



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0086957  
(43) 공개일자 2010년08월02일

(51) Int. Cl.

B62D 29/04 (2006.01) B62D 25/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0005892

(22) 출원일자 2010년01월22일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

10 2009 005 763.3 2009년01월23일 독일(DE)

(71) 출원인

란세스 도이치란트 게엠베하

독일 51369 레버쿠젠

(72) 발명자

말레크, 토마스

독일 데-50259 폴하임 춤 옴멜스탈 70

코흐, 보리스

독일 데-42929 베르멜스키르헨 탄넨베크 5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

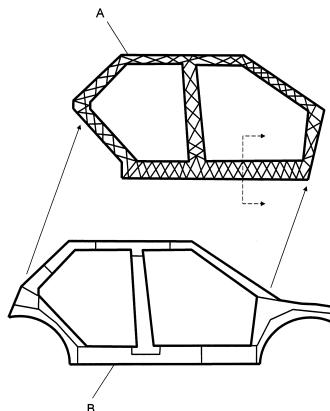
전체 청구항 수 : 총 20 항

#### (54) 자동차 차체의 프레임 측면 성분

#### (57) 요 약

본 발명은 각각 루프 아치 단편, 본체 플로어 세로 부재 단편 및 중앙 컬럼 단편에 의해 한정된 하나 이상의 구멍이 있는, 각각 단일편으로 제작된 금속 외부 프레임 및 단일편으로 제작된 금속 내부 프레임이 서로 단단히 연결되고, 상기 연결에 의해 금속 외부 프레임과 금속 내부 프레임 사이에 생성된 공동이 성형-부착된 플라스틱으로 이루어진 보강 구조에 의해 보강되고 상기 보강 구조가 상기 두 프레임과의 단단한 금속-플라스틱 연결에 참여하는, 자동차, 바람직하게는 승용차 차체의 프레임 측면 성분에 관한 것이다.

**대 표 도** - 도9



(72) 발명자

**다예크, 울리히**

독일 데-51375 레버쿠젠 암 매르헨 40

**침늘, 랄프**

독일 데-51491 오페라트 뤰스베르크 8

**루터, 프란크**

독일 데-40629 뒤셀도르프 암 메르겔스베르크 76

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

각각 루프 아치 단편, 본체 플로어 세로 부재 단편 및 중앙 컬럼 단편에 의해 한정된 하나 이상의 구멍이 있고 서로 단단히 연결된, 각각 단일편으로 제작된 금속 외부 프레임 및 최소 개수의 개별 금속 시트로부터 제작된, 특히 바람직하게는 단일 부품으로 제작된 금속 내부 프레임, 및 상기 연결에 의해 금속 외부 프레임과 금속 내부 프레임 사이에 생성된 공동이 성형-부착된(moulded-on) 플라스틱으로 이루어진 보강 구조에 의해 보강되며, 상기 보강 구조가 상기 두 프레임과의 단단한 금속-플라스틱 연결에 참여하는 것을 특징으로 하는, 자동차, 바람직하게는 승용차 차체의 프레임 측면 성분.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 사용된 성분 A)가 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트 또는 폴리알킬렌의 군으로부터의 플라스틱을 포함하는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 플라스틱에 사용된 폴리아미드가 상대 용액 점도 (25°C에서 m-크레졸 중에 측정함)가 2.0 내지 4.0인 나일론-6 (PA 6) 또는 나일론-6,6 (PA 66), 또는 A) 99.99 내지 10 중량부의 폴리아미드와 적어도

B) 0.01 내지 50 중량부의,

B1) 2.16 kg의 부하로 190°C에서 측정 또는 결정한 MFI (용융 유동 지수)가 100 g/10분 이상이며, 1종 이상의 올레핀과 지방족 알코올의 1종 이상의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 공중합체, 또는

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

B3)  $A_xB_y$  유형 (여기서, x는 1.1 이상이고, y는 2.1 이상임)의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르, 또는

B4) 화학식 (I)  $R-COO-(Z-O)_nOC-R$  (상기 식에서, R은 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 분자쇄 또는 직쇄 알킬기이고, Z는 분자쇄 또는 직쇄  $C_2$  내지  $C_{15}$  알킬렌기이고, n은 2 내지 20의 정수임)의 저분자량 폴리알킬렌 글리콜 에스테르 (PAGE), 또는

B1)과 B2)의 혼합물, 또는 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B4)의 혼합물, 또는 B2)와 B4)의 혼합물, 또는 B3)과 B4)의 혼합물, 또는 성분 B1) 내지 B4)의 3원 혼합물

의 군으로부터의 추가 유동 개선제

로 이루어진 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 사용된 폴리아미드가 선형 거대분자 사슬 및 별형 구조의 거대분자 사슬을 포함하는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 폴리아미드의 사용이 성분 B)의 사용과 무관한 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성형-부착된 플라스틱으로부터 제조하고자 하는 보강 구조와 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임 사이의 단단한 맞물림 결합이 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임 내의 천공에 의해 불연속적인 연결 부위에 의해 추가로 생성되며, 여기서 열가소성 물질이 천공을 통해 천공의 표면에 걸쳐 뻗어있는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A), 및 적절하다면, B) 이외에, C) 0.001 내지 75 중량부의 층전체 또는 보강재를 또한 포함하는 성형 조성물을 사용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 층전체 또는 보강재가 유리 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 보강 구조가 함께 직사각형, 다이아몬드형 또는 별집형 구조를 형성 할 수 있는 늑재(rib) 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 바깥쪽의 금속 외부 프레임 상에 보이는 플라스틱의 체결점이 플라스틱 커버링에 의해 덮이는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 루프 아치 및 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임의 영역이 굴곡이 있는 영역인 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 중앙 컬럼 (B 컬럼)을 형성하고자 하는 영역의 단면이 그의 길이를 따라 변화하는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 단면이 루프 아치에 연결된 영역에서 세로 부재에 연결된 영역으로 증가하는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 외부 프레임이 B 컬럼 및 세로 부재를 형성하고자 하는 영역에서 바람직하게는 U형 단면을 갖는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임이 용접점을 통해 서로 고정 되거나 연결된 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임이 둘 다 하이드로포밍(hydroforming)에 의해 얻어지고 특정 구역에서 달성하고자 하는 각각의 차체 영역의 강성에 따라 변동하는 가변성 단면을 갖는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임이 형성하고자 하는 본체 플로어 세로 부재의 영역에서, 그의 길이를 따라 특정 영역에서 달성하고자 하는 강성에 따라 변동하는 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 프레임 측면 성분.

**청구항 18**

각각 루프 아치 단편, 본체 플로어 세로 부재 단편 및 중앙 컬럼 단편에 의해 한정된 하나 이상의 구멍이 있고 서로 단단히 연결된, 각각 단일편으로 제작된 금속 외부 프레임 및 최소 개수의 개별 금속 시트로부터 제작된, 특히 바람직하게는 단일 부품으로 제작된 금속 내부 프레임, 및 상기 연결에 의해 금속 외부 프레임과 금속 내

부 프레임 사이에 생성된 공동이 성형-부착된 플라스틱으로 이루어진 보강 구조에 의해 보강되며, 상기 보강 구조가 상기 두 프레임과의 단단한 금속-플라스틱 연결에 참여하고, 상기 두 프레임 구성성분, 즉, 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임을 각각의 성형 금형에서 성형 공정을 통해 미리 성형시키는 것을 특징으로 하는, 자동차, 바람직하게는 승용차의 차체 프레임 측면 성분의 제조 방법.

### 청구항 19

차체가, 각각 루프 아치 단편, 본체 플로어 세로 부재 단편 및 중앙 컬럼 단편에 의해 한정된 하나 이상의 구멍이 있고 서로 단단히 연결된, 각각 단일편으로 제작된 금속 외부 프레임 및 단일편으로 제작된 금속 내부 프레임이 있는 프레임 측면 성분으로 이루어지고, 상기 연결에 의해 금속 외부 프레임과 금속 내부 프레임 사이에 생성된 공동이 성형-부착된 플라스틱으로 이루어진 보강 구조에 의해 보강되며, 상기 보강 구조가 상기 두 프레임과의 단단한 금속-플라스틱 연결에 참여하는 것을 특징으로 하는, 자동차, 바람직하게는 승용차의 중량 감소 방법.

### 청구항 20

차체가, 각각 루프 아치 단편, 본체 플로어 세로 부재 단편 및 중앙 컬럼 단편에 의해 한정된 하나 이상의 구멍이 있고 서로 단단히 연결된, 각각 단일편으로 제작된 금속 외부 프레임 및 최소 개수의 개별 금속 시트로부터 제작된, 특히 바람직하게는 단일 부품으로 제작된 금속 내부 프레임이 있는 프레임 측면 성분으로 이루어지고, 상기 연결에 의해 금속 외부 프레임과 금속 내부 프레임 사이에 생성된 공동이 성형-부착된 플라스틱으로 이루어진 보강 구조에 의해 보강되며, 상기 보강 구조가 상기 두 프레임과의 단단한 금속-플라스틱 연결에 참여하는 것을 특징으로 하는 자동차, 바람직하게는 승용차.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 플라스틱-금속 혼성 디자인의, 자동차 차체의 프레임 측면 성분에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

DE 195 19 779 A1호에는 중량 감소를 위해 알루미늄으로 제조된 별도로 미리 제작된 개별 성분으로 이루어진, 2개의 (문) 구멍 및 중앙 컬럼을 포함하는 주변 구조로 이루어진, 자동차의 완전한 측면 프레임이 개시되어 있다. 이 문헌에 기재된 실시양태의 단점은 사용하고자 하는 알루미늄의 두께로 인한 그의 무거운 중량이다.

[0003]

별법으로 탄성 한계값이 높은 상대적으로 얇은 강철 시트를 사용하는 경우, 이는 딥-드로잉(deep-drawing) 공정에서 문제를 일으키고 또한 기계적 강도가 결여된다.

[0004]

EP 1 205 377 A1호에는 알루미늄 또는 그의 합금으로 이루어진 단일편 성분으로부터, 중앙 컬럼이 루프 아치에 및 세로 부재에 직접 고정되고 루프 아치 및 세로 부재가 차체의 인접 요소에 직접 고정된, 자동차의 측면 프레임 성분의 루프 아치, 세로 부재 및 중앙 컬럼을 각각 형성하여, 딥-드로잉 공정 동안의 문제를 회피하면서 기계적 강도를 유지하는 자동차의 측면 프레임 성분의 중량 감소가 기재되어 있다.

[0005]

그러나, EP 1 205 377 A1호에 따른 상기 유형의 구조의 단점은 개별 생산 단계가 프레임 측면 성분의 각각의 구성성분에 대해 제공되어야 하고, 개별 성분을 함께 결합시킬 때 성분들이 결합되는 곳에서 중첩되고, 이는 또한 금속의 증가된 사용을 필요로 한다는 것이다. 개별 모듈로부터 프레임 측면 성분을 조립하는 또 다른 단점은 성분의 취약 지점이 그의 접합점/용접점에 위치하여, 충돌로부터 측면 충격이 발생하는 경우 탑승자의 안전을 보장하는 것이 항상 가능하지는 않다는 것이다. 추가 보강 요소가 부착되어야 하고 이는 전체 프레임 측면 성분의 중량을 추가로 증가시킨다.

[0006]

그러나, 자동차 생산자들 사이에서의 현 경향은 보다 적은 차량 중량 및 이와 관련된 보다 적은 연료 소비량 및 보다 적은 이산화탄소 방출량을 지향한다.

[0007]

EP-A 0 370 342호에는 보강 늑재(rib)가 성형-부착된(moulded-on) 플라스틱으로 이루어지고 이들의 본체에 대한 연결이 본체 내의 천공에 의해 불연속적 연결 부위에서 일어나며, 여기서 플라스틱이 이를 통해 천공의 표면을 가로질러 뻗어있어 단단한 맞물림 결합을 달성하므로, 그 내부가 본체에 단단히 연결된 보강 늑재를 갖는 외피형(shell-type) 본체로 이루어진 혼성 디자인의 경량 성분이 개시되어 있다.

- [0008] EP 1 032 526 A1호에는 강철 시트 본체, 보강되지 않은 비결정질 열가소성 물질, 유리 섬유 보강된 열가소성 물질, 및 또한 예를 들어 폴리아미드로 이루어진 늑재 구조로 이루어진 자동차의 프런트 모듈을 위한 내하중 (load-bearing) 구조가 개시되어 있다.
- [0009] EP 1 232 935 A1호에는, 차량 차체라는 명칭하에, 사출 성형 공정에 의해 제조되고 스트러트(strut) 자체 또는 상기 스트러트에 삽입될 수 있는 부재에 맞물림 결합에 의해 연결되었으며 플라스틱으로 이루어진 격막이 있는, 차체 내의, 강철 시트로부터 형성된 U형 스트러트의 보강이 기재되어 있다.
- [0010] 선행 기술의 디자인의 단점은 차체 프레임 측면 성분을 제공하기 위해 상기 개별 성분을 EP 1 205 377 A1호에 기재된 것과 유사한 방식으로 먼저 조합하여야 하는데, 그 결과 이들의 체결점에서 금속 중첩부가 발생한다는 점이다. 이로써 전체 차체의 중량이 증가한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 플라스틱-금속 혼성 디자인의 개념을 개별 자동차 차체 성분, 예를 들어 스트러트 또는 프런트 엔드(front end)에 적용하는 것보다는, 차체 프레임 측면 성분의 복합 구조를 전체적으로 플라스틱-금속 혼성 성분으로서 제작하는 것에 있다.

#### 과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적은 각각 루프 아치 단편, 본체 플로어 세로 부재 단편 및 중앙 컬럼 단편에 의해 한정된 하나 이상의 구멍이 있고 서로 단단히 연결된, 각각 단일편으로 제작된 금속 외부 프레임 및 최소 개수의 개별 금속 시트로부터 제작된, 특히 바람직하게는 단일 부품으로 제작된 금속 내부 프레임, 및 상기 연결에 의해 금속 외부 프레임과 금속 내부 프레임 사이에 생성된 공동이 성형-부착된 플라스틱으로 이루어진 보강 구조에 의해 보강되며, 상기 보강 구조가 상기 두 프레임과의 단단한 금속-플라스틱 연결에 참여하는 것을 특징으로 하는, 자동차, 바람직하게는 승용차 차체의 프레임 측면 성분에 의해 달성되며, 따라서 본 발명은 그러한 프레임 측면 성분을 제공한다.

#### 도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1: "안쪽"에서 본 외부 혼성 측벽의 평면도, A = 외부 혼성 측벽  
 도 2: "안쪽"에서 본 (조립체로서의) 내부 측벽의 평면도, B = 내부 측벽  
 도 3: 도어-실(door-sill) 영역 (도 1의 파선 참조) 내의 (조립체로서의) 측벽 단면도; 금속 시트 내의 구멍을 통해 돌출되고 이어서 가열에 의해 (예를 들어 고온-리벳팅 공정에 의해) 평평해지는 (플라스틱 구조의 구성성 분으로서의) 플라스틱 페그(peg)에서의 플라스틱 구조의 내부 측벽에 대한 연결  
 도 4: 도어-실 영역 (도 1의 파선 참조) 내의 (조립체로서의) 측벽 단면도; 시트-금속 외피의 용접 동안 미리 사용되었거나 그 후에 (측벽의 금속 시트의 용접 후에) 적용되는, 접착제 또는 발포성 플라스틱 성분을 통한 플라스틱 구조의 내부 측벽에 대한 연결  
 도 5: 플라스틱 구조의 내부 측벽에 대한 직접적인 결합이 없는 도어-실 영역 (도 1의 파선 참조) 내의 (조립체로서의) 측벽의 단면도  
 도 6: 바깥에서 본 내부 측벽 (조립체)의 평면도  
 도 7: 바깥에서 본 외부 혼성 측벽의 평면도 (파선을 사용하여 가리워진 늑재를 나타냄)  
 도 8: 차체 패널  
 도 9는 도 1 및 도 2의 성분들이 조합되는 방식을 나타낸다.  
 도 10은 도 6, 도 7 및 도 8의 성분들이 조합되는 방식을 나타낸다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명의 목적을 위해, 적은 개수의 개별 금속 시트는 1개 내지 5개의 금속 시트, 바람직하게는 1개 내지 4개

의 금속 시트, 특히 바람직하게는 1개 내지 3개의 금속 시트, 매우 특히 바람직하게는 1개 내지 2개의 금속 시트를 의미하며, 1개의 금속 시트 (단일 부품)이 특히 바람직하다.

[0015] 명확함을 위해, 본 발명의 범위는 일반적인 용어로 또는 하기 바람직한 범위로 나열된 모든 정의 및 파라미터의 임의의 원하는 조합을 포함함을 유의해야 한다.

[0016] 본 발명에 따른 차체 프레임 측면 성분의 샌드위치형 구조는, 딥-드로잉 공정을 거쳐야 하는 프레임 성분의 개수가 단지 2개, 즉, 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임이기 때문에, 첫째로 생산 단계 수를 감소시키고, 둘째로 차체의 취약 지점으로 확인된 연결 부위 (각각의 A 컬럼, B 컬럼 및 C 컬럼과 루프 아치 사이, 및 상기 컬럼들 각각과 세로 부재 사이)를 제거한다. 놀랍게도, 상기 방법은 또한 상기 양 프레임 성분 (외부 프레임 성분 및 내부 프레임 성분) 내의 금속 시트 두께의 감소를 제공하여, 개별 연결 부위의 중첩 영역의 제거뿐 아니라 또한 금속의 절감 및 이에 따른 상기 기재된 연료 소비량 및 이산화탄소 방출량의 원하는 감소를 이끌 수 있다. 또한, 외부 프레임 성분 및 내부 프레임 성분의 각각의 단일 부품 성질 및 외부 프레임 성분 및 내부 프레임 성분에 의해 형성된 공동의 플라스틱으로 이루어진 보강 구조로의 완전한 충전은 현저히 개선된 측면-충격 충돌 성능을 제공한다.

[0017] 본 발명의 목적을 위해, 금속은 바람직하게는 철, 아연 도금 철, 알루미늄, 티타늄 또는 마그네슘, 또는 이들의 합금, 예컨대 강철이며, 강철 또는 알루미늄이 특히 바람직하다.

[0018] 본 발명에 따르면, 사용되는 성분 A)는 바람직하게는 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레тан, 폴리카르보네이트 또는 폴리알킬렌의 군으로부터의 플라스틱, 특히 바람직하게는 반결정질 열가소성 물질을 포함한다. 특히, 차체 프레임 측면 성분이 대부분 전자코트 공정, 바람직하게는 캐소드 침착 코팅 (CDC)을 거치기 때문에, 폴리아미드가 특히 바람직하다.

[0019] 바람직한 한 실시양태에서, 보강 구조가 성형-부착된 플라스틱으로 이루어지고 이들의 금속 외부 프레임 및/또는 금속 내부 프레임에 대한 연결이 두 프레임 내의 천공에 의해 불연속적인 연결 부위에서 일어나며, 여기서 플라스틱이 천공을 통해 천공의 표면에 걸쳐 뻗어있고, 플라스틱 고화시 단단한 맞물림 결합이 달성되기 때문에 보강 구조도 또한 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임에 단단히 연결된다.

[0020] 본 발명의 목적을 위해, 단단한 맞물림 결합은, 본체, 즉, 금속 외부 프레임 또는 금속 내부 프레임 표면 내의 미세구조에 의해, 또는 두 프레임 내에 제공되는 천공에 의해 압출된 플라스틱이 이것/이들과의 단단한 연결에 참여하고, 상기 단단한 맞물림 결합이 움직임이 없고, 한편으로는 금속 및 다른 한편으로는 주입된 열가소성 물질로 이루어진 연결된 하위 구획을 분리하는 유일한 방법은, 하중을 사용하여, 맞물림 결합을 제공하는 단면을 붕괴시키는 것임을 의미한다.

[0021] 그러나, 특히 바람직한 한 실시양태에서, 추가 작업에서, 구멍을 통해 돌출되는 플래시 물질 상에 맞물림 결합의 추가 강화를 제공하도록 하는 방식으로 연장을 이용해 추가 기계적 작업을 수행하는 것도 또한 가능하다. "단단히 연결된"이라는 용어는 접착제 또는 레이저를 사용하는 접착에 의한 후속적인 혼입을 또한 포함한다. 그러나, 단단한 맞물림 결합은 또한 본체 주위의 유통을 통해 (본체 주위에 망을 형성함) 달성할 수도 있다.

[0022] 보강 구조는 바람직하게는 늑재형이고, 특히 바람직하게는 함께 직사각형, 다이아몬드형 또는 별집형 구조를 형성할 수 있다.

[0023] 개별적으로 또는 서로 임의의 원하는 방식으로 조합하여 사용할 수 있는, 본 발명의 다른 바람직한 실시양태에 따르면,

[0024] - 매끄러운 외향 표면을 달성하기 위해, 바깥쪽의 금속 외부 프레임 상에 보이는 플라스틱의 체결점은 플라스틱 커버링으로 덮이고,

[0025] - 루프 아치 및 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임의 영역은 굴곡이 있는 영역이고,

[0026] - 중앙 컬럼 (B 컬럼)을 형성하고자 하는 영역의 단면은 그의 길이를 따라, 바람직하게는 루프 아치에 연결된 영역에서 세로 부재에 연결된 영역으로 증가하면서 변화하고,

[0027] - 금속 외부 프레임은 바람직하게는 B 컬럼 및 세로 부재를 형성하고자 하는 영역 내에 U형 단면을 가지고,

[0028] - 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임은 용접점을 통해 서로 고정되거나 연결되고,

- [0029] - 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임은 둘 다 하이드로포밍(hydroforming)에 의해 얻어지고 특정 구역에서 달성하고자 하는 차체 영역 각각의 강성에 따라 변동하는 가변성 단면을 가지고,
- [0030] - 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임은, 형성하고자 하는 본체 플로어 세로 부재의 영역에서, 두께가 이들의 길이를 따라 특정 구역에서 달성하고자 하는 강성에 따라 변동하고,
- [0031] - 금속 시트 내의 구멍을 통해 돌출되고 이어서 가열에 의해, 바람직하게는 고온-리벳팅(riveting) 방법에 의해 평평해지는 경우, 내부 측벽에 대한 플라스틱 구조의 연결은 바람직하게는 플라스틱 구조의 구성성분인 플라스틱 페그에서 일어나고,
- [0032] - 내부 측벽에 대한 플라스틱 구조의 연결은 이전에 시트-금속 외피의 용접 동안 사용되었거나, 그 후에 (측벽의 금속 시트의 용접 후에) 적용되는 접착제 또는 발포성 플라스틱 성분에 의해 일어난다.
- [0033] 성분 A)로서 사용되는 플라스틱은 바람직하게는 성형 조성물로서 제공되고 프레임 측면 성분 내의 구멍을 통한 성형 공정을 통해 외부 프레임 성분과 내부 프레임 성분 사이에 제공된 공동에 주입되는 반결정질 열가소성 물질이다. 본 발명의 목적을 위해, 성형 공정으로는 바람직하게는 사출 성형, 용융 압출, 압착 성형, 스탠핑 또는 블로우 성형이 있다.
- [0034] 사용이 바람직한 성형 조성물은 99.99 내지 10 중량부, 바람직하게는 99.5 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 99.0 내지 55 중량부의, 상기 언급한 열가소성 물질 중 1종 또는 상기 언급한 열가소성 물질 중 1종 이상의 혼합물을 포함한다.
- [0035] 사용이 특히 바람직한 플라스틱은 상대 용액 점도 (25°C에서 m-크레졸 중에 측정함)가 2.0 내지 4.0인 나일론-6 (PA 6) 및 나일론-6,6 (PA 66), 특히 바람직하게는 상대 용액 점도 (25°C에서 m-크레졸 중에 측정함)가 2.3 내지 2.6인 나일론-6, 또는
- [0036] A) 99.99 내지 10 중량부, 바람직하게는 99.5 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 99.0 내지 55 중량부의 폴리아미드와 B) 0.01 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.25 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 1.0 내지 15 중량부의,
- [0037] B1) 2.16 kg의 시험 중량으로 190°C에서 측정 또는 결정한 MFI (용융 유동 지수)가 100 g/10분 이상이며, 1 종 이상의 올레핀, 바람직하게는 1종의 α-올레핀과 지방족 알코올, 바람직하게는 1개 내지 30개의 탄소 원자가 있는 지방족 알코올의 1종 이상의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 공중합체, 또는
- [0038] B2) OH가 (DIN 53240, 파트 2에 따름)가 1 내지 600 mg KOH/g 폴리카르보네이트인 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는
- [0039] B3)  $A_xB_y$  유형 (여기서, x는 1.1 이상이고, y는 2.1 이상임)의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르, 또는
- [0040] B4) 화학식 (I)  $R-COO-(Z-O)_nOC-R$  (상기 식에서, R은 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 분지쇄 또는 직쇄 알킬기이고, Z는 분지쇄 또는 직쇄  $C_2$  내지  $C_{15}$  알킬렌기이고, n은 2 내지 20의 정수임)의 저분자량 폴리알킬렌 글리콜 에스테르 (PAGE)
- [0041] 의 군으로부터의 추가 유동 개선제로 이루어진 혼합물, 또는
- [0042] 각각 A)와의, B1)과 B2)의 혼합물, 또는 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B4)의 혼합물, 또는 B2)와 B4)의 혼합물, 또는 B3)과 B4)의 혼합물, 또는 성분 B1) 내지 B4)의 3원 혼합물이며, 여기서 본체와 열가소성 물질 사이의 단단한 맞물림 결합은 본체의 아연 도금된 철 표면에 의해 일어난다.
- [0043] 그러나, 본 발명에 따른 폴리아미드라는 용어는 또한 선형 거대분자 사슬 및 별형 구조의 거대분자 사슬을 포함하는 폴리아미드를 포함한다. 그의 구조로 인해 유동이 개선된 상기 폴리아미드는 DE 699 09 629 T2호에 따라 적어도
- [0044] a) 화학식 (II)  $R_1-(-A-Z)_m$ 의 단량체,
- [0045] b) 화학식 (IIIa)  $X-R_2-Y$  및 (IIIb)  $R_2-NH-C=O$ 의 단량체,
- [0046] c) 화학식 (IV)  $Z-R_3-Z$ 의 단량체

- [0047] (상기 식에서,  $R_1$ 은 2개 이상의 탄소 원자를 포함하고 헤테로원자를 포함할 수 있는 선형 또는 환형의 방향족 또는 지방족 탄화수소 잔기이고, A는 공유 결합 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자가 있는 지방족 탄화수소 잔기이고, Z는 일차 아민 잔기 또는 카르복시기이고,  $R_2$  및  $R_3$ 은 동일하거나 상이하고, 2개 내지 20개의 탄소 원자를 포함하고 헤테로원자를 포함할 수 있는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족의 치환 또는 비치환된 탄화수소 잔기이고, X가 카르보닐 잔기일 경우 Y는 일차 아민 잔기이거나, X가 일차 아민 잔기일 경우 Y는 카르보닐 잔기이고, m은 3 내지 8의 정수임)
- [0048] 를 포함하는 단량체의 혼합물을 중합하여 얻어진다.
- [0049] 단량체 혼합물 중 화학식 II의 단량체의 몰 농도는 0.1% 내지 2%, 화학식 IV의 단량체의 몰 농도는 0.1% 내지 2%이고, 여기서 100%가 되는 나머지는 화학식 IIIa 및 IIIb의 단량체에 해당한다.
- [0050] 바람직한 한 실시양태에서, 선형 거대분자 사슬 및 별형 구조의 거대분자 사슬을 포함하는 상기 폴리아미드는 성분 B)의 사용과는 무관하게 사용되는데, 이는 표준 폴리아미드와 비교하여, 상기 폴리아미드가 단순히 이들의 구조만으로도 유동이 개선된 폴리아미드이기 때문이다.
- [0051] 열가소성 물질의 성형-부착은 바람직하게는 하나의 작업으로 실시한다. 본체에 덧성형(overmoulding)을 필요로 하는 천공이 여전히 추가로 있는 경우, 열가소성 물질의 성형-부착 및 덧성형을 위한 절차는 1, 2 또는 3, 또는 그 이상의 단계로 수행될 수 있으며, 또한 형성 공정은 마주보는 면 위의 플래시 물질 상에서 수행되어 플러그를 제공할 수 있다.
- [0052] 바람직한 한 실시양태에서, 외부 프레임 성분 또는 내부 프레임 성분은 보강 구조를 수용하기 위해 적어도 국지적으로 웨일형일 수 있으며, 특히 바람직하게는 U형이다.
- [0053] 상기 언급한 바와 같이, 본 발명에 따르면 가공하고자 하는 성형 조성물에 사용되는 열가소성 물질 또는 성분 A)가 폴리아미드를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 특히 바람직한 폴리아미드는 예로서 문헌 [Kunststoff-Taschenbuch [Plastics Handbook] (Ed. Saechting), 1989 edition]에 기재되어 있으며, 여기에는 공급원도 또한 언급되어 있다. 당업자는 상기 폴리아미드의 제조 방법을 알고 있다. 달성하고자 하는 효과는 열가소성 물질이 본체에 부분적으로만 또는 그의 표면 전체에 걸쳐서 단단하게 연결되거나, 또는 EP 1 380 493 A2호의 경우와 같이, 그 주위에 단지 망을 형성하는지 여부에 무관하게, 그리고 열가소성 물질이 추가적으로 접착제 결합에 의해 제자리에 유지되거나 예를 들어 레이저에 의해 본체에 연결되거나, 또는 WO 2004/071741호에서와 같이, 추가의 작업을 사용하여 플라스틱 부품 및 금속 부품의 단단한 맞물림 결합을 얻는지 여부에 무관하게, 혼성 기술의 사용에 대해 상기 언급된 종래 기술에 공지된 모든 변형에 있어 명백하다.
- [0054] 성분 A)로서 매우 특히 바람직하게 사용되는 폴리아미드는 나일론-6 (PA 6) 또는 나일론-6,6 (PA 66) 또는 주로 폴리아미드를 포함하는 블렌드이다.
- [0055] 본 발명에 따라 성분 A)로서 특히 바람직하게 사용되는 폴리아미드는 디아민과 디카르복실산 및/또는 5개 이상의 고리원을 갖는 락탐, 또는 상용하는 아미노산에서 출발하여 제조될 수 있는 반결정질 폴리아미드이다. 상기 목적을 위해 사용될 수 있는 출발 물질은 지방족 및/또는 방향족 디카르복실산, 예를 들어 아디프산, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸아디프산, 아젤라산, 세바스산, 이소프탈산, 테레프탈산, 지방족 및/또는 방향족 디아민, 예를 들어 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 1,9-노난디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 이성질체 디아미노디시클로헥실메탄, 디아미노디시클로헥실프로판, 비스아미노메틸시클로헥산, 페닐렌디아민, 크릴렌디아민, 아미노카르복실산, 예를 들어 아미노카프로산, 또는 상용하는 락탐이다. 다수의 언급된 단량체로 이루어진 코폴리아미드가 포함된다.
- [0056] 본 발명에 따라 바람직한 폴리아미드는 카프로락탐으로부터, 매우 특히 바람직하게는 ε-카프로락탐으로부터, 및 PA 6, PA 66, 및 다른 지방족 및/또는 방향족 폴리아미드 또는 코폴리아미드를 기재로 하는 대부분의 컴파운딩(compounding)된 물질로부터 제조된 것이며, 여기서 중합체 사슬 중 각 폴리아미드마다 3개 내지 11개의 메틸렌 기가 존재한다.
- [0057] 본 발명에 따라 성분 A)로서 사용되는 반결정질 폴리아미드는 또한 다른 폴리아미드 및/또는 추가 중합체와의 혼합물로 사용될 수 있다. 따라서, 존재하는 별형 거대분자 사슬의 수 백분율이 50% 내지 90%라는 점에서 DE 699 09 629 T2호에 따른 폴리아미드를 사용하는 것도 또한 가능하다.
- [0058] 통상적인 첨가제는 폴리아미드의 용융물 중에서 혼합하거나, 또는 표면에 적용할 수 있으며, 그 예로는 이형제,

안정화제 및/또는 유동 보조제가 있다.

[0059] 그러나, 별법의 한 실시양태에서, 적절하다면 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 예컨대 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)와의 혼합물로 PA 재생물질을 사용하는 것도 또한 가능하다.

[0060] 본 발명에 따르면, 재생물질이라는 용어에는 다음의 것들이 포함된다.

[0061] 1) "후-산업 재생물질", 이는 중축합 반응 동안 발생하는 생산 폐기물 또는 사출 성형에 의한 가공 동안에 발생하는 스프루(sprue), 사출 성형 또는 압출로부터의 개시(start-up) 생성물, 또는 압출 시트 또는 포일의 연부 절편이다.

[0062] 2) "후-소비자 재생물질", 이는 최종 소비자에 의해 사용 후 수집되고 처리된 플라스틱 물품이다.

[0063] 상기 두 유형의 재생물질은 재분쇄 형태 또는 웨렛 형태로 사용될 수 있다. 후자의 경우, 조절의 재생물질은 압출기에서 용융되고, 분리 및 정제 후, 웨렛화된다. 이는 주로 취급 및 자유 유동, 및 가공의 추가 단계를 위한 계량을 용이하게 한다.

[0064] 웨렛화 재생물질 또는 재분쇄 형태의 재생물질을 사용하는 것이 가능하나, 여기서 최대 연부 길이는 10 mm, 바람직하게는 8 mm 미만이어야 한다.

[0065] 플라스틱 이외에, 유동 개선제를 사용하고자 할 경우, 본 발명에 따라 사용되는 성형 조성물은 1종 이상의 성분B)를 포함할 수 있으며, 사용되는 성분 B)는 B1), B2), B3) 또는 B4)의 군으로부터의 1종 이상의 유동 개선제를 포함할 수 있다.

[0066] 본 발명에 따르면, B1)은 1종 이상의 올레핀, 바람직하게는  $\alpha$ -올레핀, 및 지방족 알코올의 1종 이상의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 공중합체, 바람직하게는 랜덤 공중합체이다. 바람직한 한 실시양태에서, 이는 MFI가 100 g/10분 이상, 바람직하게는 150 g/10분 이상, 특히 바람직하게는 300 g/10분 이상인, 1종 이상의 올레핀, 바람직하게는  $\alpha$ -올레핀, 및 1종 이상의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 랜덤 공중합체이며, 여기서 본 발명의 목적을 위해 MFI (용융 유동 지수)는 2.16 kg의 시험 중량으로 190°C에서 균일하게 측정 또는 결정하였다.

[0067] 특히 바람직한 한 실시양태에서, 공중합체 B1)은 4 중량% 미만, 특히 바람직하게는 1.5 중량% 미만, 매우 특히 바람직하게는 0 중량%의, 에폭사이드, 옥세탄, 무수물, 이미드, 아지리딘, 푸란, 산, 아민 및 옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택되는 추가 반응성 관능기를 함유하는 단량체 단위로 이루어져 있다.

[0068] 공중합체 B1)의 구성성분으로서 적합한 올레핀, 바람직하게는  $\alpha$ -올레핀은, 바람직하게는 2개 내지 10개의 탄소원자가 있으며, 하나 이상의 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 기에 의해 치환되거나 비치환된 것일 수 있다.

[0069] 바람직한 올레핀은 에텐, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 3-메틸-1-펜텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다. 특히 바람직한 올레핀은 에텐 및 프로펜이고, 에텐이 특히 바람직하다.

[0070] 기재된 올레핀의 혼합물도 또한 적합하다.

[0071] 추가로 바람직한 실시양태에서, 에폭사이드, 옥세탄, 무수물, 이미드, 아지리딘, 푸란, 산, 아민, 옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공중합체 B1)의 추가 반응성 관능기는 단지 올레핀에 의해 공중합체 B1)에 도입된다.

[0072] 공중합체 B1) 중의 올레핀 함량은 50 내지 90 중량%, 바람직하게는 55 내지 75 중량%이다.

[0073] 공중합체 B1)은 올레핀과 함께 제2 구성성분을 통해 추가로 정의된다. 적합한 제2 구성성분은 알킬기 또는 아릴알킬기가 1개 내지 30개의 탄소 원자로 형성된 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르 또는 아릴알킬 에스테르이다. 여기서 알킬기 또는 아릴알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있고, 또한 시클로지방족기 또는 방향족기를 함유할 수 있고, 이와 함께 또한 하나 이상의 에테르 또는 티오에테르 관능기로 치환될 수도 있다. 이와 관련하여 다른 적합한 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트는 오직 1개의 히드록시기 및 최대 30개의 탄소 원자가 있는 올리고에틸렌 글리콜 또는 올리고프로필렌 글리콜을 기재로 하는 알코올 성분으로부터 합성된 것이다.

[0074] 예로서, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트의 알킬기 또는 아릴알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-펜틸, 1-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 1-헵틸, 3-헵틸, 1-(2-에틸)헥실, 1-노닐, 1-데실, 1-도데실, 1-라우릴 또는 1-옥타데실로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 6개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 알킬기 또는 아릴알킬기가 바람직하다. 선형 알킬기와 동일한 개수의 탄소 원자

를 갖지만, 더 낮은 유리 전이 온도  $T_g$ 를 제공하는 분지형 알킬기가 또한 특히 바람직하다.

[0075] 본 발명에 따르면, 아릴기는 방향족 골격 기재 분자 잔기이며, 바람직하게는 폐닐 라디칼이다.

[0076] 올레핀이 2-에틸헥실 아크릴레이트와 공중합된 공중합체 B1)이 본 발명에 따라 특히 바람직하다. 기재된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 혼합물이 또한 적합하다.

[0077] 여기서 공중합체 B1) 중 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 총량을 기준으로 60 중량% 초과, 특히 바람직하게는 90 중량% 초과, 매우 특히 바람직하게는 100 중량%의 2-에틸헥실 아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0078] 추가로 바람직한 실시양태에서, 공중합체 B1) 내의 에폭사이드, 옥세탄, 무수물, 이미드, 아지리딘, 푸란, 산, 아민, 옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택되는 추가 반응성 관능기는 단지 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트에 의해 공중합체 B1)에 도입된다.

[0079] 공중합체 B1) 내의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 함량은 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 25 내지 45 중량%이다.

[0080] 적합한 공중합체 B1)은 그의 구성뿐만 아니라 그의 낮은 분자량을 특징으로 하며, 2.16 kg의 부하로 190°C에서 측정한 그의 MFI 값 (용융 유동 지수)은 100 g/10분 이상, 바람직하게는 150 g/10분 이상, 특히 바람직하게는 300 g/10분 이상이다.

[0081] 본 발명에 따른 성형 조성물은 성분 B)로서, B1) 대신에 또는 B1) 이외에, 0.01 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 특히 0.7 내지 10 중량%의, B2) OH가 (DIN 53240, 파트 2에 따름)가 1 내지 600 mg KOH/g 폴리카르보네이트, 바람직하게는 10 내지 550 mg KOH/g 폴리카르보네이트, 특히 50 내지 550 mg KOH/g 폴리카르보네이트인 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는 성분 B3)로서 1종 이상의 초분지형 폴리에스테르, 또는 B1)과 B2)의 혼합물, 또는 B2)와 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B3)의 혼합물, 또는 B1)과 B2)와 B3)의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0082] 본 발명의 목적을 위해, 초분지형 폴리카르보네이트 B2)는 히드록시기 및 카르보네이트기가 있는 비가교형 거대 분자이며, 이들은 구조 및 분자 불균일성을 둘다 갖는다. 그의 구조는 첫째로 분자의 사슬 길이가 불균일하다는 것을 제외하고는 텐드리머와 동일한 방식으로 중앙 분자를 기반으로 할 수 있다. 둘째로, 이들은 또한 관능성 펜던트기가 있는 선형 구조일 수 있거나, 또는 이들은 선형 및 분지형 분자 부분이 있는 두 극단부를 조합할 수 있다. 또한, 텐드리머형 및 초분지형 중합체의 정의에 대해서는 문헌 [P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718] 및 문헌 [H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499]를 참조하기 바란다.

[0083] 본원에서 "초분지형"은 분지도 (DB), 즉 분자당 수지상 결합의 평균 개수 + 말단기의 평균 개수가 10 내지 99.9 %, 바람직하게는 20 내지 99%, 특히 바람직하게는 20 내지 95%임을 의미한다.

[0084] 본원에서 "텐드리머형"은 분지도가 99.9 내지 100%임을 의미한다. "분지도"의 정의에 대해서는 문헌 [H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30]을 참조하기 바란다.

[0085] 성분 B2)의 수 평균 몰 질량  $M_n$ 은 바람직하게는 100 내지 15,000 g/몰, 바람직하게는 200 내지 12,000 g/몰, 특히 500 내지 10,000 g/몰이다 (GPC, PMMA 표준).

[0086] 유리 전이 온도  $T_g$  (DSC, DIN 53765에 따름)는 특히 -80 내지 +140°C, 바람직하게는 -60 내지 120°C이다.

[0087] 특히, 23°C에서의 점도 (mPas) (DIN 53019에 따름)는 50 내지 200,000, 특히 100 내지 150,000, 매우 특히 바람직하게는 200 내지 100,000이다.

[0088] 성분 B2)는 바람직하게는 적어도 하기 단계들을 포함하는 공정을 통해 얻을 수 있다.

[0089] a) 알코올 ROH가 제거되어 1종 이상의 축합물 (K)를 제공하는, 화학식 RO[(CO)]<sub>n</sub>OR의 1종 이상의 유기 카르보네이트 (CA)와 3개 이상의 OH기가 있는 1종 이상의 지방족, 지방족/방향족 또는 방향족 알코올 (AL)의 반응 (상기식에서, 각 R은 서로 독립적으로, 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 직쇄형 또는 분지형 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고, 라디칼 R은 또한 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고, n은 1 내지 5의 정수임), 또는

[0090] ab) 염화수소가 제거되는, 포스겐, 디포스겐 또는 트리포스겐과 a)에서 언급된 알코올 (AL)의 반응, 또는

- [0091] b) 고관능성 고분지형, 또는 고관능성 초분지형 폴리카르보네이트를 제공하는 축합물 (K)의 분자간 반응 (여기서 반응 혼합물 중 카르보네이트에 대한 OH기의 정량적인 비는 축합물 (K)에 평균적으로 1개의 카르보네이트기와 1개 초과의 OH기 또는 1개의 OH기와 1개 초과의 카르보네이트기가 있도록 하는 방식으로 선택됨).
- [0092] 포스겐, 디포스겐 또는 트리포스겐을 출발 물질로 사용할 수 있지만, 유기 카르보네이트가 바람직하다.
- [0093] 출발 물질로서 사용되는 화학식 RO(CO)OR의 유기 카르보네이트 (CA)의 라디칼 R은 각각 서로 독립적으로 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 직쇄형 또는 분지형 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이다. 두 라디칼 R은 또한 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있다. 라디칼은 바람직하게는 지방족 탄화수소 라디칼, 특히 바람직하게는 1개 내지 5개의 탄소 원자가 있는 직쇄형 또는 분지형 알킬 라디칼, 또는 치환 또는 비치환된 페닐 라디칼이다.
- [0094] 특히, 화학식 RO(CO)OR의 단순한 카르보네이트를 사용한다 ( $n$ 은 바람직하게는 1 내지 3, 특히 1임).
- [0095] 예로서, 디알킬 또는 디아릴 카르보네이트는 지방족, 방향지방족 또는 방향족 알코올, 바람직하게는 모노알코올과 포스겐의 반응으로부터 제조될 수 있다. 이들은 또한 귀금속, 산소 또는  $\text{NO}_x$ 의 존재하에 CO에 의한 알코올 또는 페놀의 산화성 카르보닐화에 의해 제조될 수 있다. 디아릴 또는 디알킬 카르보네이트의 제조 방법과 관련하여 또한 문헌 ["Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH]를 참조하기 바란다.
- [0096] 적합한 카르보네이트의 예에는 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 카르보네이트, 예컨대 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 1,2- 또는 1,3-카르보네이트, 디페닐 카르보네이트, 디톨릴 카르보네이트, 디크실릴 카르보네이트, 디나프틸 카르보네이트, 에틸 페닐 카르보네이트, 디벤질 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트, 디이소부틸 카르보네이트, 디펜틸 카르보네이트, 디헥실 카르보네이트, 디시클로헥실 카르보네이트, 디헵틸 카르보네이트, 디옥틸 카르보네이트, 디데실 카르보네이트 또는 디도데실 카르보네이트가 포함된다.
- [0097] n이 1 초파인 카르보네이트의 예에는 디알킬 디카르보네이트, 예컨대 디(tert-부틸) 디카르보네이트 또는 디알킬 트리카르보네이트, 예컨대 디(tert-부틸) 트리카르보네이트가 포함된다.
- [0098] 지방족 카르보네이트, 특히 라디칼이 1개 내지 5개의 탄소 원자를 포함하는 지방족 카르보네이트, 예를 들어 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트 또는 디이소부틸 카르보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0099] 유기 카르보네이트는 3개 이상의 OH기가 있는 1종 이상의 지방족 알코올 (AL)과, 또는 2종 이상의 상이한 알코올의 혼합물과 반응한다.
- [0100] 3개 이상의 OH기가 있는 화합물의 예에는 글리세롤, 트리메틸올메탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올, 트리스(히드록시메틸)아민, 트리스(히드록시에틸)아민, 트리스(히드록시프로필)아민, 펜타에리트리톨, 디글리세롤, 트리글리세롤, 폴리글리세롤, 비스(트리메틸올프로판), 트리스(히드록시메틸) 이소시아누레이트, 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이트, 폴로로글루시놀, 트리히드록시톨루엔, 트리히드록시디메틸벤젠, 폴로로글루사이드, 헥사히드록시벤젠, 1,3,5-벤젠티리메탄올, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 또는 당, 예를 들어 글루코스, 3가 또는 고급 다가 알코올 및 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드를 기재로 하는 3가 또는 고급 다가 폴리에테롤, 또는 폴리에스테롤이 포함된다. 여기서 글리세롤, 트리메틸올메탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올, 펜타에리트리톨, 및 이들의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 기재 폴리에테롤이 특히 바람직하다.
- [0101] 상기 다가 알코올은 2가 알코올 (AL')과의 혼합물로도 사용될 수 있으며, 사용되는 모든 알코올의 평균 OH 관능가는 2 초파이다. 2개의 OH기가 있는 적합한 화합물의 예에는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,2-, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,2-, 1,3- 및 1,5-펜tan디올, 헥산디올, 시클로펜tan디올, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄, 비스(4-히드록시시클로헥실)에탄, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판, 1,1'-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 레조르시놀, 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시페닐, 비스(4-비스(히드록시페닐)) 셀파이드, 비스(4-히드록시페닐) 셀폰, 비스(히드록시메틸)벤젠, 비스(히드록시메틸)톨루엔, 비스(p-히드록시페닐)메탄, 비스(p-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로헥산, 디히드록시벤조페논, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 이들의 혼합

물을 기재로 하는 2가 폴리에테르 폴리올, 폴리테트라히드로푸란, 폴리카프로락톤, 또는 디올 및 디카르복실산을 기재로 하는 폴리에스테를이 포함된다.

[0102] 디올은 폴리카르보네이트의 특성을 미세하게 조정한다. 2가 알코올을 사용할 경우, 1종 이상의 3가 알코올(AL)에 대한 2가 알코올(AL')의 비는 당업자에 의해 설정되며, 폴리카르보네이트의 목적하는 특성에 따라 좌우된다. 알코올(들)(AL')의 양은 일반적으로 모든 알코올(AL) 및 (AL')의 합한 총량을 기준으로 0 내지 39.9 몰%이다. 양은 바람직하게는 0 내지 35 몰%, 특히 바람직하게는 0 내지 25 몰%, 매우 특히 바람직하게는 0 내지 10 몰%이다.

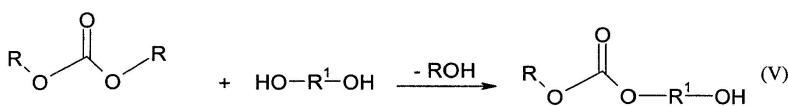
[0103] 포스겐, 디포스겐 또는 트리포스겐과 알코올 또는 알코올 혼합물과의 반응은 일반적으로 염화수소의 제거와 함께 일어나고, 고관능성 고분지형 폴리카르보네이트를 제공하는 카르보네이트와 알코올 또는 알코올 혼합물의 반응은 카르보네이트 분자로부터의 1관능성 알코올 또는 폐놀의 제거와 함께 일어난다.

[0104] 고관능성 고분지형 폴리카르보네이트는 그의 제조 후, 즉 추가 개질 없이 히드록시기 및/또는 카르보네이트기 말단을 갖는다. 이들은 다양한 용매, 예를 들어 물, 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 부탄올, 알코올/물 혼합물, 아세톤, 2-부타논, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 메톡시에틸 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트에 양호한 용해도를 갖는다.

[0105] 본 발명의 목적을 위해, 고관능성 폴리카르보네이트는 중합체 골격을 형성하는 카르보네이트기 이외에, 추가로 3개 이상, 바람직하게는 6개 이상, 보다 바람직하게는 10개 이상의 말단 또는 웬던트 관능기가 있는 생성물이다. 관능기는 카르보네이트기 및/또는 OH기이다. 원칙적으로 말단 또는 웬던트 관능기의 개수에 대한 상한은 존재하지 않지만, 관능기가 매우 높은 생성물은 원하지 않는 특성, 예컨대 높은 점도 또는 불량한 용해도를 나타낼 수 있다. 본 발명의 고관능성 폴리카르보네이트에는 대부분 500개 이하의 말단 또는 웬던트 관능기, 바람직하게는 100개 이하의 말단 또는 웬던트 관능기가 있다.

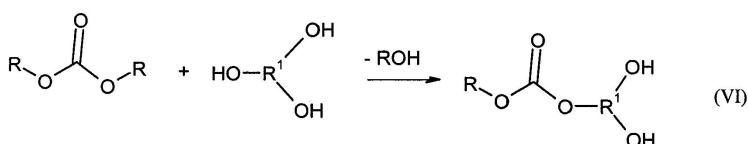
[0106] 고관능성 폴리카르보네이트 B2)를 제조하는 경우, 생성된 가장 단순한 축합물 (이하 축합물 (K)라고 함)이 평균적으로 1개의 카르보네이트기 또는 카르바모일기와 1개 초과의 OH기 또는 1개의 OH기와 1개 초과의 카르보네이트기 또는 카르바모일기를 포함하도록 하는 방식으로, 포스겐 또는 카르보네이트에 대한 OH기를 포함하는 화합물의 비를 조정하는 것이 필요하다. 여기서 카르보네이트 (CA) 및 디- 또는 폴리알코올 (B)로 이루어진 축합물 (K)의 가장 단순한 구조는  $XY_n$  또는  $Y_nX$  배열을 생성한다 (여기서, X는 카르보네이트기이고, Y는 히드록시기이고, n은 일반적으로 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4, 특히 바람직하게는 1 내지 3의 수임). 여기서 단일 생성기인 반응성 기는 일반적으로 하기에 "중심기(focal group)"라 한다.

[0107] 예로서, 카르보네이트 및 2가 알코올로부터 가장 단순한 축합물 (K)를 제조하는 동안 반응비가 1:1인 경우, 평균적으로 하기 화학식 V에 예시된 XY 유형의 분자가 생성된다.



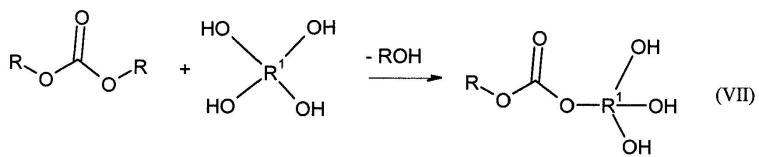
[0108]

[0109] 반응비가 1:1인 카르보네이트 및 3가 알코올로부터 축합물 (K)를 제조하는 동안, 평균적으로 하기 화학식 VI에 예시된  $XY_2$  유형의 분자가 생성된다. 여기서 카르보네이트기가 중심기이다.



[0110]

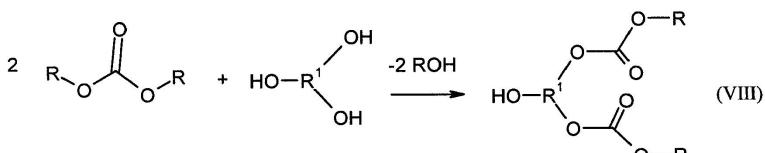
[0111] 마찬가지로 반응비가 1:1인 카르보네이트 및 4가 알코올로부터 축합물 (K)를 제조하는 동안, 평균적으로 하기 화학식 VII에 예시된  $XY_3$  유형의 분자가 생성된다. 여기서 카르보네이트기가 중심기이다.



[0112]

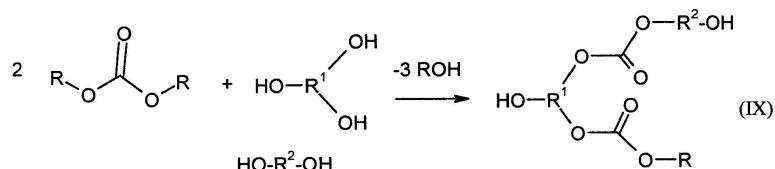
[0113] 화학식 V 내지 VII에서 R은 상기 제공된 정의를 가지며, R<sup>1</sup>은 지방족 또는 방향족 라디칼이다.

[0114] 축합물 (K)는 예로서 또한 하기 화학식 VIII에 예시된 바와 같이 카르보네이트 및 3가 알코올로부터 제조될 수도 있으며, 반응 몰비는 2:1이다. 여기서, 평균적으로 X<sub>2</sub>Y 유형의 분자가 생성되며, OH기가 중심기이다. 화학식 VIII에서, R 및 R<sup>1</sup>은 화학식 V 내지 VII에서 정의된 바와 같다.



[0115]

[0116] 2관능성 화합물, 예로서 디카르보네이트 또는 디올이 또한 성분에 첨가되는 경우, 예로서 하기 화학식 IX에 예시된 바와 같이 사슬이 연장된다. 평균적으로 다시 XY<sub>2</sub> 유형의 분자가 생성되며, 카르보네이트기가 중심기이다.



[0117]

[0118] 화학식 IX에서, R<sup>2</sup>는 유기, 바람직하게는 지방족 라디칼이며, R 및 R<sup>1</sup>은 상기 정의된 바와 같다.

[0119] 또한, 합성을 위해 2종 이상의 축합물 (K)를 사용하는 것도 가능하다. 여기서, 먼저 2종 이상의 알코올 또는 2종 이상의 카르보네이트가 사용될 수 있다. 또한, 사용되는 알코올 및 카르보네이트 또는 포스젠의 비를 선택하여 상이한 구조의 다양한 축합물의 혼합물을 얻을 수 있다. 카르보네이트와 3가 알코올의 반응을 예로 들 수 있다. VI에 나타낸 바와 같이 출발 생성물이 1:1의 비로 반응하는 경우, XY<sub>2</sub> 분자가 생성된다. VIII에 나타낸 바와 같이 출발 생성물이 2:1의 비로 반응하는 경우, X<sub>2</sub>Y 분자가 생성된다. 비가 1:1 내지 2:1인 경우, XY<sub>2</sub> 분자와 X<sub>2</sub>Y 분자의 혼합물이 생성된다.

[0120] 본 발명에 따르면, 예로서 화학식 V 내지 VII에 기재된 단순한 축합물 (K)는 우선적으로 분자간 반응하여 고관능성 중축합물 (이하, 중축합물 (P)라고 함)을 형성한다. 축합물 (K) 및 중축합물 (P)를 제공하는 반응은 보통 벌크로 또는 용액 중에서 0 내지 250°C, 바람직하게는 60 내지 160°C의 온도에서 일어난다.

[0121] 일반적으로 여기서 각각의 출발 물질에 대하여 비활성인 임의의 용매를 사용할 수 있다. 유기 용매, 예를 들어 데칸, 도데칸, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 크릴렌, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 또는 용매 나프타를 사용하는 것이 바람직하다.

[0122] 한 실시양태에서, 축합 반응은 벌크로 수행된다. 반응을 가속화하기 위해, 반응 동안 유리된 폐놀 또는 1가 알코올 ROH를 반응 평형상태로부터 적절하다면 감압에서 증류에 의해 제거할 수 있다.

[0123] 증류에 의해 제거하고자 하는 경우, 일반적으로 반응 동안 비점이 140°C 미만인 알코올 ROH를 유리시키는 카르보네이트를 사용하는 것이 타당하다.

[0124] 또한, 축매 또는 축매 혼합물을 첨가하여 반응을 가속화할 수 있다. 적합한 축매는 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응을 촉매하는 화합물, 예로서 알칼리금속, 바람직하게는 나트륨, 칼륨 또는 세슘의 수산화물, 탄산염, 탄산수소염, 3차 아민, 구아니딘, 암모늄 화합물, 포스포늄 화합물, 유기알루미늄, 유기주석, 유기아연, 유기티타늄, 유기지르코늄 또는 유기비스무트 화합물, 또는 이중 금속 시안화물 (DMC) 축매로서 공지된 것, 예로서 DE-A 10138216호 또는 DE-A 10147712호에 기재된 것이다.

[0125] 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 디아자비시클로옥탄 (DABCO), 디아자비시클로노넨 (DBN), 디아자비시클로운데센 (DBU), 이미다졸류, 예컨대 이미다졸, 1-메틸이미다졸 또는 1,2-디메틸이미다졸, 티타늄 테트라부톡사이드, 티타늄 테트라이소프로록사이드, 디부틸주석 옥사이드, 디부틸주석 디라우레이트, 제1주석 디옥토에이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

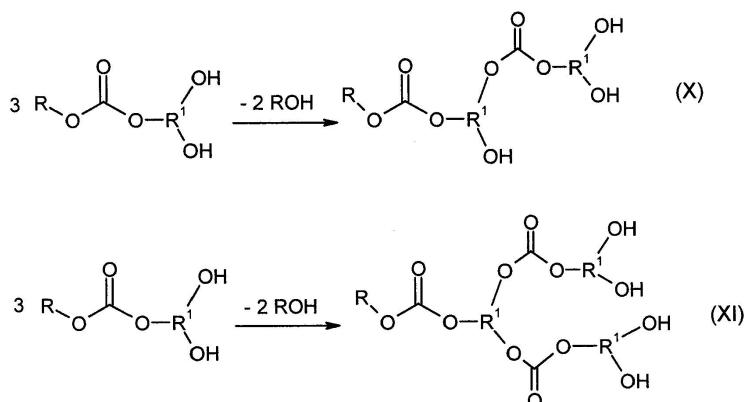
[0126] 일반적으로 첨가되는 촉매의 양은 사용되는 알코올 혼합물 또는 알코올의 양을 기준으로 50 내지 10,000 중량 ppm, 바람직하게는 100 내지 5,000 중량ppm이다.

[0127] 또한, 적합한 촉매의 첨가 또는 적합한 온도의 선택을 통해 분자간 중축합 반응을 제어하는 것도 가능하다. 또한, 중합체 (P)의 평균 분자량은 출발 성분의 조성 및 체류 시간에 의해 조정할 수 있다.

[0128] 승온에서 제조된 축합물 (K) 및 중축합물 (P)는 보통 비교적 장기간 동안 실온에서 안정하다.

[0129] 축합물 (K)의 성질로 인해 축합 반응으로부터 상이한 구조의 중축합물 (P)가 생성되며, 이들은 분자형이지만 가교되진 않는다. 또한, 이상적인 경우, 중축합물 (P)는 중심기로서의 1개의 카르보네이트기 및 2개 초과의 OH기 가 있거나 또는 중심기로서의 1개의 OH기 및 2개 초과의 카르보네이트기가 있다. 여기서 반응기의 개수는 사용된 축합물 (K)의 성질 및 중축합도에 기인한다.

[0130] 예로서, 화학식 VI에 따른 축합물 (K)는 3종 분자간 축합을 통해 반응하여 하기 화학식 X 및 XI에 나타낸 2종의 상이한 중축합물 (P)를 제공한다.



[0131]

[0132] 화학식 X 및 XI에서, R 및 R<sup>1</sup>은 상기 정의된 바와 같다.

[0133] 분자간 중축합 반응을 종결시키는 다양한 방법이 존재한다. 예로서, 반응이 중단되어 생성물 (K) 또는 중축합물 (P)가 저장 안정성을 갖는 범위로 온도를 낮출 수 있다.

[0134] 또한, 예를 들어 염기성 촉매의 경우 루이스산 또는 양성자산의 첨가를 통해 촉매를 불활성화시키는 것도 가능하다.

[0135] 또 다른 실시양태에서, 축합물 (K)의 분자간 반응이 목적하는 중축합도의 중축합물 (P)를 생성하자마자, (P)의 중심기에 대해 반응성이 있는 기가 있는 생성물을 생성물 (P)에 첨가하여 반응을 종결시킬 수 있다. 중심기로서의 카르보네이트기의 경우, 예로서 모노-, 디- 또는 폴리아민을 첨가할 수 있다. 중심기로서의 히드록시기의 경우, 예로서 모노-, 디- 또는 폴리이소시아네이트, 또는 에폭시기를 포함하는 화합물, 또는 애기와 반응하는 산 유도체를 생성물 (P)에 첨가할 수 있다.

[0136] 고관능성 폴리카르보네이트는 대부분 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 작동하는 반응기 또는 반응기 케스케이드에서 0.1 mbar 내지 20 bar, 바람직하게는 1 mbar 내지 5 bar 범위의 압력에서 제조된다.

[0137] 본 발명의 생성물은 상기 언급된 반응 조건의 조정 및 적절하다면 적합한 용매의 선택에 의해 제조 후 추가의 정제 없이 추가로 가공될 수 있다.

[0138] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 생성물은 스트리핑(stripping)되고, 즉 저분자량 휘발성 화합물이 제거된다. 이를 위해, 원하는 전환율이 달성되면 임의로 촉매를 불활성화할 수 있고, 저분자량 휘발성 구성성분, 예로서 모노알코올, 폐놀, 카르보네이트, 염화수소, 또는 휘발성 올리고머 또는 환형 화합물을 적절하다면 감압에서, 적절하다면 기체, 바람직하게는 질소, 이산화탄소 또는 공기를 도입하여 종류에 의해 제거할 수 있다.

- [0139] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 폴리카르보네이트는 반응에 의해 본 단계에 존재하는 관능기 이외에 다른 관능기를 포함할 수 있다. 관능화는 분자량을 증가시키는 공정 동안, 또는 후속적으로, 즉 실제 중축합의 완료 후에 일어날 수 있다.
- [0140] 분자량을 증가시키는 공정 전 또는 공정 동안 히드록시기 또는 카르보네이트기 이외에 다른 관능기 또는 관능요소가 있는 성분을 첨가하는 경우, 카르보네이트기 또는 히드록시기 이외에 무작위로 분포된 관능기가 있는 폴리카르보네이트 중합체가 생성된다.
- [0141] 이러한 유형의 효과는 예로서, 중축합 동안 히드록시기, 카르보네이트기 또는 카르바모일기 이외에 다른 관능기 또는 관능요소, 예컨대 머캡토기, 1차, 2차 또는 3차 아미노기, 에테르기, 카르복실산 유도체, 셀폰산 유도체, 포스폰산 유도체, 실란기, 실록산기, 아릴 라디칼 또는 장쇄 알킬 라디칼이 있는 화합물의 첨가를 통해 달성될 수 있다. 카르바메이트기에 의한 개질에 사용될 수 있는 화합물의 예로는 에탄올아민, 프로판올아민, 이소프로판올아민, 2-(부틸아미노)에탄올, 2-(시클로헥실아미노)에탄올, 2-아미노-1-부탄올, 2-(2'-아미노에톡시)에탄올 또는 암모니아의 고급 알콕시화 생성물, 4-히드록시피페리딘, 1-히드록시에틸피페라진, 디에탄올아민, 디프로판올아민, 디이소프로판올아민, 트리스(히드록시메틸)아미노메탄, 트리스(히드록시에틸)아미노메탄, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민 또는 이소포론디아민이 있다.
- [0142] 머캡토기에 의한 개질에 사용될 수 있는 화합물의 예로는 머캡토에탄올이 있다. 예로서, 3차 아미노기는 N-메틸디에탄올아민, N-메틸디프로판올아민 또는 N,N-디메틸에탄올아민을 혼입하여 제조할 수 있다. 예로서, 에테르기는 2가 또는 고급 다가 폴리에테롤의 공축합을 통해 생성될 수 있다. 장쇄 알킬 라디칼은 장쇄 알칸디올과의 반응을 통해 혼입될 수 있고, 알킬 또는 아릴 디이소시아네이트와의 반응은 알킬, 아릴 및 우레탄기, 또는 우레이아기가 있는 폴리카르보네이트를 생성한다.
- [0143] 에스테르기는 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 예를 들어 디메틸 테레프탈레이트 또는 트리카르복실산 에스테르의 첨가를 통해 제조될 수 있다.
- [0144] 후속 관능화는 생성된 고관능성 고분지형 또는 고관능성 초분지형 폴리카르보네이트를, 폴리카르보네이트의 OH 및/또는 카르보네이트기 또는 카르바모일기와 반응할 수 있는 적합한 관능화 시약과 반응시키는 추가적인 공정 단계를 사용하여 달성할 수 있다.
- [0145] 예로서, 히드록시기를 포함하는 고관능성 고분지형 또는 고관능성 초분지형 폴리카르보네이트는 산기 또는 이소시아네이트기를 포함하는 분자를 첨가하여 개질할 수 있다. 예로서, 산기를 포함하는 폴리카르보네이트는 무수 물기를 포함하는 화합물과의 반응을 통해 얻을 수 있다.
- [0146] 히드록시기를 포함하는 고관능성 폴리카르보네이트는 또한 알킬렌 옥사이드, 예로서 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드와의 반응을 통해 고관능성 폴리카르보네이트 폴리에테르 폴리올로 전환할 수 있다.
- [0147] 본 발명의 혼성화 경량 성분의 제조에 사용되는 유동성이 개선된 성형 조성물은 성분 B3)으로서 1종 이상의  $A_xB_y$  유형의 초분지형 폴리에스테르를 포함할 수 있으며, 여기서 x는 1.1 이상, 바람직하게는 1.3 이상, 특히 2 이상이고, y는 2.1 이상, 바람직하게는 2.5 이상, 특히 3 이상이다.
- [0148] 물론, 단위 A 및/또는 B로서 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0149]  $A_xB_y$  유형 폴리에스테르는 x-관능성 분자 A 및 y-관능성 분자 B로 이루어진 축합물이다. 예로서, 분자 A로서 아디프산 ( $x = 2$ ) 및 분자 B로서 글리세롤 ( $y = 3$ )로 이루어진 폴리에스테르를 언급할 수 있다.
- [0150] 본 발명의 목적을 위해, 초분지형 폴리에스테르 B3)은 히드록시기 및 카르복시기가 있는 비가교형 거대분자이며, 이들은 구조 및 분자 불균일성을 둘다 갖는다. 첫째로, 이들의 구조는 분자의 사슬 길이가 불균일하다는 것을 제외하고는 텐드리머와 동일한 방식으로 중심 분자를 기반으로 할 수 있다. 둘째로, 이들은 또한 관능성 펜던트기가 있는 선형 구조일 수 있거나, 또는 선형 및 분지형 분자 부분이 있는 두 극단부를 조합할 수 있다. 또한, 텐드리머형 및 초분지형 중합체의 정의에 대해서는 문헌 [P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718] 및 문헌 [H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499]를 참조하기 바란다.
- [0151] 본원에서 "초분지형"은 분지도 (DB), 즉 분자 당 수지상 연결의 평균 개수 + 말단기의 평균 개수가 10 내지 99.9%, 바람직하게는 20 내지 99%, 특히 바람직하게는 20 내지 95%임을 의미한다. 본원에서 "텐드리머형"은 분지도가 99.9 내지 100%임을 의미한다. "분지도"의 정의에 대해서는 문헌 [H. Frey et al., Acta Polym.

1997, 48, 30]을 참조하기 바란다.

[0152] 성분 B3)은 바람직하게는 GPC, PMMA 표준, 디메틸아세트아미드 용리액으로 측정된 분자량이 300 내지 30,000 g/몰, 특히 400 내지 25,000 g/몰, 매우 특히 500 내지 20,000 g/몰이다.

[0153] B3)은 바람직하게는 DIN 53240에 따른 OH가 0 내지 600 mg KOH/g 폴리에스테르, 바람직하게는 1 내지 500 mg KOH/g 폴리에스테르, 특히 20 내지 500 mg KOH/g 폴리에스테르이고, 바람직하게는 COOH가 0 내지 600 mg KOH/g 폴리에스테르, 바람직하게는 1 내지 500 mg KOH/g 폴리에스테르, 특히 2 내지 500 mg KOH/g 폴리에스테르이다.

[0154]  $T_g$  (유리 전이 온도) (DSC에 의함, DIN 53765에 따름)는 바람직하게는 -50°C 내지 140°C, 특히 -50°C 내지 100°C이다.

[0155] OH가 또는 COOH가 중 적어도 하나가 0 초과, 바람직하게는 0.1 초과, 특히 0.5 초과인 성분 B3)이 특히 바람직하다.

[0156] 성분 B3)은 하기 기재된 방법을 통해, 예를 들어

(m) 1종 이상의 디카르복실산 또는 그의 1종 이상의 유도체와 1종 이상의 3가 이상 알코올, 또는

(n) 1종 이상의 트리카르복실산 또는 고급 폴리카르복실산 또는 그의 1종 이상의 유도체와 1종 이상의 디올

[0159] 을 용매의 존재하에, 임의로는 무기, 유기금속 또는 저분자량 유기 촉매 또는 효소의 존재하에 반응시켜 수득할 수 있다. 용매 중의 반응이 바람직한 제조 방법이다.

[0160] 고관능성 초분지형 폴리에스테르 B3)은 분자 및 구조 불균일성을 갖는다. 이들의 분자 불균일성은 이들을 텐드리미와 차별화하며, 따라서 상당히 적은 비용으로 제조할 수 있다.

[0161] 변형 (m)에 따라 반응할 수 있는 디카르복실산 중에는, 예로서 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸- $\alpha$ ,  $\omega$ -디카르복실산, 도데칸- $\alpha$ ,  $\omega$ -디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로헥산-1,2-디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로헥산-1,3-디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로헥산-1,4-디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로펜탄-1,2-디카르복실산, 및 시스- 및 트랜스-시클로펜탄-1,3-디카르복실산이 있으며, 상기 언급된 디카르복실산은  $C_1-C_{10}$ -알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실, sec-헥실, n-헵틸, 이소헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐 및 n-데실,  $C_3-C_{12}$ -시클로알킬기, 예컨대 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실 및 시클로도데실, 바람직하게는 시클로펜틸, 시클로헥실 및 시클로헵틸, 알킬렌기, 예컨대 메틸렌 또는 에틸리텐, 또는  $C_6-C_{14}$ -아릴기, 예컨대 폐닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 1-안트릴, 2-안트릴, 9-안트릴, 1-페난트릴, 2-페난트릴, 3-페난트릴, 4-페난트릴 및 9-페난트릴, 바람직하게는 폐닐, 1-나프틸 및 2-나프틸, 특히 바람직하게는 폐닐로부터 선택된 1종 이상의 라디칼에 의해 치환될 수 있다.

[0162] 치환된 디카르복실산의 대표로서 언급할 수 있는 예로는 2-메틸말론산, 2-에틸말론산, 2-페닐말론산, 2-메틸석신산, 2-에틸석신산, 2-페닐석신산, 이타콘산, 3,3-디메틸글루타르산이 있다.

[0163] 변형 (m)에 따라 반응할 수 있는 디카르복실산 중에는 또한 에틸렌계 불포화산, 예컨대 말레산 및 푸마르산, 및 방향족 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산이 있다.

[0164] 또한, 상기 언급된 대표적인 화합물 중 2종 이상의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0165] 디카르복실산은 원래 상태로 사용될 수 있거나 유도체 형태로 사용될 수 있다.

[0166] 유도체는 바람직하게는

[0167] - 단량체 또는 중합체 형태의 관련 무수물,

[0168] - 모노- 또는 디알킬 에스테르, 바람직하게는 모노- 또는 디메틸 에스테르, 또는 상응하는 모노- 또는 디에틸 에스테르, 또는 고급 알코올, 예컨대 n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-펜тан올, n-헥산올로부터 유도된 모노- 및 디알킬 에스테르,

[0169] - 모노- 및 디비닐 에스테르, 및

- [0170] - 혼합 에스테르, 바람직하게는 메틸 에틸 에스테르이다.
- [0171] 그러나, 디카르복실산 및 그의 1종 이상의 유도체로 구성된 혼합물을 사용하는 것도 또한 가능하다. 마찬가지로, 1종 이상의 디카르복실산의 2종 이상의 상이한 유도체의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- [0172] 석신산, 글루타르산, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 또는 이들의 모노- 또는 디메틸 에스테르를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 아디프산을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0173] 반응할 수 있는 3가 이상 알코올의 예로는 글리세롤, 부탄-1,2,4-트리올, n-펜坦-1,2,5-트리올, n-펜坦-1,3,5-트리올, n-헥산-1,2,6-트리올, n-헥산-1,2,5-트리올, n-헥산-1,3,6-트리올, 트리메틸올부탄, 트리메틸올프로판 또는 디트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨 또는 디펜타에리트리톨; 당 알코올, 예컨대 메소에리트리톨, 트레이톨, 소르비톨, 만니톨, 또는 상기 3가 이상 알코올의 혼합물이 있다. 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 펜타에리트리톨을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0174] 변형 (n)에 따라 반응할 수 있는 트리카르복실산 또는 폴리카르복실산의 예로는 벤젠-1,2,4-트리카르복실산, 벤젠-1,3,5-트리카르복실산, 벤젠-1,2,4,5-테트라카르복실산 및 멜리트산이 있다.
- [0175] 트리카르복실산 또는 폴리카르복실산은 본 발명의 반응에서 원래대로 또는 유도체의 형태로 사용될 수 있다.
- [0176] 유도체는 바람직하게는
- [0177] - 단량체 또는 중합체 형태의 관련 무수물,
- [0178] - 모노-, 디- 또는 트리알킬 에스테르, 바람직하게는 모노-, 디- 또는 트리메틸 에스테르, 또는 상응하는 모노-, 디- 또는 트리에틸 에스테르, 또는 고급 알코올, 예컨대 n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-펜坦올, n-헥산올로부터 유도된 모노-, 디- 및 트리에스테르, 또는 모노-, 디- 또는 트리비닐 에스테르, 및
- [0179] - 혼합 메틸 에틸 에스테르이다.
- [0180] 또한, 트리- 또는 폴리카르복실산 및 그의 1종 이상의 유도체로 이루어진 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 마찬가지로, 성분 B3)을 얻기 위해, 1종 이상의 트리- 또는 폴리카르복실산의 2종 이상의 상이한 유도체의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.
- [0181] 변형 (n)에 사용된 디올의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,2-디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 부탄-2,3-디올, 펜坦-1,2-디올, 펜坦-1,3-디올, 펜坦-1,4-디올, 펜坦-1,5-디올, 펜坦-2,3-디올, 펜坦-2,4-디올, 헥산-1,2-디올, 헥산-1,3-디올, 헥산-1,4-디올, 헥산-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헥산-2,5-디올, 헬탄-1,2-디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,2-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,2-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,2-도데칸디올, 1,5-헥사디엔-3,4-디올, 시클로펜坦디올, 시클로헥산디올, 이노시톨 및 유도체, (2)-메틸펜坦-2,4-디올, 2,4-디메틸펜坦-2,4-디올, 2-에틸헥산-1,3-디올, 2,5-디메틸헥산-2,5-디올, 2,2,4-트리메틸펜坦-1,3-디올, 피나콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-H 또는 폴리프로필렌 글리콜 HO(CH[CH<sub>3</sub>]CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-H 또는 상기 화합물 중 2종 이상의 대표적인 화합물의 혼합물 (여기서 n은 정수이고, n=4임)이 있다. 여기서, 상기 언급된 디올의 1개 또는 2개의 히드록시기는 또한 SH기로 대체될 수 있다. 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 및 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜이 바람직하다.
- [0182] 변형 (m) 및 (n)에서 A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> 폴리에스테르 중 문자 A 대 문자 B의 몰비는 4:1 내지 1:4, 특히 2:1 내지 1:2이다.
- [0183] 변형 (m)에 따라 반응한 3가 이상 알코올은 모두 동일한 반응성을 갖는 히드록시기를 가질 수 있다. 또한, OH기가 처음에 동일한 반응성을 갖는 3가 이상 알코올이 바람직하지만, 하나 이상의 산기와의 반응이 입체적 또는 전자적 효과의 결과로서 남아있는 OH기의 반응성 감소를 유도할 수 있다. 예로서, 이는 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨이 사용되는 경우에 적용된다.
- [0184] 그러나, 변형 (m)에 따라 반응한 3가 이상 알코올은 또한 둘 이상의 상이한 화학 반응성을 갖는 히드록시기를 가질 수도 있다.
- [0185] 여기서 관능기의 상이한 반응성은 화학적 원인 (예로서 1차/2차/3차 OH기) 또는 입체적 원인으로부터 유래될 수 있다.

- [0186] 예로서, 트리올은 1차 및 2차 히드록시기가 있는 트리올을 포함할 수 있으며, 글리세롤이 바람직한 예이다.
- [0187] 변형 (m)에 따라 반응을 수행하는 경우, 디올 및 1가 알코올의 부재하에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0188] 변형 (n)에 따라 반응을 수행하는 경우, 모노- 또는 디카르복실산의 부재하에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0189] 공정은 용매의 존재하에 수행된다. 예로서, 파라핀류 또는 방향족과 같은 탄화수소가 적합하다. 특히 적합한 파라핀류에는 n-헵탄 및 시클로헥산이 있다. 특히 적합한 방향족에는 톨루엔, 오르토-크실렌, 메타-크실렌, 파라-크실렌, 이성질체 혼합물 형태의 크실렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 및 오르토- 및 메타-디클로로벤젠이 있다. 산성 촉매의 부재하에 매우 특히 적합한 다른 용매에는 에테르, 예컨대 디옥산 또는 테트라히드로푸란, 및 케톤, 예컨대 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤이 있다.
- [0190] 첨가되는 용매의 양은 사용되고 반응시키고자 하는 출발 물질의 중량을 기준으로 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 특히 바람직하게는 10 중량% 이상이다. 사용되고 반응시키고자 하는 출발 물질의 중량을 기준으로 과량, 예를 들어 1.01 내지 10배 양의 용매를 사용하는 것도 또한 가능하다. 반응물의 현저하게 낮은 농도에서 반응 속도가 현저하게 감소하여 비경제적으로 긴 반응 시간을 야기하기 때문에, 사용되고 반응시키고자 하는 출발 물질의 중량의 100배 초과의 양의 용매는 유리하지 않다.
- [0191] 공정을 수행하기 위해, 반응의 초기에 첨가되는 첨가제로서 탈수제의 존재하에 작업을 수행할 수 있다. 적합한 예에는 분자체, 특히 4 Å 분자체,  $MgSO_4$  및  $Na_2SO_4$ 가 있다. 반응 동안 추가의 탈수제를 첨가하거나 새로운 탈수제에 의해 탈수제를 대체하는 것도 또한 가능하다. 또한, 반응 동안 증류에 의해서 및 예를 들어, 물 트랩을 사용하여 형성되는 물 또는 알코올을 제거하는 것도 가능하다.
- [0192] 공정은 산성 촉매의 부재하에 수행될 수 있다. 산성 무기, 유기금속 또는 유기 촉매 또는 2종 이상의 산성 무기, 유기금속 또는 유기 촉매로 이루어진 혼합물의 존재하에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0193] 산성 무기 촉매의 예에는 황산, 인산, 포스폰산, 하이포아인산, 황산알루미늄 수화물, 명반, 산성 실리카 젤 ( $pH = 6$ , 특히 5) 및 산성 알루미늄 산화물을 있다. 산성 무기 촉매로서 사용될 수 있는 다른 화합물의 예에는 화학식  $Al(OR)_3$ 의 알루미늄 화합물 및 화학식  $Ti(OR)_4$ 의 티탄산염이 있으며, 상기 식에서, 각각의 라디칼 R은 동일하거나 상이할 수 있고  $C_1-C_{10}$ -알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실, sec-헥실, n-헵틸, 이소헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐 및 n-데실,  $C_3-C_{12}$ -시클로알킬 라디칼, 예컨대 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실 및 시클로도데실, 바람직하게는 시클로펜틸, 시클로헥실 및 시클로헵틸로부터 선택된다.
- [0194]  $Al(OR)_3$  또는  $Ti(OR)_4$ 에서 각각의 라디칼 R은 바람직하게는 동일하고 이소프로필 또는 2-에틸헥실로부터 선택된다.
- [0195] 바람직한 산성 유기금속 촉매의 예는 디알킬주석 산화물  $R_2SnO$ 로부터 선택된다 (상기 식에서, R은 상기와 같이 정의됨). 산성 유기금속 촉매에 대한 특히 바람직한 대표 화합물에는 "옥소-주석"으로 시판되는 디-n-부틸주석 산화물, 또는 디-n-부틸주석 디라우레이트가 있다.
- [0196] 바람직한 산성 유기 촉매는 예로서 포스페이트기, 설폰산기, 설페이트기 또는 포스폰산기가 있는 산성 유기 화합물이다. 설폰산, 예컨대 파라-톨루엔설폰산이 특히 바람직하다. 산성 이온 교환체, 예를 들어 설폰산기를 포함하고 약 2 몰%의 디비닐벤젠으로 가교된 폴리스티렌 수지가 또한 산성 유기 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0197] 2종 이상의 상기 언급된 촉매의 조합을 사용하는 것 또한 가능하다. 또한 별개의 문자의 형태인 이들 유기 또는 유기금속 또는 그밖의 무기 촉매의 고정 형태를 사용하는 것이 가능하다.
- [0198] 본 발명에 따라 산성 무기, 유기금속 또는 유기 촉매를 사용하고자 할 경우, 사용되는 촉매의 양은 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 2 중량%이다.
- [0199] 성분 B3)에 대한 제조 방법은 비활성 기체 하에, 예를 들어 이산화탄소, 질소 또는 영족 기체 (특히 아르곤을 언급할 수 있음) 하에 수행된다. 본 발명의 방법은 60 내지 200°C의 온도에서 수행된다. 130 내지 180°C, 특히 150°C 이하, 또는 상기 온도 미만에서 수행되는 것이 바람직하다. 145°C 이하의 최대 온도가 특히 바람직하며, 135°C 이하의 온도가 매우 특히 바람직하다. 제조 공정에 대한 압력 조건은 중요하지 않다. 현저한 감압에서, 예를 들어 10 내지 500 mbar에서 수행하는 것이 가능하다. 공정은 또한 500 mbar 초과의 압력에서 수행

될 수 있다. 간단히는 대기압에서의 반응이 바람직하지만, 약간 증가된 압력, 예를 들어 1200 mbar 이하에서 수행하는 것도 또한 가능하다. 현저히 증가된 압력에서, 예를 들어 10 bar 이하의 압력에서 수행하는 것도 또한 가능하다. 대기압에서의 반응이 바람직하다. 반응 시간은 보통 10분 내지 25시간, 바람직하게는 30분 내지 10시간, 특히 바람직하게는 1시간 내지 8시간이다.

- [0200] 일단 반응이 종결되면, 고관능성 초분지형 폴리에스테르 B3)는 예를 들어, 여과에 의해 촉매를 제거하고 혼합물을 농축하여 용이하게 단리할 수 있으며, 여기서 농축 공정은 보통 감압 하에 수행한다. 우수한 적합성을 갖는 다른 후처리 방법에는 물의 첨가 후 침전, 후속 세척 및 건조가 있다.
- [0201] 성분 B3)은 또한 효소 또는 효소의 분해 생성물의 존재하에 제조될 수 있다 (DE-A 10 163 163호에 따름). 본 발명의 목적을 위해, 산성 유기 촉매라는 용어는 본 발명에 따라 반응하는 디카르복실산을 포함하지 않는다.
- [0202] 리파아제 또는 에스테라아제를 사용하는 것이 바람직하다. 우수한 적합성을 갖는 리파아제 및 에스테라아제에는 칸디다 실린드라세아(*Candida cylindracea*), 칸디다 리폴리티카(*Candida lipolytica*), 칸디다 루고사(*Candida rugosa*), 칸디다 안타르тика(*Candida antarctica*), 칸디다 우틸리스(*Candida utilis*), 크로모박테리움 비스코슘(*Chromobacterium viscosum*), 게오프리쿰 비스코슘(*Geotrichum viscosum*), 게오프리쿰 칸디듐(*Geotrichum candidum*), 뮤코르 자바니쿠스(*Mucor javanicus*), 뮤코르 미헤이(*Mucor mihei*), 돼지 쇄장, 슈도모나스 종(*Pseudomonas spp.*), 슈도모나스 플루오레센스(*pseudomonas fluorescens*), 슈도모나스 세파시아(*Pseudomonas cepacia*), 리조푸스 아리주스(*Rhizopus arrhizus*), 리조푸스 텔레마르(*Rhizopus delemar*), 리조푸스 니베우스(*Rhizopus niveus*), 리조푸스 오리제(*Rhizopus oryzae*), 아스페르길루스 나게르(*Aspergillus niger*), 페니실리움 로코프르티(*Penicillium roquefortii*), 페니실리움 카멤베르티(*Penicillium camembertii*), 또는 바실러스 종(*Bacillus spp.*) 및 바실러스 테르모글루코시다시우스(*Bacillus thermoglucosidasius*)로부터의 에스테라아제가 있다. 칸디다 안타르тика 리파아제 B가 특히 바람직하다. 열거된 효소는 예를 들어 노보자임 바이오텍 인코포레이티드(Novozymes Biotech Inc., 덴마크 소재)로부터 시판된다.
- [0203] 효소는 바람직하게는 예를 들어 실리카 젤 또는 리와티트(Lewatit®) 상의 고정 형태로 사용된다. 효소를 고정하는 방법은 예를 들어 문헌 [Kurt Faber, "Biotransformations in Organic Chemistry", 3rd edition 1997, Springer Verlag, Chapter 3.2 "Immobilization" pp. 345-356]에 공지되어 있다. 고정 효소는 예를 들어 노보자임 바이오텍 인코포레이티드 (덴마크 소재)로부터 시판된다.
- [0204] 사용되는 고정 효소의 양은 사용되고 반응시키고자 하는 출발 물질의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 특히 10 내지 15 중량%이다.
- [0205] 효소를 사용하는 공정은 60°C 초과의 온도에서 수행된다. 100°C 또는 상기 온도 미만의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 80°C 이하의 온도가 바람직하고, 62 내지 75°C의 온도가 매우 특히 바람직하고, 65 내지 75°C의 온도가 보다 더 바람직하다.
- [0206] 효소를 사용하는 공정은 용매의 존재하에 수행된다. 적합한 화합물의 예에는 파라핀류 또는 방향족과 같은 탄화수소가 있다. 특히 적합한 파라핀류에는 8n-헵탄 및 시클로헥산이 있다. 특히 적합한 방향족에는 톨루엔, 오르토-크실렌, 메타-크실렌, 파라-크실렌, 이성질체 혼합물 형태의 크실렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠 및 오르토- 및 메타-디클로로벤젠이 있다. 다른 매우 특히 적합한 용매에는 에테르, 예컨대 디옥신 또는 테트라히드로푸란, 및 케톤, 예컨대 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤이 있다.
- [0207] 첨가되는 용매의 양은 사용되고 반응시키고자 하는 출발 물질의 중량을 기준으로 5 중량부 이상, 바람직하게는 50 중량부 이상, 특히 바람직하게는 100 중량부 이상이다. 현저하게 더 낮은 농도에서 반응 속도가 현저하게 감소하여 비경제적으로 긴 반응 시간을 야기하기 때문에, 10,000 중량부를 초과하는 양의 용매는 바람직하지 않다.
- [0208] 효소를 사용하는 공정은 500 mbar 초과의 압력에서 수행된다. 대기압 또는 약간 증가된 압력, 예를 들어 1200 mbar 이하에서의 반응이 바람직하다. 현저히 증가된 압력 하에, 예를 들어 10 bar 이하의 압력에서 수행하는 것도 또한 가능하다. 대기압에서의 반응이 바람직하다.
- [0209] 효소를 사용하는 공정에 대한 반응 시간은 보통 4시간 내지 6일, 바람직하게는 5시간 내지 5일, 특히 바람직하게는 8시간 내지 4일이다.
- [0210] 일단 반응이 종결되면, 고관능성 초분지형 폴리에스테르는 예를 들어 여과에 의해 효소를 제거하고 혼합물을 농축시켜 단리할 수 있고, 이 농축 공정은 보통 감압에서 수행한다. 우수한 적합성을 갖는 다른 후처리 방법에는

물의 첨가 후 침전, 후속 세척 및 건조가 있다.

[0211] 상기 효소-기반 공정에 의해 얻을 수 있는 고관능성 초분지형 폴리에스테르 B3)은 변색 및 수지화된 물질의 특히 낮은 함량을 특징으로 한다. 초분지형 중합체의 정의에 대해, 또한 문헌 [P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718] 및 문헌 [A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 1, 1-8]을 참조하기 바란다. 그러나, 본원에서, "고관능성 초분지형"은 분자도, 즉 분자 당 수지상 결합의 평균 개수 + 말단기의 평균 개수가 10 내지 99.9%, 바람직하게는 20 내지 99%, 특히 바람직하게는 30 내지 90%임을 의미한다 (이와 관련하여 문헌 [H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 30] 참조).

[0212] 폴리에스테르 B3)의 몰 질량  $M_w$ 는 500 내지 50,000 g/몰, 바람직하게는 1000 내지 20,000 g/몰, 특히 바람직하게는 1000 내지 19,000 g/몰이다. 다분산도는 1.2 내지 50, 바람직하게는 1.4 내지 40, 특히 바람직하게는 1.5 내지 30, 매우 특히 바람직하게는 1.5 내지 10이다. 이들은 보통 매우 가용성이고, 즉, 테트라히드로포란 (THF), n-부틸 아세테이트, 에탄올 및 다른 다양한 용매 중 50 중량% 이하, 일부 경우에는 심지어 80 중량% 이하의 폴리에스테르 B3)을 사용하여 육안으로 어떠한 젤 입자도 발견할 수 없는 투명한 용액을 제조할 수 있다.

[0213] 고관능성 초분지형 폴리에스테르 B3)은 카르복시-말단, 카르복시- 및 히드록시-말단 또는 히드록시-말단이나, 바람직하게는 단지 히드록시-말단이다.

[0214] 사용되는 초분지형 폴리카르보네이트 B2)/폴리에스테르 B3)는 입자 크기가 20 내지 500 nm이다. 이를 나노입자는 중합체 블렌드 중에 미세하게 분산된 형태로 있으며, 컴파운딩된 물질 중 입자의 크기는 20 내지 500 nm, 바람직하게는 50 내지 300 nm이다.

[0215] 상기 유형의 컴파운딩된 물질은 예를 들어 울트라듀어® 하이 스피드 (Ultradur® high speed)로서 시판된다.

[0216] 하기 화학식 XII의 저분자량 폴리알킬렌 글리콜 에스테르 (PAGE) B4)도 마찬가지로 유동 개선제로서 사용될 수 있으며, 이는 WO 98/11164 A1호에 공지되어 있다.



[0218] 상기 식에서,

[0219] R은 1개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 분지쇄 또는 직쇄 알킬기이고,

[0220] Z는 분지쇄 또는 직쇄  $C_2$  내지  $C_{15}$  알킬렌기이고,

[0221] n은 2 내지 20의 정수이다.

[0222] 이스트만 케미칼 비.브이. (Eastman Chemical B.V., 네덜란드 헤이그 소재)로부터 TEG-EH-플라스티사이저 (TEG-EH-Plasticizer, CAS No. 94-28-0)로 판매되는 트리에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트) (TEG-EH)가 특히 바람직하다.

[0223] B) 성분들의 혼합물이 사용되는 경우, 성분 B1) 대 B2) 또는 B2) 대 B3) 또는 B1) 대 B3) 또는 B1) 대 B4) 또는 B2) 대 B4) 또는 B3) 대 B4)의 비는 바람직하게는 1:20 내지 20:1, 특히 1:15 내지 15:1, 매우 특히 1:5 내지 5:1이다. 예를 들어 B1), B2) 및 B3)로 이루어진 3원 혼합물이 사용되는 경우, 혼합비는 바람직하게는 1:1:20 내지 1:20:1 또는 20:1:1 이하이다. 이는 B4)를 사용하는 3원 혼합물에도 마찬가지로 적용된다.

[0224] 바람직한 한 실시양태에서, 본 발명은 사용된 열가소성 물질이 A) 99.99 내지 10 중량부, 바람직하게는 99.5 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 99.0 내지 55 중량부의 폴리아미드, 및

[0225] B1) 0.01 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.25 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 1.0 내지 15 중량부의 1종 이상의 올레핀, 바람직하게는 1종의  $\alpha$ -올레핀과 지방족 알코올, 바람직하게는 1개 내지 30개의 탄소 원자가 있는 지방족 알코올의 1종 이상의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 1종 이상의 공중합체 (2.16 kg의 시험 중량으로 190°C에서 측정 또는 결정한 MFI (용융 유동 지수)가 100 g/10분 이상임)를 포함하는 중합체 성형 조성물을 포함하고, 본체와 열가소성 물질 사이의 단단한 맞물림 결합이 본체의 악연 도금된 표면에 의해 달성되는 것을 특징으로 하는, 본체에 단단히 연결되고 성형-부착된 열가소성 물질로 이루어진 보강 구조를 가지고 악연 도금된 철로 이루어진 본체로 이루어진 경량 성분을 제공한다.

[0226] 특히 바람직한 한 실시양태에서, 본 발명은 본체가 외피형 디자인이고, 상기 본체의 내부 또는 외부가 본체에

단단히 연결되고 동일한 성형-부착된 열가소성 물질로 이루어진 보강 구조를 추가로 갖는, 성분 A) 및 B1)의 종합체 성형 조성물로부터 얻을 수 있는 경량 성분을 제공하고, 별법의 한 실시양태에서, 본체에 대한 그의 연결은 불연속적 연결 부위에서 추가로 달성된다. 이들 불연속적 연결 부위는 바람직하게는 본체 내의 천공일 수 있으며, 여기서 열가소성 물질은 상기 천공을 통해 천공의 영역에 걸쳐 뻗어있어, 임의의 경우에 이미 본체의 아연 도금된 철 표면에 의해 달성되는 단단한 맞물림 결합을 추가로 보강한다. 보강 구조는 바람직하게는 늑재형 또는 별집형이다.

- [0227] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 혼성 디자인의 경량 성분을 위해 사용되는 성형 조성물은 성분 A), 및 임의로는, B) 이외에
- [0228] C) 0.001 내지 75 중량부, 바람직하게는 10 내지 70 중량부, 특히 바람직하게는 20 내지 65 중량부, 특히 바람직하게는 30 내지 65 중량부의 충전제 또는 보강재를 또한 포함한다.
- [0229] 사용되는 충전제 또는 보강재는 예를 들어 활석 또는 운모, 실리케이트, 석영, 이산화티타늄, 규화석, 고령토, 비결정질 실리카, 탄산마그네슘, 백악, 장석, 황산바륨, 유리 비드를 기재로 하는 2종 이상의 상이한 충전제 및 /또는 보강재로 이루어진 혼합물, 및/또는 탄소 섬유 및/또는 유리 섬유를 기재로 하는 섬유상 충전제 및/또는 보강재를 또한 포함할 수 있다. 활석, 운모, 실리케이트, 석영, 이산화티타늄, 규화석, 고령토, 비결정질 실리카, 탄산마그네슘, 백악, 장석, 황산바륨 및/또는 유리 섬유를 기재로 하는 광물 미립자 충전제를 사용하는 것이 바람직하다. 활석, 규화석, 고령토 및/또는 유리 섬유를 기재로 하는 광물 미립자 충전제를 사용하는 것이 특히 바람직하며, 유리 섬유가 매우 특히 바람직하다.
- [0230] 예를 들어 자동차 적용에서 외부 차체 부품을 위해서와 같이, 특히 치수 안정성 및 고열 치수 안정성에 있어서 등방성이 요구되는 적용에 있어서, 광물 충전제, 특히 활석, 규화석 또는 고령토를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0231] 또한, 침상 광물 충전제를 사용하는 것도 특히 바람직하다. 본 발명에 따르면, 용어 침상 광물 충전제는 뚜렷한 침상 특성을 갖는 광물 충전제를 의미한다. 언급될 수 있는 예에는 침상 규화석이 있다. 광물의 길이:직경비는 바람직하게는 2:1 내지 35:1, 특히 바람직하게는 3:1 내지 19:1, 특히 바람직하게는 4:1 내지 12:1이다. 실라스 입도분석기(CILAS GRANULOMETER)를 사용하여 측정된 본 발명의 침상 광물의 평균 입자 크기는 바람직하게는  $20 \mu\text{m}$  미만, 특히 바람직하게는  $15 \mu\text{m}$  미만, 특히 바람직하게는  $10 \mu\text{m}$  미만이다.
- [0232] 충전제 및/또는 보강재는, 적절하다면, 예를 들어 실란 기재의 커플링제 또는 커플링제 시스템으로 표면 개질될 수 있다. 그러나, 이 예비처리는 필수적이지는 않다. 그러나, 특히 유리 섬유가 사용되는 경우에 실란 이외에 중합체 분산제, 필름-형성제, 분지제 및/또는 유리 섬유 가공 보조제를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0233] 본 발명에 따라 특히 바람직하게 사용되는 유리 섬유는 연속적인 필라멘트 섬유의 형태로 또는 잘려진 또는 분쇄된 유리 섬유의 형태로 첨가되고, 이를 섬유의 직경은 일반적으로 7 내지  $18 \mu\text{m}$ , 바람직하게는 9 내지  $15 \mu\text{m}$ 이다. 섬유에 적합한 사이즈 시스템(size system) 및 예를 들어 실란 기재의 커플링제 또는 커플링제 시스템이 제공될 수 있다.
- [0234] 실란을 기재로 하고 일반적으로 예비처리 공정에 사용되는 커플링제는 실란 화합물, 바람직하게는 하기 화학식 XIII의 실란 화합물이다.
- [0235]  $(M-(\text{CH}_2)_q)_k-\text{Si}-(\text{O}-\text{C}_r\text{H}_{2r+1})_{4-k}$  (XIII)
- [0236] 상기 식에서,
- [0237] M은  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{HO}^-$  또는 이고,
- [0238] q는 2 내지 10, 바람직하게는 3 내지 4의 정수이고,
- [0239] r은 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2의 정수이고,
- [0240] k는 1 내지 3, 바람직하게는 1의 정수이다.
- [0241] 추가로 바람직한 커플링제는 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노부틸트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란, 아미노부틸트리에톡시실란의 군으로부터의 실란 화합물, 및 또한 치환기 M으로서 글리시딜기가 있는 상응하는 실란이다.

- [0242] 충전제의 개질을 위한 표면 코팅에 일반적으로 사용되는 실란 화합물의 양은 광물 충전제를 기준으로 0.05 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 1.5 중량%, 특히 0.5 내지 1 중량%이다.
- [0243] 성형 조성물 또는 성형물을 제공하는 공정의 결과, 미립자 충전제의 d<sub>97</sub> 값 또는 d<sub>50</sub> 값은 원래 사용된 충전제에서보다 성형 조성물 또는 성형물에서 더 작을 수 있다. 성형 조성물 또는 성형물을 제공하는 공정의 결과, 성형 조성물 또는 성형물 중 유리 섬유의 길이 분포는 원래 사용된 것보다 더 짧을 수 있다.
- [0244] 별법의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 혼성 디자인의 경량 성분의 제조를 위해 사용되는 중합체 성형 조성물은, 적절하다면, 성분 A), 및 적절하다면, B) 및/또는 C) 이외에, 또는 B) 및/또는 C) 대신에
- [0245] D) 0.001 내지 30 중량부, 바람직하게는 5 내지 25 중량부, 특히 바람직하게는 9 내지 19 중량부의 1종 이상의 난연성 첨가제를 또한 포함할 수 있다.
- [0246] 사용되는 난연성 첨가제 또는 난연제 D)는 상승작용제와 함께 시판되는 유기 할로겐 화합물을 포함할 수 있거나 시판되는 유기 질소 화합물 또는 유기/무기 인 화합물을 개별적으로 또는 혼합물로 포함할 수 있다. 수산화마그네슘 또는 Ca Mg 탄산염 수화물 (예를 들어, DE-A 4 236 122호 (= CA 210 9024 A1호))과 같은 광물 난연성 첨가제를 사용하는 것도 또한 가능하다. 또한, 지방족 또는 방향족 셀폰산의 염을 사용하는 것도 가능하다. 할로겐 함유 화합물, 특히 브롬화 및 염소화 화합물의 언급될 수 있는 예에는 에틸렌-1,2-비스테트라브로모프탈 이미드, 에폭시화 테트라브로모비스페놀 A 수지, 테트라브로모비스페놀 A 올리고카르보네이트, 테트라클로로비스페놀 A 올리고카르보네이트, 펜타브로모폴리아크릴레이트, 브롬화 폴리스티렌 및 데카브로모디페닐 에테르가 있다. 적합한 유기 인 화합물의 예에는 WO-A 98/17720호 (= US 6 538 024호)에 따른 인 화합물, 예를 들어 트리페닐 포스페이트 (TPP), 레조르시놀 비스(디페닐 포스페이트) (RDP) 및 그로부터 유도된 올리고머, 및 또한 비스페놀 A 비스(디페닐 포스페이트) (BDP) 및 그로부터 유도된 올리고머, 및 또한 유기 및 무기 포스폰산 유도체 및 이들의 염, 유기 및 무기 포스핀산 유도체 및 이들의 염, 특히 금속 디알킬포스피네이트, 예컨대 알루미늄 트리스[디알킬포스피네이트] 또는 아연 비스[디알킬포스피네이트], 및 또한 적린, 포스파이트, 하이포포스파이트, 포스핀 옥사이드, 포스파젠, 멜라민 파이로포스페이트 및 이들의 혼합물이 있다. 사용될 수 있는 질소화합물에는 알란토인 유도체, 시아누르산 유도체, 디시안디아미드 유도체, 글리콜루릴 유도체, 구아닌 유도체, 암모늄 유도체 및 멜라민 유도체의 군으로부터의 것들, 바람직하게는 알란토인, 벤조구안아민, 글리콜루릴, 멜라민, 멜라민의 축합물, 예를 들어 멜렘, 멜람 또는 멜롬, 또는 보다 높은 축합 수준의 상기 유형의 화합물 및 산과의 멜라민의 부가물, 예를 들어 시아누르산과의 부가물 (멜라민 시아누레이트), 인산과의 부가물 (멜라민 포스페이트) 또는 축합 인산과의 부가물 (예를 들어, 멜라민 폴리포스페이트)이 있다. 적합한 상승작용제의 예에는 안티몬 화합물, 특히 삼산화안티몬, 안티몬산나트륨 및 오산화안티몬, 아연 화합물, 예를 들어 붕산아연, 산화아연, 인산아연 및 황화아연, 주석 화합물, 예를 들어 주석 스태네이트 및 붕산주석, 및 또한 마그네슘 화합물, 예를 들어 산화마그네슘, 탄산마그네슘 및 붕산마그네슘이 있다. 또한 탄화제로서 공지된 물질도 난연제에 첨가할 수 있으며, 탄화제로서 공지된 물질의 예로는 폐놀포름알데히드 수지, 폴리카르보네이트, 폴리페닐 에테르, 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리에테르 셀론, 폴리페닐렌 셀파이드 및 폴리에테르 케톤이 있으며, 또한 적하방지제, 예컨대 테트라플루오로에틸렌 중합체도 첨가할 수 있다.
- [0247] 또 다른 별법의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 혼성 디자인의 경량 성분의 제조를 위해 사용되는 중합체 성형 조성물은 또한, 적절하다면, 성분 A), 및 적절하다면, B) 및 C) 및/또는 D) 이외에, 또는 B) 및/또는 C) 및/또는 D) 대신에
- [0248] E) 0.001 내지 80 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 19 중량부, 특히 바람직하게는 9 내지 15 중량부의 1종 이상의 엘라스토머 개질제를 포함할 수 있다.
- [0249] 성분 E)로서 사용되는 엘라스토머 개질제는
- [0250] E.1 하기 E.2 상의 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 90 중량%의 1종 이상의 비닐 단량체, 및
- [0251] E.2 95 내지 5 중량%, 바람직하게는 70 내지 10 중량%의, 유리 전이 온도가 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -20°C 미만인 1종 이상의 그래프트 기재
- [0252] 의 1종 이상의 그래프트 중합체를 포함한다.
- [0253] 그래프트 기재 E.2의 평균 입자 크기 (d<sub>50</sub> 값)는 일반적으로 0.05 내지 10 μm, 바람직하게는 0.1 내지 5 μm, 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 μm이다.

- [0254] 단량체 E.1은 바람직하게는
- [0255] E.1.1 50 내지 99 중량%의, 비닐방향족 및/또는 고리-치환된 비닐방향족 (예컨대 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌) 및/또는 ( $C_1-C_8$ )-알킬 메타크릴레이트 (예를 들어 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트), 및
- [0256] E.1.2 1 내지 50 중량%의, 비닐 시아나이드 (불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및/또는 ( $C_1-C_8$ )-알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트) 및/또는 불포화 카르복실산의 유도체 (예컨대 무수물 및 이미드) (예를 들어 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드)
- [0257] 로 이루어진 혼합물이다.
- [0258] 바람직한 단량체 E.1.1은 단량체 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 중 1종 이상으로부터 선택되고, 바람직한 단량체 E.1.2는 단량체 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 메틸 메타크릴레이트 중 1종 이상으로부터 선택된다.
- [0259] 특히 바람직한 단량체는 E.1.1이 스티렌이고 E.1.2가 아크릴로니트릴이다.
- [0260] 엘라스토머 개질제 E)에 사용되는 그래프트 중합체에 적합한 그래프트 기재 E.2의 예는 디엔 고무, EP(D)M 고무, 즉 에틸렌/프로필렌, 및 적절하다면, 디엔 기재의 고무, 아크릴레이트 고무, 폴리우레탄 고무, 실리콘 고무, 클로로프렌 고무 및 에틸렌-비닐 아세테이트 고무이다.
- [0261] 바람직한 그래프트 기재 E.2는 (예를 들어 부타디엔, 이소프렌 등을 기재로 하는) 디엔 고무 또는 디엔 고무의 혼합물이거나 디엔 고무 또는 이들의 혼합물과 추가의 공중합성 단량체 (예를 들어 E.1.1 및 E.1.2에 따른 단량체)의 공중합체이되, 성분 E.2의 유리 전이 온도는 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -10°C 미만이다.
- [0262] 특히 바람직한 그래프트 기재 E.2의 예에는 DE-A 2 035 390호 (= US-A 3 644 574호) 또는 DE-A 2 248 242호 (= GB-A 1 409 275호) 또는 문헌 [Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie [Encyclopaedia of Industrial Chemistry], Vol. 19 (1980), pp. 280 et seq]에서 예로서 기재된 바와 같은 ABS 중합체 (유화, 벌크 및 혼탁 ABS)가 있다. 그래프트 기재 E.2의 겔 함량은 바람직하게는 30 중량% 이상, 특히 바람직하게는 40 중량% 이상이다 (톨루엔 중에서 측정).
- [0263] 엘라스토머 개질제 또는 그래프트 중합체 E)는 자유-라디칼 중합을 통해, 예를 들어 유화 중합, 혼탁 중합, 용액 중합 또는 벌크 중합을 통해, 바람직하게는 유화 중합 또는 벌크 중합을 통해 제조된다.
- [0264] 다른 특히 적합한 그래프트 고무에는 US-A 4 937 285호에 따른 유기 과산화수소물 및 아스코르브산으로 이루어진 개시제 시스템을 사용하는 산화환원 개시를 통해 제조된 ABS 중합체가 있다.
- [0265] 그래프트화 반응 동안 그래프트 단량체가 그래프트 기재 상에 반드시 완전히 그래프트화되지는 않는다는 것이 공지되어 있기 때문에, 그래프트 기재의 존재하에 그래프트 단량체의 (공)중합을 통해 얻어지고 후처리 동안 동반 생성된 생성물도 또한 본 발명에 따른 그래프트 중합체 E)이다.
- [0266] 적합한 아크릴레이트 고무는 그래프트 기재 E.2를 기재로 하며, 이는 바람직하게는 알킬 아크릴레이트와, 적절하다면, E.2를 기준으로 40 중량% 이하의 다른 중합성 에틸렌계 불포화 단량체로 이루어진 중합체이다. 바람직한 중합성 아크릴산 에스테르 중에는  $C_1-C_8$ -알킬 에스테르, 예컨대 메틸, 에틸, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실 에스테르; 할로알킬 에스테르, 바람직하게는 할로- $C_1-C_8$ -알킬 에스테르, 예컨대 클로로에틸 아크릴레이트, 및 또한 상기 단량체의 혼합물이 있다.
- [0267] 가교를 위해, 1개 초과의 중합성 이중 결합이 있는 단량체가 공중합될 수 있다. 가교 단량체의 바람직한 예는 3개 내지 8개의 탄소 원자가 있는 불포화된 모노카르복실산의 에스테르, 및 3개 내지 12개의 탄소 원자가 있는 불포화 1가 알코올 또는 2개 내지 4개의 OH기 및 2개 내지 20개의 탄소 원자가 있는 포화 폴리올의 에스테르, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트; 다불포화 헤테로시클릭 화합물, 예를 들어 트리비닐 및 트리알릴 시아누레이트; 다관능성 비닐 화합물, 예를 들어 디- 및 트리비닐벤젠; 및 또한 트리알릴 포스페이트 및 디알릴 프탈레이트이다.
- [0268] 바람직한 가교 단량체는 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 및 3개 이

상의 에틸렌계 불포화 기가 있는 헤테로시클릭 화합물이다.

[0269] 특히 바람직한 가교 단량체는 환형 단량체 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아크릴로일 헥사히드로-s-트리아진 및 트리알릴벤젠이다. 가교 단량체의 양은 그래프트 기재 E.2를 기준으로 바람직하게는 0.02 내지 5 중량%, 특히 0.05 내지 2 중량%이다.

[0270] 3개 이상의 에틸렌계 불포화 기가 있는 환형 가교 단량체의 경우, 그 양을 상기 그래프트 기재 E.2의 1 중량% 미만으로 제한하는 것이 유리하다.

[0271] 적절하다면, 아크릴산 에스테르와 함께 사용될 수 있는, 그래프트 기재 E.2의 제조에 바람직한 "다른" 중합성 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 아크릴로니트릴, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 아크릴아미드, 비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 에테르, 메틸 메타크릴레이트, 부타디엔이다. 그래프트 기재 E.2로서 바람직한 아크릴레이트 고무는 젤 함량이 60 중량% 이상인 유화 중합체이다.

[0272] E.2에 따르는 추가의 적합한 그래프트 기재는 DE-A 3 704 657호 (= US 4 859 740호), DE-A 3 704 655호 (= US 4 861 831호), DE-A 3 631 540호 (= US 4 806 593호) 및 DE-A 3 631 539호 (= US 4 812 515호)에 기재된 바와 같은, 그래프트화에 대해 활성인 부위를 갖는 실리콘 고무이다.

[0273] 그래프트 중합체를 기재로 하는 엘라스토머 개질제와 함께, 그래프트 중합체를 기재로 하지 않고 유리 전이 온도가 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만, 특히 바람직하게는 -20°C 미만인 엘라스토머 개질제를 성분 E)로서 사용하는 것도 또한 가능하다. 특히, 이들은 예로서 블럭 공중합체 구조의 엘라스토머일 수 있다. 특히, 이들은 예로서 열가소성 용융될 수 있는 엘라스토머일 수 있다. 여기서 예로서 언급된 바람직한 물질은 EPM 고무, EPDM 고무 및/또는 SEBS 고무이다.

[0274] 또 다른 별법의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 혼성 디자인의 경량 성분의 제조를 위해 사용되는 중합체 성형 조성물은 또한, 적절하다면, 성분 A), 및 적절하다면, B) 및/또는 C) 및/또는 D) 및/또는 E) 이외에, 또는 B), C), D) 또는 E) 대신에,

[0275] F) 0.001 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 3 중량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.9 중량부의 추가의 통상적인 첨가제를 포함할 수 있다.

[0276] 본 발명의 목적을 위해, 통상적인 첨가제의 예는 안정화제 (예를 들어, UV 안정화제, 열 안정화제, 감마선 안정화제), 정전 방지제, 유동 보조제, 이형제, 추가의 방염 첨가제, 유화제, 기핵제, 가소제, 윤활제, 염료, 안료, 및 전기 전도성을 증가시키기 위한 첨가제이다. 언급된 첨가제 및 추가의 적합한 첨가제는 문헌 [Gaechter, Mueller, Kunststoff-Additive (Plastics Additives), 3rd Edition, Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1989] 및 문헌 [Plastics Additives Handbook, 5th Edition, Hanser-Verlag, Munich, 2001]에 예로서 기재되어 있다. 상기 첨가제는 단독으로 또는 혼합물로, 또는 마스터배치(masterbatch)의 형태로 사용될 수 있다.

[0277] 사용되는 바람직한 안정화제는 입체 장애형 페놀, 히드로퀴논, 방향족 2차 아민, 예를 들어 디페닐아민, 치환된 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 벤조페논, 및 또한 상기 군의 다양한 치환된 대표적인 것들, 및 이들의 혼합물이다.

[0278] 사용되는 바람직한 안료 및 염료는 이산화티타늄, 황화아연, 울트라마린 블루, 산화철, 카본 블랙, 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 페릴렌, 니그로신 및 안트라퀴논이다.

[0279] 사용되는 바람직한 기핵제는 나트륨 폐닐포스피네이트 또는 칼슘 폐닐포스피네이트, 산화알루미늄, 이산화규소 또는 활석, 특히 바람직하게는 활석이다.

[0280] 사용되는 바람직한 윤활제 및 이형제는 에스테르 왁스, 웬타에리트리톨 테트라스테아레이트 (PETS), 장쇄 지방산 (예를 들어, 스테아르산 또는 베렌산) 및 지방산 에스테르, 그의 염 (예를 들어, Ca 스테아레이트 또는 Zn 스테아레이트), 및 또한 아미드 유도체 (예를 들어, 에틸렌비스스테아릴아미드) 또는 몬탄 왁스 (사슬 길이가 28개 내지 32개의 탄소 원자인 포화 칙쇄 카르복실산으로 이루어진 혼합물), 및 또한 저분자량 폴리에틸렌 왁스 및 폴리프로필렌 왁스이다.

[0281] 사용되는 바람직한 가소제는 디옥틸 프탈레이트, 디벤질 프탈레이트, 부틸 벤질 프탈레이트, 탄화수소 오일, N-(n-부틸)벤젠설폰아미드이다.

[0282] 전기 전도성을 증가시키기 위해 첨가될 수 있는 바람직한 첨가제는 카본 블랙, 전도성 블랙, 카본 소섬유, 나노 크기 흑연 섬유 및 탄소 섬유, 흑연, 전도성 중합체, 금속 섬유, 및 또한 전기 전도성을 증가시키는 다른 통상

적인 첨가제이다. 바람직하게 사용될 수 있는 나노크기 섬유는 (예를 들어, 하이페리온 캐탈리시스(Hyperion Catalysis)로부터의) "단일벽 탄소 나노튜브" 또는 "다중벽 탄소 나노튜브"로 공지된 것들이다.

[0283] 또 다른 별법의 바람직한 실시양태에서, 폴리아미드 성형 조성물은 또한, 적절하다면, 성분 A), 및 적절하다면, B), 및/또는 C), 및/또는 D), 및/또는 E), 및/또는 F) 이외에, 또는 B), C), D), E) 또는 F) 대신에,

[0284] G) 0.5 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 20 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 10 중량부, 가장 바람직하게는 3 내지 7 중량부의 상용화제를 포함할 수 있다.

[0285] 사용되는 상용화제는 바람직하게는 극성 기가 있는 열가소성 중합체를 포함한다.

[0286] 따라서, 본 발명에 따라, 사용될 수 있는 중합체는

[0287] G.1 비닐방향족 단량체,

[0288] G.2  $C_2-C_{12}$ -알킬 메타크릴레이트,  $C_2-C_{12}$ -알킬 아크릴레이트, 메타크릴로니트릴 및 아크릴로니트릴의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체, 및

[0289] G.3  $\alpha, \beta$ -불포화 성분을 함유하는 디카르복실산 무수물을 함유하는 것이다.

[0290] G.1, G.2 및 G.3으로 이루어진, 사용되는 성분은 바람직하게는 언급된 단량체의 삼원공중합체를 포함한다. 따라서, 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물의 삼원공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 이러한 삼원공중합체는 인장 강도 및 파쇄시의 인장 변형률과 같은 기계적 특성의 개선에 기여한다. 삼원공중합체에서 말레산 무수물의 양은 광범위하게 다양할 수 있다. 상기 양은 바람직하게는 0.2 내지 5 몰%이다. 0.5 내지 1.5 몰%의 양이 특히 바람직하다. 이 범위에서, 인장 강도 및 파쇄시의 인장 변형률에 대해 특히 우수한 기계적 특성이 달성된다.

[0291] 삼원공중합체는 공지된 방식으로 제조될 수 있다. 한 적합한 방법은 삼원공중합체의 단량체 성분, 예를 들어 스티렌, 말레산 무수물 또는 아크릴로니트릴을 적합한 용매, 예를 들어 메틸 에틸 케톤(MEK) 중에 용해시키는 것이다. 하나, 또는 적절하다면, 하나 이상의 화학적 개시제를 상기 용액에 첨가한다. 바람직한 개시제는 과산화물이다. 이어서, 상기 혼합물을 승온에서 수시간 동안 중합시킨다. 이어서, 용매 및 미반응 단량체를 그 자체로 공지된 방식으로 제거한다.

[0292] 삼원공중합체 중의 성분 G.1(비닐방향족 단량체) 대 성분 G.2(예를 들어, 아크릴로니트릴 단량체)의 비는 바람직하게는 80:20 내지 50:50이다.

[0293] 비닐방향족 단량체 G.1로서 스티렌이 특히 바람직하다. 아크릴로니트릴은 특히 바람직하게는 성분 G.2에 대해 적합하다. 말레산 무수물은 바람직하게는 성분 G.3으로 특히 적합하다.

[0294] EP-A 0 785 234호 (= US 5 756 576호) 및 EP-A 0 202 214호 (= US 4 713 415호)에는 본 발명에 따라 사용될 수 있는 상용화제 G)의 예가 기재되어 있다. 본 발명에 따라, EP-A 0 785 234에서 언급된 중합체가 특히 바람직하다.

[0295] 상용화제는 성분 G)에 단독으로, 또는 서로와의 임의의 원하는 혼합물로 존재할 수 있다.

[0296] 상용화제로서 특히 바람직한 또 다른 물질은 1 몰%의 말레산 무수물을 함유하는 2.1:1 중량비의 스티렌과 아크릴로니트릴의 삼원공중합체이다.

[0297] 성분 G)는 특히, 성형 조성물이 E) 하에 기재된 바와 같은 그래프트 중합체를 포함하는 경우에 사용된다.

[0298] 본 발명에 따라, 성분들의 하기 조합이 혼성화 경량 성분에 사용하기 위한 중합체 성형 조성물에서 바람직하다:

[0299] A; A,B; A,B,C; A,B,D; A,B,E; A,B,F; A,B,G; A,B,C,D; A,B,C,E; A,B,C,F; A,B,C,G; A,B,D,E; A,B,D,F; A,B,D,G; A,B,E,F; A,B,E,G; A,B,F,G; A,B,C,D,E; A,B,C,D,G; A,B,C,F,G; A,B,E,F,G; A,B,D,F,G; A,B,C,D,E,F; A,B,C,D,E,G; A,B,D,E,F,G; A,B,C,E,F,G; A,B,C,D,E,G; A,B,C,D,E,F,G.

[0300] 전체 성분에 걸쳐 플라스틱-금속 혼성 기술의 적용을 기반으로 하는, 사용되는 중합체 성형 조성물로부터 본 발명에 따라 제조된 샌드위치 구조의 차체 측면 프레임은 열가소성 물질에 대한 본체, 즉 외부 프레임 성분 및 내부 프레임 성분으로 이루어진 측면 프레임의 매우 단단한 연결을 특징으로 한다.

[0301] 특히 바람직하게 사용되는 폴리아미드 및 여기에 혼합된 유동 개선제로부터 본 발명에 따라 제조된 보강 구조는 매우 높은 내충격성을 갖고, 실온에서 약 19,000 MPa의 유난히 높은 텐성을 갖는다. 폴리아미드가 예를 들어

성분 B1)과 조합하여 사용되는 경우, 유리 섬유의 함량은 30 중량%에서 60 중량%로 배가되어, 그로부터 제조된 차체 측면 프레임의 강성이 두 배로 될 수 있다. 놀랍게도, 여기서 중합체 성형 조성물의 밀도는 단지 약 15 내지 20%만 증가한다. 이는 현저하게 감소된 제조 비용으로, 동일한 기계적 성능에 대해 성분, 즉 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임의 벽 두께의 상당한 감소를 가능케 한다. 놀랍게도, 차체 측면 프레임에 대해 본 발명에 따른 성분에 의해 통상적으로 제조된 성분과 비교하여, 중량 및 제조 비용의 30 내지 40%의 감소를 달성할 수 있다.

[0302] 그러나, 본 발명은 또한, 각각 루프 아치 단편, 본체 플로어 세로 부재 단편 및 중앙 컬럼 단편에 의해 한정된 하나 이상의 구멍이 있고 서로 단단히 연결된, 각각 단일편으로서 제작된 금속 외부 프레임 및 최소 개수의 개별 금속 시트로부터 제작된, 특히 바람직하게는 단일 부품으로 제작된 금속 내부 프레임, 및 상기 연결에 의해 금속 외부 프레임과 금속 내부 프레임 사이에 생성된 공동이 성형-부착된 플라스틱으로 이루어진 보강 구조에 의해 보강되며, 상기 보강 구조가 상기 두 프레임과의 단단한 금속-플라스틱 연결에 참여하고, 상기 두 프레임 구조가 상기 두 프레임과의 단단한 금속-플라스틱 연결에 특징으로 하는, 자동차, 바람직하게는 승용차의 차체 프레임 측면 성분의 제조 방법을 제공한다.

[0303] 그러나, 본 발명은 또한, 차체가 각각 루프 아치 단편, 본체 플로어 세로 부재 단편 및 중앙 컬럼 단편에 의해 한정된 하나 이상의 구멍이 있고 서로 단단히 연결된, 각각 단일편으로 제작된 금속 외부 프레임 및 최소 개수의 개별 금속 시트로부터 제작된, 특히 바람직하게는 단일 부품으로 제작된 금속 내부 프레임이 있는 프레임 측면 성분으로 이루어지고, 상기 연결에 의해 금속 외부 프레임과 금속 내부 프레임 사이에 생성된 공동이 성형-부착된 플라스틱으로 이루어진 보강 구조에 의해 보강되며, 상기 보강 구조가 상기 두 프레임과의 단단한 금속-플라스틱 연결에 참여하는 것을 특징으로 하는, 자동차, 바람직하게는 승용차의 중량을 감소시키는 방법을 제공한다.

[0304] 그러나, 본 발명은 또한, 차체가 각각 루프 아치 단편, 본체 플로어 세로 부재 단편 및 중앙 컬럼 단편에 의해 한정된 하나 이상의 구멍이 있고 서로 단단히 연결된, 각각 단일편으로 제작된 금속 외부 프레임 및 최소 개수의 개별 금속 시트로부터 제작된, 특히 바람직하게는 단일 부품으로 제작된 금속 내부 프레임이 있는 프레임 측면 성분으로 이루어지고, 상기 연결에 의해 금속 외부 프레임과 금속 내부 프레임 사이에 생성된 공동이 성형-부착된 플라스틱으로 이루어진 보강 구조에 의해 보강되며, 상기 보강 구조가 상기 두 프레임과의 단단한 금속-플라스틱 연결에 참여하는 것을 특징으로 하는 자동차, 바람직하게는 승용차를 제공한다.

### 실시예

[0306] 아연 도금된 시트 철로 이루어진 금속 외부 프레임 및 금속 내부 프레임을 기반으로 하고 본 발명에 따라 제조하고자 하는 차체 프레임 측면 성분을 란세스 도이치란트 게엠베하(Lanxess Deutschland GmbH; 독일 레버쿠젠에 소재함)의 브로셔 [Durethan®: technische Kunststoffe auf Basis von Polyamid 6, Polyamid 66 und Copolyamid [Engineering plastics based on nylon-6, nylon-6,6 and copolyamide] (order No.: LXS-SCP-012 DE, 2008년 7월 발행)]의 7면 내지 39면 기재에 따라 하기 플라스틱으로 제조하였다.

[0307] a) 두레탄(Durethan)® BKV30 H2.0 (유리 섬유 보강된 기본 등급 PA 6)

[0308] b) 두레탄® DP BKV60 H2.0 EF (유리 섬유 보강됨, 자유 유동 등급 PA 6)

[0309] c) 두레탄® DP BKV35 XF (유리 섬유 보강됨, 극도의 자유 유동 등급 PA 6)

[0310] d) 두레탄® BKV215 (유리 섬유 보강된 개선된 인성 등급 PA 6)

[0311] e) 두레탄® B30S (보강되지 않은 기본 등급 PA 6)

[0312] f) 두레탄® AKV50 H2.0 (유리 섬유 보강된 기본 등급 PA 6,6)

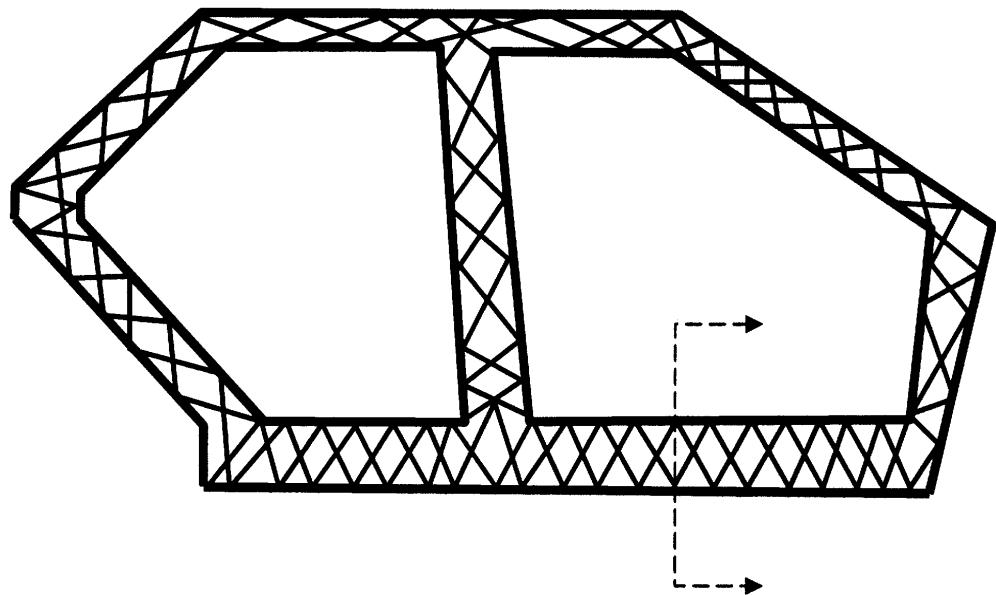
### **부호의 설명**

[0313] A = 외부 혼성 측벽

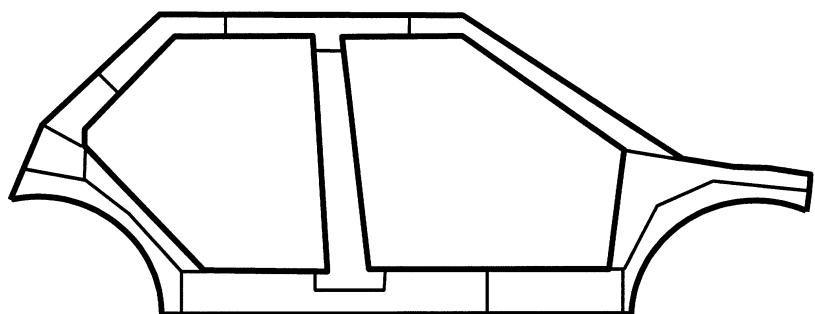
B = 내부 측벽

도면

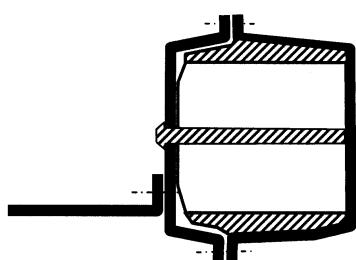
도면1



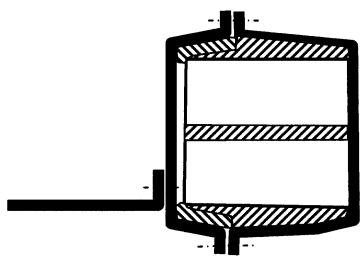
도면2



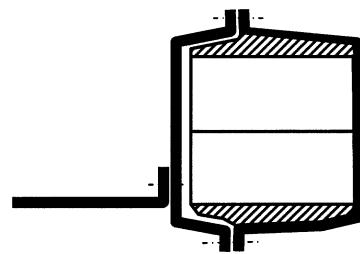
도면3



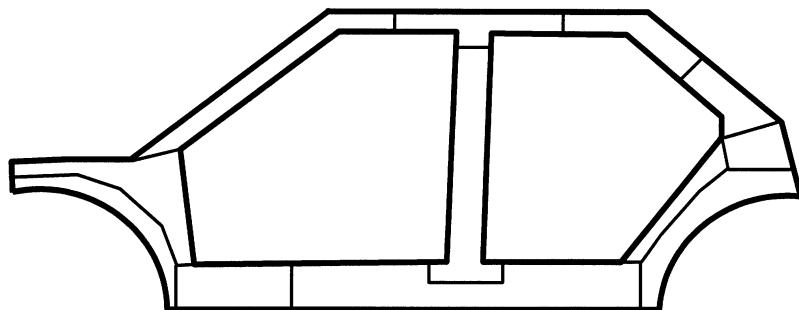
도면4



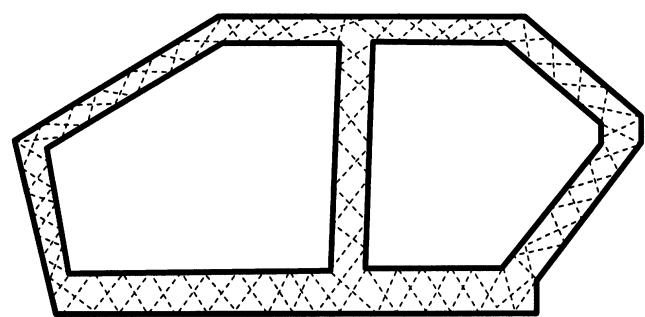
도면5



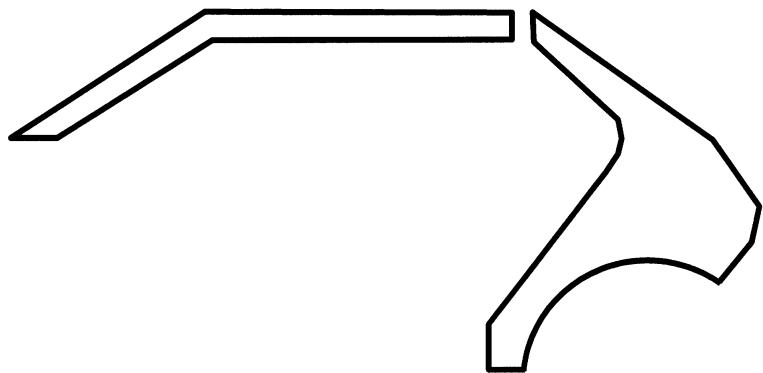
도면6



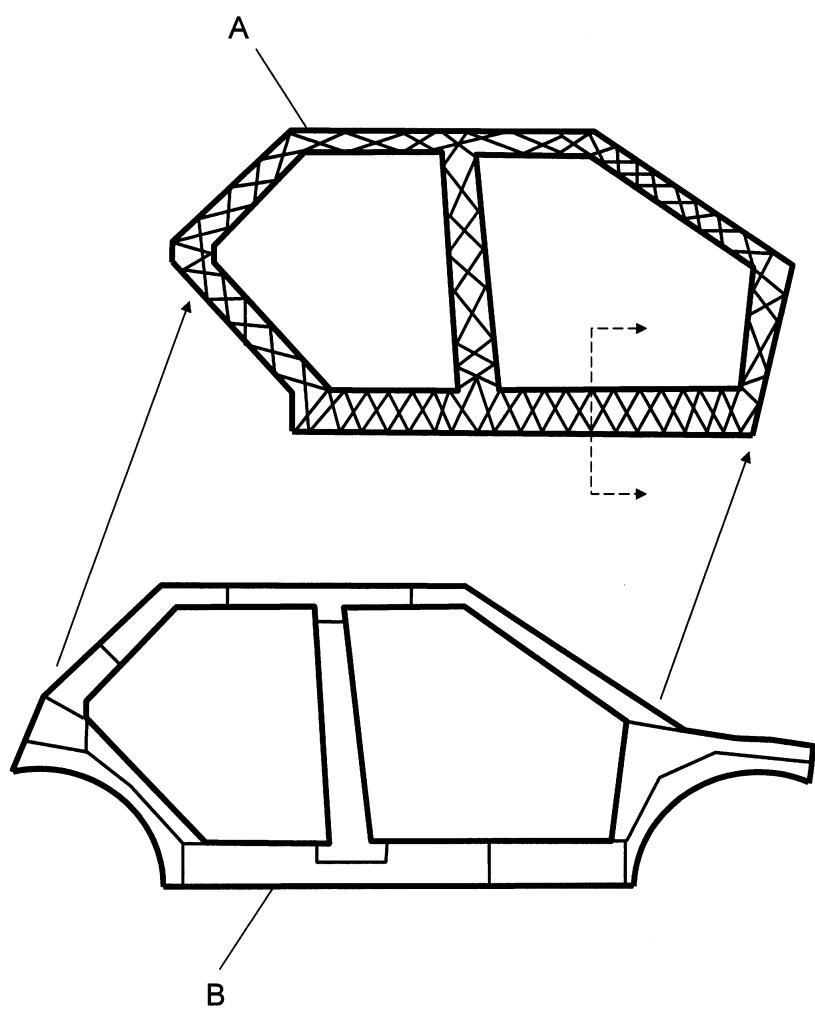
도면7



도면8



도면9



도면10

