



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0039591

(43) 공개일자 2007년04월12일

(21) 출원번호 10-2007-7003804

(22) 출원일자 2007년02월16일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년02월16일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/007640

(87) 국제공개번호 WO 2006/008055

국제출원일자 2005년07월14일

국제공개일자 2006년01월26일

(30) 우선권주장 10 2004 034 835.9 2004년07월19일 독일(DE)
10 2004 045 028.5 2004년09월15일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 테-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자 아입퍼, 안드레아스
독일 67067 루드빅샤펜 폰 스투름페더스트라쎄 30아
브루흐만, 베른트
독일 67251 프라인샤임 반호프스트라쎄 58
바이스, 카르스텐
독일 67063 루드빅샤펜 로이쉬너스트라쎄 42
스툼베, 장-프랑수아
프랑스 에프-67200 스트라스보르그 튀 데 그레스빌러 10

(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 폴리에스테르 성형 물질용 첨가제로서 초분지형폴리에스테르 및 폴리카르보네이트 혼합물

(57) 요약

본 발명은

A) 1종 이상의 열가소성 폴리에스테르 10 내지 99.99% 중량,

B) B1) (DIN 53240, 파트 2에 따라) 폴리카르보네이트 1 g당 1 내지 600 mg KOH의 OH가를 갖는 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 및

B2) A_xB_y (x 는 1.1 이상이고 y 는 2.1 이상임) 유형의 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르로 구성되는 혼합물 0.01 내지 50 중량%, 및

C) 기타 첨가제 0 내지 60 중량%를 포함하며,

성분 A) 내지 C)의 중량%의 총합이 100%인

열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

A) 1종 이상의 열가소성 폴리에스테르 10 내지 99.99 중량%,

B) B1) (DIN 53240, 파트 2에 따라) 폴리카르보네이트 1 g당 1 내지 600 mg KOH의 OH가를 갖는 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 및

B2) A_xB_y (x 는 1.1 이상이고 y 는 2.1 이상임) 유형의 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르로 구성되는 혼합물 0.01 내지 50 중량%, 및

C) 기타 첨가제 0 내지 60 중량%를 포함하며,

성분 A) 내지 C)의 중량%의 총합이 100%인

열가소성 성형 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 성분 B1)의 수-평균 몰 질량 M_n 이 100 내지 15 000 g/몰인 열가소성 성형 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 B1)의 유리 전이 온도 T_g 가 -80°C 내지 140°C 인 열가소성 성형 조성물.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B1)의 23°C 에서의 점도 (mPas) (DIN 53019에 따름)가 50 내지 200 000인 열가소성 성형 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B1)이

a) 알코올 ROH를 제거하면서 일반식 $RO[(CO)]_nOR$ (각 R은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지형 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고, 라디칼 R이 또한 서로 조합하여 고리를 형성할 수 있고, n은 1 내지 5의 정수임)의 1종 이상의 유기 카르보네이트 (A)를 3개 이상의 OH기를 갖는 1종 이상의 지방족, 지방족/방향족 또는 방향족 알코올 (B)와 반응시켜, 1종 이상의 축합물 (K)를 생성하는 단계, 또는

ab) 염화수소를 제거하면서 상기 언급된 알코올과 포스젠, 디포스젠, 또는 트리포스젠을 반응시키는 단계, 및

b) 축합물 (K)를 분자간 반응시켜, 고도의 관능성, 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트를 생성하는 단계를 포함하며,

반응 혼합물에서 카르보네이트에 대한 OH기의 정량적 비율은 축합물 (K)가 평균 하나의 카르보네이트기 및 하나 이상의 OH기 또는 평균 하나의 OH기 및 하나 이상의 카르보네이트기를 갖는 방식으로 선택되는 방법을 통해

얻을 수 있는 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B2)의 수-평균 몰 질량 M_n 이 300 내지 30 000 g/몰인 열가소성 성형 조성물.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B2)의 유리 전이 온도 T_g 가 -50 내지 140°C 인 열가소성 성형 조성물.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B2)의 OH가 (DIN 53240에 따름)가 폴리에스테르 1 g당 0 내지 600 mg KOH인 열가소성 성형 조성물.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B2)의 COOH가 (DIN 53240에 따름)가 폴리에스테르 1 g당 0 내지 600 mg KOH인 열가소성 성형 조성물.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B2)가 0 초과 OH가 또는 COOH가 중 적어도 하나를 갖는 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B2)가

(a) 1종 이상의 디카르복실산, 또는 1종 이상의 상기 디카르복실산의 유도체를 1종 이상의 3가 이상의 알코올과 반응시키거나, 또는

(b) 1종 이상의 트리카르복실산 또는 그 이상의 폴리카르복실산, 또는 1종 이상의 상기 산의 유도체를 1종 이상의 디올과 반응시켜

얻을 수 있는 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 12.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B1):B2)의 비율이 1:20 내지 20:1인 열가소성 성형 조성물.

청구항 13.

섬유, 포일 (foil), 또는 임의의 유형의 성형물 제조를 위한 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 성형 조성물의 용도.

청구항 14.

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 성형 조성물로부터 얻을 수 있는 섬유, 포일 또는 임의의 유형의 성형물.

명세서

기술분야

본 발명은

A) 1종 이상의 열가소성 폴리에스테르 10 내지 99.99 중량%,

B) B1) (DIN 53240, 파트 2에 따라) 폴리카르보네이트 1 g당 1 내지 600 mg KOH의 OH가를 갖는 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 및

B2) A_xB_y (x 는 1.1 이상이고 y 는 2.1 이상임) 유형의 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르로 구성되는 혼합물 0.01 내지 50 중량%, 및

C) 기타 첨가제 0 내지 60 중량%를 포함하며,

성분 A) 내지 C)의 중량%의 총합이 100%인

열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 추가로 섬유, 필름, 또는 임의의 형태의 성형물을 제조하기 위한 본 발명의 성형 조성물의 용도 및 또한 수득가능한 성형물에 관한 것이다.

배경기술

폴리카르보네이트는 통상적으로 포스젠과 알코올의 반응 또는 디알킬 또는 디아릴 카르보네이트와 알코올 또는 페놀의 트랜스에스테르화 반응으로부터 얻어진다. 예를 들어, 비스페놀로부터 제조되는 방향족 폴리카르보네이트는 산업적으로 중요하지만, 지방족 폴리카르보네이트의 역할은 시장 규모의 관점에서 지금까지는 부차적이었다. 이와 관련하여, 문헌

[Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook], vol. 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester [Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, Cellulose Esters], Carl-Hanser-Verlag, Munich 1992, pp. 118-119]을 참조한다.

기술된 지방족 폴리카르보네이트의 구조는 일반적으로 선형이거나 또는 적은 분지화도를 갖는다. 예를 들어, US 3,305,605는 폴리비닐 중합체용 가소제로서 15 000 달톤 이상의 분자량을 갖는 고체 선형 폴리카르보네이트의 용도를 기술하고 있다.

유동성을 증가시키기 위해서, 통상 저분자량 첨가제를 열가소성 플라스틱에 첨가한다. 그러나, 이들 첨가제의 작용은 엄격한 제한을 받는데, 이는 예를 들어 첨가제의 첨가량이 증가할 때 허용할 수 없는 정도로 기계적 특성이 저하되기 때문이다.

덴드리머 (dendrimer)로 공지된, 완전 대칭 구조를 갖는 수지상 중합체 (dendritic polymer)는 하나의 중심 분자로부터 시작하여 각각 이전에 결합된 단량체에 대한 각 경우에 둘 이상의 이관능성 또는 다관능성 단량체의 제어된 단계적 연결을 통해 제조될 수 있다. 여기서, 각각의 연결 단계는 단량체 말단기 (및 그 결과의 가교)의 수를 기하급수적으로 증가시키고, 이는 수지상 구조를 갖는, 이상적인 경우에는 분지가 동일한 단량체 단위의 수를 포함하는 구형인 중합체를 생성한다. 이러한 완벽한 구조는 유리한 중합체 특성을 제공하고, 구 표면상의 다수의 관능기로 인하여 고 반응성뿐만 아니라 대단히 낮은 점도가 발견된다. 그러나, 보호기를 도입하고, 각 연결 단계 동안 다시 제거하고, 정제 공정이 필요하다는 사실로 인하여 제조 공정이 복잡하기 때문에, 통상적으로 덴드리머는 단지 실험실 규모로만 제조된다.

그러나, 고분지형 또는 초분지형 중합체는 산업적 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 또한, 이들은 완벽한 수지상 구조 옆에 선형 중합체 사슬 및 불균등한 중합체 분지를 가지나, 이는 완벽한 덴드리머와 비교시 중합체의 특성을 실질적으로 손상시키지 않는다. 초분지형 중합체는 AB_2 및 $A_x + B_y$ 로 공지된 두개의 합성 경로를 통해 제조될 수 있다. 여기서 A_x 및 B_y 는 상이한 단량체이고, 지수 x 및 y 는 각각 A 및 B에 존재하는 관능기의 수, 즉 각각 A 및 B의 관능가이다. AB_2 경로에서, 하나의 반응성 기 A 및 2개의 반응성 기 B를 갖는 삼관능성 단량체가 반응하여 고분지형 또는 초분지형 중합체를 생성한다. $A_x + B_y$ 합성에서, $A_2 + B_3$ 합성의 예를 고려할 경우, 이관능성 단량체 A_2 는 삼관능성 단량체 B_3 와 반응한다. 이는 우선 평균 하나의 관능기 A 및 두개의 관능기 B를 갖는 A 및 B로 구성되는 1:1 부가물을 생성하고, 이어서 마찬가지로 반응하여 고분지형 또는 초분지형 중합체를 생성할 수 있다.

정의된 구조의 고도의 관능성 폴리카르보네이트는 최근에서야 개시되었다.

문헌 [S.P. Rannard and N.J. Davis, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 11729]은 비스히드록시에틸아미노-2-프로판올과 포스젠 유사체로서 카르보닐비스이미다졸의 반응을 통해 완벽하게 분지된 수지상 폴리카르보네이트의 제조를 기술하고 있다. 완벽한 덴드리머를 생성하는 합성은 다단계 합성이고, 따라서 고가이고, 산업적 규모로 전환하는데 그다지 적합하지 않다.

문헌 [D.H. Bolton and K.L. Wooley, Macromolecules 1997, 30, 1890]은 카르보닐비스이미다졸과 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄의 반응을 통한 매우 경질인 고분자량, 초분지형 방향족 폴리카르보네이트의 제조를 기술하고 있다.

또한, 초분지형 폴리카르보네이트는 WO 98/50453에 따라 제조될 수 있다. 상기 명세서에서 기술된 방법에서, 트리올은 다시 카르보닐비스이미다졸과 반응한다. 초기에 이미다졸라이드가 생성되고, 이어서 이들은 추가 분자간 반응하여 폴리카르보네이트를 생성한다. 언급된 방법에서, 폴리카르보네이트는 무색 또는 담황색의 고무-유사 생성물의 형태로 생성된다.

고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트를 제공하는 언급된 합성은 하기의 단점을 갖는다:

- 초분지형 생성물은 고용점 또는 고무-유사이고, 이는 후속 가공성을 현저하게 제한한다.
- 반응동안 유리된 이미다졸은 복잡한 공정에 의해 반응 혼합물로부터 제거되어야 한다.
- 반응 생성물은 항상 말단 이미다졸라이드기를 포함한다. 이들 기는 불안정하므로, 후속 단계에 의해 예를 들어, 히드록시기로 전환되어야 한다.
- 카르보닐이미다졸은 비교적 고가의 화학물질이어서 원료 가격을 크게 상승시킨다.

DE 102004 005652.8 및 DE 102004 005657.9는 폴리에스테르를 위한 새로운 유동 개선제를 제안하였다.

본 발명의 기초가 되는 목적은 우수한 기계적 특성과 함께 우수한 유동성을 갖는 열가소성 폴리에스테르 성형 조성물을 제공하는 것이다.

이에 따라, 서두에 정의된 성형 조성물이 발견되었다. 바람직한 실시양태는 종속항에 주어진다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 성형 조성물은 성분 (A)로서 B) 이외의 1종 이상의 열가소성 폴리에스테르 10 내지 99.99 중량%, 바람직하게는 30 내지 99.5 중량%, 특히 30 내지 99.3 중량%를 포함한다.

일반적으로, 방향족 디카르복실산 및 지방족 또는 방향족 디히드록시 화합물 기재 폴리에스테르 A)를 사용한다.

바람직한 폴리에스테르의 제1군은 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 특히 알코올 잔기에서 2 내지 10의 탄소수를 갖는 것이다.

이러한 유형의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 그 자체로 공지되고, 문헌상에 기술되어 있다. 이들의 주 사슬은 방향족 디카르복실산에서 유래된 방향족 고리를 포함한다. 또한, 방향족 고리는 예를 들어, 염소 또는 브롬과 같은 할로젠, 또는 메틸, 에틸, 이소- 또는 n-프로필과 같은 C₁-C₄-알킬, 또는 n-, 이소- 또는 tert-부틸에 의해 치환될 수 있다.

이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 그 자체로 공지된 방식으로 지방족 디히드록시 화합물과 방향족 디카르복실산 또는 이들의 에스테르 또는 기타 에스테르 형성 유도체를 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

바람직한 디카르복실산은 2,6-나프탈렌디카르복실산, 테레프탈산 및 이소프탈산, 및 이들의 혼합물이다. 30 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하의 방향족 디카르복실산은 지방족 또는 시클로지방족 디카르복실산, 예를 들어 아디프산, 아젤라산, 세바크산, 도데칸디산 및 시클로헥산디카르복실산에 의해 대체될 수 있다.

바람직한 지방족 디히드록시 화합물은 탄소수가 2 내지 6인 디올, 특히 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 및 네오펜틸 글리콜 및 이들의 혼합물이다.

특히 바람직한 폴리에스테르 (A)는 탄소수가 2 내지 6인 알칸디올에서 유래된 폴리알킬렌 테레프탈레이트이다. 이들 중, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 다른 단량체 단위로서 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.75 중량% 이하의 1,6-헥산디올 및/또는 2-메틸-1,5-헵탄디올을 포함하는 PET 및/또는 PBT가 또한 바람직하다.

폴리에스테르 (A)의 점도는 일반적으로 ISO 1628에 따라 50 내지 220, 바람직하게는 80 내지 160이다 (25°C에서 중량비 1:1의 페놀/o-디클로로벤젠 혼합물 중 0.5 중량% 농도 용액에서 측정됨).

카르복실 말단기의 함량이 폴리에스테르 1 kg당 100 mval 이하, 바람직하게는 50 mval 이하, 특히 40 mval 이하인 폴리에스테르가 특히 바람직하다. 이러한 유형의 폴리에스테르는 예를 들어, DE-A 44 01 055의 방법에 의해서 제조될 수 있다. 카르복실 말단기의 함량은 통상 적정법 (예를 들어, 전위차법)에 의해서 측정된다.

특히 바람직한 성형 조성물은 성분 A)로서 PBT 이외의 폴리에스테르, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)의 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 혼합물에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 비율은 A) 100 중량%를 기준으로 바람직하게는 50 중량% 이하, 특히 10 내지 35 중량%이다.

또한, 재활용된 PET 재료 (또한, PET 스크랩으로 불리움)를, 적절하다면 PBT와 같은 폴리알킬렌 테레프탈레이트와 혼합하여 사용하는 것이 유리하다.

재활용된 재료는 일반적으로 하기와 같다:

1) 산업 공정후 재활용된 물질로 알려진 것들: 이들은 중축합 또는 가공 동안 생산 폐기물, 예를 들어 사출성형에서 발생한 스프루 (sprue), 사출 성형 또는 압출의 출발 물질, 또는 압출된 시트 또는 필름으로부터의 가장자리 트림이다.

2) 소모후 재활용 물질: 이들은 최종 소비자에 의해서 활용된 후 수집 및 처리된 플라스틱 물품이다. 생수, 음료수 및 주스 용 취입-성형 PET병이 양에 있어서 주 물품이다.

재활용된 두 유형 모두는 분쇄된 물질로서 또는 펠렛의 형태로 사용될 수 있다. 후자의 경우에, 조 (crude) 재활용 물질이 분리 및 정제되고 이어서 압출기를 사용하여 용융 및 펠렛화된다. 이는 통상적으로 취급 및 자유 유동, 및 추가 가공 단계를 위한 계량투입을 촉진한다.

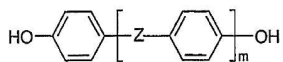
사용된 재활용된 물질은 펠렛화되거나 재분쇄물의 형태로 사용된다. 가장자리 길이는 10 mm 이하, 바람직하게는 8 mm 이하이어야 한다.

폴리에스테르는 가공 동안 (미량의 수분으로 인해) 가수분해되므로, 재활용된 물질을 예비 건조시키는 것이 바람직하다. 건조 후 잔류 수분 함량은 바람직하게는 0.2% 미만, 특히 0.05% 미만이다.

언급될 또다른 군은 방향족 디카르복실산 및 방향족 디히드록시 화합물로부터 유래된 완전 방향족 폴리에스테르이다.

적합한 방향족 디카르복실산은 폴리알킬렌 테레프탈레이트에 대해 이전에 언급된 화합물이다. 바람직하게 사용되는 혼합물은 5 내지 100 몰%의 이소프탈산 및 0 내지 95 몰%의 테레프탈산, 특히 약 50 내지 약 80%의 테레프탈산 및 20 내지 약 50%의 이소프탈산이다.

방향족 디히드록시 화합물은 바람직하게는 하기의 화학식을 갖는다.



상기 식 중에서, Z는 탄소수 8 이하의 알킬렌 또는 시클로알킬렌, 탄소수 12 이하의 아릴렌, 카르보닐, 술포닐, 산소 또는 황, 또는 화학 결합이고, m은 0 내지 2 이다. 상기 화합물의 페닐렌기는 또한 C₁-C₆-알킬 또는 알콕시 및 불소, 염소 또는 브롬에 의해서 치환될 수 있다.

이들 화합물의 모 화합물의 예는

디히드록시비페닐,

디(히드록시페닐)알칸,

디(히드록시페닐)시클로알칸,

디(히드록시페닐)술폰아이드,

디(히드록시페닐)에테르,

디(히드록시페닐)케톤,

디(히드록시페닐)술폰사이드,

α,α'-디(히드록시페닐)디아킬벤젠,

디(히드록시페닐)술폰, 디(히드록시벤조일)벤젠,

레소르시놀, 및

히드로퀴논, 및 또한 이들의 고리-알킬화 및 고리-할로젠화 유도체이다.

이들 중,

4,4'-디히드록시페닐,

2,4-디(4'-히드록시페닐)-2-메틸부탄,

α, α' -디(4-히드록시페닐)-p-디소프로필벤젠,

2,2-디(3'-메틸-4'-히드록시페닐)프로판, 및

2,2-디(3'-클로로-4'-히드록시페닐)프로판이 바람직하고,

특히,

2,2-디(4'-히드록시페닐)프로판,

2,2-디(3',5'-디클로로디히드록시페닐)프로판,

1,1-디(4'-히드록시페닐)시클로헥산,

3,4'-디히드록시벤조페논,

4,4'-디히드록시디페닐 술폰 및

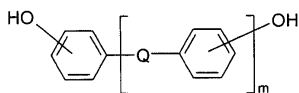
2,2-디(3',5'-디메틸-4'-히드록시페닐)프로판,

및 이들의 혼합물이 바람직하다.

물론, 폴리알킬렌 테레프탈레이트 및 완전 방향족 폴리에스테르의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 일반적으로 이들은 20 내지 98 중량%의 폴리알킬렌 테레프탈레이트 및 2 내지 80 중량%의 완전 방향족 폴리에스테르를 포함한다.

물론, 코폴리에스테르에스테르와 같은 폴리에스테르 블럭 공중합체를 사용하는 것도 가능하다. 이러한 유형의 제품은 그 자체로 공지되어 있고, 문헌, 예를 들어 US-A 3 651 014에 기술되어 있다. 상응하는 제품, 예를 들어 하이트렐 (Hytrel, 등록상표, 듀폰사 (DuPont))은 시판된다.

본 발명에 따라, 폴리에스테르는 무-할로젠 폴리카르보네이트를 포함한다. 적합한 무-할로젠 폴리카르보네이트의 예는 하기 화학식의 디페놀 기재 폴리카르보네이트이다.



상기 식 중에서, Q는 단일 결합, C_1-C_8 -알킬렌, C_2-C_3 -알킬리덴, C_3-C_6 -시클로알킬리덴, C_6-C_{12} -아릴렌, 또는 -O-, -S- 또는 $-SO_2-$ 이고, m은 0 내지 2이다.

디페놀의 페닐렌 라디칼은 또한 C_1-C_6 -알킬 또는 C_1-C_6 -알콕시와 같은 치환체를 가질 수 있다.

화학식의 바람직한 디페놀의 예는 히드로퀴논, 레소르시놀, 4,4'-디히드록시비페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산이다. 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 및 또한 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산이 바람직하다.

호모폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트가 성분 A로서 적합하고, 비스페놀 A의 단일중합체 뿐만 아니라 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트가 바람직하다.

적합한 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 구체적으로 사용된 비스페놀의 총량을 기준으로 0.05 내지 2.0 몰%의 삼관능성 이상의 화합물, 예를 들어 3개 또는 그 이상의 페놀성 OH기를 갖는 화합물을 혼입함으로써 분지될 수 있다.

특히 적합한 것으로 입증된 폴리카르보네이트는 상대 점도 η_{rel} 1.10 내지 1.50, 특히 1.25 내지 1.40을 갖는다. 이는 평균 몰 질량 M_w (중량-평균) 10 000 내지 200 000 g/몰, 바람직하게는 20 000 내지 80 000 g/몰에 상응한다.

상기 화학식의 디페놀은 그 자체로 공지되어 있거나 또는 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

폴리카르보네이트는 예를 들어 계면 공정에서 또는 균질상 공정 (피리딘 공정으로 공지됨)에서 포스젠과 디페놀을 반응시킴으로써 제조될 수 있고, 각 경우에 목적하는 분자량은 적절한 양의 공지된 사슬 종결제를 사용함으로써 공지된 방식으로 달성될 수 있다 (폴리디오르가노실록산-함유 폴리카르보네이트에 관하여 예를 들어, DE-A 33 34 782를 참조하십시오.)

적합한 사슬 종결제의 예는 페놀, p-tert-부틸페놀, 또는 장쇄 알킬페놀, 예를 들어 DE-A 28 42 005에서와 같은 4-(1,3-테트라메틸부틸)페놀 또는 DE-A-35 06 472에서와 같은 알킬 치환체에서 총 8 내지 20의 탄소수를 갖는 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀, 예를 들어 p-노닐페놀, 3,5-디-tert-부틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀, 2-(3,5-디메틸헵틸)페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)페놀이다.

본 발명에서, 무-할로젠 폴리카르보네이트는 무-할로젠 비페놀, 무-할로젠 사슬 종결제, 및 사용될 경우 무-할로젠 분지화제로 구성된 폴리카르보네이트이고, 예를 들어 계면 공정에서 포스젠을 사용한 폴리카르보네이트 제조로부터 발생하는 ppm 수준의 가수분해성 염소의 양은 본 발명에서 할로젠-함유인 것으로 간주되지 않는다. ppm 수준의 가수분해성 염소 함량을 갖는 상기 유형의 폴리카르보네이트는 본 발명에서 무-할로젠 폴리카르보네이트이다.

언급될 수 있는 다른 적합한 성분 A)는 무정형 폴리에스테르 카르보네이트일 수 있고, 여기서 제조 공정 동안 포스젠은 방향족 디카르복실산 단위, 예를 들어 이소프탈산 및/또는 테레프탈산 단위에 의해 치환된다. 이에 대해 추가의 상세한 사항은 EP-A 711 810을 참조할 수 있다.

EP-A 365 916은 단량체 단위로서 시클로알킬 라디칼을 갖는 다른 적합한 코폴리카르보네이트를 기술하고 있다.

또한, 비스페놀 A를 비스페놀 TMC로 대체하는 것도 가능하다. 이러한 유형의 폴리카르보네이트는 상표명 APEC HT (등록상표)로 바이엘사 (Bayer)로부터 구매할 수 있다.

성분 B)로서, 본 발명의 성형 조성물은 폴리카르보네이트 1 g당 1 내지 600 mg KOH, 바람직하게는 10 내지 550 mg KOH, 특히 50 내지 550 mg KOH의 OH가 (DIN 53240 파트 2에 따름)를 갖는 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트 0.01 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 특히 0.7 내지 10 중량%를 포함한다.

본 발명에서, 초분지형 폴리카르보네이트 B1)은 히드록시기 및 카르보네이트기를 갖는 비-가교된 거대분자이고, 이들은 구조적 및 분자적 비-균일성을 갖는다. 이들의 구조는 우선 덴드리머와 동일한 방식으로 중심 분자를 기초로 하지만, 불균일한 사슬 길이의 분지를 가질 수 있다. 두번째로, 이들은 또한 관능성 펜던트기를 갖는 선형 구조를 가질 수 있거나, 또는 선형 및 분지된 분자 부위를 갖는 두개의 극단을 조합할 수 있다. 또한, 수치상 및 초분지형 중합체의 정의에 대해서 문헌 [P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, and H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499]을 참조한다.

본 발명의 문맥에서 "초분지형"은 분지화도 (DB), 즉 수치상 연결의 평균 수 더하기 분자당 말단기의 평균 수가 10 내지 99.9%, 바람직하게는 20 내지 99%, 특히 바람직하게는 20 내지 95%인 것을 의미한다.

본 발명의 문맥에서 "테트리머"는 분지화도가 99.9 내지 100%인 것을 의미한다. "분지화도"의 정의에 대해서 문헌 [H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30]을 참조하고, 정의는 하기와 같다.

$$DB = \frac{T+Z}{T+Z+L} \times 100\%,$$

(상기 식 중에서, T는 각각의 물질의 거대 분자에서 말단 단량체 단위의 평균 수이고, Z는 분지된 단량체 단위의 평균 수이고, L은 선형 단량체 단위의 평균 수임)

성분 B1)은 바람직하게는 수-평균 몰 질량 M_n 100 내지 15 000 g/몰, 바람직하게는 200 내지 12 000 g/몰, 특히 500 내지 10 000 g/몰 (GPC, PMMA 표준)을 가진다.

유리 전이 온도 T_g 는 특히 -80 내지 $+140^\circ\text{C}$, 바람직하게는 -60 내지 120°C (DSC, DIN 53765에 따름)이다.

특히, 23°C 에서 점도 (mPas) (DIN 53019에 따름)는 50 내지 200 000, 특히 100 내지 150 000, 매우 특히 바람직하게는 200 내지 100 000이다.

성분 B1)은 바람직하게는 적어도 하기 단계:

a) 알코올 ROH를 제거하면서 일반식 $\text{RO}[(\text{CO})]_n\text{OR}$ (여기서, 각 R은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지형 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고, 라디칼 R은 또한 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고, n은 1 내지 5임)의 1종 이상의 유기 카르보네이트 (A)를 3개 이상의 OH기를 갖는 1종 이상의 지방족, 지방족/방향족 또는 방향족 알코올 (B)와 반응시켜, 1종 이상의 축합물 (K)를 생성하는 단계,

ab) 염화수소를 제거하면서 상기 언급된 알코올과 포스젠, 디포스젠, 또는 트리포스젠을 반응시키는 단계,

b) 축합물 (K)을 분자간 반응시켜 고도의 관능성, 고분지형, 또는 고도의 관능성, 초분지형 폴리카르보네이트를 얻는 단계를 포함하며, 반응 혼합물에서 카르보네이트에 대한 OH기의 정량적 비율은 축합물 (K)가 평균 하나의 카르보네이트기 및 하나 이상의 OH기 또는 평균 하나의 OH기 및 하나 이상의 카르보네이트기를 갖는 방식으로 선택되는 방법을 통해 얻는다.

포스젠, 디포스젠, 또는 트리포스젠이 출발 물질로서 사용될 수 있지만, 유기 카르보네이트가 바람직하다.

출발 물질로서 사용되고 화학식 $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$ 을 갖는 유기 카르보네이트 (A)의 라디칼 R 각각은 서로 독립적으로, 탄소수가 1 내지 20인 직쇄 또는 분지형 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이다. 두개의 라디칼 R이 또한 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 라디칼은 바람직하게는 지방족 탄화수소 라디칼 및 특히 바람직하게는 탄소수가 1 내지 5인 직쇄 또는 분지형 알킬 라디칼 또는 치환 또는 비-치환된 페닐 라디칼이다.

특히, 화학식 $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$ 의 단순한 카르보네이트가 사용되고, n은 바람직하게는 1 내지 3이고, 특히 1이다.

예를 들어, 디알킬 또는 디아릴 카르보네이트는 포스젠과 지방족, 아르지방족, 또는 방향족 알코올, 바람직하게는 모노알코올의 반응으로부터 제조될 수 있다. 또한, 이들은 귀금속, 산소 또는 NO_x 의 존재하에서 CO를 사용한 알코올 또는 페놀의 산화성 카르보닐화에 의해 제조될 수 있다. 디아릴 또는 디알킬 카르보네이트의 제조 방법에 관련하여, 문헌 ["Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH]을 참조한다.

적합한 카르보네이트의 예는 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 카르보네이트, 예를 들어, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 1,2- 또는 1,3-카르보네이트, 디페닐 카르보네이트, 디톨릴 카르보네이트, 디크실릴 카르보네이트, 디나프틸 카르보네이트

이트, 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 카르보네이트를 포함한다.

n이 1을 초과하는 카르보네이트의 예는 디알킬 디카르보네이트, 예를 들어 디(tert-부틸)디카르보네이트, 또는 디알킬 트리카르보네이트, 예를 들어 디(tert-부틸)트리카르보네이트를 포함한다.

지방족 카르보네이트, 특히 라디칼이 1 내지 5개의 탄소원자를 포함하는 것, 예를 들어, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트 또는 디이소부틸 카르보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

유기 카르보네이트는 3개 이상의 OH기를 갖는 1종 이상의 지방족 알코올 (B)와 또는 2종 이상의 상이한 알코올의 혼합물과 반응한다.

3개 이상의 OH기를 갖는 화합물의 예는 글리세롤, 트리메틸올메탄, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올, 트리스(히드록시메틸)아민, 트리스(히드록시에틸)아민, 트리스(히드록시프로필)아민, 펜타에리트리톨, 디글리세롤, 트리글리세롤, 폴리글리세롤, 비스(트리메틸올프로판), 트리스(히드록시메틸)이소시아누레이트, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, 플로로글루시놀, 트리히드록시톨루엔, 트리히드록시디메틸벤젠, 플로로글루시드, 헥사히드록시벤젠, 1,3,5-벤젠트리메탄올, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 또는 슈가, 예를 들어, 글루코스, 3가 또는 그 이상의 다가 알코올 및 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드 기재 3가 또는 그 이상의 다가 폴리에테르올, 또는 폴리에스테르올을 포함한다. 여기서, 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올, 펜타에리트리톨 및 또한 이들의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 기재 폴리에테르올이 바람직하다.

또한, 이들 다가 알코올을 이가 알코올 (B')와 혼합하여 사용할 수 있되, 단 사용된 모든 알코올의 평균 총 OH 관능가는 2를 초과한다. 2개의 OH기를 갖는 적합한 화합물의 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,2-, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,2-, 1,3-, 및 1,5-펜탄디올, 헥산디올, 시클로펜탄디올, 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, 레소르시놀, 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시페닐, 비스(4-비스(히드록시페닐)술폰아이드, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(히드록시메틸)벤젠, 비스(히드록시메틸)톨루엔, 비스(p-히드록시페닐)메탄, 비스(p-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(p-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로헥산, 디히드록시벤조페논, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물 기재 이가 폴리에테르 폴리올, 폴리테트라히드로푸란, 폴리카프로락톤 또는 디올 및 디카르복실산 기재 폴리에스테르올을 포함한다.

디올은 폴리카르보네이트의 특성을 미세하게 조절하는 역할을 한다. 이가 알코올을 사용한다면, 3가 이상의 알코올 (B)에 대한 이가 알코올 B'의 비율은 당업자에 의해서 설정되고, 목적하는 폴리카르보네이트의 특성에 달려 있다. 알코올(들) (B')의 양은 일반적으로 함께 취해진 알코올 (B) 및 (B')의 총량을 기준으로 0 내지 50 몰%이다. 상기 양은 바람직하게는 0 내지 45 몰%, 특히 바람직하게는 0 내지 35 몰%, 매우 특히 바람직하게는 0 내지 30 몰%이다.

알코올 또는 알코올 혼합물과 포스젠, 디포스젠 또는 트리포스젠의 반응은 일반적으로 염화수소를 제거하면서 수행되고, 본 발명의 고도의 관능성 고분지형 폴리카르보네이트를 생성시키는 알코올 또는 알코올 혼합물과 카르보네이트의 반응은 카르보네이트 분자로부터 일관능성 알코올 또는 페놀을 제거하면서 수행된다.

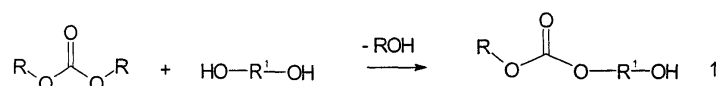
본 발명의 방법에 의해서 형성된 고도의 관능성 고분지형 폴리카르보네이트는 반응 후, 추가의 개질 없이 히드록시기 및/또는 카르보네이트기에 의해서 종결된다. 이들은 다양한 용매, 예를 들어, 물, 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 부탄올, 알코올/물 혼합물, 아세톤, 2-부탄논, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 메톡시에틸 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌 카르보네이트, 또는 프로필렌 카르보네이트에서 우수한 용해성을 갖는다.

본 발명에서, 고도의 관능성 폴리카르보네이트는 중합체 골격을 형성하는 카르보네이트기 이외에, 추가로 3개 이상, 바람직하게는 6개 이상, 보다 바람직하게는 10개 이상의 말단 또는 펜던트 관능기를 갖는 생성물이다. 관능기는 카르보네이트기 및/또는 OH기이다. 원칙상, 말단기 또는 펜던트 관능기의 수의 상한은 없지만, 매우 많은 수의 관능기를 갖는 생성물은 목적하지 않는 특성, 예를 들어 높은 점도 또는 낮은 용해도를 가질 수 있다. 본 발명의 고도의 관능성 폴리카르보네이트는 대부분 500개 이하의 말단 또는 펜던트 관능기, 바람직하게는 100개 이하의 말단 또는 펜던트 관능기를 갖는다.

고도의 관능성 폴리카르보네이트 B1)을 제조할 때, 포스젠 또는 카르보네이트에 대한 OH기를 포함하는 화합물의 비율은 가장 간단한 생성 축합물 (이후로, 축합물 (K)로 명명함)이 평균 하나의 카르보네이트기 또는 카르바모일기 및 하나 이상의 OH기 또는 평균 하나의 OH기 및 하나 이상의 카르보네이트기 또는 카르바모일기를 포함하는 방식으로 조절하는 것이 필요하다. 여기서, 카르보네이트 (A) 및 이가- 또는 다가알코올 (B)으로 구성된 축합물 (K)의 가장 단순한 구조는 배열 XY_n 또는 Y_nX 로 생성되며, 여기서 X는 카르보네이트기이고, Y는 히드록시기이고, n은 일반적으로 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4, 특히 바람직하게는 1 내지 3이다. 여기서 단일 생성 기인 반응성 기는 일반적으로 하기에서 집중기 (focal group)로 명명된다.

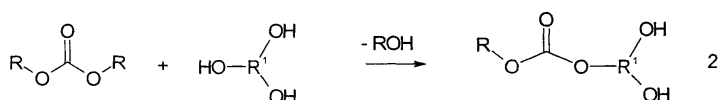
예로써, 카르보네이트 및 이가 알코올로부터 가장 단순한 축합물 (K)의 제조 동안 반응비가 1:1일 경우, 평균 결과는 화학식 1에 의해 나타낸 XY 유형의 분자이다.

반응식 1



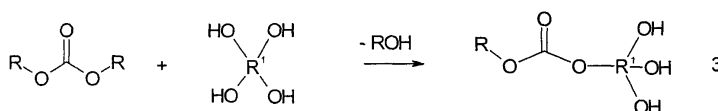
반응비 1:1로 카르보네이트 및 3가 알코올로부터 축합물 (K)의 제조 동안, 평균 결과는 화학식 2로 나타낸 XY_2 유형의 분자이다. 여기서, 카르보네이트기는 집중기이다.

반응식 2



마찬가지로 반응비 1:1로 카르보네이트 및 4가 알코올로부터 축합물 (K)의 제조 동안, 평균 결과는 화학식 3으로 나타낸 XY_3 유형의 분자이다. 여기서, 카르보네이트기는 집중기이다.

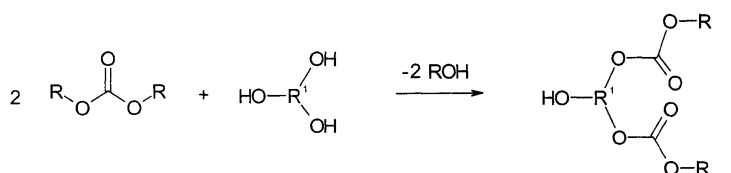
반응식 3



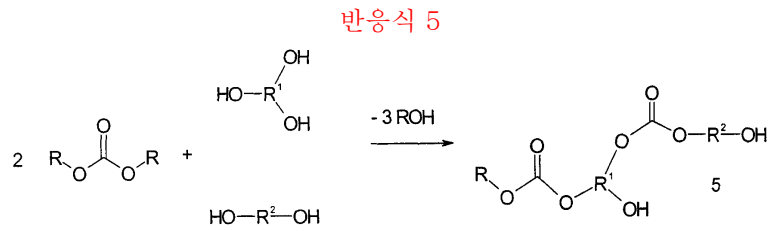
화학식 1-3에서의 R은 서두에 주어진 정의를 취하고 있고, R^1 은 지방족 또는 방향족 라디칼이다.

축합물 (K)은 예로써, 화학식 4로 나타낸 바와 같이 또한 카르보네이트 및 3가 알코올로부터 제조될 수 있고, 몰 반응비는 2:1이다. 여기서, 평균 결과는 X_2Y 유형의 분자이고, 여기서 OH기는 집중기이다. 화학식 4에서 R 및 R^1 은 화학식 1-3에서 정의된 바와 같다.

반응식 4



이관능성 화합물, 예를 들어 디카르보네이트 또는 디올이 또한 성분에 첨가될 경우, 이는 예로써 화학식 5에 나타낸 바와 같이 사슬을 연장한다. 평균 결과는 다시 XY_2 유형의 분자이고, 카르보네이트기는 집중기이다.



화학식 5에서, R^2 는 유기 라디칼, 바람직하게는 지방족 라디칼이고, R 및 R^1 은 상기의 정의된 바와 같다.

또한, 합성에 2종 이상의 축합물 (K)를 사용하는 것도 가능하다. 여기서, 우선 2종 이상의 알코올 또는 2종 이상의 카르보네이트가 사용될 수 있다. 게다가, 상이한 구조의 다양한 축합물의 혼합물이 사용된 알코올 및 카르보네이트 또는 포스겐의 비율의 선택을 통해 얻어질 수 있다. 이는 2가 알코올과 카르보네이트의 반응의 예를 취해서 나타낼 수 있다. 출발 물질이 (II)에서 나타낸 바와 같이 비율 1:1로 반응된다면, 결과는 XY_2 분자이다. 출발 생성물이 (IV)에서 나타낸 바와 같이 비율 2:1로 반응된다면, 결과는 X_2Y 분자이다. 비율이 1:1 내지 2:1일 경우, 결과는 XY_2 및 X_2Y 분자의 혼합물이다.

본 발명에 따라, 화학식 1-5에서 예로써 기술된 단순한 축합물 (K)는 우선적으로 분자간 반응하여 고도의 관능성 중축합물 (이후로 중축합물 (P)로 명명함)을 형성한다. 축합물 (K)를 생성하고 중축합물 (P)를 생성하는 반응은 통상 벌크 또는 용액 중에서 0 내지 250℃, 바람직하게는 60 내지 160℃의 온도에서 수행된다. 일반적으로 각각의 출발 물질에 대하여 불활성인 임의의 용매를 여기서 사용할 수 있다. 유기 용매, 예를 들어 테칸, 도데칸, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 크실렌, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 또는 용매 나프타를 사용하는 것이 바람직하다.

바람직한 일 실시양태에서, 축합 반응은 벌크에서 수행된다. 반응 동안 유리된 폐놀 또는 일가 알코올 ROH는 반응을 가속시키기 위해서, 적절하다면 감압하에서 반응 평형으로부터 증류에 의해서 제거될 수 있다.

증류에 의한 제거를 의도하는 경우, 일반적으로 반응동안 140℃ 미만의 비점을 가진 알코올 ROH을 유리하는 카르보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 촉매 또는 촉매 혼합물을 첨가하여 반응을 가속시킬 수 있다. 적합한 촉매는 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응을 촉매화하는 화합물, 예를 들어, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 중탄산염, 바람직하게는 나트륨, 또는 칼륨, 또는 세슘의 수산화물, 탄산염 또는 중탄산염, 3차 아민, 구아니딘, 암모늄 화합물, 포스포늄 화합물, 유기알루미늄, 유기주석, 유기아연, 유기티타늄, 유기지르코늄, 또는 유기비스무스 화합물, 또는 예를 들어 DE 10138216 또는 DE 10147712에 기술되어 있는 바와 같은 이중 금속 시아니드 (DMC) 촉매로서 공지된 것이다.

수산화칼륨, 탄산칼륨, 중탄산칼륨, 디아자비스클로옥탄 (DABCO), 디아자비스클로노넨 (DBN), 디아자비스클로온데센 (DBU), 이미다졸류, 예를 들어 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 또는 1,2-디메틸이미다졸, 티타늄 테트라부톡시드, 티타늄 테트라이소프로폭시드, 디부틸주석 옥시드, 디부틸주석 디라우레이트, 주석 디옥토에이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 또는 그의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

일반적으로 첨가된 촉매의 양은 사용된 알코올 혼합물 또는 알코올의 양을 기준으로 50 내지 10 000 중량ppm, 바람직하게는 100 내지 5000 중량ppm이다.

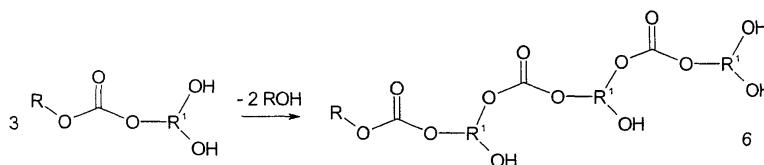
또한, 적합한 촉매의 첨가를 통해 또는 적합한 온도 선정을 통해 분자간 중축합 반응을 제어하는 것이 가능하다. 게다가 중합체 (P)의 평균 분자량은 출발 성분의 조성 및 체류 시간에 의해서 조절될 수 있다.

승온에서 제조된 축합물 (K) 및 중축합물 (P)은 통상 상대적으로 긴 기간동안 실온에서 안정적이다.

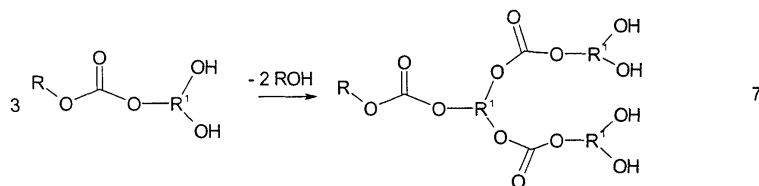
축합물 (K)의 특성은 상이한 구조를 갖는 중축합물 (P)이 축합 반응으로부터 생성될 수 있게 하며 이들은 분지되어 있으나 가교되지는 않는다. 게다가, 이상적인 경우, 중축합물 (P)는 집중기로서 하나의 카르보네이트 및 2개 이상의 OH기를 갖거나 또는 집중기로서 하나의 OH기 및 2개 이상의 카르보네이트기를 갖는다. 여기서 반응성 기의 수는 사용된 축합물 (K)의 특성 및 중축합도의 결과이다.

예로써, 화학식 2에 따른 축합물 (K)는 3개의 분자간 축합을 통해 반응하여 하기 화학식 6 및 7로 나타낸 2개의 다른 중축합물 (P)를 제공할 수 있다.

반응식 6



반응식 7



화학식 6 및 7에서, R 및 R¹은 상기에 정의된 바와 같다.

분자간 중축합 반응을 종결시키는 다양한 방법이 있다. 예로써, 반응이 중단되고 생성물 (K) 또는 중축합물 (P)이 저장 안정성인 범위로 온도를 낮출 수 있다.

또한, 예를 들어, 염기성 촉매의 경우에 루이스산 또는 양성자산의 첨가를 통해 촉매를 실활화시키는 것도 가능하다.

또다른 실시양태에서, 축합물 (K)의 분자간 반응이 목적하는 중축합도를 갖는 중축합물 (P)를 생성하자마자, (P)의 집중기에 대해 반응성인 기를 갖는 제품이 생성물 (P)에 첨가되어 반응을 종결시킬 수 있다. 예를 들어, 집중기로서 카르보네이트기의 경우에, 예로써, 모노아민, 디아민 또는 폴리아민을 첨가할 수 있다. 집중기로서 히드록시기의 경우에, 예로써, 모노-, 디-, 또는 폴리이소시아네이트 또는 에폭시기를 함유하는 화합물, 또는 OH기와 반응하는 산 유도체를 생성물 (P)에 첨가할 수 있다.

본 발명의 고도의 관능성 폴리카르보네이트는 대부분 회분식, 반연속식 또는 연속식으로 운전되는 반응기 또는 반응 캐스케이드에서 0.1 mbar 내지 20 bar, 바람직하게는 1 mbar 내지 5 mbar 범위의 압력에서 제조된다.

본 발명의 생성물은 상기 언급된 반응 조건의 조절에 의해서, 적절하다면 정합한 용매의 선정에 의해서 그들의 제조 후 추가의 정제 없이 더 처리될 수 있다.

또다른 바람직한 실시양태에서, 생성물은 스트리핑된다. 즉, 저분자량, 휘발성 화합물을 제거한다. 이를 위해, 목적하는 전환도에 도달되면, 촉매를 임의로 실활화할 수 있고 저분자량 휘발 성분, 예를 들어, 모노알코올, 페놀, 카르보네이트, 염화수소 또는 휘발성 올리고머 또는 시클릭 화합물을 증류에 의해서, 적절하다면 기체, 바람직하게는 질소, 이산화탄소, 또는 공기의 도입과 함께, 적절하다면 감압하에서 제거할 수 있다.

또다른 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 폴리카르보네이트는 반응으로 인해 상기 단계에서 존재하는 관능기 이외에 다른 관능기를 함유할 수 있다. 관능화는 반응동안 분자량을 증가시키거나, 또는 그밖에 후속으로, 즉 실제 중축합의 종료 후에 이루어질 수 있다.

분자량을 증가시키는 공정 전에 또는 동안에 히드록시 또는 카르보네이트기 이외에 다른 관능기 또는 관능성 원소를 갖는 성분이 첨가된다면, 결과는 카르보네이트 또는 히드록시기 이외의 무작위로 분포된 관능기를 갖는 폴리카르보네이트 중합체이다.

상기 유형의 효과는 예로써, 중축합 동안 히드록시기, 카르보네이트기 또는 카르바모일기 이외의 다른 관능기 또는 관능성 원소, 예를 들어, 메르캡토기, 1차, 2차 또는 3차 아미노기, 에테르기, 카르복실산의 유도체, 술폰산의 유도체, 포스폰산의 유도체, 실란기, 실록산기, 아릴 라디칼, 또는 장쇄 알킬 라디칼을 갖는 화합물의 첨가를 통해 달성될 수 있다. 카르바메이

트기를 이용한 개질에 사용될 수 있는 화합물의 예는 에탄올아민, 프로판올아민, 이소프로판올아민, 2-(부틸아미노)에탄올, 2-(시클로헥실아미노)에탄올, 2-아미노-1-부탄올, 2-(2'-아미노에톡시)에탄올 또는 암모니아의 고도의 알콕실화 생성물, 4-히드록시피페리딘, 1-히드록시에틸피페라진, 디에탄올아민, 디프로판올아민, 디이소프로판올아민, 트리스(히드록시메틸)아미노메탄, 트리스(히드록시에틸)아미노메탄, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민 또는 이소포론디아민이다.

메르캅토기로 개질을 위해 사용될 수 있는 화합물의 예는 메르캅토에탄올이다. 예로써, 3차 아미노기는 N-메틸디에탄올아민, N-메틸디프로판올아민 또는 N,N-디메틸에탄올아민의 혼입을 통해 생성될 수 있다. 예로써, 에테르기는 이가 또는 그 이상의 다가 폴리에테르올의 공-축합을 통해 생성될 수 있다. 장쇄 알킬 라디칼은 장쇄 알칸디올과 반응을 통해 혼입될 수 있고, 알킬 또는 아릴 디이소시아네이트와의 반응은 알킬, 아릴 및 우레탄기 또는 우레아기를 갖는 폴리카르보네이트를 생성한다.

에스테르기는 디카르복실산 또는 트리카르복실산의 첨가를 통해 예를 들어, 디메틸테레프탈레이트 또는 트리카르복실산 에스테르의 형태로 생성될 수 있다.

후속 관능화는 추가 공정 단계 (단계 c))를 사용함으로써 폴리카르보네이트의 OH 및/또는 카르보네이트기 또는 카르바모일기와 반응할 수 있는 적합한 관능화제와 생성된 고도의 관능성 고분지형 또는 고도의 관능성 초분지형 폴리카르보네이트를 반응시켜 달성될 수 있다.

예로써, 히드록시기를 포함하는 고도의 관능성 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트는 산기를 함유하거나 또는 이소시아네이트기를 함유하는 분자의 첨가를 통해 개질될 수 있다. 예로써, 산기를 함유하는 폴리카르보네이트는 무수물기를 포함하는 화합물과 반응을 통해 얻어질 수 있다.

게다가 히드록시기를 포함하는 고도의 관능성 폴리카르보네이트는 알킬렌 옥시드, 예를 들어, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 또는 부틸렌 옥시드와 반응을 통해 고도의 관능성 폴리카르보네이트 폴리에테르 폴리올로 전환될 수도 있다.

이 공정의 큰 이점은 비용 효율적인 점이다. 축합물 (K) 또는 중축합물 (P)을 생성하는 반응 및 또한 다른 관능기 또는 관능성 원소를 지닌 폴리카르보네이트를 생성하는 (K) 또는 (P)의 반응 모두는 또한 하나의 반응성 기에서 일어날 수 있고, 이는 기술적으로 및 비용 효율적인 면에서 유리하다.

본 발명의 성형 조성물은 본 발명의 혼합물 B)의 성분 B2)로서 1종 이상의 A_xB_y 유형의 초분지형 폴리에스테르를 포함하고, 여기서

x는 1.1 이상, 바람직하게는 1.3 이상, 특히 2 이상이고

y는 2.1 이상, 바람직하게는 2.5 이상, 특히 3 이상이다.

물론, 단위 A 및/또는 B로서 혼합물을 사용할 수도 있다.

A_xB_y 유형의 폴리에스테르는 x-관능성 분자 A 및 y-관능성 분자 B로 구성된 축합물이다. 예로써, 분자 A (x=2)로서 아디프산 및 분자 B (y=3)로서 글리세롤로 구성되는 폴리에스테르를 언급할 수 있다.

본 발명을 위해서, 초분지형 폴리에스테르 B2)는 히드록시기 및 카르보네이트기를 갖는 비-가교된 거대 분자이고, 이들은 구조적 및 분자적 불균일성을 갖는다. 이들의 구조는 우선 덴드리머와 동일한 방식으로 중심 분자에 기초할 수 있으나, 분지의 사슬 길이는 균일하지 않다. 둘째로, 이들은 또한 관능성 펜던트기를 갖는 선형 구조를 가질 수 있거나, 또는 2개의 극단을 조합하여 선형 및 분지형 분자 부위를 가질 수 있다. 또한, 덴드리머 및 초분지형 중합체의 정의에 대해 문헌 [P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, and H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499]을 참조한다.

본 발명의 문맥에서 "초분지형"은 분지화도 (DB), 즉 수지상 연결의 평균 수 더하기 분자당 말단기의 평균 수가 10 내지 99.9%, 바람직하게는 20 내지 99%, 특히 바람직하게는 20 내지 95%인 것을 의미한다.

본 발명의 문맥에서 "덴드리머"는 분지화도가 99.9 내지 100%인 것을 의미한다. "분지화도"의 정의에 대해서 문헌 [H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30]을 참조한다.

성분 B2)는 GPC, PMMA 표준, 디메틸아세트아미드 용리액을 사용하여 측정된 바람직하게는 300 내지 30 000 g/몰, 특히 400 내지 25 000 g/몰, 매우 특히 500 내지 20 000 g/몰의 M_n 을 갖는다.

바람직하게는 B2)는 DIN 53240에 따라 폴리에스테르 1 g당 0 내지 600 mg KOH, 바람직하게는 1 내지 500 mg KOH, 특히 바람직하게는 20 내지 500 mg KOH의 OH가, 및 바람직하게는 폴리에스테르 1 g당 0 내지 600 mg KOH, 바람직하게는 1 내지 500 mg KOH, 특히 2 내지 500 mg KOH의 COOH가를 갖는다.

T_g 는 바람직하게는 -50°C 내지 140°C , 특히 -50°C 내지 100°C 이다 (DSC를 사용하고, DIN 53765에 따름).

OH가 또는 COOH가 중 적어도 하나는 0 초과, 바람직하게는 0.1 초과, 특히 0.5를 초과하는 성분 B2)가 바람직하다.

본 발명의 성분 B2)는 특히 하기 기술된 방법을 통해 얻을 수 있고, 특히 용매의 존재하에서 임의로 무기, 유기금속, 또는 저분자량 유기 촉매 또는 효소의 존재하에서,

(a) 1종 이상의 디카르복실산 또는 1종 이상의 디카르복실산의 유도체를 1종 이상의 3가 이상의 알코올과 반응시키거나, 또는

(b) 1종 이상의 트리카르복실산 또는 그 이상의 폴리카르복실산 또는 1종 이상의 상기 산의 유도체를 1종 이상의 디올과 반응시켜 얻을 수 있다. 용매 중의 반응이 바람직한 제조 방법이다.

본 발명을 위해서, 고도의 관능성 초분지형 폴리에스테르 B2)는 분자적 및 구조적 불균일성을 갖는다. 이들의 분자적 불균일성은 이들을 덴드리머와 구별되게 하고, 따라서, 상당히 낮은 가격으로 제조될 수 있다.

단계 (a)에 따라 반응될 수 있는 디카르복실산 중에는, 예로써, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바크산, 운데칸- α,ω -디카르복실산, 도데칸- α,ω -디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로헥산-1,2-디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로헥산-1,3-디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로헥산-1,4-디카르복실산, 시스- 및 트랜스-시클로펜탄-1,2-디카르복실산, 및 시스- 및 트랜스-시클로펜탄-1,3-디카르복실산이 있고,

상기 언급된 디카르복실산은

C_1 - C_{10} -알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펀틸, 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, 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실, 및 시클로도데실 (시클로펜틸, 시클로헥실, 및 시클로헵틸이 바람직함);

알킬렌기, 예를 들어 메틸렌 또는 에틸리덴, 또는

C_6 - C_{14} -아릴기, 예를 들어 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 1-안트릴, 2-안트릴, 9-안트릴, 1-펜난트릴, 2-펜난트릴, 3-펜난트릴, 4-펜난트릴, 및 9-펜난트릴, 바람직하게는 페닐, 1-나프틸, 및 2-나프틸, 특히 바람직하게는 페닐

로부터 선택된 1종 이상의 라디칼에 의해서 치환될 수 있다.

치환된 디카르복실산의 대표적으로 언급될 수 있는 예는: 2-메틸말론산, 2-에틸말론산, 2-페닐말론산, 2-메틸숙신산, 2-에틸숙신산, 2-페닐숙신산, 이타콘산, 3,3-디메틸글루타르산이다.

단계 (a)에 따라 반응될 수 있는 디카르복실산 중에는 또한 에틸렌계 불포화산, 예를 들어, 말레산 및 푸마르산, 및 방향족 디카르복실산, 예를 들어 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산이 있다.

또한, 상기 언급된 대표적인 화합물의 2종 이상의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

디카르복실산은 그 자체로 사용되거나 또는 유도체의 형태로 사용될 수 있다.

유도체는 바람직하게는,

- 단량체 또는 그밖에 중합체 형태로 상응하는 무수물,

- 모노- 또는 디알킬 에스테르, 바람직하게는 모노- 또는 디메틸 에스테르, 또는 상응하는 모노- 또는 디에틸 에스테르, 또는 그밖에 고급 알코올, 예를 들어 n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, n-헥산올로부터 유도된 모노- 및 디알킬 에스테르,

- 또한 모노- 및 디비닐 에스테르, 및

- 혼합된 에스테르, 바람직하게는 메틸 에틸 에스테르이다.

바람직한 제조 공정에서, 또한 1종의 디카르복시산 및 1종 이상의 유도체로 구성된 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 동등하게, 1종 이상의 디카르복실산의 2종 이상의 상이한 유도체의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

특히 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 또는 그의 모노- 또는 디메틸 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 아디프산을 사용하는 것이 매우 바람직하다.

반응될 수 있는 3가 이상의 알코올의 예는: 글리세롤, 부탄-1,2,4-트리올, n-펜탄-1,2,5-트리올, n-펜탄-1,3,5-트리올, n-헥산-1,2,6-트리올, n-헥산-1,2,5-트리올, n-헥산-1,3,6-트리올, 트리메틸올부탄, 트리메틸올프로판 또는 디트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨 또는 디펜타에리트리톨; 슈가 알코올, 예를 들어 메조에리트리톨, 트라이톨, 소르비톨, 만니톨, 또는 상기 3가 이상의 알코올의 혼합물이다. 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 및 펜타에리트리톨을 사용하는 것이 바람직하다.

단계 (b)에 따라 반응될 수 있는 트리카르복실산 또는 폴리카르복실산의 예는 벤젠-1,2,4-트리카르복실산, 벤젠-1,3,5-트리카르복실산, 벤젠-1,2,4,5-테트라카르복실산, 및 펄리트산이다.

트리카르복실산 또는 폴리카르복실산은 본 발명의 반응에서 그 자체로 사용되거나 또는 유도체의 형태로 사용될 수 있다.

유도체는 바람직하게는

- 단량체 또는 그밖에 중합체 형태로 상응하는 무수물,

- 모노-, 디- 또는 트리알킬 에스테르, 바람직하게는 모노-, 디-, 또는 트리메틸 에스테르, 또는 상응하는 모노-, 디- 또는 트리에틸 에스테르, 또는 그밖에 고급 알코올, 예를 들어 n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, n-헥산올로부터 유도된 모노-, 디- 또는 트리에스테르, 또는 모노-, 디- 또는 트리비닐 에스테르, 및

- 혼합된 메틸 에틸 에스테르이다.

본 발명에서, 또한 1종의 트리- 또는 폴리카르복실산 및 1종 이상의 유도체로 구성된 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 본 발명에서, 1종 이상의 트리- 또는 폴리카르복실산의 2종 이상의 상이한 유도체의 혼합물을 사용하여 성분 B2)를 얻는 것이 마찬가지로 가능하다.

본 발명의 단계 (b)에서 사용된 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,2-디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 부탄-2,3-디올, 펜탄-1,2-디올, 펜탄-1,3-디올, 펜탄-1,4-디올, 펜탄-1,5-디올, 펜탄-2,3-디올, 펜탄-2,4-디올, 헥산-1,2-디올, 헥산-1,3-디올, 헥산-1,4-디올, 헥산-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헥산-2,5-디올, 헵탄-1,2-디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,2-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,2-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,2-도데칸디올, 1,5-헥사디엔-3,4-디올, 시클로펜탄디올, 시클로헥산디올, 이노시톨 및 유도체, (2)-메틸펜탄-2,4-디올, 2,4-디메틸펜탄-2,4-디올, 2-에틸헥산-1,3-디올, 2,5-디메틸헥산-2,5-디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 피나콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 HO

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 또는 폴리프로필렌 글리콜 $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 또는 상기 화합물의 2종 이상의 대표적인 화합물의 혼합물이고, 여기서 n 은 정수이고, n 은 4 내지 25이다. 상기 언급된 디올 중 여기서 히드록시기의 하나, 또는 그밖에 둘다 는 또한 SH기로 치환될 수 있다. 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 및 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 및 트리프로필렌 글리콜이 바람직하다.

단계 (a) 및 (b)에서 A_xB_y 폴리에스테르 중 분자 B에 대한 분자 A의 몰비율은 4:1 내지 1:4, 특히 2:1 내지 1:2이다.

단계 (a)에 따라 반응된 3가 이상의 알코올은 모두 동일한 반응성을 갖는 히드록시기를 가질 수 있다. 또한 초기에 OH기가 동일한 반응성을 갖는 3가 이상의 알코올이 여기서 바람직하지만, 하나 이상의 산기와의 반응은 입체 장애 또는 전자적 효과의 결과로서 나머지 OH기의 반응성 하락을 유발할 수 있다. 예로써, 이는 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨이 사용될 경우 적용된다.

그러나, 단계 (a)에 따라 반응된 3가 이상의 알코올은 또한 2 이상의 상이한 화학 반응성을 갖는 히드록시기를 가질 수 있다.

여기서, 관능기의 상이한 반응성은 화학적 원인 (예를 들어, 1차/2차/3차 OH기) 또는 입체장애 원인으로 부터 유발될 수 있다.

예로써, 트리올은 1차 및 2차 히드록시기를 갖는 트리올을 포함할 수 있고, 바람직한 예는 글리세롤이다.

본 발명의 반응이 단계 (a)에 따라 수행될 경우, 디올 및 일가 알코올의 부재하에 운전되는 것이 바람직하다.

본 발명의 반응이 단계 (b)에 따라 수행될 경우, 모노- 또는 디카르복실산의 부재하에 운전되는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법은 용매 존재하에 수행된다. 적합한 화합물의 예는 탄화수소, 예를 들어, 파라핀 또는 방향족이다. 특히 적합한 파라핀은 n -헵탄 및 시클로헥산이다. 특히 적합한 방향족은 톨루엔, 오르토-크실렌, 메타-크실렌, 파라-크실렌, 이성질체 혼합물의 형태로 크실렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠 및 오르토- 및 메타-디클로로벤젠이다. 산성 촉매의 부재하에 다른 매우 특히 적합한 용매는: 에테르, 예를 들어 디옥산 또는 테트라히드로푸란, 및 케톤, 예를 들어 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤이다.

본 발명에 따라, 용매 첨가량은 사용되고 반응될 출발 물질의 중량을 기준으로 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 특히 바람직하게는 10 중량% 이상이다. 또한 사용되고 반응될 출발 물질의 중량을 기준으로 과잉 용매, 예를 들어 1.01 내지 10 배의 용매를 사용하는 것이 가능하다. 사용되고 반응될 출발 물질의 중량의 100 배 이상의 용매의 양은 반응물의 현저히 낮은 농도에서 반응 속도가 현저하게 감소되어 비경제적으로 긴 반응 시간을 제공하기 때문에 유리하지 않다.

본 발명에 따른 바람직한 방법을 수행하기 위해서, 첨가제로서 탈수제의 존재하에 공정을 수행할 수 있고, 반응 시작시 첨가한다. 적합한 예는 분자체, 특히 4Å 분자체, MgSO_4 및 Na_2SO_4 이다. 반응 동안, 또한 추가로 탈수제를 첨가하거나 또는 새로운 탈수제로 탈수제를 교환하는 것이 가능하다. 반응 동안, 또한 증류에 의해서 형성된 물 또는 알코올을 제거하는 것도 가능하며, 예를 들어 물 분리장치를 사용할 수 있다.

산성 촉매의 부재하에 반응이 수행될 수 있다. 산성 무기, 유기금속, 또는 유기 촉매 또는 2종 이상의 산성 무기, 유기금속 또는 유기 촉매로 구성된 혼합물의 존재하에 수행되는 것이 바람직하다.

본 발명에서, 산성 무기 촉매의 예는 황산, 인산, 포스폰산, 차아인산, 알루미늄 술페이트 히드레이트, 명반 (alum), 산성 실리카겔 (pH=6, 특히 =5), 및 산성 알루미늄 옥사이드이다. 산성 무기 촉매로서 사용될 수 있는 다른 화합물의 예는 일반식 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 의 알루미늄 화합물, 및 화학식 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 의 티타네이트이고, 각각의 라디칼 R은 동일하거나 상이하고,

$\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -알킬 라디칼, 예를 들어 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,

C₃-C₁₂-시클로알킬 라디칼, 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실, 및 시클로도데실 (바람직하게는 시클로펜틸, 시클로헥실, 및 시클로헵틸임)로부터 독립적으로 선택된다.

Al(OR)₃ 또는 Ti(OR)₄ 중 라디칼 R 각각은 바람직하게는 동일하고 이소프로필 또는 2-에틸헥실로부터 선택된다.

바람직한 산성 유기금속 촉매의 예는 디알킬주석 옥시드 R₂SnO로부터 선택되고, 여기서 R은 상기와 같이 정의된다. 특히 산성 유기금속 촉매를 위한 바람직한 대표 화합물은 상업적으로 "옥소-주석 (oxo-tin)"으로서 시판 중인 디-n-부틸주석 옥시드, 또는 디-n-부틸주석 디라우레이트이다.

바람직한 산성 유기 촉매는 예로써, 포스페이트기, 술폰산기, 술페이트기, 또는 포스폰산기를 갖는 유기 화합물이다. 파라-톨루엔술폰산과 같은 술폰산이 특히 바람직하다. 산성 이온 교환체, 예를 들어 술폰산기를 함유하고 디비닐벤젠 약 2 몰%로 가교된 폴리스티렌 수지가 또한 산성 유기 촉매로서 사용될 수 있다.

또한, 상기 언급된 촉매의 2종 이상을 조합하여 사용하는 것도 가능하다. 또한 이들 유기 또는 유기금속의 부동화 형태를 사용하거나, 또는 그밖에 분리된 분자의 형태를 취하는 무기 촉매를 사용하는 것도 가능하다.

본 발명에 따라 산성 무기, 유기금속 또는 유기 촉매를 사용하는 것을 의도한 경우, 사용된 양은 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 2 중량% 촉매이다.

본 발명의 방법은 불활성 기체, 예를 들어 이산화탄소, 질소, 또는 영족 기체하에서 수행되고, 이들 중 특히 아르곤을 사용한다.

본 발명의 방법은 60 내지 200℃의 온도에서 수행되고, 130 내지 180℃의 온도에서, 특히 150℃ 이하의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 145℃ 이하의 최대 온도가 특히 바람직하고, 135℃ 이하의 온도가 매우 특히 바람직하다.

본 발명의 방법을 위한 압력 조건은 그 자체로 중요하지 않다. 현저한 감압하에서, 예를 들어 10 내지 500 mbar에서 운전하는 것이 가능하다. 본 발명의 방법은 또한 500 mbar 초과 압력에서 수행될 수도 있다. 대기압에서 반응은 단순하다는 이유로 바람직하지만, 약간 증가된 압력, 예를 들어 1200 mbar 이하에서 수행도 또한 가능하다. 또한 현저하게 증가된 압력, 예를 들어 10 bar 이하의 압력에서 운전하는 것도 가능하다. 대기압에서 반응이 바람직하다.

본 발명의 방법의 반응 시간은 통상적으로 10분 내지 25시간, 바람직하게는 30분 내지 10시간, 특히 바람직하게는 1 내지 8시간이다.

일단 반응이 종료되면, 고도의 관능성 초분지형 폴리에스테르는 예를 들어, 여과에 의해서 촉매를 제거하고 혼합물을 농축 시킴으로써 쉽게 분리될 수 있고, 여기서 농축 공정은 통상적으로 감압하에 수행된다. 우수한 적합성을 갖는 다른 후처리 방법은 물 첨가 후 침전 이어서 세척 및 건조이다.

성분 B2)는 또한 효소 또는 효소의 분해 생성물의 존재하에서 제조될 수 있다 (DE-A 101 63163에 따름). 본 발명에서, 용어 산성 유기 촉매는 본 발명에 따라 반응된 디카르복실산을 포함하지 않는다.

리파제 또는 에스테라제를 사용하는 것이 바람직하다. 우수한 적합성을 갖는 리파제 또는 에스테라제는 칸디다 실린드라 세아 (*Candida cylindracea*), 칸디다 리폴리티카 (*Candida lipolytica*), 칸디다 루고사 (*Candida rugosa*), 칸디다 안타르크티카 (*Candida antarctica*), 칸디다 우틸리스 (*Candida utilis*), 크로모박테리움 비스코숨 (*Chromobacterium viscosum*), 게올리움 비스코숨 (*Geolrichum viscosum*), 게올리움 칸디둠 (*Geotrichum candidum*), 무코르 자바니쿠스 (*Mucor javanicus*), 무코르 미헤이 (*Mucor mihei*), 피그 판크레아스 (*pig pancreas*), 수도모나스 종 (*pseudomonas spp.*), 수도모나스 플루오레스센스 (*pseudomonas fluorescens*), 수도모나스 세파시아 (*Pseudomonas cepacia*), 리조푸스 아르히주스 (*Rhizopus arrhizus*), 리조푸스 데레마르 (*Rhizopus delemar*), 리조푸스 니베우스 (*Rhizopus niveus*), 리조푸스 오리아에 (*Rhizopus oryzae*), 아스페르길루스 니게르 (*Aspergillus niger*), 페니실리움 로부에포르티이 (*Penicillium roquefortii*), 페니실리움 카멤베르티이 (*Penicillium camemberti*), 또는 바실루스 종 (*Bacillus spp.*) 및 바

실루스 테르모글루코시다시우스 (*Bacillus thermoglucosidasius*)로부터의 에스테라제이다. 칸디다 안타르크티카 (*Candida antarctica*) 리파제 B가 특히 바람직하다. 열거된 효소는 예를 들어, 덴마크의 노보자임 바이오테크사 (Novozymes Biotech Inc.)에서 상업적으로 시판 중이다.

효소는 바람직하게는 예를 들어, 실리카겔 또는 레바티트 (Lewatit, 등록상표) 상에 고정된 형태로 사용된다. 효소 고정 방법은 예를 들어, 문헌 [Kurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry", 3rd edition 1997, Springer Verlag, Chapter 3.2 "Immobilization" pp. 345-356]에 그 자체로 공지되어 있다. 고정된 효소는 예를 들어, 덴마크의 노보자임 바이오테크사에서 상업적으로 시판 중이다.

사용된 고정된 효소의 양은 사용되고 반응될 출발 물질의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 특히 10 내지 15 중량%이다.

본 발명의 방법은 60°C 초과와 온도에서 수행된다. 100°C 이하의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 80°C 이하의 온도가 바람직하고, 62 내지 75°C의 온도가 특히 바람직하고, 65 내지 75°C의 온도가 보다 더 바람직하다.

본 발명의 방법은 용매의 존재하에서 수행된다. 적합한 화합물의 예는 탄화수소, 예를 들어 파라핀 또는 방향족이다. 특히 적합한 파라핀은 n-헵탄 및 시클로헥산이다. 특히 적합한 방향족은 톨루엔, 오르토-크실렌, 메타-크실렌, 파라-크실렌, 이성질체 혼합물의 형태로 크실렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 및 오르토 및 메타-디클로로벤젠이다. 다른 매우 특별하게 적합한 용매는: 에테르, 예를 들어 디옥산 또는 테트라히드로푸란, 및 케톤 예를 들어 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤이다.

용매의 첨가량은 사용되고 반응될 출발 물질의 중량을 기준으로 5 중량부 이상, 바람직하게는 50 중량부 이상, 특히 바람직하게는 100 중량부 이상이다. 10 000 중량부 이상의 용매의 양은 현저하게 낮은 농도에서 반응속도가 현저하게 떨어져 비경제적으로 긴 반응시간을 제공하기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명의 방법은 500 mbar 초과와 압력에서 수행된다. 대기압 또는 약간 증가된 압력, 예를 들어 1200 mbar 이하의 압력에서 반응이 바람직하다. 대기압에서 반응은 바람직하다. 또한, 현저하게 증가된 압력하에서, 예를 들어 10 bar 이하에서 운전되는 것이 또한 가능하다. 대기압에서의 반응이 바람직하다.

본 발명의 방법의 반응 시간은 통상적으로 4시간 내지 6일, 바람직하게는 5시간 내지 5일, 특히 바람직하게는 8시간 내지 4일이다.

일단 반응이 종결되면, 고도의 관능성 초분지형 폴리에스테르는 예를 들어, 여과에 의한 촉매의 제거 및 혼합물의 농축에 의해서 쉽게 분리될 수 있고, 여기서 농축 공정은 감압하에 수행된다. 우수한 적합성을 갖는 다른 후처리 방법은 물의 첨가 후 침전, 이어서 세척 및 건조이다.

본 발명의 방법에 의해서 얻을 수 있는 고도의 관능성, 초분지형 폴리에스테르는 특히 변색 및 수지화된 물질의 저함량을 특징으로 한다. 초분지형 중합체의 정의에 대해서, 문헌 [P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, and A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 1, 1-8]을 참조한다. 그러나, 본 발명의 문맥상, "고도의 관능성 초분지형"은 분지화도, 즉, 수지상 연결의 평균 수 더하기 분자 당 말단기의 평균 수가 10 내지 99.9%, 바람직하게는 20 내지 99%, 특히 바람직하게는 30 내지 90%인 것을 의미한다 (이와 관련하여, 문헌 [H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 30] 참조함).

본 발명의 폴리에스테르는 물 질량 M_w 500 내지 50 000 g/몰, 바람직하게는 1000 내지 20 000 g/몰, 특히 바람직하게는 1000 내지 19 000 g/몰을 갖는다. 다분산도는 1.2 내지 50, 바람직하게는 1.4 내지 40, 특히 바람직하게는 1.5 내지 30, 매우 특히 바람직하게는 1.5 내지 10이다. 이들은 통상적으로 매우 가용성이고, 즉 육안으로 겔 입자를 감지할 수 없는 투명한 용액이 테트라히드로푸란 (THF), n-부틸 아세테이트, 에탄올 및 무수한 다른 용매 중 본 발명의 폴리에스테르 50 중량% 이하, 일부 경우에는 80 중량% 이하를 사용하여 제조될 수 있다.

본 발명의 고도의 관능성 초분지형 폴리에스테르는 카르복시-종결, 카르복시- 및 히드록시-종결, 바람직하게는 히드록시-종결된다.

성분 B1):B2)의 비율은 바람직하게는 1:20 내지 20:1, 특히 1:15 내지 15:1, 매우 특히 1:5 내지 5:1이다.

사용된 초분지형 폴리카르보네이트 B1)/폴리에스테르 B2)는 입자 크기 20 내지 500 nm의 형태를 취한다. 이들 나노입자는 중합체 블렌드에서 미세한 분산물로 존재하고, 컴파운딩된 물질 중 입자의 크기는 20 내지 500 nm, 바람직하게는 50 내지 300 nm이다.

이러한 유형의 컴파운딩된 물질은 울트라듀어 (Ultradur, 등록상표) 하이 스피드로서 상업적으로 시판 중이다.

성분 C)로서, 본 발명의 성형 조성물은 B) 이외의 첨가제 및 가공 조제 0 내지 60 중량%, 특히 50 중량% 이하를 포함할 수 있다.

본 발명의 성형 조성물은 성분 C)로서 탄소원자 10 내지 40개, 바람직하게는 16 내지 22개를 갖는 1종 이상의 포화 또는 불포화 지방족 카르복실산의 에스테르 또는 아마이드 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 3 중량%, 특히 0.1 내지 2 중량%를 탄소원자 2 내지 40개, 바람직하게는 2 내지 6개를 갖는 지방족 포화 알코올 또는 아민과 함께 포함할 수 있다.

카르복실산은 일염기성 또는 이염기성일 수 있다. 언급될 수 있는 예는 펠라르곤산, 팔미트산, 라우르산, 마르가르산, 도데칸이산, 베헨산, 및 특히 바람직하게는 스테아르산, 카프르산, 및 또한 몬탄산 (탄소원자 30 내지 40개를 갖는 지방산의 혼합물)이다.

지방족 알코올은 일가 내지 4가일 수 있다. 알코올의 예는 n-부탄올, n-옥탄올, 스테아릴 알코올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 펜타에리트리톨이고, 글리세롤 및 펜타에리트리톨이 바람직하다.

지방족 아민은 모노-, 디- 또는 트리아민일 수 있다. 이들의 예는 스테아릴아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디(6-아미노헥실)아민일 수 있고, 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민이 특히 바람직하다. 상응하게, 바람직한 에스테르 또는 아마이드는 글리세롤 디스테아레이트, 글리세롤 트리스테아레이트, 에틸렌디아민 디스테아레이트, 글리세롤 모노팔미테이트, 글리세롤 트리라우레이트, 글리세롤 모노베헨에이트, 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트이다.

또한, 다양한 에스테르 또는 아마이드의 혼합물 또는 아마이드와 에스테르의 조합물을 사용하는 것이 가능하고, 여기서 혼합비는 목적하는 바와 같다.

다른 통상의 첨가제 C)의 양의 예는 탄성 중합체 (또한 종종 충격성 개질제, 엘라스토머, 또는 고무로 명명됨)의 40 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하이다.

이들은 매우 일반적으로 하기 단량체의 2종 이상으로 구축된 공중합체이다: 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소부텐, 이소프렌, 클로로프렌, 비닐 아세테이트, 스티렌, 아크릴로니트릴 및 알코올 성분 중 탄소원자 1 내지 18개를 갖는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트.

이러한 유형의 중합체가 예를 들어, 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, Germany, 1961), pages 392-406, and in the monograph by C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, UK, 1977)]에 기술되어 있다.

이러한 엘라스토머의 일부 바람직한 유형은 하기에 기술되어 있다.

이러한 엘라스토머의 바람직한 유형은 에틸렌-프로필렌 (EPM) 및 에틸렌-프로필렌-디엔 (EPDM) 고무로서 공지되어 있는 것들이다.

일반적으로 EPM 고무는 실제로 잔류 이중 결합이 없고, 반면에 EPDM 고무는 100 탄소원자당 1 내지 20 개의 이중 결합을 가질 수 있다.

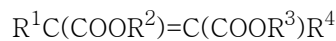
EPDM 고무용 디엔 단량체로 언급할 수 있는 예는 공액 디엔, 예를 들어, 이소프렌 및 부타디엔, 탄소원자 5 내지 25개를 갖는 비공액 디엔, 예를 들어 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 및 1,4-옥타디엔, 시클릭 디엔, 예를 들어, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 시클로옥타디엔 및 디시클로펜타디엔, 및 또한 알케닐노르보르넨, 예를 들어 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-부틸리덴-2-노르보르넨, 2-메탈릴-5-노르보르넨 및 2-이소프로페닐-5-

노르보르넨, 및 트리시클로디엔, 예를 들어, 3-메틸트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]-3,8-데카디엔, 및 이들의 혼합물이다. 1,5-헥사디엔, 5-에틸리텐노르보르넨 및 디시클로펜타디엔이 바람직하다. EPDM 고무의 디엔 함량은 고무 전체 중량을 기준으로 바람직하게는 0.5 내지 50 중량%, 특히 1 내지 8 중량%이다.

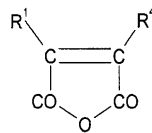
EPM 및 EPDM 고무는 바람직하게는 반응성 카르복실산 또는 이들의 유도체로 그래프트될 수 있다. 이들의 예는 아크릴산, 메타크릴산 및 그의 유도체, 예를 들어, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 및 또한 말레산 무수물이다.

아크릴산 및/또는 메타크릴산 및/또는 이들 산의 에스테르와 에틸렌의 공중합체는 바람직한 고무의 또다른 군이다. 고무는 또한 디카르복실산, 예를 들어 말레산 및 푸마르산, 또는 이들 산의 유도체, 예를 들어 에스테르 및 무수물, 및/또는 에폭시기를 포함하는 단량체를 포함할 수 있다. 디카르복실산 유도체 또는 에폭시기를 포함하는 이들 단량체는 단량체 혼합물에 바람직하게는 디카르복실산기 및/또는 에폭시기를 포함하며 화학식 I, II, III 또는 IV를 갖는 단량체를 첨가함으로써 고무로 혼입된다.

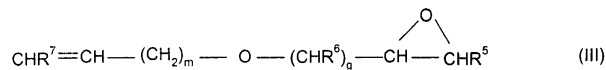
화학식 I



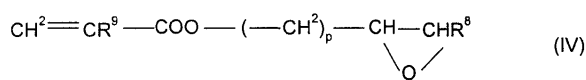
화학식 II



화학식 III



화학식 IV



상기 식 중에서 R¹ 내지 R⁹는 수소 또는 탄소원자 1 내지 6개를 갖는 알킬이고, m은 0 내지 20의 정수이고, g는 0 내지 10의 정수이고, p는 0 내지 5의 정수이다.

R¹ 내지 R⁹는 바람직하게는 수소이고, 여기서 m은 0 또는 1, g는 1이다. 상응하는 화합물은 말레산, 푸마르산, 말레산 무수물, 알릴 글리시딜 에테르 및 비닐글리시딜 에테르이다.

화학식 I, II 및 IV의 바람직한 화합물은 말레산, 말레산 무수물 및 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트, 및 3차 알코올과의 에스테르, 예를 들어 tert-부틸 아크릴레이트이다. 후자는 자유 카르복시기를 가지고 있지 않지만, 이들의 거동은 자유 산의 거동과 유사하고, 따라서 이들은 잠재적 카르복시기를 가진 단량체로 명명된다.

공중합체는 유리하게는 50 내지 98 중량%의 에틸렌, 0.1 내지 20 중량%의 에폭시기 및/또는 메타크릴산을 포함하는 단량체 및/또는 무수기를 포함하는 단량체로 구성되고, 나머지 양은 (메트)아크릴레이트이다.

에틸렌 50 내지 98 중량%, 특히 55 내지 95 중량%,

글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트, (메트)아크릴산 및/또는 말레산 무수물 0.1 내지 40 중량%, 특히 0.3 내지 20 중량%, 및

n-부틸 아크릴레이트 및/또는 2-에틸헥실 아크릴레이트 1 내지 45 중량%, 특히 10 내지 40 중량%로 구성되는 공중합체가 특히 바람직하다.

다른 바람직한 (메트)아크릴레이트는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸 및 tert-부틸 에스테르이다.

이들에 더하여, 사용될 수 있는 공단량체는 비닐 에스테르 및 비닐 에테르이다.

상기 기술된 에틸렌은 그 자체로 공지된 방법에 의해서, 바람직하게는 고압 및 승온에서 무작위 공중합에 의해서 제조될 수 있다. 적당한 공정이 널리 공지되어 있다.

다른 바람직한 엘라스토머는 제조법이 예를 들어 문헌 [Blackley in the monograph "Emulsion polymerization"]에 기술되어 있는 유화 중합체이다. 사용될 수 있는 유화제 및 촉매는 그 자체로 공지되어 있다.

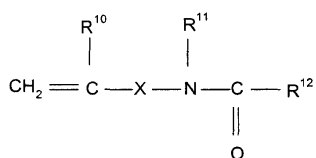
원리상, 균질하게 구조화된 엘라스토머 또는 셸(shell) 구조를 갖는 엘라스토머를 사용하는 것이 가능하다. 셸-유형 구조는 개별 단량체의 첨가 순서에 의해서 결정된다. 중합체의 형상은 또한 상기 첨가 순서에 영향을 받는다.

단지 예로써, 엘라스토머의 고무 분획의 제조를 위해 여기서 언급될 수 있는 단량체는 아크릴레이트, 예를 들어 n-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트, 상응하는 메타아크릴레이트, 부타디엔 및 이소프렌, 및 또한 이들의 혼합물이다. 이들 단량체는 다른 단량체, 예를 들어 스티렌, 아크릴로니트릴, 비닐 에테르 및 다른 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트, 예를 들어 메틸 메타아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 프로필 아크릴레이트와 공중합될 수 있다.

엘라스토머의 연성 또는 고무 상 (0°C 미만의 유리 전이 온도를 가짐)은 코어, 외피 또는 중간 셸 (2개 이상의 셸을 가진 구조의 엘라스토머의 경우)일 수 있다. 하나 이상의 셸을 갖는 엘라스토머는 하나 이상의 셸이 고무 상으로 구성될 수도 있다.

엘라스토머 구조에서 고무 상 이외에, 하나 이상의 경질 성분 (20°C 초과 유리 전이 온도를 가짐)이 포함된다면, 이들은 일반적으로 주 단량체로서, 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타아크릴로니트릴, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 또는 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트, 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 메틸 메타아크릴레이트를 중합함으로써 제조된다. 그 밖에도, 또한 다른 공단량체를 상대적으로 적은 비율로 사용하는 것이 가능하다.

일부 경우에 표면에 반응성기를 갖는 유화 중합체를 사용하는 것이 유리한 것이 증명되었다. 이러한 유형의 기의 예는 에폭시, 카르복시, 잠재적 카르복시, 아미노 및 아마이드기, 및 또한 하기 화학식의 단량체의 동시 사용으로 도입될 수 있는 관능기이다.



상기 식 중에서,

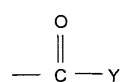
R¹⁰은 수소 또는 C₁-C₄-알킬,

R¹¹은 수소 또는 C₁-C₈-알킬 또는 아릴, 특히 페닐,

R¹²는 수소, C₁-C₁₀-알킬, C₆-C₁₂-아릴 또는 -OR¹³

R¹³은 목적하는 경우 O- 또는 N-함유기에 의해서 치환된 C₁-C₈-알킬 또는 C₆-C₁₂-아릴,

X는 화학 결합 또는 C₁-C₁₀-알킬렌 또는 C₆-C₁₂-아릴렌, 또는



Y는 O-Z 또는 NH-Z,

Z는 C₁-C₁₀-알킬렌 또는 C₆-C₁₂-아릴렌이다.

EP-A 208 187에 기술된 그래프트 단량체는 또한 표면에 반응성 기를 도입하기에 적합하다.

언급될 수 있는 다른 예는 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 치환된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들어 (N-tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, (N,N-디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, (N,N-디메틸아미노)메틸 아크릴레이트 및 (N,N-디에틸아미노)에틸 아크릴레이트이다.

고무상의 입자는 또한 가교될 수 있다. 가교 단량체의 예는 1,3-부타디엔, 디비닐벤젠, 디알릴 프탈레이트 및 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트, 및 또한 EP-A 50 265에 기술되어 있는 화합물이다.

또한 그래프트-연결 단량체로서 공지된 단량체, 즉, 중합 동안 상이한 속도로 반응하는 2개 이상의 중합성 이중 결합을 갖는 단량체를 사용하는 것이 가능하다. 1종 이상의 반응성 기가 다른 단량체와 대략 동일한 속도로 중합되며 다른 반응성 기 (또는 반응성 기들)가 예를 들어, 상당히 보다 천천히 중합되는, 상기 유형의 화합물의 사용이 바람직하다. 상이한 중합 속도는 고무 중의 특정한 비율의 불포화 이중 결합을 초래한다. 이어서 또다른 상이 이러한 유형의 고무로 그래프트된다면, 고무 중에 존재하는 적어도 일부의 이중 결합이 그래프트 단량체와 반응하여 화학 결합을 형성한다. 즉, 그래프트된 상이 그래프트 베이스에 대한 일부 이상의 정도로 화학 결합을 갖는다.

이러한 유형의 그래프트-연결 단량체의 예는 알릴기를 포함하는 단량체, 특히 에틸렌계 불포화 카르복실산의 알릴 에스테르, 예를 들어 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 말레이트, 디알릴 푸마레이트 및 디알릴 이타코네이트 및 상응하는 디카르복시산의 모노알릴 화합물이다. 이들에 더하여, 폭넓게 다양한 다른 적합한 그래프트-연결 단량체가 있다. 추가의 상세한 사항은 예를 들어, US-A 4 148 846을 참조할 수 있다.

충격성-개질 중합체 중 이들 가교 단량체의 비율은 일반적으로 충격성 개질 중합체를 기준으로 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하이다.

일부 바람직한 유화 중합체는 하기에 열거하였다. 우선 코어와 하나 이상의 외부 셸을 갖고 하기 구조를 갖는 그래프트 중합체를 여기서 언급할 수 있다:

유형	코어용 단량체	외피용 단량체
I	부타-1,3-디엔, 이소프렌, n-부틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물	스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트
II	I와 같으나, 가교제를 동시에 사용함	I와 같음
III	I 또는 II와 같음	n-부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 에틸헥실 아크릴레이트
IV	I 또는 II와 같음	I 또는 III와 같으나, 본원에서 기술한 바와 같이 반응성 기를 갖는 단량체를 동시에 사용함
V	스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물	제1외피는 코어에 대해 I 및 II하에 기술된 바와 같은 단량체로 구성되고, 제2외피는 외피에 대해 I 또는 IV하에 기술된 바와 같이 구성됨

이들 그래프트 중합체, 특히 ABS 중합체 및/또는 ASA 중합체는 바람직하게는 PBT의 충격성 개질을 위해 40 중량% 이하의 양으로, 적절하다면 폴리에틸렌 테레프탈레이트 40 중량% 이하와 혼합물로 사용된다. 이러한 유형의 블랜드 제품은 상표명 울트라듀어 (등록상표) S (이전의 바스프사 (BASF AG)의 울트라블랜드 (Ultrablend) (등록상표) S)로 입수가 가능하다.

하나 이상의 셸을 갖는 구조의 그래프트 중합체 대신에, 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 n-부틸 아크릴레이트로 구성되거나 이들의 공중합체로부터의 균질한, 즉 단일 셸, 엘라스토머를 사용하는 것도 가능하다. 이들 생성물은 역시 가교 단량체 또는 반응성 기를 갖는 단량체를 동시에 사용하여 제조될 수 있다.

바람직한 유화 중합체의 예는 n-부틸 아크릴레이트 (메트)아크릴산 공중합체, n-부틸 아크릴레이트-글리시딜 아크릴레이트 또는 n-부틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 공중합체, n-부틸 아크릴레이트로 구성되거나 또는 부타디엔 기재 내부 코어와 상기 언급된 공중합체로 구성된 외피를 갖는 그래프트 중합체 및 반응성 기를 공급하는 공단량체와 에틸렌의 공중합체이다.

기술된 엘라스토머는 다른 통상의 방법, 예를 들어 현탁 중합에 의해서 제조될 수도 있다.

DE-A 37 25 576, EP A 235 690, DE-A 38 00 603 및 EP-A 319 290에 기술된 실리콘 고무가 바람직하다.

물론, 상기 열거된 유형의 고무의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

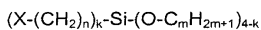
50 중량% 이하의 양, 특히 40 중량% 이하의 양으로 사용되는 언급될 수 있는 섬유질 또는 입상 충전제 C)는 탄소 섬유, 유리 섬유, 유리 비드, 무정형 실리카, 석면, 칼슘 실리케이트, 칼슘 메타실리케이트, 마그네슘 카르보네이트, 카울린, 초크, 분말 석영, 운모, 바륨 술페이트 및 장식이다.

언급될 수 있는 바람직한 섬유질 충전제는 탄소 섬유, 아라미드 섬유 및 칼슘 티타네이트 섬유이고, E 유리의 형태의 유리 섬유가 특히 바람직하다. 이들은 로빙으로서 또는 시판 초핑 유리 형태로 사용될 수 있다.

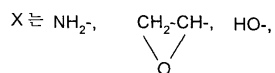
1:100 내지 1:2, 바람직하게는 1:10 내지 1:3의 비율로 성분 B)와 유리 섬유 C)의 혼합물이 특히 바람직하다.

열가소성 물질과의 상용성을 증가시키기 위해서 섬유질 충전제를 실란 화합물로 표면-전처리할 수 있다.

적합한 실란 화합물은 하기 화학식을 갖는다:



상기 식 중에서,



n은 2 내지 10, 바람직하게는 3 내지 4의 정수,

m은 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2의 정수,

k는 1 내지 3, 바람직하게는 1이다.

바람직한 실란 화합물은 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노부틸트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란 및 아미노부틸트리에톡시실란 및 또한 치환체 X로서 글리시딜기를 포함하는 상응하는 실란이다.

표면-코팅에 일반적으로 사용된 실란 화합물의 양은 (C를 기준으로) 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%, 특히 0.8 내지 1 중량%이다.

또한, 침상 광물 충전제도 적합하다.

본 발명에서, 침상 광물 충전제는 매우 발달된 침상 특성을 가진 광물 충전제이다. 일례는 침상 규회석이다. 이 광물은 바람직하게는 8:1 내지 35:1, 더 바람직하게는 8:1 내지 11:1의 L/D (길이 대 직경) 비율을 가진다. 광물 충전제는 목적하는 경우, 상기 언급된 실란 화합물로 전처리되지만, 전처리가 필수적인 것은 아니다.

언급될 수 있는 다른 충전제는 카울린, 소성된 카울린, 규회석, 탈크 및 초크이다.

성분 C)로서, 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 통상의 가공 조제, 예를 들어, 안정화제, 산화 억제제, 열 및 자외선으로 인한 분해 방지제, 윤활제 및 이형제, 착색제, 예를 들어 염료 및 안료, 핵형성제, 가소제 등을 포함할 수 있다.

산화 억제제 및 열 안정화제로 언급될 수 있는 예는, 열가소성 성형 조성물의 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 농도로 입체장에 페놀 및/또는 포스파이트, 히드로퀴논, 방향족 2차 아민, 예를 들어 디페닐아민, 이들 군의 다양한 치환체, 및 이들의 혼합물이다.

언급될 수 있는 UV 안정화제는 다양하게 치환된 레소르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸, 및 벤조페논이며, 성형 조성물을 기준으로 2 중량% 이하의 양으로 일반적으로 사용된다.

첨가될 수 있는 착색제는 무기 안료, 예를 들어 이산화티타늄, 울트라마린 블루, 산화철, 및 카본 블랙, 및 또한 유기 안료, 예를 들어 프탈로시아닌, 퀴나크리돈 및 페릴렌, 및 또한 염료, 예를 들어 니그로신 및 안트라퀴논이다.

사용될 수 있는 핵형성제는 나트륨 페닐포스피네이트, 알루미늄, 실리카 및 바람직하게는 탈크이다.

다른 윤활제 및 이형제는 통상적으로 1 중량% 이하의 양으로 사용된다. 장쇄 지방산 (예를 들어, 스테아르산 또는 베헨산), 이들의 염 (예를 들어, 칼슘 스테아레이트 또는 아연 스테아레이트) 또는 몬탄 왁스 (탄소수 28 내지 32의 사슬 길이를 갖는 직쇄 포화 카르복실산의 혼합물), 또는 칼슘 몬타네이트 또는 나트륨 몬타네이트 또는 저분자량 폴리에틸렌 왁스 또는 저분자량 폴리프로필렌 왁스가 바람직하다.

언급될 수 있는 가소제의 예는 디옥틸 프탈레이트, 디벤질 프탈레이트, 부틸 벤질 프탈레이트, 탄화수소 오일 및 N-(n-부틸)벤젠술폰아미드이다.

본 발명의 성형 조성물은 또한 불소-함유 에틸렌 중합체 0 내지 2 중량%를 포함할 수 있다. 이들은 55 내지 76 중량%, 바람직하게는 70 내지 76 중량%의 불소 함량을 갖는 에틸렌 중합체이다.

이들의 예는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 및 상대적으로 적은 비율 (일반적으로 50 중량% 이하)의 공중합성 에틸렌계 불포화 단량체와 테트라플루오로에틸렌 공중합체이다. 이들은 예를 들어, 문헌 [Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, pages 484-494 and by Wall in "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972)]에 기술되어 있다.

이들 불소-함유 에틸렌 중합체는 성형 조성물 중 균일한 분포를 가지고, 바람직하게는 0.05 내지 10 μ m, 특히 0.1 내지 5 μ m의 입자크기 d_{50} (수평균)을 갖는다. 이들 작은 입자 크기는 특히 불소 함유 에틸렌 중합체의 수분산액의 사용 및 폴리에스테르 용융물로의 이들의 혼입에 의해서 특히 바람직하게 달성될 수 있다.

본 발명의 열가소성 성형 조성물은 그 자체로 공지된 방법에 의해서, 스크류 압출기, 브라벤더 혼합기 또는 벤버리 혼합기와 같은 통상적인 혼합 장치에서 출발 성분을 혼합하고 이어서 이들을 압출함으로써 제조될 수 있다. 압출물은 냉각되고 분쇄될 수 있다. 또한, 개별 성분을 예비 혼합하고 이어서 나머지 출발 물질을 개별적으로 및/또는 혼합물로 첨가하는 것이 가능하다.

또다른 바람직한 운전 방법에서, 성분 B) 및 적절하다면 C)는 폴리에스테르 예비 중합체와 함께 혼합되고 컴파운딩되고 펠렛화될 수 있다. 생성된 펠렛은 이어서 성분 A)의 용점 미만의 온도에서 불활성 기체 하에 연속적으로 또는 회분식으로 고체-상-응축되어 목적하는 점도에 도달된다.

본 발명의 열가소성 성형 조성물은 우수한 기계적 특성과 함께 우수한 유동성을 특징으로 한다.

특히, 개별 성분의 가공 (응집 또는 응고 없이)은 문제가 없고 짧은 순환 시간이 가능하고, 특히 얇은 벽 성분으로서 응용될 수 있다.

선택된 컴파운딩된 물질의 형상을 투과 전자 현미경에 의해서 조사하였다. 블랜드 중 입자의 우수한 분산도가 관찰되었다. 20 내지 500 nm의 입자 크기가 발견되었다.

이들 물질은 섬유, 필름, 및 임의의 유형의 성형물, 특히 플러그, 스위치, 하우징 부분, 하우징 커버, 헤드램프 베젤, 샤워 헤드, 피팅, 다리미, 회전 스위치, 스톱브 조절기, 프라이 팬 뚜껑, 문 손잡이, (후방) 거울 하우징, 차량용 후방 스크린 와이퍼, 광학 전도체용 피복 재료에 적합하다.

실시예

성분 A:

25℃에서 점도값 VN이 130 ml/g이고 34 meq/kg의 카르복시 말단기 함량을 갖고, A) 100 중량%를 기준으로 0.65 중량%의 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 (성분 C1)를 포함하는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (바스프사의 울트라듀어 (등록상표) B4520) (VN은 페놀/o-디클로로벤젠 1:1 혼합물 중 0.5 중량% 농도 용액으로 측정됨).

폴리카르보네이트 B1을 위한 제조 상세

일반 운전 상세:

표 1에 나타낸 바와 같이, 동일 물량의 다가 알코올 및 디에틸 카르보네이트를 교반기, 환류 응축기 및 내부 온도계가 장착된 3구 플라스크에서 교반하고, 250 ppm의 촉매 (알코올 양을 기준으로함)를 첨가하였다. 이어서 혼합물을 교반하면서 100℃로 가열하고, *로 표시한 실험에서는 140℃로 가열하고, 상기 온도에서 2시간 동안 교반하였다. 반응이 진행됨에 따라 유리된 모노알코올에 의해 유발된 증발성 냉각은 반응 혼합물의 온도를 감소시켰다. 환류 응축기는 이제 경사 응축기로 대체되었고, 에탄올을 증류에 의해서 제거하였고, 반응 혼합물의 온도를 160℃로 천천히 상승시켰다.

증류에 의해서 제거된 에탄올은 냉각된 둥근 바닥 플라스크에 수집 및 칭량되었고, 전환율을 이론적으로 가능한 완전 전환율을 기준으로 백분율로서 결정하였다 (표 1 참조).

이어서, 반응 생성물은 겔투과 크로마토그래피에 의해서 분석되었고, 용리액은 디메틸아세트아미드이고 표준 물질은 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA)이었다.

[표 1]

알코올	촉매	완전 전환을 기준으로 에탄올 증류물의 양 [몰%]	분자량 M_w M_n	점도 23℃ [mPas]	OH가 [mg KOH/g]
TMP x 1.2 PO	K_2CO_3	90	1836 1292	7150	455
TMP = 트리메틸올프로판 PO = 프로필렌 옥시드					

성분 B2):

[표 2]

	단량체	M_n (g/몰)	M_w (g/몰)	OH가 (mg KOH/g)	산가 (mg KOH/g)	23℃에서의 점도 [mPas]
B 2/1	테레프탈산 및 글리세롤	900	2390	416	0	2500
B 2/2	아디프산 및 글리세롤	1730	2580	295	167	4020

B 2/1의 제조:

디메틸 테레프탈레이트 1589 g (8.19 몰) 및 글리세롤 628 g (6.83 몰)이 교반기, 내부 온도계, 기체 유입 관, 환류 응축기 및 냉각 트랩과의 진공 연결부가 장착된 5 l 유리 플라스크에서 초기 충전물을 형성하였다. 파스캣 (Fascat, 등록상표) 4201로서 상업적으로 시판 중인 디-n-부틸주석 옥시드 4.4 g이 첨가되었고, 혼합물은 오일조의 도움으로 내부 온도 140℃로 가열되었다. 반응 동안 형성된 물을 제거하기 위해서 50 mbar의 감압이 적용되었다. 반응 혼합물은 기술된 온도 및 기술된 압력에서 34시간 동안 유지되었다. 이어서, 혼합물은 실온으로 냉각되어 투명한 고점성 액체의 형태로 1750 g의 초분지형 폴리에스테르를 생성하였다. 분석 자료를 상기 표 2에 제공하였다.

B 2/2의 제조:

아디프산 2016 g (13.81 몰) 및 글리세롤 1059 g (11.51 몰)이 교반기, 내부 온도계, 기체 유입 관, 환류 응축기 및 냉각 트랩과의 진공 연결부가 장착된 5 l 유리 플라스크에서 초기 충전물을 형성하였다. 파스캣 (등록상표) 4201로서 상업적으로 시판 중인 디-n-부틸주석 옥시드 3.04 g이 첨가되었고, 혼합물은 오일조의 도움으로 내부 온도 125℃로 가열되었다. 반응 동안 형성된 물을 제거하기 위해서 100 mbar의 감압이 적용되었다. 반응 혼합물은 기술된 온도 및 기술된 압력에서 11시간 동안 유지되었다. 이어서, 혼합물은 실온으로 냉각되어 투명한 고점성 액체의 형태로 2645 g의 초분지형 폴리에스테르를 생성하였다. 분석 자료를 상기 표 2에 제공하였다.

성형 조성물의 제조:

성분 A) 내지 C)는 250 내지 260℃에서 이중-스크류 압출기에서 블렌딩되고 수조로 압출되었다. 물질이 펠렛화되고 건조된 후, 시편을 사출 성형하고 시험하였다.

펠렛을 사출 성형하여 ISO 527-2에 따른 덤벨형 시편을 생성하고, 인장 시험을 수행하였다. ISO 179-2에 따른 충격인성을 또한 측정하였고, 마찬가지로 점도 (DIN 53728에 따른 PBT 용매: 페놀/1,2-디클로로벤젠 (1:1) ISO 1628), MVR (ISO 1133), 유동 거동을 측정하였다.

표 3은 본 발명의 조성물 및 시험 결과를 제공한다.

[표 3]

성분 [중량 %]	실시예 1C	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
A + C	100.00	99.00	99.00	98.50	98.50	98.50	98.50
B 1		0.50	0.50	1.00	1.00	0.50	0.50
B 2/1		0.50		0.50		1.00	
B 2/2			0.50		0.50		1.00

VN, ISO 1628	118	117	112.6	113.7	103.7	109.6	107.1
MVR (275°C; 2.16 kg) ISO 1133	67.1	119	122	177	173	136	147

기계적 특성

최대 인장 응력 (N/mm) ISO 527-2	58.26	59.7	59.6	60.3	59.6	59.7	59.8
파단 인장응력 (N/mm) ISO 527-2	25.7	47.8	47.6	55.6	50.7	48.4	48.7
항복 인장 변형율 (%) ISO 527-2	3.7	3.8	3.8	3.9	3.9	3.8	3.8
탄성 모듈러스 (N/mm) ISO 527-2	2570	2585	2597	2611	2583	2589	2605
내충격성, -30°C, ISO 179-2	140	123	167	116	88.3	115	149
노치드 내충격성, ISO 179-2	3.8	3.3	3.3	3.1	3.2	3.3	3.2

흐름성 260/80°C - 2 mm (mm)	33	48	46	56	55	48	52
-----------------------------	----	----	----	----	----	----	----