얼사이언스 AG 사의 베이필® VP.PU 53IF10 G.

[0223] PU 시스템 4:

[0224] 독일 51368 레버쿠젠에 소재한 바이어 머티리얼사이언스 AG 사의 베이필® VP.PU 53IF40 G.

[0225] 폴리프로필렌 지지체 (비교 물질)

[0226] 알콤®(Alcom®) PP - C 620/200 LGF30 BK (D-20539 함부르크 뫼헨하겐 35에 소재한 알비스 플라스틱 GMBH(ALBIS PLASTIC GMBH) 사의 30%의 긴 유리 섬유를 함유한 폴리프로필렌 공중합체).

표 1

PC/ABS 지지체의 조성물

성분 (중량부)	PCS-1	PCS-2
A-1(폴리카르보네이트)	61.94	-
A-2(폴리카르보네이트)	-	59.36
B-1(그래프트 중합체)	0.50	-
B-2(그래프트 중합체)	-	11.87
B-3(그래프트 중합체)	-	20.18
C-1(비닐 공중합체)	26.97	7.52
D(유리 섬유)	9.99	-
E-1	0.50	0.74
E-2	0.10	0.32

[0227]

[0228] (a) 선행기술에 따른 복합물의 제조 (비교 실시예 1 및 6):

[0229] 폴리카르보네이트 조성물의 성분을 3 리터의 내부 혼합기에서 혼합하였다. 폴리카르보네이트 조성물의 샘플을 260℃에서 아르부르크(Arburg) 270 E 사출성형 기계에서 제조하였다. PU 혼합물을 고압 혼합 본체를 사용하여 고압 공정에 의해 2개의 성분 단위로 혼합하고, 이어서 조종 장치에 의해 오픈(open) 발포 금형으로 도입하였다. 금형을 닫고, 반응 시간의 마지막에 부품을 제거하였다.

[0230] 복합물을 제조하기 위해, 폴리카르보네이트 성형 조성물을 100 중량부의 대표적인 PU 시스템 및 44 중량부의 데스모두르®

(Desmodur®

) VP 44 V20LF (독일 레버쿠젠에 소재하는 바이어 머티리얼사이언스 AG 사의 중합체 MDI)의 17 mm의 박층으로 코팅하였다. 금형을 각각 80초 및 100초 후에 열고, 디몰드 시간은 각각 90초 및 120초였고, 금형의 온도는 40℃였다.

[0231] (b) 본 발명에 따른 복합물의 제조 (실시예 2 내지 5 및 7 내지 10):

[0232] 폴리카르보네이트 조성물의 성분을 3 리터의 내부 혼합기에서 혼합하였다. 폴리카르보네이트 조성물의 샘플을 260℃에서 아르부르크 270 E 사출성형 기계에서 제조하였다. 트랙셀 인코퍼레이티드 사의 뮤셀 공정에 따라 질소를 도입하였다.

[0233] PU 혼합물을 고압 혼합 본체를 사용하여 고압 공정에 의해 2개의 성분 단위로 혼합하고, 이어서 조종 장치에 의해 오픈 발포 금형으로 도입하였다. 금형을 닫고, 반응 시간의 마지막에 부품을 제거하였다.

[0234] 복합물을 제조하기 위해, 폴리카르보네이트 성형 조성물을 100 중량부의 대표적인 PU 시스템 및 44 중량부의 데스모두르®

VP 44 V20LF (독일 레버쿠젠에 소재하는 바이어 머티리얼사이언스 AG 사의 중합체 MDI)의 17 mm의 박층으로 코팅하였다. 금형을 각각 80초 및 100초 후에 열고, 디몰드 시간은 각각 90초 및 120초였고, 금형의 온도는

40℃였다.

[0235] (c) 비교 실시예 11 내지 14에 따른 복합물의 제조:

[0236] 폴리프로필렌 지지체 (알콤®

PP - C 620/200 LGF30 BK)를 비교 물질로서 사용하였다.

[0237] PU 혼합물을 고압 혼합 본체를 사용하여 고압 공정에 의해 2개의 성분 단위로 혼합하고, 이어서 조종 장치에 의해 오픈 발포 금형으로 도입하였다. 금형을 닫고, 반응 시간의 마지막에 부품을 제거하였다.

[0238] 복합물을 제조하기 위해, 폴리프로필렌 지지체를 100 중량부의 대표적인 PU 시스템 및 44 중량부의 테스모두르®

VP 44 V20LF (독일 레버쿠젠에 소재하는 바이어 머티리얼사이언스 AG 사의 중합체 MDI)의 17 mm의 박층으로 코팅하였다. 금형을 각각 80초 및 100초 후에 열고, 디몰드 시간은 각각 90초 및 120초였고, 금형의 온도는 40℃였다.

[0239] 발포 접착력을 측정하기 위해, DIN 53 357을 참조로 하여 통상의 플로팅 롤러(floating roller) 박리 시험에 의해 생성된 복합 물질을 시험하였다. 접착 시험 전에, 판상 구조는 이중 기후 시험 (KWT 02A) (-40℃ 내지 80℃의 사이클, 0 내지 80%의 상대 습도 및 24시간의 사이클을 포함하는 교차하는 기후 조건에 10일 동안 노출시킴)을 수행하였다. 이어서, 발포 두께가 2 mm로 감소한 후, DIN 53 357을 참조로 하여 90° 박리 시험에 의해 접착력 시험을 수행하였다.

[0240] 폴리카르보네이트 샘플의 적하 및 모듈러스를 각각 ISO 180/1 A 및 ISO 527에 따라 측정하였다.

[0241] 복합물의 구조 및 시험 결과를 표 2 내지 4에 요약하였다.

표 2

비강화PC/ABS를 함유하는 복합물

조성물	1 (cmp)	2	3	4	5
지지체	PCS-2	PCS-2	PCS-2	PCS-2	PCS-2
PU 성분	PU 시스템 3	PU 시스템 1	PU 시스템 2	PU 시스템 3	PU 시스템 4
특성					
초기 접착력 [등급]	3	1	1	1	1
이중 기후 시험 후의 발포 접착력 (02A) [등급]	4	2	2	2	2
블루밍 시험 [등급]	4	2	2	3	3

[0242]

표 3

강화PC/ABS를 함유하는 복합물

조성물	6 (cmp)	7	8	9	10
지지체	PCS-1	PCS-1	PCS-1	PCS-1	PCS-1
PU 성분	선행 기술* 1	PU 시스템 1	PU 시스템 2	PU 시스템 3	PU 시스템 4
특성					
초기 접착력 [등급]	3	1	1	1	1
이중 기후 시험 후의 발포 접착력 (02A) [등급]	4	2	2	2	2
블루밍 시험 [등급]	4	2	2	1	1

[0243]

표 4

폴리프로필렌 지지체를 기재로 한 복합물

조성물	11 (cmp)	12 (cmp)	13 (cmp)	14 (cmp)
지지체	폴리프로필렌 지지체	폴리프로필렌 지지체	폴리프로필렌 지지체	폴리프로필렌 지지체
PU 성분	PU 시스템 1	PU 시스템 2	PU 시스템 3	PU 시스템 4
특성				
초기 접착력 [등급]	5	5	5	5
이중 기후 시험 후의 발포 접착력 (02A) [등급]	5	5	5	5
블루밍 시험 [등급]	5	5	5	5

[0244]

[0245] 등급 척도의 정의

[0246] 등급 1: 매우 우수한 접착력

[0247] 등급 2: 우수한 접착력

[0248] 등급 3: 접착력 좋음 (손톱으로 지지체로부터 PU를 긁어낼 수 있음)

[0249] 등급 4: 불량함 (즉, 단지 부분적인 접착력)

[0250] 등급 5: 벗겨짐 (접착력이 없음)

[0251] 시험 결과는 본 발명에 따른 폴리카르보네이트 조성물의 발포 접착력이 시험된 모든 PU 시스템에 의해 향상된다는 것을 나타내었다. 폴리프로필렌 및 개질되지 않은 PC/ABS와 반대로, 본 발명에 따른 복합물은 요구되는 1 내지 3 등급을 달성하였다.

[0252] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트 조성물은, 심지어 폭스바겐 AG 사의 PV1200을 기재로 한 이중 기후 시험을 수행한 후에도, 복합물에서의 폴리우레탄 층에 대해 여전히 우수한 접착력을 나타내었다.