

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08J 7/04 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0052878

(43) 공개일자 2006년05월19일

(21) 출원번호 10-2006-7001655

(22) 출원일자 2006년01월24일

번역문 제출일자 2006년01월24일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/007712

(87) 국제공개번호 WO 2005/012405

국제출원일자 2004년07월13일

국제공개일자 2005년02월10일

(30) 우선권주장 103 33 927.2 2003년07월25일 독일(DE)

(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 호이어, 헬무트-베르너
독일 47829 크레펠트 카슈타니엔스트라쎄 7
베르만, 볼프
독일 47800 크레펠트 샤이블러스트라쎄 101
브라운, 질비아
독일 47239 뒤스부르크 키르흐스트라쎄 20
뤼디거, 클라우스
독일 47798 크레펠트 클로스터스트라쎄 42
로엘로프스, 마르코
독일 47807 크레펠트 킴플러스트라쎄 13
니싱, 볼프강
독일 53757 장크트 아우구스틴 마인스트라쎄 4
안더스, 지크프리트
독일 51147 쾰른 홈퍼딘크스트라쎄 4
뢰너, 쥐트겐
독일 51069 쾰른 브람바흐스트라쎄 86
조르니, 뤼디거
미국 15108 펜실바니아주 문 타운쉽 싸우쓰 제임스타운 로드 122

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 폴리카보네이트에 대한 공압출 보호층으로서의 폴리포르말

요약

본 발명은 열가소성 물질을 갖는 하나 이상의 층 및 폴리포르말 또는 코폴리포르말 기재의 열가소성 물질을 갖는 하나 이상의 층을 포함하는 다층 생성물, 웹 플레이트 또는 고형 플레이트에 관한 것이다. 본 발명은 또한 폴리포르말 또는 코폴리포르말 및 UV 흡수제를 포함하는 조성물을 개시한다.

색인어

폴리포르말, 코폴리포르말, 열가소성 물질, 다층 생성물, 폴리카보네이트, 공압출 보호층

명세서

본 발명은 투명 열가소성 물질을 갖는 하나 이상의 층 및 폴리포르말 또는 코폴리포르말 기재의 투명 열가소성 물질을 갖는 하나 이상의 층을 포함하는 다층 생성물, 특히 다벽 (multi-wall) 시트 또는 고형 시트, 및 폴리포르말 또는 코폴리포르말 및 UV 흡수제를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 이러한 다층 생성물, 예를 들어 다벽 시트 또는 고형 시트의 제조방법, 및 상기한 다층 다벽 시트 또는 고형 시트를 포함하는 다른 제품에 관한 것이다.

일반적으로, 다벽 시트에는, 예를 들어 UV 광에 의한 손상 (예: 황변)으로부터 이를 보호하기 위해 시트 외부의 한측 또는 양측에 UV 공압출물층(들)이 제공된다. 그러나, 다른 다층 생성물도 UV 광에 의한 손상으로부터 이러한 방식으로 보호된다.

다층 생성물에 관한 선행기술이 하기에 요약된다:

EP-A 0 110 221은 폴리카보네이트의 2층 시트를 기술하고 있으며, 여기서 하나의 층은 3 중량% 이상의 UV 흡수제를 포함한다. 이들 시트는 공압출에 의해 EP-A 0 110 221에 따라 제조할 수 있다.

EP-A 0 320 632는 열가소성 물질, 바람직하게는 폴리카보네이트의 2층 성형체를 기술하고 있으며, 여기서 하나의 층은 UV 흡수제로서 특별하게 치환된 벤조트리아졸을 포함한다. EP-A 0 320 632는 또한 공압출에 의한 이들 성형체의 제조에 대해 기술한다.

EP-A 0 247 480은 열가소성 물질의 층에 추가하여 분지화된 폴리카보네이트의 층이 존재하는 다층 시트를 기술하며, 여기서 폴리카보네이트의 층은 UV 흡수제로서 특별하게 치환된 벤조트리아졸을 포함한다. 또한, 공압출에 의한 이들 시트의 제조를 기술한다.

EP-A 0 500 496은 특정 트리아진에 의해 UV 광에 대해 안정화된 중합체 조성물 및 다층 시스템에서 외층으로서의 이들의 용도를 기술한다. 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리페닐렌 옥사이드 및 폴리페닐렌 설페이드가 중합체로서 언급된다.

그러나, 상기한 선행기술로부터 공지된 모든 생성물은 모든 면, 특히 UV 광에 대한 장기간 안정성 면에서 만족스러운 결과를 갖지 못한다.

따라서, 선행기술로부터의 목적은 선행 기술보다 우수한 특성, 예를 들어 UV 광에 대한 개선된 장기간 안정성, 열-에이징 (thermo-ageing) 특성의 개선 및 내가수분해성의 개선을 갖는 다층 시트를 제공하는 것이다.

이것이 본 발명의 목적이다.

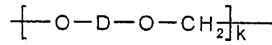
놀랍게도, 이러한 목적은 중합체 베이스로서 폴리포르말 또는 코폴리포르말을 포함하는 코팅에 의해 달성된다.

폴리포르말 또는 코폴리포르말 기재의 코팅은 UV 내성 및 특히 가수분해에 대한 명백히 우수한 내성에 있어 선행기술보다 놀랍도록 우수하다.

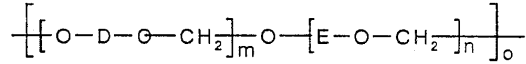
폴리포르말은 당업자의 현행 교리적 견해에 따르면 적어도 산 환경에서 가수분해에 고도로 민감한 완전한 아세탈로 고려될 수 있기 때문에 특히 놀라운 것이다. 그런데, 이와는 대조적으로, 폴리포르말의 코팅물은 산 용액에 대해서조차 가수분해에 대해 안정하며 고온에서조차도 유지된다.

따라서, 본 발명은 화학식 1a 및/또는 1b의 폴리포르말 또는 코폴리포르말을 포함하는 코팅물을 제공한다:

화학식 1a



화학식 1b



상기식에서,

O-D-O 및 O-E-O기는 디페놀레이트기이며, 여기서 -D- 및 -E-는 탄소수 6 내지 40, 바람직하게는 탄소수 6 내지 21의 방향족기이고, 이 방향족기는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 하나 이상의 방향족 또는 축합된 방향족 핵을 포함할 수 있고, C₁-C₁₂-알킬기 또는 할로겐에 의해 임의로 치환되며, 브릿지 링크로서 지방족기, 지환족기, 방향족 핵 또는 헤테로원자를 포함할 수 있고,

k는 1 내지 1500, 바람직하게는 2 내지 1000, 특히 바람직하게는 2 내지 700, 가장 특히 바람직하게는 5 내지 500, 특히 5 내지 300의 정수이며,

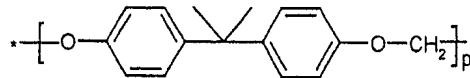
o는 1 내지 1500, 바람직하게는 1 내지 1000, 특히 바람직하게는 1 내지 700, 가장 특히 바람직하게는 1 내지 500, 특히 1 내지 300의 수이고,

m은 z/o의 분수이며,

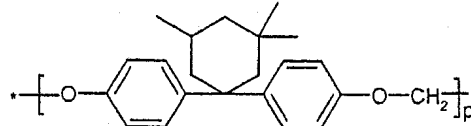
n은 (o-z)/o의 분수이며, 여기서 z는 0 내지 o의 수이다.

본 발명에 따른 폴리포르말 및 코폴리포르말의 바람직한 구조적 요소는 화학식 2a, 2b, 2c 및 2d의 구조식으로부터 유도된다:

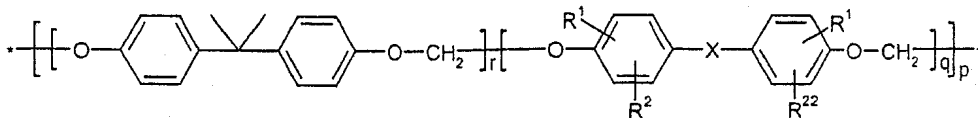
화학식 2a



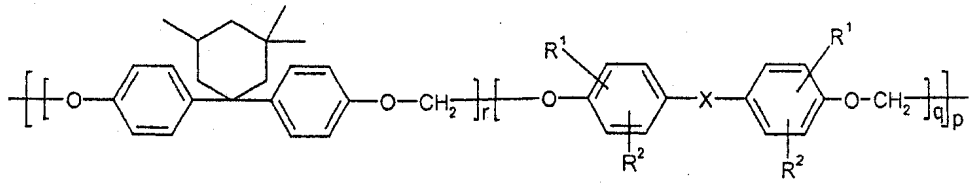
화학식 2b



화학식 2c



화학식 2d



상기식에서,

괄호 []는 베이스를 형성하는 디페놀레이트기를 기술하며,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C_1-C_{18} -알킬- 또는 알콕시기, 할로젠, 예를 들어 Cl 또는 Br 또는 임의로 치환된 아릴- 또는 아르알킬기, 바람직하게는 H 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{12} -알킬-, 특히 바람직하게는 H 또는 C_1-C_8 -알킬기, 가장 특히 바람직하게는 H 또는 메틸이고,

X는 단일 결합, C_1-C_6 -알킬렌-, C_2 - 내지 C_5 -알킬리덴, C_5-C_6 -사이클로알킬리덴기이며, 이는 C_1-C_6 -알킬, 바람직하게는 메틸- 또는 에틸기, 또는 C_6-C_{12} -아릴렌기로 치환될 수 있고, 헤테로원자를 포함하는 추가의 방향족 환과 임의로 축합될 수 있으며,

p는 1 내지 1500, 바람직하게는 2 내지 1000, 특히 바람직하게는 2 내지 700, 가장 특히 바람직하게는 5 내지 500, 특히 5 내지 300의 정수이고,

p는 1 내지 1500, 바람직하게는 1 내지 1000, 특히 바람직하게는 1 내지 700, 가장 특히 바람직하게는 1 내지 500, 특히 1 내지 300의 수이며,

q는 z/p의 분수이고,

r은 (p-z)/p의 분수이며, 여기서 z는 0 내지 p의 수이다.

화학식 1 및 2에서 비스페놀레이트기는 특히 바람직하게는 하기한 적합한 비스페놀로부터 유도된다.

화학식 1의 베이스를 형성하는 비스페놀의 예는 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시비페닐, 비스-(히드록시페닐)-알칸, 비스-(히드록시페닐)-사이클로알칸, 비스-(히드록시페닐)-설파이드, 비스-(히드록시페닐)-에테르, 비스-(히드록시페닐)-케톤, 비스-(히드록시페닐)-설피온, 비스-(히드록시페닐)-설피옥사이드, α, α' -비스-(히드록시페닐)-디이소프로필 벤젠, 및 이들의 코어-알킬화된 및 코어-할로겐화된 화합물, 및 또한 α, ω -비스-(히드록시페닐)-폴리실록산이다.

바람직한 비스페놀은 예를 들어 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD), 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A), 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산 (비스페놀 TMC), 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-사이클로헥산, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸 부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-1-페닐 에탄, 1,4-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]-벤젠 (비스페놀 M), 2,2-비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-메탄, 2,2-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-설피온, 2,4-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 및 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판이다.

특히 바람직한 비스페놀은 예를 들어 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A), 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD), 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 (비스페놀 M), 2,2-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-1-페닐 에탄, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-사이클로헥산 및 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산 (비스페놀 TMC)이다.

가장 특히 바람직한 비스페놀은 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A), 4,4'-디히드록시 비페닐 (DOD), 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 (비스페놀 M) 및 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸 사이클로헥산 (비스페놀 TMC)이다.

비스페놀은 단독으로 사용되거나 서로 혼합한 혼합물로서 사용될 수 있다; 호모폴리포르말 및 코폴리포르말 모두가 포함된다. 비스페놀은 문헌에 공지되어 있거나 문헌에 공지된 방법으로 제조할 수 있다 (예를 들어 문헌 [H. J. Buysch et al., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 5th. Ed., Vol. 19, p. 348] 참조).

공압출된 코팅물 내 물질로서 사용되는 폴리포르말에 대한 쇠 정지제로서, 비스페놀 1 mol 당 1 내지 20 mol%, 바람직하게는 2 내지 10 mol%의 양의 페놀, 예를 들어 페놀, 알킬페놀, 예를 들어 크레졸 및 4-tert-부틸 페놀, 클로로페놀, 브로모페놀, 쿠밀 페놀 또는 이의 혼합물이 바람직하다.

화학식 1a, 1b, 2a, 2b, 2c 및 2d의 폴리포르말 및 코폴리포르말은, 예를 들어 비스페놀 및 쇠 정지제를 염기, 바람직하게는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨의 존재 하에, 30 내지 160 °C의 온도에서, 메틸렌 클로라이드 또는 알파,알파-디클로로톨루엔과 적합한 고비등 용매, 예를 들어 N-메틸 피롤리돈 (NMP), 디메틸 포름아미드 (DMF), 디메틸설폭사이드 (DMSO), N-메틸 카프롤락탐 (NMC), 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 또는 테트라히드로푸란 (THF)의 균질한 혼합물 중에서, 메틸렌 클로라이드 또는 알파,알파-디클로로톨루엔과 반응시킴을 특징으로 하는, 용매법으로 제조된다. 바람직한 고비등 용매는 NMP, DMF, DMSO 및 NMC이며, NMP, NMC, DMSO가 특히 바람직하고, NMP 및 NMC가 가장 바람직하다. 반응은 여러 단계로 수행될 수 있다. 임의로 필요한 사이클릭 불순물의 분리는, 유기상을 중성 세척한 후, 사이클릭 화합물을 용해시키는 용매, 예를 들어 아세톤에서의 침전 공정에 의해 또는 이러한 용매와 원료 생성물의 분획 혼련에 의해 수행될 수 있다. 사이클릭 불순물은 용매 중에 거의 완전히 용해되며, 일부분씩 나누어 혼련하고 용매를 교환함으로써 거의 완전히 제거될 수 있다. 예를 들어 약 6 kg의 폴리포르말에 5개 부분으로 나누어 첨가되는 약 10 L의 아세톤을 사용함으로써, 혼련 후 1 % 월선 이하의 사이클 함량이 달성될 수 있다.

또한, 사이클릭 폴리포르말 및 코폴리포르말은 목적하는 중합체에 대해 비-용매로서 작용하고 목적하지 않는 사이클에 대해서는 용매로서 작용하는 적합한 용매 중에서 침전법에 의해 분리 제거될 수 있다. 이는 바람직하게는 알콜 또는 케톤이다.

반응 온도는 30 내지 160 °C, 바람직하게는 40 내지 100 °C, 특히 바람직하게는 50 내지 80 °C, 가장 특히 바람직하게는 60 내지 80 °C이다.

또한, 본 발명은 상기 폴리포르말 및 코폴리포르말의, 다층 생성물, 예를 들어 공압출물, 예를 들어 다층 시트의 제조를 위한 용도, 이들 다층 시트 자체, 공압출에 의한 이들 다층 시트의 제조방법, 및 폴리포르말 또는 코폴리포르말 및 UV 흡수제를 포함하는 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기한 다층 시트 또는 폴리포르말 기재의 다른 코팅된 생성물을 포함하는 제품을 제공한다. 예를 들어 상기한 다층 시트를 포함하는 이러한 제품은 바람직하게는 글레이징, 온실 또는 보존실, 베란다, 간이 차고, 버스 정류소, 지붕, 칸막이 벽, 매점, 도로 표시, 광고판, 디스플레이, 조명 부품, 광전지 모듈 및 태양 에너지 수집기로 이루어진 군 중에서 선택된다.

본 발명에 따른 다층 생성물은 많은 장점을 갖는다. 특히, 폴리포르말 기재의 UV 보호층은 장기간 내성, 특히 UV 및 가수분해에 대한 내성에 있어 상당한 개선을 달성한다. 또한, 시트는 용이하고 저렴하게 생성될 수 있으며, 모든 출발 물질이 이용가능하고 저렴하다. 폴리카보네이트의 나머지 긍정적인 특성, 예를 들어 우수한 광학 및 기계적 특징이 본 발명에 따른 다층 생성물에서 손상되지 않거나 단지 무시할 정도로 손상된다.

본 발명에 따른 다층 생성물은 선행기술에 비해 추가의 장점을 갖는다. 본 발명에 따른 다층 생성물은 공압출에 의해 제조될 수 있다. 이는 래커링(lacquering)에 의해 제조된 생성물보다 장점을 제공한다. 따라서, 어떠한 용매도 공압출 동안 증발하지 않으나, 래커링 동안은 용매가 증발한다.

또한, 래커의 저장 안정성은 한계를 갖는다. 그러나, 공압출은 이러한 단점을 갖지 않는다.

또한, 래커는 고비용의 기술을 필요로 한다. 예를 들어, 유기 용매, 용매의 재순환을 사용하는 경우 폭발-보호된 유니트가 필요하여, 플랜트 시 고투자를 요한다. 공압출은 이러한 단점을 갖지 않는다.

본 발명의 바람직한 양태는 소위 다층 시트이며, 여기서 베이스 시트는 폴리카보네이트 및/또는 코폴리카보네이트 및/또는 폴리에스테르 및/또는 코폴리에스테르 및/또는 폴리에스테르 카보네이트 및/또는 폴리메틸 메타크릴레이트 및/또는 폴리 아크릴레이트 및/또는 폴리카보네이트와 폴리에스테르의 블렌드 및/또는 폴리메틸 메타크릴레이트로 구성되며, 코엑스층 (coex layer)은 폴리포르말 또는 코폴리포르말 또는 이들과 (코)폴리카보네이트 및/또는 (코)폴리에스테르와의 블렌드로 구성된다.

본 발명에 따라, 코엑스층이 0 내지 20 %의 UV 흡수제를 추가로 포함하고 두께가 10 내지 500 μm 인 다층 생성물이 바람직하다.

다벽 시트는 이중벽 시트, 삼중벽 시트, 사중벽 시트 등일 수 있다. 다벽 시트는 또한 상이한 프로파일, 예를 들어 X 프로파일 또는 XX 프로파일을 가질 수 있다. 또한, 다벽 시트는 주름진 다벽 시트일 수 있다.

본 발명의 바람직한 양태는 폴리카보네이트의 하나의 층 및 폴리포르말 또는 코폴리포르말 또는 폴리카보네이트-폴리포르말 블렌드의 코엑스층으로 구성된 2층 시트이다.

본 발명의 추가의 바람직한 양태는 베이스층으로서 폴리카보네이트의 하나의 층 및 베이스층의 상단에 있고 각각 유사하거나 상이하게 폴리포르말 또는 코폴리포르말 또는 폴리카보네이트-폴리포르말 블렌드로 구성된 2개의 코엑스층으로 이루어진 3층 시트이다.

특정 양태에서, 다층 생성물은 투명하다.

본 발명에 따른 다층 시트의 베이스 물질과 코-엑스층(들)은 양쪽 모두 첨가제를 포함할 수 있다.

코엑스층은 특히 UV 흡수제 및 이형제를 포함할 수 있다.

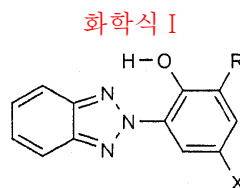
UV 흡수제 또는 이의 혼합물은 일반적으로 0 내지 20 중량%의 농도로 존재하며, 0.1 내지 20 중량%가 바람직하고, 2 내지 10 중량%가 특히 바람직하며, 3 내지 8 중량%가 가장 특히 바람직하다. 이들 양을 일반적으로 적용하지만, UV 흡수제에 따라 일부 통상의 시험에 의해 당 분야의 전문가에 의해 개별적으로 특정화되어야 한다. 2개 이상의 코엑스층이 존재하는 경우, 이들 층에서 UV 흡수제의 비율은 또한 다를 수 있다.

동시에, 본 발명은 폴리포르말 또는 코폴리포르말 및 UV 흡수제의 상응하는 조성물을 제공한다.

상기에서 일반적으로 나타내고 하기에서 개별적 UV 흡수제에 대해 나타낸 UV 흡수제의 농도를 이들 조성물에 대해서도 적용한다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 UV 흡수제의 예 및 코팅물에서 이들의 바람직한 농도가 하기에 나타내어진다.

a) 화학식 I의 벤조트리아졸 유도체:

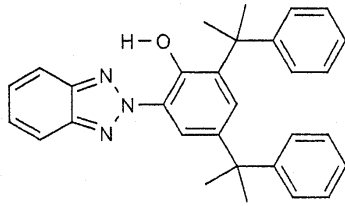


상기식에서, R 및 X는 동일하거나 상이하고, H 또는 알킬 또는 알킬아릴이다.

X가 1,1,3,3-테트라메틸부틸이고 R이 H인 티누빈 (Tinuvin) 329

X가 tert-부틸이고 R이 2-부틸인 티누빈 350

X 및 R이 1,1-디메틸-1-페닐인 티누빈 234가 바람직하다.

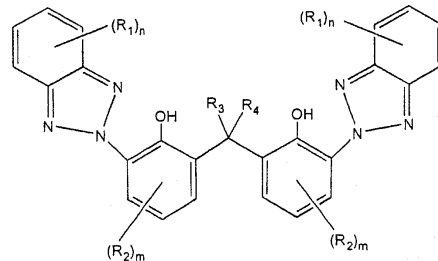


티누빈 234

바람직한 범위: 0.00001 - 1.5 중량% 내지 2 - 20 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 - 1.0 중량% 내지 3 - 10 중량%, 가장 특히 바람직하게는 0.1 - 0.5 중량% 내지 4 - 8 중량%.

b) 화학식 II의 이량체성 벤조트리아졸 유도체:

화학식 II



상기식에서, R¹ 및 R²는 동일하거나 상이하고, H, 할로젠, C₁-C₁₀-알킬, C₅-C₁₀-사이클로알킬, C₇-C₁₃-아르알킬, C₆-C₁₄-아릴, -OR⁵ 또는 -(CO)-O-R⁵ (여기서, R⁵는 H 또는 C₁-C₄-알킬이다)이다.

화학식 II에서, R³ 및 R⁴는 또한 동일하거나 상이하고, H, C₁-C₄-알킬, C₅-C₆-사이클로알킬, 벤질 또는 C₆-C₁₄-아릴이다.

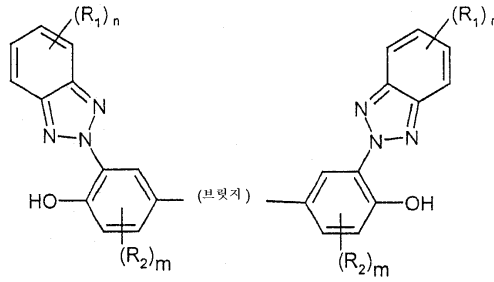
화학식 II에서, m은 1,2 또는 3이고, n은 1, 2, 3 또는 4이다.

R¹, R³ 및 R⁴가 H이고, n이 4이며, R²가 1,1,3,3-테트라메틸부틸이고, m이 1인 티누빈 360이 바람직하다.

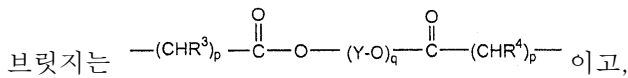
바람직한 범위: 0.00001 - 1.5 중량% 내지 2 - 20 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 - 1.0 중량% 내지 3 - 10 중량%, 가장 특히 바람직하게는 0.1 - 0.5 중량% 내지 4 - 8 중량%.

b1) 화학식 III에 따른 이량체성 벤조트리아졸 유도체;

화학식 III



상기식에서,



R^1, R^2, m 및 n 은 화학식 II에 대해 나타낸 의미를 가지며,

p 는 0 내지 3의 정수이고,

q 는 1 내지 10의 정수이며,

Y 는 $-CH_2-CH_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$ 또는 $CH(CH_3)-CH_2-$ 이고,

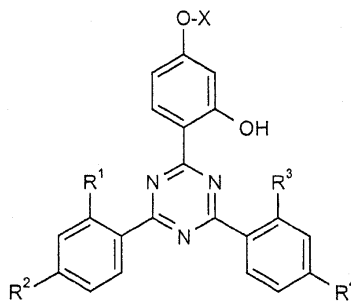
R^3 및 R^4 는 화학식 II에 대해 나타낸 의미를 갖는다.

R^1 이 H이고, n 이 4이며, R^2 가 tert-부틸이며, m 이 1이고, R^2 가 OH기에 대해 오르토 위치에 있으며, R^3 및 R^4 가 H이고, p 가 2이며, Y 가 $-(CH_2)_5-$ 이고, q 가 1인 티누빈 840이 바람직하다.

바람직한 범위: 0.00001 - 1.5 중량% 내지 2 - 20 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 - 1.0 중량% 내지 3 - 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 - 0.5 중량% 내지 4 - 8 중량%.

c) 화학식 IV의 트리아진 유도체:

화학식 IV



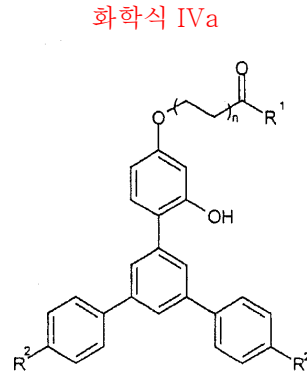
상기식에서, R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이하고, H, 알킬, CN 또는 할로젠이고, X는 알킬이다.

R^1, R^2, R^3 및 R^4 가 H이고 X가 헥실인 티누빈 1577이 바람직하다.

R^1, R^2, R^3 및 R^4 가 메틸이고 X가 옥틸인 시아소르브 (Cyasorb) UV-1164.

바람직한 범위: 0.00001 - 1.0 중량% 내지 1.5 - 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 - 0.8 중량% 내지 2 - 8 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 - 0.5 중량% 내지 3 - 7 중량%.

d) 화학식 IVa의 트리아진 유도체:



상기식에서,

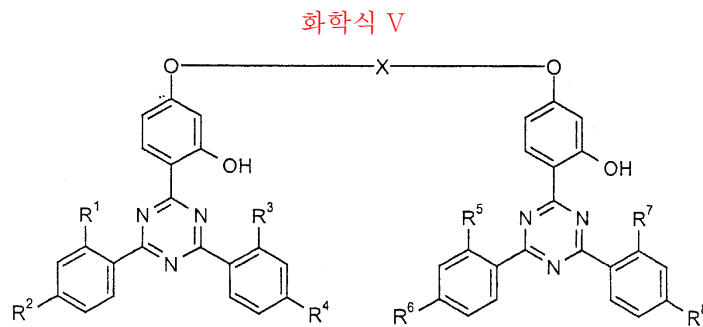
R¹은 C₁-알킬 내지 C₁₇-알킬이고,

R²는 H, C₁-알킬 내지 C₄-알킬이며,

n은 0 내지 20이다.

바람직한 범위: 0.00001 - 1.0 중량% 내지 1.5 - 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 - 0.8 중량% 내지 2 - 8 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 - 0.5 중량% 내지 3 - 7 중량%.

e) 화학식 V의 이량체성 트리아진 유도체:



상기식에서,

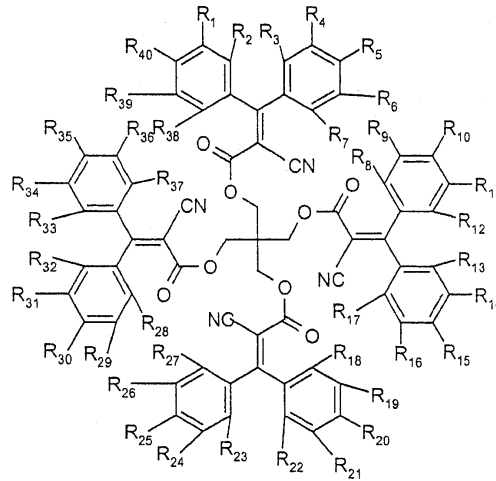
R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 동일하거나 상이하고, H, 알킬, CN 또는 할로젠이고,

X는 알킬 또는 -(CH₂CH₂-O)ₙ-C(=O)-이다.

바람직한 범위: 0.00001 - 1.0 중량% 내지 1.5 - 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 - 0.8 중량% 내지 2 - 8 중량%, 가장 특히 바람직하게는 0.1 - 0.5 중량% 내지 3 - 7 중량%.

f) 화학식 VI의 디아릴 시아노아크릴레이트:

화학식 VI



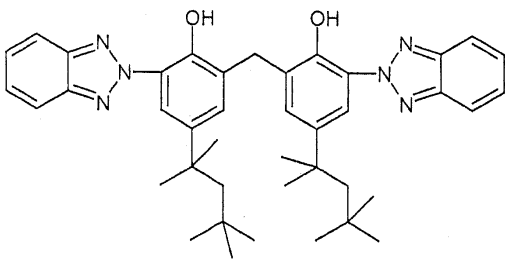
상기식에서, R₁ 내지 R₄₀은 동일하거나 상이하고, H, 알킬, CN 또는 할로겐이다.

R₁ 내지 R₄₀이 H인 유비놀 (Uvinul) 3030이 바람직하다.

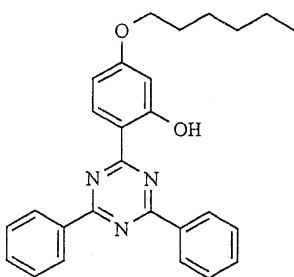
바람직한 범위: 0.00001 - 1.5 중량% 내지 2 - 20 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 - 1.0 중량% 내지 3 - 10 중량%, 가장 특히 바람직하게는 0.1 - 0.5 중량% 내지 4 - 8 중량%.

티누빈 360, 티누빈 1577 및 유비놀 3030으로 이루어진 군 중에서 선택된 UV 흡수제가 가장 특히 바람직하다.

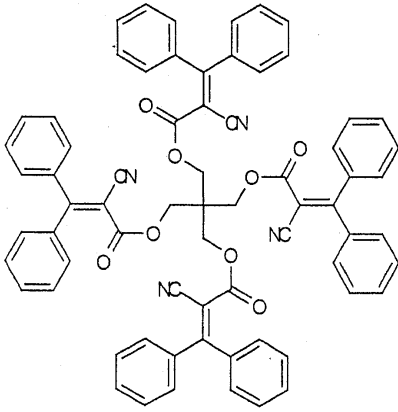
티누빈 360:



티누빈 1577:



유비놀 3030:



언급된 UV 흡수제는 시판된다.

UV 안정화제 이외에, 층은 다른 통상의 프로세싱 보조 물질, 특히 이형제 및 유동 촉진제, 특정 열안정화제에서 폴리카보네이트에 통상 사용되는 안정화제, 염료, 형광 증백제 및 무기 안료를 포함할 수 있다.

모든 공지된 폴리카보네이트의 층이 폴리포르말 및 코폴리포르말의 층 이외에 추가의 층으로서 적합하며, 특히 본 발명에 따른 다층 생성물의 베이스층으로서 적합하다.

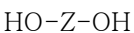
적합한 폴리카보네이트는 예를 들어 호모폴리카보네이트, 코폴리카보네이트 및 열가소성 콜리에스테르카보네이트이다.

광 산란으로 캘리브레이션되는 디클로로메탄 중 또는 동일 중량의 페놀/o-디클로로벤젠의 혼합물 중의 상대적 용액 점도 측정으로 결정되는, 이들의 평균 분자량 \overline{M}_w 은 바람직하게는 18,000 내지 40,000, 보다 바람직하게는 26,000 내지 36,000, 특히 바람직하게는 28,000 내지 35,000이다.

폴리카보네이트의 제조에 대해서는, 예를 들어 문헌 [Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonats, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964], [D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, 'Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers' in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980)], [D. Freitag, U. Grigo, P.R. Mueller, N. Nouvertne, BAYER AG, 'Polycarbonates' in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, pages 648-718] 및 [Dres. U. Grigo, K. Kirchner and P.R. Mueller 'Polycarbonate' in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Vol 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1992, pages 117-299]를 참조한다.

폴리카보네이트는 바람직하게는 계면 중축합 공정 또는 용융-트랜스에스테르화 공정에 의해 제조되며, 그 제조를 하기의 계면 다축합 공정을 예로 들어 설명한다.

출발 화합물로서 바람직하게 사용되는 화합물은 하기 화학식의 비스페놀이다:



상기식에서, Z는 하나 이상의 방향족기를 포함하는 탄소수 6 내지 30의 2가 유기기이다.

이러한 화합물의 예는 디히드록시 디페닐, 비스(히드록시페닐)알칸, 인단 비스페놀, 비스(히드록시페닐)에테르, 비스(히드록시페닐)설폰, 비스(히드록시페닐)케톤 및 α, α' -비스(히드록시페닐)-디이소프로필 벤젠의 기에 속하는 비스페놀이다.

상술한 화합물의 기에 속하는 특히 바람직한 비스페놀은 비스페놀 A, 테트라알킬 비스페놀 A, 1,3-비스-[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 (비스페놀 M), 1,1-비스-[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸 사이클로헥산 (BP-TMC) 및 이의 임의의 혼합물이다.

본 발명에 따라 사용되는 비스페놀 화합물은 바람직하게는 포스젠 중 또는 디페닐 카보네이트 또는 디메틸 카보네이트를 사용하는 용융 트랜스에스테르화 공정 중 탄산 화합물과 반응된다.

폴리에스테르 카보네이트는 바람직하게는 상술한 비스페놀, 하나 이상의 방향족 디카복실산 및 임의의 탄산 증가물을 반응시켜 수득된다. 적합한 방향족 디카복실산은 예를 들어 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 3,3'- 또는 4,4'-디페닐 디카복실산 및 벤조페논 디카복실산이다. 폴리카보네이트 중 80 mol% 이하, 바람직하게는 20 내지 50 mol%의 카보네이트기가 방향족 디카복실산 에스테르기에 의해 치환될 수 있다.

계면 다축합 공정에 사용되는 불활성 무기 용매는, 예를 들어 디클로로메탄, 다양한 디클로로에탄 및 클로로프로판 화합물, 테트라클로로메탄, 트리클로로메탄, 클로로벤젠 및 클로로톨루엔이며; 클로로벤젠 또는 디클로로메탄 또는 디클로로메탄과 클로로벤젠의 혼합물이 바람직하다.

계면 다축합 반응은 촉매, 예를 들어 3급 아민, 특히 N-알킬 피페라딘 또는 오늄 염에 의해 가속화될 수 있다. 트리부틸 아민, 트리에틸 아민 및 N-에틸 피페라딘이 바람직하게 사용된다. 용융 트랜스에스테르화 공정에서, DE-A 4238123이라 칭하는 촉매가 바람직하게 사용된다.

폴리카보네이트는 소량의 분지화제에 의해 의식적으로 조절된 방식으로 분지화될 수 있다. 적합한 분지화제는 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵텐-2; 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)-페닐 메탄; 2,2-비스-[4,4-비스-(4-히드록시페닐)-사이클로헥실]-프로판; 2,4-비스-(4-히드록시페닐-이소프로필)-페놀; 2,6-비스-(2-히드록시-5'-메틸-벤질)-4-메틸 페놀; 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)-프로판; 헥사-(4-(4-히드록시페닐-이소프로필)-페닐)-오르토테레프탈산 에스테르; 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄; 테트라-(4-(4-히드록시페닐-이소프로필)-페녹시)-메탄; $\alpha, \alpha', \alpha''$ -트리스-(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리아이소프로필 벤젠; 2,4-디히드록시벤조산; 트리메스산; 시아누르 클로라이드; 3,3-비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌; 1,4-비스-(4',4"-디히드록시트리페닐)-메틸)-벤젠 및 특히 1,1,1-트리-(4-히드록시페닐)-에탄 및 비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌이다.

사용되는 디페놀에 대해, 0.05 내지 2 mol%의 분지화제 또는 분지화제의 혼합물을 임의로 디페놀과 함께 사용할 수 있으나, 또한 합성의 마지막 단계에서 가할 수도 있다.

페놀, 예를 들어 페놀, 알킬페놀, 예를 들어 크레졸 및 4-tert-부틸 페놀, 클로로페놀, 브로모페놀, 쿠밀 페놀 또는 이의 혼합물을 쇠 정지제로서 비스페놀 1 mol 당 1 내지 20 mol%, 바람직하게는 2 내지 10 mol%의 양으로 사용할 수 있다. 페놀, 4-tert-부틸 페놀 또는 쿠밀 페놀이 바람직하다.

쇠 정지제 및 분지화제는 합성물에 별도로 가해질 수 있으나, 비스페놀과 함께 가해질 수도 있다.

용융 트랜스에스테르화 공정에 의한 폴리카보네이트의 제조는, 예를 들어 DE-A 42 38 123에 기술되어 있다.

바람직한 폴리카보네이트는 비스페놀 A 기재의 호모폴리카보네이트, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸 사이클로헥산 기재의 호모폴리카보네이트 및 2개의 단량체 비스페놀 A 및 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸 사이클로헥산 기재의 코폴리카보네이트 및 2개의 단량체 비스페놀 A 및 4,4'-디히드록시 디페닐 (DOD) 기재의 코폴리카보네이트이다.

비스페놀 A 기재의 호모폴리카보네이트가 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 생성물에 사용되는 모든 열가소성 물질은 안정화제를 포함할 수 있다. 적합한 안정화제는 예를 들어 포스핀, 포스파이트 또는 Si-포함 안정화제 및 EP-A 0 500 496에 기술된 다른 화합물이다. 예를 들어, 트리페닐 포스파이트, 디페닐알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스-(노닐페닐)포스파이트, 테트라키스-(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌-디포스포나이트 및 트리아릴 포스파이트이다. 트리페닐 포스핀 및 트리스-(2,4-디-tert-부틸 페닐)포스파이트가 특히 바람직하다.

이들 안정화제는 본 발명에 따른 다층 시트의 모든 층에 존재할 수 있다. 이는 소위 베이스 및 소위 코엑스층 또는 이들 층들 모두에서 존재하는 것을 의미한다. 상이한 첨가제 및 첨가제의 농축물이 각각의 층에 존재할 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 다층 시트는 0.01 내지 0.5 중량%의 1가 내지 6가 알콜, 특히 글리세린, 펜타에리트리톨 또는 구에르베트 알콜의 에스테르 또는 부분적 에스테르를 포함할 수 있다.

1가 알콜은, 예를 들어 스테아릴 알콜, 팔미틸 알콜 및 구에르베트 알콜이다.

2가 알콜은, 예를 들어 글리콜이다.

3가 알콜은, 예를 들어 글리세린이다.

4가 알콜은, 예를 들어 펜타에리트리톨 및 메조에리트리톨이다.

5가 알콜은, 예를 들어 아라비톨, 리비톨 및 크실리톨이다.

6가 알콜은, 예를 들어 만니톨, 글루시톨 (소르비톨) 및 돌시톨이다.

에스테르는 포화된 지방족 C_{10} 내지 C_{36} -모노카복실산 및 임의의 히드록시-모노카복실산, 바람직하게는 포화된 지방족 C_{14} 내지 C_{32} -모노카복실산 및 임의의 히드록시-모노카복실산의 모노에스테르, 디에스테르, 트리에스테르, 테트라에스테르, 펜타에스테르 및 헥사에스테르 및 이들의 혼합물, 특히 통계적 혼합물이 바람직하다.

시판되는 지방산 에스테르, 특히 펜타에리트리톨 및 글리세린의 지방산 에스테르는 제조 방법에 따라 60 % 미만의 상이한 부분적 에스테르를 포함할 수 있다.

탄소수 10 내지 36의 포화된 지방족 모노카복실산은, 예를 들어 카프린산, 라우르산, 미리스틴산, 팔미트산, 스테아르산, 히드록시스테아르산, 아라크산, 베헨산, 리그노세르산, 세로틴산 및 몬탄산이다.

탄소수 14 내지 22의 바람직한 포화된 지방족 모노카복실산은, 예를 들어 미리스틴산, 팔미트산, 스테아르산, 히드록시스테아르산, 아라크산 및 베헨산이다.

적합한 지방족 모노카복실산, 예를 들어 팔미트산, 스테아르산 및 히드록시스테아르산이 특히 바람직하다.

포화된 지방족 C_{10} 내지 C_{36} -카복실산 및 지방산 에스테르는 그 자체가 문헌에 공지되며, 문헌에 공지된 방법으로 생성될 수 있다. 펜타에리트리톨 지방산 에스테르의 예는 상기된 특히 바람직한 모노카복실산의 것들이다.

펜타에리트리톨 및 글리세린과 스테아르산 및 팔미트산과의 에스테르가 특히 바람직하다.

구에르베트 알콜 및 글리세린과 스테아르산 및 팔미트산 및 임의로 히드록시스테아르산과의 에스테르가 특히 바람직하다.

이들 에스테르는 베이스 및 코엑스층 또는 층들 모두에 존재할 수 있다. 상이한 첨가제 또는 농축물이 각각의 층에 존재할 수 있다.

본 발명에 따른 다층 시트는 대전방지제를 포함할 수 있다.

대전방지제의 예는 양이온-활성 화합물, 예를 들어 4급-암모늄-, 포스포늄- 또는 설포늄 염, 음이온-활성 화합물, 예를 들어 알킬 설포네이트, 알킬 설페이트, 알킬 포스페이트, 카복실레이트 (알칼리- 또는 알칼리 토금속 염 형태), 비-이온생성 화합물, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 지방산 에스테르, 에톡실화된 지방 아민이다. 바람직한 대전방지제는 비-이온발생 화합물이다.

이들 대전방지제는 베이스 및 코엑스층 또는 층들 모두에 존재할 수 있다. 상이한 첨가제 및/또는 농축물이 각각의 층에 존재할 수 있다. 이들은 바람직하게는 코엑스층 또는 층들에 사용된다.

본 발명에 따른 다층 시트는 유기 염료, 무기 컬러 안료, 형광 염료 및 특히 바람직하게는 형광 증백제를 포함할 수 있다.

이들 염료는 베이스 및 코엑스층 또는 층들 모두에 존재할 수 있다. 상이한 첨가제 및 농축물이 각각의 층에 존재할 수 있다.

본 발명에 따른 다층 시트의 제조에 사용되는 모든 성형 조성물, 이들의 공급 재료 및 용매가 생산 및 저장으로부터의 불순물로 오염될 수 있으며, 목표는 가능한 한 순수한 출발 물질로 작업하는 것이다.

성형 조성물 중의 개별 성분은 실온 또는 고온에서 공지된 방식으로 연속적으로 또는 동시에 혼합될 수 있다.

첨가제, 특히 UV 흡수제 및 다른 전술된 첨가제는, 바람직하게는 약 200 내지 330 °C의 온도에서 통상의 유니트, 예를 들어 내부 혼련기, 단일-스크류 압출기 및 트윈-샤프트 압출기에서, 예를 들어 용융 배합 또는 용융 압출에 의해 또는 중합체의 용액을 첨가제의 용액과 혼합한 후 용매를 공지된 방식으로 증발시킴으로써 중합체 과립을 첨가제와 혼합하여 공지된 방식으로 본 발명에 따른 시트용 성형 조성물에 삽입된다. 성형 조성물 중 첨가제의 비율은 광범위하게 다양할 수 있으며, 성형 조성물의 목적하는 특성에 따른다. 성형 조성물 중 첨가제의 총 비율은 성형 조성물의 중량에 대해 바람직하게는 약 20 중량% 이하, 바람직하게는 0.2 내지 12 중량%이다.

UV 흡수제는, 예를 들어 UV 흡수제 및 임의의 다른 전술된 첨가제의 용액을 가소성 물질의 용액과 적합한 유기 용매, 예를 들어 CH_2Cl_2 , 할로젠 알칸, 할로젠 방향족, 클로로벤젠 및 크실렌 중에서 혼합하여 성형 조성물로 삽입된다. 이어서, 물질 혼합물은 바람직하게는 압출에 의해 공지된 방식으로 균질화된다; 용액 혼합물은 바람직하게는 용매를 증발시킨 후 압출에 의해 공지된 방식으로 제거, 예를 들어 배합된다.

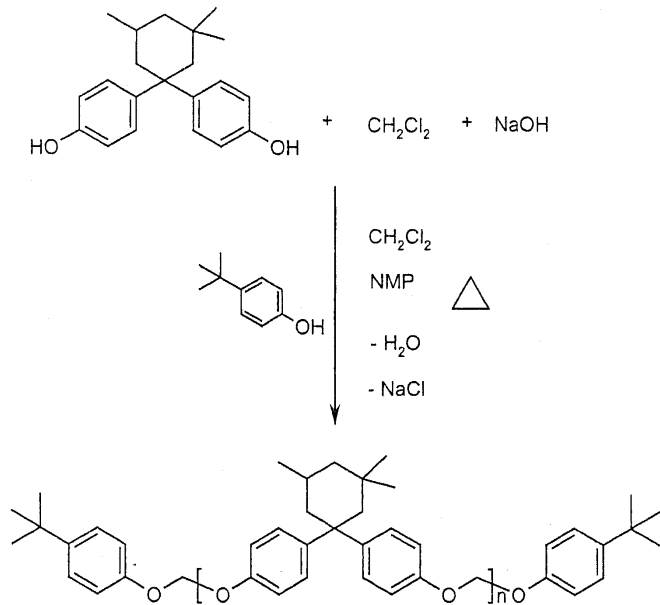
본 발명에 따른 다층 시트는, 예를 들어 딥 드로잉 (deep drawing) 또는 표면 프로세싱에 의해 처리될 수 있으며, 예를 들어 스크래치-내성 래커, 방수층 및 유사물이 제공되며, 또한 이들 처리에 의해 제조된 생성물이 본 발명에 의해 제공된다.

공압출 자체는 문헌에 공지되어 있다 (예를 들어 EP-A 0 110 221 및 EP-A 0 110 238 참조). 본 발명의 경우, 이러한 처리는 바람직하게는 하기와 같이 수행된다. 코어층 및 상단층(들)의 제조를 위한 압출기가 공압출 어댑터에 연결된다. 어댑터는 상단층(들)을 형성하는 용융물이 코어층의 용융물에 얇은 층으로 결합되는 방식으로 제작된다. 이어서, 이렇게 생성된 다층 용융 스트랜드는 뒤에 연결된 노즐에서 목적하는 바에 따라 (다벽 또는 고품 시트) 성형된다. 이어서, 용융물은 캘린더링 (고형 시트) 또는 진공 캘리브레이션 (다벽 시트)에 의해 공지된 방식으로 조절된 조건 하에 냉각된 후, 길이를 따라 절단된다. 캘리브레이션 후, 장력을 제거하기 위해 템퍼링 오븐이 임의로 사용될 수 있다. 노즐 앞에 어댑터를 설치하는 대신, 또한 용융물이 함께 결합되도록 노즐 자체가 디자인될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 제한 없이 추가로 설명된다. 본 발명에 따른 실시예는 단지 본 발명의 바람직한 양태를 대표하는 것이다.

실시예

실시예 1: 비스페놀 TMC로부터 호모폴리포르말의 합성



메틸렌 클로라이드 500 ml 중의 비스페놀 TMC 7 kg (22.55 mol), 수산화나트륨 펠렛 2.255 kg (56.38 mol) 및 미분된 p-tert-부틸 페놀 (알드리치 (Aldrich)) 51.07 g (0.34 mol)을 질소 보호 가스 중에서 교반하면서 메틸렌 클로라이드 28.7 kg 및 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 40.18 kg의 용매 혼합물에 가하였다. 균질화시킨 후, 혼합물을 환류시키고 (78 ℃), 이 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 25 ℃로 냉각시킨 후, 반응물을 메틸렌 클로라이드 35 L 및 탈염수 20 L로 희석시켰다.

희석물을 중성이 되고 염을 포함하지 않을 때까지 (전도도 <math>< 15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}</math>) 분리기에서 물로 세척하였다. 분리기로부터 유기상을 분리시키고, 증발 탱크에서 메틸렌 클로라이드의 클로로벤젠으로의 용매 교환을 수행하였다. 이어서, 이 물질을 270 ℃의 온도에서 ZSK 32 증발 압출기에서 압출시킨 후, 과립화하였다. 이러한 합성 공정을 2회 수행하였다. 제 1 수행 처리 후, 총 9.85 kg의 폴리포르말이 투명한 과립으로서 수득되었다. 불순물로서 저분자량 사이클릭 포르말을 여전히 함유하였다. 이 물질을 2개 부분으로 나누고, 각각을 아세톤 약 5 L로 밤새 팽윤시켰다. 이어서, 수득된 조성물을 더 이상의 사이클이 검출될 수 없을 때까지 여러 부분의 신선한 아세톤으로 혼련하였다. 순수한 물질을 배합하고 이를 클로로벤젠에 용해시킨 후, 280 ℃에서 증발 압출기에서 다시 압출하였다. 제 1 수행 처리 후, 총 7.31 kg의 폴리포르말이 투명한 과립으로서 수득되었다.

분석:

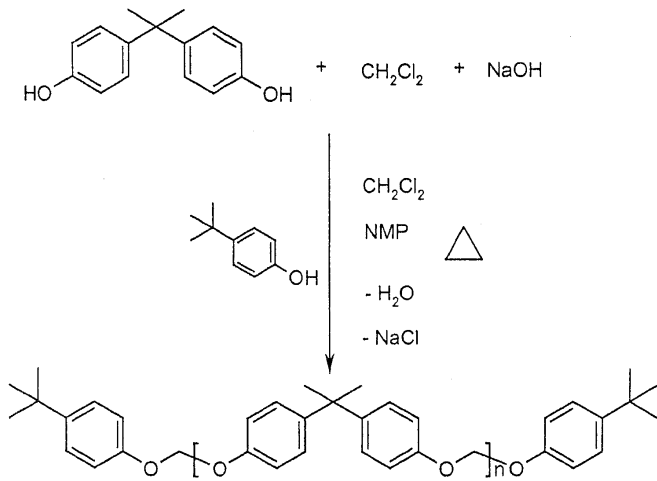
분자량 $M_w = 38345$, $M_n = 20138$, $D = 1.90$ (GPC에 의함, 폴리카보네이트에 대해 캘리브레이션)

유리 전이 온도 $T_g = 170.8 \text{ }^\circ\text{C}$

메틸렌 클로라이드 중 상대적 용액 점도 (0.5 g/100 ml 용액) = 1.234

GPC (저분자량 범위의 올리고머) 및 MALDI-TOF (개방쇄 동족체의 몰 질량과 비교한 사이클의 몰 질량)로 측정된, 중합체로부터 사이클 부재

실시예 2: 비스페놀 A로부터 호모폴리포르말의 합성



메틸렌 클로라이드 500 ml 중의 비스페놀 A (바이엘 아게 (Bayer AG)) 7 kg (30.66 mol), 수산화나트륨 펠렛 3.066 kg (76.65 mol) 및 미분된 p-tert-부틸 페놀 (알드리치) 69.4 g (0.462 mol)을 질소 보호 가스 중에서 교반하면서 메틸렌 클로라이드 28.7 kg 및 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 40.18 kg의 용매 혼합물에 가하였다. 균질화시킨 후, 혼합물을 환류시키고 (78 °C), 이 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 25 °C로 냉각시킨 후, 반응물을 메틸렌 클로라이드 20 L 및 탈염수 20 L로 희석시켰다. 희석물을 중성이 되고 염을 포함하지 않을 때까지 (전도도 <math>< 15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}</math>) 분리기에서 물로 세척하였다. 분리기로부터 유기상을 분리시키고, 증발 탱크에서 메틸렌 클로라이드의 클로로벤젠으로의 용매 교환을 수행하였다. 이어서, 이 물질을 200 °C의 온도에서 ZSK 32 증발 압출기에서 압출시킨 후, 과립화하였다. 이러한 합성 공정을 2회 수행하였다. 제 1 수행 처리 후, 총 11.99 kg의 폴리포르말이 투명한 과립으로서 수득되었다.

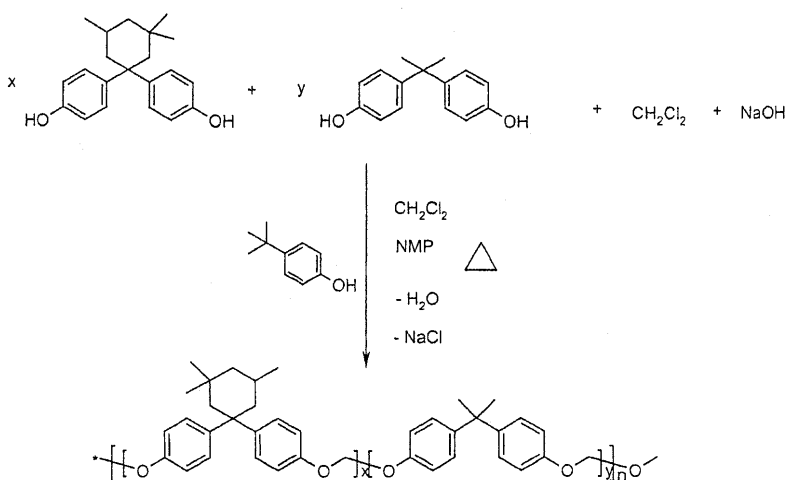
분석:

분자량 $M_w = 31732$, $M_n = 3465$ (GPC에 의한, 폴리카보네이트에 대해 캘리브레이션). 사이클이 분리되지 않음. 아세톤으로 물질을 팽윤할 수 없으며, 따라서 사이클의 분리도 불가능함.

유리 전이 온도 $T_g = 89 \text{ }^\circ\text{C}$

메틸렌 클로라이드 중 상대적 용액 점도 (0.5 g/100 ml 용액) = 1.237/1.239 (이중 측정)

실시예 3: 비스페놀 TMC 및 비스페놀 A로부터 코폴리포르말의 합성



메틸렌 클로라이드 500 ml 중의 비스페놀 TMC ($x = 70 \text{ mol}\%$) 5.432 kg (17.5 mol), 비스페놀 A ($y = 30 \text{ mol}\%$) 1.712 kg (7.5 mol), 수산화나트륨 펠렛 2.5 kg (62.5 mol) 및 미분된 p-tert-부틸 페놀 (알드리치) 56.33 g (0.375 mol)을 질소

보호 가스 중에서 교반하면서 메틸렌 클로라이드 28.7 kg 및 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 40.18 kg의 용매 혼합물에 가하였다. 균질화시킨 후, 혼합물을 환류시키고 (78 °C), 이 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 25 °C로 냉각시킨 후, 반응물을 메틸렌 클로라이드 35 L 및 탈염수 20 L로 희석시켰다. 희석물을 중성이 되고 염을 포함하지 않을 때까지 (전도도 < 15 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 분리기에서 물로 세척하였다. 분리기로부터 유기상을 분리시키고, 증발 탱크에서 메틸렌 클로라이드의 클로로벤젠으로의 용매 교환을 수행하였다. 이어서, 이 물질을 280 °C의 온도에서 ZSK 32 증발 압출기에서 압출시킨 후, 과립화하였다. 제 1 수행 처리 후, 총 5.14 kg의 코폴리포르말이 투명한 과립으로서 수득되었다. 불순물로서 저분자량 사이클을 여전히 함유하였다. 이 물질을 아세톤 약 5 L로 밤새 팽윤시켰다. 이어서, 수득된 조성물을 더 이상의 사이클이 검출될 수 없을 때까지 여러 부분의 신선한 아세톤으로 혼련하였다. 순수한 물질을 클로로벤젠에 용해시키고, 270 °C에서 증발 압출기에서 다시 압출하였다. 제 1 수행 처리 후, 총 3.11 kg의 폴리포르말이 투명한 과립으로서 수득되었다.

분석:

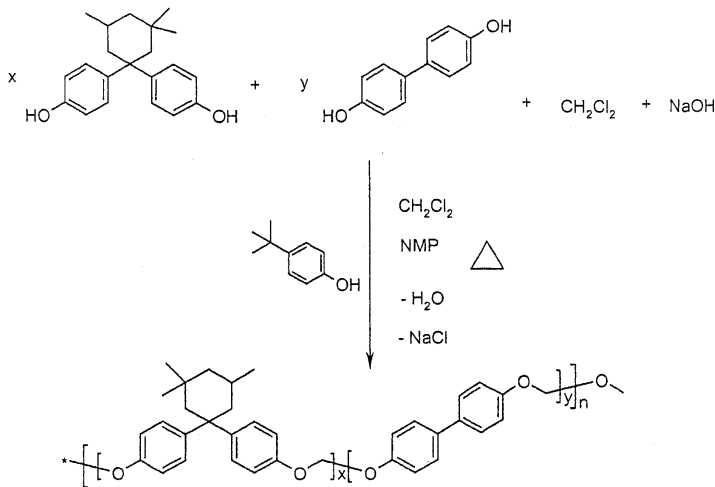
분자량 $M_w = 39901$, $M_n = 19538$, $D = 2.04$ (GPC에 의함, 폴리카보네이트에 대해 캘리브레이션)

유리 전이 온도 $T_g = 148.2$ °C

메틸렌 클로라이드 중 상대적 용액 점도 (0.5 g/100 ml 용액) = 1.244/1.244 (과립)

CDCl_3 중 $^1\text{H-NMR}$ 은 단량체 TMC/BPA의 예상된 혼합비 0.7/0.3을 나타냄 (사이클릭 지방족기 (TMC) 대 메틸기 (BPA)의 화학적 이동의 적분)

실시예 4: 비스페놀 TMC 및 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD)로부터 코폴리포르말의 합성



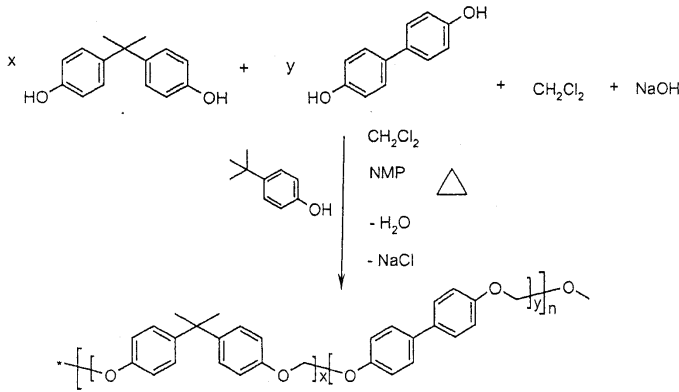
메틸렌 클로라이드 200 ml 중의 비스페놀 TMC ($x = 90$ mol%) 3.749 kg (12.07 mol), 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD) ($y = 10$ mol%) 0.2497 kg (1.34 mol), 수산화나트륨 펠렛 1.339 kg (33.48 mol) 및 미분된 p-tert-부틸 페놀 (알드리치) 20.12 g (0.134 mol)을 질소 보호 가스 중에서 교반하면서 메틸렌 클로라이드 12.0 L 및 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 22.25 kg의 용매 혼합물에 가하였다. 균질화시킨 후, 혼합물을 환류시키고 (78 °C), 이 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 25 °C로 냉각시킨 후, 반응물을 메틸렌 클로라이드 35 L 및 탈염수 20 L로 희석시켰다. 희석물을 중성이 되고 염을 포함하지 않을 때까지 (전도도 < 15 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 분리기에서 물로 세척하였다. 분리기로부터 유기상을 분리시키고, 증발 탱크에서 메틸렌 클로라이드의 클로로벤젠으로의 용매 교환을 수행하였다. 이어서, 이 물질을 280 °C의 온도에서 ZSK 32 증발 압출기에서 압출시킨 후, 과립화하였다. 제 1 수행 처리 후, 총 2.62 kg의 코폴리포르말이 투명한 과립으로서 수득되었다. 불순물로서 저분자량 사이클을 여전히 함유하였다. 이 물질을 아세톤 약 5 L로 밤새 팽윤시켰다. 이어서, 수득된 조성물을 더 이상의 사이클이 검출될 수 없을 때까지 여러 부분의 신선한 아세톤으로 혼련하였다. 순수한 물질을 클로로벤젠에 용해시키고, 240 °C에서 증발 압출기에서 다시 압출하였다. 제 1 수행 처리 후, 폴리포르말을 투명한 과립으로서 수득하였다.

분석:

분자량 $M_w = 44287$, $M_n = 17877$, $D = 2.48$ (GPC에 의한, 폴리카보네이트에 대해 캘리브레이션)

유리 전이 온도 $T_g = 167 \text{ }^\circ\text{C}$

실시예 5: 비스페놀 A 및 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD)로부터 코폴리포르말의 합성



비스페놀 A ($x = 70 \text{ mol}\%$) 22.37 g (0.0098 mol), 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD) ($y = 30 \text{ mol}\%$) 7.82 g (0.0042 mol), 수산화나트륨 펠렛 14.0 kg (0.35 mol) 및 미분된 p-tert-부틸 페놀 (알드리치) 0.21 g (0.0014 mol)을 질소 보호 가스 중에서 교반하면서 메틸렌 클로라이드 125 ml 및 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 225 ml의 용매 혼합물에 가하였다. 균질화 시킨 후, 혼합물을 환류시키고 ($78 \text{ }^\circ\text{C}$), 이 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 냉각시킨 후, 반응물을 메틸렌 클로라이드 및 탈염수로 희석시켰다. 희석물을 중성이 되고 염을 포함하지 않을 때까지 (전도도 $< 15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 물로 세척하였다. 유기상을 분리시켰다. 중합체를 메탄올 중에 침전시켜 분리하였다. 생성물을 물 및 메탄올로 세척하고, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 건조시킨 후, 폴리포르말을 백색 중합체 스레드 (thread)로서 수득하였다.

분석:

분자량 $M_w = 19057$, $M_n = 4839$, $D = 3.94$ (GPC에 의한, 폴리카보네이트에 대해 캘리브레이션)

실시예 6: 실시예 2로부터의 BPA 폴리포르말의 가수분해 시험

가수분해 시험은 하기 가수분해 매질/온도 조건으로 로딩하고 메틸렌 클로라이드 (0.5 g/100 ml 용액) 중에서 상대적 용액 점도를 측정하는 분자량 변화의 시간 의존적 측정에 의해 수행되었다:

가수분해 매질:

0.1 N HCl/ $80 \text{ }^\circ\text{C}$

0.1 N NaOH/ $80 \text{ }^\circ\text{C}$

증류수/약 $100 \text{ }^\circ\text{C}$

그 결과는 21일의 총 수행 시간에서 다음과 같다 (각각의 경우에서 다중 측정):

a) 가수분해 매질: 0.1 N HCl/ $80 \text{ }^\circ\text{C}$

시간(일)	상대적 용액 점도 η_{rel}
0	1.237/1.239 (제로 샘플)
7	1.237/1.238/1.236/1.237/1.237/1.238
14	1.237/1.237/1.236/1.237/1.237/1.237

21	1.236/1.239/1.235/1.236/1.235/1.235
----	-------------------------------------

a) 가수분해 매질: 0.1 N NaOH/80 °C

시간(일)	상대적 용액 점도 η_{rel}
0	1.237/1.239 (제로 샘플)
7	1.237/1.238/1.237/1.237/1.236/1.237
14	1.237/1.237/1.236/1.236/1.236/1.236
21	1.236/1.236/1.236/1.236/1.236/1.235

a) 가수분해 매질: 증류수/약 100 °C

시간(일)	상대적 용액 점도 η_{rel}
0	1.237/1.239 (제로 샘플)
7	1.238/1.237/1.238/1.237/1.237/1.238
14	비측정
21	1.238/1.237/1.237/1.237/1.237/1.235

실시예 7: 실시예 3으로부터의 TMC/BPA 코폴리포르말 (70/30)의 가수분해 시험

가수분해 시험은 하기 가수분해 매질/온도 조건으로 로딩하고 메틸렌 클로라이드 (0.5 g/100 ml 용액) 중에서 상대적 용액 점도를 측정하는 분자량 변화의 시간 의존적 측정에 의해 수행되었다:

가수분해 매질:

0.1 N HCl/80 °C

0.1 N NaOH/80 °C

증류수/약 100 °C

그 결과는 21일의 총 수행 시간에서 다음과 같다 (각각의 경우에서 다중 측정):

a) 가수분해 매질: 0.1 N HCl/80 °C

시간(일)	상대적 용액 점도 η_{rel}
0	1.242/1.242 (제로 샘플, 80x10x4 bar로 사출성형 후)
7	1.242/1.242/1.243/1.243/1.242/1.243
14	1.240/1.241/1.240/1.242/1.241/1.241
21	1.243/1.243/1.243/1.242/1.243/1.243

a) 가수분해 매질: 0.1 N NaOH/80 °C

시간(일)	상대적 용액 점도 η_{rel}
0	1.242/1.242 (제로 샘플)
7	1.243/1.242/1.243/1.243/1.243/1.243
14	1.240/1.241/1.241/1.241/1.242/1.242
21	1.242/1.242/1.243/1.242/1.243/1.242

a) 가수분해 매질: 증류수/약 100 °C

시간(일)	상대적 용액 점도 η_{rel}
0	1.242/1.242 (제로 샘플)

7	1.242/1.243/1.242/1.243/1.243/1.242
14	1.241/1.241/1.241/1.242/1.241/1.241
21	1.242/1.243/1.242/1.241/1.244/1.243

실시예 8: TMC 폴리포르말의 가수분해 시험

(실시예 1과 유사, 단 분자량이보다 큼)

분자량 Mw = 50311, Mn = 21637, D = 2.32 (GPC에 의함, 폴리카보네이트에 대해 캘리브레이션)

유리 전이 온도 Tg = 172 °C

메틸렌 클로라이드 중 상대적 용액 점도 (0.5 g/100 ml 용액) = 1.288/1.290

가수분해 시험은 하기 가수분해 매질/온도 조건으로 로딩하고 메틸렌 클로라이드 (0.5 g/100 ml 용액) 중에서 상대적 용액 점도를 측정하는 분자량 변화의 시간 의존적 측정에 의해 수행되었다:

가수분해 매질:

0.1 N HCl/80 °C

0.1 N NaOH/80 °C

증류수/약 100 °C

그 결과는 21일의 총 수행 시간에서 다음과 같다 (각각의 경우에서 다중 측정):

a) 가수분해 매질: 0.1 N HCl/80 °C

시간(일)	상대적 용액 점도 η_{rel}
0	1.288/1.290 (제로 샘플, 80x10x4 bar로 사출성형 후)
7	1.291/1.290/1.289/1.288/1.288/1.290
14	1.288/1.288/1.289/1.289/1.288/1.288
21	1.288/1.288/1.289/1.289/1.289/1.289

a) 가수분해 매질: 0.1 N NaOH/80 °C

시간(일)	상대적 용액 점도 η_{rel}
0	1.288/1.290 (제로 샘플)
7	1.289/1.289/1.290/1.290/1.289/1.289
14	1.287/1.289/1.288/1.289/1.286/1.287
21	1.287/1.288/1.294/1.294/1.288/1.288

a) 가수분해 매질: 증류수/약 100 °C

시간(일)	상대적 용액 점도 η_{rel}
0	1.288/1.290 (제로 샘플)
7	1.285
14	1.281
21	1.284

실시예 9: 폴리카보네이트 Makrolon^(R) 2808, 바이엘 아게의 가수분해 시험 (참조 실험)

가수분해 시험은 하기 가수분해 매질/온도 조건으로 로딩하고 메틸렌 클로라이드 (0.5 g/100 ml 용액) 중에서 상대적 용액 점도를 측정하는 분자량 변화의 시간 의존적 측정에 의해 수행되었다:

가수분해 매질:

0.1 N HCl/80 °C

0.1 N NaOH/80 °C

증류수/약 100 °C

그 결과는 21일의 총 수행 시간에서 다음과 같다 (각각의 경우에서 다중 측정):

a) 가수분해 매질: 0.1 N HCl/80 °C

시간(일)	상대적 용액 점도 η_{rel}
0	1.284/1.289 (제로 샘플, 80x10x4 bar로 사출성형 후)
7	1.282/1.280/1.281/1.283/1.278/1.280
14	1.280/1.281/1.278/1.279/1.280/1.280
21	1.275/1.276/1.276/1.276/1.277/1.277

a) 가수분해 매질: 0.1 N NaOH/80 °C

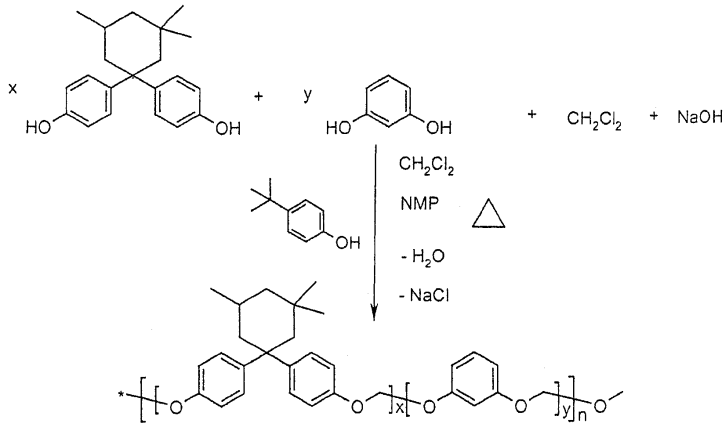
시간(일)	상대적 용액 점도 η_{rel}
0	1.284/1.289 (제로 샘플)
7	1.279/1.280/1.279/1.279/1.280/1.280
14	1.277/1.277/1.277/1.277/1.279/1.279
21	1.277/1.277/1.274/1.274/1.279/1.282

a) 가수분해 매질: 증류수/약 100 °C

시간(일)	상대적 용액 점도 η_{rel}
0	1.284/1.289 (제로 샘플)
7	1.272
14	1.273
21	1.273

폴리카보네이트의 용액 점도는 폴리포르말을 사용하는 경우보다 가수분해 로딩 후 더욱 감소한다는 것이 분명하다. 이는 폴리카보네이트가 보다 용이하게 분해될 수 있어 폴리포르말보다 덜 안정하다는 것을 의미한다. 따라서, 폴리포르말의 공압출층은 시트의 이른 (premature) 손상에 대해 보호층으로서 작용한다.

실시예 10: 비스페놀 TMC 및 레조르시놀로부터 코폴리포르말의 합성



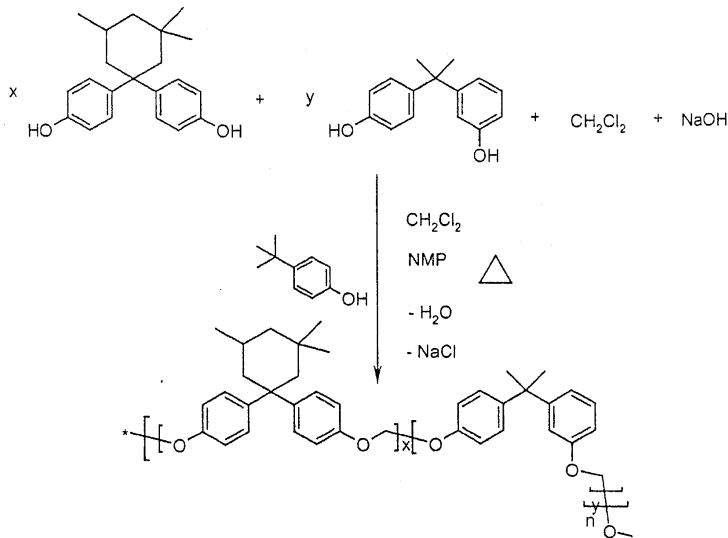
비스페놀 TMC ($x = 90 \text{ mol}\%$) 39.1 g (0.126 mol), 레조르시놀 ($y = 10 \text{ mol}\%$) 1.542 g (0.014 mol), 수산화나트륨 펠렛 14.0 g (0.35 mol) 및 미분된 *p*-*tert*-부틸 페놀 (알드리치) 0.21 g (0.0014 mol)을 질소 보호 가스 중에서 교반하면서 메틸렌 클로라이드 125 ml 및 *N*-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 225 ml의 용매 혼합물에 가하였다. 균질화시킨 후, 혼합물을 환류시키고 (78 °C), 이 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 25 °C로 냉각시킨 후, 반응물을 메틸렌 클로라이드 및 탈염수로 희석시켰다. 희석물을 중성이 되고 염을 포함하지 않을 때까지 (전도도 <math>< 15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}</math>) 물로 세척하였다. 유기상을 분리시켰다. 중합체를 메탄올 중에 침전시켜 분리하였다. 생성물을 물 및 메탄올로 세척하고, 사이클을 아세톤으로 분리시키며, 80 °C에서 건조시킨 후, 폴리포르말을 백색 중합체 스타드로서 수득하였다.

분석:

분자량 $M_w = 32008$, $M_n = 12251$, $D = 2.6$ (GPC에 의함, 폴리카보네이트에 대해 캘리브레이션)

유리 전이 온도 $T_g = 163 \text{ }^\circ\text{C}$

실시예 11: 비스페놀 TMC 및 *m*-*p*-비스페놀 A로부터 코폴리포르말의 합성



비스페놀 TMC ($x = 50 \text{ mol}\%$) 14.84 g (0.065 mol), *m,p*-비스페놀 A (3,4-이소프로필리덴 디페놀) ($y = 50 \text{ mol}\%$) 20.18 g (0.065 mol), 수산화나트륨 펠렛 14.0 g (0.35 mol) 및 미분된 *p*-*tert*-부틸 페놀 (알드리치) 0.21 g (0.0014 mol)을 질소 보호 가스 중에서 교반하면서 메틸렌 클로라이드 125 ml 및 *N*-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 225 ml의 용매 혼합물에 가하였다. 균질화시킨 후, 혼합물을 환류시키고 (78 °C), 이 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 25 °C로 냉각시킨

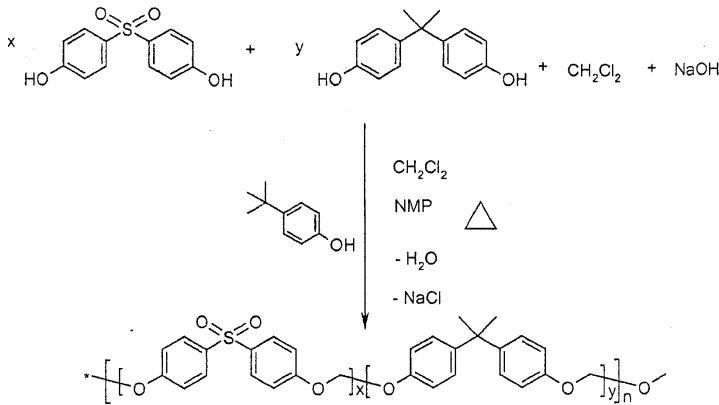
후, 반응물을 메틸렌 클로라이드 및 탈염수로 희석시켰다. 희석물을 중성이 되고 염을 포함하지 않을 때까지 (전도도 <math>< 15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}</math>) 물로 세척하였다. 유기상을 분리시켰다. 중합체를 메탄올 중에 침전시켜 분리하였다. 생성물을 물 및 메탄올로 세척하고, 사이클을 아세톤으로 분리시키며, 80 °C에서 건조시킨 후, 폴리포르말을 백색 중합체 스펀드로서 수득하였다.

분석:

분자량 $M_w = 28254$, $M_n = 16312$, $D = 1.73$ (GPC에 의함, 폴리카보네이트에 대해 캘리브레이션)

유리 전이 온도 $T_g = 92 \text{ }^\circ\text{C}$

실시예 12: 비스페놀 A 및 4,4'-설폰 디페놀로부터 코폴리포르말의 합성



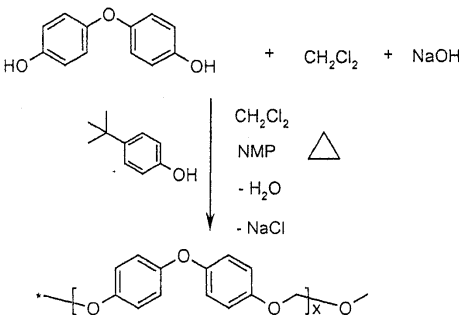
4,4'-설폰 디페놀 ($x = 50 \text{ mol}\%$) 36.29 g (0.145 mol), 비스페놀 A ($y = 50 \text{ mol}\%$) 33.46 g (0.145 mol), 수산화나트륨 펠렛 28.8 g (0.72 mol) 및 미분된 p-tert-부틸 페놀 (알드리치) 0.436 g (0.0029 mol)을 질소 보호 가스 중에서 교반하면서 메틸렌 클로라이드 300 ml 및 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 570 ml의 용매 혼합물에 가하였다. 균질화시킨 후, 혼합물을 환류시키고 (78 °C), 이 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 25 °C로 냉각시킨 후, 반응물을 메틸렌 클로라이드 및 탈염수로 희석시켰다. 희석물을 중성이 되고 염을 포함하지 않을 때까지 (전도도 <math>< 15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}</math>) 물로 세척하였다. 유기상을 분리시켰다. 중합체를 메탄올 중에 침전시켜 분리하였다. 생성물을 물 및 메탄올로 세척하고, 사이클을 아세톤으로 분리시키며, 80 °C에서 건조시킨 후, 폴리포르말을 백색 중합체 스펀드로서 수득하였다.

분석:

분자량 $M_w = 21546$, $M_n = 7786$, $D = 2.76$ (GPC에 의함, 폴리카보네이트에 대해 캘리브레이션)

유리 전이 온도 $T_g = 131 \text{ }^\circ\text{C}$

실시예 13: 4,4'-디히드록시페닐 에테르로부터 폴리포르말의 합성



4,4'-디히드록시페닐 에테르 (바이엘 아게) 28.30 g (0.14 mol), 수산화나트륨 펠렛 14.0 g (0.35 mol) 및 미분된 p-tert-부틸 페놀 (알드리치) 0.21 g (0.0014 mol)을 질소 보호 가스 중에서 교반하면서 메틸렌 클로라이드 125 ml 및 N-메틸-

2-피롤리돈 (NMP) 225 ml의 용매 혼합물에 가하였다. 균질화시킨 후, 혼합물을 환류시키고 (78 °C), 이 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 25 °C로 냉각시킨 후, 반응물을 메틸렌 클로라이드 및 탈염수로 희석시켰다. 희석물을 중성이 되고 염을 포함하지 않을 때까지 (전도도 <math>< 15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}</math>) 물로 세척하였다. 유기상을 분리시켰다. 중합체를 메탄올 중에 침전시켜 분리하였다. 생성물을 물 및 메탄올로 세척하고, 사이클을 아세톤으로 분리시키며, 80 °C에서 건조시킨 후, 폴리포르말을 백색 중합체 스펙트럼으로서 수득하였다.

분석:

분자량 $M_w = 24034$, $M_n = 9769$, $D = 2.46$ (GPC에 의한, 폴리카보네이트에 대해 캘리브레이션)

유리 전이 온도 $T_g = 57 \text{ }^\circ\text{C}$

실시예 14: 고품 시트

하기 조성물 (성형 조성물)로부터 두께 3 mm의 공압출된 고품 시트 A 내지 D를 수득하였다:

Makrolon^(R) 3103 (선형 비스페놀 A 호모폴리카보네이트, 바이엘 아게, 독일 레버쿠젠 소재, 1.2 kg 로드 및 300 °C에서 6.5 g/10분의 MFR (melt flow rate) (ISO 1133으로 측정))을 시트 A 내지 D에 대한 베이스 물질로서 사용하였다.

Makrolon^(R) 3103은 UV 흡수제를 포함하였다.

1.234 및 1.237의 용액 점도를 갖는 TMC 폴리포르말 또는 BPA 기재의, 표에 나타낸 조성을 갖는 폴리포르말 A 내지 D를 공압출층으로 사용하였다.

공압출층은 각각의 경우에서 두께가 약 50 μm이었다.

하기 표는 시트의 조성을 요약한다:

시트	공압출층
A	5 중량% 티누빈 360를 포함하는 TMC 폴리포르말*
B	TMC 폴리포르말
C	5 중량% 티누빈 360를 포함하는 BPA
D	BPA 폴리포르말

*) 티누빈 360은 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸릴 페놀]이며, 시바 스페치알리타텐헤미 (Ciba Spezialitatenchemie, 독일 람퍼테임 소재)로부터 티누빈^(R) 360으로 시판됨.

실시예 15

7 중량%의 티누빈 360을 실시예 2로부터의 폴리포르말에 가하였다. 이 혼합물로부터 두께 50 μm의 필름을 제조하였다 (캐스트 필름). 7 중량%의 티누빈 360을 갖는 마크롤론 (Makrolon) 3108로부터 동일한 방식으로 필름을 제조하였다 (참조 샘플 1).

이들 필름을 보호층으로서 플레이팅에 의해 마크롤론 2600의 4 mm 두께 폴리카보네이트 시트에 적용하였다. 어떠한 보호층도 없는 마크롤론 2600의 폴리카보네이트 시트를 추가의 참조 샘플 2로서 사용하였다.

UV 흡수제-포함 폴리포르말 샘플 및 참조 샘플 1 및 2를 하기 조건 하에 크세논 (Xenon) WOM (아틀라스 (Atlas))에서 웨더링에 노출하였다.

빛물로 웨더링: 사이클 102:18

방사선 강도:

1400 W/m² (300 내지 800 nm에서)

3.3 W/m² (420 nm에서)

0.9 W/m² (340 nm에서)

블랙 패널 온도: 85 ℃

내부 온도: 67 ℃

하기 결과가 2000 시간 웨더링 후 측정되었다:

샘플	T [%] 0 시간	T [%] 2000 시간	YI 0 시간	YI 2000 시간	Tr [%] 0 시간	Tr [%] 2000 시간
UV 흡수제를 갖는 폴리포르말	87	86.5 86.5	7	7 7	3	12 12
UV 흡수제가 없는 폴리카보네이트	87.5	54 64	7	33.5 34.5	1	69 80
UV 흡수제를 갖는 폴리카보네이트	87	86 86.5	7	7.5 9.5	3	19.5 20

T = 투과

YI = 황변 지수

Tr = 흐림 (clouding)

블랙 샘플에서, 현미경 하에서의 관측에서 매우 높은 정도의 크랙-형성이 측정될 수 있었다. 이와는 대조적으로, 폴리포르말 샘플에서는 어떠한 크랙도 관측되지 않았다.

다층 고휘도 시트의 생성을 위한 기계 및 장치가 후술된다:

기구는 다음으로 구성된다:

탈기되는 스크류 길이 33 D 및 직경 30 mm의 주요 압출기

코엑스어댑터 (coexadapter) (피드블럭 시스템)

상단층에 적용하기 위한 스크류 길이 25 D 및 직경 30 mm의 공압출기

폭 350 mm의 특정 플랫폼 시트 다이

광택 롤러

롤러 트레인

분리 기구

절단 기구 (톱)

수용 테이블

베이스 물질의 폴리카보네이트를 주요 압출기의 충전 호퍼에 가하고, 공압출 물질을 공압출기의 충전 호퍼에 가하였다. 각각의 물질의 용융 및 피딩을 각각의 가소화 시스템 (실린더/스크류)에서 수행하였다. 용융물 모두를 코엑스 어댑터에서 배합하고, 노즐을 떠나 캘린더에서 냉각 후, 복합 구조를 형성하였다. 다른 기구는 공압출된 시트를 전달하고, 길이를 따라 자르고 수용하는데 사용되었다.

이어서, 수득된 시트를 육안으로 조사하였다. 기술된 용도에 적합한 투명한 시트가 수득되었다.

(57) 청구의 범위

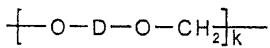
청구항 1.

하나 이상의 임의종의 열가소성 물질을 갖는 층 및 열가소성 물질로서 폴리포르말 또는 코폴리포르말을 갖는 층을 포함하는 다층 생성물.

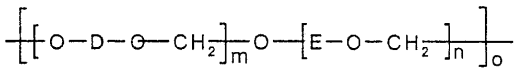
청구항 2.

제 1항에 있어서, 하나 이상의 공압출물층에 화학식 1a 또는 1b의 폴리포르말 또는 코폴리포르말을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다층 생성물.

<화학식 1a>



<화학식 1b>



상기식에서,

O-D-O 및 O-E-O기는 임의의 디페놀레이트기이며, 여기서 -D- 및 -E-는 탄소수 6 내지 40의 방향족기이고, 이 방향족기는 헤테로원자를 임의로 포함하는, 하나 이상의 방향족 또는 축합된 방향족 핵을 포함할 수 있고, C₁-C₁₂-알킬기 또는 할로젠에 의해 임의로 치환되며, 브릿지 링크로서 지방족기, 지환족기, 방향족 핵 또는 헤테로원자를 포함할 수 있고,

k는 1 내지 1500의 정수이며,

m은 z/o의 분수이고,

n은 (o-z)/o의 분수이며, 여기서 z는 0 내지 o의 수이다.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 베이스층이 폴리카보네이트, 코폴리카보네이트, 폴리에스테르, 코폴리에스테르, 폴리에스테르카보네이트, 폴리카보네이트-폴리에스테르 블렌드 또는 폴리메틸 메타크릴레이트로 구성되는 다층 생성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 베이스 중합체가 비스페놀 A 기재의 호모폴리카보네이트, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸 사이클로헥산 기재의 호모폴리카보네이트, 2개의 단량체 비스페놀 A 및 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸 사이클로헥산 기재의 코폴리카보네이트 및 2개의 단량체 비스페놀 A 및 4,4'-디히드록시 디페닐 기재의 코폴리카보네이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 다층 생성물.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 코팅물이 1 내지 20 중량%의 UV 흡수제를 추가로 포함하는 다층 생성물.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 코팅물의 두께가 10 내지 500 μm 인 다층 생성물.

청구항 7.

공압출에 의해 제 1 항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 따른 다층 생성물을 제조하는 방법.

청구항 8.

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 다층 생성물을 포함하는 제품.

청구항 9.

제 1항에 따른 폴리포르말 또는 코폴리포르말 및 UV 흡수제를 포함하는 조성물.

청구항 10.

제 11항에 따른 조성물의 공압출 물질로서의 용도.