



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년08월19일  
 (11) 등록번호 10-1968356  
 (24) 등록일자 2019년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 67/00* (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)  
*C08K 5/3447* (2006.01) *C08K 5/46* (2006.01)  
*C08K 5/47* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7025957  
 (22) 출원일자(국제) 2012년03월05일  
 심사청구일자 2017년03월03일  
 (85) 번역문제출일자 2013년10월01일  
 (65) 공개번호 10-2014-0013009  
 (43) 공개일자 2014년02월04일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/053693  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/119966  
 국제공개일자 2012년09월13일  
 (30) 우선권주장  
 11157171.7 2011년03월07일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 WO2008152909 A1\*  
 KR1020090015088 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**바스프 에스이**  
 독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38  
 (72) 발명자  
**벤텐, 레베카, 폰**  
 독일 67063 루트빅샤펜 마린슈트라세 18  
**아이벡, 피터**  
 독일 67346 슈파이어 리흐텐베르거슈트라세 2  
 (74) 대리인  
**양영준, 위혜숙**

전체 청구항 수 : 총 5 항

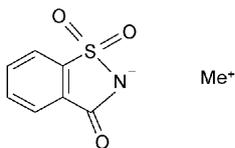
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **레이저-투명 폴리에스테르**

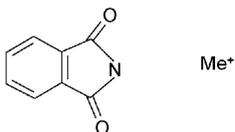
**(57) 요약**

본 발명은 A) 29 내지 99.7 중량%의 열가소성 폴리에스테르, B) 0.3 내지 3 중량% (A)+B)의 100 중량%에 대해)의 화학식 I 또는 화학식 II 또는 화학식 III (여기서, Me는 알칼리 금속을 의미해야 함)의 이미드 염 또는 이들의 혼합물, 및 C) 0 내지 70 중량%의 추가의 첨가제를 포함하며, 여기서 A) 내지 C)의 중량%의 합이 100%인 열가소성 성형물에 관한 것이다.

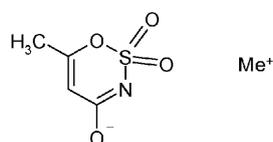
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



명세서

청구범위

청구항 1

A) 29 내지 99.7 중량%의 열가소성 폴리에스테르,

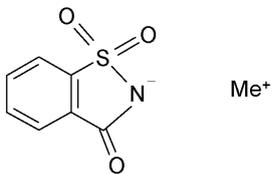
B) 0.8 내지 2 중량% (A) + B)의 100 중량%를 기준으로 함)의 하기 화학식 I, II 또는 III의 이미드 염, 또는 이들의 혼합물, 및

C) 0 내지 70 중량%의 추가의 첨가제

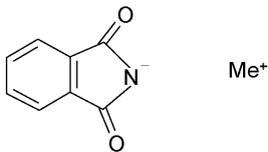
를 포함하며, 여기서 A) 내지 C)의 중량%의 합이 100%인,

레이저 투명도가 33% 이상 (두께 2 mm의 성형물에 대하여 1064 nm에서 측정시)인 레이저-투명 성형물을 제조하기 위한 열가소성 성형 조성물.

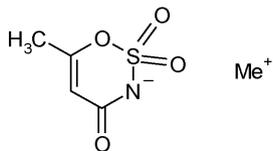
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



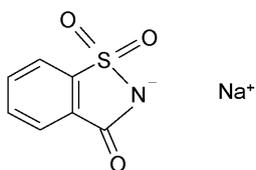
상기 식에서, Me는 알칼리 금속인 것을 의미한다.

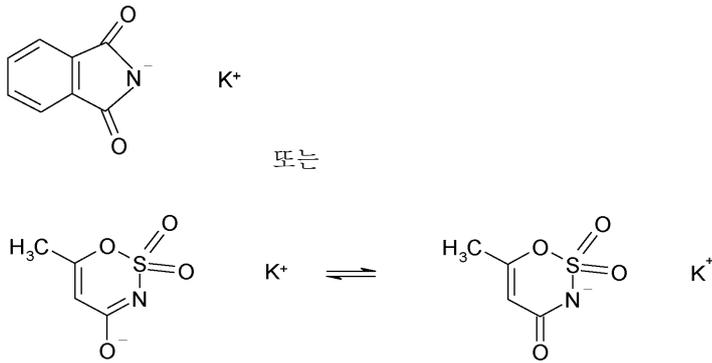
청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 성분 B)로서,





또는 이들의 혼합물

을 포함하는 열가소성 성형 조성물.

**청구항 4**

레이저 투과 용접 공정에 의해 레이저-투명 성형물을 제조하기 위해 제1항에 따른 열가소성 성형 조성물을 사용하는 방법.

**청구항 5**

레이저 투과 용접을 이용하여 제1항에 따른 열가소성 성형 조성물로부터 취득된 레이저-투명 성형물을 레이저-흡수 성형물에 결합시키는 것을 포함하는, 용접 성형물의 제조 방법.

**청구항 6**

전기, 전자기기, 통신, 정보-기술, 컴퓨터, 가정, 스포츠, 의료, 자동차 또는 엔터테인먼트 부문에서의 적용에 적합한, 제5항에 따라 취득가능한 용접 성형물.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

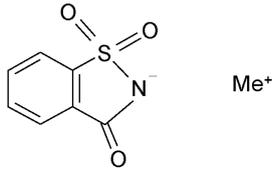
삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

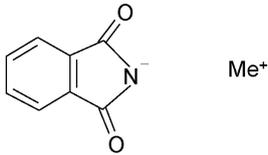
- [0001] 본 발명은
- [0002] A) 29 내지 99.7 중량%의 열가소성 폴리에스테르,
- [0003] B) 0.3 내지 3 중량% (A)+B)의 100 중량%를 기준으로 함)의 화학식 I, II 또는 III의 이미드 염, 또는 이들의 혼합물,
- [0004] C) 0 내지 70 중량%의 추가의 첨가제
- [0005] 를 포함하며, 여기서 A) 내지 C)의 중량%의 합이 100%인 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

[0006] <화학식 I>



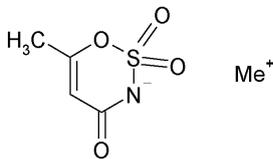
[0007]

[0008] <화학식 II>



[0009]

[0010] <화학식 III>



[0011]

[0012] 상기 식에서, Me는 알칼리 금속인 것을 의미한다.

[0013] 본 발명은 또한, 섬유, 포일, 및 성형물, 특히 레이저-투명 성형물을 제조하기 위한, 그리고 레이저 투과 용접 공정에 의해 성형물을 제조하기 위한 성형 조성물의 용도, 이러한 유형의 성형물을 제조하는 방법, 및 또한 다양한 적용 부문에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0014] 이러한 유형의 성분 B)는 예를 들어 EP 021648 및 EP 2022826에 포함된 PET 재료를 위한 조핵제로서 언급되어 있다. 포함된 재료의 광학 특성은 연구되지 않았다.

[0015] 플라스틱 성형물을 용접하기 위한 다양한 공정이 있다 (문헌 [Kunststoffe 87, (1997), 11, 1632 -1640]). 널리 사용되는 열기구(heated-tool) 용접 및 진동 용접 (예를 들어, 자동차 흡기 매니폴드의 용접) 공정의 경우에서, 안정적인 용접을 위한 전제 조건은 실제 연결시키는 단계 이전에 접촉 영역에서의 부착면의 적절한 연질화이다.

[0016] 특히 다이오드 레이저를 사용하는 경우, 레이저 투과 용접은 진동 용접 및 열기구 용접에 대한 대안을 제공하는 방법으로서, 최근 그의 사용에서 꾸준한 증가세를 보이고 있다.

[0017] 기술 문헌에는 레이저 투과 용접의 기본적인 원리가 기재되어 있다 (문헌 [Kunststoffe 87, (1997) 3, 348 - 350]; [Kunststoffe 88, (1998), 2, 210 - 212]; [Kunststoffe 87 (1997) 11, 1632 - 1640]; [Plastverarbeiter 50 (1999) 4, 18 - 19]; [Plastverarbeiter 46 (1995) 9, 42 - 46]).

[0018] 레이저 투과 용접을 사용하기 위한 전제 조건은 레이저로부터 방출된 방사선이 먼저 사용되는 파장의 레이저 광에 대해 적당한 투명도를 갖는 성형물 (본 특허 출원에서는 이후에 레이저-투명 성형물로 지칭함)을 통과한 후, 레이저-투명 성형물과 접촉하는 제2 성형물 (이는 이후에 레이저-흡수 성형물로 지칭함)에 의해 박층에서 흡수되는 것이다. 레이저 광을 흡수하는 박층 내에서, 레이저 에너지는 열로 전환되고, 이는 접촉 영역 내에서 용융을 야기하며, 최종적으로 용접을 통해 레이저-투명 성형물 및 레이저-흡수 성형물의 결합을 야기한다.

[0019] 레이저 투과 용접에는 통상적으로 600 내지 1200 nm 파장 범위의 레이저가 사용된다. 열가소성 용접에 사용되는 레이저의 파장 범위에서, Nd:YAG 레이저 (1064 nm) 또는 고효율 다이오드 레이저 (800 내지 1000 nm)를 사용하는 것이 통상적이다. 이후에 용어 레이저-투명 및 레이저-흡수가 사용되는 경우, 이는 항상 상기 언급된 파장 범위를 나타낸다.

- [0020] 레이저-흡수 성형물과는 달리 레이저-투명 성형물의 필요조건은, 레이저 빔이 필요한 에너지를 가지고 용접 부분까지 침투할 수 있도록, 바람직한 파장 범위에서의 높은 레이저 투명도이다. 예를 들어, IR 레이저 광의 투과율은 분광광도계 및 구형 적분 광도계(integrating photometer sphere)를 사용하여 측정된다. 이러한 측정 시스템은 또한 투과된 방사선의 확산 분획을 탐지한다. 측정은 단지 한 파장에서만 수행되는 것이 아니라 현재 용접 절차에 사용되는 모든 레이저 파장을 포함하는 스펙트럼 범위 내에서 수행된다.
- [0021] 사용자들은 현재 투과 원리에 기초한 다수의 레이저-용접-공정 변형예를 이용해 왔다. 예를 들어, 윤곽 용접은 자유롭게 프로그래밍할 수 있는 용접 윤곽을 따라 레이저 빔을 실행시키거나 구성요소가 고정된 레이저에 대해 상대적으로 움직이는 순차적 용접 공정이다. 동시 용접 공정에서, 개별적인 고출력 다이오드로부터 방출되는 선형 방사선은 용접되는 용접의 윤곽을 따라 배열된다. 따라서 전체 윤곽의 용융 및 용접은 동시에 이루어진다. 준-동시 용접 공정은 윤곽 용접과 동시 용접의 조합이다. 용접의 윤곽을 따라 10 m/s 이상의 매우 높은 속도에서 레이저 빔을 실행하는데 갈바노메트릭(Galvanometric) 미러 (스캐너)가 사용된다. 높은 횡단 속도는 연결부 영역의 점진적인 가열 및 용융을 제공한다. 동시 용접 공정과 비교하여, 용접의 윤곽에서의 높은 변경 유연성이 존재한다. 마스크 용접은 선형 레이저 빔이 부착면을 가로질러 횡단하여 움직이는 공정이다. 방사선의 제어된 스크리닝을 위해 마스크가 사용되고, 이는 용접하고자 하는 부분만 연결되도록 영향을 준다. 상기 공정은 매우 정확하게 위치한 용접을 생성할 수 있다. 이러한 공정은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 문헌 ["Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik" [Handbook of plastics bonding technology] (G. W. Ehrenstein, Hanser, ISBN 3-446-22668-0)] 및/또는 [DVS-Richtlinie 2243 "Laserstrahlschweißen thermoplastischer Kunststoffe" [German Welding Society Guideline 2243 "Laser welding of thermoplastics"]]에 기재되어 있다.
- [0022] 사용되는 공정 변형예에 상관없이, 레이저 용접 공정은 두 부착면의 재료의 특성에 크게 좌우된다. 투명 구성 요소의 레이저 투명도 (LT) 정도는, 단위 시간 당 도입될 수 있는 에너지의 양을 통해, 공정의 속도에 직접적인 영향을 미친다. 반결정질 열가소성 물질의, 주로 구결정 형태의 고유 미세구조는 일반적으로 이에 상대적으로 낮은 레이저 투명도를 제공한다. 이러한 구결정은 순수한 무정형 열가소성 물질의 내부 구조보다 큰 정도로 입사 레이저 광을 산란시키는데: 역-산란은 투과되는 에너지의 총량을 감소시키고, 확산 (측면) 산란은 종종 레이저 빔의 폭 증가를 야기하여, 용접 정확성을 저하시킨다. 이러한 현상은 특히, 잘 결정화되는 다른 열가소성 물질, 예컨대 PA와 비교하여 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT)에서 명확히 나타나며, 특히 낮은 레이저 투명도 및 높은 수준의 빔 확산을 나타낸다. 따라서, PBT는 그의 특성 프로파일의 다른 측면 (예를 들어, 우수한 치수 안정성 및 낮은 물 흡수력)이 이러한 유형의 적용에 있어서 이를 매우 매력적으로 만들지만, 레이저-용접되는 구성요소를 위한 재료로서는 계속 비교적 적게 사용된다. 반결정질 형태가 일반적으로 높은 레이저 투명도에 있어서 도움이 되지 않지만, 다른 특성 면에서는 이점을 제공한다. 예를 들어, 반결정질 재료는 유리 전이점 초과에서도 기계적 강도를 계속 갖고 일반적으로 무정형 재료보다 우수한 화학적 저항성을 갖는다. 신속히 결정화되는 재료는 또한 가공 이점, 특히 빠른 탈형성을 제공하여 짧은 사이클 시간을 제공한다. 따라서, 신속한 결정화 및 높은 레이저 투명도와 반결정화도를 조합하는 것이 바람직하다.
- [0023] 폴리에스테르, 특히 PBT에서 레이저-투명도를 개선시키는 다양한 공지된 접근법이 있다. 원칙적으로, 이들은 블렌드/혼합물 및 굴절률 매칭으로 나눌 수 있다.
- [0024] 블렌드/혼합물을 사용하는 접근법은 블렌드/혼합물에서 고-레이저-투명도 파트너를 사용하여 저-레이저-투명도 PBT를 "희석"시키는 것에 근거한다. 이의 예는 다음 명세서에서 확인된다: JP2004/315805A1 (PBT + PC/PET/SA + 충전제 + 엘라스토머), DE-A1-10330722 (LT를 증가시키기 위한 반결정질 열가소성 물질과 무정형 열가소성 물질의 일반적인 블렌드; 스펙 PBT + PET/PC + 유리 섬유), JP2008/106217A (PBT + 1,4-시클로헥산디메탄올과의 공중합체; 16%가 28%로 증가된 LT). 여기서 단점은 생성된 중합체 블렌드가 필연적으로 매트릭스로서 대부분 PBT를 기재로 하는 생성물과 현저히 상이한 특성을 갖는다는 점이다.
- [0025] 굴절률 매칭 접근법은 무정형 및 결정질 PBT, 및 또한 충전제의 상이한 굴절률에 근거한다. 예를 들어, 여기서 공단량체가 사용되었다: JP2008/163167 (PBT 및 실록산의 공중합체), JP2007/186584 (PBT + 비스페놀 A 디글리시딜 에테르) 및 JP2005/133087 (PBT + PC + 엘라스토머 + 고-굴절률 실리콘 오일)을 예로서 언급할 수 있다. 이는 레이저 투명도의 증가를 야기하지만, 이는 기계적 특성이 손실되면서 달성된다. 충전제와 매트릭스 사이의 굴절률 차 또한 감소시킬 수 있다 (JP2009/019134 (섬유와 매트릭스 사이의 광학 계면에서 매칭을 제공하기 위해 유리 섬유 상에 코팅된 에폭시 수지), 또는 JP2007/169358 (고-굴절률 유리 섬유를 포함한 PBT) 참조). 그러나, 이러한 유형의 출발 물질은 그의 높은 비용 및/또는 제조 공정 내에서 요구되는 부가적 단계 때문에 불

리하다.

[0026] 레이저-투명도 증가와 관련하여 달성되는 효과는 또한 전체적으로 상대적으로 미미하며, 따라서 전적으로 만족스럽지 않다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0027] 따라서, 본 발명의 목적은 폴리에스테르의 레이저 투명도를 개선시키는 것이었다. 그에 맞춰 도입부에서 정의된 성형 조성물을 찾아냈다. 종속 청구항은 바람직한 실시양태 및 그의 용도를 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0028] 본 발명의 성형 조성물은 성분 A)로서, 성분 A)를 기준으로 29 내지 99.7 중량%, 바람직하게는 80 내지 99.6 중량%, 특히 80 내지 99.2 중량%의 1종 이상의 열가소성 중합체를 포함한다.

[0029] 성분 A)에서 폴리에스테르의 적어도 1종은 반결정질 폴리에스테르이다. 50중량% 이상의 반결정질 폴리에스테르를 포함하는 성분 A)가 바람직하다. 상기 비율은 특히 바람직하게는 (각 경우에 A)의 100 중량%를 기준으로) 70 중량%이다.

[0030] 이들은, A) 내지 C)로 이루어진 (즉, C)를 포함한) 성형 조성물의 100%를 기준으로

[0031] 30 내지 100 중량%, 바람직하게는 50 내지 100 중량%의 A) + B), 및

[0032] 0 내지 70 중량%, 바람직하게는 0 내지 50 중량%의 C)

[0033] 를 포함한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0034] 상기 상대적인 규모의 필수 구성성분은, 성분 B)의 비율이 앞서 언급한 한도 내에 있는 것으로 의도되므로, 상기 비율이 항상 폴리에스테르를 기준으로 한다는 것이다. 첨가제 C)는 레이저 투명도에 영향을 줄 수 있다. 이러한 효과는 본질적으로 첨가제의 산란 특성 및 흡수 특성에 좌우된다. 배합된 재료의 광학 특성은 본질적으로 본 발명의 매트릭스 (성분 A+B)의 광학 특성과 첨가제 (성분 C)의 광학 특성의 합이다.

[0035] 사용된 폴리에스테르 A)는 일반적으로 방향족 디카르복실산 및 지방족 또는 방향족 디히드록시 화합물을 기재로 한다.

[0036] 바람직한 폴리에스테르의 제1 군은 알콜 모이어티에서 특히 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 군이다.

[0037] 이러한 유형의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 자체 공지되어 있고, 문헌에 기재되어 있다. 그의 주쇄는 방향족 디카르복실산으로부터 유도되는 방향족 고리를 포함한다. 또한, 방향족 고리에서, 예를 들어 할로젠, 예컨대 염소 또는 브로민, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, 이소- 또는 n-프로필, 또는 n-, 이소- 또는 tert-부틸 기에 의한 치환이 있을 수 있다.

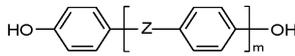
[0038] 이러한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 방향족 디카르복실산, 또는 그의 에스테르 또는 다른 에스테르-형성 유도체와 지방족 디히드록시 화합물을 자체 공지된 방식으로 반응시켜 제조할 수 있다.

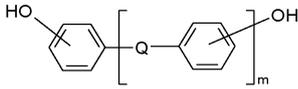
[0039] 바람직한 디카르복실산은 2,6-나프탈렌디카르복실산, 테레프탈산 및 이소프탈산 또는 이들의 혼합물이다. 30 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하의 방향족 디카르복실산은 지방족 또는 지환족 디카르복실산, 예컨대 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸이산 및 시클로헥산디카르복실산으로 대체될 수 있다.

[0040] 바람직한 지방족 디히드록시 화합물은 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 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.

[0041] 특히 바람직한 폴리에스테르 (A)는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알칸디올로부터 유도되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트이다. 이들 중에서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 또한 다른 단량체 단위로서, 1 중량% 이하, 바람직하게는

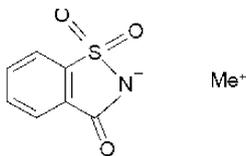
0.75 중량% 이하의 1,6-헥산디올 및/또는 2-메틸-1,5-펜탄디올을 포함하는 PET 및/또는 PBT가 바람직하다.

- [0042] 폴리에스테르 (A)의 고유 점도는 ISO 1628에 따라 일반적으로는 50 내지 220, 바람직하게는 80 내지 160의 범위에 있다 (25℃에서 1:1 중량비의 페놀/o-디클로로벤젠 혼합물 중 0.5 중량% 농도의 용액 중에서 측정함).
- [0043] 카르복시 말단기 함량이 0 내지 100 meq/kg 폴리에스테르, 바람직하게는 10 내지 50 meq/kg 폴리에스테르 및 특히 15 내지 40 meq/kg 폴리에스테르인 폴리에스테르가 특히 바람직하다. 이러한 유형의 폴리에스테르는, 예를 들어 DE-A 44 01 055의 공정에 의해 제조할 수 있다. 카르복시 말단기 함량은 통상적으로 적정법 (예를 들어, 전위차 적정법)에 의해 결정한다.
- [0044] 특히 바람직한 성형 조성물은 성분 A)로서 폴리에스테르의 혼합물 (1종 이상이 PBT임)을 포함한다. 혼합물 중 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 비율의 예는 A)의 100 중량%를 기준으로 바람직하게는 50 중량% 이하, 특히 10 내지 35 중량%이다.
- [0045] 또한 PET 재활용 원료 (또한 스크랩 PET로도 지칭됨)를 임의로 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 예컨대 PBT와의 혼합물로 사용하는 것이 유리하다.
- [0046] 재활용 원료는 일반적으로 하기와 같다.
- [0047] 1) 산업화 이후 재활용 원료로 공지된 것: 이들은 중축합 동안 또는 가공 동안의 생산 폐기물, 예를 들어 사출-성형으로부터의 스프루(sprue), 사출 성형 또는 압출로부터의 스타트업 재료, 또는 압출된 시트 또는 필름으로부터의 모서리 트립이다.
- [0048] 2) 소비자 사용 이후 재활용 원료: 이들은 최종 소비자가 사용한 후 수집하여 처리한 플라스틱 물품이다. 미네랄 워터, 청량 음료 및 주스용 블로우-성형 PET 병이 양적인 면에서 가장 지배적인 물품이다.
- [0049] 두 유형의 재활용 원료는 재분쇄물로서 또는 펠릿의 형태로 사용할 수 있다. 후자의 경우에, 조질 재활용 재료를 분리하고 정제한 후, 압출기를 사용하여 용융시키고 펠릿화한다. 이는 주로 취급 및 자유-흐름 특성, 및 가공시 추가 단계를 위한 계측을 용이하게 한다.
- [0050] 사용되는 재활용된 재료는 펠릿화되거나 재분쇄물의 형태일 수 있다. 모서리 길이는 10 mm 이하이어야 하고, 바람직하게는 8 mm 미만이어야 한다.
- [0051] 가공하는 동안 (미량의 수분으로 인해) 폴리에스테르가 가수분해 절단되기 때문에, 재활용되는 재료를 미리 건조시키는 것이 권고된다. 건조 후 잔류 수분 함량은 바람직하게는 0.2% 미만, 특히 0.05% 미만이다.
- [0052] 언급되는 또 다른 부류는 방향족 디카르복실산 및 방향족 디히드록시 화합물로부터 유도되는 완전 방향족 폴리에스테르의 부류이다.
- [0053] 적합한 방향족 디카르복실산은 폴리알킬렌 테레프탈레이트에 관해 앞서 기재한 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 이소프탈산으로부터 제조된다.
- [0054] 방향족 디히드록시 화합물은 바람직하게는 하기 화학식을 갖는다.
- [0055] 
- [0056] 상기 식에서, Z는 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 시클로알킬렌 기, 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기, 카르보닐 기, 술포닐 기, 산소 원자 또는 황 원자, 또는 화학 결합이고, m은 0 내지 2의 값을 갖는다. 화합물에서 페닐렌 기는 또한 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 기 또는 알콕시 기, 및 플루오린, 염소 또는 브로민에 의해 치환될 수 있다.
- [0057] 이러한 화합물의 모(parent) 화합물의 예는 하기와 같다.
- [0058] 디히드록시비페닐,
- [0059] 디(히드록시페닐)알칸,
- [0060] 디(히드록시페닐)시클로알칸,
- [0061] 디(히드록시페닐)술포드,

- [0062] 디(히드록시페닐) 에테르,
  - [0063] 디(히드록시페닐) 케톤,
  - [0064] 디(히드록시페닐) 술폰시드,
  - [0065] α, α'-디(히드록시페닐)디아킬벤젠,
  - [0066] 디(히드록시페닐) 술폰, 디(히드록시벤조일)벤젠,
  - [0067] 레조르시놀, 및 히드로퀴논, 및 또한 이들의 고리-알킬화 및 고리-할로겐화 유도체.
  - [0068] 이들 중에서,
  - [0069] 4,4'-디히드록시비페닐,
  - [0070] 2,4-디(4'-히드록시페닐)-2-메틸부탄,
  - [0071] α, α'-디(4-히드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠,
  - [0072] 2,2-디(3'-메틸-4'-히드록시페닐)프로판, 및
  - [0073] 2,2-디(3'-클로로-4'-히드록시페닐)프로판이 바람직하고,
  - [0074] 특히
  - [0075] 2,2-디(4'-히드록시페닐)프로판,
  - [0076] 2,2-디(3',5-디클로로디히드록시페닐)프로판,
  - [0077] 1,1-디(4'-히드록시페닐)시클로hex산,
  - [0078] 3,4'-디히드록시벤조페논,
  - [0079] 4,4'-디히드록시디페닐 술폰, 및
  - [0080] 2,2-디(3',5'-디메틸-4'-히드록시페닐)프로판
  - [0081] 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.
  - [0082] 물론, 또한 폴리알킬렌 테레프탈레이트 및 완전 방향족 폴리에스테르의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 이들은 일반적으로 20 내지 98 중량%의 폴리알킬렌 테레프탈레이트 및 2 내지 80 중량%의 완전 방향족 폴리에스테르를 포함한다.
  - [0083] 물론, 또한 폴리에스테르 블록 공중합체, 예컨대 코폴리에테르에스테르를 사용하는 것이 가능하다. 이러한 유형의 생성물은 자체 공지되어 있고, 문헌, 예를 들어 US-A 3 651 014에 기재되어 있다. 상응하는 생성물은 또한 예를 들어 히트렐(Hytrel)<sup>®</sup> (듀폰(DuPont))로 시판된다.
  - [0084] 본 발명에서, 용어 폴리에스테르에는 할로젠-비함유 폴리카르보네이트가 포함된다. 적합한 할로젠-비함유 폴리카르보네이트의 예는 하기 화학식의 비페놀을 기재로 하는 것이다.
- 
- [0085]
  - [0086] 상기 식에서, Q는 단일 결합, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>8</sub>-알킬렌 기, C<sub>2</sub>- 내지 C<sub>3</sub>-알킬리덴 기, C<sub>3</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-시클로알킬리덴 기, C<sub>6</sub>- 내지 C<sub>12</sub>-아릴렌 기, 또는 그 밖에 -O-, -S-, 또는 -SO<sub>2</sub>-이고, m은 정수 0 내지 2이다.
  - [0087] 비페놀의 페닐렌 라디칼은 또한 치환기, 예를 들면 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>6</sub>-알콕시를 가질 수 있다.
  - [0088] 이러한 화학식의 바람직한 비페놀의 예는 히드로퀴논, 레조르시놀, 4,4'-디히드록시비페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산이다. 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산, 및 또한 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산이 특히 바람직하다.

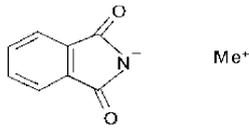
- [0089] 호모폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트는 성분 A로서 적합하고, 비스페놀 A의 코폴리카르보네이트 뿐만 아니라 비스페놀 A 단독중합체도 바람직하다.
- [0090] 적합한 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로, 구체적으로 그리고 바람직하게는, 사용된 전체 비페놀을 기준으로 0.05 내지 2.0 몰%의 적어도 삼관능성 화합물, 예를 들어 3개 이상의 페놀계 OH 기를 갖는 화합물을 도입함으로써 분지화될 수 있다.
- [0091] 특히 적합한 것으로 확인된 폴리카르보네이트는 1.10 내지 1.50, 특히 1.25 내지 1.40의 상대 점도  $n_{rel}$ 를 갖는다. 이는 10,000 내지 200,000 g/mol, 바람직하게는 20,000 내지 80,000 g/mol의 평균 몰 질량  $M_w$  (중량 평균)에 상응한다.
- [0092] 상기 화학식의 비페놀은 자체 공지되어 있거나 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0093] 폴리카르보네이트는, 예를 들어 비페놀을 계면 공정에서 포스겐과, 또는 균질-상 공정 (피리딘 공정으로 공지됨)에서 포스겐과 반응시킴으로써 제조할 수 있고, 각 경우 목적하는 분자량은 적절한 양의 공지된 사슬 종결제를 사용함으로써 공지된 방식으로 달성된다. (폴리디오르가노실록산-함유 폴리카르보네이트와 관련하여, 예를 들어 DE-A 33 34 782 참조).
- [0094] 적합한 사슬 종결제의 예는 페놀, p-tert-부틸페놀, 또는 그 밖에 DE-A 28 42 005에서와 같은 장쇄 알킬페놀, 예컨대 4-(1,3-테트라메틸부틸)페놀, 또는 모노알킬페놀, 또는 DE-A-35 06 472에서와 같은, 알킬 치환기에서 총 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 디알킬페놀, 예컨대 p-노닐페놀, 3,5-디-tert-부틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀, 2-(3,5-디메틸헥틸)페놀 및 4-(3,5-디메틸헥틸)페놀이다.
- [0095] 본 발명의 목적상, 할로젠-비함유 폴리카르보네이트는 할로젠-비함유 비페놀, 할로젠-비함유 사슬 종결제, 및 임의로 할로젠-비함유 분지화제로부터 만들어진 폴리카르보네이트이고, 여기서 예를 들어 계면 공정에서 포스겐을 사용한 폴리카르보네이트의 제조로부터 발생하는 가수분해성 염소의 ppm 수준의 부차적인 양의 함량은 본 발명의 목적상 용어 할로젠-함유를 보장하는 것으로 여기지지 않는다. ppm 수준의 가수분해성 염소 함량을 갖는 이러한 유형의 폴리카르보네이트는 본 발명의 목적상 할로젠-비함유 폴리카르보네이트이다.
- [0096] 언급할 수 있는 다른 적합한 성분 A)는 제조 동안 포스겐이 방향족 디카르복실산 단위, 예컨대 이소프탈산 및/또는 테레프탈산 단위로 대체된, 무정형 폴리에스테르 카르보네이트이다. 이 시점에서 추가적인 세부사항은 EP-A 711 810을 참고할 수 있다.
- [0097] EP-A 365 916에는 단량체 단위로서 시클로알킬 라디칼을 갖는 다른 적합한 코폴리카르보네이트가 기재되어 있다.
- [0098] 비스페놀 A를 비스페놀 TMC로 대체하는 것 또한 가능하다. 이러한 유형의 폴리카르보네이트는 상표 APEC HT<sup>®</sup>를 가지고 바이엘(Bayer)로부터 시판된다.
- [0099] 본 발명의 성형 조성물은, 성분 B)로서 0.3 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.4 내지 2.5 중량%, 특히 0.8 내지 2 중량%의 하기 화학식의 이미드 염 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0100] <화학식 I>



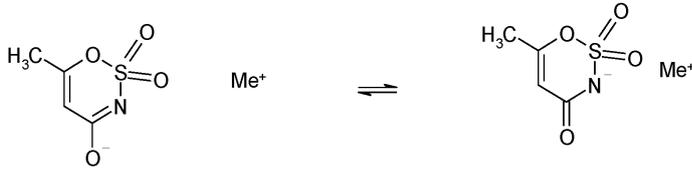
[0101]  
[0102] <화학식 II>

[0103]



또는

[0104]



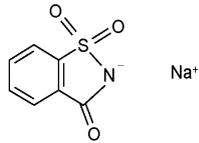
[0105]

상기 식에서, Me는 알칼리 금속, 바람직하게는 나트륨 및/또는 칼륨인 것을 의미한다.

[0106]

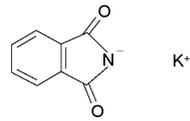
바람직한 화합물 B는 하기 화합물 또는 이들의 혼합물이다.

[0107]



사카린 나트륨  
CAS No. 128-44-9  
몰 질량 : 205.2 g/mol

[0108]



프탈이미드 칼륨 염  
CAS No. 1074-82-4  
몰 질량 : 185.2 g/mol

[0109]



아세술팜 칼륨 염 (2개의 호변이성질 형태)  
CAS No. 55589-62-3  
몰 질량 : 201.2 g/mol

[0110]

제조 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 따라서 그와 관련해서 어떠한 추가적 세부사항에 대한 필요가 전혀 없다.

[0111]

본 발명의 성형 조성물은 성분 C)로서, 성분 A), B) 및 C)의 100 중량%를 기준으로, 0 내지 70 중량%, 특히 50 중량% 이하의 추가의 첨가제 및 가공 보조제 (이들은 B) 및/또는 A)와 다름)를 포함할 수 있다.

[0112]

통상적인 첨가제 C)의 예는 40 중량% 이하, 바람직하게는 15 중량% 이하의 양의 엘라스토머성 중합체 (종종 또한 충격 개질제, 엘라스토머 또는 고무로 지칭됨)이다.

[0113]

이들에는 매우 일반적으로 공중합체가 포함되며, 이는 바람직하게는 다음의 단량체 중 2종 이상으로 이루어진다: 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소부텐, 이소프렌, 클로로프렌, 비닐 아세테이트, 스티렌, 아크릴로니트릴, 및 알콜 성분에서 각각 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트.

[0114]

이러한 유형의 중합체는, 예를 들어 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 14/1 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, 1961), pages 392-406], 및 논문 [C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977)]에 기재되어 있다.

[0115]

이러한 엘라스토머의 일부 바람직한 유형이 아래에 기재되어 있다.

[0116]

이러한 엘라스토머의 바람직한 유형은 에틸렌-프로필렌 (EPM) 및 에틸렌-프로필렌-디엔 (EPDM) 고무로 공지된

것들이다.

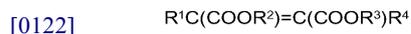
[0117] EPM 고무는 일반적으로 실제 어떠한 남은 이중 결합도 갖지 않지만, 반면 EPDM 고무는 100개의 탄소 원자 당 1 내지 20개의 이중 결합을 가질 수 있다.

[0118] EPDM 고무를 위한 디엔 단량체 중 언급할 수 있는 예로는 공액 디엔, 예컨대 이소프렌 및 부타디엔, 5 내지 25 개의 탄소 원자를 갖는 비-공액 디엔, 예컨대 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 및 1,4-옥타디엔, 시클릭 디엔, 예컨대 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 시클로옥타디엔 및 디시클로펜타디엔, 및 또한 알케닐노르보르넨, 예컨대 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 5-부틸리텐-2-노르보르넨, 2-메트알릴-5-노르보르넨 및 2-이소프로페닐-5-노르보르넨, 및 트리시클로디엔, 예컨대 3-메틸트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-3,8-데카디엔, 또는 이들의 혼합물이 있다. 1,5-헥사디엔, 5-에틸리텐노르보르넨 및 디시클로펜타디엔이 바람직하다. EPDM 고무의 디엔 함량은, 고무의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.5 내지 50 중량%, 특히 1 내지 8 중량%이다.

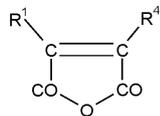
[0119] EPM 및 EPDM 고무는 바람직하게는 또한 반응성 카르복실산 또는 이들의 유도체로 그래프팅될 수 있다. 이들의 예로는 아크릴산, 메타크릴산 및 그의 유도체, 예를 들어 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 및 또한 말레산 무수물이 있다.

[0120] 에틸렌과 아크릴산 및/또는 메타크릴산과의 및/또는 이들 산의 에스테르와의 공중합체는 바람직한 고무의 또 다른 균이다. 고무는 또한 디카르복실산, 예컨대 말레산 및 푸마르산, 또는 이들 산의 유도체, 예를 들어 에스테르 및 무수물, 및/또는 에폭시기를 포함하는 단량체를 포함할 수 있다. 디카르복실산 유도체를 포함하거나 에폭시기를 포함하는 이러한 단량체는 바람직하게는 디카르복실산기 및/또는 에폭시기를 포함하고, 하기 화학식 I, II, III 또는 IV를 갖는 단량체를 단량체 혼합물에 첨가함으로써 고무에 도입된다.

[0121] <화학식 I>

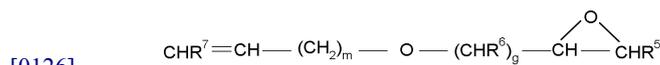


[0123] <화학식 II>

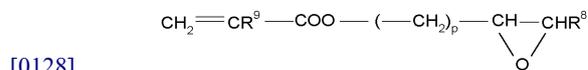


[0124]

[0125] <화학식 III>



[0127] <화학식 IV>



[0129] 상기 식에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>9</sup>는 수소 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이고, m은 0 내지 20의 정수이고, g는 0 내지 10의 정수이고, p는 0 내지 5의 정수이다.

[0130] R<sup>1</sup> 내지 R<sup>9</sup>는 바람직하게는 수소이고, m은 0 또는 1이고, g는 1이다. 상응하는 화합물은 말레산, 푸마르산, 말레산 무수물, 알릴 글리시딜 에테르 및 비닐 글리시딜 에테르이다.

[0131] 화학식 I, II 및 IV의 바람직한 화합물은 말레산, 말레산 무수물 및 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트, 예컨대 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트, 및 3급 알콜과의 에스테르, 예컨대 tert-부틸 아크릴레이트이다. 후자는 어떠한 유리 카르복시기도 갖지 않지만, 그의 거동은 유리 산의 거동과 유사하고, 따라서 이들은 잠재 카르복시기 갖는 단량체로 지칭된다.

[0132] 공중합체는 유리하게는 50 내지 98 중량%의 에틸렌, 0.1 내지 20 중량%의 에폭시기 및/또는 메타크릴산을 포함하는 단량체 및/또는 산 무수물기를 포함하는 단량체, 나머지 양의 (메트)아크릴레이트로 이루어진다.



[0152] X는 화학 결합 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬렌 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-아릴렌 기 또는  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---Y} \end{matrix}$  이고,

[0153] Y는 O-Z 또는 NH-Z이고,

[0154] Z는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬렌 기 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-아릴렌 기이다.

[0155] EP-A 208 187에 기재된 그래프트 단량체 또한 표면에 반응성 기를 도입하는데 적합하다.

[0156] 언급할 수 있는 다른 예로는 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 치환된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 (N-tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, (N,N-디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, (N,N-디메틸아미노)메틸 아크릴레이트 및 (N,N-디에틸아미노)에틸 아크릴레이트가 있다.

[0157] 고무 상의 입자는 또한 가교될 수 있다. 가교 단량체의 예로는 1,3-부타디엔, 디비닐벤젠, 디알릴 프탈레이트 및 디히드로디시클로펜타디엔일 아크릴레이트, 및 또한 EP-A 50 265에 기재된 화합물이 있다.

[0158] 그래프트-연결 단량체로 공지된 단량체, 즉 중합 동안 상이한 속도로 반응하는 둘 이상의 중합가능한 이중 결합을 갖는 단량체를 사용하는 것 또한 가능하다. 1개 이상의 반응성 기가 다른 단량체로서 거의 동일한 속도로 중합하는 한편, 다른 반응성 기 (또는 반응성 기들)는, 예를 들어 상당히 더 천천히 중합하는 이러한 유형의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 상이한 중합 속도는 고무에서 소정 비율의 불포화 이중 결합이 생기게 한다. 이어서, 또 다른 상이 이러한 유형의 고무 상에 그래프팅되는 경우, 고무에 존재하는 이중 결합의 적어도 일부가 그래프트 단량체와 반응하여 화학 결합을 형성하고, 즉 위에 그래프팅된 상은 그래프트 베이스와 적어도 어느 정도의 화학 결합을 갖는다.

[0159] 이러한 유형의 그래프트-연결 단량체의 예는 알릴 기를 포함하는 단량체, 특히 에틸렌계 불포화 카르복실산의 알릴 에스테르, 예를 들어 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 말리에이트, 디알릴 푸마레이트 및 디알릴 이타코네이트, 및 이러한 디카르복실산의 상응하는 모노알릴 화합물이다. 이들 외에, 다양한 다른 적합한 그래프트-연결 단량체가 있다. 여기서 추가적인 세부사항에 대해서는, 예를 들어 US-A 4 148 846을 참고할 수 있다.

[0160] 충격-개질 중합체 중 이러한 가교 단량체의 비율은 충격-개질 중합체를 기준으로, 일반적으로 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하이다.

[0161] 일부 바람직한 유화 중합체는 아래에 열거되어 있다. 여기서 먼저 하나의 코어 및 하나 이상의 외부 셸을 갖고, 하기 구조를 갖는 그래프트 중합체를 언급할 수 있다.

유형	코어용 단량체	엔벨로프용 단량체
I	1,3-부타디엔, 이소프렌, n-부틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 또는 이들의 혼합물	스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트
II	I과 같으나, 가교제를 수반하여 사용함	I과 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 III과 같으나, 본원에 기재된 바와 같이, 반응성 기를 갖는 단량체를 수반하여 사용함
V	스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물	코어에 있어서 I 및 II 하에 기재된 바와 같은 단량체로 제조된 제1 엔벨로프, 엔벨로프에 있어서 I 또는 IV 하에 기재된 바와 같은 제2 엔벨로프

[0162]

[0163] 이러한 그래프트 중합체, 특히 ABS 중합체 및/또는 ASA 중합체는, 바람직하게는 PBT의 충격-개질을 위해 40 중량% 이하의 양으로 임의로 40 중량% 이하의 폴리에틸렌 테레프탈레이트와의 혼합물로 사용한다. 적절한 블렌드 생성물은 상표 울트라두르(Ultradur)®S (이전에는 바스프 아게(BASF AG)로부터의 울트라블렌드(Ultrablend)®S)를 사용하여 수득가능하다.

[0164] 구조가 1개 초과인 셸을 갖는 그래프트 중합체 대신에, 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 n-부틸 아크릴레이트로부터

또는 이들의 공중합체로부터 만들어지는 균질, 즉 단일-셀, 엘라스토머를 사용하는 것 또한 가능하다. 이러한 생성물 역시, 가교 단량체 또는 반응성 기를 갖는 단량체를 수반하여 사용함으로써 제조할 수 있다.

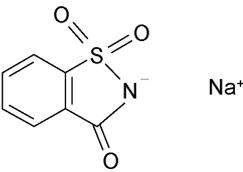
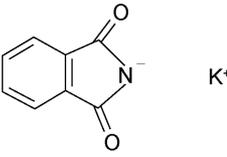
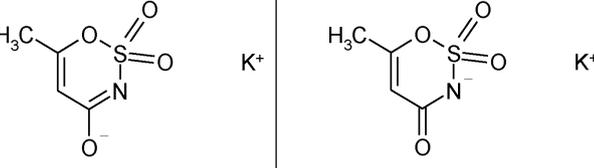
- [0165] 바람직한 유화 중합체의 예로는 n-부틸 아크릴레이트-(메트)아크릴산 공중합체, n-부틸 아크릴레이트-글리시딜 아크릴레이트 또는 n-부틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 공중합체, n-부틸 아크릴레이트로부터 만들어 지거나 부타디엔 기재의 내부 코어 및 상기 언급된 공중합체로부터 만들어지는 외부 엔벨로프를 갖는 그래프트 중합체, 및 에틸렌과 반응성 기를 공급하는 공단량체와의 공중합체가 있다.
- [0166] 기재된 엘라스토머는 또한 다른 통상적인 공정에 의해, 예를 들어 현탁액 중합을 통해 제조할 수 있다.
- [0167] 마찬가지로 DE-A 37 25 576, EP-A 235 690, DE-A 38 00 603, 및 EP-A 319 290에 기재된 바와 같은 실리콘 고무가 바람직하다.
- [0168] 물론, 상기 열거한 유형의 고무의 혼합물을 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0169] 언급할 수 있는 섬유성 또는 미립자 충전제 C)는 유리 섬유, 유리 비드, 무정형 실리카, 아스베스토스, 칼슘 실리케이트, 칼슘 메타실리케이트, 마그네슘 카르보네이트, 카올린, 백악, 분말화 석영, 운모, 바륨 술페이트, 및 장식이다. 섬유성 충전제 C)의 사용량은 60 중량% 이하, 특히 35 중량% 이하이고, 미립자 충전제의 사용량은 30 중량% 이하, 특히 10 중량% 이하이다.
- [0170] 언급할 수 있는 바람직한 섬유성 충전제는 아라미드 섬유 및 칼륨 티타네이트 섬유이고, 여기서 E 유리 형태의 유리 섬유가 특히 바람직하다. 이들은 상업적으로 입수가 가능한 형태로 로빙(roving) 또는 잘게 자른 유리의 형태로 사용할 수 있다.
- [0171] 고 레이저 흡수성을 갖는 충전제, 예를 들어 탄소 섬유, 카본 블랙, 흑연, 그래핀, 또는 탄소 나노튜브의 사용량은, 바람직하게는 1 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.05 중량% 미만이다.
- [0172] 열가소성 물질과의 상용성을 개선시키기 위해, 섬유성 충전제는 실란 화합물로 표면-전처리될 수 있다.
- [0173] 적합한 실란 화합물은 하기 화학식을 갖는 것이다.
- [0174]  $(X-(CH_2)_n)_k-Si-(O-C_mH_{2m+1})_{4-k}$
- [0175] 상기 식에서, 치환기의 정의는 하기와 같다.
- [0176] X는  $NH_2-$ ,  $\begin{matrix} CH_2-CH- \\ \diagdown \quad / \\ O \end{matrix}$ , HO-이고,
- [0177] n은 2 내지 10, 바람직하게는 3 내지 4의 정수이고,
- [0178] m은 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2의 정수이고,
- [0179] k는 1 내지 3, 바람직하게는 1의 정수이다.
- [0180] 바람직한 실란 화합물은 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노부틸트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란, 아미노부틸트리에톡시실란, 및 또한 치환기 X로서 글리시딜 기를 포함하는 상응하는 실란이다.
- [0181] 표면-코팅을 위해 일반적으로 사용되는 실란 화합물의 양은 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 특히 0.2 내지 0.5 중량% (C를 기준으로)이다.
- [0182] 바늘형 광물 충전제가 또한 적합하다.
- [0183] 본 발명의 목적상, 바늘형 광물 충전제는 발달된 바늘형 특징을 갖는 광물 충전제이다. 언급할 수 있는 예로는 바늘형 규회석이다. 광물의 L/D (길이 대 직경) 비는 바람직하게는 8:1 내지 35:1, 바람직하게는 8:1 내지 11:1이다. 광물 충전제는 임의로 상기 언급된 실란 화합물로 전처리될 수 있으나; 그러나, 전처리는 필수적인 것은 아니다.
- [0184] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은, 성분 C)로서, 통상적인 가공 보조제, 예컨대 안정화제, 산화 지연제, 열에 의한 분해 및 자외선에 의한 분해에 대응하는 제제, 윤활제 및 이형제, 착색제, 예컨대 염료 및 안료, 가스제 등을 포함할 수 있다.
- [0185] 언급할 수 있는 산화 지연제 및 열 안정화제의 예로는, 열가소성 성형 조성물의 중량을 기준으로, 1 중량% 이하

농도의, 입체 장애 페놀 및/또는 포스파이트, 히드로퀴논, 방향족 2급 아민, 예컨대 디페닐아민, 및 상기 기들의 다양한 치환된 멤버, 및 이들의 혼합물이 있다.

- [0186] 사용량이 성형 조성물을 기준으로 일반적으로 2 중량% 이하인, 언급할 수 있는 UV 안정화제는 다양한 치환된 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸, 및 벤조페논이다.
- [0187] 첨가할 수 있는 착색제에는 무기 및 유기 안료, 및 또한 염료, 예컨대 니그로신, 및 안트라퀴논이 포함된다. 특히 적합한 착색제는, 예를 들어 EP 1722984 B1, EP 1353986 B1, 또는 DE 10054859 A1에 언급되어 있다.
- [0188] 10 내지 40개, 바람직하게는 16 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방족 카르복실산과 2 내지 40개, 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 포화 지방족 알콜 또는 아민의 에스테르 또는 아마이드가 또한 바람직하다.
- [0189] 카르복실산은 일염기성 또는 이염기성일 수 있다. 언급할 수 있는 예로는 펠라르곤산, 팔미트산, 라우르산, 마르가르산, 도데칸이산, 베헨산, 특히 바람직하게는 스테아르산, 및 카프르산, 및 또한 몬탄산 (30 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 지방산의 혼합물)이 있다.
- [0190] 지방족 알콜은 1가- 내지 4가일 수 있다. 알콜의 예는 n-부탄올, n-옥탄올, 스테아릴 알콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오헨틸 글리콜, 및 펜타에리트리톨, 여기서 바람직하게는 글리세롤 및 펜타에리트리톨이다.
- [0191] 지방족 아민은 일관능성 내지 삼관능성일 수 있다. 이들의 예는 스테아릴아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 및 디(6-아미노헥실)아민, 여기서 특히 바람직하게는 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민이다. 바람직한 에스테르 또는 아마이드는 상응하여 글리세롤 디스테아레이트, 글리세롤 트리스테아레이트, 에틸렌디아민 디스테아레이트, 글리세롤 모노팔미테이트, 글리세롤 트리라우레이트, 글리세롤 모노베헨에이트, 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트이다.
- [0192] 임의의 원하는 혼합비로, 다양한 에스테르 또는 아마이드의 혼합물, 또는 아마이드와 조합된 에스테르를 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0193] 추가적 윤활제 및 이형제의 통상적인 사용량은 보통 1 중량% 이하이다. 장쇄 지방산 (예를 들어 스테아르산 또는 베헨산), 이들의 염 (예를 들어 Ca 스테아레이트 또는 Zn 스테아레이트), 또는 몬탄 왁스 (28 내지 32개의 탄소 원자의 사슬 길이를 갖는 직쇄 포화 카르복실산으로 만들어진 혼합물), 또는 그 밖에 Ca 몬타네이트 또는 Na 몬타네이트, 또는 그 밖에 저분자량 폴리에틸렌 왁스 또는 저분자량 폴리프로필렌 왁스를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0194] 언급할 수 있는 가소제의 예로는 디옥틸 프탈레이트, 디벤질 프탈레이트, 부틸 벤질 프탈레이트, 탄화수소 오일, 및 N-(n-부틸)벤젠술폰-아미드가 있다.
- [0195] 본 발명의 성형 조성물은 또한 0 내지 2 중량%의 플루오린-함유 에틸렌 중합체를 포함할 수 있다. 이들은 플루오린 함량이 55 내지 76 중량%, 바람직하게는 70 내지 76 중량%인 에틸렌의 중합체이다.
- [0196] 여기서 예로는 비교적 적은 비율 (일반적으로 50 중량% 이하)의 공중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체를 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 또는 테트라플루오로에틸렌 공중합체가 있다. 이들은, 예를 들어 문헌 [Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, pages 484 to 494] 및 [Wall in "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972)]에 기재되어 있다.
- [0197] 이러한 플루오린-함유 에틸렌 중합체가 성형 조성물에 존재하는 형태는 균질 분포를 갖는 형태이고, 그의  $d_{50}$  (수 평균) 입자 크기는 바람직하게는 0.05 내지 10  $\mu\text{m}$ , 특히 0.1 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있다. 이러한 작은 입자 크기는 특히 바람직하게는 플루오린-함유 에틸렌 중합체의 수성 분산액을 사용하고 이를 폴리에스테르 용융물로 도입하여 달성할 수 있다.
- [0198] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 종래의 혼합 장치, 예컨대 스크류 압출기, 브라벤더(Brabender) 혼합기, 또는 밴버리(Banbury) 혼합기에서 출발 성분을 혼합한 후, 이를 압출함으로써, 자체 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 압출 후 압출물을 냉각시키고 분쇄할 수 있다. 개별 성분을 미리 혼합하고 (예를 들면, 성분 B)를 예를 들어 드럼에서 펠릿에 적용함), 그리고 나서 남은 출발 물질을 개별적으로 및/또는 이들을 마찬가지로 혼합한 후 첨가하는 것 또한 가능하다. 혼합 온도는 일반적으로 230 내지 290°C이다. 성분 B)는 또한 바람직하게는 고온-공급 또는 직접 방법에 의해 압출기 주입구에 첨가할 수 있다.

- [0199] 또 다른 바람직한 조작 방법에서, 성분 B) 및 또한 임의로 C)는 폴리에스테르 예비중합체와 혼합되고, 배합되고 펠릿화될 수 있다. 그리고 나서, 생성된 펠릿은 원하는 점도에 도달할 때까지 성분 A)의 용점 미만의 온도에서 연속식 또는 회분식으로 불활성 기체 하에서 고체-상 응축된다.
- [0200] 본 발명에 의해 사용할 수 있는 성형 조성물은 레이저-투명 성형물을 제조하는데 적합하다. 이들의 레이저 투명도는 바람직하게는 33% 이상, 특히 40% 이상이다 (실시예에 기재된 시험 방법에 의해, 두께 2 mm의 성형물에 대하여 1064 nm에서 측정시).
- [0201] 본 발명에서는 레이저 투과 용접 공정에 의해 성형물을 제조하는데 이러한 유형의 레이저-투명 성형물을 사용한다.
- [0202] 사용된 레이저-흡수 성형물은 일반적으로 임의의 레이저-흡수 재료로 만들어진 성형물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이들은 복합 물질, 열경화성 물질, 또는 특정 열가소성 성형 조성물로 만들어진 바람직한 성형물일 수 있다. 적합한 열가소성 성형 조성물은 사용되는 파장 범위에서 적절한 레이저 흡수를 갖는 성형 조성물이다. 예를 들어, 적합한 열가소성 성형 조성물은 바람직하게는 무기 안료, 예컨대 카본 블랙의 첨가를 통해, 및/또는 유기 안료 또는 다른 첨가제의 첨가를 통해 레이저-흡수성이 되는 열가소성 물질일 수 있다. 레이저 흡수를 달성하는데 적합한 유기 안료의 예는 바람직하게는 IR-흡수 유기 화합물, 예컨대 예를 들어 DE 199 16 104 A1에 기재된 것이다.
- [0203] 본 발명은 성형물 및/또는 본 발명의 성형물이 레이저 투과 용접에 의해 결합된 성형 조합물을 추가로 제공한다.
- [0204] 본 발명의 성형물은 레이저 투과 용접 공정에 의해 레이저-흡수 성형물에 오래 지속되고 안정적인 방식으로 적용하기에 우수한 적합성을 갖는다. 따라서, 이들은, 예를 들어 자동차, 전기, 전자기기, 통신, 정보-기술, 컴퓨터, 가정, 스포츠, 의료, 또는 엔터테인먼트 부문에서 적용하기 위한, 커버, 하우징, 추가되는 구성요소, 및 센서용 재료에 있어서 특별한 적합성을 갖는다.
- [0205] <실시예>
- [0206] 성분 A/1:
- [0207] 고유 점도가 130 ml/g이고 카르복시 말단 기 함량이 34 meq/kg인 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (바스프 에스이 (BASF SE)로부터의 울트라두르® B 4500) (IV는 25°C에서 페놀/o-디클로로벤젠 (1:1 혼합물) 중 0.5 중량% 농도의 용액 중에서 ISO 1628에 따라 측정).

[0208] 성분 B)

구조식	
B/1	 <p>사카린 나트륨 CAS No. 128-44-9 몰 질량: 205.2 g/mol</p>
B/2	 <p>프탈이미드 칼륨 염 CAS No. 1074-82-4 몰 질량: 185.2 g/mol</p>
B/3	 <p>아세솔팜 K CAS No. 55589-62-3 몰 질량: 201.2 g/mol</p>

[0209]

[0210] 250 내지 260℃에서 평탄한 온도 프로파일을 가지고 펠릿화하는 ZSK 25에서 성형 조성물을 제조했다.

[0211] DSC 내지 ISO 11357 (가열 및 냉각 속도 20 K/m)에 의한 열량 측정 연구.

[0212] 결정화 피크 온도  $T_{pc}$ 는 1차 냉각 절차로 결정하였다.

[0213] 인장 시험은 ISO 527에 따라 수행하였고, 내충격성 시험은 ISO 179에 따라 수행하였다.

[0214] <레이저 투명도 측정>

[0215] 파장 1064 nm에서 레이저 투과율을 결정하는데 열전력 측정을 이용하였다. 측정 기하는 다음과 같이 설정했다: 빔 디바이더 (레이저옵틱 게엠베하 (Laseroptik GmbH)로부터의 SQ2 비편광 빔 디바이더)를 사용하여 2 watt의 총 전력을 갖는 레이저 빔 (파장 1064 nm의 다이오드-펌프 Nd-YAG 레이저, FOBA DP50)으로부터 90°의 각도로 1 watt 전력의 기준 빔을 분할했다. 기준 빔은 기준 센서에 충돌했다. 빔 디바이더를 통과하는 원래 빔의 그 부분은 마찬가지로 1 watt의 전력을 갖는 측정 빔을 제공했다. 이 빔을 빔 디바이더 뒤의 모드 다이어프램 (5.0)을 통해 초점 직경 0.18 μm에 초점을 맞췄다. 레이저 투명도 (LT) 측정 센서를 초점 아래 80 mm에 위치시켰다. 시험 시트를 LT 측정 센서 위 2 mm에 위치시켰다. 사용된 사출-성형된 시험 시트의 치수는 60\*60\*2 mm<sup>3</sup>였고 이들은 모서리 게이팅(edge gating)을 가졌다. 시트의 중심에서 (두 대각선의 교차점에서) 측정이 이루어졌다. 사출-성형 파라미터에 사용되는 설정은 다음과 같았다.

	용융 온도 [°C]	금형 온도 [°C]	사출 속도 [cm <sup>3</sup> /s]	유지 압력 [bar]
강화되지 않은 재료	260	60	48	600
강화 재료	260	80	48	600

[0216]

[0217] 총 측정 시간은 30 초였고, 측정의 결과는 마지막 5초 이내에 결정된다. 기준 센서 및 측정 센서로부터의 신호를 동시에 기록했다. 측정 과정은 시편의 삽입과 함께 시작한다.

[0218] 투과율, 및 그에 따른 레이저 투명도를 하기 식으로부터 얻었다.

[0219]  $LT = (\text{신호(측정 센서)} / \text{신호(기준 센서)}) \times 100\%$ .

[0220] 이 측정 방법은 레이저 시스템에서의 차이 및 주관적인 판독 오차를 배제했다.

[0221] 시트에 대한 평균 LT 값은 적어도 5번의 측정으로부터 계산했다. 각각의 재료에 있어서, 평균값을 10개의 시트에 대해 계산했다. 개별 시트 상에서의 측정으로부터의 평균값을 이용하여 재료에 대한 평균값, 및 또한 표준 편차를 계산했다.

표 1

성분	조해제의 양	조해제의 양	LT @ 1064nm	T <sub>pc</sub> (켈빈)
	[중량%]	[mmol/kg PBT]	[%T]	[°C]
기준*	0	0	30	185
B1	1	48.7	39	198
B2	1	54.0	42	198
B3	1	49.7	36	188

[0222]

표 2

농도 시리즈, 강화되지 않음

성분	조해제의 양	조해제의 양	LT @ 1064nm	탄성 계수	인장 강도	과단 인장 변형률	IV (켈빈)	T <sub>pc</sub> (켈빈)
	[중량%]	[mmol/kg PBT]	[%T]	[MPa]	[MPa]	[%]	[mL/g]	[°C]
기준*	0	0	30	2500	56	170	130	185
B1*	0.2	9.7	23	2700	60	12	111	193
B1	0.4	19.5	33	2800	62	7.5	105	194
B1	0.6	29.2	38	2800	62	4.2	103	196
B1	0.8	39.0	39	2850	62	3.4	102	197
B1	1.0	48.7	39	2850	62	3.3	102	198
B1	1.5	73.1	39	2900	62	3.0	101	198
B1	2.0	97.5	39	2900	62	3.0	100	198

\* 비교용

[0223]

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 [0204]

【변경전】

자동차, 전자기기, 통신, 정보-기술

【변경후】

자동차, 전기, 전자기기, 통신, 정보-기술