



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월29일

(11) 등록번호 10-1823167

(24) 등록일자 2018년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B29C 45/16 (2006.01) B29C 45/00 (2006.01)

B29C 45/73 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01) B29K 69/00 (2006.01)

B29K 75/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7017614

(22) 출원일자(국제) 2010년12월08일

심사청구일자 2015년12월07일

(85) 번역문제출일자 2012년07월06일

(65) 공개번호 10-2012-0123044

(43) 공개일자 2012년11월07일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/069117

(87) 국제공개번호 WO 2011/070043

국제공개일자 2011년06월16일

(30) 우선권주장

102009057136.1 2009년12월08일 독일(DE)

102009058180.4 2009년12월15일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070100320 A\*

KR100798614 B1\*

KR1020060063719 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

코베스트로 도이칠란드 아게

독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60

(72) 발명자

자이델, 안드레아스

독일 41542 도르마겐 비르넨베크 5

프로테, 라이너

독일 41542 도르마겐 코니페렌스트라쎄 40

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 안철균

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 조준배

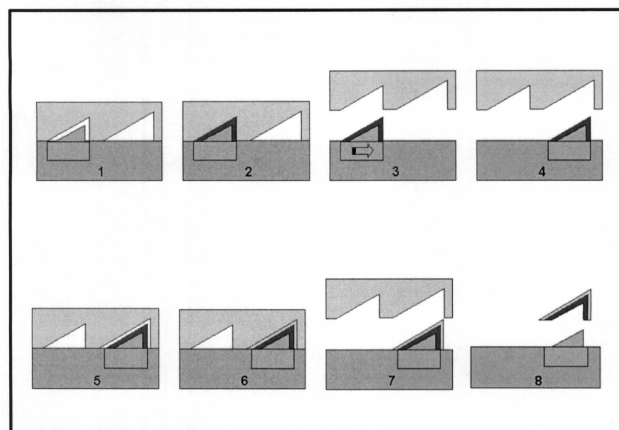
(54) 발명의 명칭 폴리우레탄 복합 부품의 제조 방법, 및 상기 복합 부품

### (57) 요약

본 발명은 (i) 열가소성 조성물의 용융물을 제1 금형 공동에 주입한 다음, 제1 공정 단계에서 냉각시키고, (ii) 사출 금형의 공동을 확장시켜 제2 공정 단계에서 간격을 생성시키고, (iii) 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분, 하나 이상의 다관능성 H-활성 화합물 및 임의로 하나 이상의 폴리우레탄 첨가제 및/또는 공정 첨가제를 포함

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



하는 반응성 폴리우레탄 원료 혼합물을 따라서 열가소성 성분 및 제3 공정 단계에서 확장된 공동의 금형 표면 사이에 수득된 간격에 주입하며, 상기 폴리우레탄 원료 혼합물은 열가소성 담체의 표면과 접촉하여 치밀한 폴리우레탄 층 또는 폴리우레탄 발포체 층을 형성하고, (iv) 제4 공정 단계에서, 복합 부품을 금형 공동으로부터 방출시키며, 상기 공정 단계는 서로 바로 이어져서 수행되는 것인, a) 열가소성 조성물로 제조된 지지체 및 b) 상기 지지체와 직접 접촉하는 하나 이상의 폴리우레탄 층을 포함하는 복합 부품의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**벤츠, 에카르트**

독일 50931 쾰른 프란츠스트라쎄 24

**프란츠, 올리**

독일 42659 졸링겐 하젠클레베르스트라쎄 67

**필러, 필리프**

독일 50679 쾰른 토이토넨스트라쎄 6

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(i) 제1 공정 단계에서, 열가소성 조성물의 용융물을 제1 금형 공동에 주입하고, 후속적으로 냉각시키며, 상기 열가소성 조성물은

A) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 65.0 내지 90.0 중량부의 방향족 폴리카르보네이트, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르의 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체,

B) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 10.0 내지 35.0 중량부의 임의로 고무-개질된 비닐 (공)중합체 및

C) 성분 A 내지 C의 합을 기준으로 하여 0 내지 30.0 중량부의 하나 이상의 상업적으로 입수가 가능한 중합체 첨가제

를 포함하고,

(ii) 제2 공정 단계에서, 사출 금형의 공동을 확장시켜 간격을 생성시키고,

(iii) 제3 공정 단계에서,

- 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분,

- 하나 이상의 다관능성 H-활성 화합물 및

- 임의로 하나 이상의 폴리우레탄 첨가제, 공정 보조 물질 또는 둘 모두

을 포함하는 반응성 폴리우레탄 원료 혼합물을 열가소성 성분 및 확장된 공동의 금형 표면 사이에 제1 및 제2 공정 단계로 생성된 간격에 주입하며, 상기 폴리우레탄 원료 혼합물은 열가소성 지지체의 표면과 접촉하여 완전 중합함으로써 치밀한 폴리우레탄 층을 제공하거나 또는 폴리우레탄 발포체 층을 제공하고,

(iv) 제4 공정 단계에서, 복합 부품을 금형 공동으로부터 제거하며,

상기 공정 단계는 서로 바로 이어지는 것인,

a) 열가소성 조성물의 지지체 및

b) 상기 지지체와 직접 접촉하는 하나 이상의 폴리우레탄 층

을 포함하는 복합 부품의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 반응성 폴리우레탄 원료 혼합물이 90 초과 125 미만의 특성수를 갖는 것임을 특징으로 하는 복합 부품의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 방향족 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 카르보네이트 또는 둘 모두, 및 하나 이상의 방향족 폴리에스테르의 혼합물이 성분 A로서 사용되는 것임을 특징으로 하는 복합 부품의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 지지체 재료의 조성물이 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 70.0 내지 80.0 중량부의 성분 A를 포함하는 것임을 특징으로 하는 복합 부품의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 공정 단계 (ii) 및 (iii)을, 폴리우레탄 시스템을 변경하면서 1회 이상 반복하는

것을 특징으로 하는 복합 부품의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 공정 단계 (iii)에서, 열가소성 조성물과 접촉하는 사출 금형의 표면이 50 내지 95℃의 범위의 온도에서 온도-제어되고, 반응성 폴리우레탄 혼합물과 접촉하는 사출 금형의 표면이 50 내지 160℃의 범위의 온도에서 온도-제어되는 것임을 특징으로 하는 복합 부품의 제조 방법.

#### 청구항 7

(i) 제1 공정 단계에서, 열가소성 조성물의 용융물을 제1 금형 공동에 주입하고, 후속적으로 냉각시키며, 상기 열가소성 조성물은

A) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 65.0 내지 90.0 중량부의 방향족 폴리카르보네이트, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르의 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체,

B) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 10.0 내지 35.0 중량부의 임의로 고무-개질된 비닐 (공)중합체 및

C) 성분 A 내지 C의 합을 기준으로 하여 0 내지 30.0 중량부의 하나 이상의 상업적으로 입수가능한 중합체 첨가제를 포함하고,

(ii) 제2 공정 단계에서, 사출 금형의 공동을 확장시켜 간격을 생성시키고,

(iii) 제3 공정 단계에서,

- 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분,

- 하나 이상의 다관능성 H-활성 화합물 및

- 임의로 하나 이상의 폴리우레탄 첨가제, 공정 보조 물질 또는 둘 모두

을 포함하는 반응성 폴리우레탄 원료 혼합물을 열가소성 성분 및 확장된 공동의 금형 표면 사이에 제1 및 제2 공정 단계로 생성된 간격에 주입하며, 상기 폴리우레탄 원료 혼합물은 열가소성 지지체의 표면과 접촉하여 완전 중합함으로써 치밀한 폴리우레탄 층을 제공하거나 또는 폴리우레탄 발포체 층을 제공하고,

(iv) 제4 공정 단계에서, 복합 부품을 금형 공동으로부터 제거하며,

여기서, 공정 단계 (ii) 및 (iii)은 수회 통과될 수 있고, 공정 단계는 서로 바로 이어지고, 공정 단계 (iii)에서 폴리우레탄 면 상의 금형 공동의 온도는 지지체 면 (열가소성 물질 면) 상의 금형 공동의 온도보다 10℃ 이상 높은 것인,

a) 열가소성 조성물의 지지체 및

b) 상기 지지체와 직접 접촉하는 하나 이상의 폴리우레탄 층

을 포함하는 복합 부품의 제조 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 공정 단계 (iii)에서 폴리우레탄 면 상의 금형 공동의 온도는 지지체 면 (열가소성 물질 면) 상의 금형 공동의 온도보다 20℃ 이상 높은 것인 복합 부품의 제조 방법.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 열가소성 조성물은

A) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 65.0 내지 90.0 중량부의 방향족 폴리카르보네이트, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르의 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체,

B) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 10.0 내지 35.0 중량부의 임의로 고무-개질된 비닐 (공)중합체 및

C) 성분 A 내지 C의 합을 기준으로 하여 0 내지 30.0 중량부의 하나 이상의 상업적으로 입수가능한 중합체 첨가

제

로 구성되고,

상기 성분 C가 방염제, 방염 상승작용제, 매연 억제 첨가제, 점적방지제, 내부 및 외부 윤활제 및 이형제, 대전 방지제, 전도성 첨가제, 핵제, 안정화제, 항박테리아 작용 첨가제, 내스크래치성을 향상시키는 첨가제, IR 흡수제, 광학 증백제, 형광 첨가제, 충전제 및 강화 물질, 염료 및 안료 및 브린스테드 산 화합물로 이루어진 군으로부터 하나 이상의 대표물로부터 선택된 것인 복합 부품의 제조 방법.

#### 청구항 10

제1항에 따른 방법에 의해 제조된 복합 부품.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 성분 C가 방염제, 방염 상승작용제, 매연 억제 첨가제, 점적방지제, 내부 및 외부 윤활제 및 이형제, 대전방지제, 전도성 첨가제, 핵제, 안정화제, 항박테리아 작용 첨가제, 내스크래치성을 향상시키는 첨가제, IR 흡수제, 광학 증백제, 형광 첨가제, 충전제 및 강화 물질, 염료 및 안료 및 브린스테드 산 화합물로 이루어진 군으로부터 하나 이상의 대표물로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 복합 부품.

#### 청구항 12

제10항에 있어서, 궤도 차량, 항공기 또는 자동차의 내부 또는 외부 부품으로서의 복합 부품.

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 열가소성 물질의 구조-부여 지지체 및 상기 지지체와 직접 접촉하는 하나 이상의 폴리우레탄 층을 포함하는, 안전한 접착성 접합력을 갖는 복합 부품의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또한 지지체 재료에의 PU 코팅(들)의 우수한 접착성 접합력을 특징으로 하는 이성분 또는 다성분 부품을 제조하기 위한 2-성분 사출 성형 또는 2-성분 반응성 사출 성형 방법 [2C-(R)IM]에서의 높은 용융 유동성 및 인성의 특정한 폴리카르보네이트 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0003] 본 발명은 또한 열가소성 물질의 구조-부여 지지체 및 상기 지지체와 직접 접촉하는 하나 이상의 폴리우레탄 층을 포함하는, 높은 인성 및 안전한 접착성 접합력을 갖는 복합 부품, 및 그의 용도를 제공한다.

### 배경 기술

[0004] DE 196 50 854 C1에는 플라스틱의 사출 성형품이 2-성분 열경화성 수지, 바람직하게는 폴리우레탄의 하나 이상의 층으로 코팅된 플라스틱의 다층 부품의 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 방법에서, 플라스틱의 부품 및 2-성분 열경화성 수지의 층은 동일한 금형에서 동시성 사이클로 연속적으로 사출 성형된다. 여기에 연결되는 담체 재료 및 복합 부품의 층 사이의 접착에 대한 지지체 재료의 성질 및 공정 파라미터의 영향의 어떠한 암시도 DE 196 50 854 C1에 제공되어 있지 않다.

[0005] US 6,558,599 B1에는 형성된 열가소성 물질로부터 래커처리된 부품의 제조 방법이 기재되어 있다. 이 방법은 하기 단계를 포함한다:

- [0006] a) 열가소성 물질을 금형의 제1 공동으로 사출 성형하여 부품을 형성하는 단계,
- [0007] b) 적어도 상기 부품의 표면을 냉각시키기 위해 금형을 개방하여, 부품의 수축이 발생하는 단계 및
- [0008] c) 상기 부품을 갖는 금형의 제2 공동으로 래커를 주입하며, 제2 공동은 제1 공동과 동일한 치수를 갖는 것인 단계.
- [0009] 본원에서 가능한 것으로서 언급되는 래커는 또한 폴리우레탄을 기재로 하는 것들이다.
- [0010] 그러나, US 6,558,599 B1에는 보다 상세히 구체화된 지지체 재료도, 또는 복합 부품의 접착성에 대한 지지체 재료 조성물의 영향도 암시되어 있지 않다.
- [0011] WO 2006/072366 A1에는 2개 이상의 공동을 갖는 금형에서 기관을 형성하고 코팅하기 위한 방법이 기재되어 있다. 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0012] a) 기관을 금형의 제1 공동에서 형성하는 단계,
- [0013] b) 이전 단계에서 제조된 기관을 금형의 제2 공동으로 도입하는 단계 및
- [0014] c) 제2 공동 내 기관을 래커로 코팅하며, 코팅은 상승된 압력 하에 수행되는 것인 단계.
- [0015] 폴리우레탄 래커 및 PC+ABS 기관 (폴리카르보네이트 + 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 기관)이 예로서 언급되며 바람직하다. 본원에는 접착성 접합력에 대해 지지체 및 폴리우레탄 재료의 조성물 및 형성 동안 영향을 미치는 가능한 온도의 영향에 관해 아무 것도 기재되어 있지 않다.
- [0016] DE 10 2006 048 252 B3에는 하기 단계를 이용하여 특히 사출 성형품 및 폴리우레탄 요소를 포함하는 복합 부품의 제조 방법이 개시되어 있다:
- [0017] a) 지지체 부품을 제조하는 단계,
- [0018] b) 지지체 부품을 금형의 개방된 공동으로 도입 또는 이동하는 단계,
- [0019] c) 금형을 예정된 위치로 폐쇄하여 제1 크기를 갖는 확장된 공동을 생성시키는 단계,
- [0020] d) 제1 크기의 확장된 공동에서 감압을 발생시키는 단계,
- [0021] e) 확장된 공동을 플러딩 재료로 충전하는 단계 및
- [0022] f) 플러딩 재료로의 충전과 동시에 및/또는 충전 후에, 엠보싱 단계를 수행하며, 공동은 크기가 적어도 약간 감소되는 것인 단계.
- [0023] 증가된 접착을 갖는 복합 부품의 제조를 위해 특정 조성물과 조합된 본 발명에서와 같은 방법은 DE 10 2006 048 252 B3에 개시되어 있지 않다.
- [0024] DE 10 2006 033 059 A1에는 플라스틱의 내부 부품의 제조 방법이 개시되어 있다. 여기서, 지지체는 제1 단계에서 제1 금형으로 형성되고, 이어서, 제1 금형이 제2 금형에 의해 적어도 부분적으로 대체되고, 이어서, 상부 층은 제2 단계에서 지지체 상에 형성된다. 이러한 방법에서, 경질 성분, 예를 들어 PA+ABS 블렌드 (폴리아미드+아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌) 또는 PC+ABS 블렌드 (폴리카르보네이트 + 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌)는 지지체 재료로서 사용되고, 연질 성분, 바람직하게는 폴리우레탄 발포체는 상부 층으로서 사용된다. 이러한 방식으로 제조된 부품의 결합 특성에 대한 공정 파라미터 및 지지체 및 폴리우레탄 재료의 조성물의 영향의 어떠한 암시도 본 공개물에 제공되어 있지 않다. 오히려, DE 10 206 033 059 A1에는 프라이머 또는 레이어, 코로나 또는 플라즈마 처리에 의한 접착의 개선이 제안되어 있다.

## 발명의 내용

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 기술적 목적은 따라서 (a) 열가소성 물질의 구조-부여 지지체 및 (b) 상기 지지체와 직접 접촉하는 하나 이상의 폴리우레탄 층을 포함하는, 안정한 접착성 접합력을 갖는 복합 부품의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0026] 추가의 기술적 목적은 2-성분 사출 성형 방법 또는 2-성분 (반응성) 사출 성형 방법에서 폴리우레탄 시스템을 이용한 코팅 작업 중, 지지체 재료에의 코팅의 우수한 접착을 달성하는, 높은 용융 유동성 및 인성의 폴리카르

보네이트 조성물을 제공하는 것이다.

- [0027] 본 발명의 목적은 게다가 또한 열가소성 물질의 구조-부여 지지체 및 상기 지지체와 직접 접촉하는 하나 이상의 폴리우레탄 층을 포함하고 2-성분 사출 성형 방법 또는 2-성분 (반응성) 사출 성형 방법에서 제조되는, 높은 인성 및 안정한 접착성 접합력을 갖는 복합 부품을 제공하는 것이다.
- [0028] 이와 관련하여, 폴리우레탄 층은 예를 들어, 복합 부품의 표면 특성, 햅틱 특성, 시각적 특성 및 소음 및 열 차단을 향상시키는 기능을 할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 목적은
- [0030] (i) 제1 공정 단계에서, 열가소성 조성물의 용융물을 제1 금형 공동에 주입하고, 후속적으로 냉각시키며, 상기 열가소성 조성물은
- [0031] A) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 방향족 폴리카르보네이트, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르의 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체 65.0 내지 90.0 중량부,
- [0032] B) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 임의로 고무-개질된 비닐 (공)중합체 10.0 내지 35.0 중량부 및
- [0033] C) 성분 A 내지 C의 합을 기준으로 하여 하나 이상의 상업적으로 입수가 가능한 중합체 첨가제 0 내지 30.0 중량부를 포함하고,
- [0034] (ii) 제2 공정 단계에서, 사출 금형의 공동을 확장시켜 간격을 생성시키고,
- [0035] (iii) 제3 공정 단계에서,
- [0036] - 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분,
- [0037] - 하나 이상의 다관능성 H-활성 화합물 및
- [0038] - 임의로 하나 이상의 폴리우레탄 첨가제 및/또는 공정 보조 물질
- [0039] 을 포함하는 반응성 폴리우레탄 원료 혼합물을 열가소성 성분 및 확장된 공동의 금형 표면 사이에 상기 방식으로 생성된 간격에 고압 또는 저압 기계를 이용하여 도입되고, 상기 폴리우레탄 원료 혼합물은 열가소성 지지체의 표면과 접촉하여 완전 중합함으로써 치밀한 폴리우레탄 층을 제공하거나 또는 폴리우레탄 발포체 층을 제공하고,
- [0040] (iv) 제4 공정 단계에서, 복합 부품을 금형 공동으로부터 제거하며,
- [0041] 상기 공정 단계는 서로 바로 이어지는 것인,
- [0042] a) 열가소성 조성물의 지지체 및
- [0043] b) 상기 지지체와 직접 접촉하는 하나 이상의 폴리우레탄 층
- [0044] 을 포함하는 복합 부품의 제조 방법에 의해 달성된다.
- [0045] 공정 단계의 연이은 순서는 가공물의 온도가 공정 동안 실온으로 냉각되는 것을 막는다. 제조 시간의 감소 및 전체적인 공정의 더 높은 에너지 효율은 이러한 방법에 의해 달성된다.
- [0046] 공정 단계 (ii) 및 (iii)은 폴리우레탄 시스템을 변경하면서 1회 이상 반복될 수 있고, 하나 이상의 폴리우레탄 층은 지지체의 단지 한쪽 또는 양쪽에 적용되며, 따라서 열가소성 지지체 및 임의로 또한 2-층 초과 구조를 갖는 2종 이상의 동일하거나 또는 상이한 PU 성분의 복합 부품이 생성된다.
- [0047] 단계 (ii) 및 (iv)에서 금형으로부터 가공물을 제거하기 전에, 가공물을 차원적으로 안정할 때까지 냉각시킨다.
- [0048] 공정 단계 (ii)에서 간격을 생성시키기 위해, 사출 금형이 개방될 수 있고 사출 금형 공동의 한쪽 절반이 더 큰 금형 치수를 갖는 새로운 절반으로 후속적으로 대체될 수 있거나, 또는 부품이 제1 금형 공동에서, 동일하거나 또는 제2 금형의 금형 치수에 대해 더 큰 제2 공동으로 옮겨지거나, 또는 제1 공동이 간격에 의해 개방된다.
- [0049] 공정 단계 (ii)에서 기관의 이동은 예를 들어, 다색 사출 성형에 사용되는 것과 같은 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 한편, 전형적인 방법은 회전 테이블, 터닝 플레이트, 슬라이딩 공동 또는 인덱스 플레이트, 또는 기관이 코어 상에 남아 있는 필적할 만한 방법을 이용하여 이동하는 것이다. 기관이 이동을 위해 코어 상에 남아 있는 경우에, 이것은 또한 위치가 이동 후에 완전히 맞게 규정된다는 이점을 갖는다. 다른 한편, 기관은 예



를 들어 취급 시스템을 이용하여 하나의 공동으로부터 제거되고, 또 다른 공동에 배치되는 기관의 이동을 위한 방법은 선행 기술로부터 공지되어 있다. 기관의 제거를 이용한 이동은 코팅의 설계, 예를 들어 접히거나 또는 가려진 구역의 발생에서 더 많은 범위를 제공한다.

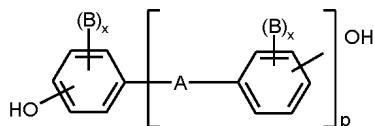
- [0051] 이와 관련하여, 폴리우레탄 층은 예를 들어 PU 레커, PU 발포체 또는 치밀한 PU 스킨일 수 있다.
- [0052] 이러한 방법으로 제조된 폴리우레탄 층은 예를 들어 1  $\mu\text{m}$  내지 20 cm의 두께를 가질 수 있다.
- [0053] 바람직한 실시양태에서, 폴리우레탄 층은 1 내지 1,000  $\mu\text{m}$ 의 층 두께를 갖는 레커이다.
- [0054] 추가의 바람직한 실시양태에서, 폴리우레탄 층은 1 mm 내지 10 mm의 층 두께를 갖는 치밀한 스킨이다.
- [0055] 추가의 바람직한 실시양태에서, 폴리우레탄 층은 1 cm 내지 20 cm의 층 두께를 갖는 발포체이다.
- [0056] 바람직한 실시양태에서, 지지체 a)의 열가소성 조성물은
- [0057] A) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 65.0 내지 80.0 중량부, 특히 70.0 내지 80.0 중량부의 방향족 폴리카르보네이트, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르의 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체,
- [0058] B) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 20.0 내지 35.0 중량부, 특히 20.0 내지 30.0 중량부의 임의로 고무-개질된 비닐 (공)중합체
- [0059] 를 포함한다.
- [0060] 성분 C는 바람직하게는 성분 A 내지 C의 합을 기준으로 하여 0.1 내지 15.0 중량부, 특히 0.2 내지 5.0 중량부의 함량으로 사용된다.
- [0061] 특히 바람직한 실시양태에서, 하나 이상의 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트 및 하나 이상의 방향족 폴리에스테르의 혼합물은 성분 A로서 사용된다.
- [0062] 반응성 폴리우레탄 원료 혼합물은 90 초과 125 미만, 바람직하게는 100 초과 120 미만, 특히 바람직하게는 105 내지 115의 특성수를 갖는다. 특성수는 폴리올이 완전히 반응하는 경우 계산된 화학량론적 양에 대한 실제로 사용된 이소시아네이트의 양의 백분율 비, 즉 특성수 = (사용된 이소시아네이트의 양 / 이소시아네이트의 계산된 화학량론적 양) \* 100으로서 정의된다.
- [0063] 대안적 실시양태에서, 열가소성 폴리우레탄은 또한 반응성 폴리우레탄 원료 혼합물 대신 사용될 수 있다.
- [0064] 추가의 바람직한 실시양태에서, 열가소성 중합체 조성물과 접촉하는 사출 금형의 표면은 50 내지 95°C, 바람직하게는 60 내지 85°C, 특히 바람직하게는 60 내지 80°C의 범위의 온도에서 공정 단계 (iii)에서 온도-제어된다.
- [0065] 추가의 바람직한 실시양태에서, 반응성 폴리우레탄 혼합물과 접촉하는 사출 금형의 표면은 50 내지 160°C, 바람직하게는 70 내지 120°C, 보다 바람직하게는 80 내지 110°C, 특히 바람직하게는 90 내지 100°C의 범위의 온도에서 공정 단계 (iii)에서 온도-제어된다.
- [0066] 보다 바람직한 실시양태에서, 열가소성 중합체 조성물과 접촉하는 사출 금형의 표면은 50 내지 95°C, 바람직하게는 60 내지 85°C, 특히 바람직하게는 60 내지 80°C의 범위의 온도에서 공정 단계 (iii)에서 온도-제어되고, 반응성 폴리우레탄 혼합물과 접촉하는 사출 금형의 표면은 50 내지 160°C, 바람직하게는 70 내지 120°C, 보다 바람직하게는 80 내지 110°C, 특히 바람직하게는 90 내지 100°C의 범위의 온도에서 온도-제어된다.
- [0067] 바람직한 실시양태에서, 공정 단계 (iii)에서 폴리우레탄 면 상의 금형 공동의 온도는 지지체 면 (열가소성 물질 면) 상의 금형 공동의 온도보다 10°C 이상, 바람직하게는 15°C 이상, 특히 바람직하게는 20°C 이상 높다.
- [0068] (i) 제1 공정 단계에서, 열가소성 조성물의 용융물을 제1 금형 공동에 주입하고, 후속적으로 냉각시키고,
- [0069] (ii) 제2 공정 단계에서, 사출 금형의 공동을 확장시켜 간격을 생성시키고,
- [0070] (iii) 제3 공정 단계에서,
- [0071] - 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분,
- [0072] - 하나 이상의 다관능성 H-활성 화합물 및
- [0073] - 임의로 하나 이상의 폴리우레탄 첨가제 및/또는 공정 보조 물질



- [0074] 을 포함하는 반응성 폴리우레탄 원료 혼합물을 열가소성 성분 및 확장된 공동의 금형 표면 사이에 상기 방식으로 생성된 간격에 주입하며, 상기 폴리우레탄 원료 혼합물은 열가소성 지지체의 표면과 접촉하여 완전 중합함으로써 치밀한 폴리우레탄 층을 제공하거나 또는 폴리우레탄 발포체 층을 제공하고,
- [0075] (iv) 제4 공정 단계에서, 복합 부품을 금형 공동으로부터 제거하며,
- [0076] 여기서, 공정 단계 (ii) 및 (iii)은 수회 통과될 수 있고, 공정 단계는 서로 바로 이어지고, 공정 단계 (iii)에서 폴리우레탄 면 상의 금형 공동의 온도는 지지체 면 (열가소성 물질 면) 상의 금형 공동의 온도보다 10℃, 바람직하게는 15℃ 이상, 특히 바람직하게는 20℃ 이상 높은 것인,
- [0077] a) 열가소성 조성물의 지지체 및
- [0078] b) 상기 지지체와 직접 접촉하는 하나 이상의 폴리우레탄 층
- [0079] 을 포함하는 복합 부품의 제조를 위한 대안적 방법이 또한 개시되어 있다.
- [0080] 바람직한 실시양태에서,  $25 \text{ kJ/m}^2$  초과의 노치 충격 강도 값, 및/또는 ISO 6603에 따른 충격 침투 시험에서의 인성 (조각나지 않음) 파괴 패턴을 특징으로 하는, 실온에서, 특히 바람직하게는 또한 -30℃에서, ISO 180-1A에 따른 노치 충격 시험에서의 인성 파괴 특성을 나타내는 열가소성 중합체 조성물이 제1 공정 단계에 사용된다.
- [0081] 본 발명은 또한
- [0082] 2-성분 사출 성형 또는 2-성분 반응성 사출 성형 방법에서, 하나 이상의 폴리우레탄으로 코팅된 이성분 또는 다 성분 복합 부품의 제조를 위한,
- [0083] A) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 65.0 내지 90.0 중량부의 방향족 폴리카르보네이트, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르의 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체,
- [0084] B) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 10.0 내지 35.0 중량부의 임의로 고무-개질된 비닐 (공)중합체 및
- [0085] C) 성분 A 내지 C의 합을 기준으로 하여 0 내지 30.0 중량부의 하나 이상의 상업적으로 입수가 가능한 중합체 첨가제
- [0086] 를 포함하는 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0087] 성분 A는 여기서 바람직하게는 하나 이상의 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트 및 하나 이상의 방향족 폴리에스테르의 혼합물이다.
- [0088] 본 발명은 또한
- [0089] 2-성분 사출 성형 또는 2-성분 반응성 사출 성형 방법에 의해 제조된,
- [0090] a) A) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 65.0 내지 90.0 중량부의 방향족 폴리카르보네이트, 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르의 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체,
- [0091] B) 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 10.0 내지 35.0 중량부의 임의로 고무-개질된 비닐 (공)중합체 및
- [0092] C) 성분 A 내지 C의 합을 기준으로 하여 0 내지 30.0 중량부의 하나 이상의 상업적으로 입수가 가능한 중합체 첨가제
- [0093] 를 포함하는 조성물의 지지체 및
- [0094] b) 상기 지지체와 직접 접촉하는 하나 이상의 폴리우레탄 층
- [0095] 을 포함하는 복합 부품에 관한 것이다.
- [0096] 성분 A는 여기서 바람직하게는 하나 이상의 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 폴리에스테르 카르보네이트 및 하나 이상의 방향족 폴리에스테르의 혼합물이다.
- [0097] 복합 부품은 바람직하게는
- [0098] - 하나 이상의 폴리이소시아네이트 성분,
- [0099] - 하나 이상의 다관능성 H-활성 화합물 및

- [0100] - 임의로 하나 이상의 폴리우레탄 첨가제 및/또는 공정 보조 물질을 포함하는 반응성 폴리우레탄 원료 혼합물을 사용하며, 여기서 반응성 폴리우레탄 원료 혼합물은 90 초과 125 미만, 바람직하게는 100 초과 120 미만, 특히 바람직하게는 105 내지 115의 특성수를 갖는 것인 2-성분 반응성 사출 성형 방법에 의해 제조된다.
- [0102] 특히 바람직한 실시양태에서, 복합 부품은 ISO 6603에 따른 충격 침투 시험에서 파괴 패턴으로 측정된, 다축 충격 응력 하에 -30℃에서 인성 (조각나지 않음) 파괴 특성을 나타낸다.
- [0103] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 복합 부품의 폴리카르보네이트 조성물의 지지체 및 폴리우레탄 코팅 사이의 접착성 접합력은 1 N/mm 이상이다 (상기 성분으로부터 취한 20 mm의 폭을 갖는 스트립 샘플 상에서 100 mm/분의 시험 속도로 DIN 53357 A에 따른 롤러 박리 시험으로 측정됨).
- [0104] 본 발명에 따른 복합 부품은 바람직하게는 궤도 차량, 항공기 또는 자동차의 내부 또는 외부 부품으로서 사용하기에 특히 적합하다.
- [0105] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 중합체 조성물은 하기를 포함한다:
- [0106] 성분 A
- [0107] 본 발명에 따라 적합한 성분 A에 따른 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 문헌으로부터 공지되어 있거나, 또는 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다 (방향족 폴리카르보네이트의 제조에 대해, 예를 들어 문헌 [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; 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 대해, 예를 들어 DE-A 3 077 934 참조).
- [0108] 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트는 예를 들어 디페놀과, 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스젠, 및/또는 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드와 계면 공정에 의해, 임의로 사슬 중결체, 예를 들어 모노페놀을 이용하고, 임의로 삼관능성 또는 삼관능성 초과, 예를 들어 트리페놀 또는 테트라페놀인 분지화제를 이용하여 제조될 수 있다. 디페놀과, 예를 들어 디페닐 카르보네이트의 반응에 의한 용융 중합 공정을 통한 제조가 또한 가능하다.
- [0109] 방향족 폴리카르보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 디페놀은 바람직하게는 하기 화학식 I의 것들이다:

[0110] <화학식 I>



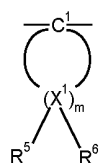
[0111]

[0112] 상기 식에서,

[0113] A는 단일 결합, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub>-알킬렌, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>5</sub>-알킬리덴, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>6</sub>-시클로알킬리덴, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>12</sub>-아릴렌 (여기에 헤테로 원자를 임의로 함유하는 추가의 방향족 고리가 융합될 수 있음)이거나,

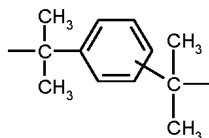
[0114] 또는 하기 화학식 II 또는 III의 라디칼이고,

[0115] <화학식 II>



[0116]

[0117] <화학식 III>



[0118]

[0119] B는 각 경우에  $C_1$  내지  $C_{12}$ -알킬, 바람직하게는 메틸, 할로젠, 바람직하게는 염소 및/또는 브로민이고,

[0120] x는 각 경우에 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

[0121] p는 1 또는 0이고,

[0122]  $R^5$  및  $R^6$ 은 각각의  $X^1$ 에 대해 개별적으로 선택될 수 있고, 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1$  내지  $C_6$ -알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고,

[0123]  $X^1$ 은 탄소를 나타내고,

[0124] m은 4 내지 7의 정수, 바람직하게는 4 또는 5를 나타내며, 단 1개 이상의 원자  $X^1$  상에서  $R^5$  및  $R^6$ 은 동시에 알킬이다.

[0125] 바람직한 디페놀은 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페놀, 비스-(히드록시페닐)- $C_1$ - $C_5$ -알칸, 비스-(히드록시페닐)- $C_5$ - $C_6$ -시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 술폰사이드, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술폰 및  $\alpha, \alpha$ -비스-(히드록시페닐)-다이소프로필벤젠 및 핵 상에서 브로민화되고/되거나 핵 상에서 염소화된 그의 유도체이다.

[0126] 특히 바람직한 디페놀은 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'-디히드록시디페닐 술폰사이드, 4,4'-디히드록시디페닐 술폰, 및 이- 및 사브로민화 또는 염소화된 그의 유도체, 예컨대 예를 들어, 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)-프로판이다. 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A)이 특히 바람직하다.

[0127] 디페놀은 개별적으로 또는 임의의 바람직한 혼합물로서 사용될 수 있다. 디페놀은 문헌으로부터 공지되어 있거나 또는 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 수득가능하다.

[0128] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 사슬 종결제는 예를 들어, 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀이나, 또한 장쇄 알킬페놀, 예컨대 4-[2-(2,4,4-트리메틸헵틸)]-페놀, 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀 (DE-A 2 842 005에 따름), 또는 알킬 치환기에 총 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예컨대 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소-옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀이다. 사용하고자 하는 사슬 종결제의 양은 일반적으로 사용되는 특정한 디페놀의 물의 함을 기준으로 하여 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

[0129] 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 특히 바람직하게는 사용되는 디페놀의 함을 기준으로 하여 0.05 내지 2.0 몰%의 삼관능성 또는 삼관능성 초과인 화합물, 예를 들어 3개 이상의 페놀 기를 갖는 화합물을 혼입시켜 분지화시킬 수 있다.

[0130] 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 둘 다가 적합하다. 사용하고자 하는 디페놀의 총량을 기준으로 하여 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 25 중량%의, 히드록시아릴옥시 말단 기를 갖는 폴리디오르가노실록산은 성분 A에 따라 본 발명에 따른 코폴리카르보네이트의 제조에 또한 사용될 수 있다. 이들은 공지되어 있으며 (US 3 419 634), 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 폴리디오르가노실록산을 함유하는 코폴리카르보네이트의 제조는 DE-A 3 334 782에 기재되어 있다.

[0131] 바람직한 폴리카르보네이트는, 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트 이외에, 바람직한 것으로 또는 특히 바람직한 것으로서 언급된 다른 디페놀, 특히 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판을 디페놀의 물의 함을 기준으로 하여 15 몰% 이하로 갖는 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트이다.

- [0132] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 방향족 디카르복실산 디할라이드는 바람직하게는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐 에테르 4,4'-디카르복실산 및 나프탈렌-2,6-디카르복실산의 이산 디클로라이드이다.
- [0133] 1:20 내지 20:1 비의 이소프탈산 및 테레프탈산의 이산 디클로라이드의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0134] 폴리에스테르 카르보네이트의 제조에 탄산 할라이드, 바람직하게는 포스겐이 이관능성 산 유도체로서 추가로 함께 사용된다.
- [0135] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 제조를 위한 가능한 사슬 종결제는 상기 언급된 모노페놀 이외에, 그의 클로로탄산 에스테르 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub>-알킬 기 또는 할로젠 원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 방향족 모노카르복실산의 산 클로라이드 및 지방족 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>22</sub>-모노카르복실산 클로라이드이다.
- [0136] 사슬 종결제의 양은 각 경우에, 페놀계 사슬 종결제의 경우에는 디페놀의 물을 기준으로 하고 모노카르복실산 클로라이드 사슬 종결제의 경우에는 디카르복실산 디클로라이드의 물을 기준으로 하여 0.1 내지 10 몰%이다.
- [0137] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 또한 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수 있다.
- [0138] 방향족 폴리에스테르 카르보네이트는 공지된 방식의 선형 또는 분지형일 수 있다 (이와 관련하여 DE-A 2 940 024 및 DE-A 3 007 934 참조).
- [0139] 사용될 수 있는 분지화제는, 0.01 내지 1.0 몰%의 양으로 (사용된 디카르복실산 디클로라이드를 기준으로 함), 예를 들어 삼관능성 또는 삼관능성 초과인 카르복실산 클로라이드, 예컨대 트리메산 트리클로라이드, 시아누르산 트리클로라이드, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 테트라클로라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 테트라클로라이드 또는 피로멜리트산 테트라클로라이드, 또는 0.01 내지 1.0 몰%의 양으로 (사용된 디페놀을 기준으로 함), 삼관능성 또는 삼관능성 초과인 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-히드록시페닐)-시클로헥실]-프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐-이소프로필)-페놀, 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄, 2,6-비스-(2-히드록시-5-메틸-벤질)-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]-벤젠이다. 페놀계 분지화제는 초기에 디페놀과 함께 도입될 수 있고, 산 클로라이드 분지화제는 산 디클로라이드와 함께 도입될 수 있다.
- [0140] 열가소성 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 중의 카르보네이트 구조 단위의 함량은 원하는 대로 변경할 수 있다. 바람직하게는, 카르보네이트 기의 함량은 에스테르 기 및 카르보네이트 기의 합을 기준으로 하여 100 몰% 이하, 특히 80 몰% 이하, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다. 방향족 폴리에스테르 카르보네이트의 에스테르 및 카르보네이트 함량은 둘 다 중축합물 중에 블록 형태로 또는 무작위적 분포로 존재할 수 있다.
- [0141] 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트의 상대적인 용액 점도 ( $\eta_{rel}$ )는 바람직하게는 1.18 내지 1.4, 특히 바람직하게는 1.20 내지 1.32의 범위이다 (25°C에서 염화메틸렌 용액 100 ml 중 폴리카르보네이트 또는 폴리에스테르 카르보네이트의 0.5 g 용액에 대해 측정됨). 방향족 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트의 중량-평균 분자량 Mw는 GPC (표준물질로서 폴리카르보네이트를 이용한 메틸렌 클로라이드에서의 겔 투과 크로마토그래피)에 의해 측정된, 바람직하게는 15,000 내지 35,000의 범위, 보다 바람직하게는 20,000 내지 33,000의 범위, 특히 바람직하게는 23,000 내지 30,000이다.
- [0142] 바람직한 실시양태에서, 성분 A로서 본 발명에 따라 가능한 방향족 폴리에스테르는 폴리알킬렌 테레프탈레이트이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 이들은 방향족 디카르복실산 또는 그의 반응성 유도체의 반응 생성물, 예컨대 디메틸 에스테르 또는 무수물, 및 지방족, 시클로지방족 또는 아르지방족 디올 및 이들 반응 생성물의 혼합물이다.
- [0143] 특히 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분을 기준으로 하여 테레프탈산 라디칼 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 및 디올 성분을 기준으로 하여 에틸렌 글리콜 및/또는 부탄-1,4-디올의 라디칼 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 몰% 이상을 함유한다.
- [0144] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 테레프탈산 라디칼 이외에, 8 내지 14개의 C 원자를 갖는 다른 방향족 또는 시클로지방족 디카르복실산 또는 4 내지 12개의 C 원자를 갖는 지방족 디카르복실산의 라디칼, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산 및 시클로헥산디아세트산의 라디칼 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하를 함유할 수 있다.

- [0145] 바람직한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는, 에틸렌 글리콜 또는 부탄-1,4-디올의 라디칼 이외에, 3 내지 12개의 C 원자를 갖는 다른 지방족 디올 또는 6 내지 21개의 C 원자를 갖는 시클로지방족 디올, 예를 들어 프로판-1,3-디올, 2-에틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸 글리콜, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 시클로헥산-1,4-디메탄올, 3-에틸펜탄-2,4-디올, 2-메틸펜탄-2,4-디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 2-에틸헥산-1,3-디올, 2,2-디에틸프로판-1,3-디올, 헥산-2,5-디올, 1,4-디-(β-히드록시에톡시)-벤젠, 2,2-비스-(4-히드록시시클로헥실)-프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸-시클로부탄, 2,2-비스-(4-β-히드록시에톡시-페닐)-프로판 및 2,2-비스-(4-히드록시프로폭시페닐)-프로판의 라디칼 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하를 함유할 수 있다 (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).
- [0146] 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 예를 들어 DE-A 1 900 270 및 US 3 692 744에 따라 상대적으로 소량의 3-가 또는 4-가 알콜 또는 3-염기성 또는 4-염기성 카르복실산을 도입함으로써 분지화될 수 있다. 바람직한 분지화제의 예는 트리메산, 트리멜리트산, 트리메틸올에탄 및 -프로판 및 펜타에리트리톨이다.
- [0147] 단지 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체 (예를 들어, 그의 디알킬 에스테르)와 에틸렌 글리콜 및/또는 부탄-1,4-디올로부터 제조된 폴리알킬렌 테레프탈레이트 및 상기 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0148] 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 혼합물은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 내지 99 중량%를 함유한다.
- [0149] 바람직하게 사용되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 일반적으로 우베로데 점도계로 25℃에서 페놀/o-디클로로벤젠 (1:1 중량부) 중에서 측정된 0.4 내지 1.5 dl/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dl/g의 극한 점도를 갖는다.
- [0150] 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지된 방법 (예를 들어, 문헌 [Kunststoff-Handbuch, volume VIII, p. 695 et seq., Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973] 참조)에 의해 제조될 수 있다.
- [0151] 성분 B
- [0152] 성분 B는 고무-기재 그래프트 중합체 또는 고무-비함유 비닐 (공)중합체 또는 여러 개의 이러한 중합체의 혼합물을 포함한다.
- [0153] 성분 B로서 사용된 고무-기재 그래프트 중합체 B.1은
- [0154] B.1.1 성분 B.1을 기준으로 하여 5 내지 95, 바람직하게는 15 내지 92, 특히 25 내지 60 중량%의 하기 B.1.2 상의 하나 이상의 비닐 단량체,
- [0155] B.1.2 성분 B.1을 기준으로 하여 95 내지 5, 바람직하게는 85 내지 8, 특히 75 내지 40 중량%의 < 10℃, 바람직하게는 < 0℃, 특히 바람직하게는 < -20℃의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 그래프트 베이스
- [0156] 를 포함한다.
- [0157] 유리 전이 온도는 중간점 측정 (탄젠트 방법)으로서 T<sub>g</sub>의 측정을 이용하여 10 K/분의 가열 속도로 DIN EN 61006에 따라 동적 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 측정된다.
- [0158] 그래프트 베이스 B.1.2는 일반적으로 0.05 내지 10 μm, 바람직하게는 0.1 내지 5 μm, 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 μm의 평균 입자 크기 (d<sub>50</sub> 값)를 갖는다.
- [0159] 평균 입자 크기 d<sub>50</sub>은 각 경우에 입자의 50 중량%가 상위 및 하위에 존재하는 직경이다. 이는 초원심분리 측정 에 의해 측정될 수 있다 (문헌 [W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796]).
- [0160] 단량체 B.1.1은 바람직하게는
- [0161] B.1.1.1 B.1.1을 기준으로 하여 50 내지 99, 바람직하게는 65 내지 85, 특히 75 내지 80 중량부의 비닐방향족 및/또는 핵 상에서 치환된 비닐방향족 (예컨대 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및/또는 메타크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-알킬 에스테르 (예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트) 및
- [0162] B.1.1.2 B.1.1을 기준으로 하여 1 내지 50, 바람직하게는 15 내지 35, 특히 20 내지 25 중량부의 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및/또는 (메트)아크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-알킬 에스



테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드), 예를 들어 말레인 무수물 및 N-페닐-말레이미드

[0163]

의 혼합물이다.

[0164]

바람직한 단량체 B.1.1.1은 단량체 스티렌, α-메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 하나 이상으로부터 선택되고, 바람직한 단량체 B.1.1.2는 단량체 아크릴로니트릴, 말레인 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 중 하나 이상으로부터 선택된다. 특히 바람직한 단량체는 B.1.1.1 스티렌 및 B.1.1.2 아크릴로니트릴이다.

[0165]

그래프트 중합체 B.1에 적합한 그래프트 베이스 B.1.2는 예를 들어 디엔 고무, EP(D)M 고무, (즉, 에틸렌/프로필렌 및 임의로 디엔을 기재로 하는 것들) 및 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘, 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무 및 실리콘/아크릴레이트 복합 고무이다.

[0166]

바람직한 그래프트 베이스 B.1.2는 예를 들어 부타디엔 및 이소프렌을 기재로 하는 디엔 고무 또는 디엔 고무의 혼합물 또는 디엔 고무 또는 그의 혼합물과 추가의 공중합성 단량체와의 공중합체 (예를 들어 B.1.1.1 및 B.1.1.2에 따름)이며, 단 성분 B.1.2의 유리 전이 온도는 < 10°C, 바람직하게는 < 0°C, 특히 바람직하게는 < -20°C 미만이다.

[0167]

순수한 폴리부타디엔 고무는 그래프트 베이스 B.1.2로서 특히 바람직하다.

[0168]

특히 바람직한 중합체 B.1은 예를 들어 DE-OS 2 035 390 (= US 3 644 574) 또는 DE-OS 2 248 242 (= GB 1 409 275) 및 문헌 [Ullmanns, Enzyklopaedie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), p. 280 et seq.]에 기재되어 있다.

[0169]

그래프트 공중합체 B.1은 자유 라디칼 중합에 의해, 예를 들어 유화, 현탁, 용액 또는 벌크 중합에 의해, 바람직하게는 유화 또는 벌크 중합에 의해, 특히 유화 중합에 의해 제조된다.

[0170]

유화 중합 공정으로 제조된 그래프트 중합체 B.1에서, 그래프트 베이스 B.1.2의 함량은 각 경우에 B.1을 기준으로 하여 각 경우에 바람직하게는 20 내지 95 중량%, 특히 바람직하게는 40 내지 85 중량%, 특히 50 내지 75 중량%이다.

[0171]

벌크 공정으로 제조된 그래프트 중합체 B.1에서, 그래프트 베이스 B.1.2의 함량은 각 경우에 B.1을 기준으로 하여 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 8 내지 25 중량%, 특히 10 내지 20 중량%이다.

[0172]

그래프트 베이스 B.1.2의 겔 함량은 각 경우에 톨루엔 중 불용물 함량으로서 측정된 B.1.2를 기준으로 하여 30 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상, 특히 60 중량% 이상이다.

[0173]

특히 적합한 그래프트 고무는 또한 US 4 937 285에 따라 유기 히드로퍼옥시드 및 아스코르브산의 개시제 시스템으로의 산화환원 개시에 의해 제조된 ABS 중합체이다.

[0174]

공지된 바와 같이 그래프팅 단량체는 본 발명에 따르면 그래프팅 반응 동안 그래프트 베이스에만 완전히 그래프팅될 필요는 없기 때문에, 그래프트 중합체 B.1은 또한 그래프트 베이스의 존재 하에 그래프팅 단량체의 (공)중합에 의해 생성되는 생성물이며, 이는 또한 후처리 동안 수득된 것으로 이해된다. 따라서, 이러한 생성물은 유리된, 즉, 고무에 화학적으로 결합되지 않은 그래프팅 단량체의 (공)중합도 함유할 수 있다.

[0175]

B.1.2에 따른 적합한 아크릴레이트 고무는 바람직하게는 아크릴산 알킬 에스테르와, 임의로 B.1.2를 기준으로 하여 40 중량% 이하의 다른 중합성 에틸렌계 불포화 단량체와의 중합체이다. 바람직한 중합성 아크릴산 에스테르는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub>-알킬 에스테르, 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬 에스테르, 예컨대 클로로에틸 아크릴레이트 및 상기 단량체의 혼합물을 포함한다.

[0176]

가교를 위해, 1개 초과 중합성 이중 결합을 갖는 단량체가 공중합될 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예는 3 내지 8개의 C 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산 및 3 내지 12개의 C 원자를 갖는 불포화 1가 알코올의 에스테르, 또는 2 내지 4개의 OH 기 및 2 내지 20개의 C 원자를 갖는 포화 폴리올의 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 다중불포화 헤테로시클릭 화합물, 예컨대 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이드; 다관능성 비닐 화합물, 예컨대 디- 및 트리비닐벤젠이나; 또한 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트이다. 바람직한 가교 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 및 3개 이상의 에틸렌계 불포화 기를 함유하는 헤테로시클릭 화합물이다. 특히 바람직한 가교 단량체는 시

클릭 단량체 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아크릴로일헥사히드로-s-트리아진, 트리알릴벤젠이다. 가교 단량체의 양은 그래프트 베이스 B.1.2를 기준으로 하여 바람직하게는 0.02 내지 5, 특히 0.05 내지 2 중량%이다. 3개 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 시클릭 가교 단량체의 경우, 상기 양을 그래프트 베이스 B.1.2의 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.

[0177] 아크릴산 에스테르 이외에 임의로 그래프트 베이스 B.1.2의 제조에 작용될 수 있는 바람직한 "다른" 중합성 에틸렌계 불포화 단량체는 예를 들어 아크릴로니트릴, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트, 부타디엔이다. 그래프트 베이스 B.1.2로서 바람직한 아크릴레이트 고무는 60 중량% 이상의 겔 함량을 갖는 유화 중합체이다.

[0178] B.1.2에 따른 추가의 적합한 그래프트 베이스는 그래프팅-활성 부위를 갖는 실리콘 고무이고, 예를 들어 DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 및 DE-OS 3 631 539에 기재되어 있다.

[0179] 그래프트 베이스 B.1.2의 겔 함량은 적합한 용매 중에서 25°C에서 측정된다 (문헌 [M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977]).

[0180] 성분 B.2에 따른 고무-비함유 비닐 (공)중합체는 바람직하게는 비닐방향족, 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴), (메트)아크릴산 (C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub>)-알킬 에스테르, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대, 무수물 및 이미드)의 군으로부터 하나 이상의 단량체의 고무-비함유 단독중합체 및/또는 공중합체이다.

[0181] 특히 적합한 (공)중합체 B.2는

[0182] B.2.1 각 경우에 (공)중합체 B.2의 총 중량을 기준으로 하여 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 60 내지 80 중량%, 특히 70 내지 80 중량%의 비닐방향족, 예컨대, 예를 들어, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 핵 상에 치환된 비닐방향족, 예컨대, 예를 들어, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌 및 (메트)아크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-알킬 에스테르, 예컨대, 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트로부터 선택된 하나 이상의 단량체 및

[0183] B.2.2 각 경우에 (공)중합체 B.2의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%, 특히 20 내지 30 중량%의 비닐 시아나이드, 예컨대 예를 들어, 불포화 니트릴, 예컨대 예를 들어 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴, (메트)아크릴산 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-알킬 에스테르, 예컨대, 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산의 유도체, 예컨대, 예를 들어, 말레산 무수물 및 N-페닐-말레이미드로부터 선택된 하나 이상의 단량체

[0184] 의 것이다.

[0185] 이러한 비닐 (공)중합체 B.2는 수지상, 열가소성 및 고무-비함유이다. B.2.1 스티렌 및 B.2.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 바람직하다.

[0186] 이러한 (공)중합체 B.2는 공지되어 있으며, 자유 라디칼 중합, 특히 유화, 현탁, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조될 수 있다. (공)중합체는 바람직하게는 15,000 및 250,000 g/mol, 바람직하게는 80,000 내지 150,000 g/mol의 범위의 평균 분자량 M<sub>w</sub> (GPC에 의해 측정된 중량-평균)를 갖는다.

[0187] 성분 C

[0188] 조성물은 성분 C로서 상업적으로 입수가능한 중합체 첨가제를 포함할 수 있다. 성분 C에 따른 가능한 상업적으로 입수가능한 중합체 첨가제는 첨가제, 예컨대, 예를 들어, 방염제 (예를 들어 인 화합물, 예컨대 인산 또는 포스포산 에스테르, 포스포네이트아민 및 포스포젠 또는 할로젠 화합물), 방염 상승작용제 (예를 들어 나노단위 금속 산화물), 매연 억제 첨가제 (예를 들어 붕산 또는 보레이트), 점적방지제 (예를 들어 실리콘 및 아라미드 섬유), 플루오린화 폴리올레핀의 물질 부류로부터의 화합물, 내부 및 외부 윤활제 및 이형제 (예를 들어 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 스테아릴 스테아레이트, 몬탄 왁스 또는 폴리에틸렌 왁스), 유동성 보조제 (예를 들어 저분자량 비닐 (공)중합체), 대전방지제 (예를 들어 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체, 다른 폴리에테르 또는 폴리히드록시 에테르, 폴리에테르 아마이드, 폴리에스테르 아마이드 또는 술폰산 염), 전도성 첨가제 (예를 들어 전도성 카본 블랙 또는 탄소 나노튜브), 핵제, 안정화제 (예를 들어 UV/광 안정화제, 열 안정화제, 항산화제, 에스테르교환 억제제, 가수분해를 막는 작용제), 항박테리아 작용 첨가제 (예를 들어 은 또는 은 염), 내스크래치성을 개선시키는 첨가제 (예를 들어 실리콘 오일 또는 경질 충전제, 예컨대 세라믹



(중공) 구체), IR 흡수제, 광학 증백제, 형광 첨가제, 충전제 및 강화 물질 (예를 들어 활석, 임의로 접지 유리 또는 탄소 섬유, 유리 또는 세라믹 (중공) 구체, 운모, 카올린,  $\text{CaCO}_3$  및 유리 플레이크) 및 염료 및 안료 (예를 들어 카본 블랙, 이산화티타늄 또는 산화철), B.1의 정의에 해당되지 않는 충격 개질제 및 염기 스캐빈저로서의 브루네스테 산 화합물 또는 언급된 몇몇 첨가제의 혼합물이다.

- [0189] 폴리우레탄
- [0190] 폴리우레탄 발포체 또는 치밀한 폴리우레탄 층은 바람직하게는 코팅으로서 사용된다.
- [0191] 본 발명에 따라 사용된 폴리우레탄은 폴리이소시아네이트와 H-활성 다관능성 화합물, 바람직하게는 폴리올과의 반응에 의해 수득된다.
- [0192] 이와 관련하여, 용어 "폴리우레탄"은 또한 폴리우레탄-우레아를 의미하는 것으로서 본 발명과 관련하여 이해되며, 여기서 N-H 관능가를 갖는 화합물은 임의로 폴리올을 갖는 혼합물 중에서 H-활성 다관능성 화합물로서 사용된다.
- [0193] 적합한 폴리이소시아네이트는 바람직하게는  $\geq 2$ 의 NCO 관능가를 갖는 당업자에게 그 자체로 공지된 방향족, 알르지방족, 지방족 또는 시클로지방족 폴리이소시아네이트이며, 또한 이미노옥사디아진디온, 이소시아누레이드, 우레트디온, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛, 우레아, 옥사디아진트리온, 옥사졸리디논, 아실우레아 및/또는 카르보다이미드 구조를 함유할 수 있다. 이들은 개별적으로 또는 서로 임의의 바람직한 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0194] 이와 관련하여, 상기 언급된 폴리이소시아네이트는 당업자에게 그 자체로 공지되어 있고 지방족으로, 시클로지방족으로, 알르지방족으로 및/또는 방향족으로 결합된 이소시아네이트 기를 갖는 디- 및 트리이소시아네이트를 기재로 하며, 이들이 포스젠을 이용하여 제조되거나 또는 포스젠-비함유 방법에 의해 제조되는지는 관련이 없다. 이러한 디- 및 트리이소시아네이트의 예는 1,4-디이소시아네이트로부터, 1,5-디이소시아네이트펜탄, 1,6-디이소시아네이트헥산 (HDI), 2-메틸-1,5-디이소시아네이트펜탄, 1,5-디이소시아네이트-2,2-디메틸펜탄, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸-1,6-디이소시아네이트헥산, 1,10-디이소시아네이트데칸, 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트시클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스-(이소시아네이트메틸)-시클로헥산, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산 (이소포론-디이소시아네이트, IPDI), 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄 (데스모두르 (Desmodur)<sup>®</sup> W, 마이엘 아게(Bayer AG), 독일 레버쿠젠), 4-이소시아네이트메틸-1,8-옥탄-디이소시아네이트 (트리이소시아네이트노난, TIN),  $\omega, \omega'$ -디이소시아네이트-1,3-디메틸시클로헥산 ( $\text{H}_6\text{XDI}$ ), 1-이소시아네이트-1-메틸-3-이소시아네이트-메틸시클로헥산, 1-이소시아네이트-1-메틸-4-이소시아네이트-메틸시클로헥산, 비스-(이소시아네이트메틸)-노르보르난, 1,5-나프탈렌-디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-비스-(2-이소시아네이트-프로프-2-일)-벤젠 (TMXDI), 2,4- 및 2,6-디이소시아네이트톨루엔 (TDI), 특히 2,4 및 2,6 이성질체 및 2개의 이성질체의 기술 등급 혼합물, 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄 (MDI), 중합체성 MDI (pMDI), 1,5-디이소시아네이트나프탈렌, 1,3-비스(이소시아네이트-메틸)벤젠 (XDI) 및 언급된 상기 화합물의 임의의 바람직한 혼합물이다.
- [0195] 이와 관련하여, 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 2.0 내지 5.0, 바람직하게는 2.2 내지 4.5, 특히 바람직하게는 2.2 내지 2.7의 평균 NCO 관능가 및 5.0 내지 37.0 중량%, 바람직하게는 14.0 내지 34.0 중량%의 이소시아네이트 기의 함량을 갖는다.
- [0196] 바람직한 실시양태에서, 배타적으로 지방족으로 및/또는 시클로지방족으로 결합된 이소시아네이트 기를 갖는 상기 언급된 유형의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물이 사용된다.
- [0197] 매우 특히 바람직하게는, 상기 언급된 유형의 폴리이소시아네이트는 헥사메틸렌-디이소시아네이트, 이소포론-디이소시아네이트, 이성질체 비스-(4,4'-이소시아네이트디시클로헥실)메탄 및 그의 혼합물을 기재로 한다.
- [0198] 더 높은 분자량 개질된 폴리이소시아네이트 중, 400 내지 15,000, 바람직하게는 600 내지 12,000의 분자량 범위의 말단 이소시아네이트 기를 갖는 폴리우레탄 화학으로부터 공지된 예비중합체가 특히 흥미롭다. 이들 화합물은 언급된 유형의 과량의 단순한 폴리이소시아네이트와, 예로서 이소시아네이트 기에 대해 반응성인 2개 이상의 기를 갖는 유기 화합물, 특히 유기 폴리히드록시 화합물과의 반응에 의해 그 자체로 공지된 방식으로 제조된다. 적합한 이러한 폴리히드록시 화합물은 82 내지 599, 바람직하게는 62 내지 200의 분자량 범위의 단순한 다관능성 알콜, 예컨대 예를 들어 에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 프로판-1,2-디올 또는 부탄-1,4-디올 또는 부탄-2,3-디올이지만, 특히 2개 이상, 대체로 2 내지 8, 그러나 바람직하게는 2 내지 6개의 1급 및/또는 2급 히드록실 기를 갖는 600 내지 12,000, 바람직하게는 800 내지 4,000의 분자량을 갖는 폴리우레탄 화학으로부터 그 자

체로 공지된 유형의 더 높은 분자량 폴리에테르 폴리올 및/또는 폴리에스테르 폴리올이다. 예를 들어, 예로서 언급된 유형의 저분자량 폴리이소시아네이트, 및 이소시아네이트 기에 대해 반응성인 기를 갖는 덜 바람직한 화합물, 예컨대 예를 들어 폴리티오에테르 폴리올, 히드록실 기를 함유하는 폴리아세탈, 폴리히드록시-폴리카르보네이트, 히드록실 기를 함유하는 폴리에스테르-아미드, 또는 올레핀계 불포화 화합물의, 히드록실 기를 함유하는 공중합체로부터 수득된 NCO 예비중합체가 물론 또한 사용될 수 있다.

[0199] 이소시아네이트 기, 특히 히드록실에 대해 반응성인 기를 가지며 NCO 예비중합체의 제조에 적합한 화합물은 예를 들어 US-A 4 218 543에 개시된 화합물이다. NCO 예비중합체의 제조에서, 이소시아네이트 기에 대해 반응성인 이들 화합물은 NCO 과량을 유지하면서, 예로서 상기 언급된 유형의 단순한 폴리이소시아네이트와 반응한다. NCO 예비중합체는 일반적으로 10 내지 26, 바람직하게는 15 내지 26 중량%의 NCO 함량을 갖는다. 본 발명과 관련하여, "NCO 예비중합체" 또는 "말단 이소시아네이트 기를 갖는 예비중합체"가 그러한 반응 생성물 및 과량의 미반응 출발 폴리이소시아네이트 (이는 종종 "반-예비중합체"로도 불림)와의 혼합물 모두를 의미하는 것으로서 이해되어야 한다는 점이 분명해진다.

[0200] > 500 mg KOH/g의 OH가를 갖는 가능한 지방족 디올은 폴리우레탄 화학에 통상적으로 가교되는 사슬 연장제, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부탄-1,4-디올, 프로판-1,3-디올이다. 2-부탄-1,4-디올, 부텐-1,3-디올, 부탄-2,3-디올 및/또는 2-메틸프로판-1,3-디올과 같은 디올이 바람직하다. 지방족 디올을 서로 혼합하여 사용하는 것도 물론 가능하다.

[0201] 적합한 H-활성 성분은 5 내지 600 mg KOH/g의 평균 OH가 및 2 내지 6의 평균 관능가를 갖는 폴리올이다. 10 내지 50 mg KOH/g의 평균 OH가를 갖는 폴리올이 바람직하다. 본 발명에 따라 적합한 폴리올은 예를 들어 폴리히드록시-폴리에테르이며, 이는 적합한 출발 분자, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-디히드록시부탄, 1,6-디히드록시헥산, 디메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨 또는 수크로스의 알콕실화에 의해 접근가능하다. 암모니아 또는 아민, 예컨대 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 아닐린 또는 아미노 알콜, 또는 페놀, 예컨대 비스페놀 A가 마찬가지로 출발물로서 기능할 수 있다. 알콕실화는 프로필렌 옥시드 및/또는 에틸렌 옥시드를 임의의 바람직한 순서로 또는 혼합물로서 이용하여 수행된다.

[0202] 폴리올 이외에도, 아민 및 아미노 알콜을 함유하는 기, 예를 들어 에탄올아민, 디에탄올아민, 디이소프로판올아민, 에틸렌디아민, 트리에탄올아민 이소포론디아민, N,N'-디메틸(디에틸)-에틸렌디아민, 2-아미노-2-메틸(또는 에틸)-1-프로판올, 2-아미노-1-부탄올, 3-아미노-1,2-프로판디올, 2-아미노-2-메틸(에틸)-1,3-프로판디올, 및 알콜, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-디히드록시부탄, 1,6-디히드록시헥산, 디메틸올프로판, 글리세롤 및 펜타에리트리톨 및 소르비톨 및 수크로스, 또는 이들 화합물의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 추가의 가교제 및/또는 사슬 연장제가 추가로 존재할 수 있다.

[0203] 폴리에스테르 폴리올은 예를 들어 저분자량 알콜과 다관능성 카르복실산, 예컨대 아디프산, 프탈산, 헥사히드로프탈산, 테트라히드로프탈산과의 반응에 의해 그 자체로 공지된 방식으로 접근가능하거나, 또는 H-활성 성분의 점도가 너무 높아지지 않는 한, 이들 산의 무수물이 추가로 적합하다. 에스테르 기를 함유하는 바람직한 폴리올은 피마자 오일이다. 또한 피마자 오일을 갖는 제제는 수지, 예를 들어 알데히드-케톤 수지를 용해시킴으로써 수득될 수 있고, 피마자 오일의 개질 및 다른 천연 오일을 기재로 하는 폴리올이 또한 적합하다.

[0204] 고분자량 중부가물 또는 중축합물 또는 중합체가 미세하게 분산된, 용해되거나 또는 그래프트된 형태로 존재하는 더 높은 분자량 폴리히드록시-폴리에테르가 마찬가지로 적합하다. 이러한 개질된 폴리히드록시 화합물은 예를 들어 중부가 반응 (예를 들어 폴리이소시아네이트 및 아미노-관능성 화합물 사이의 반응) 또는 중축합 반응 (예를 들어 포름알데히드 및 페놀 및/또는 아민 사이의)을 히드록실 기를 함유하는 화합물 중의 계내에서 진행되도록 하는 경우에, 그 자체로 공지된 방식으로 수득된다. 그러나, 이미 만들어진 수성 중합체 분산액을 폴리히드록실 화합물과 혼합한 다음, 혼합물로부터 물을 제거하는 것도 또한 가능하다.

[0205] 예를 들어 비닐 중합체에 의해 개질된 폴리히드록시 화합물은 예를 들어 폴리에테르 또는 폴리카르보네이트 폴리올의 존재 하에 스티렌 및 아크릴로니트릴의 중합에 의해 수득되고, 폴리우레탄의 제조에 또한 적합하다. 비닐포스폰산 에스테르, 및 임의로 (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드 또는 OH-관능성 (메트)아크릴산 에스테르와의 그래프팅 중합에 의해, DE-A 2 442 101, DE-A 2 844 922 및 DE-A 2 646 141에 따라 개질된 폴리에테르 폴리올이 사용되는 경우에, 특정한 내연성의 플라스틱이 수득된다.

[0206] H-활성 화합물로서 사용될 언급된 대표적인 화합물은 문헌 [High Polymers, vol. XVI, "Polyurethanes Chemistry and Technology", Saunders-Frisch (ed.) Interscience Publishers, New York, London, vol. 1, p.

32 to 42, 44, 54 and vol. II, 1984, p. 5-6 and p. 198-199]에 기재되어 있다.

- [0207] 열거된 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0208] H-활성 성분의 평균 OH가 및 평균 관능가에 대한 제한은 특히 생성된 폴리우레탄의 증가하는 취성으로부터 발생한다. 그러나, 폴리우레탄의 물리적인 중합체 특성에 영향을 미치는 가능성은 원칙적으로 당업자에게 공지되어 있어서, NCO 성분, 지방족 디올 및 폴리올은 유리한 방식으로 서로 균형을 이룰 수 있다.
- [0209] 폴리우레탄 층 (b)는 발포되거나 고체일 수 있고, 예를 들어 래커 또는 코팅으로서 존재할 수 있다.
- [0210] 그 자체로 공지된 모든 보조 물질 및 첨가제, 예컨대 예를 들어 이형제, 발포제, 충전제, 촉매 및 방염제는 그의 제조를 위해 사용될 수 있다.
- [0211] 이와 관련하여, 임의로 사용하고자 하는 보조 물질 및 첨가제는 하기와 같다:
- [0212] a) 물 및/또는 발포제로서 매우 휘발성인 무기 또는 유기 물질
- [0213] 가능한 유기 발포제는 예를 들어 아세톤, 에틸 아세테이트, 할로젠-치환된 알칸, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 에틸리텐 클로라이드, 비닐리텐 클로라이드, 모노플루오로트리클로로메탄, 클로로디플루오로메탄, 디클로로디플루오로메탄, 및 또한 부탄, 헥산, 헵탄 또는 디에틸 에테르이고, 가능한 무기 발포제는 공기, CO<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>O이다. 발포 작용은 또한 기체, 예를 들어 질소의 방출과 함께 실온 초과의 온도에서 분해되는 화합물, 예를 들어 아조 화합물, 예컨대 아조디카르복스아미드 또는 아조이소부티르산 니트릴의 첨가에 의해 달성될 수 있다.
- [0214] b) 촉매
- [0215] 촉매는, 예를 들어,
- [0216] 3급 아민 (예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민 및 고급 동족체, 1,4-디아자비스클로-(2,2,2)옥탄, N-메틸-N'-디메틸아미노에틸피페라진, 비스-(디메틸아미노알킬)피페라진, N,N-디메틸벤질아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, 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),
- [0217] 모노시클릭 및 비시클릭 아미드, 비스-(디알킬아미노)알킬 에테르,
- [0218] 아미드 기 (바람직하게는, 포름아미드 기)를 함유하는 3급 아민,
- [0219] 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)의 만니히 염기,
- [0220] 이소시아네이트 기에 대해 활성인 수소 원자를 함유하는 3급 아민 (예를 들어 트리에탄올아민, 트리아이소프로판올아민, N-메틸디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민) 및 알킬렌 옥사이드, 예컨대 프로필렌 옥사이드 및/또는 에틸렌 옥사이드와의 그의 반응 생성물,
- [0221] 2급-3급 아민,
- [0222] 탄소-규소 결합을 갖는 실라아민 (2,2,4-트리메틸-2-실라모르폴린 및 1,3-디에틸아미노메틸테트라메틸디실록산),
- [0223] 질소-함유 염기 (예컨대 테트라알킬암모늄 히드록시드),
- [0224] 알칼리 금속 수산화물 (예컨대 수산화나트륨), 알칼리 금속 페놀레이트 (예컨대 나트륨 페놀레이트),
- [0225] 알칼리 금속 알콜레이트 (예컨대 나트륨 메틸레이트), 및/또는
- [0226] 헥사히드로트리아진.
- [0227] NCO 기 및 제레비티노프(Zerewitinoff)-활성 수소 원자 사이의 반응은 또한 락탐 및 아자락탐에 의해 그 자체로 공지된 방식으로 급격하게 가속화되어, 락탐 및 초기에 형성된 산성 수소를 갖는 화합물 사이의 부수물이 형성된다.
- [0228] 유기금속 화합물, 특히 유기주석 및/또는 비스무트 화합물이 또한 촉매로서 사용될 수 있다. 가능한 유기주석

화합물은 황-함유 화합물 뿐만 아니라, 예컨대 디-n-옥틸-주석 메르캡티드, 바람직하게는 카르복실산의 주석(II) 염, 예컨대 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸헥소에이트 및 주석(II) 라우레이트 및 주석(IV) 화합물, 예를 들어 디부틸주석 옥시드, 디부틸주석 디클로라이드, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트 또는 디옥틸주석 디아세테이트이다. 유기 비스무트 촉매는 예를 들어, 특허 출원 WO 2004/000905에 기재되어 있다.

- [0229] 상기 언급된 모든 촉매는 물론 혼합물로서 사용될 수 있다. 이와 관련하여, 유기금속 화합물 및 아미딘, 아미노피리딘 또는 히드라지노피리딘의 조합물이 특히 흥미롭다.
- [0230] 촉매는 일반적으로 이소시아네이트에 대해 반응성인 2개 이상의 수소 원자를 갖는 화합물의 총량을 기준으로 하여 약 0.001 내지 10 중량%의 양으로 사용된다.
- [0231] c) 표면 활성화 첨가제, 예컨대 유화제 및 발포 안정화제.
- [0232] 가능한 유화제는 예를 들어 피마자 오일 술포네이트의 나트륨 염 또는 지방산과 아민, 예컨대 디에틸아민 올레이트 또는 디에탄올아민 스테아레이트와의 염이다. 술포산, 예컨대 예를 들어, 도데실벤젠술포산 또는 디나프틸메탄디술포산, 또는 지방산, 예컨대 리시놀레산, 또는 중합체 지방산의 알칼리 금속 또는 암모늄이 또한 표면-활성 첨가제로서 함께 사용된다.
- [0233] 가능한 발포 안정화제는 특히 폴리에테르-실록산, 구체적으로는 수용성 대표물이다. 이들 화합물은 일반적으로 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 공중합체가 폴리디메틸실록산 라디칼에 결합되도록 구성된다. 알로파네이트 기를 통해 여러 번 분지화된 폴리실록산/폴리옥시알킬렌 공중합체가 특히 흥미롭다.
- [0234] d) 반응 지연제
- [0235] 가능한 반응 지연제는 예를 들어 산-반응 물질 (예컨대 염산 또는 유기 산 할라이드)이다.
- [0236] e) 첨가제
- [0237] 가능성 PU 첨가제는 예를 들어, 그 자체로 공지된 유형의 셀 조절제 (예컨대 파라핀 또는 지방 알콜) 또는 그 자체로 공지된 유형의 디메틸폴리실록산 및 안료 또는 염료 및 방염제 (예를 들어 트리스클로로에틸 포스페이트, 트리크레실 포스페이트 또는 암모늄 포스페이트 및 폴리포스페이트), 및 또한 에이징 및 풍화작용의 영향에 대한 안정화제, 가소제 및 정진균 및 정박테리아 작용 물질 뿐만 아니라 충전제 (예컨대 황산바륨, 규조토, 카본 블랙 또는 세정 백악)이다.
- [0238] 본 발명에 따라 임의로 함께 사용되는 표면-활성 첨가제 및 발포 안정화제 뿐만 아니라 셀 조절제, 반응 지연제, 안정화제, 난연제 물질, 가소제, 염료 및 충전제 및 정진균 및 정박테리아 활성 물질의 추가의 예는 당업자에게 공지되고, 문헌에 기재된다.
- [0239] 실시예
- [0240] 폴리카르보네이트 조성물
- [0241] 성분 A-1
- [0242] 17,000 g/mol의 중량-평균 분자량  $M_w$ 를 갖는 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트.
- [0243] 성분 A-2
- [0244] 25,000 g/mol의 중량-평균 분자량  $M_w$ 를 갖는 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트.
- [0245] 성분 A-3
- [0246] 28,000 g/mol의 중량-평균 분자량  $M_w$ 를 갖는 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트.
- [0247] 성분 A-4
- [0248] 30,000 g/mol의 중량-평균 분자량  $M_w$ 를 갖는 비스페놀 A를 기재로 하는 선형 폴리카르보네이트.
- [0249] 성분 A-5
- [0250] ISO 1133에 따라 측정된 260°C/2.16 kg에서  $14 \text{ cm}^3/10\text{분}$ 의 용융 부피 유량 (MVR)을 갖는 폴리부틸렌 테레프탈레

이트.

- [0251] 성분 B-1
- [0252] 유화 중합으로 제조된 ABS 그라프트 중합체 및 벌크 중합으로 제조된 SAN 중합체의 예비 화합물. 예비 화합물은 20:28:52 중량%의 아크릴로니트릴:부타디엔:스티렌 중량비를 갖는다.
- [0253] 성분 B-2
- [0254] 유화 중합으로 제조된 ABS 그라프트 중합체 및 벌크 중합으로 제조된 SAN 중합체의 예비 화합물. 예비 화합물은 16:27:57 중량%의 아크릴로니트릴:부타디엔:스티렌 중량비를 갖는다.
- [0255] 성분 B-3
- [0256] 코어로서 0.3  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기  $d_{50}$ 을 갖는 미립자 그라프트 베이스 (그라프트 베이스는 순수한 폴리부타디엔 고무를 포함함) 58 중량% 상에 셸로서 72:28 중량%의 스티렌 대 아크릴로니트릴의 비를 갖는, 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체 42 중량%을 포함하는, 유화 중합으로 제조된 코어-셸 구조를 갖는 ABS 그라프트 중합체.
- [0257] 성분 B-4
- [0258] ABS 중합체를 기준으로 하여 선형 폴리부타디엔 고무 12 중량%의 존재 하에, ABS 중합체를 기준으로 하여 아크릴로니트릴 24 중량% 및 스티렌 76 중량%의 혼합물 88 중량%의 벌크 중합에 의해 제조된 ABS 중합체.
- [0259] 성분 B-5
- [0260] 클리어스트렙스(Clearstrength)® E920: 약 75 중량%의 폴리부타디엔 함량을 갖는, 유화 중합으로 제조된 코어-셸 구조를 갖는 메틸 메타크릴레이트/부타디엔/스티렌 중합체 (MBS) (아르케마(Arkema), 프랑스).
- [0261] 성분 B-6
- [0262] 76:24의 스티렌/아크릴로니트릴 중량비를 갖는 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체 (SAN).
- [0263] 성분 B-7
- [0264] 파라로이드(Paraloid)® EXL 2650: 약 80 중량%의 폴리부타디엔 함량을 갖는, 유화 중합으로 제조된 코어-셸 구조를 갖는 메틸 메타크릴레이트/부타디엔 중합체 (MB) (롬엔하스(Rohm & Haas), 프랑스).
- [0265] 성분 C
- [0266] C1: 윤활제/금형 이형제로서의 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 (PETS)
- [0267] C2: 이르가녹스(Irganox)® B900: 이르가포스(Irgafos)® 168 (트리스-(2,4-디-tert-부틸)페닐 포스파이트) 80 중량% 및 이르가녹스® 1076 (옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트) (바스프(BASF), 독일) 20 중량%의 혼합물
- [0268] C3: 이르가녹스® 1076 (옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트) (바스프, 독일)
- [0269] C4: 안료로서의 카본 블랙
- [0270] 반응성 폴리우레탄 원료 혼합물
- [0271] 90 내지 115의 특성수를 갖는, 바이플렉스(Bayflex)® VP.PU 47IF01A (폴리올 성분) 및 데스모두르(Desmodur)® VP.PU 48IF30 (디이소시아네이트 성분) (둘 다 바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG, 독일 레버쿠젠)로부터)의 혼합물을 폴리우레탄 코팅 시스템으로서 사용하였다.
- [0272] 바이플렉스® VP.PU 47IF01A는 장쇄 폴리에테르를 기재로 하는 폴리올이고, 에탄디올, 디에탄올아민, 이소포론디아민을 함유하며, 20°C에서 1,600 mPa.s의 DIN 53019에 따른 점도, 20°C에서 1.04 g/cm<sup>3</sup>의 DIN 51757에 따른 밀도 및 166 mg KOH/g의 히드록실가를 갖는다.
- [0273] 데스모두르® VP.PU 48IF30은 이소포론-디이소시아네이트 (IPDI)를 기재로 하는 지방족 이소시아네이트이고, 30.5 중량%의 DIN EN ISO 11909에 따른 NCO 함량, 200 mPa.s의 DIN EN ISO 3219/A.3에 따른 23°C에서의 점도 및 1.1 g/cm<sup>3</sup>의 DIN EN ISO 2811에 따른 20°C에서의 밀도를 갖는다.



- [0274] 폴리카르보네이트 성형 조성물의 제조 및 특성
- [0275] 표 1 내지 3에 열거된 출발 물질을 260 내지 280℃의 범위의 온도에서 20 kg/h의 처리량으로 220 rpm의 회전 속도로 이축 스크류 압출기 (ZSK-25) (베르너 운트 플라이데러(Werner und Pfleiderer)) 상에서 배합하고, 화합물의 용융물을 냉각 및 고화시킨 후에 화합물을 과립화하였다.
- [0276] 특정한 배합으로부터 생성된 과립을 260℃의 용융 온도 및 80℃의 금형 온도에서 사출 성형기 (아르부르크 (Arburg)) 상에서 처리하여 치수 80 mm x 10 mm x 4 mm의 시험 시편을 제공하였다.
- [0277] 달리 명시되지 않는 한, 본원에서 언급된 값을 하기 방법에 의해 측정하였다.
- [0278] 성형 조성물의 연성은 23℃ 및 -30℃에서 ISO 180-1A에 따라 이러한 시험 시편 상에 측정된 노치 충격 강도  $a_k$ 로 평가하였다.
- [0279] 열 변형 온도를 ISO 306에 따라 이러한 시험 시편 상에 측정된 비켓 B120 또는 비켓 B50 값으로 평가하였다.
- [0280] 용융 유동성을 ISO 11443에 따라 1,000 s<sup>-1</sup>의 전단 속도 및 260℃에서 측정된 용융 점도로 평가하였다.
- [0281] 폴리카르보네이트 조성물의 기관 및 폴리우레탄 스킨 사이의 접촉성 접합력을 이러한 방식으로 제조된 부분적으로 PU-코팅된 2-성분 복합 시트를 톱으로 잘라낸 20 mm의 폭을 갖는 스트립 샘플 상에서, 100 mm/분의 시험 속도로 DIN 53357 A에 따라 롤러 박리 시험에 의해 측정하였다.
- [0282] 복합 부품의 제조
- [0283] 412 cm<sup>2</sup>의 투영 면적으로 표면 상에 부분적으로 코팅된 성형물을 2개의 공동 (기관-면 공동 및 RIM 단위에 연결된 폴리우레탄-면 코팅 공동)을 갖는 사출 금형 중의 사출 성형기 상에서 제조하였다. 복합 부품은 그 표면이 폴리우레탄 스킨으로 부분적으로 코팅된 열가소성 물질 (지지체)의 시트형 부품이다. 지지체 성형물의 벽 두께는 대략 4 mm였다. 폴리우레탄 층 두께도 마찬가지로 4 mm였다.
- [0284] 실시예에 기재된 본 발명에 따른 복합 부품의 제조를 위한 본 발명에 따른 방법을 더 우수한 예시를 위해 도 1에 나타내었다.
- [0285] 제1 공정 단계에서, 지지체 성형물을 제조하였다. 이를 위해, 표 1 내지 3에 기재된 바와 같은 조성물의 열가소성 과립을 사출 성형 실린더에서 용해시키고, 용융물을 폐쇄된 금형의 제1 금형 공동으로 270℃의 온도에서 주입하였다 (도 1에서 단계 1 및 2). 이 금형 공동을 80 또는 100℃의 온도에서 온도-제어하였다. 지지체를 고화시키기 위한 홀딩 압력 시간 및 냉각 시간의 종료시, 금형을 제2 공정 단계에서 개방하였다 (도 1에서 단계 3). 제조된 지지체 부품을 사출 금형의 이젝터 면 상에 두고, 지지체 위치 (도 1에서 단계 3)로부터 슬라이드를 통해 금형 코어를 이용하여 코팅 위치로 완전히 통과시켰다 (도 1에서 단계 4). 그 후에, 사출 금형을 다시 닫고 (도 1에서 단계 5), 200 bar 이하의 압력에 대해 폐쇄력을 구성하고, 제3 공정 단계에서 용매-비함유 반응성 폴리우레탄 시스템 (상기 참조)을 대략 30 bar의 압력 하에 코팅 공동으로 주입하였다 (도 1에서 단계 6). 폴리우레탄 코팅 시스템의 2개의 반응성 성분을 여기서 RIM 단위에 의해 고압 대향류 믹싱 헤드로 운반하고, 사출 전에 혼합하였다. 여기서 PU 면 상의 공동을 80 또는 100℃의 온도에서 온도-제어하였다. 사출 종료 후, 폴리우레탄 믹싱 헤드의 분사 노즐을 초기 50 bar의 압력 하에 유압 실린더로 밀봉하여 코팅 물질의 역류를 막았다. 반응 및 냉각 시간의 종료시, 제4 공정 단계에서 금형을 추가의 시간 동안 개방하고 (도 1에서 단계 7), 코팅된 성형물을 금형으로부터 제거하였다 (도 1에서 단계 8).
- [0286] 표 1은 복합 부품의 층간의 접착에 대한 지지체 조성물의 영향을 보여준다 (모든 경우의 폴리우레탄 시스템: 95의 특성수를 갖는 바이플렉스 VP.PU 47IF01A 및 테스모두르 VP.PU 48IF30의 혼합물; 모든 경우의 기관 면 상의 금형 공동의 온도: 80℃, 모든 경우의 PU 면 상의 금형 공동의 온도: 80℃).

표 1:

	1 (C)	2 (C)	3 (C)	4	5	6 (C)	7	8	9	10
A1								71		
A2									71	
A3		50	61	71	80	98	71			
A4										71
B1							27	27		
B2	54	30	23.4	17.4	12	1.2			25	
B3	3									
B4	23	11.5	9	6.7	4.6	0.46			4	22
B5										7

[0287]

[0288]



B6	20	8.5	6.6	4.9	3.4	0.34	2	2		
C1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
C2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
C3	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
C4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PU 스킨에의 지지체의 접착 [N/mm]	0.40	0.38	0.75	1.08	1.50	2.40	1.12	1.28	1.05	1.03
ak (23 °C) - 260 °C [kJ/m <sup>2</sup> ]	25	48	49	52	66	13	51	35	48	59
ak (-30 °C) - 260 °C [kJ/m <sup>2</sup> ]	11	27	27	26	26	11	40	17	36	n.m.*
비켓 B 120 [°C]	99.0	110.3	120.0	129.2	139.1	142.9	131.3	128.3	130.2	128.7
융융 점도 (260 °C/1,000 s <sup>-1</sup> ) [Pa·s]	154	186	205	238	309	630	289	188	254	234

\*측정되지 않음

표 2는 복합 부품의 접착에 대한 폴리에스테르-함유 시스템의 영향을 보여준다 (PU 시스템: 95의 특성수를 갖는 바이플렉스 VP.PU 47IF01A 및 데스모두르 VP.PU 48IF30의 혼합물; 기관 먼 상의 금형 공동의 온도: 80℃, PU 먼 상의 금형 공동의 온도: 80℃).

[0291] 표 2:

	11
A2	46.81
A5	40.30
B7	12.00
C1	0.59
C2	0.30
C4	0.20
PU 스킨에의 지지체의 접착[N/mm]	3.90
ak (23 °C) - 260 °C [kJ/m <sup>2</sup> ]	50
ak (-30 °C) - 260 °C [kJ/m <sup>2</sup> ]	45
비켓 B50 [°C]	122.0
용융 점도 (260 °C/1,000 s <sup>-1</sup> ) [Pa·s]	측정되지 않음

[0292]

[0293] 표 3은 폴리우레탄 조성물 및 금형 온도의 영향을 보여준다 (표 1에서 실시예 9의 모든 경우에 기관 재료의 조성물).

[0294] 표 3:

	12	9	13	14	15	16
PU 시스템의 특성수	90	95	105	115	105	105
기관 면 상에서의 금형 공동의 온도 [°C]	80	80	80	80	100	100
PU 면 상에서의 금형 공동의 온도 [°C]	80	80	80	80	80	100
PU 스킨에의 지지체의 접착 [N/mm]	0.91	1.05	1.27	2.50	0.84	0.95

[0295]

[0296] 표 1에서 실시예는 놀랍게도 선행 기술로부터 교시된 것과는 대조적으로, 열가소성 지지체 및 PU 층 사이의 접착성 접합력의 향상이, 지지체 조성물 중 성분 A의 함량이 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 65 중량부의 값을 초과하는 경우에 (비교 실시예 1 내지 3 및 실시예 4 및 5), 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 2-성분 복합 부품 중 1 N/mm 이상으로 나타난 수준으로 달성된다는 것을 보여준다. 필적할만한 복합 부품의 제조를 위한 대안적 방법에 관한 선행 기술로부터의 일반적 경험 및 교시에 따라 폴리카르보네이트 조성물 및 PU 층 사이의 접착의 향상이 폴리카르보네이트 조성물 중 성분 B의 증가하는 함량과 함께 예상되었을 것이기 때문에 이것은 놀라운 것으로서 간주된다 (예를 들어, ABS 재료는 이들이 상부 층과 영구적인 접합을 형성하기 때문에 특히 유리하다는 점이 개시되어 있는 DE 10 2006 033 059 A1 참조). 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 약 90 중량부의 폴리카르보네이트 성분 A의 함량이 초과되는 경우에, 접착성 접합력은 기관 조성물 중의 폴리카르보네이트 성분 A의 함량 증가와 함께 65 중량부의 함량의 다른 면에서 추가로 증가하고 (실시예 4 내지 6), 지지체 조성물의 인성 특성은 더 이상 나타나지 않고/거나 열가소성 지지체 조성물의 용융 유동성은 일반적으로 허용될 수 없는 수준으로 떨어진다. 가공성의 우수한 밸런스 (용융 점도) 및 지지체 재료의 인성 및 상기 부품의 접착성 접합력은 단지, 성분 A 및 B의 합을 기준으로 하여 65 내지 90 중량부의 범위의 폴리카르보네이트 성분 A의 함량을 갖는 지지체 조성물 중에 나타난다. 폴리카르보네이트 성분 A에 대한 이러한 농도 범위에서, 지지체 조성물 및 폴리우레탄 층 사이의 접착성 접합력은 여기서 지지체 조성물 중에 함유된 그래프트 중합체/비닐 (공)중합체 (성분 B) 및 사용된 폴리카르보네이트 (성분 A)의 분자량의 성질에 크게 의존적인 것으로 입증된다 (실시예 4와

실시예 7 내지 10 비교).

[0297] 표 2에서 실시예 11은 특히 우수한 접착성 접합력이, 성분 A로서 방향족 폴리카르보네이트 대신에, 방향족 폴리카르보네이트 및 방향족 폴리에스테르의 혼합물이 사용되는 경우에 달성된다는 것을 보여준다.

[0298] 표 3에서 실시예는 적절한 접착성 접합력이, PU 시스템의 특성수가 90 초과인 경우에 달성된다는 것을 보여준다. 특히 우수한 접착성 접합력은 105 내지 115의 특성수에서 달성된다 (실시예 9, 12, 13 및 14 비교).

[0299] 표 3에서 실시예는 특히 또한 우수한 접착성 접합력이, 기관 면 상의 금형 공동의 금형 온도가 100℃ 미만인 경우에 (실시예 13 및 15 비교), 특히 PU 면 상의 공동의 금형 온도가 80℃ 초과인 범위인 경우에 (실시예 15 및 16 비교) 달성된다는 것을 보여준다.

## 도면

### 도면1

