



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101735602 A

(43) 申请公布日 2010.06.16

(21) 申请号 200910223637.6

(22) 申请日 2009.11.18

(30) 优先权数据

102008058224.7 2008.11.19 DE

(71) 申请人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 托马斯·马利克 朱利安·哈斯佩尔

乌尔里希·达耶克

拉尔夫·齐姆诺尔 京特·马格拉夫

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 吴贵明 张英

(51) Int. Cl.

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 33/04 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

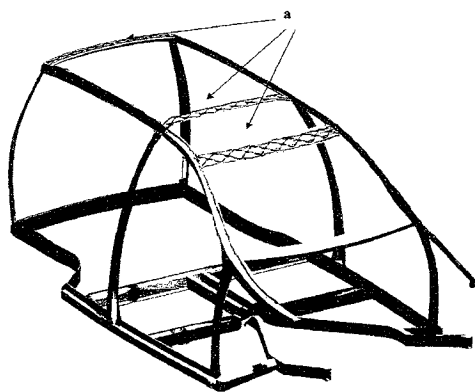
权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 13 页

(54) 发明名称

混合设计的轻质部件

(57) 摘要

本发明涉及混合设计的轻质部件,也称为混合部件或空腔轻质部件,它由一种母体构成,该母体是由经过表面预处理的铝构成的并且是借助于热塑性塑料加强的并且适于传输高的机械载荷,其中,对热塑性塑料添加了特殊的助流剂以便改善其物理特性。



1. 由一种母体构成的轻质部件,该母体是由铝构成的并且具有多个加强结构,其中这些加强结构已经牢固地连接至该母体上并且是由模制上的热塑性塑料构成,其特征在于,所使用的热塑性塑料包括聚合物模制组合物,该聚合物模制组合物包括

A) 按重量计从 99.99 份至 10 份、优选按重量计从 99.5 份至 40 份、特别优选按重量计从 99.0 份至 55 份的聚酰胺,以及

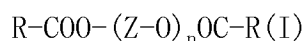
B) 按重量计从 0.01 份至 50 份、优选按重量计从 0.25 份至 20 份、特别优选按重量计从 1.0 份至 15 份的

B1) 至少一种共聚物,该至少一种共聚物是由至少一种烯烃,优选一种 α -烯烃,与一种脂肪醇的至少一种甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯组成的,该共聚物具有不小于 100g/10min 的 MFI (熔体流动指数),该 MFI 是在 190℃ 下使用 2.16kg 的载荷测量或确定的,或

B2) 至少一种高度支化的或超支化的聚碳酸酯,其 OH 数为从 1 至 600mg KOH/g 聚碳酸酯 (按照 DIN 53240, 部分 2), 或

B3) 至少一种高度支化的或超支化的 A_xB_y 型聚酯,其中, x 为至少 1.1 并且 y 为至少 2.1, 或

B4) 至少一种具有以下通式 (I) 的低分子量的聚亚烷基乙二醇酯 (PAGE)



其中

R 是一种支链的或直链的、具有从 1 个至 20 个碳原子的烷基基团,

Z 是一种支链的或支链的 C_2 至 C_{15} 亚烷基基团,并且 n 是从 2 到 20 的一个整数,或

B1) 与 B2)、或 B2) 与 B3)、或 B1) 与 B3)、或 B1) 与 B2) 并且与 B3)、或 B1) 与 B4)、或 B2) 与 B4)、或 B3) 与 B4) 的一种混合物,或组分 B1) 至 B4) 的一种三元混合物,在每种情况下都是与 A),

该铝母体的表面已经通过来自下组的一种方法进行了预处理,该组是:酸处理、苏打处理、胺处理、阳极处理、碱处理、或激光处理,并且在母体和热塑性塑料之间的牢固式互锁连接是通过该母体的预处理的表面来实现的。

2. 根据权利要求 1 所述的轻质部件,其特征在于,在模制上的热塑性塑料与该母体之间牢固式互锁连接是通过在该母体中的多个穿孔通过多个不连续的连接点而发生的,其中该热塑性塑料通过这些穿孔并遍布这些穿孔的面积而延伸。

3. 根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的轻质部件,其特征在于,该母体具有壳型的形状。

4. 根据权利要求 1 至 3 所述的轻质部件,其特征在于,其生产使用了模制组合物,该模制组合物除了组分 A) 和 B) 之外还包括 C) 按重量计从 0.001 份至 75 份的一种填充剂或加强材料。

5. 根据权利要求 4 所述的轻质构件,其特征在于,所使用的填充剂或加强材料包括玻璃纤维。

6. 根据权利要求 1 至 5 所述的轻质部件,其中使用了聚酰胺类而没有使用一种组分 B),该聚酰胺类包含具有一种星状结构的大分子链并且包含直链大分子链。

7. 根据权利要求 6 所述的轻质部件,其中这些聚酰胺是通过将多种单体的一种混合物进行聚合而获得的,这些单体包括至少

- a) 具有通式 (II) $R_1-(A-Z)_m$ 的单体,
- b) 具有化学式 (IIIa) $X-R_2-Y$ 和 (IIIb) $R_2-NH-C=O$ 的单体,
- c) 具有通式 (IV) $Z-R_3-Z$ 的单体, 其中

R_1 是一种直链的或环的、芳香族的或脂肪族的碳基, 该碳基包含至少两个碳原子并且可以包含多个杂原子,

A 是一个共价键或具有从 1 个至 6 个碳原子的一个脂肪烃基,

Z 是一个伯胺基或一个羧基,

R_2 和 R_3 是相同的或不同的, 是脂肪族的、脂环族的或芳香族的、取代的或未取代的多个烃基, 这些烃基包含从 2 个至 20 个碳原子并且可以包含多个杂原子, 并且

若 X 是一个羰基的话, 则 Y 是一个伯胺基, 或若 X 是一个伯胺基的话, 则 Y 是一个羰基, 其中 m 是从 3 至 8 的一个整数。

8. 用于生产混合设计的一种轻质部件的方法, 该轻质部件是由一种母体构成的, 该母体是由铝构成的并且具有多个加强结构, 其中这些加强结构已经牢固地连接至该母体上并且是由模制上的热塑性塑料构成的, 其特征在于, 所使用的热塑性塑料包括聚合物模制组合物, 该聚合物模制组合物包括:

A) 按重量计从 99.99 份至 10 份、优选按重量计从 99.5 份至 40 份、特别优选按重量计从 99.0 份至 55 份的聚酰胺, 以及

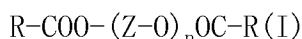
B) 按重量计从 0.01 份至 50 份、优选按重量计从 0.25 份至 20 份、特别优选按重量计从 1.0 至 15 份的

B1) 至少一种共聚物, 该至少一种共聚物是由至少一种烯烃, 优选一种 α -烯烃, 与一种脂肪醇的至少一种甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯组成的, 该共聚物具有不小于 100g/10min 的 MFI (熔体流动指数), 该 MFI 是在 190°C 下使用 2.16kg 的载荷测量或确定的, 或

B2) 至少一种高度支化的或超支化的聚碳酸酯, 其 OH 数为从 1 至 600mg KOH/g 聚碳酸酯 (按照 DIN 53240, 部分 2), 或

B3) 至少一种高度支化的或超支化的 A_xB_y 型聚酯, 其中, x 为至少 1.1 并且 y 为至少 2.1, 或

B4) 至少一种具有以下通式 (I) 的低分子量的聚亚烷基乙二醇酯 (PAGE)



其中

R 是一种支链的或直链的、具有从 1 个至 20 个碳原子的烷基基团,

Z 是一种支链的或直链的 C_2 至 C_{15} 亚烷基基团, 并且

n 是从 2 到 20 的一个整数, 或

B1) 与 B2)、或 B2) 与 B3)、或 B1) 与 B3)、或 B1) 与 B2) 以及与 B3)、或 B1) 与 B4)、或 B2) 与 B4)、或 B3) 与 B4) 的一种混合物, 或组分 B1) 至 B4) 的一种三元混合物, 在每种情况下都是与 A), 该铝母体的表面已经通过来自下组的一种方法进行了预处理, 该组是: 酸处理、苏打处理、胺处理、阳极处理、碱处理、或激光处理, 并且在母体和热塑性塑料之间的牢固式互锁连接是在一个成型模具中通过成型工艺通过该母体的预处理的表面来实现的。

9. 根据权利要求 1 至 7 中所述的轻质部件在汽车行业和非汽车行业中, 优选在机动车辆、轨道车辆、航空器、船舶、滑板、或在其他运输工具中, 或在电力的或电子设备、家用设

备、家具、加热器、小型摩托车、购物推车、格架、楼梯、自动扶梯台阶、人孔盖中的用途。

10. 根据权利要求 9 所述的轻质部件的用途,其特征在于,它们是在机动车辆中用于:车顶结构、柱结构、底盘结构、纵向构件结构、前端结构、前端模块、前照灯框、锁定构件、横向构件、散热器构件和 / 或组件支架、踏板结构、踏板挡块和 / 或踏板模块、车门结构以及襟翼结构、仪器面板支架结构、油底壳、座椅结构、行人保护梁、用于行李箱盖的专门的撞击板、滑动顶棚支撑部分、仪表板支撑部分(横杆梁)、转向柱定位器、防火墙、传动系统的踏板挡块、B-柱模块、用于纵向构件与 B 柱之间连接的连接元件、横向构件、轮周、轮周模块、冲撞盒、后端、备用轮凹座、发动机盖、发动机油底壳、水箱组件、发动机刚度系统(前端刚度系统)、底盘部件、车辆地板、汽车车门槛、汽车车门槛加固系统、地板加固系统、座位加固系统、横向座位构件、框架、座椅壳、具有或不具有整合的安全带的后座位靠背、行李架、完整的车门结构、用于连接 A-柱的连接元件、横向构件、底板刚度系统、横向座位构件、阀门盖、用于发电机或电动机的端罩。

混合设计的轻质部件

技术领域

[0001] 本发明涉及混合设计的轻质部件,也称为混合部件或空腔轻质部件,它由一种母体构成,该母体是由表面预处理的铝构成的并且是借助于热塑性塑料加强的并且适于高机械载荷的传输,其中,为了改善其物理特性将特殊的助流剂添加至该热塑性塑料中。

背景技术

[0002] 这些适当设计的轻质部件被用于车辆零件、或用于办公机器或家用机器或其他机械的承载的元件中、或用于装饰目的的设计元件中或诸如此类。

[0003] 混合设计的轻质部件(下文也称为混合部件)的特征是母体(大部分由金属构成)或者中空体(若适当的话是壳型的)互锁连接至附加其上或引入其中的塑料部件。为了本发明的目的,它们也称为轻质部件,并且在壳型部件的情况下,还称为空腔轻质部件。

[0004] 德国 Offenlegungsschrift 27 50 982 披露了一种包含两个或多个部件(优选由金属构成)的不可释放的连接,其中,该连接是由塑料构成的,并且通过例如注塑模制工艺在接受了待连接零件的模具中制造的。EP-A 0 370 342 披露了一种由壳型母体构成的混合设计的轻质部件,该母体的内部具有牢固连接至该母体的多个加强肋,其中,这些加强肋是由模制上的塑料构成,并且它们到母体的连接是在不连续的连接点处借助在母体中的多个穿孔实现的,其中塑料延伸通过这些穿孔并跨过这些穿孔的面积,从而实现了牢固式互锁连接。

[0005] WO 2002/068257 A1 披露了由金属和塑料构成的“一体化的结构”,描述了用于将两个部件互相牢固连接的多种手段。WO2004/071741 A1 披露了可替代的程序,即,使用两个操作,首先将塑料模制在壳型金属零件上,其方式为以使得该塑料流经该金属零件中的开口并将溢料留在另一侧,同时在该材料导致牢固式互锁连接之前需要一个额外的转化操作。EP 1 294 552 B1 披露,为了生产混合部件,有可能该金属芯件未被塑料完全地而是仅部分地包覆模制,以提供牢固式互锁连接。WO 2004/011315 A1 描述了另一个变体,其中,金属零件上、下皆设有开口,用于同包覆模制的塑料进行牢固的互锁连接。WO 2001/38063 A1 描述了一种复合的塑料零件,它是由至少两个由不同材料(例如塑料和金属)或不同金属或塑料制成的薄板状工件构成,其中,这些工件已在其外围区域彼此连接,并且该连接是由模制上的热塑性塑料形成。EP 1 223 032 A2 披露了混合设计的一种薄板型轻质部件。US 6,761,187 B1 披露了一种混合部件,其形式为具备由热塑性塑料构成的一体化的闭合体的一种通道或管道。

[0006] 人们很快认识到,混合设计的轻质部件高稳定性、在碰撞情况下的高能量吸收、以及减轻重量很重要时(即,例如在机动车辆的构造中)均具有优异的适用性。EP 0 679 565 B1 披露了具有至少一个刚性横杆的机动车辆的前端,该刚性横杆延伸过该前端的大部分长度,其中至少一个由塑料构成的支撑零件浇注至该刚性横杆的末端区域。EP 1 032 526 B1 披露了一种用于机动车辆前模块的荷载结构,该结构是由一个钢板母体、一种未加强的无定形热塑性材料、一种玻璃-纤维加强的热塑性塑料以及还有由例如聚酰胺构成的

一个肋结构所构成。DE 100 53 840 A1 披露了一种缓冲系统或能量吸收器元件,该元件是由多个相对安排的金属薄板以及多个由热塑性塑料或热固性塑料构成的连接肋构成的。WO 2001/40009 A1 披露了混合技术在机动车辆的刹车踏板、离合器踏板或油门踏板中的用途。EP 1 211 164 B1 进而描述了使用混合结构的用于机动车辆散热器安排的支撑结构。DE 101 50 061 A1 披露了在混合设计的车辆前模块中的上横向构件。US 6,688,680 B1 描述了机动车辆中混合设计的横向构件。EP 1 380 493 A2 给出了机动车辆前端板的另一个实例,但是此处,该材料并不是围绕金属部件的全部进行注塑,而是采用网的形式支撑该金属部件。混合设计的轻质部件不仅可用于前端或踏板,而且还可用于车辆车身的任意部位。DE 100 18 186 B4 提供了用于带门框的车辆车门的这种例子,EP 1 232 935 A1 提供了用于车辆实际车身的这种例子,以及DE 102 21 709 A1 提供了用于机动车辆的承重元件这种例子。

[0007] 高可流动性的热塑性塑料组合物对于种类广泛的成型工艺(诸如注塑模制应用)很有意义。作为举例,在电力和电子工业和机动车辆工业中的薄壁部件要求低粘度的热塑性塑料组合物,以允许实现模具的填充并同时对于相应的注塑模制机械而言使用最小量的填充压力或夹力。这还与多个注塑模制部件通过在已知为多模穴模具中的共用通道系统的方式同时装料有关。此外,低粘度热塑性塑料组合物通常还可实现更短的循环时间。在高度填充的热塑性塑料组合物的情况下,例如,那些玻璃纤维含量和/或矿物含量按重量计在40%以上的材料,良好的流动性也特别重要。

[0008] 然而,现在变得清楚的是,在上述应用中的牢固式金属-塑料复合材料主要是经由在金属中的穿孔以及热塑性塑料流过这些穿孔而实现的。这样的缺点在于首先要求额外量的热塑性塑料,因此增加了重量,并且在于牢固式互锁连接主要存在于这些穿孔之间除非提供根据EP-A 13 80 493的额外的网状物。因此对于金属至塑料的牢固式互锁连接,相当大部分的金属表面是根本不可用的。

发明内容

[0009] 因此,本发明的目的在于生产混合涉及的空腔轻质部件,这些轻质部件首先具有从现有技术中已知的多个优点,例如在生产过程中高的抗弯性、高的扭转稳定性、相对高的强度、相对低的重量、以及相对低的模制温度,但其中金属-塑料复合材料不是通过单独的对金属的穿孔或围绕金属的网状物而实现的,代替的是包括在金属表面上的几何形状整个接触表面。

[0010] 该目的得到了实现,其中本发明提供了由一种母体构成的轻质部件,该母体是由铝构成的并且具有多个加强结构,其中这些加强结构已经牢固地连接至该母体并且是由模制上的热塑性塑料构成的,其特征在于,所使用的热塑性塑料包括聚合物模制组合物,该聚合物模制组合物包括

[0011] A) 按重量计从99.99份至10份、优选按重量计从99.5份至40份、特别优选按重量计从99.0份至55份的聚酰胺,以及

[0012] B) 按重量计从0.01份至50份,优选按重量计从0.25份至20份,特别优选按重量计从1.0至15份的

[0013] B1) 至少一种共聚物,该共聚物是由至少一种烯烃,优选一种 α -烯烃,与一种脂

肪醇（优选具有从 1 个至 30 个碳原子的一种脂肪醇）的至少一种甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯组成的，该共聚物具有不小于 100g/10min 的 MFI，该 MFI（熔体流动指数）是在 190℃ 下使用 2.16kg 的测试重量测量或确定的

[0014] 或

[0015] B2) 至少一种高度支化的或超支化的聚碳酸酯，其 OH 数为 1 至 600mg KOH/g 聚碳酸酯（按照 DIN 53240，部分 2），或

[0016] B3) 至少一种高度支化的或超支化的 A_xB_y 型聚酯，其中，x 为至少 1.1 并且 y 为至少 2.1，或

[0017] B4) 至少一种具有以下通式 (I) 的低分子量的聚亚烷基二醇酯 (PAGE)

[0018] $R-COO-(Z-O)_nOC-R(I)$

[0019] 其中

[0020] R 是一种支链的或直链的、具有从 1 个至 20 个碳原子的烷基基团，

[0021] Z 是一种支链的或直链的 C_2 至 C_{15} 亚烷基基团，并且

[0022] n 是从 2 到 20 的一个整数，或

[0023] B1) 与 B2)、或 B2) 与 B3)、或 B1) 与 B3)、或 B1) 与 B2) 以及与 B3)、或 B1) 与 B4)、或 B2) 与 B4)、或 B3) 与 B4) 的一种混合物，或组分 B1) 至 B4) 的一种三元混合物，在每种情况下都是与 A)，该铝母体的表面已经通过来自下组的一种方法进行了预处理，该组是：酸处理、苏打处理、胺处理、阳极处理、碱处理、或激光处理，并且在母体和热塑性塑料之间的牢固式互锁连接是通过该母体的预处理的铝表面来实现的。

具体实施方式

[0024] 为了清晰起见，应注意到本发明的范围包括以上在一般意义上的或在优选的范围内所列出的所有定义和参数的任何所希望的组合。

[0025] 然而，根据本发明，术语聚酰胺还包括含有具有星状结构的大分子链以及含有直链大分子链的聚合物类。这些聚酰胺（其结构提供了改进的流动性）是根据 DE 699 09 629 T2 通过将多种单体的一种混合物进行聚合而获得的，其中该混合物包括至少

[0026] a) 具有通式 (II) $R_1-(-A-Z)_m$ 的单体，

[0027] b) 具有化学式 (IIIa) $X-R_2-Y$ 和 (IIIb) $R_2-NH-C=O$ 的单体，

[0028] c) 具有通式 (IV) $Z-R_3-Z$ 的单体，其中

[0029] R_1 是一种直链的或环的、芳香族的或脂肪族的碳基，该碳基包含至少两个碳原子并且可以包含多个杂原子，

[0030] A 是一个共价键或一个具有从 1 个至 6 个碳原子的脂肪烃基，

[0031] Z 是一个伯胺基或一个羧基，

[0032] R_2 和 R_3 是相同的或不同的，是脂肪族的、脂环族的、或芳香族的、取代的或未取代的多个烃基，这些烃基包含从 2 个至 20 个碳原子并且可以包含多个杂原子，并且

[0033] 若 X 是一个羰基的话，则 Y 是一个伯胺基，或若 X 是一个伯胺基的话，则 Y 是一个羰基，其中 m 是从 3 至 8 的一个整数。

[0034] 在该单体混合物中化学式 (II) 的单体的摩尔浓度是从 0.1% 至 2%，化学式 (IV) 的单体的摩尔浓度是从 0.1% 至 2%，在此达到 100% 的余量是对应于通式 (IIIa) 和

(IIIb) 的单体。这些聚酰胺可以独立于使用组分 B) 而使用,因为这些聚酰胺已经由于它们的星状结构而显示出提高的流动性。

[0035] 为了本发明的目的,铝是在任何可商购的合金中的铝,或者另外是铝泡沫。为了本发明的目的,优选的铝合金是来自下组的合金,该组是:AlMg3、AlMg2.7Mn、AlMg3.5Mn、AlMg4Mn、AlMg4.5Mn、AlMg5Mn、AlMgSi (6016-T4 和 6016-T6)、AlMn、AlMg、AlMgMn、AlCuMg、AlCuSiMn、AlMgSi、AlZnMg、AlZnMgCu、AlSi、AlSiMg、AlSiCu、AlMgSi、AlCuTi、或 AlCuTiMg。

[0036] 在一个优选的实施方案中,在模制上的热塑性塑料与母体之间的牢固式互锁连接还可以通过多个不连续的连接点、并且确切地说通过在母体中的多个穿孔而实现,其中该热塑性塑料延伸通过这些穿孔并跨越这些穿孔的面积,因此此外加强了牢固式互锁连接,在任何情况下该牢固式互锁连接已经通过铝母体的预处理表面实现了。

[0037] 为了实现一个牢固式互锁连接,根据本发明对铝母体所要求的表面处理原则上可以通过不同的方法来实现。根据本发明的优选方法是酸处理、苏打处理、胺处理、阳极处理、碱处理、或激光处理。在本发明的一个优选实施方案中,此外其他表面改性可以用于增加通过所提及的类型的处理准备的铝表面积。在此一个优选实施方案使用了分级的助粘附剂层(塑料-金属),这些层是通过热喷涂而施用的并且提供了增加粘合的一种不同方法。

[0038] EP 1 958 763 A1 或 EP 1 559 541 A1 (其全部内容都通过参考结合在本发明中)提供了根据本发明优选的上述预处理方法的例子。因此,对于酸处理优选使用无机酸类,并特别优选所述无机酸的水溶液,特别是盐酸、硫酸、硝酸、或氟化氢铵的水溶液。

[0039] 对于苏打处理,优选使用苛性钠(NaOH)。

[0040] 对于胺处理,优选使用氨、肼或有机胺的水溶液。为本发明的目的,优选的有机胺类是来自下组的胺类,该组是:甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、乙醇胺、烯丙基胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、苯胺、以及诸如此类。

[0041] 对于阳极处理,首先制备铝零件和铝母体以便除去油类或脂肪类,并且然后使其经受碱处理,并且最后在阳极处理中,在酸性水溶液中,用氧化铝层以电解方式对其进行涂覆。优选的是,碱处理在从 50 摄氏度至 90 摄氏度下以从 10% 至 20% 的浓度使用苛性钠的水溶液,接着进行化学抛光。在该过程中,在从 80 摄氏度至 100 摄氏度,将铝零件或铝母体浸渍在高度浓缩的无机酸(优选硝酸、磷酸、或硫酸、或诸如此类)的水溶液中几秒。

[0042] 对于碱处理过程,优选使用碱金属氢氧化物、或碱土金属氢氧化物、或碳酸钠、或碳酸钾的水溶液。特别优选的氢氧化物是来自下组的氢氧化物,该组是:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、或氢氧化镭。

[0043] 对于激光处理,使用脉冲 Nd:YAG 激光辐射,若适当的话与检流计扫描系统结合使用。该方法可以将不同结构施用到该铝零件上。优选的结构是具有 0.15 的结构密度的点结构、具有 0.31 的结构密度的线结构、或具有 0.53 的结构密度的交叉结构。这些结构的宽度优选是 20 微米。这些结构的深度优选是 30 微米。间隔优选是 100 微米。(Joining Plastics, 3/08 第 210 页 -217 页)。

[0044] 热塑性塑料的模制然后优选是在一个操作中实现。在该母体此外还具有要求包覆模制的穿孔的情况下,用于模制上或包覆模制热塑性塑料的工序可以在一个、两个、或三个、或更过步骤中进行,该形成过程也还可以在对侧在溢料上进行,以提供一个塞。

[0045] 由表面预处理的铝构成的母体优选具有壳型的形状,特别优选 U 型,以便接受加

强结构,诸如由热塑性塑料构成的多个加强肋。以下在稍后阶段列出的用于机动车辆的车辆车门或可替代的部件的情况下,由表面预处理的铝构成的母体还可以具有不同的形状。由表面预处理的铝构成的母体的三维形状本质上是由所要生产的模制品的形状确定的。

[0046] 当将热塑性塑料的加工方法用于生产根据本发明的混合设计的轻质部件时,该加工方法包括已知的成型工艺,优选注塑模制、熔体挤出、压缩模制、冲压、或吹气模制。

[0047] 根据本发明,在待加工的模制组合中,将聚酰胺用作热塑性塑料或组分 A)。根据本发明优选的聚酰胺类是通过举例的方式在 Kunststoff-Taschenbuch [Plastics Handbook] (Ed. Saechtling), 1989 版中描述的,它还提及了来源。本领域的普通技术人员清楚用于生产这些聚酰胺的方法。通过使用混合技术的以上引用的先有技术中所已知的所有变体而实现的效果是清楚的,而不管该热塑性塑料是否仅部分地或是跨过其整个表面而牢固地连接至经表面预处理的铝母体,或如在 EP 1 380 493 A2 的情况下,仅形成围绕铝母体的网状物,并且也不管是否该热塑性塑料此外通过粘合剂结合被保持在位或是通过例如激光而连接至该表面预处理的铝母体上,或如在 WO 2004/071741 中,使用一种额外的操作来获得塑料部件与金属部件之间的牢固式互锁连接。

[0048] 待用作组分 A) 的优选的聚酰胺类是尼龙-6 (PA 6) 或尼龙-6,6 (PA 66)、或主要包括聚酰胺的共混物。

[0049] 根据本发明特别优选有待作为组分 A) 使用的聚酰胺类为半晶质的聚酰胺类,其可起始于二胺类和二羧酸类和 / 或始于具有至少 5 元环的内酰胺类或始于相应的氨基酸来进行生产。可以用于该目的的起始材料是脂肪族的和 / 或芳香族的二羧酸类,例如己二酸、2,2,4- 及 2,4,4- 三甲基己二酸、壬二酸、癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、脂肪族的和 / 或芳香族的二胺类,例如,四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,9- 壬二胺、2,2,4- 和 2,4,4- 三甲基六亚甲基二胺,同分异构的二氨基二环己基甲烷类、二氨基二环己基丙烷类、双氨基甲基环己烷、苯二胺类、苯二甲基二胺类、氨基酸类,例如氨基己酸,或相应的内酰胺类。包括由多种所提到的单体构成的共聚酰胺类。

[0050] 根据本发明优选的聚酰胺类是由己内酰胺类生产的,非常特别优选来自 ϵ -己内酰胺,并且还有基于 PA6、PA66 和其他脂肪族和 / 或芳香族的聚酰胺或相应的共聚酰胺的多数复合材料,其中在聚合物链中对于每一个聚酰胺基团它们具有 3 个至 11 个亚甲基基团。

[0051] 根据本发明,有待作为组分 A) 使用的半晶质的聚酰胺类还可以用在与其他的聚酰胺类和 / 或与另外的聚合物的一种混合物中。由此,还有可能使用根据 DE 699 09 629 T2 的聚酰胺类,其中以所存在的星形大分子链的数目计的百分比是从 50% 至 90%。

[0052] 常规的添加剂可以掺混在聚酰胺类的熔体中,或施加到表面上,例子是脱模剂、稳定剂和 / 或助流剂。

[0053] 然而,在一个可替代的实施方案中,还有可能使用再循环的 PA 材料,若适当的话,在与聚对苯二酸亚烷基酯的混合物中,诸如聚对苯二酸亚丁酯 (PBT)。

[0054] 根据本发明,术语回收材料包括

[0055] 1) “工业后的回收材料”,它们是在缩聚反应的过程中产生的生产废料或通过注塑模制进行加工的过程中产生的熔渣、来自注塑模制或挤出的起始产物、或挤出的薄板或箔片的边料,以及

[0056] 2) “消费后的回收材料”,它们是由最终的消费者使用之后所收集、并且处理过的塑料物品。

[0057] 这两种类型的回收材料都能以再研磨物的形式或粒料的形式使用。在后者的情况下,粗的回收材料在分离并纯化之后在挤出机中被熔化并进行造粒。这大多是有助于操作和自由流动,以及计量以用于的进一步的加工步骤。

[0058] 有可能使用粒化的回收材料或以处于再研磨物的形式的那些,但最大边缘长度在此应是 10mm,优选低于 8mm。

[0059] 根据本发明,有待作为组分 B)、B1) 使用的模制组合物可以包括共聚物类,优选无规共聚物类,它们是由至少一种烯烃,优选 α -烯烃,以及一种脂肪醇的至少一种甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯构成。在一个优选的实施方案中,这些是由至少一种烯烃,优选 α -烯烃,以及至少一种甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯构成的无规共聚物类,这些共聚物具有不小于 100g/10min 的 MFI,优选不小于 150g/10min,特别优选不小于 300g/10min,其中,为了本发明的目的,该 MFI(熔体流动指数)是在 190℃下使用 2.16kg 的测试重量均一地测量或确定的。MFI 的上限是约 900g/10min。

[0060] 在一个特别优选的实施方案中,共聚物 B1) 是由小于按重量计 4%、特别优选小于按重量计 1.5%、并且非常特别优选按重量计 0% 的单体单元构成的,这些单体单元含有选自构成如下的组的其他的反应官能团,该组是:环氧化物类、氧杂环丁烷类、酸酐类、酰亚胺类、氮丙啶类、呋喃类、酸类、胺类、以及唑啉类。

[0061] 适合作为共聚物 B1) 的成分的烯烃类,优选 α -烯烃类,优选具有从 2 个至 10 个碳原子,并且可以是未取代的或可以已经被一个或多个脂肪族、脂环族或芳香族的基团所取代。

[0062] 优选的烯烃类选自构成如下的组的那些,该组是:乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、3-甲基-1-戊烯。特别优选的烯烃类为乙烯和丙烯,并且乙烯是特别优选的。

[0063] 所描述的烯烃类的混合物也是合适的。

[0064] 在给出的另外优选的实施方案中,共聚物 B1) 的其他的反应官能团是通过烯烃类而专性地引入共聚物 B1) 中,这些官能团是选自下组,其构成为:环氧化物类、氧杂环丁烷类、酸酐类、酰亚胺类、氮丙啶类、呋喃类、酸类、胺类、唑啉类。

[0065] 共聚物 B1) 中的烯烃的含量是按重量计从 50% 至 90%,优选按重量计从 55% 至 75%。

[0066] 共聚物 B1) 进一步通过与烯烃一起的第二种成分来限定。合适的第二种成分为丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯类或芳烷基酯类,其烷基或芳烷基基团是由从 1 个至 30 个碳原子形成的。在此的烷基或芳烷基基团可以是直链或支链的,并且还可以包含脂环族或芳香族的基团,并且与此一起,还可被一种或多种醚或硫醚官能团所取代。在该连接中的其他合适的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是由基于仅具有一个羟基基团以及最多 30 个碳原子的寡乙二醇或寡丙二醇的醇组分所合成的那些。

[0067] 通过举例有甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的烷基或芳烷基基团可选自下组,其构成为:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、1-戊基、1-己基、2-己基、3-己基、1-庚基、3-庚基、1-辛基、1-(2-乙基)己基、1-壬基、1-癸基、1-十二烷基、1-月

桂基或 1-十八烷基。优选具有 6 个至 20 个碳原子的烷基基团或芳烷基基团。特别优选那些与直链烷基基团具有相同碳原子数但具有更低的玻璃转化温度 T_g 的支化的烷基基团。

[0068] 根据本发明,一个芳基基团是基于芳香族的骨架的一个分子部分,优选是一个苯基。

[0069] 根据本发明,给予特别优选的是其中烯烃与丙烯酸-2-乙基己酯进行共聚的共聚物 B1)。以上描述的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的混合物也是适合的。

[0070] 基于共聚物 B1) 中的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的总量,在此优选使用按重量计大于 60%、特别优选按重量计大于 90%、尤其特别优选按重量计 100% 的丙烯酸-2-乙基己酯。

[0071] 在一个进一步优选的实施方案中,其他的反应性的官能团是通过丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯专门地引入共聚物 B1) 中,这些反应性的官能团是选自下组,其构成为:环氧化物类、氧杂环丁烷类、酸酐类、酰亚胺类、氮丙啶类、呋喃类、酸类、胺类、唑啉类。

[0072] 共聚物 B1) 中的丙烯酸或甲基丙烯酸的含量为按重量计从 10% 至 50%,优选按重量计从 25% 至 45%。

[0073] 适合于共聚物 B1) 的特征不仅是它们的组成而且是它们的低分子量、它们在 190°C 下使用 2.16kg 的载荷测量的至少为 100g/10min、优选至少 150g/10min、特别优选至少 300g/10min 的 MFI 值(熔体流动指数)。MFI 的上限是大约 900g/10min。

[0074] 适合用作组分 B1) 的共聚物类可以选自由 Atofina 所提供的商标名为 Lotryl[®] EH 的材料所组成的组的那些,这些通常被用作热熔粘合剂。

[0075] 作为 B1) 的替代物,根据本发明的模制组合物作为组分 B) 可以包括:按重量计从 0.01% 至 50%,优选按重量计从 0.5% 至 20%,并且特别地按重量计从 0.7% 至 10% 的 B2),该 B2) 包括至少一种高度支化或超支化的聚碳酸酯,其 OH 数为从 1-600mg KOH/g 聚碳酸酯,优选从 10-550mg KOH/g 聚碳酸酯,并且特别地从 50-550mgKOH/g 聚碳酸酯(按照 DIN 53240,第 2 部分),或包括至少一种超支化的聚酯作为组分 B3),或 B1) 与 B2)、或 B2) 与 B3)、或 B1) 与 B3) 的一种混合物,或 B1) 与 B2) 以及与 B3) 的一种混合物。

[0076] 为了本发明的目的,超支化的聚碳酸酯 B2) 为具有羟基基团以及碳酸酯基团的非交联的大分子,这些具有结构和分子的不均一性。首先,它们的结构能以与树枝状化合物相同的方式基于一个中心分子,但是具有链长不均一的分支。其次,它们还可以具有带官能侧基的直链结构,或者另外,它们还可以结合这两种极端,具有直链和支化的分子部分。对于树枝状的和超支化的聚合物的定义,也请参见 P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, 和 H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499。

[0077] 在本发明的背景下,“超支化的”是指支化度(DB),即,每个分子的树枝状连接的平均数目加上端基的平均数目,为从 10% 至 99.9%,优选从 20% 至 99%,特别优选 20% 至 95%。

[0078] 在本发明的背景下,“树枝状的”是指支化度为从 99.9% 至 100%。对于“支化度”的定义,请参见 H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30。

[0079] 组分 B2) 优选具有从 100g/mol 至 15000g/mol、优选从 200g/mol 至 12000g/mol、并且特别地 500g/mol 至 10000g/mol (GPC, PMMA 标准) 的数均摩尔质量 M_n 。

[0080] 特别地,玻璃转化温度 T_g 为从 -80°C 至 +140°C,优选从 -60°C 至 120°C (按照 DSC,

DIN53765)。

[0081] 特别地,在 23℃下的粘度 (mPas) (按照 DIN 53019) 为从 50 至 200 000,特别地,从 100 至 150000,并且非常特别优选从 200 至 100 000。

[0082] 组分 B2) 是优选通过包括至少以下步骤的方法获得的:

[0083] a) 至少一种通式为 $\text{RO}[(\text{CO})]_n\text{OR}$ 的有机碳酸酯 (CA) 与至少一种具有至少 3 个 OH 基团的脂肪族、脂肪族 / 芳香族或芳香族的醇 (AL) 进行反应,其中消去醇 ROH 以得到一种或多种缩合物 (K),其中每一个 R 相互独立地为直链或支链的脂肪族、芳香族 / 脂肪族或芳香族的具有从 1 个至 20 个碳原子的烃基,并且其中基团 R 还可以彼此键合以形成一个环,并且 n 为从 1 至 5 的一个整数,或者

[0084] ab) 使光气、双光气或三光气与 a) 中所提及的醇 (AL) 进行反应,消去氯化氢,或

[0085] b) 缩合物 (K) 进行分子间反应,以得到高度官能化的、高度支化的,或高度官能化的、超支化的聚碳酸酯,其中,在反应混合物中,OH 基团与碳酸酯的数量比例以这样的方式进行选择,即,缩合物 (K) 平均具有一个碳酸酯基团和一个以上的 OH 基团,或者一个 OH 基团和一个以上的碳酸酯基团。

[0086] 光气、双光气或三光气可用作起始材料,但优选有机碳酸酯类。

[0087] 用作起始材料且具有通式 $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$ 的有机碳酸酯类 (CA) 中的每一个基团 R,相互独立地为直链或支化的脂肪族、芳香族 / 脂肪族或芳香族的具有 1 个至 20 个碳原子的烃基。这两个基团 R 还可以彼此键合而形成一个环。该基团优选为脂肪族的烃基团,特别优选具有从 1 个至 5 个碳原子的直链或支链的烷基基团,或一个取代的或未取代的苯基基团。

[0088] 特别地,使用具有式 $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$ 的简单的碳酸酯;n 优选为从 1 至 3,特别是 1。

[0089] 通过举例,二烷基或二芳基碳酸酯类可通过脂肪族、芳代脂肪族或芳香族的醇类,优选一元醇类,与光气进行反应来进行制备。它们还可以在贵金属、氧气或 NO_x 的存在下借助 CO 进行醇类或酚类的氧化羰化作用来进行制备。有关二芳基或二烷基碳酸酯类的制备方法,也请参见“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”,第 6 版,2000 Electronic Release,Verlag Wiley-VCH。

[0090] 合适的碳酸酯类的实例包括脂肪族、芳香族 / 脂肪族或芳香族碳酸酯类,诸如碳酸亚乙酯、1,2- 或 1,3- 碳酸亚丙酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸二甲苄基酯、碳酸二萘基酯、碳酸乙基苯基酯、碳酸二苄酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二异丁酯、碳酸二戊酯、碳酸二己酯、碳酸二环己酯、碳酸二庚酯、碳酸二辛酯、碳酸二癸酯、或碳酸二(十二烷基)酯。

[0091] 其中 n 大于 1 的碳酸酯类的实例包括二碳酸二烷基酯类,诸如二碳酸二叔丁基酯或三碳酸二烷基酯,诸如三碳酸二叔丁基酯。

[0092] 优选使用脂肪族碳酸酯类,特别是其中这些基团包括从 1 个至 5 个碳原子的那些,例如,碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、或碳酸二异丁酯。

[0093] 有机碳酸酯类与至少一种具有至少 3 个 OH 基团的脂肪醇 (AL) 进行反应,或与两种或多种不同醇的混合物进行反应。

[0094] 具有至少三个 OH 基团的化合物的例子包括甘油、三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4- 丁三醇、三(羟甲基)胺、三(羟乙基)胺、三(羟丙基)胺、季戊四醇、二甘油、三甘油、聚甘油类、双(三羟甲基丙烷)、三(羟甲基)异氰尿酸酯、三(羟乙

基) 异氰尿酸酯、间苯三酚、三羟基甲苯、三羟基二甲基苯、2,3',4,5',6- 五羟基联苯类 (phloroglucides)、六羟基苯、1,3,5- 三羟基苯、1,1,1- 三 (4'- 羟基苯基) 甲烷、1,1,1- 三 (4'- 羟基苯基) 乙烷、或糖类,例如,葡萄糖、基于三元或更多元的醇以及环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷的三元或更多元的羟基聚醚醇类或聚酯醇类。特别优选甘油、三羟基乙基乙烷、三羟基甲基丙烷、1,2,4- 丁三醇、季戊四醇以及还有基于环氧乙烷或环氧丙烷的它们的聚醚醇类。

[0095] 这些多羟基醇类还可以用在与二元醇 (AL') 的混合物中,其条件是所使用的所有醇类的平均 OH 官能度是大于 2。具有两个 OH 基团的合适的化合物的例子包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2- 和 1,3- 丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、新戊二醇、1,2-,1,3- 和 1,4- 丁二醇、1,2-,1,3- 和 1,5- 戊二醇、己二醇、环戊二醇、环己二醇、环己烷二甲醇、双 (4- 羟基环己基) 甲烷、双 (4- 羟基环己基) 乙烷、2,2- 双 (4- 羟基环己基) 丙烷、1,1'- 双 (4- 羟基苯基)-3,3,5- 三甲基环己烷、间苯二酚、对苯二酚、4,4'- 二羟基苯基、双 (4- 双 (羟基苯基) 硫醚、双 (4- 羟基苯基) 砒、双 (羟基甲基) 苯、双 (羟基甲基) 甲苯、双 (p- 羟基苯基) 甲烷、双 (p- 羟基苯基) 乙烷、2,2- 双 (羟基苯基) 丙烷、1,1- 双 (p- 羟基苯基) 环己烷、二羟基二苯甲酮、基于环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或它们混合物的二羟基聚醚多元醇类、聚四氢呋喃、聚己内酯、或基于二醇类或二羧酸类的聚酯醇类。

[0096] 二醇类起到对聚碳酸酯的特性进行细微调节的作用。如果使用二元醇类,二元醇类 (AL') 与至少三元的醇类 (AL) 的比例是由本领域技术普通技术人员来设定的,并取决于所希望的聚碳酸酯的特性。基于一起使用的所有醇类 (AL) 和 (AL') 的总量,一种或多种醇 (AL') 的量通常为从 0 至 39.9mol%。该量优选为从 0 至 35mol%,特别优选为从 0 至 25mol%,并且非常特别优选为从 0 至 10mol%。

[0097] 光气、二光气或三光气与醇或醇混合物的反应的发生通常伴随有氯化氢的消除,并且碳酸酯类与醇或醇混合物的反应 (以产生高官能化、高度支化的聚碳酸酯) 的发生会伴随有来自碳酸酯分子的单官能的醇或酚的消除。

[0098] 高官能化的、高度支化的聚碳酸酯类在其制备之后用羟基基团和 / 或碳酸酯基团封端,即没有进一步的改性。它们在不同的溶剂中均具有良好的可溶性,例如在水、醇类诸如甲醇、乙醇、丁醇、醇 / 水混合物、丙酮、2- 丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙基酯、乙酸甲氧基乙基酯、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N- 甲基吡咯烷酮、碳酸亚乙酯、或碳酸亚丙酯。

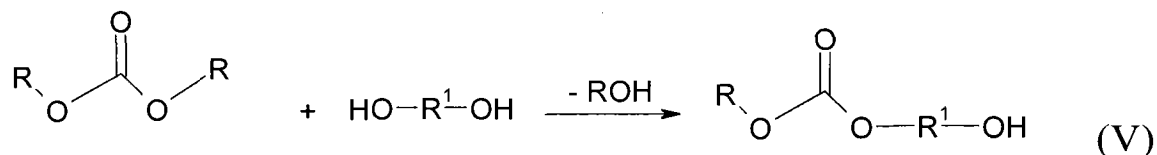
[0099] 为了本发明的目的,高官能化的聚碳酸酯是这样一种产品:除形成聚合物骨架的碳酸酯基团之外,它还具有至少三个、优选至少六个、更加优选至少十个端基或侧基的官能团。这些官能团为碳酸酯基团和 / 或 OH 基团。原则上,端基或侧基官能团的数目并没有上限,但是具有非常高数目的官能团的产品可能会具有不希望的特性,诸如高粘度或弱溶解性。本发明的高官能化的聚碳酸酯类大都具有不多于 500 个端基或侧基官能团,优选不多于 100 个端基或侧基官能团。

[0100] 当制备高官能化的聚碳酸酯 B2) 时,必须调整具有 OH 基团的化合物与光气或碳酸酯的比例,其方式为以使得最简单的所得缩合物 (下文称缩合物 (K)) 包括平均而言一个碳酸酯基团或氨基甲酰基团以及一个以上的 OH 基团,或者一个 OH 基团以及一个以上的碳酸酯基团或氨基甲酰基团。在此,由一种碳酸酯 (A) 和一种二 - 或多元醇 (B) 构成的缩合物

(K) 的最简单的结构导致了 XY_n 或 Y_nX 的排列, 其中, X 是碳酸酯基团, Y 是羟基基团, 并且 n 通常为从 1 至 6 的一个数, 优选从 1 至 4, 特别优选从 1 至 3。在此是单一生成基团的反应基团以下总体上被称为“焦点基团”。

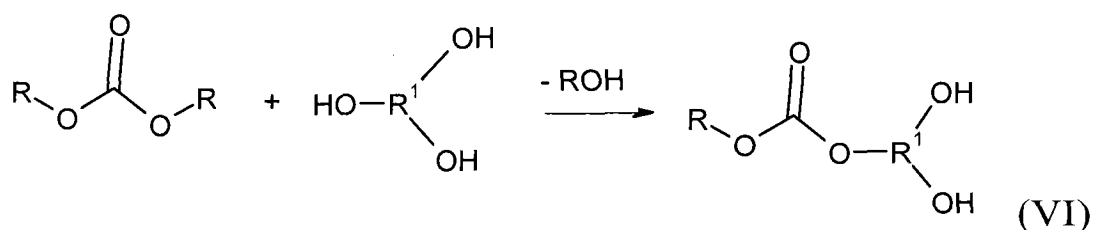
[0101] 作为举例, 如果在由碳酸酯和二元醇来制备最简单缩合物 (K) 的过程中, 反应比例为 1 : 1, 则平均结果是 XY 型的分子, 这由以下通式 (V) 来说明。

[0102]



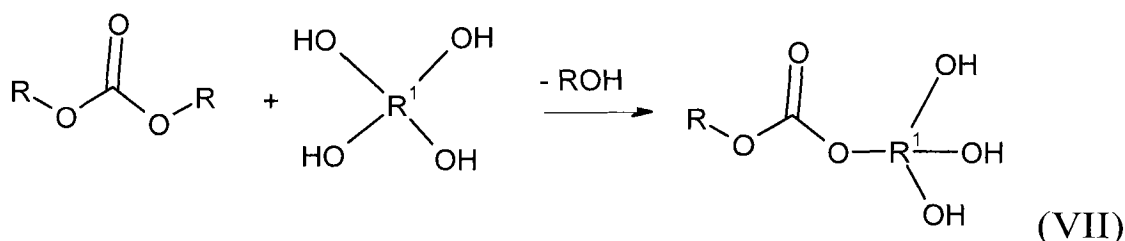
[0103] 在由碳酸酯和三元醇来制备缩合物 (K) 的过程中, 反应比例为 1 : 1, 则平均结果是 XY_2 型分子, 这由以下通式 (VI) 来说明。在此, 碳酸酯基团是焦点基团。

[0104]



[0105] 在由碳酸酯和四元醇制备缩合物 (K) 的过程中, 同样地, 反应比例为 1 : 1, 则平均结果是 XY_3 型分子, 这由以下通式 (VII) 来说明。在此, 碳酸酯基团是焦点基团。

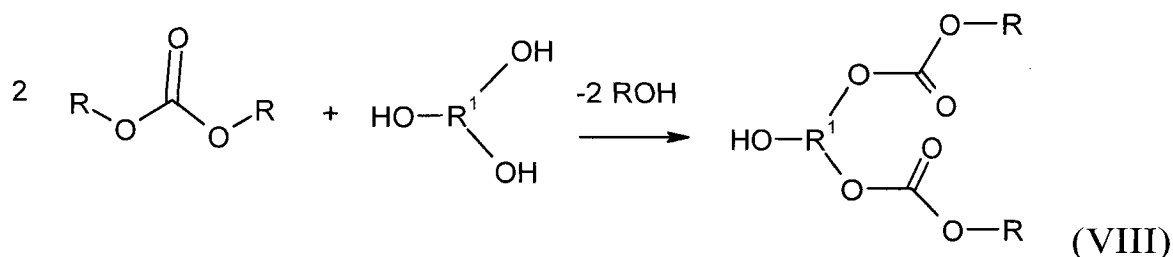
[0106]



[0107] 在通式 (V) 至 (VII) 中, R 具有以上给定的定义, 并且 R^1 为脂肪族或芳香族的基团。

[0108] 作为举例, 缩合物 (K) 还可以由碳酸酯和三元醇来制备, 如由以下通式 (VIII) 所说明, 该摩尔反应比例为 2 : 1。在此, 平均结果是 X_2Y 型的分子, 在此 OH 基团是焦点基团。在通式 (VIII) 中, R 和 R^1 如在通式 (V) 至 (VII) 中所定义。

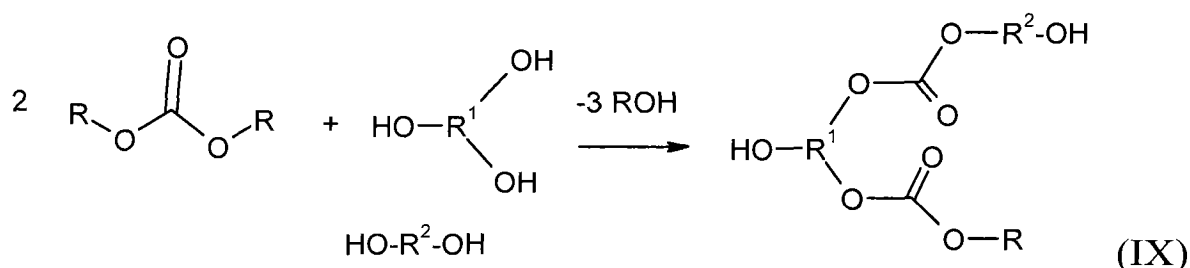
[0109]



[0110] 如果二官能的化合物 (例如二碳酸酯或二醇) 也被加至这些组分, 这会使链延长, 如作为举例在以下通式 (IX) 中所说明。平均结果再次为 XY_2 型的分子, 碳酸酯基团为焦点

基团。

[0111]



[0112] 在通式 (IX) 中, R^2 为有机的, 优选脂肪族的基团, 并且 R 和 R^1 如以上所定义。

[0113] 还有可能使用两种或多种缩合物 (K) 用于该合成。在此, 首先, 可以使用两种或多种醇或两种或多种碳酸酯。此外, 具有不同结构的缩合物的混合物可以通过选择所用的醇类与碳酸酯类或光气的比例来获得。以碳酸酯与三元醇的反应为例来对此进行说明。如果起始的产品按 1 : 1 的比例反应, 如在 (VI) 中所示, 则结果为 XY_2 分子。如果起始的产品按 2 : 1 的比例反应, 如在 (VIII) 中所示, 则结果为 X_2Y 分子。如果起始产品比例为 2 : 1, 结果为 XY_2 和 X_2Y 分子的混合物。

[0114] 根据本发明, 通过举例在通式 (V) 至 (IX) 中描述的简单的缩合物 (K) 优选进行分子间反应, 以形成高官能化的缩聚物, 下文中称缩聚物 (P)。产生缩合物 (K) 和缩聚物 (P) 的反应通常在从 0 至 250°C 的温度下、优选从 60°C 至 160°C 下在本体中或在溶液中进行。

[0115] 在此, 通常可以使用对各自的起始材料呈惰性的任意溶剂。优选使用有机溶剂, 例如癸烷、十二烷、苯、甲苯、氯苯、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、或溶剂石脑油。

[0116] 在一个实施方案中, 缩合反应是在本体中进行。为了加速反应, 在反应过程中释放的酚或一元醇 ROH 可通过蒸馏 (若适当的话, 在减压下) 从反应平衡中去除。

[0117] 如果旨在通过蒸馏进行去除, 总体上可取的是使用那些在反应过程中释放出沸点低于 140°C 的醇类 ROH 的碳酸酯。

[0118] 还可添加催化剂或催化剂混合物来加速反应。合适的催化剂为催化酯化反应或酯交换反应的化合物, 例如, 碱金属氢氧化物类、碱金属的碳酸盐类、碱金属 (优选钠、钾或铯) 的碳酸氢盐类、叔胺类、胍类、铵化合物类、磷化合物、有机铝、有机锡、有机锌、有机钛、有机锆或有机铋化合物, 或者另外, 已知为双金属氰化物 (DMC) 催化剂的那些, 例如 DE-A 10138216 或 DE-A 10147712 中所描述。

[0119] 优选使用氢氧化钾、碳酸钾、碳酸氢钾、二氮二环辛烷 (DABCO)、二氮二环壬烯 (DBN)、二氮二环十一烯 (DBU)、咪唑类, 诸如咪唑、1-甲基咪唑或 1,2-二甲基咪唑、四丁氧基钛、四异丙醇钛、氧化二丁锡、二月桂酸二丁基锡、二辛酸亚锡、乙酰丙酮锆, 或它们混合物。

[0120] 通常, 所添加的催化剂的量为, 基于所用的醇混合物或醇的量, 按重量计从 50ppm 至 10000ppm, 优选按重量计 100ppm 至 5000ppm。

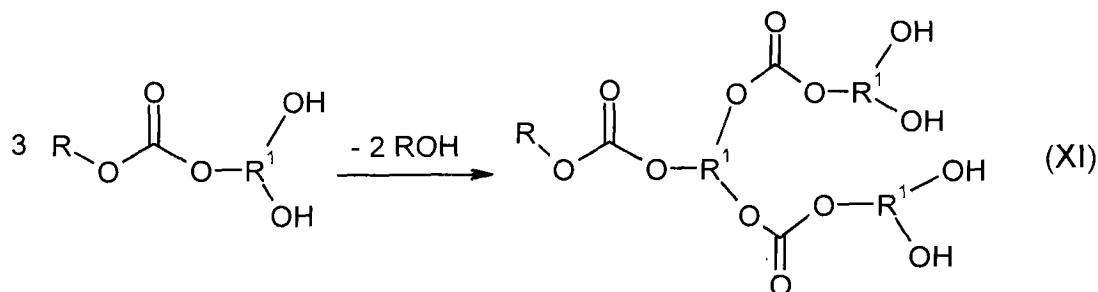
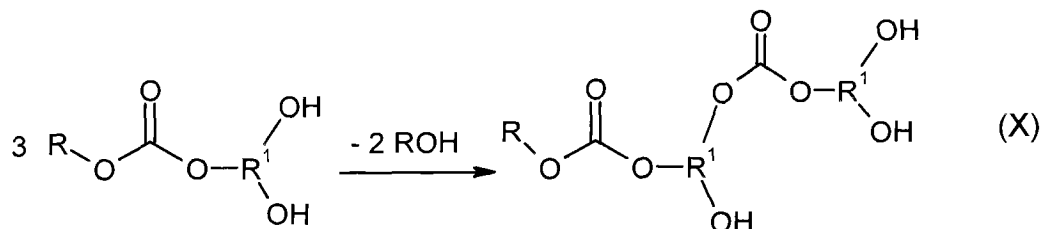
[0121] 还有可能通过添加合适的催化剂或通过选择合适的温度来控制分子间的缩聚反应。此外, 聚合物 (P) 的平均分子量可通过起始组分的组成以及通过停留时间来调节。

[0122] 在升高的温度下制备的缩合物 (K) 和缩聚物 (P), 在室温下通常在相当长的时间内是稳定的。

[0123] 缩合物 (K) 的性质允许从缩合反应得到具有不同结构的缩聚物 (P), 这些是支化的, 但不交联。此外, 在理想的情况下, 缩聚物 (P) 或者具有一个作为焦点基团的碳酸酯基团以及两个以上的 OH 基团, 或者另外, 具有一个作为焦点基团的 OH 基团以及两个以上的碳酸酯基团。在此反应基团的数目是所用的缩合物 (K) 的性质和缩聚程度的结果。

[0124] 作为举例, 根据通式 (II) 的缩合物 (K) 可通过三分子间的缩合来进行反应, 以得到两种不同的缩聚物 (P), 由以下通式 (X) 和 (XI) 表示。

[0125]



[0126] 在化学式 (X) 和 (XI) 中, R 和 R¹ 为如上所定义。

[0127] 有多种方式可以终止分子间缩聚反应。作为举例, 可以将温度降低至使该反应停止且产物 (K) 或缩聚物 (P) 能稳定储存的一个范围。

[0128] 还有可能使该催化剂失活, 例如, 在碱性催化剂的情况下通过添加路易斯酸或质子酸。

[0129] 在另一种实施方式中, 一旦缩合物 (K) 的分子间反应产生具有所希望的缩聚度的缩聚物 (P), 就将一种带有对 (P) 的焦点基团呈反应性的基团的产品添加至产物 (P) 中, 以终止该反应。因此, 在碳酸酯基团作为焦点基团的情况下, 作为举例, 可以添加一元 -、二元 - 或多元胺。在羟基作为焦点基团的情况下, 例如, 可将单 -、双 - 或聚异氰酸酯, 或包括环氧基团的化合物, 或者与 OH 基团反应的酸衍生物添加至产物 (P) 中。

[0130] 高官能化的聚碳酸酯类大部分在从 0.1bar 至 20bar, 优选从 1bar 至 5bar 的压力范围内, 在反应器或多级反应器 (它们可以分批地、半连续或连续性地进行操作) 中制备。

[0131] 凭借上述对反应条件的调整, 以及若适当的话, 凭借选择合适的溶剂, 可在本发明产物的制备之后, 对其进行进一步的加工, 而不需进一步的纯化。

[0132] 在另一个优选实施方案中, 对产物进行汽提, 即, 除去低分子量的、挥发性的化合物。为此, 一旦达到所希望的转化度, 可以任选地将催化剂失活, 并且, 如果适当的话, 可以将低分子量的挥发性成分, 例如, 一元醇类、酚类、碳酸酯类、氯化氢或挥发性的低聚物或环状化合物通过蒸馏而去除, 若适当的话, 可以引入气体, 优选氮气、二氧化碳或空气, 若适当的话, 可以在减压下。

[0133] 在另一个优选实施方案中,除了通过反应在此阶段存在的官能团之外,聚碳酸酯类可包括其他的官能团。官能作用可以在增大分子量的过程之中或之后(即实际缩聚反应完成之后)发生。

[0134] 在增大分子量的过程之前或之中,如果添加具有除羟基团或碳酸酯基团之外的其他官能团或官能元素的组分,则结果得到的聚碳酸酯聚合物具有无规分布的非碳酸酯基团或羟基基团的官能度。

[0135] 这种效果可以例如通过在缩聚过程中添加除了羟基、碳酸酯基团或氨基甲酰基之外,还具有其他官能团或官能元素的化合物来实现,所述其他官能团或官能元素的例子包括诸如巯基、伯氨基、仲氨基或叔氨基、醚基、羧酸衍生物、磺酸衍生物、膦酸衍生物、硅烷基团、硅氧烷基团、芳基或长链烷基。可用于通过氨基甲酸酯基团进行改性的化合物的例子为乙醇胺、丙醇胺、异丙醇胺、2-(丁基氨基)乙醇、2-(环己基氨基)乙醇、2-氨基-1-丁醇、2-(2'-氨基乙氧基)乙醇或氨的更高烷氧化产物、4-羟基哌啶、1-羟乙基哌啶、二乙醇胺、二丙醇胺、二异丙醇胺、三(羟甲基)氨基甲烷、三(羟乙基)氨基甲烷、乙二胺、丙邻二胺、六亚甲基二胺或异佛乐酮二胺。

[0136] 可用于以巯基基团改性的一种化合物的实例为巯基乙醇。作为举例,可通过引入N-甲基二乙醇胺、N-甲基二丙醇胺或N,N-二甲基乙醇胺来产生叔氨基基团。作为举例,醚基团可通过二元或更多元的聚醚醇的共缩合而产生。可通过与长链烷基二醇类的反应而引入长链烷基,与烷基或芳基二异氰酸酯的反应产生了具有烷基、芳基和尿烷基团或脲基团的聚碳酸酯类。

[0137] 可通过添加二羧酸类、三羧酸类或例如,对邻苯二甲酸二甲酯或三羧酸酯类来产生酯基团。

[0138] 可通过使用额外的步骤来实现随后的官能化反应,该步骤是使所得的高官能化、高度支化的或高官能化、超支化的聚碳酸酯与合适的官能化试剂进行反应,其中该官能化试剂能够与聚碳酸酯中的OH和/或碳酸酯基团或氨基甲酰基进行反应。

[0139] 作为举例,具有羟基基团的高官能化高度支化的、或高官能化超支化的聚碳酸酯类,可通过添加具有酸基团或异氰酸酯基团的分子来进行改性。作为举例,具有酸基团的聚碳酸酯类可以通过与包括酸酐基团的化合物进行反应而获得。

[0140] 此外,通过与烯化氧类(例如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷)的反应,还可以将具有羟基基团的高官能化的聚碳酸酯转化为高官能化的聚碳酸酯聚醚多元醇类。

[0141] 用于生产本发明的基于混合的轻质部件的模制组合物可以包括至少一种 A_xB_y 型超支化的聚酯作为组分B3),其中,

[0142] x为至少1.1,优选至少1.3,特别优选至少2,以及

[0143] y为至少2.1,优选至少2.5,特别优选至少3。

[0144] 当然,还可以使用单元A和/或B的混合物。

[0145] 一种 A_xB_y 型聚酯是由一种x官能的分子A和y官能的分子B构成的缩合物。作为举例,可以提及的是由己二酸作为分子A($x=2$)并且甘油作为分子B($y=3$)所构成的聚酯。

[0146] 为了本发明的目的,超支化的聚酯类B3)为具有羟基基团和羧基基团的非交联大分子,它们既有结构非均一性,又有分子非均一性。首先,它们的结构能以与树枝状化合物

相同的方式基于一个中心分子,但是这些分支具有不均一的链长。其次,它们还可以具有带官能性侧基的直链结构,或者,它们还可以结合这两种极端,具有直链和支化的分子部分。对于树枝状的和超支化的聚合物的定义,也请参见 P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, 和 H. Freyet et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499。

[0147] 在本发明背景下的“超支化的”是指支化度 (DB), 即, 每个分子的树枝状连接的平均数目加上端基的平均数目, 为从 10% 至 99.9%, 优选从 20% 至 99%, 特别优选从 20% 至 95%。在本发明背景下的“树枝状的”是指支化度为从 99.9% 至 100%。对于“支化度”的定义, 请参见 H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30。

[0148] 通过使用 GPC, PMMA 标准, 二甲基乙酰胺洗脱液来测定, 组分 B3) 优选具有分子量为从 300g/mol 至 30 000g/mol, 特别优选从 400g/mol 至 25 000g/mol, 并且非常特别优选从 500g/mol 至 20 000g/mol。

[0149] 优选地, B3) 具有的 OH 数为从 0 至 600mg KOH/g 聚酯, 优选从 1 至 500mg KOH/g 聚酯, 特别优选从 20 至 500mg KOH/g 聚酯 (按照 DIN 53240), 并且优选的 COOH 数为从 0 至 600mg KOH/g 聚酯, 优选从 1 至 500mg KOH/g 聚酯, 并且特别从 2 至 500mg KOH/g 聚酯。

[0150] Tg (玻璃化转变温度) 优选为从 -50°C 至 140°C, 并且特别为从 -50°C 至 100°C (按照 DIN 53765, 使用 DSC)。

[0151] 特别优选那些组分 B3), 其中, OH 或 COOH 数至少一种是大于 0, 优选大于 0.1, 并且特别地大于 0.5。

[0152] 组分 B3) 可通过以下所述的方法而获得, 例如, 通过

[0153] (m) 使一种或多种二羧酸类或其一种或多种衍生物与一种或多种至少三元醇进行反应

[0154] 或

[0155] (n) 在溶剂的存在下及任选地在一种无机的、有机金属的、或低分子量有机催化剂的存在下, 或在酶的存在下, 使一种或多种三羧酸或更高的聚羧酸或其一种或多种衍生物与一种或多种二醇进行反应。在溶剂中进行反应是优选的制备方法。

[0156] 高官能化超支化的聚酯类 B3) 具有分子和结构的不均一性。其分子不均一性使其与树枝状化合物相区别, 因此, 它们可以相当低的成本进行制备。

[0157] 在可以根据变体 (m) 进行反应的二羧酸类中, 作为举例是, 草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一碳烷- α , ω -二羧酸、十二碳烷- α , ω -二羧酸、顺式-和反式-环己烷-1,2-二羧酸、顺式-和反式-环己烷-1,3-二羧酸、顺式-和反式-环己烷-1,4-二羧酸、顺式-和反式-环戊烷-1,2-二羧酸以及顺式-和反式-环戊烷-1,3-二羧酸, 并且上述二羧酸可由一种或多种基团取代, 该基团选自: C_1 - C_{10} -烷基基团, 诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基和正癸基, C_3 - C_{12} -环烷基基团, 诸如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基; 优选环戊基、环己基和环庚基; 亚烷基基团, 诸如亚甲基或亚乙基, 或 C_6 - C_{14} -芳基基团, 诸如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基和 9-菲基, 优选苯基、1-萘基和 2-萘基、特别优选苯基。

[0158] 作为取代的二羧酸类的代表可以提及的例子有：2-甲基丙二酸、2-乙基丙二酸、2-苯基丙二酸、2-甲基丁二酸、2-乙基丁二酸、2-苯基丁二酸、衣康酸、3,3-二甲基戊二酸。

[0159] 在可以根据变体 (m) 进行反应的二羧酸类中，还有烯键式不饱和酸类，诸如马来酸和富马酸，以及芳香族二羧酸类，诸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸。

[0160] 还可能使用两种或多种上述代表性化合物的混合物。

[0161] 该二羧酸类或者按原样使用，或者以其衍生物的形式使用。

[0162] 衍生物优选为

[0163] 单体的或者另外聚合的形式的相关的酸酐类，

[0164] 单-或二烷基酯类，优选单-或二甲基酯类，或相对应的单-或二乙基酯类，或者另外由更高的醇类衍生的单-和二烷基酯类，诸如正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇，

[0165] 以及还有单-或二乙烯基酯类，以及

[0166] 混合的酯类，优选甲基乙基酯类。

[0167] 然而，还有可能使用由一种二羧酸和其一种或多种衍生物构成的混合物。同样地，还可能使用一种或多种二羧酸的两种或多种不同衍生物的混合物。

[0168] 特别优选使用丁二酸、戊二酸、己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸或其单-或二甲基酯类。非常特别优选使用己二酸。

[0169] 可以进行反应的至少三元醇类的例子是：甘油、丁-1,2,4-三醇、正戊-1,2,5-三醇、正戊-1,3,5-三醇、正己-1,2,6-三醇、正己-1,2,5-三醇、正己-1,3,6-三醇、三羟甲基丁烷、三羟甲基丙烷或二(三羟甲基)丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇或二季戊四醇；糖醇类，诸如中赤藓糖醇、苏糖醇、山梨醇、甘露醇，或上述至少三元醇类的混合物。优选使用甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷和季戊四醇。

[0170] 可以根据变体 (n) 进行反应的三羧酸类或多羧酸类的实例为苯-1,2,4-三羧酸、苯-1,3,5-三羧酸、苯-1,2,4,5-四羧酸，和苯六甲酸。

[0171] 该三羧酸类或多羧酸类或者按其原样，或者以其衍生物的形式用于本发明反应中。

[0172] 衍生物优选为

[0173] 单体或聚合形式的相关酸酐类，

[0174] 单-、二-、或三烷基酯类，优选单-、二-、或三甲基酯类，或相对应的单-、二-、或三乙基酯类，或由更高的醇类衍生的单-、二-和三酯类，诸如正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇，或者单-、二-、或三乙烯基酯类

[0175] 以及混合的甲基乙基酯类。

[0176] 还可能使用由三元-或多元羧酸和其一种或多种衍生物构成的混合物。同样可能使用一种或多种三元-或多元羧酸类的两种或多种不同的衍生物的混合物，以获得组分 B3)。

[0177] 对于变体 (n) 所使用的二醇类的例子为乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,3-戊二醇、2,4-戊二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,2-庚二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,2-辛二醇、1,9-壬二

醇、1,10-癸二醇、1,2-癸二醇、1,12-十二烷基二醇、1,2-十二烷基二醇、1,5-己二烯-3,4-二醇、环戊二醇类、环己二醇类、肌醇和衍生物、(2)-甲基戊烷-2,4-二醇、2,4-二甲基戊烷-2,4-二醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、2,5-二甲基己烷-2,5-二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、频哪醇、二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇类 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 或聚丙二醇类 $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, 或上述化合物中两种或多种代表性化合物的混合物, 其中, n 为整数且 $n = 4$ 。在上述二醇中的一个或两个羟基基团也可以被 SH 基团所代替。优选乙二醇、1,2-丙二醇和二甘醇、三甘醇、二丙二醇和三丙二醇。

[0178] 在变体 (m) 和 (n) 中的 A_xB_y 聚酯中, 分子 A 与分子 B 的摩尔比为 4 : 1 至 1 : 4, 特别地 2 : 1 至 1 : 2。

[0179] 根据变体 (m) 进行反应的最低三元的醇类可具有全部具有相同反应活性的多个羟基基团。在此优选的最低限度三元醇类, 其 OH 基团最初具有相同的反应活性, 但是由于空间或电子效应的缘故, 与至少一种酸基团的反应可导致剩余 OH 基团的反应活性下降。作为举例, 当使用三羟甲基丙烷或季戊四醇时就是这种情况。

[0180] 然而, 根据变体 (m) 进行反应的最低限度三元醇类还可以具有呈现至少两种不同的化学反应活性的羟基基团。

[0181] 在此, 官能团的不同反应活性可以是由于化学原因 (例如, 伯 / 仲 / 叔 OH 基团) 或者空间原因。

[0182] 作为举例, 该三醇可包括具有伯和仲羟基基团的三醇, 优选的实例为甘油。

[0183] 当根据变体 (m) 来进行该反应时, 优选在不含有二醇类且不含有一元醇类的情况下进行操作。

[0184] 当根据变体 (n) 来进行该反应时, 优选在不含有单-或二羧酸类的情况下进行操作。

[0185] 在存在溶剂的情况下进行该过程。作为举例, 烃类是适合的, 诸如石蜡或芳香族化合物。特别合适的石蜡为正庚烷和环己烷。特别合适的芳香族化合物为甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异构体混合物形式的二甲苯、乙苯、氯苯以及邻-和间-二氯苯。在不存在酸性催化剂时非常特别适合的其他溶剂是: 醚类, 诸如二烷或四氢呋喃, 以及酮类, 诸如甲基乙基酮和甲基异丁酮。

[0186] 基于所用的并且要进行反应的起始材料的重量, 添加的溶剂的量为按重量计至少 0.1%, 优选按重量计至少 1%, 并且特别优选按重量计至少 10%。还可能使用过量的溶剂, 例如以基于所用的并且要进行反应的起始材料的重量从 1.01 至 10 倍的量。高于所用的要进行反应的起始材料的重量的 100 倍的溶剂的量并不是有利的, 因为在明显更低的反应物浓度下, 反应速率明显下降, 导致不经济的长反应时间。

[0187] 为了进行该方法, 可以在作为添加剂的脱水剂 (在反应开始时添加) 的存在下实施操作。合适的例子为分子筛, 特别是 4 Å 分子筛, MgSO_4 , 和 Na_2SO_4 。在反应过程中还有可能进一步添加脱水剂或用新鲜的脱水剂取代旧脱水剂。在反应过程中, 还可能例如通过蒸馏去除形成的水或醇, 并且例如使用脱水器。

[0188] 该过程可以在不含有酸性催化剂的情况下进行。优选在酸性无机的、有机金属的或有机的催化剂, 或由两种或多种酸性无机的、有机金属的或有机的催化剂构成的混合物存在下进行操作。

[0189] 酸性无机催化剂的例子为硫酸、磷酸、麟酸、次磷酸、硫酸氢铝、明矾、酸性硅胶 (pH = 6, 特别 = 5)、以及酸性氧化铝。其他可用作酸性无机催化剂的化合物的实例是通式为 $Al(OR)_3$ 的铝化合物和通式为 $Ti(OR)_4$ 的钛酸盐, 其中, 每个 R 基可以相同或不同, 并且相互独立地选自 C_1-C_{10} -烷基基团, 诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基和正癸基, C_3-C_{12} -环烷基基团, 诸如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基; 优选环戊基、环己基和环庚基。

[0190] 优选地, 在 $Al(OR)_3$ 或 $Ti(OR)_4$ 中的每个基团 R 是相同的, 且选自异丙基或 2-乙基己基。

[0191] 优选的酸性有机金属催化剂的例子选自二烷基氧化锡 R_2SnO , 其中, R 同前面的定义。对于酸性有机金属催化剂, 特别优选的代表性化合物为二正丁基氧化锡 (其作为 “oxo-tin” 是可商购的), 或二月桂酸二正丁基锡。

[0192] 优选的酸性有机催化剂为具有例如磷酸盐基团、磺酸基团、硫酸基团或麟酸基团的酸性有机化合物。特别优选磺酸类, 诸如对甲苯磺酸。还可以使用酸性离子交换剂作为酸性有机催化剂, 例如, 包括磺酸基团、并与约 2mol% 的二乙烯基苯进行交联的聚苯乙烯树脂。

[0193] 还有可能使用两种或多种上述催化剂的组合。还有可能使用固定形式的那些以离散分子形式的有机或有机金属或无机催化剂。

[0194] 如果打算使用酸性无机、有机金属或有机催化剂, 则根据本发明, 所用的量按重量计为从 0.1% 至 10%, 优选按重量计从 0.2% 至 2% 的催化剂。

[0195] 组分 B3) 的制备方法在惰性气体下进行, 例如在二氧化碳、氮气或稀有气体下, 其中特别提及的是氩气。本发明的方法是在从 60°C 至 200°C 的温度下进行的。优选在从 130°C 至 180°C 的温度下进行操作, 特别是高达 150°C, 或低于此温度。特别优选最高温度高达 145°C, 非常特别优选温度高达 135°C。用于该制备方法的压力条件并不关键。有可能在显著降低的压力下进行操作, 例如从 10mbar 至 500mbar。该方法还可以在 500mbar 以上的压力下进行。出于简化的原因, 在大气压下进行该反应是优选的; 然而, 在稍微升高的压力下进行也是可能的, 例如高至 1200mbar。还有可能在明显升高的压力下操作, 例如高达 10bar 的压力。优选在大气压下进行反应。反应时间通常为 10 分钟至 25 小时, 优选 30 分钟至 10 小时, 并且特别优选 1 至 8 小时。

[0196] 一旦反应结束, 高官能化超支化的聚酯类 (B3) 可以容易地分离出来, 例如通过过滤去除该催化剂并浓缩该混合物, 在此的浓缩过程通常在减压下进行。非常适宜的其他处理方法是加水之后的沉淀, 随后进行清洗和干燥。

[0197] 组分 B3) 还可以在酶或酶的分解产物的存在下进行制备 (按照 DE-A 10 163 163)。为了本发明的目的, 术语酸性有机催化剂并不包括根据本发明反应的二羧酸类。

[0198] 优选使用脂肪酶类或酯酶类。很适宜的脂肪酶类和酯酶类为菌株柱状假丝酵母 (*Candida cylindracea*)、解脂假丝酵母、皱褶假丝酵母、南极假丝酵母、产朊假丝酵母、染色粘性菌 (*Chromobacterium viscosum*)、地丝粘性菌 (*Geotrichum viscosum*)、念珠地丝菌 (*Geotrichum candidum*)、爪哇毛霉菌 (*Mucor javanicus*)、*Mucormihei*、猪胰腺、

假单胞菌 (*pseudomonas* spp.)、荧光假单胞菌 (*pseudomonas fluorescens*)、洋葱假单胞菌 (*Pseudomonas cepacia*)、无根根霉 (*Rhizopus arrhizus*)、代氏根霉菌 (*Rhizopus delemar*)、酒曲菌 (*Rhizopus niveus*)、米根霉 (*Rhizopus oryzae*)、黑曲霉、娄地青霉 (*Penicillium roquefortii*)、卡门柏青霉 (*Penicillium camembertii*)，或来自芽孢杆菌 (*Bacillus* spp.) 和热葡萄糖苷酶芽孢杆菌 (*Bacillus thermoglucosidasius*) 的酯酶。特别优选南极假丝酵母脂肪酶 B。所列出的酶例如可从丹麦 Novozymes Biotech Inc. 商购。

[0199] 该酶优选以固定的形式来使用，例如固定于硅胶或 **Lewatit®** 上。用于固定酶的方法是已知的，例如从 Kurt Faber, "Biotransformations in Organic Chemistry", 1997 年第 3 版, SpringerVerlag, 第 3.2 章 "Immobilization" 第 345-356 页中得知。固定的酶是可商购的，例如从丹麦 Novozymes Biotech Inc.。

[0200] 基于所使用的要反应的起始材料的总重量，要使用的固定的酶的量按重量计为从 0.1% 至 20%，特别地，按重量计为从 10% 至 15%。

[0201] 使用酶的方法是在高于 60°C 的温度下进行的。优选在 100°C 的温度或低于该温度下进行操作。优选温度可高达 80°C，非常特别优选为从 62°C 至 75°C 的温度，并且仍然更优选温度为从 65°C 至 75°C。

[0202] 使用酶的过程是在溶剂的存在下进行。合适的化合物的实例为烃类，诸如石蜡或芳香族化合物。特别合适的石蜡为正庚烷和环己烷。特别合适的芳香族化合物为甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异构体混合物形式的二甲苯、乙苯、氯苯以及邻-和间-二氯苯。其他非常特别适合的溶剂是：醚类，诸如二烷或四氢呋喃，以及酮类，诸如甲基乙基酮和甲基异丁酮。

[0203] 基于所用的要反应的起始材料的重量，被加入的溶剂的量为按重量计至少 5 份，优选按重量计至少 50 份，特别优选按重量计至少 100 份。多于按重量计 10000 份的溶剂的量是不希望的，因为在明显更低的浓度下，反应速率明显下降，导致浪费的长反应时间。

[0204] 使用酶的过程在大于 500mbar 的压力下进行。优选在大气压或稍微增大的压力下，例如高达 1200mbar 下进行反应。还有可能在明显增大的压力下进行操作，例如在高达 10bar 下。优选在大气压下进行反应。

[0205] 使用酶的过程的反应时间通常为 4 小时至 6 天，优选为 5 小时至 5 天，特别优选为 8 小时至 4 天。

[0206] 一旦反应结束，高官能化超支化的聚酯类就可以被分离出来，例如通过过滤除去酶并浓缩该混合物，该浓缩过程通常在减压下进行。非常适宜的其他处理方法是加水之后的沉淀，随后进行清洗和干燥。

[0207] 特别地，通过该基于酶的方法可获得的高官能化超支化的聚酯类 B3) 的特征为低含量的褪色的和树脂化的材料。对于超支化的聚合物的定义，也请参见：P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 和 A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 1, 1-8。然而，在本发明的背景下，“高官能化超支化的”是指支化度，即，每个分子的树枝状连接的平均数目加上端基的平均数目，为从 10% 至 99.9%，优选从 20% 至 99%，特别优选从 30% 至 90%（关于这一点，请参见 H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 30）。

[0208] 聚酯类 B3) 的摩尔质量 M_w 为从 500g/mol 至 50 000g/mol，优选从 1000g/mol 至 20 000g/mol，特别优选从 1000g/mol 至 19 000g/mol。多分散性是从 1.2 至 50，优选从 1.4 至

40, 特别优选从 1.5 至 30, 并且非常特别优选从 1.5 至 10。它们通常非常易溶, 即可以在四氢呋喃 (THF)、乙酸正丁酯、乙醇和多种其他溶剂中使用按重量计达 50%, 在一些情况下按重量计甚至达 80% 的聚酯类 B3) 制备出澄清溶液, 肉眼观察不到凝胶颗粒。

[0209] 高官能化超支化的聚酯类 B3) 为羧基封端的、羧基-和羟基封端的或羟基封端的, 但仅优选羟基封端的。

[0210] 所用的超支化的聚碳酸酯类 B2)/ 聚酯类 B3) 是粒径为从 20nm 至 500nm 的颗粒。在该聚合物共混物中, 这些纳米颗粒是处于精细分散的形式, 并且在混合的材料中颗粒的粒径为从 20nm 至 500nm, 优选从 50nm 至 300nm。

[0211] 这种类型的混合材料是可商购的, 例如作为 **Ultradur®** highspeed。

[0212] 具有以下通式 (I) 的低分子量的聚亚烷基二醇酯 (PAGE) B4)

[0213] $R-COO-(Z-O)_nOC-R(I)$

[0214] 其中

[0215] R 是一种支链的或直链的、具有从 1 个至 20 个碳原子的烷基基团,

[0216] Z 是一种支链的或直链的 C_2 至 C_{15} 亚烷基基团, 并且

[0217] n 是从 2 到 20 的一个整数,

[0218] 同样可以用作流动改进剂, 并且是从 WO 98/11164 A1 已知的。特别优选的是三甘醇双 (2- 乙基己酸酯) (TEG-EH), 作为 TEG-EH-Plasticizer 由荷兰, 海牙的 Eastman Chemical B. V. 销售的, CAS No. 94-28-0。

[0219] 如果使用 B) 组分的混合物, 则组分 B1) 与 B2)、或 B2) 与 B3)、或 B1) 与 B3)、或 B1) 与 B4)、或 B2) 与 B4)、或者 B3) 与 B4) 的比例优选为从 1 : 20 至 20 : 1, 特别地从 1 : 15 至 15 : 1, 并且非常特别地从 1 : 5 至 5 : 1。若使用由例如 B1)、B2)、以及 B3) 构成的一种三元混合物的话, 则混合比优选是从 1 : 1 : 20 至 1 : 20 : 1 或高达 20 : 1 : 1。这同样适用于使用 B4) 的三元混合物。

[0220] 在一个优选实施方案中, 本发明提供了由一种母体构成的轻质部件, 该母体是由铝构成的并且具有多个加强结构, 其中这些加强结构已经牢固地连接至该母体上并且是由模制上的热塑性塑料构成的, 其特征在于, 所使用的热塑性塑料包括聚合物模制组合物, 该聚合物模制组合物包括 A) 按重量计从 99.99 份至 10 份、优选按重量计从 99.5 份至 40 份、特别优选按重量计从 99.0 份至 55 份的聚酰胺, 以及

[0221] B1) 按重量计从 0.01 份至 50 份, 优选按重量计从 0.25 份至 20 份, 特别优选按重量计从 1.0 份至 15 份的至少一种共聚物, 该共聚物是由至少一种烯烃, 优选一种 α -烯烃, 与一种脂肪醇 (优选具有从 1 个至 30 个碳原子的脂肪醇) 的至少一种甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯所构成, 该共聚物具有不小于 100g/10min 的 MFI, 其中该 MFI (熔体流动指数) 是在 190°C 下使用 2.16kg 的测试重量测量或确定的, 该铝母体的表面已经通过来自下组的一种方法进行了预处理, 该组是: 酸处理、苏打处理、胺处理、阳极处理、碱处理、或激光处理, 并且在母体和热塑性塑料之间的牢固式互锁连接是通过该母体的预处理的表面来实现的。

[0222] 在一个特别优选的实施方案中, 本发明提供了从组分 A) 和 B1) 的聚合物模制组合物可获得的轻质部件, 其母体是壳型设计, 其中所述母体的外部或内部此外具有牢固连接至该母体并且由同样的模制上的热塑性塑料构成的加强结构, 并且在一个可替代的实施方案中, 这些至母体的连接是此外在不连续的连接点处实现的。这些不连续的连接点优选可

以是在该母体中的多个穿孔,其中该热塑性塑料延伸通过这些穿孔并且跨过这些穿孔的面积,因此另外加强了该牢固式互锁连接,该牢固式互锁连接在任何情况下都已经通过铝母体的预处理的表面而实现。这些加强结构优选是肋形或蜂窝形的。

[0223] 在本发明的另一个优选实施方案中,用于该混合设计的轻质部件的模制组合物,除组分 A) 和 B) 之外,还包括:

[0224] C) 按重量计从 0.001 份至 75 份、优选按重量计从 10 份至 70 份,特别优选按重量计从 20 份至 65 份,特别优选按重量计从 30 至 65 份的填充剂或加强材料。

[0225] 所用的填充剂或加强材料还可包括由两种或多种不同填充剂和 / 或加强材料构成的混合物,例如,基于滑石、或云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定形硅石、碳酸镁、白垩、长石、硫酸钡、玻璃珠和 / 或纤维填充剂,和 / 或基于碳纤维和 / 或玻璃纤维的加强材料。优选使用基于滑石、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定形硅石、碳酸镁、白垩、长石、硫酸钡和 / 或玻璃纤维的矿物颗粒填充剂。特别优选使用基于滑石、硅灰石、高岭土和 / 或玻璃纤维的矿物颗粒填充剂,非常特别优选玻璃纤维。

[0226] 特别对于需要在尺寸稳定性和高热尺寸稳定性方面具有各向同性的应用,例如在机动车应用中用于外部车体部件,优选使用矿物填料,特别优选滑石、硅灰石或高岭土。

[0227] 此外,还给予特别优选的是使用针状矿物填充剂。根据本发明,术语针状矿物填充剂是指具有突出的针状特征的矿物填充剂。可提及的实例为针状硅灰石。该矿物的长度:直径之比优选为从 2 : 1 至 35 : 1,特别优选从 3 : 1 至 19 : 1,其中特别优选从 4 : 1 至 12 : 1。使用 CILAS GRANULOMETER 所确定的本发明的针状矿物的平均粒径优选为小于 20 μm ,特别优选小于 15 μm ,其中特别优选小于 10 μm 。

[0228] 若适当的话,可将填充剂和 / 或加强材料进行表面改性,例如使用例如基于硅烷的偶联剂或偶联剂体系。然而,这一预处理并非必不可少的。然而,特别是当使用玻璃纤维时,除硅烷外,还有可能使用聚合物分散剂、成膜剂、支化剂和 / 或玻璃 - 纤维 - 处理助剂。

[0229] 根据本发明特别优选使用的这些玻璃纤维是以连续细丝纤维的形式或以刹碎的或研磨的玻璃纤维的形式被加入,其纤维直径总体上是从 7 μm 至 18 μm ,优选从 9 μm 至 15 μm 。这些纤维已经以合适的尺寸体系来提供,并且配备了例如基于硅烷的一种偶联剂或偶联剂体系。

[0230] 基于硅烷的且通常用于预处理过程的偶联剂为硅烷化合物,优选具有以下通式 (XIII) 的硅烷化合物

[0231] $(X-(CH_2)_q)_k-Si-(O-CrH_{2r+1})_{4-k}$ (XIII)

[0232] 其中

[0233] X 为 NH_2- 、 $HO-$ 、或 $H_3C-\begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown C \diagup \\ | \\ H \end{array}-$,

[0234] q 为从 2 至 10 的整数,优选 3 至 4,

[0235] r 为从 1 至 5 的整数,优选从 1 至 2,以及

[0236] k 为从 1 至 3 的整数,优选 1。

[0237] 给予进一步优选的偶联剂是选自下组的硅烷化合物:氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基丁基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丁基三乙氧基硅烷、以及还有相应的硅烷,它们具有缩水甘油基作为取代基 X。

[0238] 用于填充剂改性的表面涂覆的硅烷化合物一般所用的量是基于矿物填充剂按重量计从 0.05% 至 2%，优选按重量计从 0.25% 至 1.5%，并且特别地按重量计从 0.5% 至 1%。

[0239] 由于用来得到模制组合物或模制品的工艺的结果，模制组合物或模制品中的颗粒填料的 d₉₇ 值或 d₅₀ 值可以小于在原来所用的填料中的值。由于用来得到模制组合物或模制品的工艺的结果，模制组合物或模制品中的玻璃纤维的长度分布可短于原来使用的玻璃纤维的长度。

[0240] 在一个可替代的优选实施方案中，有待用于生产根据本发明的混合设计的轻质部件的聚合物模制组合物，若适当的话，除组分 A) 和 B) 和 C) 之外，或代替 C)，还可以包括

[0241] D) 按重量计从 0.001 份至 30 份、优选按重量计从 5 份至 25 份、特别优选按重量计从 9 份至 19 份的至少一种阻燃添加剂。

[0242] 所用的阻燃添加剂或阻燃剂 D)，可以单独地或以混合物的形式，包括可商购的含有增效剂的有机卤素化合物，或包括可商购的有机氮化合物或有机 / 无机磷化合物。还有可能使用阻燃添加剂，诸如氢氧化镁或 Ca Mg 碳酸盐水合物（例如，DE-A 4 236 122 (= CA210 9024 A1)）。还有可能使用脂肪族的或芳香族的磺酸的盐。可以提及的包含卤素的、特别是溴化的和氯化化合物的例子是：亚乙基 -1,2- 双四溴邻苯二甲酰亚胺、环氧化的四溴双酚 A 树脂、四溴双酚 A 低聚碳酸酯、四氯双酚 A 低聚碳酸酯、五溴聚丙烯酸酯、溴化的聚苯乙烯、以及十溴二苯醚。适合的有机磷化合物的例子是根据 WO-A 98/17720 A1 (= US 6 538 024) 的磷化合物，例如磷酸三苯酯 (TPP)、间苯二酚双（磷酸二苯酯）(RDP) 以及由此衍生的低聚物类，以及还有双酚 A 双（磷酸二苯酯）(BDP) 以及由此衍生的低聚物类，以及此外有机和无机磷酸衍生物类及其盐类，有机和无机次磷酸衍生物及其盐类，特别是金属二烷基次膦酸盐类，诸如三〔二烷基次膦酸〕铝或双〔二烷基次膦酸〕锌，以及此外红磷、亚磷酸盐类、次磷酸盐类、氧化膦、磷腈、三聚氰胺焦磷酸盐、以及这些的混合物。可以使用的氮化合物是选自下组的那些，该组是：尿囊素衍生物、氰尿酸衍生物、双氰胺衍生物、甘脲衍生物、胍衍生物、铵衍生物、以及三聚氰胺衍生物，优选尿囊素、苯基胍胺、甘脲、三聚氰胺、三聚氰胺的缩合物，例如，蜜勒胺、蜜白胺或氰尿酸胺 (melom)，或具有更高缩合程度的这种类型的化合物以及三聚氰胺与酸，例如与氰尿酸（氰脲酸三聚氰胺）、与磷酸（磷酸三聚氰胺）或与缩合磷酸（例如，聚磷酸三聚氰胺）的加合物。适合的协同剂的例子是锑化合物，特别是三氧化二锑、锑酸钠和五氧化二锑，锌化合物，例如硼酸锌、氧化锌、磷酸锌和硫化锌，锡化合物，例如锡酸锡和硼酸锡，以及还有镁化合物，例如，氧化镁、碳酸镁和硼酸镁。作为碳化剂已知的材料也可以添加至阻燃剂中，例子是苯酚 - 甲醛树脂类、聚碳酸酯类、聚苯醚类、聚酰亚胺类、聚砜类、聚醚砜类、聚苯硫醚类、和聚醚酮类，以及还有防滴剂，例如四氟乙烯聚合物类。

[0243] 在另一种可替代的优选的实施方案中，若适当的话，有待用于生产本发明的基于混合的轻质构件的聚合物模制组合物，除组分 A) 和 B) 和 C) 和 / 或 D) 之外，或代替 C) 和 / 或 D)，还可以包括

[0244] E) 按重量计从 0.001 份至 80 份，特别优选按重量计从 2 份至 19 份，其中特别优选按重量计从 9 份至 15 份的至少一种弹性体改性剂。

[0245] 作为组分 E) 使用的该弹性体改性剂包括一种或多种由以下构成的接枝聚合物：

[0246] E. 1 按重量计从 5% 至 95%、优选按重量计从 30% 至 90% 的至少一种乙烯基单体

[0247] E. 2 按重量计从 95% 至 5%，优选按重量计从 70% 至 10% 的一种或多种接枝基体，其玻璃化转变温度为 $< 10^{\circ}\text{C}$ ，优选 $< 0^{\circ}\text{C}$ ，特别优选 $< -20^{\circ}\text{C}$ 。

[0248] 接枝基体 E. 2 的平均粒径 (d_{50} 值) 通常为从 $0.05\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，优选为从 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ ，特别优选为 $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $1\ \mu\text{m}$ 。

[0249] 单体 E. 1 优选为由以下构成的混合物：

[0250] E. 1. 1 按重量计从 50% 至 99% 的乙烯基芳香族类和 / 或环取代的乙烯基芳香族类（诸如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯）和 / 或 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_8)$ -烷基的甲基丙烯酸酯类（例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯），以及

[0251] E. 1. 2 按重量计从 1% 至 50% 的丙烯腈类（不饱和腈类，诸如丙烯腈和甲基丙烯腈）和 / 或 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_8)$ -烷基的（甲基）丙烯酸酯类（例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁基酯、丙烯酸叔丁基酯）和 / 或不饱和羧酸类（例如马来酸酐和 N-苯基马来酰亚胺）的衍生物（诸如酸酐类和酰亚胺类）。

[0252] 优选的单体 E. 1. 1 选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯单体的至少一种，优选的单体 E. 1. 2 选自丙烯腈、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯单体的至少一种。

[0253] 特别优选的单体为 E. 1. 1 苯乙烯和 E. 1. 2 丙烯腈。

[0254] 对于在弹性体改性剂 E) 中所使用的接枝聚合物，合适的接枝基体 E. 2 的例子为二烯基橡胶类、EP(D)M 橡胶类（即基于乙烯 / 丙烯的橡胶），以及若适当的话，二烯、丙烯酸酯橡胶类、聚氨酯橡胶类、硅橡胶类、氯丁橡胶类、以及乙烯-乙酸乙烯酯橡胶类。

[0255] 优选的接枝基体 E. 2 为二烯基橡胶类（例如，基于丁二烯、异戊二烯等）或二烯基橡胶类的混合物，或为二烯基橡胶类的共聚物，或其与进一步可共聚的单体（例如根据 E. 1. 1 和 E. 1. 2) 的混合物，其条件是组分 E. 2 的玻璃化转变温度为 $< 10^{\circ}\text{C}$ ，优选 $< 0^{\circ}\text{C}$ ，特别优选 $< -10^{\circ}\text{C}$ 。

[0256] 特别优选的接枝基体 E. 2 的例子为 ABS 聚合物（乳液、本体和悬浮 ABS），作为举例，描述于 DE-A 2 035 390 (= US-A 3 644 574) 或在 DE-A 2 248 242 (= GB-A 1 409 275) 中，或 Ullmann, **Enzyklopädie der Technischen Chemie**[Encyclopaedia of Industrial Chemistry], Vol. 19(1980), pp. 280 et seq 中。接枝基体 E. 2 中的凝胶含量优选按重量计至少为 30%，特别优选按重量计至少为 40%（在甲苯中测量）。

[0257] 弹性体改性剂或接枝聚合物 E) 是通过自由基聚合反应来制备的，例如通过乳液、悬浮液、溶液或本体聚合，优选通过乳液或本体聚合。

[0258] 其他的特别合适的接枝橡胶为 ABS 聚合物，其通过氧化还原引发而制备，根据 US-A 4 937 285，使用由有机氢过氧化物和抗坏血酸构成的引发剂体系。

[0259] 由于已知在接枝反应过程中，接枝单体不必完全接枝到接枝基体上，在接枝基体的存在下通过接枝单体的（共）聚合所获得的并且在操作过程中伴随产生的产物，也是根据本发明的接枝聚合物 E)。

[0260] 合适的丙烯酸酯橡胶类基于接枝基体 E. 2，后者优选为由丙烯酸烷基酯类构成的聚合物，若适当的话，基于 E. 2，可含有按重量计高达 40% 的其他可聚合的烯键式不饱和单体。优选的可聚合丙烯酸酯类为 $\text{C}_1\text{--}\text{C}_8$ -烷基酯类，诸如甲基、乙基、丁基、正辛基和 2-乙基己基酯类；卤代烷基酯类，优选卤代 $\text{--}\text{C}_1\text{--}\text{C}_8$ -烷基酯类，诸如丙烯酸氯乙酯，以及这些单体的

混合物。

[0261] 为了交联,可以将具有多于一个可聚合双键的单体共聚合。优选的交联单体的例子为具有从 3 个至 8 个碳原子的不饱和一元羧酸类的酯类,和具有从 3 个至 12 个碳原子的不饱和一元醇类的酯类,或具有从 2 个至 4 个 OH 基团和从 2 个至 20 个碳原子的不饱和多元醇的酯,例如二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯;多不饱和杂环化合物,例如氰尿酸三烯丙基酯及三烯丙基酯;多官能的乙烯基化合物,诸如二-和三-乙烯基苯类;以及还有磷酸三烯丙基酯和邻苯二甲酸二烯丙基酯。

[0262] 优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、以及具有至少 3 个烯键式不饱和基团的杂环化合物。

[0263] 特别优选的交联单体是环状单体氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、三丙烯酰基六氢化-s-三嗪、以及三烯丙苯类。基于接枝基体 E. 2,交联单体的量按重量计优选为 0.02 至 5%,特别地,按重量计 0.05 至 2%。

[0264] 在具有至少 3 个乙烯基型不饱和基团的环状交联单体的情况下,有利地,控制接枝基体 E. 2 的量,按重量计低于 1%。

[0265] 优选的“其他”可聚合、烯键式不饱和单体(若适当的话,与丙烯酸酯类一起用于接枝基体 E. 2 的制备)的实例为丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺类、乙烯基 C₁-C₆-烷基醚类、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯。作为接枝基体 E. 2 优选的丙烯酸酯橡胶类为凝胶含量按重量计至少 60%的乳液聚合物。

[0266] 根据 E. 2,其他合适的接枝基体为具有用于接枝目的的活性位置的硅橡胶类,如在 DE-A 3 704 657(=US 4 859 740)、DE-A 3 704 655(=US 4 861 831)、DE-A 3 631 540(=US 4 806 593)、以及 DE-A3 631 539(=US 4 812 515)中所描述的。

[0267] 与基于介质聚合物的弹性体改性剂一起,还有可能使用并非基于接枝聚合物但具有 < 10°C、优选 < 0°C、特别优选 < -20°C 的玻璃化转变温度的弹性体改性剂作为组分 E)。在这些之中,作为举例,是具有嵌段共聚物结构的弹性体。作为举例,在这些之中,还有可以进行热塑性熔融的弹性体。在此提及的优选材料作为举例是 EPM 橡胶类、EPDM 橡胶类和/或 SEBS 橡胶类。

[0268] 在另一个可替代的优选实施方案中,有待用于生产根据本发明的混合设计的轻质部件的聚合物模制组合物,若适当的话,除组分 A) 和 B) 和 C) 和/或 D) 和/或 E) 之外,或代替 C)、D)、或 E),还可以包括

[0269] F) 按重量计从 0.001 份至 10 份、优选按重量计从 0.05 份至 3 份、特别优选按重量计从 0.1 份至 0.9 份的另外的常规的添加剂。

[0270] 为了本发明的目的,传统添加剂的例子为稳定剂类(例如紫外线稳定剂、热稳定剂、 γ 射线稳定剂)、抗静电剂类、助流剂类、脱模剂类、另外的防火添加剂类、乳化剂类、成核剂类、增塑剂类、润滑剂类、染料类、颜料类和用于提高导电性的添加剂类。所提及的添加剂和另外的适合的添加剂通过举例描述于 Gächter, Müller, Kunststoff-Additive[Plastics Additives],3rd Edition, Hanser-Verlag, Munich, Vienna,1989 以及在 Plastics Additives Handbook,第 5 版,Hanser-Verlag,Munich,2001 中。这些添加剂可以单独地或以一种混合物、或以母料的形式使用。

[0271] 优选使用的稳定剂为空间受阻酚类、对苯二酚类、芳香族仲胺类,例如二苯胺类、

取代的间苯二酚类、水杨酸酯类、苯并三唑类和二苯甲酮类,以及还有这些基团的不同取代的代表物以及它们的混合物。

[0272] 优选使用的颜料和染料为二氧化钛、硫化锌、群青蓝、氧化铁、碳黑、酞菁、喹吖啶酮、二萘嵌苯、苯胺黑和蒽醌类。

[0273] 优选使用的成核剂为苯基次膦酸钠或苯基次膦酸钙、氧化铝、二氧化硅、或者另外的,滑石,特别优选滑石。

[0274] 优选使用的润滑剂和脱模剂为酯蜡类、四硬脂酸季戊四醇酯 (PETS)、长链脂肪酸类 (例如硬脂酸或山酸) 和脂肪酸酯类、它们的盐 (例如硬脂酸钙或硬脂酸锌),以及还有酰胺的衍生物 (例如亚乙基二硬脂酰胺) 或褐煤蜡类 (由具有从 28 个至 32 个碳原子链长的直链饱和羧酸类组成的混合物),以及还有低分子量的聚乙烯蜡类和聚丙烯蜡类。

[0275] 优选使用的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二苄基酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、烃油类、N-(正丁基)苯磺酰胺。

[0276] 优选添加的可用于提高导电性的添加剂为碳黑、导电黑、碳纤丝、纳米尺寸的石墨纤维和碳纤维、石墨、导电聚合物、金属纤维,以及其他的用于提高导电性的传统添加剂。优选使用的纳米纤维是称为“单壁碳纳米管”或“多壁碳纳米管”的那些 (例如购自 HyperionCatalysis)。

[0277] 在另一个可替代的优选实施方案中,若适当的话,该聚酰胺模制组合物,除组分 A) 和 B) 和 C)、和 / 或 D)、和 / 或 E)、和 / 或 F) 之外,或代替 C)、D)、E) 或 F),还可以包括

[0278] G) 按重量计从 0.5 份至 30 份、优选按重量计从 1 份至 20 份、特别优选按重量计从 2 份至 10 份、并且最优选按重量计从 3 份至 7 份的增容剂。

[0279] 所用的增容剂优选包括具有极性基团的热塑性聚合物。

[0280] 因此,根据本发明,可以使用的聚合物为包含以下各项的那些

[0281] G.1 乙烯基芳香族单体,

[0282] G.2 至少一种单体,该单体选自下组: C_2-C_{12} -烷基的甲基丙烯酸酯类、 C_2-C_{12} -烷基的丙烯酸酯类、甲基丙烯腈类、以及丙烯腈类,以及

[0283] G.3 含有 α, β -不饱和组分的二羧酸酐。

[0284] 所用的由 G.1、G.2、以及 G.3 构成的组分优选包括所提及单体的三聚物。因此,优选使用苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐的三聚物。特别地,这些三聚物有助于改善机械性能,如拉伸强度和断裂时的拉伸应变。在三聚物中的马来酸酐的量可在很宽的范围内发生变化。该量优选为从 0.2mol% 至 5mol%。特别优选 0.5mol% 至 1.5mol% 的量。在该范围内,可获得与拉伸强度和断裂时的拉伸应变相关的特别好的机械性能。

[0285] 可按已知的方法制备三聚物。一种合适的方法是,在合适的溶剂 (例如甲基乙基酮 (MEK)) 中溶解三聚物的单体组分,例如苯乙烯、马来酸酐或丙烯腈。在该溶剂中添加一种或多种 (若适当的话) 化学引发剂。优选的引发剂是过氧化物。然后,该混合物在升高的温度下聚合数小时。然后,以一种本身已知的方式,将溶剂和未反应的单体去除。

[0286] 在三聚物中组分 G.1 (乙烯基芳香族单体) 与组分 G.2 (例如丙烯腈单体) 的比例优选为 80 : 20 至 50 : 50。

[0287] 特别优选苯乙烯作为乙烯基芳香族单体 G.1。丙烯腈特别优选适合作为组分 G.2。马来酸酐特别优选适合作为组分 G.3。

[0288] EP-A 0 785 234(=US 5 756 576) 和 EP-A 0 202 214(=US 4 713415) 披露了根据本发明可使用的增容剂 G) 的实例。根据本发明,特别优选在 EP-A 0 785 234 中所提及的聚合物。

[0289] 增容剂可单独存在于组分 G) 中,或以任何希望的彼此之间的混合物形式存在于组分 G) 中。

[0290] 另一种特别优选用作增容剂的物质为含有 1mol% 的马来酸酐、苯乙烯和丙烯腈按重量比为 2.1 : 1 的三聚物。

[0291] 特别是当模制组合物包括接枝聚合物时要使用组分 G), 如在 E) 的情况下所描述。

[0292] 根据本发明,在用于基于混合的轻质构件的聚合物模制组合物中,优选组分的以下组合:

[0293] A ; A、B ; A、B、C ; A、B、D ; A、B、E ; A、B、F ; A、B、G ; A、B、C、D ; A、B、C、E ; A、B、C、F ; A、B、C、G ; A、B、D、E ; A、B、D、F ; A、B、D、G ; A、B、E、F ; A、B、E、G ; A、B、F、G ; A、B、C、D、E ; A、B、C、D、G ; A、B、C、F、G ; A、B、E、F、G ; A、B、D、F、G ; A、B、C、D、E、F ; A、B、C、D、E、G ; A、B、D、E、F、G ; A、B、C、E、F、G ; A、B、C、D、E、G ; A、B、C、D、E、F、G。

[0294] 有待根据本发明由所使用的聚合物模制组合物生产的混合设计的轻质部件以铝母体至热塑性塑料的格外牢固式互锁连接为特征。它们还具有高的抗冲击性和在室温下通常约 19 000Mpa 的高弹性模量。在将聚酰胺用于例如与组分 B1) 的组合中的情况下,玻璃纤维的含量可以从按重量计 30% 加倍至按重量计 60%, 导致由此生产的坚挺度加倍的混合设计的轻质部件。出人意料地,在此,聚合物模制组合物的密度仅增长约 15-20%。这允许了相同机械性能的部件在壁厚上的显著减小,同时制造成本显著减少。因此,机动车辆前端(混合技术的标准应用)可设计为更轻和/或坚挺度更高的,并且与常规制造的部件相比,这伴随着重量和制造成本的 30% 至 40% 的降低。

[0295] 根据本发明有待生产的混合设计的轻质部件,它使用流动改进剂 B) 并且是由表面预处理的铝母体构成的,该母体的外部或内部(在使用壳型母体的情况下)具有多个加强结构,优选以肋的形式,牢固连接至该母体并且这些加强结构是由模制上的热塑性塑料构成的,其中它们至母体的连接是通过在母体中的多个穿孔在不连续的连接点处实现的,因此可以用在汽车和非汽车行业中,优选作为车辆零件(汽车行业),用在办公机器、家用机器或其他机械的承载的零件中、或用于装饰目的的设计元件中、用在楼梯中、用在自动扶梯中、或用在人孔盖中。

[0296] 它们优选是在机动车辆中用作车顶结构,作为举例其构成是:车顶梁、车顶拱和/或车顶元件;或用于柱结构,例如 A-、B-、和/或 C- 柱;用于底盘结构,作为举例其构成是:转向短柱、连接杆、叉骨和/或稳定器;或用于纵向构件结构,例如其构成是:纵向构件和/或汽车车门槛;或用于前端结构,例如其构成是:前端、前端模块、前照灯框、锁定构件、横向构件、散热器构件和/或组件支架;或用于踏板结构,例如其构成是:刹车踏板、油门踏板以及离合器踏板、踏板挡块和/或踏板模块;或用于车门结构以及反板结构,例如前和后司机和乘客车门、后车门和/或发动机罩;或用于仪器面板支架结构,例如其构成是:横向构件、仪器面板构件和/或座舱构件;用于油底壳,例如传输油的油底壳和/或油模块;或用于座椅结构,例如其构成是:座椅靠背结构、靠背结构、底座椅板结构、交叉系带和/或扶手;或用于完整前端、行人保护梁、用于发动机罩或行李箱盖的专门的撞击板、前车顶拱、后

车顶拱、车顶梁、车顶模块（整个车顶）、滑动顶棚支撑零件、仪表板支撑零件（横杆梁）、转向柱定位器、防火墙、踏板、踏板挡块、换挡块、A-柱、B-柱、或C-柱、B-柱模块、纵向构件、用于纵向构件与B-柱之间连接的连接元件、用于A-柱与横向构件之间连接的连接元件、用于A-柱、横向构件与纵向构件之间连接的连接构件、横向构件、轮周、轮周模块、冲撞盒、后端、备用轮凹座、发动机罩、发动机盖、水箱组件、发动机刚度系统（前端刚度系统）、车辆地板、地板刚度系统、座位刚度系统、横向座位构件、后车门、车辆框架、座椅结构、靠背、座椅壳、具有或不具有整合的安全带的座位靠背、行李架、阀门盖、用于发电机或电动机的端罩、完整的车门结构、侧冲击构件、模块构件、油底壳、齿轮箱油底壳、油模块、前照灯框、汽车车门门槛、汽车车门门槛加固、底盘部件、以及小型摩托车框架。

[0297] 在非汽车行业中，根据本发明混合设计的轻质部件优选用于电力和电子设备、家用设备、家具、加热器、购物推车、格架、楼梯、自动扶梯台阶、或人孔盖中。

[0298] 然而，本发明的混合设计的轻质部件当然也适用于轨道车辆、航空器、船舶、滑板、小型摩托车或其他运输工具中，其中轻质但稳固的设计是重要的。

[0299] 然而，本发明还提供了一种用于生产混合设计的一种轻质部件的方法，该轻质部件是由一种母体构成的，该母体是由铝构成并且具有多个加强结构，其中这些加强结构已经牢固地连接至该母体上并且是由模制上的热塑性塑料构成的，其特征在于，所使用的热塑性塑料包括聚合物模制组合物，该聚合物模制组合物包括：

[0300] A) 按重量计从 99.99 份至 10 份、优选按重量计从 99.5 份至 40 份、特别优选按重量计从 99.0 份至 55 份的聚酰胺，以及

[0301] B) 按重量计从 0.01 份至 50 份、优选按重量计从 0.25 份至 20 份、特别优选按重量计从 1.0 份至 15 份的

[0302] B1) 至少一种共聚物，该至少一种共聚物是由至少一种烯烃，优选一种 α -烯烃，与一种脂肪醇（优选具有从 1 个至 30 个碳原子的脂肪醇）的至少一种甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯组成的，该共聚物具有不小于 100g/10min 的 MFI（熔体流动指数），该 MFI 是在 190℃ 下使用 2.16kg 的载荷测量或确定的，或

[0303] B2) 至少一种高度支化的或超支化的聚碳酸酯，其 OH 数为 1 至 600mg KOH/g 聚碳酸酯（按照 DIN 53240，部分 2），或

[0304] B3) 至少一种高度支化的或超支化的 A_xB_y 型聚酯，其中，x 为至少 1.1 并且 y 为至少 2.1，或

[0305] B4) 至少一种具有以下通式 (I) 的低分子量的聚亚烷基二醇酯 (PAGE)

[0306] $R-COO-(Z-O)_nOC-R(I)$

[0307] 其中

[0308] R 是一种支链的或直链的、具有从 1 个至 20 个碳原子的烷基基团，

[0309] Z 是一种支链的或直链的 C_2 至 C_{15} 亚烷基基团，并且

[0310] n 是从 2 到 20 的一个整数，或

[0311] B1) 与 B2)、或 B2) 与 B3)、或 B1) 与 B3)、或 B1) 与 B2) 以及与 B3)、或 B1) 与 B4)、或 B2) 与 B4)、或 B3) 与 B4) 的一种混合物，或组分 B1) 至 B4) 的一种三元混合物，在每种情况下都是与 A)，

[0312] 该铝母体是通过选自下组的一种方法进行预处理的，该组是酸处理、苏打处理、胺

处理、阳极处理、碱处理、或激光处理,并且在母体和热塑性塑料之间的牢固式互锁连接是通过该母体的预处理的表面实现的。

[0313] 然而,本发明还提供了一种用于减轻(优选任何类型的车辆的)部件的重量的方法,其特征在于:

[0314] 使用了混合设计轻质部件并且它们是由一个母体构成的,该母体是由铝构成的并且具有多个加强结构,其中这些加强结构已经牢固地连接至该母体上并且是由模制上的热塑性塑料构成的,并且所使用的热塑性塑料包括聚合物模制组合物,该聚合物模制组合物包括

[0315] A) 按重量计从 99.99 份至 10 份、优选按重量计从 99.5 份至 40 份、特别优选按重量计从 99.0 份至 55 份的聚酰胺,以及

[0316] B) 按重量计从 0.01 份至 50 份、优选按重量计从 0.25 份至 20 份、特别优选按重量计从 1.0 份至 15 份的

[0317] B1) 至少一种共聚物,该至少一种共聚物是由至少一种烯烃,优选一种 α -烯烃,与一种脂肪醇(优选具有从 1 个至 30 个碳原子的脂肪醇)的至少一种甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯组成的,该共聚物具有不小于 100g/10min 的 MFI(熔体流动指数),该 MFI 是在 190°C 下使用 2.16kg 的载荷测量或确定的,或

[0318] B2) 至少一种高度支化的或超支化的聚碳酸酯,其 OH 数为 1 至 600mg KOH/g 聚碳酸酯(按照 DIN 53240,部分 2),或

[0319] B3) 至少一种高度支化的或超支化的 A_xB_y 型聚酯,其中, x 为至少 1.1 并且 y 为至少 2.1,或

[0320] B4) 至少一种具有以下通式(I)的低分子量的聚亚烷基二醇酯(PAGE)

[0321] $R-COO-(Z-O)_nOC-R(I)$

[0322] 其中

[0323] R 是一种支链的或直链的、具有从 1 个至 20 个碳原子的烷基基团,

[0324] Z 是一种支链的或直链的 C_2 至 C_{15} 亚烷基基团,并且

[0325] n 是从 2 到 20 的一个整数,或

[0326] B1) 与 B2)、或 B2) 与 B3)、或 B1) 与 B3)、或 B1) 与 B2) 以及与 B3)、或 B1) 与 B4)、或 B2) 与 B4)、或 B3) 与 B4) 的一种混合物,或组分 B1) 至 B4) 的一种三元混合物,在每种情况下都是与 A),

[0327] 该铝母体已经通过来自下组的一种方法进行了预处理,该组是:酸处理、苏打处理、胺处理、阳极处理、碱处理、或激光处理,并且在母体和热塑性塑料之间的牢固式互锁连接是通过该母体的预处理的表面实现的。

[0328] 为了本发明的目的,一个牢固式互锁连接是指通过在同一表面上的显微结构,将挤出的聚合物牢固连接至铝母体。根据 EP-A 0370 342,一个牢固式互锁连接是与一个松动式互锁连接相对的,即指的是没有自由运动。术语互锁本身是指必须在载荷下使该互锁连接的截面断裂才能将这些连接的子部分彼此分开,在本实例中这些子部分是铝母体以及热塑性塑料。

[0329] 在一个优选实施方案中,所述互锁连接还可以通过母体中的开口得到促进或增强,即:该热塑性塑料被强制通过这些开口并且经由这些开口的边缘在开口的对侧流出,因

此当固化时提供了一种牢固式互锁连接。然而,在一个特别优选的实施方案中,还有可能使用一个工具在一个额外的操作中使通过这些开口凸出的溢料经受机械加工,其方式是提供互锁连接的进一步增强。在术语“牢固地连接”的另一种含义中,通过使用粘合剂或通过使用激光,将一个或多个物品顺序地结合在位。然而,还有可能通过包括围绕母体流动(在周围形成网状物)的方法实现牢固式互锁连接。

[0330] 然而,本发明还提供了车辆或其他运输工具,优选机动车辆、轨道车辆、航空器、船舶、滑板、或小型摩托车,包括混合设计的一种轻质部件,该轻质部件是由铝母体与模制上的热塑性塑料构成的,其特征在于,所使用的聚合物模制组合物包括

[0331] A) 按重量计从 99.99 份至 10 份、优选按重量计从 99.5 份至 40 份、特别优选按重量计从 99.0 份至 55 份的聚酰胺,以及

[0332] B) 按重量计从 0.01 份至 50 份、优选按重量计从 0.25 份至 20 份、特别优选按重量计从 1.0 份至 15 份的

[0333] B1) 至少一种共聚物,该至少一种共聚物是由至少一种烯烃,优选一种 α -烯烃,与一种脂肪醇(优选具有从 3 个至 50 个碳原子的一种脂肪醇)的至少一种甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯组成的,该共聚物具有不小于 100g/10min 的 MFI,该 MFI(熔体流动指数)是在 190°C 下使用 2.16kg 的测试重量测量或确定的,或

[0334] B2) 至少一种高度支化的或超支化的聚碳酸酯,其 OH 数为 1 至 600mg KOH/g 聚碳酸酯(按照 DIN 53240,部分 2),或

[0335] B3) 至少一种高度支化的或超支化的 A_xB_y 型聚酯,其中, x 为至少 1.1 并且 y 为至少 2.1,或

[0336] B4) 至少一种具有以下通式 (I) 的低分子量的聚亚烷基二醇酯 (PAGE)

[0337] $R-COO-(Z-O)_nOC-R(I)$

[0338] 其中

[0339] R 是一种支链的或直链的、具有从 1 个至 20 个碳原子的烷基基团,

[0340] Z 是一种支链的或直链的 C_2 至 C_{15} 亚烷基基团,并且

[0341] n 是从 2 到 20 的一个整数,或

[0342] B1) 与 B2)、或 B2) 与 B3)、或 B1) 与 B3)、或 B1) 与 B2) 以及与 B3)、或 B1) 与 B4)、或 B2) 与 B4)、或 B3) 与 B4) 的一种混合物,或组分 B1) 至 B4) 的一种三元混合物,在每种情况下都是与 A),

[0343] 该铝母体是通过来自下组的一种方法进行预处理的,该组是酸处理、苏打处理、胺处理、阳极处理、碱处理、或激光处理,并且在母体和热塑性塑料之间的牢固式互锁连接是通过该母体的预处理的表面实现的,并且安装在车辆中的所述表面上。

[0344] 实例

[0345] 图 1 示出了根据本发明的一个车顶结构,其中 a 是具有模制上的肋结构的薄金属板型材。

[0346] 图 2 示出了根据本发明用于车辆的一个柱结构,其中 A 是 A -柱, B 是 B -柱并且 C 是 C -柱。

[0347] 图 3 示出了根据本发明的一个 B -柱 (B),它的内部金属薄板已经在一种肋结构用模制上的塑料进行了加强。 X 表示可能的点焊位置。

[0348] 图 4 示出了根据本发明用于机动车辆的、在前端具有 Y 纵向构件并且在后端具有 Z 纵向构件的一个汽车车门槛结构。A 表示在图 5 中示出的部分。

[0349] 图 5 以截面详图 A-A 形式示出了根据图 4 的汽车车门槛,其中 i 是焊接连接,j 是汽车车门槛的外部金属薄板并且 k 是汽车车门槛的内部金属薄板,l 是机动车辆的车身底座金属薄板,并且 m 是模制在汽车车门槛的内部金属薄板上的塑料肋结构。

[0350] 图 6 示出了机动车辆的一个油底壳,它具有带有用于螺纹的孔并带有外周密封凹槽的模制上的凸缘 a',位于金属薄板上的模制上的塑料肋 b',以及用于排油的螺旋固定件的模制上的螺纹 c'。

[0351] 图 7 示出了根据本发明的一个底盘结构,具有金属薄板 d',e' 是具有薄金属板插入件以及具有模制上的塑料的几何形状的一个稳定器。

[0352] 图 8 示出了根据本发明的三个前端结构,这些结构是由使用塑料包覆模制的薄金属板型材构成的。这些塑料零件的肋结构是可清楚辨认的。

[0353] 图 9 示出了根据本发明的仪器面板支架结构,其中 f'是具有多个模制上的定位器和多个紧固点的闭合的薄金属板型材。

[0354] 图 10 示出了根据本发明的一个开放壳的薄金属板型材,用于具有多个模制上的定位器或多个紧固点的仪器面板支架或 CCB。

[0355] 图 11 示出了根据本发明的一个内部车门结构(薄金属板壳),具有模制上的肋结构和紧固点 g'。

[0356] 图 12 示出了用于机动车辆的踏板结构。

[0357] 图 13 示出了根据本发明的座椅结构,其中 h' 是有待插入的薄金属板型材并且 i' 是有待模制上的塑料几何结构/肋结构。

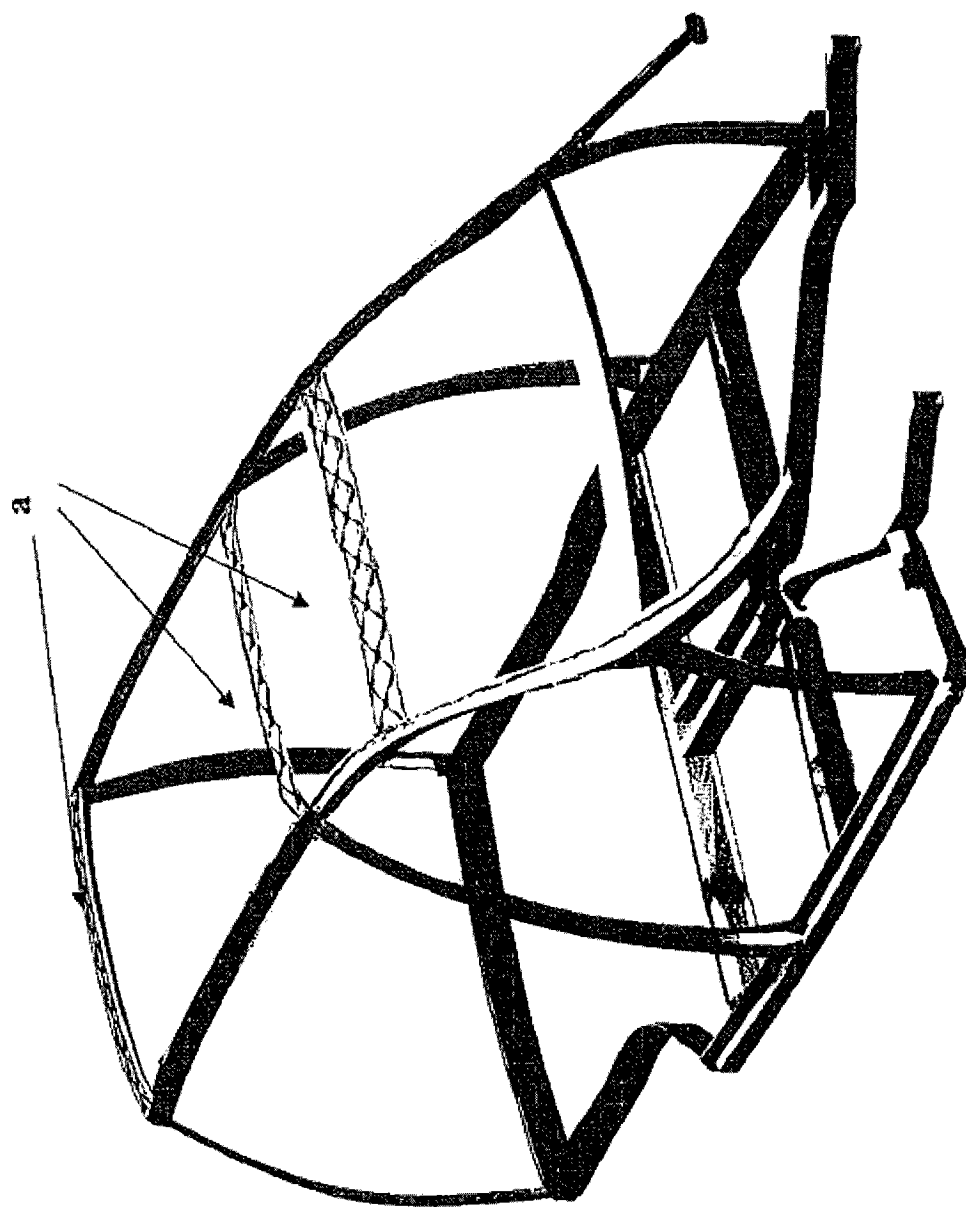


图 1

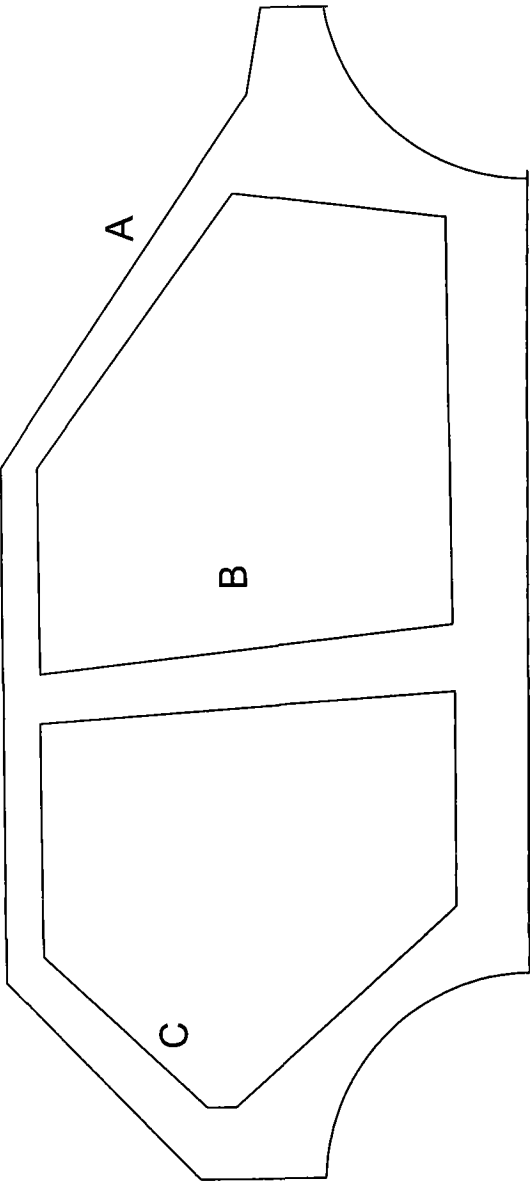


图 2

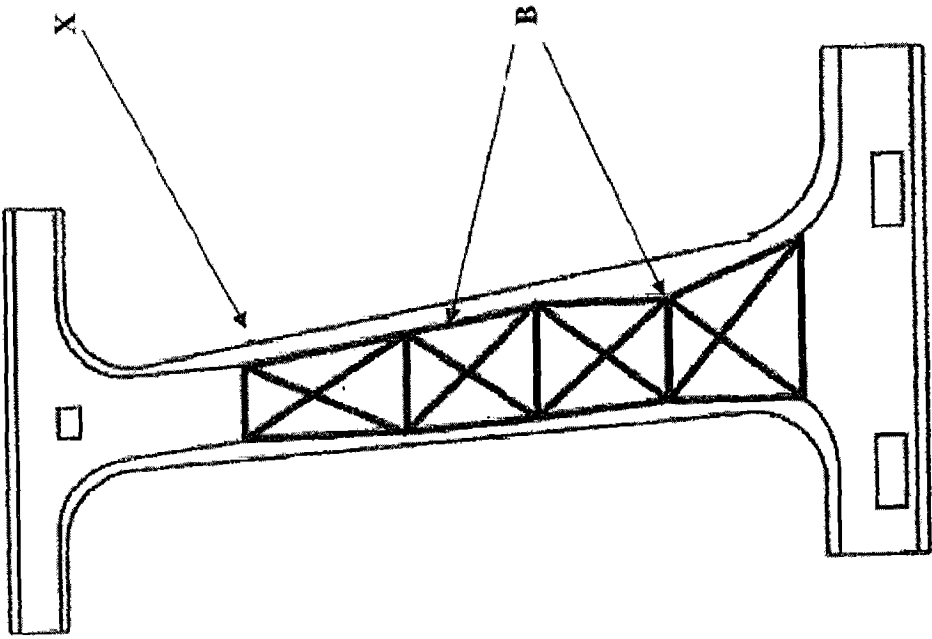


图 3

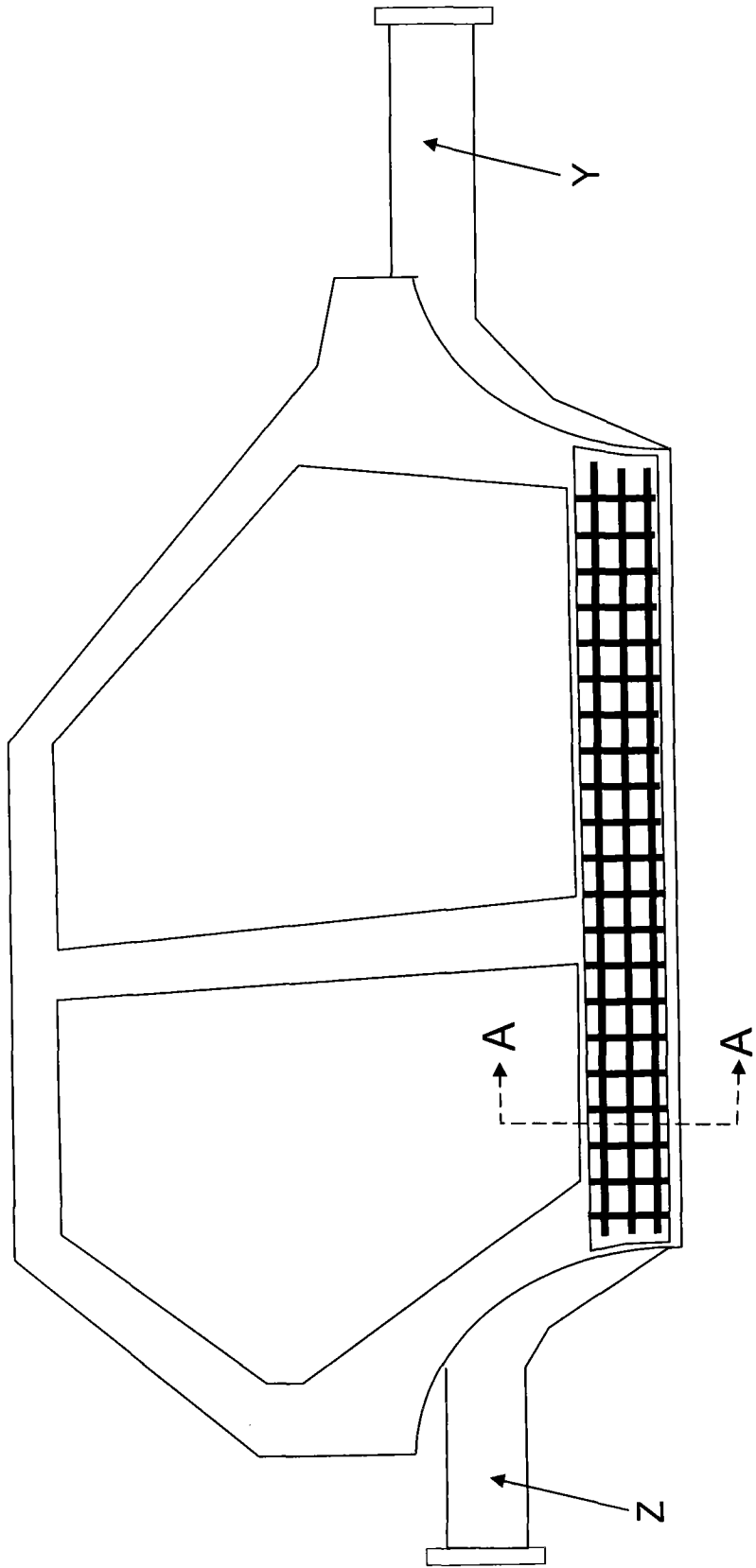


图 4

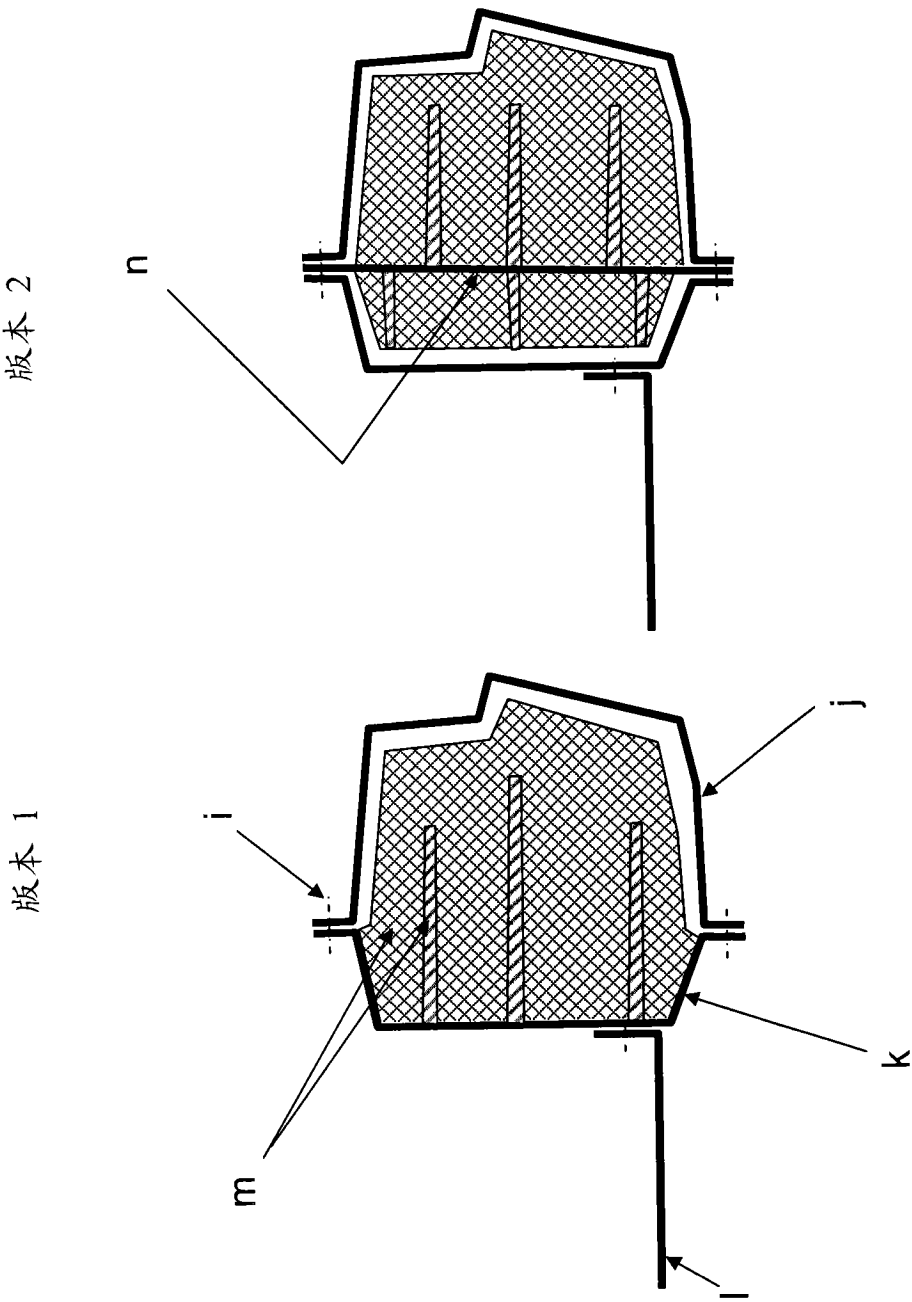


图 5

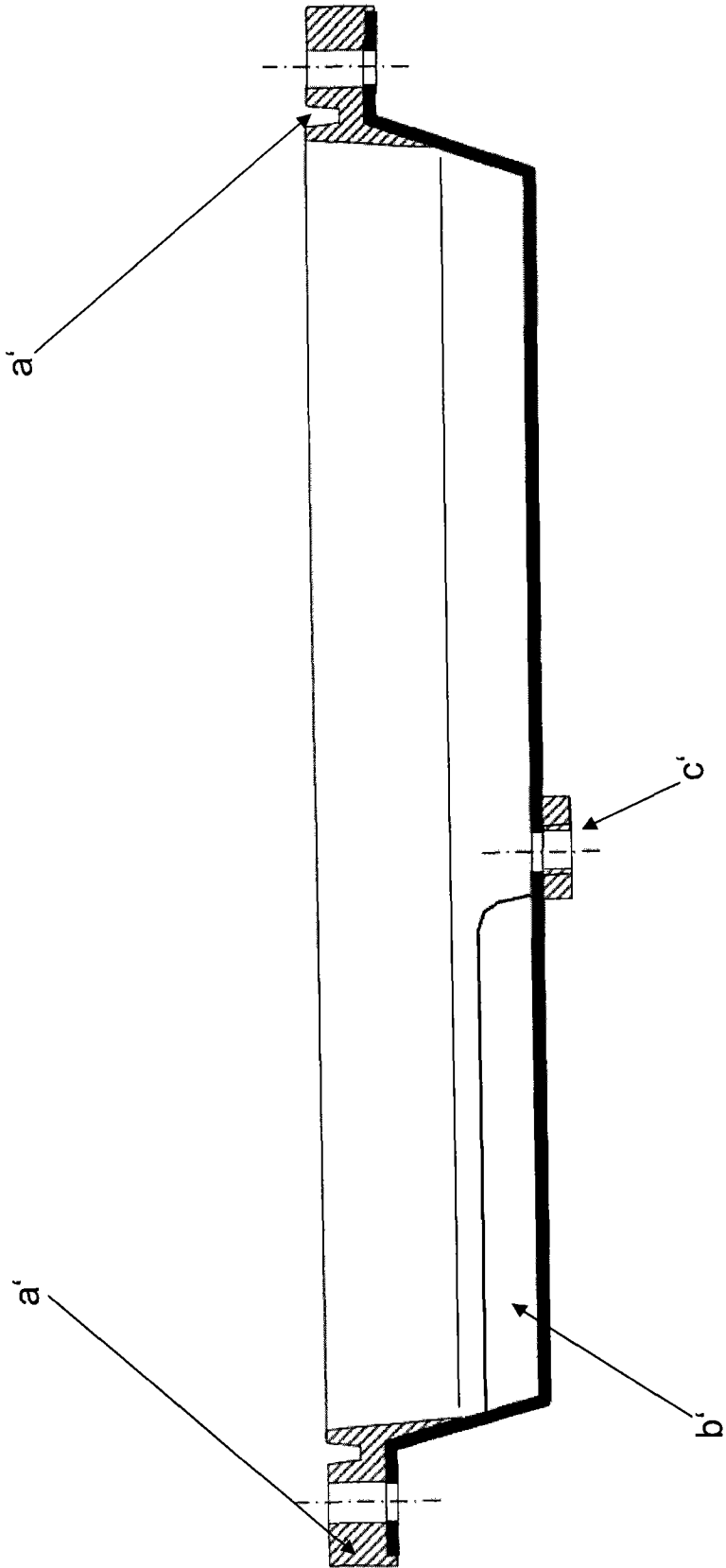


图 6

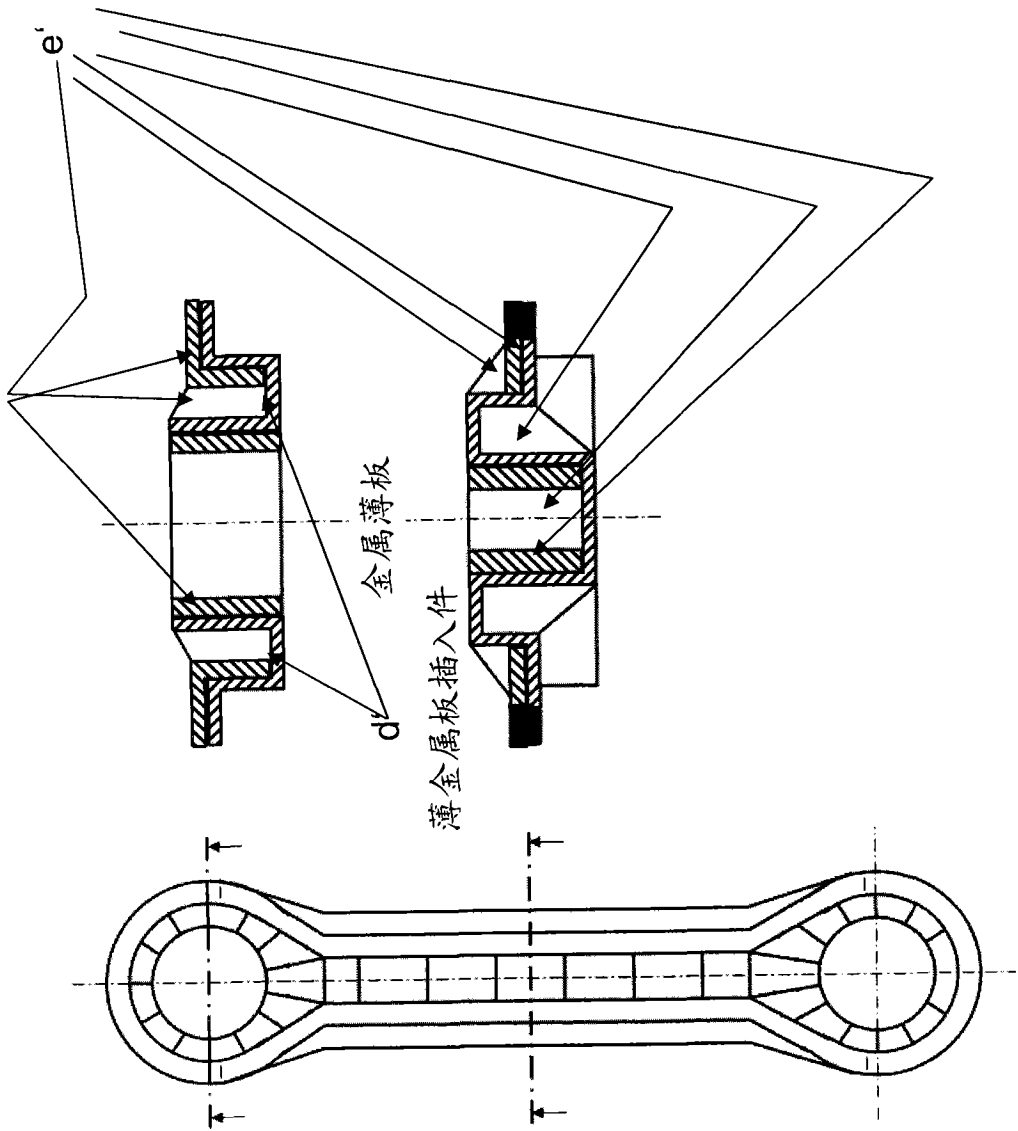


图 7

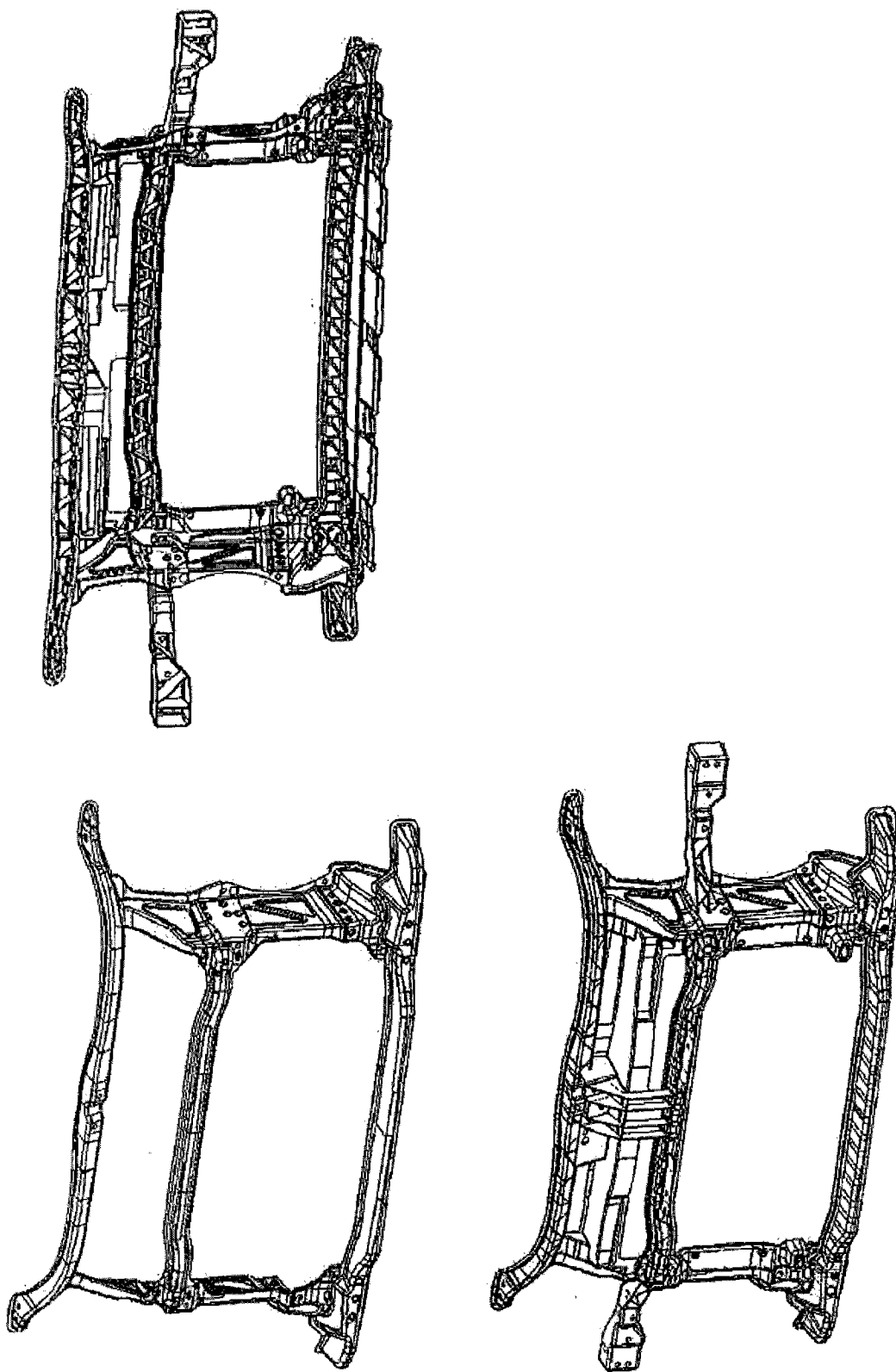


图 8

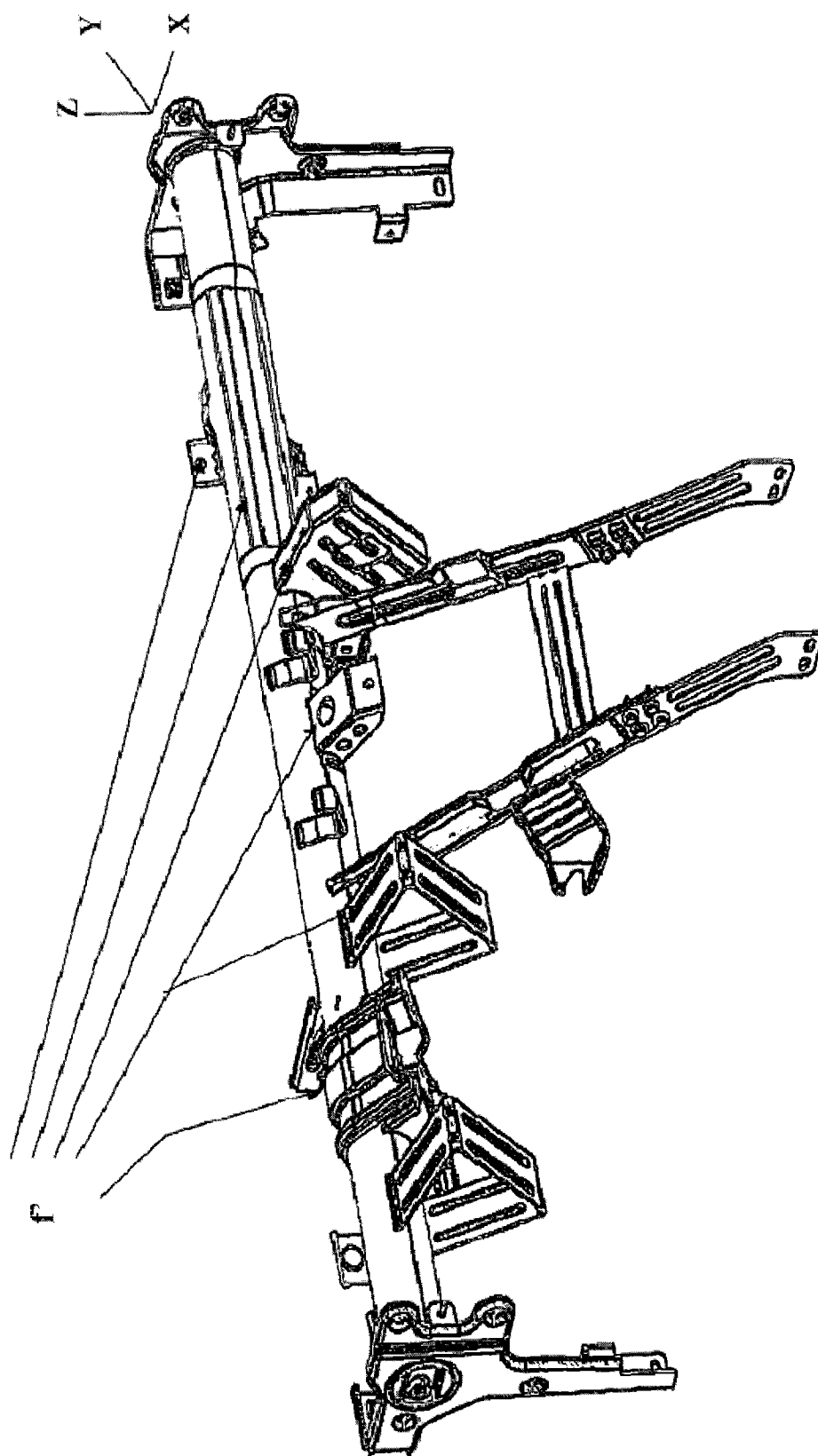


图 9

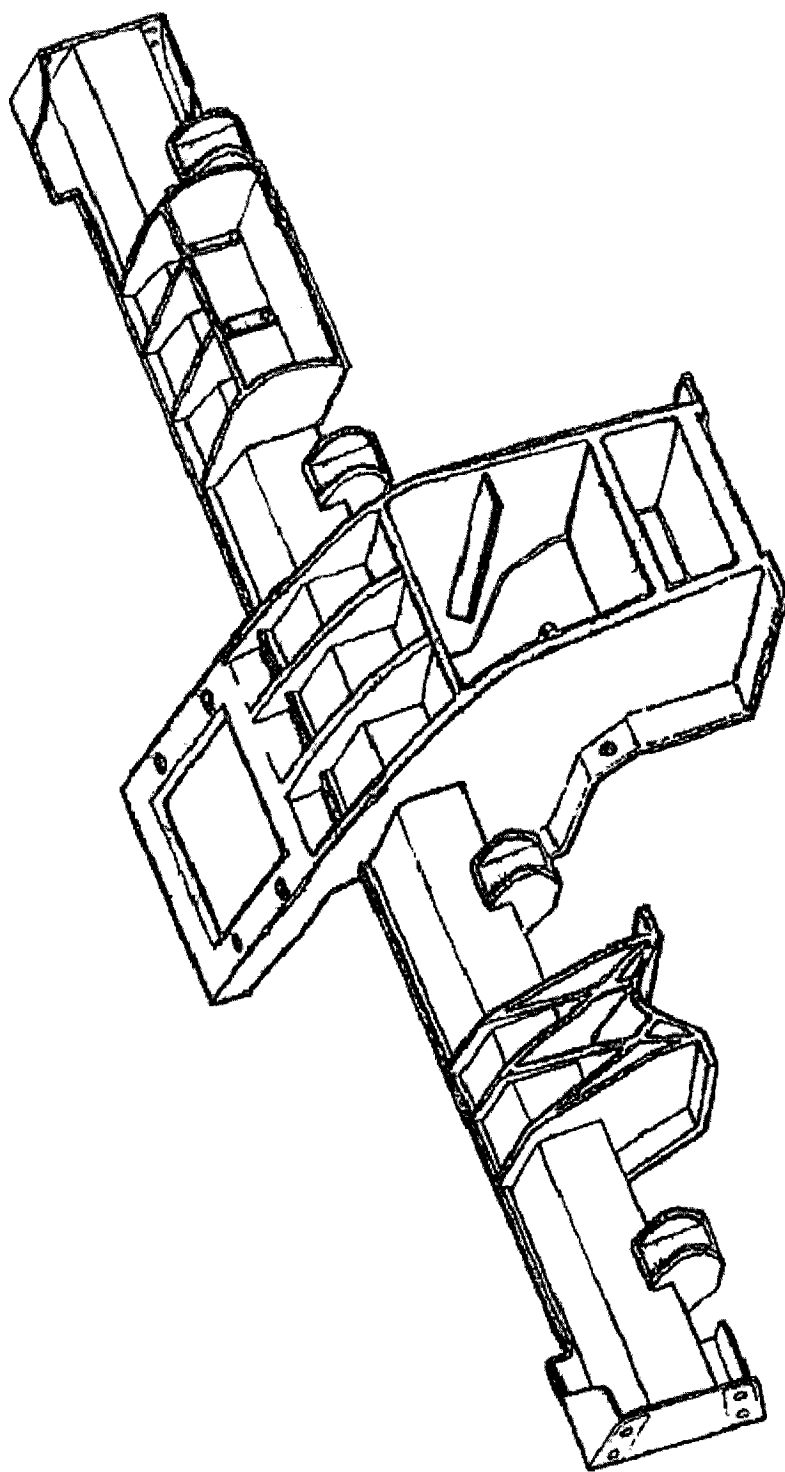


图 10

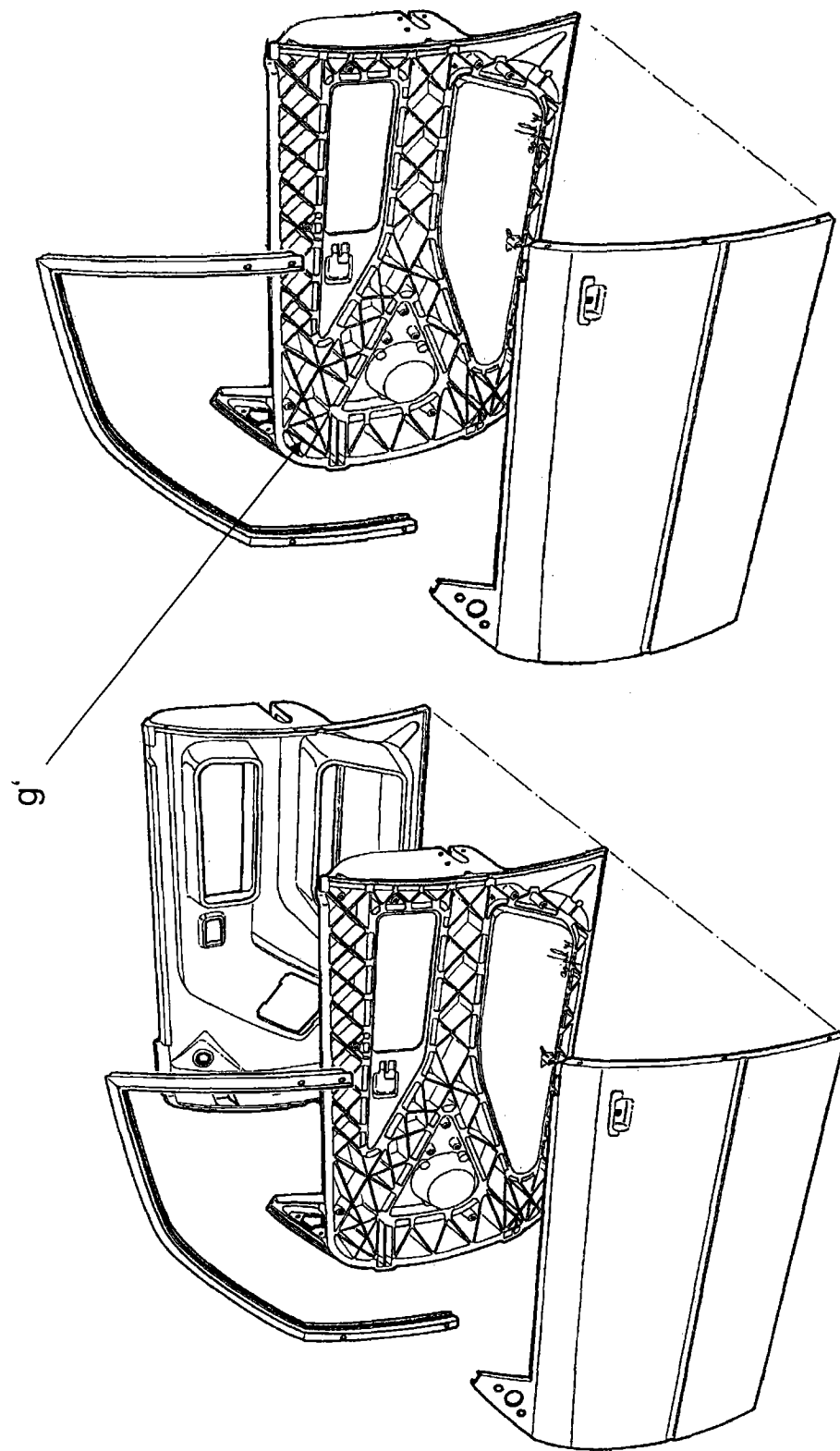


图 11

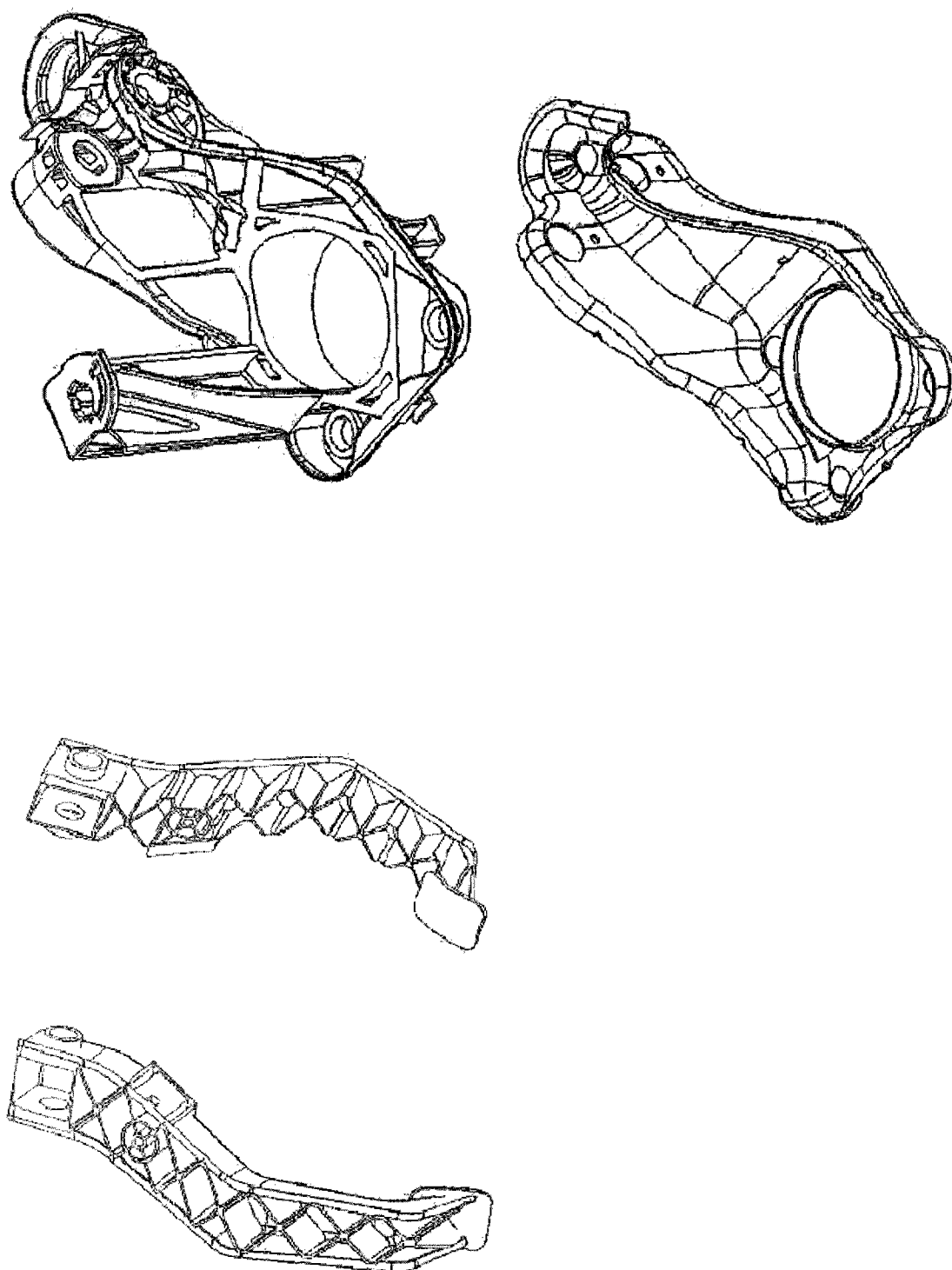


图 12

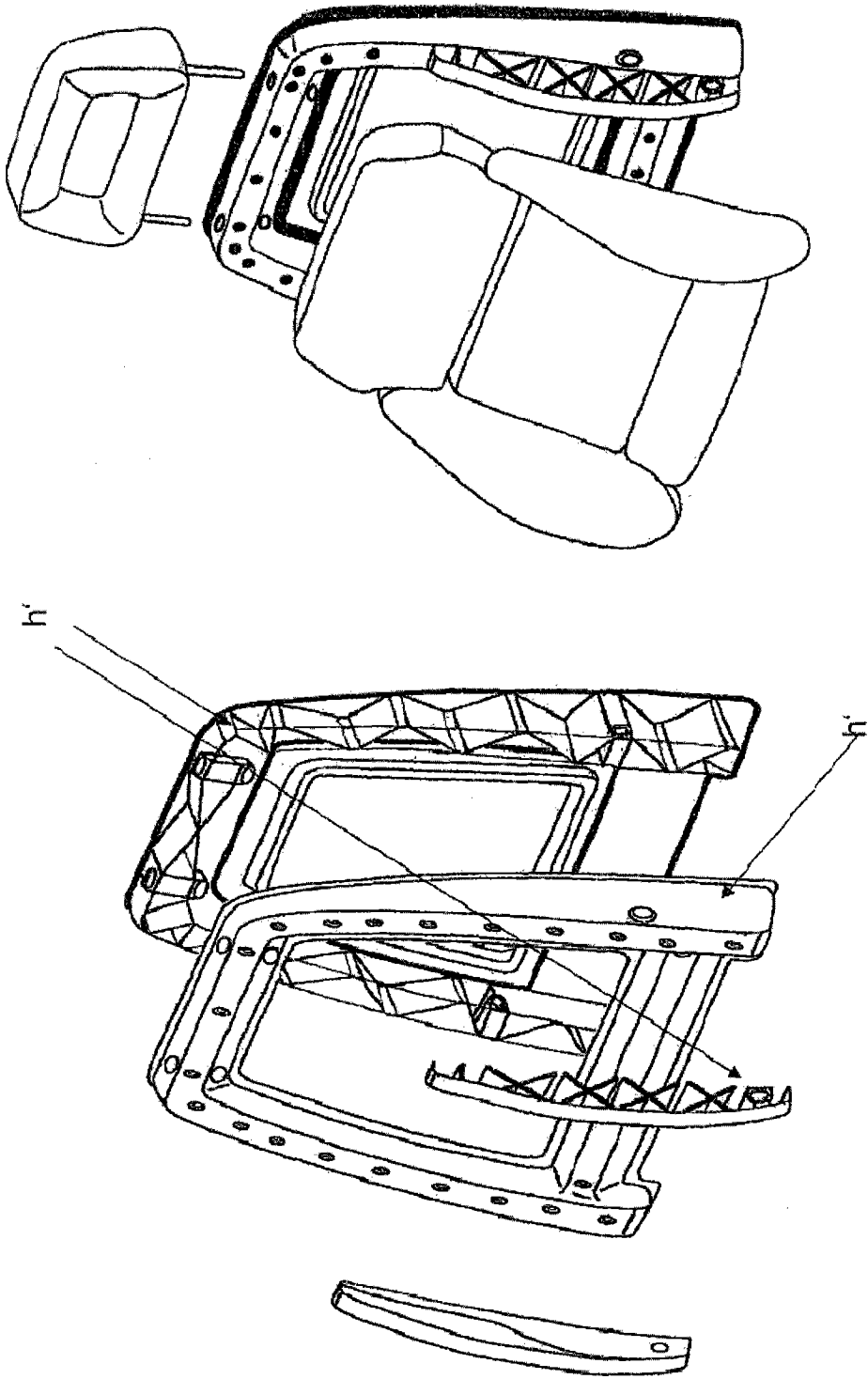


图 13