



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월20일

(11) 등록번호 10-1522048

(24) 등록일자 2015년05월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/00 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08K 7/12 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7005449
- (22) 출원일자(국제) 2008년08월13일
 심사청구일자 2013년08월13일
- (85) 번역문제출일자 2010년03월12일
- (65) 공개번호 10-2010-0065325
- (43) 공개일자 2010년06월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/060626
- (87) 국제공개번호 WO 2009/021967
 국제공개일자 2009년02월19일
- (30) 우선권주장
 07114384.6 2007년08월15일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR100474751 B1
 WO2007009930 A1

- (73) 특허권자
바스프 에스이
 독일 테-67056 루트빅샤펜
- (72) 발명자
메틀라흐, 클라우디아
 독일 68167 만하임 랑게 뢰터슈트라쎄 47
아이퍼, 안드레아스
 독일 49082 오스나브뤼크 멜러슈트라쎄 270하
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 이귀동, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 개선된 유동성 및 우수한 기계적 특성을 가지는 폴리에스테르 혼합물

(57) 요약

본 발명은, A) 30 내지 98 중량%의 1종 이상의 열가소성 방향족 폴리에스테르, B) 0.01 내지 15 중량%의 B1) 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는 B2) 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르, 또는 이들의 혼합물, C) 1 내지 20 중량%의 지방족 및 방향족 디카르복실산 및 지방족 디히드록시 화합물 기재의 폴리에스테르, 및 D) 0 내지 60 중량%의 기타 첨가제 [성분 A) 내지 D)의 중량%의 합은 100%임]를 포함하는 폴리에스테르 혼합물, 그의 용도, 및 또한 상기 폴리에스테르 혼합물로부터 수득가능한 섬유, 필름 및 성형물에 관한 것이다.

(72) 발명자

브루흐만, 베른트

독일 67251 프라인샤임 반호프슈트라쎄 58

베버, 마르틴

독일 67487 마이카머 디데스펠더 슈트라쎄 26

야마모토, 모토노리

독일 68199 만하임 탄해우세링 83-85

테주자, 치라그 찬드라브한

독일 67063 루트빅샤펜 류슈너슈트라쎄 80

바이스, 카르스텐

독일 71640 루트빅스부르크 가이스낭슈트라쎄 3

명세서

청구범위

청구항 1

- A) 30 내지 98 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트,
 - B) 0.01 내지 15 중량%의
 - B1) 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는
 - B2) 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르,
 - 또는 이들의 혼합물,
 - C)
 - ca₁) 성분 a1) 및 a2)의 총 중량을 기준으로 40 내지 60 중량%의 1종 이상의 숙신산, 아디프산 또는 세바신산, 또는 이의 에스테르-형성 유도체, 또는 이들의 혼합물,
 - ca₂) 성분 a1) 및 a2)의 총 중량을 기준으로 40 내지 60 중량%의 테레프탈산, 또는 이의 에스테르-형성 유도체, 또는 이들의 혼합물,
 - cb) 디올 성분으로서, 성분 a1) 및 a2)를 기준으로 100 mol%의 1,4-부탄디올 또는 1,3-프로판디올, 또는 이들의 혼합물,
 - cd₁) 분지화제로서 0 내지 1 중량%의, 에스테르 형성이 가능한 기를 3개 이상 가지는 화합물, 및
 - cd₂) 사슬 연장제로서 0 내지 2 중량%의 디이소시아네이트
- 로 이루어지는 1 내지 20 중량%의 폴리에스테르, 및
- D) 0 내지 60 중량%의 기타 첨가제
- [성분 A) 내지 D)의 중량%의 합은 100%임]
- 를 포함하는 폴리에스테르 혼합물.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
- A) 90 내지 97 중량%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트,
 - B) 0.1 내지 1 중량%의
 - B1) OH가가 폴리카르보네이트 g당 1 내지 600 mg KOH (DIN 53240, 2부에 따름)인 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는
 - B2) A_xB_y 유형 (식 중, x는 1.1 이상이고, y는 2.1 이상임)의 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르,
 - 또는 이들의 혼합물,
 - C)
 - ca₁) 성분 a1) 및 a2)의 총 중량을 기준으로 40 내지 60 중량%의 1종 이상의 숙신산, 아디프산 또는 세바신산, 또는 이의 에스테르-형성 유도체, 또는 이들의 혼합물,
 - ca₂) 성분 a1) 및 a2)의 총 중량을 기준으로 40 내지 60 중량%의 테레프탈산, 또는 이의 에스테르-형성 유도체, 또는 이들의 혼합물,
 - cb₃) 디올 성분으로서, 성분 a1) 및 a2)를 기준으로 100 mol%의 1,4-부탄디올 또는 1,3-프로판디올, 또는 이들의 혼합물,

cd₁) 분지화제로서 0 내지 1 중량%의, 에스테르 형성이 가능한 기를 3개 이상 가지는 화합물, 및

cd₂) 사슬 연장제로서 0 내지 2 중량%의 디이소시아네이트

로 이루어지는 1 내지 15 중량%의 폴리에스테르, 및

D) 0 내지 40 중량%의 기타 첨가제

[성분 A) 내지 D)의 중량%의 합은 100%임]

를 포함하는 폴리에스테르 혼합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 B1)의 수평균 물질량 M_n 이 100 내지 15,000 g/mol이고 유리 전이 온도 T_g 가 -80°C 내지 140°C 이고 23°C 에서의 점도 (mPas)가 (DIN 53019에 따라) 50 내지 200,000인, 폴리에스테르 혼합물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 B2)의 수평균 물질량 M_n 이 300 내지 30,000 g/mol이고 유리 전이 온도 T_g 가 -50°C 내지 140°C 이고 OH가가 (DIN 53240에 따라) 폴리에스테르 g당 0 내지 600 mg KOH이고 COOH가가 (DIN 53240에 따라) 폴리에스테르 g당 0 내지 600 mg KOH인, 폴리에스테르 혼합물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 B1):B2)의 비율이 1:20 내지 20:1인 폴리에스테르 혼합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 성분 D1)으로서 탄소수 2 내지 8의 α -올레핀, MBS 고무, 아크릴레이트 고무, TPU (열가소성 폴리우레탄) 및 TPEE (열가소성 폴리에스테르 엘라스토머) 기재의 단일 또는 다중성분 공중합체로 이루어진 균으로부터 선택되는 충격 개질제를 1 내지 15 중량% 포함하고, 여기서 성분 A)의 상한이 97.99 중량%인, 폴리에스테르 혼합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 성분 D2)로서 10 내지 40 중량%의 유리 섬유를 포함하고, 여기서 성분 A)의 상한이 88.99 중량%인, 폴리에스테르 혼합물.

청구항 8

섬유, 호일 또는 성형물 형태일 수 있는, 제1항 또는 제2항에 따른 폴리에스테르 혼합물로부터 수득가능한 제품.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은

[0001]

[0002]

A) 30 내지 98 중량%의 1종 이상의 열가소성 방향족 폴리에스테르,

- [0003] B) 0.01 내지 15 중량%의
- [0004] B1) 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트, 또는
- [0005] B2) 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리에스테르,
- [0006] 또는 이들의 혼합물,
- [0007] C) 1 내지 20 중량%의 지방족 및 방향족 디카르복실산 및 지방족 디히드록시 화합물 기재의 폴리에스테르, 및
- [0008] D) 0 내지 60 중량%의 기타 첨가제
- [0009] [성분 A) 내지 D)의 중량%의 합은 100%임]
- [0010] 를 포함하는 폴리에스테르 혼합물 및 그의 용도, 및 또한 상기 폴리에스테르 혼합물로부터 수득가능한 섬유, 호일 및 성형물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0011] 선행 기술에는 폴리에스테르, 예컨대 PBT의 기계적 특성 및 유동 거동을 개선시키는 접근법이 앞서 기재되어 있다.
- [0012] WO 2004/078844에는, 특히 강모 (bristle)의 굴곡 강도 (flexural stiffness)를 개선시키기 위한, PBT (성분 A) 및 지방족-방향족 폴리에스테르 (성분 C)로 이루어진 폴리에스테르 혼합물이 기재되어 있다. WO 2004/078844에서 유동 개선제는 사용하지 않는다.
- [0013] WO 2005/075565에는 유동성이 개선된 폴리에스테르 혼합물이 기재되어 있다. 사용된 유동 개선제는 고분지형 및 초분지형 폴리카르보네이트 (성분 B1)이다. 그러나, 유동성이 개선된 폴리에스테르 혼합물은, 그의 기계적 특성, 예를 들어 신도 또는 파단시 인장 변형률과 관련하여 항상 완전히 만족스럽지는 않다.
- [0014] 마지막으로, WO 2006/018127에는 유동 개선제뿐만 아니라 충격 개질제로서 고무 (성분 D1)를 또한 포함하는 폴리에스테르 혼합물이 기재되어 있다. 이러한 혼합물에서 기계적 특성은 개선될 수 있지만, 고무의 첨가로 인하여 유동 거동이 열화된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 따라서 본 발명의 목적은, 우수한 기계적 특성을 가짐과 동시에 현저하게 개선된 유동학적 특성을 갖는 고도로 유동성인 폴리에스테르를 개발하는 것이다.
- [0016] 놀랍게도, 상기 목적은 유동 개선제 (성분 B) 및 지방족-방향족 폴리에스테르 (성분 C)로 이루어진 조합을 사용하는 본 발명의 폴리에스테르 혼합물에 의해 달성되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 한 바람직한 실시양태에서, 충격 개질제 (성분 D1)를 첨가할 수 있다. 충격 개질제의 첨가에 의하여 그리고 지방족-방향족 폴리에스테르의 존재하에서, 폴리에스테르 혼합물의 유동 거동이 유의적으로 열화되지 않는다는 것이 흥미롭다.
- [0018] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 섬유-강화된 폴리에스테르 혼합물이 제공된다.
- [0019] 본 발명의 폴리에스테르 혼합물은 하기 더 상세하게 기술된다.
- [0020] 본 발명의 성형 조성물은, 성분 A)로서, 30 내지 98 중량%, 바람직하게는 50 내지 98 중량%, 특히 90 내지 97 중량%의, 성분 B2) 및 C)와 상이한 1종 이상의 열가소성 폴리에스테르를 포함한다.
- [0021] 방향족 디카르복실산 및 지방족 또는 방향족 디히드록시 화합물 기재의 폴리에스테르 A)가 일반적으로 사용된다. 폴리-C₂-C₁₀-알킬렌 테레프탈레이트가 바람직하고, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT)가 특히 바람직하다.
- [0022] 이러한 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 그 자체로 공지되어 있고, 문헌에 기재되어 있다.

- [0023] 본원에 참고문헌으로 명백히 도입되는 WO 2005/075565 및 WO 2006/018127의 명세서에 특히,
- [0024] - 테레프탈산의 다른 디카르복실산으로의 부분적 대체,
- [0025] - 지방족 디올 성분의 방향족 디올 (페놀)로의 대체,
- [0026] - 폴리에스테르 블록 공중합체, 코폴리카르보네이트, 폴리카르보네이트,
- [0027] - 특히 재활용 재료로부터의 폴리에스테르, 예컨대 PBT의 제조
- [0028] 와 관련하여 성분 A)에 대한 매우 상세한 설명이 제공되어 있다.
- [0029] 본 발명의 성형 조성물은 하기되는 바와 같이, 성분 B)로서 0.01 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.3 내지 15 중량%, 특히 0.5 내지 10 중량%의 B1) 1종 이상의 고분지형 또는 초분지형 폴리카르보네이트 (DIN 53240, 2부에 따른 OH가는 폴리카르보네이트 g당 1 내지 600 mg KOH, 바람직하게는 10 내지 550 mg KOH, 특히 50 내지 550 mg KOH입), 또는 성분 B2)로서 1종 이상의 초분지형 폴리에스테르 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0030] 본 발명의 목적상 초분지형 폴리카르보네이트 B1)은 구조적 및 분자적으로 비균일하고, 히드록시기 및 카르보네이트기를 포함하는 비가교된 거대분자이다. 첫째로, 그 구조는 덴드리머와 같은 방식으로 중심 분자를 기초로 할 수 있지만, 분지쇄의 길이가 비균일하다. 두번째로, 이는 또한 관능성 펜던트기를 가지는 선형 구조를 가질 수 있거나, 또는 달리 선형 및 분지형 분자 부분이 있는 두 말단이 조합되어 있을 수 있다. 또한, 덴드리머형 및 초분지형 중합체의 정의에 대해 문헌 [P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718], 및 [H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499]를 참고하기 바란다.
- [0031] 성분 B1)의 수평균 물질량 Mn은 바람직하게는 100 내지 15,000 g/mol, 더 바람직하게는 200 내지 12,000 g/mol, 특히 500 내지 10,000 g/mol이다 (GPC, PMMA 표준물).
- [0032] 유리 전이 온도 Tg는 특히 -80°C 내지 +140°C, 바람직하게는 -60 내지 120°C이다 (DSC, DIN 53765에 따름).
- [0033] 23°C에서의 점도 (mPas) (DIN 53019에 따름)는 특히 50 내지 200,000, 특히 100 내지 150,000, 매우 특히 바람직하게는 200 내지 100,000이다.
- [0034] 본원에 참고문헌으로 명백히 도입되는 WO 2005/075565 및 WO 2006/018127의 명세서에는 특히
- [0035] - "초분지형" 및 "덴드리머형"의 정의,
- [0036] - 축합물 (K) 및 중축합물 (P)와 관련된 제조 방법,
- [0037] - 적합한 디올 성분의 선택,
- [0038] - 고-관능성 폴리카르보네이트
- [0039] 와 관련하여 성분 B1)에 대한 매우 상세한 설명이 제공되어 있다.
- [0040] 본 발명의 성형 조성물은 성분 B2)로서 A_xB_y 유형 (식 중, x는 1.1 이상, 바람직하게는 1.3 이상, 특히 2 이상이고, y는 2.1 이상, 바람직하게는 2.5 이상, 특히 3 이상임)의 1종 이상의 초분지형 폴리에스테르를 포함할 수 있다.
- [0041] 당연히, 단위 A 또는 B로서 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- [0042] A_xB_y-유형 폴리에스테르는 x-관능성 분자 A 및 y-관능성 분자 B로 이루어진 축합물이다. 예를 들어, 분자 A (x = 2)로서 아디프산 및 분자 B (y = 3)로서 글리세롤로 이루어진 폴리에스테르를 언급할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 목적상 초분지형 폴리에스테르 B2)는, 구조적 및 분자적으로 비균일하고, 히드록시기 및 카르복시기를 포함하는 비가교된 거대분자이다. 첫째로, 그 구조는 덴드리머와 같은 방식으로 중심 분자를 기초로 할 수 있지만, 분지쇄의 길이가 비균일하다. 두번째로, 이는 또한 관능성 펜던트기를 가지는 선형 구조를 가질 수 있거나, 또는 달리 선형 및 분지형 분자 부분이 있는 두 말단이 조합되어 있을 수 있다. 또한, 덴드리머형 및 초분지형 중합체의 정의에 대해 문헌 [P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718], 및 [H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499]을 참고하기 바란다.
- [0044] 성분 B2)의 M_n은 바람직하게는 300 내지 30,000 g/mol, 특히 400 내지 25,000 g/mol, 매우 특히 500 내지 20,000 g/mol이다 (GPC로 측정, PMMA 표준물, 디메틸아세트아미드 용리액).

- [0045] B2)의 OH가는 DIN 53240에 따라 바람직하게는 폴리에스테르 g당 0 내지 600 mg KOH, 바람직하게는 1 내지 500 mg KOH, 특히 20 내지 500 mg KOH이고, COOH가는 바람직하게는 폴리에스테르 g당 0 내지 600 mg KOH, 바람직하게는 1 내지 500 mg KOH, 특히 2 내지 500 mg KOH이다.
- [0046] T_g는 바람직하게는 -50℃ 내지 140℃, 특히 -50 내지 100℃이다 (DSC, DIN 53765에 따름).
- [0047] OH가 또는 COOH가 중 적어도 하나가 0 초과, 바람직하게는 0.1 초과, 특히 0.5 초과인 성분 B2)가 특히 바람직하다.
- [0048] 본 발명의 성분 B2)는 WO 2006/018127에 기재된 방법을 통해
- [0049] (a) 1종 이상의 디카르복실산 또는 1종 이상의 이의 유도체와 1종 이상의 3가 이상의 알코올, 또는
- [0050] (b) 1종 이상의 트리카르복실산 또는 고급 폴리카르복실산 또는 1종 이상의 이의 유도체와 1종 이상의 디올
- [0051] 에 의해 수득될 수 있다.
- [0052] 본원에 참고문헌으로 명백히 도입되는 WO 2006/018127에는 특히
- [0053] - "초분지형" 및 "텐드리머형"의 정의,
- [0054] - 바람직한 제조 방법 (상기 변형양태 a 및 b 참조),
- [0055] - 적합한 산 성분
- [0056] - 적합한 알코올 성분
- [0057] 과 관련하여 성분 B2)에 대한 매우 상세한 설명이 제공되어 있다.
- [0058] 본 발명의 폴리에스테르는 몰질량 M_w이 500 내지 50,000 g/mol, 바람직하게는 1000 내지 20,000 g/mol, 특히 바람직하게는 1000 내지 19,000 g/mol이다. 다분산도는 1.2 내지 50, 바람직하게는 1.4 내지 40, 특히 바람직하게는 1.5 내지 30, 매우 특히 바람직하게는 1.5 내지 10이다. 이는 일반적으로 가용성이 우수하다. 즉, 테트라히드로푸란 (THF), n-부틸 아세테이트, 에탄올 및 각종 다른 용매 중에 50 중량% 이하, 심지어 일부 경우 80 중량% 이하의 본 발명의 폴리에스테르를 사용하여, 육안으로 식별가능한 어떠한 겔 입자도 없는 맑은 용액을 제조할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 고-관능성 초분지형 폴리에스테르는 카르복시로 종결되고, 카르복시기 및 히드록시기로 종결되고, 바람직하게는 히드록시기로 종결된다.
- [0060] 성분 B1) 대 B2)의 비율은, 이들이 혼합물로 사용되는 경우, 바람직하게는 1:20 내지 20:1, 특히 1:15 내지 15:1, 매우 특히 1:5 내지 5:1이다.
- [0061] 원칙적으로, 사용되는 성분 C는 지방족 및 방향족 디카르복실산 및 지방족 디히드록시 화합물 기재의 폴리에스테르를 포함할 수 있고, 이는 반방향족 폴리에스테르로 공지되어 있다. 당연히, 복수의 이러한 폴리에스테르의 혼합물도 또한 성분 C로서 적합하다.
- [0062] 본 발명에 따라, 폴리에스테르 유도체, 예컨대 폴리에테르에스테르, 폴리에스테르아미드 또는 폴리에테르에스테르아미드도 또한 반방향족 폴리에스테르인 것으로 해석된다. 적합한 반방향족 폴리에스테르에는, 사슬이 연장되지 않은 선형 폴리에스테르가 있다 (WO 92/09654). 사슬이 연장되고/되거나 분지형인 반방향족 폴리에스테르가 바람직하다. 후자 폴리에스테르는 본원에 참고문헌으로 명백히 도입되는 WO 96/15173 및 WO 2006/074815의 명세서에 기재되어 있다. 상이한 반방향족 폴리에스테르의 혼합물도 마찬가지로 사용할 수 있다. 반방향족 폴리에스테르에는 또한 특히, 에코플렉스 (Ecoflex)(등록상표)(바스프 악티엔게젤샤프트; BASF Aktiengesellschaft), 이스타 (Eastar)(등록상표) 바이오(Bio) 및 오리고-비 (Origo-Bi) (노바몬트; Novamont)와 같은 제품이 포함된다.
- [0063] 특히 바람직한 반방향족 폴리에스테르에는 필수 성분으로서,
- [0064] a) a1) 35 내지 99 mol%의 1종 이상의 지방족 디카르복실산, 1종 이상의 시클로지방족 디카르복실산, 또는 이의 에스테르-형성 유도체, 또는 이들의 혼합물,
- [0065] a2) 1 내지 65 mol%의 1종 이상의 방향족 디카르복실산, 또는 이의 에스테르-형성 유도체, 또는 이들의

혼합물, 및

[0066] a3) 0 내지 5 mol%의 설포네이트기 함유 화합물

[0067] 로 이루어지는 산 성분,

[0068] b) 1종 이상의 C₂-C₁₂ 알칸디올 및 1종 이상의 C₅-C₁₀ 시클로알칸디올 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 디올 성분,

[0069] 및 요구되는 경우, 또한

[0070] c) c1) 에테르 관능기를 포함하고 하기 화학식 I을 갖는 1종 이상의 디히드록시 화합물

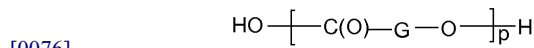
[0071] [화학식 I]

[0072] HO-[(CH₂)_n-O]_m-H

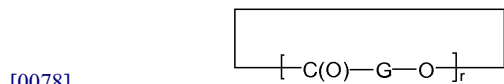
[0073] [식 중, n은 2, 3 또는 4이고, m은 2 내지 250의 정수임],

[0074] c2) 1종 이상의 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 히드록시카르복실산

[0075] [화학식 IIa]



[0077] [화학식 IIb]



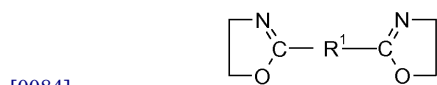
[0079] [식 중, p는 1 내지 1500의 정수이고, r은 1 내지 4의 정수이고, G는 페닐렌, -(CH₂)_q- (여기서 q는 1 내지 5의 정수임), -C(R)H- 및 -C(R)HCH₂ (여기서 R은 메틸 또는 에틸임)로 이루어진 군으로부터 선택되는 라디칼임],

[0080] c3) 1종 이상의 아미노-C₂-C₁₂ 알칸올, 1종 이상의 아미노-C₅-C₁₀ 시클로알칸올 또는 이들의 혼합물,

[0081] c4) 1종 이상의 디아미노-C₁-C₈ 알칸,

[0082] c5) 1종 이상의 하기 화학식 III의 2,2'-비스옥사졸린

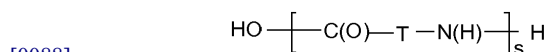
[0083] [화학식 III]



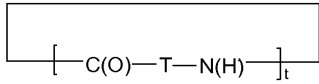
[0085] [식 중, R¹은 단일 결합, (CH₂)_z-알킬렌기 (여기서 z = 2, 3 또는 4) 또는 페닐렌기임],

[0086] c6) 천연으로 발생하는 아미노산, 탄소수 4 내지 6의 디카르복실산과 탄소수 4 내지 10의 디아민의 중축합에 의해 수득가능한 폴리아미드, 하기 화학식 IVa 및 IVb의 화합물 및 하기 화학식 V의 반복 단위를 갖는 폴리옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 아미노카르복실산

[0087] [화학식 IVa]



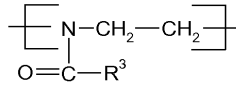
[0089] [화학식 IVb]



[0090]

[0091] [식 중, s는 1 내지 1500의 정수이고, t는 1 내지 4의 정수이고, T는 페닐렌, $-(\text{CH}_2)_u-$ (여기서 u는 1 내지 12의 정수임), $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ 및 $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2-$ (여기서 R^2 는 메틸 또는 에틸임)으로부터 선택되는 라디칼임]

[0092] [화학식 V]



[0093]

[0094] [식 중, R^3 은 수소, 비치환되거나 3개 이하의 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬 치환기로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬, $\text{C}_5\text{-C}_8$ -시클로알킬 또는 페닐, 또는 테트라히드로푸릴임],

[0095] 또는 c1) 내지 c6)으로 이루어지는 혼합물

[0096] 로부터 선택되는 성분,

[0097] d) d1) 에스테르 형성이 가능한 기를 3개 이상 가지는 1종 이상의 화합물,

[0098] d2) 1종 이상의 이소시아네이트, 및

[0099] d3) 1종 이상의 디비닐 에테르

[0100] 또는 d1) 내지 d3)으로 이루어지는 혼합물

[0101] 로부터 선택되는 성분

[0102] 으로부터 선택되는 1종 이상의 성분

[0103] 을 함유하는 폴리에스테르가 있다.

[0104] 한 바람직한 실시양태에서, 반방향족 폴리에스테르의 산 성분 a)는 35 내지 70 mol%, 특히 40 내지 60 mol%의 a1), 및 30 내지 65 mol%, 특히 40 내지 60 mol%의 a2)를 포함한다.

[0105] 성분 C)로서,

[0106] ca₁) 성분 a1) 및 a2)의 총 중량을 기준으로 40 내지 60 중량%의 1종 이상의 숙신산, 아디프산, 세바신산, 또는 이의 에스테르-형성 유도체, 또는 이들의 혼합물,

[0107] ca₂) 성분 a1) 및 a2)의 총 중량을 기준으로 40 내지 60 중량%의 테레프탈산, 또는 이의 에스테르-형성 유도체, 또는 이들의 혼합물,

[0108] cb) 디올 성분으로서, 성분 a1) 및 a2)를 기준으로 100 mol%의 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올, 또는 이들의 혼합물,

[0109] cd₁) 분지화제로서 0 내지 1 중량%의, 에스테르 형성이 가능한 기를 3개 이상 가지는 화합물, 및

[0110] cd₂) 사슬 연장제로서 0 내지 2 중량%의 디이소시아네이트

[0111] 로 이루어지는 공중합체가 특히 바람직하다.

[0112] 언급되는 반방향족 폴리에스테르 C는 일반적으로 생분해성이다.

[0113] 본 발명의 목적상 물질 또는 물질들의 혼합물이 DIN V 54900-2 (1998년 9월의 예비적 기준)에 정의된 3가지 방법 중 1가지 이상에서 생분해도 백분율이 60% 이상이면, 그 물질 또는 물질들의 혼합물이 "생분해성"이라고 명명되는 특징에 부합하는 것이다.

- [0114] 바람직한 반방향족 폴리에스테르는 1000 내지 100,000 g/mol 범위, 특히 9000 내지 75,000 g/mol 범위, 바람직하게는 10,000 내지 50,000 g/mol 범위의 물질량 (M_n), 및 60 내지 170℃ 범위, 바람직하게는 80 내지 150℃ 범위의 용융점을 특징으로 한다.
- [0115] 언급되는 반방향족 폴리에스테르는 임의의 바람직한 비율의 히드록시 및/또는 카르복시 말단기를 가질 수 있다. 언급되는 반방향족 폴리에스테르는 또한 말단기-개질될 수 있다. 따라서, 예를 들어 OH 말단기는 프탈산, 프탈산 무수물, 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 또는 피로멜리트산 무수물과의 반응을 통해 산-개질될 수 있다.
- [0116] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 성분 (D1)으로서 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%의 충격-개질 중합체 (중중 또한 엘라스토머 중합체 또는 엘라스토머로도 명명됨)를 포함한다.
- [0117] 바람직한 엘라스토머 중합체는 WO 2006/018127에 기재되어 있으며, 올레핀을 기재로 하고,
- [0118] d₁) 40 내지 100 중량%, 바람직하게는 55 내지 79.5 중량%의 1종 이상의 탄소수 2 내지 8의 α -올레핀,
- [0119] d₂) 0 내지 90 중량%의 디엔,
- [0120] d₃) 0 내지 45 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 아크릴산 또는 메타크릴산의 C₁-C₁₂-알킬 에스테르 또는 상기 에스테르의 혼합물,
- [0121] d₄) 0 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%의 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카르복실산, 또는 이러한 산의 관능성 유도체,
- [0122] d₅) 0 내지 40 중량%의 에폭시기 포함 단량체, 및
- [0123] d₆) 0 내지 5 중량%의 자유-라디칼 중합이 가능한 기타 단량체
- [0124] 의 성분으로 이루어지는 중합체이며,
- [0125] 단, 예를 들어 폴리에틸렌을 사용하는 방법으로는 동일한 정도의 유리한 효과가 달성되지 않기 때문에 성분 (D1)은 올레핀 단일중합체가 아니다.
- [0126] 언급할 수 있는 제1의 바람직한 균은 에틸렌 단위 대 프로필렌 단위의 비율이 바람직하게는 40:60 내지 90:10 범위인 에틸렌-프로필렌 (EPM) 고무 또는 에틸렌-프로필렌-디엔 (EPDM) 고무로 공지된 것이다.
- [0127] d₁) 55 내지 79.5 중량%의 1종 이상의 탄소수 2 내지 8의 α -올레핀,
- [0128] d₃) 20 내지 40 중량%의 아크릴산 또는 메타크릴산의 C₁-C₁₂-알킬 에스테르, 또는 상기 에스테르의 혼합물,
- [0129] d₄) 0.5 내지 20 중량%의 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카르복실산, 또는 이러한 산의 관능성 유도체,
- [0130] d₅) 0 내지 20 중량%의 에폭시기 포함 단량체.
- [0131] 본원에 참고문헌으로 명백히 도입되는 WO 2006/018127에는 이러한 고무가 상세하게 기재되어 있다.
- [0132] 특히 바람직한 성분 D1)의 예에는
- [0133] d₂) 90 내지 100 중량%의 디엔 및 0 내지 10 중량%의 기타 가교가능 단량체
- [0134] 로 이루어진 65 내지 99 중량%의 코어, 및 또한
- [0135] d₇) 1 내지 30 중량%의 스티렌 또는 불포화 스티렌 또는 이들의 혼합물, 및
- [0136] d₈) 70 내지 100 중량%의 1종 이상의 불포화 니트릴
- [0137] 로 이루어진 1 내지 35 중량%의 웰
- [0138] 로 이루어진 MBS 고무가 있다.
- [0139] 본원에 참고문헌으로 명백히 도입되는 WO 2006/018127에 이러한 고무가 상세하게 기재되어 있다.

- [0140] 바람직한 올레핀 중합체의 다른 군은 탄소수 2 내지 8의 α -올레핀, 특히 에틸렌과 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 C_1-C_{18} -알킬 에스테르의 공중합체에 의해 제공된다.
- [0141] 본원에 참고문헌으로 명백히 도입되는 WO 2006/018127에 이러한 올레핀 중합체 및 또한 개별적 성분 d3) 내지 d8)에 대한 더 상세한 구체적인 기재가 제공되어 있다.
- [0142] - 50 내지 98.9 중량%, 특히 55 내지 65 중량%의 에틸렌,
- [0143] - 0.1 내지 20 중량%, 특히 0.15 내지 10 중량%의 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트, 아크릴산 및/또는 말레산 무수물,
- [0144] - 1 내지 45 중량%, 특히 25 내지 40 중량%의 n-부틸 아크릴레이트 및/또는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 또한
- [0145] - 0 내지 10 중량%, 특히 0.1 내지 3 중량%의 말레산 무수물 또는 푸마르산 또는 이들의 혼합물
- [0146] 로 이루어지는 올레핀 중합체가 특히 바람직하고, 이도 마찬가지로 WO 2006/018127에 기재되어 있다.
- [0147] 다음으로 이루어진 아크릴레이트 고무 D1)이 또한 바람직하다.
- [0148] a) 1) 알킬기의 탄소수가 5 내지 12, 바람직하게는 5 내지 8인 n-알킬 아크릴레이트의 공중합체 (I) 또는 알킬 아크릴레이트의 혼합물 (여기서 직쇄 또는 분지쇄 알킬기의 탄소수는 2 내지 12, 바람직하게는 4 내지 8 범위임)의 공중합체 (I)와, 분자에 불포화기를 가지고 그 중 1개 이상이 비닐 유형의 $CH_2=C<$ 기인 다관능성 가교제, 및 적절한 경우, 분자에 불포화기를 가지고 그 중 1개 이상이 알릴 유형의 $CH_2=CH-CH_2-$ 기인 다관능성 그래프팅제로 이루어지는, 20 내지 90 중량%의 코어 (상기 코어에 함유되는 가교제, 및 적절한 경우 그래프팅제의 몰량은 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%임), 및
- [0149] 2) 알킬기의 탄소수가 4 내지 12, 바람직하게는 4 내지 8인 n-알킬 아크릴레이트의 공중합체 (II) 또는 상기 항목 1)에서 정의된 알킬 아크릴레이트의 혼합물의 공중합체 (II)와, 분자에 불포화기를 가지고 그 중 1개 이상이 알릴 유형의 $CH_2=CH-CH_2-$ 기인 다관능성 그래프팅제로 이루어지는 80 내지 10 중량%의 셸 (상기 셸에 함유되는 그래프팅제의 몰량은 0.05 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%임)
- [0150] 로 이루어지는 70 내지 90 중량%, 바람직하게는 75 내지 85 중량%의 가교된 엘라스토머 코어, 및
- [0151] b) 코어에 그래프팅되고, 알킬기의 탄소수가 1 내지 4인 알킬 메타크릴레이트 중합체로 이루어지거나, 알킬기의 탄소수가 1 내지 4인 알킬 메타크릴레이트와 탄소수가 1 내지 8인 알킬 아크릴레이트 (존재하는 알킬 아크릴레이트의 몰량은 5 내지 40%, 바람직하게는 10 내지 20% 범위임)의 랜덤 공중합체로 이루어지는
- [0152] 30 내지 10 중량%, 바람직하게는 25 내지 15 중량%의 셸.
- [0153] 본원에 참고문헌으로 명백히 도입되는 WO 2006/018127에는 아크릴레이트 고무 D1의 상세한 설명이 제공되어 있다.
- [0154] TPEE (열가소성 폴리에스테르 엘라스토머) 기재의 열가소성 엘라스토머 또한 성분 D1으로 사용할 수 있다. 상기 생성물은 특히 상표명 피비플렉스(Pibiflex) (등록상표), 예를 들어 E4090 (이탈리아 소재의 피-그룹 (P-Group) 사제) 또는 하이트렐 (Hytrel) (등록상표) (듀퐁; DuPont), 또는 아르니텔 (Arnitel) (등록상표) (아크조; Akzo), 또는 펠프렌 (Pelprene) (등록상표) (도요보 사; Toyobo Co. Ltd)으로 시판된다. 상기 제품은 결정질 PBT 분획 및 연질 분절으로서의 폴리에틸렌 글리콜 분획을 가지고, 이는 본원에 참고문헌으로 명백히 도입되는 WO 2007/009930의 명세서에 상세하게 기재되어 있다.
- [0155] TPEE는 하기 화학식 (I)의 단쇄 단위 및 하기 화학식 (IIa), (IIb)의 장쇄 단위를 갖는다.
- [0156] [화학식 I]
- [0157] -O-D-O-CO-R-CO-
- [0158] [화학식 IIa]
- [0159] -O-G-OCO-R-CO-
- [0160] [화학식 IIb]

- [0161] -O-D-O-CO-R-CO
- [0162] 식 중,
- [0163] - D는 알킬렌 글리콜, 예컨대 1,4-부탄디올로부터 유도되며, 분자량이 약 250이고,
- [0164] - R은 카르복실산, 예컨대 테레프탈산으로부터 유도되며, 분자량이 300 미만이고,
- [0165] - G는 분자량이 약 250 내지 6000인 장쇄 디올로부터 유도되고,
- [0166] - O는 산소이다.
- [0167] 사용할 수 있는 추가로 바람직한 충격 개질제 D1은 TPU 유형의 열가소성 엘라스토머이고, 예를 들어 상표 엘라스톨란 (Elastollan)(등록상표)(엘라스토그란(Elastogran) 사제)으로 시판된다. 엘라스토머는 일반적으로 디이소시아네이트 및 장쇄 디올 (여기서 장쇄 디올은 에테르 또는 에스테르기를 포함할 수 있음)로부터 형성된 연결 분절, 및 디이소시아네이트 및 단쇄 디올로부터 형성된 경질 분절을 포함한다. 장쇄 디올의 구성에 따라 폴리 에스테르 폴리에테르 또는 폴리에테르 폴리에테르라는 용어가 사용된다.
- [0168] 열가소성 중합체에 도입된 충격 개질제 D1의 바람직한 정량적 비율은, 사용되는 열가소성 중합체 100 중량%를 기준으로 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량% 범위이다.
- [0169] 사용할 수 있는 섬유형 또는 미립자 충전제 D2)는 탄소 섬유, 유리 섬유, 유리 비드, 무정형 실리카, 석면, 칼슘 실리케이트, 칼슘 메타실리케이트, 마그네슘 카르보네이트, 카올린, 백악, 분말화 석영, 운모, 바륨 설페이트 및 장식이며, 그 양은 50 중량% 이하, 특히 30% 이하이다.
- [0170] 언급할 수 있는 바람직한 섬유형 충전제는 탄소 섬유, 아라미드 섬유 및 칼륨 티타네이트 섬유이고, E 유리 형태의 유리 섬유가 특히 바람직하다. 이는 시판되는 형태의 로빙 또는 초핑된 유리로서 사용할 수 있다. 유리 섬유의 두께는 일반적으로 약 10 μm이다.
- [0171] 열가소성 재료와의 상용성을 개선시키기 위하여, 섬유형 충전제의 표면을 실란 화합물로 전처리했을 수 있다. 본원에 참고문헌으로 명백히 도입되는 WO 2006/018127에 실란-개질 방법의 상세한 설명이 제공되어 있다.
- [0172] 본 발명의 성형 조성물은 또한 통상적 가공 보조제, 예컨대 안정화제, 산화 지연제, 열분해 및 자외선분해를 방지하는 제제, 윤활제 및 이형제, 착색제, 예컨대 염료 및 안료, 가소제, 기핵제 및 상용화제를 포함할 수 있다.
- [0173] 언급되는 산화 지연제 및 열 안정화제의 예는 열가소성 성형 조성물의 중량을 기준으로 1 중량% 이하 농도의 입체 장애 페놀 및/또는 포스파이트, 히드로퀴논, 방향족 2차 아민, 예컨대 디페닐아민, 및 이들 군의 각종 치환된 대표물, 및 이들의 혼합물이다.
- [0174] 일반적으로 성형 조성물을 기준으로 2 중량% 이하의 양으로 사용되는 언급할 수 있는 UV 안정화제는 각종 치환된 레소르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 벤조페논이다.
- [0175] 첨가할 수 있는 착색제는 무기 안료, 예컨대 이산화티탄, 울트라마린 블루, 산화철 및 카본 블랙, 및 또한 유기 안료, 예컨대 프탈로시아닌, 퀴나크리돈 및 페릴렌, 및 또한 염료, 예컨대 니그로신 및 안트라퀴논이다.
- [0176] 사용할 수 있는 기핵제는 나트륨 페닐포스피네이트, 알루미늄, 실리카, 바람직하게는 탈크이다.
- [0177] 다른 윤활제 및 이형제는 일반적으로 1 중량% 이하의 양으로 사용된다. 장쇄 지방산 (예, 스테아르산 또는 베헨산), 이의 염 (예, 칼슘 스테아레이트 또는 아연 스테아레이트) 또는 몬탄 왁스 (사슬 길이가 탄소 원자 28 내지 32개인 직쇄 포화 카르복실산의 혼합물), 또는 칼슘 몬타네이트 또는 나트륨 몬타네이트, 또는 저분자량 폴리에틸렌 왁스 또는 저분자량 폴리프로필렌 왁스가 바람직하다
- [0178] 언급할 수 있는 가소제의 예는 디옥틸 프탈레이트, 디벤질 프탈레이트, 부틸 벤질 프탈레이트, 탄화수소 오일 및 N-(n-부틸)벤젠-설포아미드이다.
- [0179] 본 발명의 성형 조성물은 또한 0 내지 2 중량%의 불소-함유 에틸렌 중합체를 포함할 수 있다. 이는 불소 함량이 55 내지 76 중량%, 바람직하게는 70 내지 76 중량%인 에틸렌의 중합체이다.
- [0180] 이의 예는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 및 공중합성 에틸렌계 불포화 단량체의 비율이 비교적 적은 (일반적으로 50 중량% 이하인) 테트라플루오로에틸렌 공중합체이다. 이는 예를 들어 문헌 [Schildknecht, "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, pp. 484-

494] 및 [Wall, "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972)]에 기재되어 있다.

- [0181] 상기 불소-함유 에틸렌 중합체는 성형 조성물 내에 균질하게 분포되며, 입자 크기 d_{50} (수 평균)는 바람직하게는 0.05 내지 10 μm , 특히 0.1 내지 5 μm 범위이다. 이러한 작은 입자 크기는 불소-함유 에틸렌 중합체의 수성 분산액의 사용 및 이의 폴리에스테르 용융물로의 도입에 의하여 특히 바람직하게 달성할 수 있다.
- [0182] 본 발명의 열가소성 성형 조성물은 공지된 그대로의 방법에 의해, 통상적 혼합 장치, 예컨대 스크류 압출기, 브라벤퍼 혼합기 또는 반배리 혼합기에서 출발 성분을 혼합한 후, 이를 압출하여 제조할 수 있다. 압출물을 냉각시키고 분쇄시킬 수 있다. 개별 성분들을 예비혼합한 후, 나머지 출발 재료를 개별적으로 및/또는 유사하게 혼합물로 첨가하는 것 또한 가능하다. 혼합 온도는 일반적으로 230 내지 290°C이다.
- [0183] 또 다른 바람직한 절차에서, 성분 A 및 C, 및 또한 적절한 경우, D1을 압출기에 충전하고, 예비혼합할 수 있고, 성분 B는 바람직하게는 고온-공급법으로 적가할 수 있고, 성분 D2도 마찬가지로 후반 시기에 압출기에 고온-공급법으로 첨가할 수 있다. 최종 압출물은 적절한 경우 배합하고 펠렛화할 수 있다.
- [0184] 본 발명의 열가소성 성형 조성물의 특징은 우수한 유동성과 동시에 우수한 기계적 특성을 갖는 것이다.
- [0185] 특히, 개별 성분의 가공은 어려움 없이 (덩어리짐 또는 고결됨 없이) 짧은 사이클 시간 안에 가능하며, 따라서 특히 박막 성분으로의 특정 적용이 가능해진다.
- [0186] 거의 모든 사출-성형 적용 분야에서 유동성이 개선된 폴리에스테르의 사용을 고려해볼 수 있다. 개선된 유동은 낮은 용융 온도를 제공할 수 있으며, 따라서 사출-성형 과정의 총 사이클 시간을 현저하게 줄일 (사출 성형물의 제작 비용을 줄일) 수 있다. 또한, 가공 동안 필요한 사출 압력이 보다 낮아, 사출 몰드에 필요한 총 체결력이 보다 낮다 (사출-성형기에 보다 낮은 비용이 들어간다).
- [0187] 사출-성형 과정에서의 개선과 함께, 용융물 점도의 저하는 성분의 실질적인 설계시에 큰 장점을 야기할 수 있다. 예를 들어, 지금까지는 충전된 폴리에스테르 유형을 사용하여 달성할 수 없었던 박막 적용을 사출 성형에 의해 제조할 수 있다. 이와 유사하게, 유동이 개선된 강화된 폴리에스테르 유형을 사용하면 기존의 적용에서의 벽두께가 감소될 것이며, 이에 따라 성분 중량이 감소될 것임이 예측된다.
- [0188] 이러한 재료는, 특히 플러그, 스위치, 틀 (housing) 부분, 틀 커버, 헤드램프 사면, 샤프기 헤드, 피팅, 다리미, 회전 스위치, 스톱브 조절기, 튀김기 덮개, 문 손잡이, (백미러) 거울 틀, (후면) 유리창 와이퍼, 또는 광학 도체의 외피로서 적용하기 위한, 임의 유형의 섬유, 호일 및 성형물의 제조에 적합하다.
- [0189] 유동성이 개선된 폴리에스테르를 사용하여 제조할 수 있는 전자적 및 전기적 적용 분야는 플러그, 플러그 부품, 플러그 커넥터, 전선 다발 부품 (cable harness component), 회로 탑재대, 회로 탑재 부품, 3차원적으로 사출-성형된 회로 탑재대, 전기적 커넥터, 메카트로닉 부품 또는 광전자 부품이다.
- [0190] 차량 내부에서 가능한 용도는 계기판, 운전대 스위치, 좌석 부품, 머리 받침대, 중앙 콘솔, 변속기 박스 부품 및 문짝 모듈이고, 가능한 차량 외부 부품은 문 손잡이, 헤드램프 부품, 외부 거울 부품, 전면 유리창 세척 부품, 전면 유리창 세척 보호 틀, 그릴, 지붕 레일, 선루프 프레임, 및 외부 차체 부분이다.
- [0191] 주방 및 가정 분야에서 유동성이 개선된 폴리에스테르의 가능한 용도는 주방 설비, 예를 들어 튀김기, 다리미, 버튼을 위한 부품의 제조, 및 또한 정원 및 여가생활 적용 분야에서, 예를 들어, 관수 시스템 또는 정원 설비를 위한 부품의 제조이다.
- [0192] 의학 기술 분야에서, 유동성이 개선된 폴리에스테르에 의하여 흡입기 틀 및 이의 부품을 제조하기가 더 단순해졌다.
- [0193] 본 발명의 폴리에스테르 혼합물의 제조를 위한 일반적인 조작 명세서:
- [0194] 실시예에 기재된 각각의 배합 재료를, 260°C의 가공 온도를 사용하여 ZSK 30 2축 압출기에서 제조하였다. 여기서 PBT와 첨가제 C, 및 적절한 경우 D1을 예비혼합물 형태로 예비혼합하고 압출기 공급부로 충전하였다. 유리 섬유 (D2)를 압출기의 중간부로 고온-공급법에 의해 충전하였다. 유동 개선제 (B)를 중합체 용융물에 펌프를 사용하여 고온-공급법에 의해 적가하였다. 임의적으로, 첨가제 B를 또한 부가적으로 취입부로 적가하거나 혼합 드럼 내 예비혼합물에 첨가할 수 있다. 기계적 특성을 시험하기 위하여, 덤벨형 표본을 ISO 527-2에 따라 제조하였고, 인장 시험을 ISO 527-2 (예외사항: 본 발명의 실시예 3, 기재내용 참조)에 따라 수행하였다. 또한 ISO 179-2에 따라 내충격성을 측정하였고, MVR (ISO 1133)에 의한 유동성, 및 점도값 (VN: ISO 1628, 페놀/o-디콜

로로벤젠 1:1 중, 25℃)을 측정하였다.

- [0195] 출발 재료
- [0196] 성분 A) (방향족 폴리에스테르):
- [0197] - A1) 울트라두르 (Ultradur)(등록상표) B4500, 바스프 악티엔게젤샤프트 사제 (PBT VN 130)
- [0198] - A2) 울트라두르(등록상표) B4520, 바스프 악티엔게젤샤프트 사제 (PBT VN 130 + 윤활제로서의 0.65 중량%의 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트)
- [0199] 성분 B) (유동 개선제):
- [0200] - 디에틸 카르보네이트 및 폴리올 (트리메틸올프로판 x 1.2 에틸렌 옥사이드)로부터 제조된 폴리카르보네이트 (WO 2005/075565의 실시예 B/6 참조)
- [0201] 성분 C) (반방향족 폴리에스테르):
- [0202] - 에코플렉스(등록상표) FBX 7011, 바스프 악티엔게젤샤프트 사제
- [0203] 성분 D1) (충격 개질제):
- [0204] - D1.1): 피피플렉스 (Pipiflex)(등록상표) E4090, 이탈리아 소재의 피-그룹 사제 (TPEE)
- [0205] - D1.2) 파라로이드 (Paraloid)(등록상표) BXL 3670, 롬 앤 하스 (Rohm&Haas) 사제 (MBS 고무)
- [0206] 성분 D2) (유리 섬유):
- [0207] - 두께가 10 μm 인 유리 섬유 PPG 3786, PPG 사제

표 1

[0208]

| 성분 C의 첨가를 통해 우수한 기계적 특성을 갖는, 비강화되고 유동성이 개선된 PBT의 제조 | | | |
|---|-------|-------------|--------|
| 출발 재료 | 비교예 1 | 2 | 비교예 3 |
| A1 | 98.95 | 93.95 | 94.35 |
| 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 | 0.65 | 0.65 | 0.65 |
| B | 0.40 | 0.40 | |
| C | | 5.00 | 5.00 |
| VN [ml/g] | 111.3 | 110.7 | 126.0 |
| MVR 250℃ 2.16 kg [cm ³ /10분] | 40.0 | 45.9 | 28.5 |
| HDT/B / 표준 편차 [℃] | - | 119.8/127.3 | 105.7 |
| 탄성 계수 [MPa] | 2567 | 2152 | 2250 |
| 항복 응력 σ_M [MPa] | 56.86 | 51.37 | 51.95 |
| 과단시 인장 응력 σ_B [MPa] | 22.53 | 32.68 | 35.05 |
| 신도 ϵ_M [%] | 3.6 | 9.82 | 9.58 |
| 과단시 인장 변형률 ϵ_{tB} [%] | 69.22 | 228.68 | 251.09 |
| 노치 샤르피 [kJ/m ²] | 4.6 | 5.4 | 5.8 |
| 노치 없이 샤르피, 23℃ [kJ/m ²] | 232.8 | 250/278 | 294 |
| 노치 없이 샤르피, -30℃ [kJ/m ²] | 165.0 | 156.0 | 220.3 |

표 2

성분 C 및 충격 개질제 D1의 첨가를 통해 우수한 기계적 특성을 갖는, 비강화되고 유동성이 개선된 PBT의 제조

| 출발 재료 | 비교예 4 | 비교예 5 | 비교예 6 | 7 | 8 | 비교예 9 | 10 | 11 |
|---|---------------|----------------|-------|-------|---------------|-------|---------------|-------|
| A1 | 99.35 | 98.85 | 93.85 | 93.85 | 92.85 | 93.85 | 93.85 | 92.85 |
| 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 | 0.65 | 0.65 | 0.65 | 0.65 | 0.65 | 0.65 | 0.65 | 0.65 |
| B | | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| C | | | | 3.00 | 3.00 | | 3.00 | 3.00 |
| D1.1 | | | 5.00 | 2.00 | 3.00 | | | |
| D1.2 | | | | | | 5.00 | 2.00 | 3.00 |
| 펠렛의 VN [ml/g] | 121.5 | 109.7 | 111.5 | 110.5 | 115.2 | 102.8 | 105.9 | 106.7 |
| MVR 250℃ 2.16 kg [cm ³ /10분] | 29.1 | 54.0 | 47.0 | 51.7 | 50.2 | 45.0 | 52.2 | 49.1 |
| HDH/B / 표준 편차 [℃] | 125.1 /3.9 | 120.8 /11.0 | 127.7 | 119.2 | 131.7 /2.6 | 131.1 | 114.8 /4.1 | 118 |
| 탄성 계수 [MPa] | 2661 | 2663 | 2385 | 2226 | 2139 | 2314 | 2184 | 2156 |
| 항복 응력 σ_M [MPa] | 57.63 | 58.4 | 53.47 | 52.57 | 52.39 | 47.90 | 49.38 | 50.44 |
| 파단시 인장 응력 σ_B [MPa] | 22.46 | 47.56 | 42.72 | 18.56 | 16.67 | 18.72 | 17.36 | 19.13 |
| 신도 ϵ_M [%] | 8.06 | 7.5 | 6.85 | 10.21 | 9.74 | 3.34 | 4.40 | 3.93 |
| 파단시 인장 변형률 ϵ_{tB} [%] | 49.61 | 16.83 | 17.89 | 44.04 | 33.93 | 80.65 | 125.72 | 50.9 |
| 노치 사르피 [kJ/m ²] | 5 | 3.9 | 5.6 | 4.4 | 5.6 | 7.3 | 6.2 | 7.2 |
| 노치 없이 사르피, 23℃ [kJ/m ²] | 298 | 196 | 196 | 200 | 199.5 | 222 | 195 | 195 |
| 노치 없이 사르피, -30℃ [kJ/m ²] | 191 | 153 | 170 | 169.9 | 143 | 222.5 | 175 | 170 |

[0209]

표 3

성분 C의 첨가를 통해 우수한 기계적 특성을 갖는, 유리섬유-강화되고 유동성이 개선된 PBT의 제조

| 출발 재료 | | 비교예 12 | 비교예 13 | 14 |
|---------|---|--------|--------|-------|
| A2 | | 70.00 | 69.25 | 64.50 |
| B | | | 0.50 | 0.50 |
| C | | | | 5.00 |
| D2 | | 30.00 | 30.00 | 30.00 |
| 결과 분석: | | | | |
| | | 비교예 12 | 비교예 13 | 14 |
| | VN [ml/g] | 108.8 | 98.6 | 94.8 |
| | 강열잔류물 [%] | 29.4 | 30.1 | 29.6 |
| | MVR 275℃ 2.16 kg [cm ³ /10분] | 25.5 | 48.5 | 58.8 |
| 기계적 특성: | | | | |
| 외부 | 탄성 계수 [MPa] | 9054 | 9019 | 8097 |

[0210]

| | | | | |
|---|---|--------|--------|--------|
| 시편 1+시편 5 시트로부터 세로로 제조됨 | 항복 응력 σ_M [MPa] | 120.4 | 125.01 | 109.17 |
| | 과단시 인장 응력 σ_B [MPa] | 120.4 | 125.01 | 109.17 |
| | 신도 ε_M [%] | 2.5 | 2.29 | 2.28 |
| | 과단시 인장 변형률 $\varepsilon_B/\varepsilon_{tB}$ [%] | 2.5 | 2.29 | 2.28 |
| 중앙 시편 2+시편 4 시트로부터 세로로 제조됨 | 탄성 계수 [MPa] | 8653 | 8743 | 7723 |
| | 항복 응력 σ_M [MPa] | 115.78 | 120.56 | 105.14 |
| | 과단시 인장 응력 σ_B [MPa] | 115.78 | 120.56 | 105.14 |
| | 신도 ε_M [%] | 2.65 | 2.27 | 2.4 |
| 내부 시편 3 시트로부터 세로로 제조됨 | 과단시 인장 변형률 ε_B [%] | 2.65 | 2.27 | 2.4 |
| | 탄성 계수 [MPa] | 8610 | 8703 | 7666 |
| | 항복 응력 σ_M [MPa] | 114.82 | 120.48 | 104.29 |
| | 과단시 인장 응력 σ_B [MPa] | 114.82 | 120.48 | 104.29 |
| 스프루 주변의 시편 1 시트로부터 가로로 제조됨 | 신도 ε_M [%] | 2.47 | 2.27 | 2.36 |
| | 과단시 인장 변형률 ε_B [%] | 2.47 | 2.27 | 2.36 |
| | 탄성 계수 [MPa] | 4764 | 4703 | 3908 |
| | 항복 응력 σ_M [MPa] | 63.64 | 64.15 | 55.75 |
| 중양 시편 3 시트로부터 가로로 제조됨 | 과단시 인장 응력 σ_B [MPa] | 63.64 | 64.15 | 55.75 |
| | 신도 ε_M [%] | 2.42 | 2.49 | 2.56 |
| | 과단시 인장 변형률 $\varepsilon_B/\varepsilon_{tB}$ [%] | 2.42 | 2.49 | 2.56 |
| | 탄성 계수 [MPa] | 4550 | 4619 | 3763 |
| 스프루에서 멀리 있는 시편 5 시트로부터 가로로 제조됨 | 항복 응력 σ_M [MPa] | 63.27 | 64.95 | 55.8 |
| | 과단시 인장 응력 σ_B [MPa] | 63.20 | 64.95 | 55.8 |
| | 신도 ε_M [%] | 2.76 | 2.65 | 2.82 |
| | 과단시 인장 변형률 $\varepsilon_B/\varepsilon_{tB}$ [%] | 2.78 | 2.65 | 2.82 |
| 탄성 계수 [MPa] | 4775 | 4727 | 4004 | |
| | 항복 응력 σ_M [MPa] | 70.02 | 71.09 | 61.77 |
| | 과단시 인장 응력 σ_B [MPa] | 69.64 | 70.98 | 61.77 |
| | 신도 ε_M [%] | 3.22 | 3.12 | 3.01 |
| 과단시 인장 변형률 $\varepsilon_B/\varepsilon_{tB}$ [%] | 3.23 | 3.05 | 3.01 | |

- [0211] 표 3에 보여지는 기계적 특성 데이터는 시트에서 잘라낸 두께 2 mm의 인장 시편에 ISO 527-2에 따라 인장 시험을 하여 수득하였다.
- [0212] 표 1에 열거한 결과는 반방향족 폴리에스테르 C, 예컨대 에코플렉스의 첨가를 통해 사출 성형물의 기계적 특성을 결정적으로 개선시킬 수 있음을 보여준다. 반방향족 폴리에스테르 C의 첨가에 의하여 개선된 과단시 인장 변형률 거동은, 유동 개선제만을 포함하는 PBT (비교예 1)와 비교하였을 때 특히 두드러진다 (본 발명의 실시예 2 참조).
- [0213] 표 2에 대조한 데이터는 충격 개질제 D1의 사용 (비교예 6 및 비교예 9)이 폴리에스테르 혼합물 (비교예 5)의 유동성을 열화시킴을 보여준다. 반방향족 폴리에스테르 C의 존재하에서 상기 효과는 현저하게 감소된다 (본 발명의 실시예 7, 8, 10 및 11 참조). 게다가 상기 혼합물로부터 제조된 성형물은 우수한 기계적 특성을 가진다.
- [0214] 표 3에 기재한 데이터는 반방향족 폴리에스테르 C의 첨가가 유리섬유-강화된 PBT에서 유사한 유리한 효과를 야기함을 보여준다.