

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. November 2011 (10.11.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/138384 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**B32B 27/08** (2006.01) **H02G 3/08** (2006.01)  
**B32B 27/36** (2006.01) **H02G 3/22** (2006.01)  
**B29C 45/00** (2006.01) **H02G 15/013** (2006.01)  
**B29C 45/16** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/057176

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Mai 2011 (05.05.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10161980.7 5. Mai 2010 (05.05.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **VON BENTEN, Rebekka** [DE/DE]; Marienstr. 18, 67063 Ludwigshafen (DE). **TALEBLOO, Alireza** [DE/DE]; Im Leimen 1, 55130 Mainz (DE). **KRÖGER, Harald** [DE/DE]; Eisenbahnstr. 73, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). **EIBECK, Peter** [DE/DE]; Lichtenbergerstr. 2, 67346 Speyer (DE).

(74) Anwalt: **JACOBI, Markus**; Isenbruck Bösl Hörschler LLP Patentanwälte, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: COMPONENT COMPRISING AN INSERT PART AND PLASTICS JACKETING AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : BAUTEIL UMFASSEND EIN EINLEGETEIL UND EINE KUNSTSTOFFUMMANTELUNG SOWIE VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a component comprising an insert part and plastics jacketing composed of at least two plastics components, wherein the insert part is enclosed by a first plastics component A1 or a first plastics component A2 and the first plastics component A1 or the first plastics component A2 is enclosed by a second plastics component B, wherein the second plastics component B is composed of B1: 10 to 99.99% by weight of at least one thermoplastic polyester, B2: 0.01 to 50% by weight of B21: at least one highly branched or hyperbranched polycarbonate with an OH number of 1 to 600 mg KOH/g of polycarbonate (according to DIN 53249, Part 2) or B22: at least one highly branched or hyperbranched polyester of the type A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> where x is at least 1.1 and y is at least 2.1 or mixtures thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Bauteil, umfassend ein Einlegeteil sowie eine Kunststoffummantelung aus mindestens zwei Kunststoffkomponenten, wobei das Einlegeteil von einer ersten Kunststoffkomponente A1 oder einer ersten Kunststoffkomponente A2 umschlossen ist und die erste Kunststoffkomponente A1 oder die erste Kunststoffkomponente A2 von einer zweiten Kunststoffkomponente B umschlossen ist, wobei und die zweite Kunststoffkomponente B aufgebaut ist aus B1 : 10 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters, B2: 0,01 bis 50 Gew.-% B21 : mindestens eines hoch- oder hyperververzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53249, Teil 2) oder B22: mindestens eines hoch- oder hyperververzweigten Polyesters des Typs A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 oder deren Mischungen.

WO 2011/138384 A1

**Bauteil umfassend ein Einlegeteil und eine Kunststoffummantelung sowie Verfahren zu seiner Herstellung**

Die Erfindung betrifft ein Bauteil, umfassend ein Einlegeteil sowie eine Kunststoffummantelung aus mindestens zwei Kunststoffkomponenten, wobei das Einlegeteil von einer Kunststoffkomponente A umschlossen wird und die erste Kunststoffkomponente A von einer zweiten Kunststoffkomponente B umschlossen ist. Die Erfindung betrifft weiterhin in Verfahren zur Herstellung eines solchen Bauteils.

Bauteile, die ein Einlegeteil und eine Kunststoffummantelung umfassen, werden z.B. bei Verwendung von metallischen Einlegeteilen für die Integration von Elektronikbauteilen beispielsweise in der Automobiltechnik oder der Luft- und Raumfahrttechnik eingesetzt. Hierbei ist ein mediendichter bzw. stoffschlüssiger Verbund im Bauteil erforderlich, um ein Eindringen von Feuchtigkeit bzw. Flüssigkeit und damit eine Schädigung der elektronischen Komponenten zu verhindern. Die Dichtheit des Bauteils muss auch dann gewährleistet bleiben, wenn das Bauteil Temperaturschwankungen unterliegt. Ein Grund für mangelhafte Dichtheit des Stoffschlusses bei Verbundkonstruktionen aus einem metallischen Einlegeteil mit einer Kunststoffummantelung kann z.B. aus einer schlechten Benetzung und somit einer schlechten Anhaftung der Metallkomponente durch die Kunststoffkomponente resultieren. Auch führen Unterschiede in der thermischen Ausdehnung der metallischen Komponente und der Kunststoffkomponente zu Spannungen, die Risse verursachen können.

Ein Bauteil in Form eines Steckers, bei dem ein metallisches Einlegeteil von einer Kunststoffummantelung umschlossen ist, ist beispielsweise aus EP-B 0 249 975 bekannt. Um eine dichte Verbindung zwischen Kunststoff und Metall zu erzielen, ist zwischen dem äußeren Kunststoffmaterial und dem metallischen Einlegeteil ein flexibles Kunststoffmaterial eingebracht. Das flexible Kunststoffmaterial ist z.B. ein unverstärktes thermoplastisches Elastomer.

Aus EP-A 1 496 587 ist ein Verbundbauteil bekannt, bei dem ein Flachkabel aus einer abgedichteten Struktur aus einem Kunststoffmaterial herausgeführt wird. Zur Abdichtung des Spaltes, an dem das Kabel aus dem Kunststoffmaterial austritt, wird die Öffnung durch einen Flüssigkautschuk aufgefüllt, der anschließend gehärtet wird.

Auch aus DE-C 100 53 115 ist eine Durchführung eines Kabels aus einem Kunststoffmantel beschrieben. Hier erfolgt die Abdichtung durch ein Dichtmittel, das adhäsiv sowohl zum Material der Tülle als auch zum Mantelmaterial der Leitungen ist. Als geeignete Dichtmittel sind z.B. Fett, Wachs, Harz, Bitumen oder dergleichen genannt.

Eine weitere Steckerverbindung, bei der metallische Stifte in einem festen Mantel aus einem Kunststoffmaterial aufgenommen sind, ist auch aus EP-A 0 245 975 bekannt. Ein flexibles Kunststoffmaterial wird zwischen die Metallstifte und den äußeren Mantel eingesetzt, um eine dichte Verbindung zu erzielen.

5

Ein Bauteil, bei dem Einlegeteil von einer Kunststoffschicht ummantelt ist, ist auch aus WO-A 2008/099009 bekannt. Bei diesem Bauteil wird das metallische Einlegeteil zunächst mit einer Kunststoffmasse von geringer Viskosität umhüllt und in einem zweiten Schritt wird die Umhüllung mit einer Kunststoffhartkomponente umspritzt. Als geeignete Kunststoffe, die die geringe Viskosität aufweisen, sind Polyamide, aliphatische Polyester oder Polyester auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen genannt.

10

15

Eine weitere Gehäusedurchführung, bei der ein elektrischer Kontakt durch ein Gehäuse geführt wird und bei dem die Gehäusedurchführung gegen das Eindringen unerwünschter Substanzen gedichtet ist, ist auch DE-B 10 2005 033 912 bekannt. Zum Abdichten wird die Rautiefe des Leiterelements im Dichtbereich durch Galvanisieren erhöht.

20

Ein Nachteil aller aus dem Stand der Technik bekannten Kunststoffumhüllungen von Einlegeteilen ist, dass diese insbesondere bei Einsatz unter Temperaturwechseln keine ausreichende Mediendichtheit bieten.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Bauteil, das ein Einlegeteil und eine Kunststoffummantelung umfasst, bereitzustellen, bei dem die Kunststoffummantelung auch bei einer Temperaturwechsellagerung eine ausreichende Mediendichtheit bietet.

30

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Bauteil, umfassend ein Einlegeteil sowie eine Kunststoffummantelung aus mindestens zwei Kunststoffkomponenten, wobei das Einlegeteil von einer ersten Kunststoffkomponente A1, wobei die erste Kunststoffkomponente A1 aufgebaut ist aus:

35

A11: 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, mindestens eines Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen;

40

A12: 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, mindestens eines Homo- oder Copolyester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polylactid (PLA), Polycaprolacton, Polyhydroxyalkanoaten und Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen;

A13: 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, a) eines Epoxidgruppen-haltigen Copolymers auf Basis Styrol, Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester, b) eines Bisphenol-A-Epoxids oder c) eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls, Fettsäureesters oder Fettsäureamids,

5

oder einer ersten Kunststoffkomponente A2, wobei die erste Kunststoffkomponente A2 aufgebaut ist aus:

A21: 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, mindestens eines thermoplastischen Styrol(co)polymeren,

10

A22: 0 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, mindestens eines thermoplastischen (Co-)Polyesters,

A23: 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, a) eines Epoxidgruppen-haltigen Copolymers auf Basis Styrol, Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester, b) eines Bisphenol-A-Epoxids oder c) eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls, Fettsäureesters oder Fettsäureamids,

15

umschlossen ist und die erste Kunststoffkomponente A1 oder die erste Kunststoffkomponente A2 von einer zweiten Kunststoffkomponente B umschlossen ist, wobei und die zweite Kunststoffkomponente B aufgebaut ist aus

20

B1: 10 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters,

25

B2: 0,01 bis 50 Gew.-%

B21: mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53249, Teil 2)

30

oder

B22: mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs  $A_xB_y$  mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1

35

oder deren Mischungen,

wobei die erste Kunststoffkomponente A1 oder die erste Kunststoffkomponente A2 und/oder die zweite Kunststoffkomponente B weiterhin enthalten können:

40

C 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffs.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen zweiten Kunststoffkomponente B in Kombination mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder der ersten Kunststoffkomponente A2, wobei die erste Kunststoffkomponente A1 aufgebaut ist aus dem mindestens einen Polyester auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen sowie dem mindestens einen Homo- oder Copolyester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polylactid, Polycaprolacton, Polyhydroxyalkanoaten und Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, und die erste Kunststoffkomponente A2 aufgebaut ist aus dem mindestens einen thermoplastischen Styrol(co)polymeren und gegebenenfalls dem mindestens einen thermoplastischen (Co-)Polyester, wird eine im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Kunststoffummantelungen deutlich verbesserte Mediendichtheit, insbesondere bei Einsatz des Bauteils bei Temperaturwechseln, erzielt. Eine weitere Verbesserung wird durch die innere Umspritzung mit der ersten Kunststoffkomponente A1 bzw. A2 und der Außenumspritzung mit der zweiten Kunststoffkomponente B erzielt.

Ein Vorteil der Verwendung der Komponente B ist, dass diese durch die Zugabe des hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates bzw. des hoch- oder hyperverzweigten Polyesters eine verbesserte Haftung zur ersten Kunststoffkomponente A1 bzw. A2 aufweist, wodurch der Verbund eine höhere Mediendichtheit erlangt. Von Vorteil ist auch eine bessere Fließfähigkeit und damit bessere Verarbeitbarkeit. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Einsatz der hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonate bzw. Polyester nicht zu einer Abnahme der mechanischen Eigenschaften bei Erhöhung der Zugabemenge des Additivs führt. Auch können die Strukturen der hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonate bzw. hoch- oder hyperverzweigten Polyester leicht an die Erfordernisse der Anwendung in Thermoplasten angepasst werden. Zudem vereinen die hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonate bzw. hoch- oder hyperverzweigten Polyester aufgrund ihres definierten Aufbaus vorteilhafte Eigenschaften, wie hohe Funktionalität, hohe Reaktivität, geringe Viskosität und gute Löslichkeit, in sich.

### **Erste Kunststoffkomponente A1**

Erfindungsgemäß ist die erste Kunststoffkomponente A1 aufgebaut aus:

A11: 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, mindestens eines teilaromatischen Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen;

A12: 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, mindestens eines Homo- oder Copolyester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polylactid (PLA), Polycaprolacton, Polyhydroxyalkanoaten und Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen;

5

A13: 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, a) eines Epoxidgruppen-haltigen Copolymers auf Basis Styrol, Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester, b) eines Bisphenol-A-Epoxids oder c) eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls, Fettsäureesters oder Fettsäureamids.

10

Zu den besonders bevorzugten teilaromatischen Polyestern A11 zählen Polyester, die als wesentliche Komponenten

1) eine Säurekomponente aus

15

1a) 30 bis 99 Mol-% mindestens einer aliphatischen oder mindestens einer cycloaliphatischen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate oder Mischungen davon

1b) 1 bis 70 Mol-% mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure oder deren esterbildendem Derivat oder Mischungen davon und

20

1c) 0 bis 5 Mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

2) eine Diolkomponente ausgewählt aus mindestens einem C<sub>2</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkandiol und mindestens einem C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkandiol oder Mischungen davon

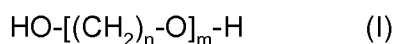
25

und gegebenenfalls darüber hinaus eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus

3) einer Komponente ausgewählt aus

30

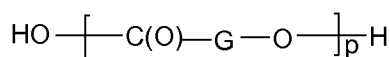
3a) mindestens einer Etherfunktionen enthaltenden Dihydroxyverbindung der Formel (I)



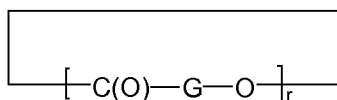
in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen

35

3b) mindestens einer Hydroxycarbonsäure oder Formel (IIa) oder (IIb)



(IIa)



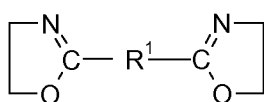
(IIb)

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen,  $-(\text{CH}_2)_q-$ , wobei q eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,  $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$  und  $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$ , wobei R für Methyl oder Ethyl steht

3c) mindestens einem Amino- $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{12}$ -alkanol oder mindestens einem Amino- $\text{C}_5$ -bis  $\text{C}_{10}$ -cycloalkanol oder Mischungen davon

3d) mindestens einem Diamino- $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_8$ -Alkan

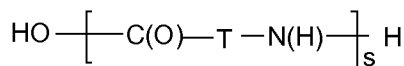
3e) mindestens einem 2,2'-Bisoxazolin der allgemeinen Formel (III)



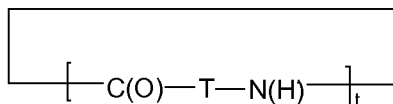
(III)

wobei R<sup>1</sup> eine Einfachbindung, eine  $(\text{CH}_2)_z$ -Alkylengruppe, mit z = 2, 3 oder 4, oder eine Phenylengruppe bedeutet

3f) mindestens einer Aminocarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den natürlichen Aminosäuren, Polyamiden, erhältlich durch Polykondensation einer Dicarbonsäure mit 4 bis 6 C-Atomen und einem Diamin mit 4 bis 10 C-Atomen, Verbindungen der Formeln (IVa) und (IVb)



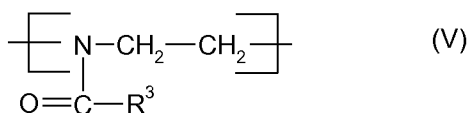
(IVa)



(IVb)

in der s eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und t eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und T für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen,  $-(\text{CH}_2)_u-$ , wobei u eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet,  $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$  und  $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2$ , wobei  $\text{R}^2$  für Methyl oder Ethyl steht,

und Polyoxazolinen mit der wiederkehrenden Einheit V



in der  $\text{R}^3$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{--C}_6\text{--Alkyl}$ ,  $\text{C}_5\text{--C}_8\text{--Cycloalkyl}$ , unsubstituierten oder mit  $\text{C}_1\text{--C}_4\text{--Alkyl}$ gruppen bis zu dreifach substituiertes Phenyl oder für Tetrahydrofuryl steht,

5

oder Mischungen aus 3a) bis 3f)

und

10 4) einer Komponente ausgewählt aus

4a) mindestens einer Verbindung mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen,

15 4b) mindestens eines Isocyanates

4c) mindestens eines Divinylethers

oder Mischungen aus 4a) bis 4c) enthalten.

20

Die Säurekomponente 1) der teilaromatischen Polyester A11 enthält in einer bevorzugten Ausführungsform von 30 bis 70, insbesondere von 40 bis 60 Mol-% 1a) und von 30 bis 70, insbesondere von 40 bis 60 Mol-% 1b).

25 Als aliphatische Säuren und die entsprechenden Derivate 1a) kommen im Allgemeinen solche mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, in Betracht. Sie können sowohl linear als auch verzweigt sein. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind in der Regel solche mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere solche mit 8 Kohlenstoffatomen. Prinzipiell  
30 können jedoch auch Dicarbonsäuren mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

Beispielhaft zu nennen sind: Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, 2-Methylglutarsäure, 3-Methylglutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Suberinsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Diglykolsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und 2,5-Norbornandicarbonsäure.

35



Als esterbildende Derivate der oben genannten aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, die ebenso verwendbar sind, sind insbesondere die Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylester, wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-isopropyl-, Di-n-butyl-, Di-iso-butyl-, Di-t-butyl-, Di-n-pentyl-, Di-iso-pentyl- oder Di-n-hexylester zu nennen. Anhydride der

5 Dicarbonsäuren können ebenfalls eingesetzt werden.

Dabei können die Dicarbonsäuren oder deren esterbildende Derivate einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden.

10 Bevorzugt werden Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure oder deren jeweilige esterbildende Derivate oder Mischungen davon eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure oder deren jeweilige esterbildende Derivate oder Mischungen davon eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Adipinsäure oder deren esterbildende Derivate, wie deren Alkylester oder deren Mischun-

15 gen eingesetzt. Als aliphatische Dicarbonsäure werden Sebacinsäure oder Mischungen von Sebacinsäure mit Adipinsäure bevorzugt eingesetzt, wenn Polymermischungen mit „harten“ bzw. „spröden“ Komponenten A12 wie beispielsweise Polyhydroxybutyrat oder insbesondere Polylactid hergestellt werden. Als aliphatische Dicarbonsäure werden Bern-

20 steinsäure oder Mischungen von Bernsteinsäure mit Adipinsäure bevorzugt eingesetzt, wenn Polymermischungen mit „weichen“ bzw. „zähen“ Komponenten A12 wie beispielsweise Polyhydroxybutyratcovaleriat hergestellt werden.

Bernsteinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Brassylsäure haben zudem den Vorteil dass sie als nachwachsende Rohstoffe zugänglich sind.

25 Als aromatische Dicarbonsäure 1b) sind im Allgemeinen solche mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise solche mit 8 Kohlenstoffatomen zu nennen. Beispielhaft erwähnt seien Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthoesäure und 1,5-Naphthoe-säure sowie esterbildende Derivate davon. Dabei sind insbesondere die Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester, z.B.

30 Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-iso-propyl-, Di-n-butyl-, Di-iso-butyl-, Di-t-butyl-, Di-n-pentyl-, Di-iso-pentyl- oder Di-n-hexylester zu nennen. Die Anhydride der Dicarbonsäuren 1b) sind ebenso geeignete esterbildende Derivate.

Prinzipiell können jedoch auch aromatische Dicarbonsäuren 1b) mit einer größeren Anzahl

35 an Kohlenstoffatomen, beispielsweise bis zu 20 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

Die aromatischen Dicarbonsäuren oder deren esterbildende Derivate 1b) können einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Terephthalsäure oder deren esterbildende Derivate wie Dimethylterephthalat, ver-

40 wendet.

Als sulfonatgruppenhaltige Verbindung setzt man üblicherweise ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer sulfonatgruppenhaltigen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate ein, bevorzugt Alkalimetallsalze der 5-Sulphoisophthalsäure oder deren Mischungen, besonders bevorzugt das Natriumsalz.

5

Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen enthält die Säurekomponente 1) von 40 bis 60 Mol-% 1a), von 40 bis 60 Mol-% 1b) und von 0 bis 2 Mol-% 1c). Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Säurekomponente 1) von 40 bis 59,9 Mol-% 1a), von 40 bis 59,9 Mol-% 1b) und von 0,1 bis 1 Mol-% 1c), insbesondere von 40 bis 59,8 Mol-% 1a), von 40 bis 59,8 Mol-% 1b) und von 0,2 bis 0,5 Mol-% 1c).

10

Im Allgemeinen werden die Diole 2) unter verzweigten oder linearen Alkandiolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder Cycloalkandiolen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt.

15

Beispiele geeigneter Alkandiole sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol); Cyclopentandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol. Besonders bevorzugt sind 1,4-Butandiol, insbesondere in Kombination mit Adipinsäure als Komponente a1) und 1,3-Propandiol, insbesondere in Kombination mit Sebacinsäure als Komponente a1). 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol haben zudem den Vorteil, dass sie als nachwachsende Rohstoffe zugänglich sind. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Alkandiole verwendet werden.

20

25

Abhängig davon, ob ein Überschuss an Säure- oder OH-Endgruppen gewünscht wird, kann entweder die Komponente A oder die Komponente B im Überschuss eingesetzt werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann das Molverhältnis der eingesetzten Komponenten A zu B im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1, bevorzugt im Bereich von 0,6:1 bis 1,1:1 liegen.

30

Neben den Komponenten 1) und 2) können die Polyester, auf denen die erfindungsgemäßen Polyestermischungen basieren, weitere Komponenten enthalten.

35

Als Dihydroxyverbindungen 3a) setzt man bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran (Poly-THF), besonders bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol und Polyethylenglykol, ein, wobei man auch Mischungen davon oder Verbindungen, die unterschiedliche Variablen n aufweisen (siehe

40

Formel (I)), einsetzt, beispielsweise Polyethylenglykol, das Propyleneinheiten ( $n = 3$ ) enthält, beispielsweise erhältlich durch Polymerisation nach an sich bekannten Methoden von zuerst Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid, besonders bevorzugt ein Polymer auf Basis von Polyethylenglykol, mit unterschiedlichen Variablen  $n$ , wobei Einheiten gebildet aus Ethylenoxid überwiegen. Das Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polyethylenglykols wählt man in der Regel im Bereich von 250 bis 8000, bevorzugt von 600 bis 3000 g/mol.

Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen können beispielsweise von 15 bis 98, bevorzugt 60 bis 99,5 Mol-% der Diole 2) und 0,2 bis 85, bevorzugt 0,5 bis 30 Mol-% der Dihydroxyverbindungen 3a), bezogen auf die molare Menge von 2) und 3a), für die Herstellung der teilaromatischen Polyester verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydroxycarbonsäure 3b) ein: Glykolsäure, D-, L-, D,L-Milchsäure, 6-Hydroxyhexansäure, deren cyclische Derivate wie Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion), D-, L-Dilactid (3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), p-Hydroxybenzoesäure sowie deren Oligomere und Polymere wie 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure, Polylactid (beispielsweise als NatureWorks® (Fa. Cargill) erhältlich) sowie eine Mischung aus 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyvaleriansäure (letzteres ist unter dem Namen Biopol® von Zeneca erhältlich), besonders bevorzugt für die Herstellung von teilaromatischen Polyestern sind die niedermolekularen und cyclischen Derivate davon.

Die Hydroxycarbonsäuren können beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 50, bevorzugt von 0,1 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Menge an 1) und 2) verwendet werden.

Als Amino- $C_2$ - $C_{12}$ -alkanol oder Amino- $C_5$ - $C_{10}$ -cycloalkanol (Komponente 3c), wobei hierunter auch 4-Aminomethylcyclohexanmethanol fallen soll, setzt man bevorzugt Amino- $C_2$ - $C_6$ -alkanole wie 2-Aminoethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 5-Aminopentanol, 6-Aminohexanol sowie Amino- $C_5$ - $C_6$ -cycloalkanole wie Aminocyclopentanol und Aminocyclohexanol oder Mischungen davon ein.

Als Diamino- $C_1$ - $C_8$ -alkan (Komponente 3d) setzt man bevorzugt Diamino- $C_4$ - $C_6$ -alkane ein wie 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan (Hexamethyldiamin, "HMD").

Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann von 0,5 bis 99,5 Mol-%, bevorzugt 0,5 bis 50 Mol-%, 3c), bezogen auf die Molmenge von 2), und von 0 bis 50, bevorzugt von 0 bis 35 Mol-%, 3d), bezogen auf die Molmenge von 2), für die Herstellung der teilaromatischen Polyester eingesetzt werden.

Die 2,2'-Bisoxazoline 3e) der allgemeinen Formel (III) sind im Allgemeinen erhältlich durch das Verfahren aus Angew. Chem. Int. Edit., Vol. 11 (1972), S. 287–288. Besonders bevorzugte Bisoxazoline sind solche, in denen R<sup>1</sup> eine Einfachbindung, eine (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Alkylengruppe, mit z = 2,3 oder 4 wie Methylen, Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Propan-1,2-diyl, oder eine Phenylengruppe bedeutet. Als besonders bevorzugte Bisoxazoline seien 2,2'-Bis(2-oxazolin), Bis(2-oxazoliny)l)methan, 1,2-Bis(2-oxazoliny)l)ethan, 1,3-Bis(2-oxazoliny)l)propan oder 1,4-Bis(2-oxazoliny)l)butan, insbesondere 1,4-Bis(2-oxazoliny)l)benzol, 1,2-Bis(2-oxazoliny)l)benzol oder 1,3-Bis(2-oxazoliny)l)benzol genannt.

Zur Herstellung der teilaromatischen Polyester A11 können beispielsweise von 70 bis 98 Mol-% 2), bis 30 Mol-% 3c) und 0,5 bis 30 Mol-% 3d) und 0,5 bis 30 Mol-% 3e), jeweils bezogen auf die Summe der Molmengen der Komponenten 2), 3c), 3d) und 3e), verwendet werden. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist es möglich von 0,1 bis 5, bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-% 3e), bezogen auf das Gesamtgewicht von 1) und 2), einzusetzen.

Als Komponente 3f) können natürliche Aminocarbonsäuren verwendet werden. Zu diesen zählen Valin, Leucin, Isoleucin, Threonin, Methionin, Phenylalanin, Tryptophan, Lysin, Alanin, Arginin, Aspartamsäure, Cystein, Glutaminsäure, Glycin, Histidin, Prolin, Serin, Trysin, Asparagin oder Glutamin.

Bevorzugte Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formeln (IVa) und (IVb) sind die, worin s eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und t eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 1 oder 2 bedeuten und T ausgewählt ist aus der Gruppe Phenylen und -(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-, wobei u 1, 5 oder 12 bedeutet.

Ferner kann 3f) auch ein Polyoxazolin der allgemeinen Formel (V) sein. 3f) kann aber auch eine Mischung unterschiedlicher Aminocarbonsäuren und/oder Polyoxazoline sein.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann 3f) in Mengen von 0,01 bis 50, bevorzugt von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten 1) und 2), eingesetzt werden.

Als weitere Komponenten, die optional zur Herstellung der teilaromatischen Polyester eingesetzt werden können, zählen Verbindungen 4a), die mindestens drei zur Esterbildung befähigte Gruppen enthalten.

Die Verbindungen 4a) enthalten bevorzugt drei bis zehn funktionelle Gruppen, welche zur Ausbildung von Esterbindungen fähig sind. Besonders bevorzugte Verbindungen 4a) ha-

ben drei bis sechs funktionelle Gruppen dieser Art im Molekül, insbesondere drei bis sechs Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen. Beispielhaft seien genannt:

Weinsäure, Zitronensäure, Apfelsäure;

- 5 Trimethylolpropan, Trimethylolethan;  
Pentaerythrit;  
Polyethertriol;  
Glycerin;  
Trimesinsäure;  
10 Trimellitsäure, -anhydrid;  
Pyromellitsäure, -dianhydrid und  
Hydroxyisophthalsäure.

- 15 Die Verbindungen 4a) werden in der Regel in Mengen von 0,01 bis 15, bevorzugt 0,05 bis 10, besonders bevorzugt 0,1 bis 4 Mol-%, bezogen auf die Komponente 1) eingesetzt.

Als Komponente 4b) werden ein oder eine Mischung unterschiedlicher Isocyanate eingesetzt. Es können aromatische oder aliphatische Diisocyanate eingesetzt werden. Es können aber auch höher funktionelle Isocyanate verwendet werden.

20

Unter einem aromatischen Diisocyanat 4b) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung vor allem

- 25 Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat oder Xylylen-diisocyanat verstanden.

- 30 Darunter werden 2,2'-, 2,4'- sowie 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat als Komponente 4b) besonders bevorzugt. Im Allgemeinen werden letztere Diisocyanate als Mischung eingesetzt.

- 35 Als dreikerniges Isocyanat 4b) kommt auch Tri(4-isocyanophenyl)methan in Betracht. Die mehrkernigen aromatischen Diisocyanate fallen beispielsweise bei der Herstellung von ein- oder zweikernigen Diisocyanaten an.

In untergeordneten Mengen, z.B. bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente 4b), kann die Komponente 4b) auch Urethiongruppen, beispielsweise zum Verkappen der Isocyanatgruppen, enthalten.

Unter einem aliphatischen Diisocyanat 4b) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung vor allem lineare oder verzweigte Alkylendiisocyanate oder Cycloalkylendiisocyanate mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. 1,6-Hexamethylenendiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Methylen-bis(4-isocyanatocyclohexan), verstanden. Besonders bevorzugte aliphatische Diisocyanate 4b) sind 1,6-Hexamethylenendiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

Zu den bevorzugten Isocyanuraten zählen die aliphatischen Isocyanurate, die sich von Alkylendiisocyanaten oder Cycloalkylendiisocyanaten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. Isophorondiisocyanat oder Methylen-bis(4-isocyanatocyclohexan), ableiten. Dabei können die Alkylendiisocyanate sowohl linear als auch verzweigt sein. Besonders bevorzugt werden Isocyanurate, die auf n-Hexamethylenendiisocyanat basieren, beispielsweise cyclische Trimere, Pentamere oder höhere Oligomere des n-Hexamethylenendiisocyanats.

Im allgemeinen wird die Komponente 4b) in Mengen von 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 4 Mol-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 4 Mol-% bezogen auf die Summe der Molmengen von 1) und 2) verwendet.

Als Divinylether 4c) kann man im Allgemeinen alle üblichen und kommerziell erhältlichen Divinylether einsetzen. Bevorzugt verwendet werden 1,4-Butandiol-divinylether, 1,6-Hexandiol-divinylether oder 1,4-Cyclohexandimethanol-divinylether oder Mischungen davon.

Bevorzugt werden die Divinylether in Mengen von 0,01 bis 5, insbesondere von 0,2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von 1) und 2), eingesetzt.

Beispiele bevorzugter teilaromatischer Polyester basieren auf den folgenden Komponenten

1), 2), 4a)  
1), 2), 4b)  
1), 2), 4a), 4b)  
1), 2), 4c)  
1), 2), 3a)

1), 2), 3a), 4c)  
1), 2), 3c), 3d)  
1), 2), 3c), 3d), 3e)  
1), 2), 4a), 3c), 3e)  
1), 2), 3c), 4c)

1), 2), 3c), 4a)

1), 2), 3a), 3c), 4c)

1), 2), 3b)

5 Darunter sind teilaromatische Polyester, die auf 1), 2), 4a) oder 1), 2), 4b) oder auf 1), 2), 4a), 4b) basieren, besonders bevorzugt. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform basieren die teilaromatischen Polyester auf 1), 2), 3c), 3d), 3e) oder 1), 2), 4a), 3c), 3e).

10 Bevorzugt ist als teilaromatischer Polyester A11 ein statistischer Copolyester aus Terephthalsäure (10-40 Mol-%), 1,4-Butandiol (50 Mol-%) und Adipinsäure oder Sebacinsäure (10-40 Mol-%), wobei die Summe der Monomeren 100 Gew.-% ergibt. Besonders bevorzugt ist ein statistischer Copolyester aus Terephthalsäure (15-35 Mol-%), 1,4-Butandiol (50 Mol-%) und Adipinsäure (15-35 Mol-%), wobei die Summe der Monomeren 100 Gew.-% ergibt.

15

Der Homo- oder Copolyester A12 ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polylactid (PLA), Polycaprolacton, Polyhydroxyalkanoaten, zum Beispiel PHB oder PHB/V, und Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform weist mindestens einer der in der Kunststoffkomponente A1 enthaltenen Polyester einen niedrigeren Schmelzpunkt auf als der Polyester B1 der zweiten Kunststoffkomponente B.

25 Vorteil der niedrigeren Schmelztemperatur ist, dass durch Anschmelzen der ersten Kunststoffkomponente A1 beim Überspritzen mit der zweiten Kunststoffkomponente B ein besonders dichter Verbund möglich wird.

30 Zusätzlich kann die erste Kunststoffkomponente A1 eines oder mehrere Additive enthalten. Die Additive sind dabei üblicherweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zähmodifizierer, Flammenschutzmittel, Nukleierungsmittel, Ruß, Pigmente, Farbmittel, Formtrennmittel, Wärmealterungsstabilisatoren, Antioxidantien, Verarbeitungsstabilisatoren, Gleit- und Antiblockmittel, Wachse, Weichmittel, Tenside, Antistatika und Antifog-Mittel. Der Anteil der Additive bezogen auf die Masse der Kunststoffkomponente A1 liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 15 Gew.-%.

35

Weiterhin können auch faser- oder teilchenförmige Füllstoffe enthalten sein. Geeignete faser- oder teilchenförmige Füllstoffe können anorganisch oder organisch sein. Geeignet sind z.B. Glasfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, Kaolin, calciniertes Kaolin, Talkum, Kreide, Silikate, Glimmer, Wollastonite, Montmorillonite, cellulosehaltige Fasern wie  
40 Baumwolle, Flachs, Hanf, Brennesselfasern oder ähnliche, amorphe Kieselsäure und ge-

pulverter Quarz. Von den faser- oder teilchenförmigen Füllstoffen sind die teilchenförmigen Füllstoffe besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Minerale und Glaskugeln, insbesondere Glaskugeln. Der Anteil an faser- oder teilchenförmigen Füllstoffen bezogen auf die Masse der Kunststoffkomponente A1 liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 50 Gew.-%. Wenn die erste Kunststoffkomponente A1 Glaskugeln enthält, so liegt der Anteil der Glaskugeln vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der ersten Kunststoffkomponente A1.

Zur besseren Verträglichkeit mit der ersten Kunststoffkomponente A1 können die Füllstoffe an ihrer Oberfläche z.B. mit einer organischen Verbindung oder einer Silanverbindung behandelt sein.

Als Zähmodifizierer für die erste Kunststoffkomponente A1 eignen sich z.B. Copolymerisate, die aufgebaut sind aus mindestens zwei Monomereinheiten ausgewählt aus Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureestern mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente. Geeignete Zähmodifizierer sind z.B. aus WO-A 2007/009930 bekannt.

In der ersten Kunststoffkomponente A1 können Flammschutzmittel in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der ersten Kunststoffkomponente A1, enthalten sein. Geeignete Flammschutzmittel sind z.B. halogenhaltige Flammschutzmittel, halogenfreie Flammschutzmittel, auf Melamincyanurat basierende Flammschutzmittel, phosphorhaltige Flammschutzmittel oder blähgraphithaltige Flammschutzmittel.

Erfindungsgemäß ist in der Kunststoffkomponente A1 mindestens ein Verträglichkeitsvermittler A13 enthalten. Der Anteil des mindestens einen Verträglichkeitsvermittlers liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Kunststoffkomponente A1.

Die eingesetzten Verträglichkeitsvermittler können sowohl die Einbindung der Komponente A12 in die Matrix des teilaromatischen Polyesters A11 verbessern oder auch als Haftvermittler zwischen der ersten Kunststoffkomponente A1 und der zweiten Kunststoffkomponente B dienen. Als Verträglichkeitsvermittler eignen sich z.B. mit Glycidylmethacrylaten gepfropfte Styrol(co)polymere, wie sie beispielsweise in Macromol. Symp. 2006, 233, Seiten 17-25 beschrieben sind. Auch mit Isocyanatgruppen gepfropfte Styrol(co)polymere, Poly[methylen(phenylenisocyanat)], Bisoxazoline, mit Oxazolingruppen gepfropfte Styrolcopolymere oder mit Maleinsäureanhydrid gepfropfte Styrolcopolymere sind geeignet. Insbesondere geeignet sind mit Epoxyfunktionalitäten ausgestattete Styrolcopolymere mit Methacrylsäureanteil. Bevorzugt sind statistische, epoxyfunktionalisierte Styrol-Acrylsäure-Copolymere mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 3000 bis 8500 g/mol und ei-



nem Funktionalisierungsgrad von mehr als zwei Epoxygruppen pro Molekülkette. Besonders bevorzugt sind statistische, epoxyfunktionalisierte Styrol-Acrylsäure-Copolymere mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 5000 bis 7000 g/mol und einem Funktionalisierungsgrad von mehr als vier Epoxygruppen pro Molekülkette.

5

### Erste Kunststoffkomponente A2

Erfindungsgemäß ist die erste Kunststoffkomponente A2 aufgebaut aus:

10

A21: 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, mindestens eines thermoplastischen Styrol(co)-polymeren,

15

A22: 0 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, mindestens eines thermoplastischen (Co-)Polyesters,

20

A23: 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, a) eines Epoxidgruppen-haltigen Copolymers auf Basis Styrol, Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester, b) eines Bisphenol-A-Epoxids oder c) eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls, Fettsäureesters oder Fettsäureamids.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erste Kunststoffkomponente A2 50 bis 100 Gew.-% des mindestens einen thermoplastischen Styrol(co)polymeren und insbesondere 70 bis 100 Gew.-%. Entsprechend ist der Anteil des mindestens einen thermoplastischen (Co-)Polyesters vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% und insbesondere 0 bis 30 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist eine Ausführung, in der 70 bis 90 Gew.-% eines thermoplastischen Styrol(co)polymeren und 10 bis 30 Gew.-% eines thermoplastischen (Co-)Polyesters enthalten sind.

30

Das thermoplastische Styrol(co)polymer A21 ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol-Butadien-Copolymeren, Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (SAN),  $\alpha$ -Methylstyrol-Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, Styrol-Acrylnitril-Copolymeren mit partikelförmiger Kautschukphase aus Dienpolymerisaten oder Alkylacrylaten und  $\alpha$ -Methylstyrol-Styrol-Acrylnitril-Copolymeren mit partikelförmiger Kautschukphase aus

35

Dienpolymerisaten oder Alkylacrylaten, wobei die von Styrol verschiedenen Monomereinheiten jeweils mit einem Anteil von 15 bis 40 Gew.-% in den Copolymeren enthalten sind.

40

Die Komponente A21 enthält in der Regel 15 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 55 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, partikelförmigen Pfropfkautschuk und 40 bis 85 Gew.-%,

bevorzugt 45 bis 75 Gew.-%, insbesondere 50 bis 70 Gew.-%, thermoplastisches Styrol-(Co)polymer, wobei die Gewichtsprozente jeweils auf das Gesamtgewicht aus partikelförmigen Ppropfkautschuk und thermoplastischem (Co)polymer bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

5

Zusätzlich kann das thermoplastische Styrol(co)polymer A21  $\alpha$ -Methylstyrol oder n-Phenylmaleinimid mit einem Anteil von 0 bis 70 Gew.-%, enthalten.

Die Masseanteile der von Styrol verschiedenen Monomereinheiten bzw. der Anteil des  $\alpha$ -Methylstyrols oder n-Phenylmaleinimids bezieht sich dabei jeweils auf die Masse des thermoplastischen Styrol(co)polymers A21.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Styrolkomponente A21 als Kautschukphase einen partikelförmigen Ppropfkautschuk auf Butadienbasis und als thermoplastische Hartphase Copolymerisate aus vinylaromatischen Monomeren und Vinylcyaniden (SAN), insbesondere aus Styrol und Acrylnitril, besonders bevorzugt aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril.

Bevorzugt werden Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymerisate (ABS) als mit einem partikelförmigen Ppropfkautschuk schlagzähmodifiziertes SAN eingesetzt.

Unter ABS-Polymerisaten werden im Allgemeinen schlagzähmodifizierte SAN-Polymerisate verstanden, bei denen Dien-Polymerisate, insbesondere 1,3-Polybutadien, in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril vorliegen. ABS-Polymerisate und ihre Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in DIN EN ISO 2580-1 DE vom Februar 2003, WO 02/00745 und WO 2008/020012, sowie in Modern Styrenic Polymers, Edt. J. Scheirs, Wiley & Sons 2003, pp. 305-338.

Der thermoplastische Polyester A22 ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und Copolyestern aus einer oder mehreren Disäuren mit einem oder mehreren Diolen und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Lactonen sowie Mischungen aus mindestens zwei dieser Polyester.

35

Geeignete Disäuren, aus denen der Copolyester aufgebaut ist, sind z.B. ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Adipinsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Acelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäuren, Cyclohexandicarbonsäuren und deren Mischungen.

40

Geeignete Diole, aus denen der Copolyester aufgebaut ist, sind z.B. solche, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Neopentylglykol, Polytetrahydrofuran und deren Mischungen.

5

Wenn zusätzlich eines oder mehrere Lactone zum Aufbau des Copolyesters verwendet werden, so sind diese vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\epsilon$ -Caprolacton, Hexano-4-Lacton,  $\gamma$ -Butyrolacton und  $\gamma$ -Valerolacton.

- 10 Bevorzugt ist als thermoplastischer Polyester A22 ein statistischer Copolyester aus Terephthalsäure (10-40 Mol-%), 1,4-Butandiol (50 Mol-%) und Adipinsäure oder Sebacinsäure (10-40 Mol-%), wobei die Summe der Monomeren 100 Gew.-% ergibt. Besonders bevorzugt ist ein statistischer Copolyester aus Terephthalsäure (15-35 Mol-%), 1,4-Butandiol (50 Mol-%) und Adipinsäure (15-35 Mol-%), wobei die Summe der Monomeren 100 Gew.-% ergibt.
- 15

In einer bevorzugten Ausführungsform weist mindestens einer der in der Kunststoffkomponente A2 enthaltenen Polyester einen niedrigeren Schmelzpunkt auf als der Polyester B1 der zweiten Kunststoffkomponente B.

20

Vorteil der niedrigeren Schmelztemperatur ist, dass durch Anschmelzen der ersten Kunststoffkomponente A2 beim Überspritzen mit der zweiten Komponente B ein besonders dichter Verbund möglich wird.

- 25 Zusätzlich kann die erste Kunststoffkomponente A2 eines oder mehrere Additive enthalten. Die Additive sind dabei üblicherweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus faser- oder teilchenförmigen Füllstoffen, Zähmodifizierer, Flammenschutzmittel, Nukleierungsmittel, Ruß, Pigmente, Farbmittel, Formtrennmittel, Wärmealterungsstabilisatoren, Antioxidantien, Verarbeitungsstabilisatoren und Verträglichkeitsvermittler.

30

Geeignete faserförmige Füllstoffe sind z.B. Glasfasern, Kohlenstofffasern oder Aramidfasern. Üblicherweise eingesetzte teilchenförmige Füllstoffe sind z.B. Kaolin, calciniertes Kaolin, Talkum, Kreide, amorphe Kieselsäure und gepulverter Quarz. Von den faser- oder teilchenförmigen Füllstoffen sind die teilchenförmigen Füllstoffe besonders bevorzugt.

- 35 Ganz besonders bevorzugt sind Minerale und Glaskugeln, insbesondere Glaskugeln. Wenn die erste Kunststoffkomponente A2 Glaskugeln enthält, so liegt der Anteil der Glaskugeln vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der ersten Kunststoffkomponente A2.

Zur besseren Verträglichkeit mit der ersten Kunststoffkomponente A2 können die Füllstoffe an ihrer Oberfläche z.B. mit einer organischen Verbindung oder einer Silanverbindung behandelt sein.

- 5 Als Zähmodifizierer für die erste Kunststoffkomponente A2 eignen sich z.B. Copolymerisate, die aufgebaut sind aus mindestens zwei Monomereinheiten ausgewählt aus Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureestern mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente. Geeignete Zähmodifizierer sind z.B. aus WO-A 2007/009930 bekannt.

10

In der ersten Kunststoffkomponente A2 können Flammenschutzmittel in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der ersten Kunststoffkomponente A2, enthalten sein. Geeignete Flammenschutzmittel sind z.B. halogenhaltige Flammenschutzmittel, halogenfreie Flammenschutzmittel, auf Melamincyanurat basierende Flammenschutzmittel, phosphorhaltige Flammenschutzmittel oder blähgraphithaltige Flammenschutzmittel.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist in der Kunststoffkomponente A2 mindestens ein Verträglichkeitsvermittler enthalten. Der Anteil des mindestens einen Verträglichkeitsvermittlers liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Kunststoffkomponente A2.

20

Die eingesetzten Verträglichkeitsvermittler können sowohl die Einbindung der Komponente A22 in die Matrix des Styrol(co)polymers A21 verbessern oder auch als Haftvermittler zwischen der ersten Kunststoffkomponente A2 und der zweiten Kunststoffkomponente B dienen. Als Verträglichkeitsvermittler eignen sich z.B. mit Glycidylmethacrylaten gepfropfte Styrol(co)polymere, wie sie beispielsweise in Macromol. Symp. 2006, 233, Seiten 17-25 beschrieben sind. Auch mit Isocyanatgruppen gepfropfte Styrol(co)polymere, Poly[methylen(phenylenisocyanat)], Bisoxazoline, mit Oxazolingruppen gepfropfte Styrolcopolymere oder mit Maleinsäureanhydrid gepfropfte Styrolcopolymere sind geeignet. Insbesondere geeignet sind mit Epoxyfunktionalitäten ausgestattete Styrolcopolymere mit Methacrylsäureanteil. Bevorzugt sind statistische, epoxyfunktionalisierte Styrol-Acrylsäure-Copolymere mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 3000 bis 8500 g/mol und einem Funktionalisierungsgrad von mehr als zwei Epoxygruppen pro Molekülkette. Besonders bevorzugt sind statistische, epoxyfunktionalisierte Styrol-Acrylsäure-Copolymer mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 5000 bis 7000 g/mol und einem Funktionalisierungsgrad von mehr als vier Epoxygruppen pro Molekülkette.

30

35

40

**Zweite Kunststoffkomponente B**

Als Komponente B1 enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 99,99, bevorzugt 30 bis 97,99 und insbesondere 30 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters, welcher verschieden von B22 ist.

Allgemein werden Polyester B1 auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

- 10 Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate, insbesondere solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

20 Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 Mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 Mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

30 Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester B1 sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Die Viskositätszahl der Polyester B1 liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25 °C) gemäß ISO 1628.

5 Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

10 Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente B1 eine Mischung von PBT mit Polyestern, welche verschieden von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% B1.

15 Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im Allgemeinen:

20 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgussverarbeitung, Anfahware bei der Spritzgussverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.

25 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

30 Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

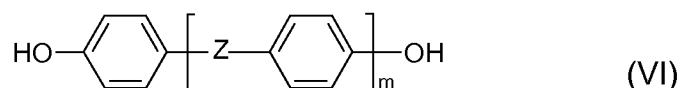
35 Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge höchstens 10 mm, vorzugsweise höchstens 8 mm betragen sollte.

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise maximal 0,2 %, insbesondere maximal 0,05 %.

- 5 Als weitere Gruppe sind vollaromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis  
 10 100 Mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 Mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

15 Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel (VI)



in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat.  
 20 Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

- 25 Dihydroxydiphenyl,  
 Di-(hydroxyphenyl)alkan,  
 Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,  
 Di-(hydroxyphenyl)sulfid,  
 Di-(hydroxyphenyl)ether,  
 30 Di-(hydroxyphenyl)keton,  
 di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,  
 α,α'-Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,  
 Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol  
 Resorcin und  
 35 Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

4,4'-Dihydroxydiphenyl,  
 2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan  
 $\alpha,\alpha'$ -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,  
 2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und  
 5 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

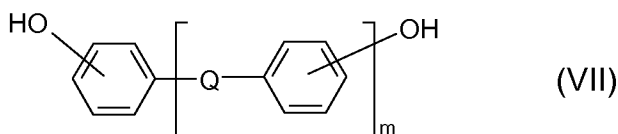
2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan  
 10 2,2-Di-(3',5-dichlordihydroxyphenyl)propan,  
 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,  
 3,4'-Dihydroxybenzophenon,  
 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und  
 2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

15 oder deren Mischungen bevorzugt.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und voll-  
 aromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im Allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des  
 20 Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwen-  
 det werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-  
 A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B.  
 25 Hytrel® (DuPont).

Als Polyester sollen erfindungsgemäß auch halogenfreie Polycarbonate verstanden wer-  
 den. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von  
 Diphenolen der allgemeinen Formel (VII)



worin Q eine Einfachbindung, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen-, eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyliden-, eine C<sub>3</sub>-  
 bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylidengruppe, eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder  
 -SO<sub>2</sub>- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.



Die Diphenole können an den Phenylenresten auch Substituenten haben wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy.

Bevorzugte Diphenole der Formel (VII) sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

- 10 Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente B1 geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

- 15 Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

- 20 Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten  $\eta_{\text{rel}}$  von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten  $M_w$  (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 g/mol.

- 25 Die Diphenole der allgemeinen Formel (VII) sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

- 30 Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

- 35 Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

Als weitere geeignete Komponenten B1 seien amorphe Polyester carbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

20

Als Komponente B2 enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 20 und insbesondere 0,7 bis 10 Gew.-% mindestens eines hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonates, mit einer OH-Zahl von 1 bis 600, vorzugsweise 10 bis 550 und insbesondere von 50 bis 550 mgKOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2) als Komponente B21 oder mindestens eines hypervverzweigten Polyesters als Komponente B22 oder deren Mischungen wie nachstehend erläutert wird.

25

Unter hypervverzweigten Polycarbonaten B21 werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carbonatgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hypervverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

30

35

Unter „hypervverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), dass heißt die mittlere Anzahl

dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Molekül, 10 bis 99.9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 % beträgt.

Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, daß  
5 der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30. Der Begriff „hochverzweigt“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym zu „dendrimer“ verwendet.

Vorzugsweise weist die Komponente B21 ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes  $M_n$  von  
10 100 bis 15000, vorzugsweise von 200 bis 12000 und insbesondere von 500 bis 10000 g/mol (GPC, Standard PMMA).

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  beträgt insbesondere von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $-140^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von  $-60$  bis  $120^\circ\text{C}$  (gemäß DSC, DIN 53765).

Insbesondere beträgt die Viskosität (mPas) bei  $23^\circ\text{C}$  (gemäß DIN 53019) von 50 bis  
15 200000, insbesondere von 100 bis 150000 und ganz besonders bevorzugt von 200 bis 100000.

20 Die Komponente B21 ist vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:

a) Umsetzung mindestens eines organischen Carbonats (BA) der allgemeinen Formel  
25  $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$  mit mindestens einem aliphatischen Alkohol (BB), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist, unter Eliminierung von Alkoholen ROH zu einem oder mehreren Kondensationsprodukten (BK), wobei es sich bei R jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt, sowie

30 b) intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (BK) zu einem hochfunktionalen, hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonat,

wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonaten im Reaktionsgemisch so gewählt wird, dass die Kondensationsprodukte (BK) im Mittel entweder eine  
35 Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe aufweisen.

Bei den Resten R der als Ausgangsmaterial eingesetzten organischen Carbonate (BA) der  
40 allgemeinen Formel  $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$  handelt es sich jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlen-

wasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen. Die beiden Reste R können auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und besonders bevorzugt um einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen.

5

Dialkyl- oder Diarylcarbonate können zum Beispiel hergestellt werden aus der Reaktion von aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkoholen, vorzugsweise Monoalkoholen mit Phosgen. Weiterhin können sie auch über oxidative Carbonylierung der Alkohole oder Phenole mittels CO in Gegenwart von Edelmetallen, Sauerstoff oder NO<sub>x</sub> hergestellt werden. Zu Herstellmethoden von Diaryl- oder Dialkylcarbonaten siehe auch „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

10

Beispiele geeigneter Carbonate umfassen aliphatische oder aromatische Carbonate wie Ethylencarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dixylylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Dicyclohexylcarbonat, Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylcarbonat oder Didodecylcarbonat.

20

Bevorzugt werden aliphatische Carbonate eingesetzt, insbesondere solche, bei denen die Reste 1 bis 5 C-Atome umfassen, wie zum Beispiel Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat oder Diisobutylcarbonat.

25

Die organischen Carbonate werden mit mindestens einem aliphatischen Alkohol (BB), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist oder Gemischen zweier oder mehrerer verschiedener Alkohole umgesetzt.

30

Beispiele für Verbindungen mit mindestens drei OH-Gruppen umfassen Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Tris(hydroxymethyl)amin, Tris(hydroxyethyl)amin, Tris(hydroxypropyl)amin, Pentaerythrit, Bis(trimethylolpropan) oder Zucker, wie zum Beispiel Glucose, tri- oder höherfunktionelle Polyetherole auf Basis tri- oder höherfunktioneller Alkohole und Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Polyesterole. Dabei sind Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, sowie deren Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid oder Propylenoxid besonders bevorzugt.

35

Diese mehrfunktionellen Alkohole können auch in Mischung mit difunktionellen Alkoholen (BB') eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller eingesetzten Alkohole zusammen größer als 2 ist. Beispiele geeigneter Verbindungen mit zwei

40

OH-Gruppen umfassen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, difunktionelle Polyether- oder Polyesterole.

5

Die Reaktion des Carbonats mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch zum erfindungsgemäßen hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonat erfolgt in der Regel unter Eliminierung des monofunktionellen Alkohols oder Phenols aus dem Carbonat-Molekül.

- 10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonate sind nach der Reaktion, also ohne weitere Modifikation, mit Hydroxylgruppen und/oder mit Carbonatgruppen terminiert. Sie lösen sich gut in verschiedenen Lösungsmitteln, zum Beispiel in Wasser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Alkohol/Wasser-Mischungen, Aceton, 2-Butanon, Essigester, Butylacetat, Methoxypropylacetat, 15 Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.

Unter einem hochfunktionellen Polycarbonat ist im Rahmen dieser Erfindung ein Produkt zu verstehen, das neben den Carbonatgruppen, die das Polymergerüst bilden, end- oder 20 seitenständig weiterhin mindestens drei, bevorzugt mindestens sechs, mehr bevorzugt mindestens zehn funktionelle Gruppen aufweist. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich um Carbonatgruppen und/oder um OH-Gruppen. Die Anzahl der end- oder seitenständigen funktionellen Gruppen ist prinzipiell nach oben nicht beschränkt, jedoch können Produkte mit sehr hoher Anzahl funktioneller Gruppen unerwünschte Eigenschaften, wie 25 beispielsweise hohe Viskosität oder schlechte Löslichkeit, aufweisen. Die hochfunktionellen Polycarbonate der vorliegenden Erfindung weisen zumeist nicht mehr als 500 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen, bevorzugt nicht mehr als 100 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen auf.

- 30 Bei der Herstellung der hochfunktionellen Polycarbonate B21 ist es notwendig, das Verhältnis von den OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu dem Carbonat so einzustellen, dass das resultierende einfachste Kondensationsprodukt (im weiteren Kondensationsprodukt (BK) genannt) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe enthält. Die einfachste Struktur 35 des Kondensationsproduktes (BK) aus einem Carbonat (BA) und einem Di- oder Polyalkohol (BB) ergibt dabei die Anordnung  $XY_n$  oder  $Y_nX$ , wobei X eine Carbonatgruppe, Y eine Hydroxyl-Gruppe und n in der Regel eine Zahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1 und 4, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 darstellt. Die reaktive Gruppe, die dabei als einzelne Gruppe resultiert, wird im Folgenden generell „fokale Gruppe“ genannt.

40

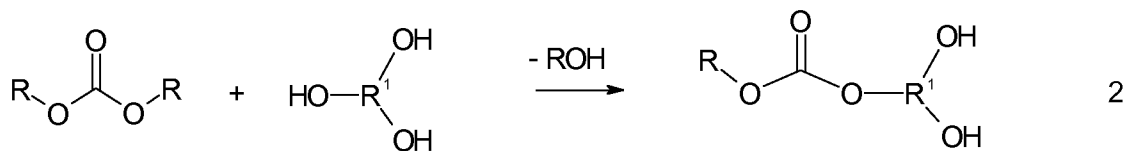
Liegt beispielsweise bei der Herstellung des einfachsten Kondensationsproduktes (BK) aus einem Carbonat und einem zweiwertigen Alkohol das Umsetzungsverhältnis bei 1:1, so resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 1.



5

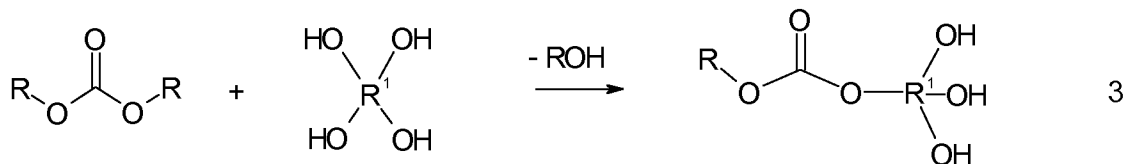
Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (BK) aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol bei einem Umsetzungsverhältnis von 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY<sub>2</sub>, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 2. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

10



Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (BK) aus einem Carbonat und einem vierwertigen Alkohol ebenfalls mit dem Umsetzungsverhältnis 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY<sub>3</sub>, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 3. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

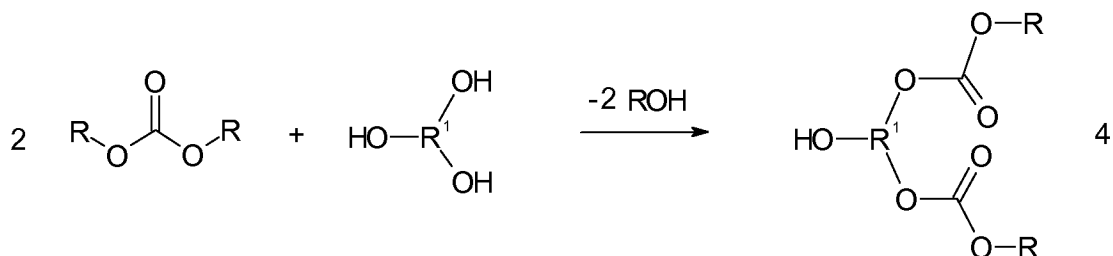
15



In den Formeln 1 bis 3 hat R die vorstehend zu den organischen Carbonaten (BA) definierte Bedeutung und R<sup>1</sup> steht für einen aliphatischen Rest.

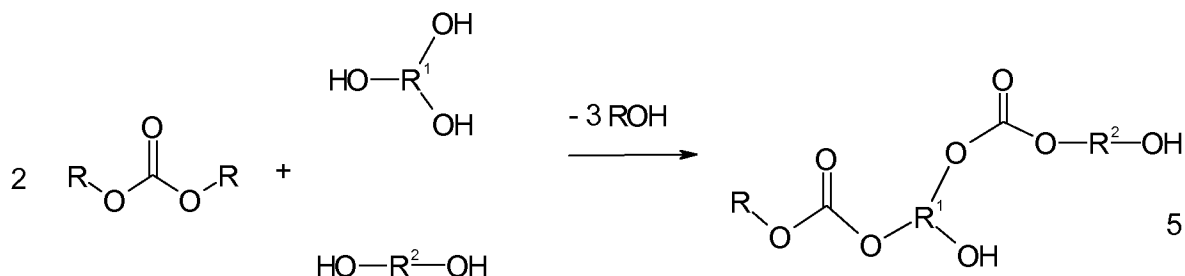
Weiterhin kann die Herstellung des Kondensationsproduktes (BK) zum Beispiel auch aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 4, erfolgen, wobei das Umsetzungsverhältnis bei molar 2:1 liegt. Hier resultiert im Mittel ein Molekül des Typs X<sub>2</sub>Y, fokale Gruppe ist hier eine OH-Gruppe. In der Formel 4 haben R und R<sup>1</sup> die gleiche Bedeutung wie in den Formeln 1 bis 3.

25



Werden zu den Komponenten zusätzlich difunktionelle Verbindungen, z.B. ein Dicarbonat oder ein Diol gegeben, so bewirkt dies eine Verlängerung der Ketten, wie beispielsweise in der allgemeinen Formel 5 veranschaulicht. Es resultiert wieder im Mittel ein Molekül des Typs  $\text{XY}_2$ , fokale Gruppe ist eine Carbonatgruppe.

5



In Formel 5 bedeutet  $\text{R}^2$  einen organischen, bevorzugt aliphatischen Rest, R und  $\text{R}^1$  sind wie vorstehend beschrieben definiert.

- 10 Die beispielhaft in den Formeln 1 bis 5 beschriebenen einfachen Kondensationsprodukte (BK) reagieren erfindungsgemäß bevorzugt intermolekular unter Bildung von hochfunktionellen Polykondensationsprodukten, im folgenden Polykondensationsprodukte (BP) genannt. Die Umsetzung zum Kondensationsprodukt (K) und zum Polykondensationsprodukt (BP) erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, bevorzugt bei 60 bis
- 15 160°C in Substanz oder in Lösung. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Bevorzugt verwendet werden organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solventnaphtha.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensationsreaktion in Substanz durchgeführt. Der bei der Reaktion freiwerdende monofunktionelle Alkohol ROH oder das Phenol, kann zur Beschleunigung der Reaktion destillativ, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden.
- 25 Falls Abdestillieren vorgesehen ist, ist es regelmäßig empfehlenswert, solche Carbonate einzusetzen, welche bei der Umsetzung Alkohole ROH mit einem Siedepunkt von weniger als 140°C freisetzen.

Zur Beschleunigung der Reaktion können auch Katalysatoren oder Katalysatorgemische zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind Verbindungen, die Veresterungs- oder Umesterungsreaktionen katalysieren, zum Beispiel Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkali-hydrogencarbonate, vorzugsweise des Natriums, Kaliums oder Cäsiums, tertiäre Amine, Guanidine, Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, Aluminium-, Zinn-, Zink, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen, weiterhin sogenannte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, wie zum Beispiel in der DE 10138216 oder in der DE 10147712 beschrieben.

Vorzugsweise werden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, Titan-tetrabutylat, Titantetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat, Zinndioctoat, Zirkonacetylacetonat oder Gemische davon eingesetzt.

Die Zugabe des Katalysators erfolgt im Allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew. ppm bezogen auf die Menge des eingesetzten Alkohols oder Alkoholgemisches.

Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren (BP) einstellen.

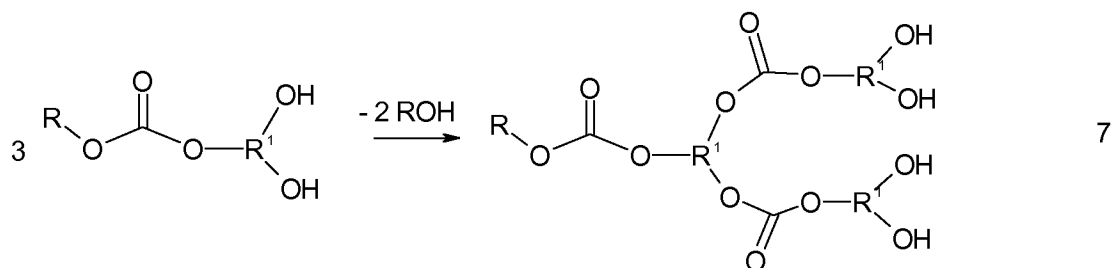
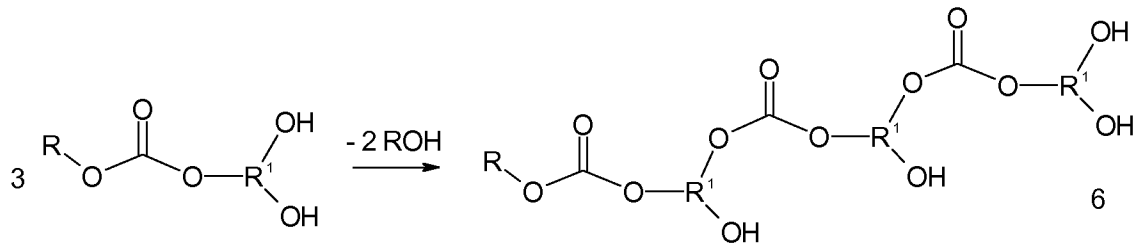
Die Kondensationsprodukte (BK) bzw. die Polykondensationsprodukte (BP), die bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden, sind bei Raumtemperatur üblicherweise über einen längeren Zeitraum stabil.

Aufgrund der Beschaffenheit der Kondensationsprodukte (BK) ist es möglich, daß aus der Kondensationsreaktion Polykondensationsprodukte (BP) mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen, aber keine Vernetzungen aufweisen. Ferner weisen die Polykondensationsprodukte (BP) im Idealfall entweder eine Carbonatgruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei OH-Gruppen oder aber eine OH-Gruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei Carbonatgruppen auf. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Kondensationsprodukte (BK) und dem Polykondensationsgrad.

Beispielsweise kann ein Kondensationsprodukt (BK) gemäß der allgemeinen Formel 2 durch dreifache intermolekulare Kondensation zu zwei verschiedenen Polykondensations-



produkten (BP), die in den allgemeinen Formeln 6 und 7 wiedergegeben werden, reagieren.



5 In Formel 6 und 7 sind R und R<sup>1</sup> wie vorstehend in den Formeln 1 bis 5 definiert.

10 Zum Abbruch der intermolekularen Polykondensationsreaktion gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt und das Produkt (BK) oder das Polykondensationsprodukt (BP) lagerstabil ist.

15 In einer weiteren Ausführungsform kann, sobald aufgrund der intermolekularen Reaktion des Kondensationsproduktes (BK) ein Polykondensationsprodukt (BP) mit gewünschten Polykondensationsgrad vorliegt, dem Produkt (BP) zum Abbruch der Reaktion ein Produkt mit gegenüber der fokalen Gruppe von (BP) reaktiven Gruppen zugesetzt werden. So kann bei einer Carbonatgruppe als fokaler Gruppe zum Beispiel ein Mono-, Di- oder Polyamin zugegeben werden. Bei einer Hydroxylgruppe als fokaler Gruppe kann dem Produkt (BP) beispielsweise ein Mono-, Di- oder Polyisocyanat, eine Epoxydgruppen enthaltende Verbindung oder ein mit OH-Gruppen reaktives Säurederivat zugegeben werden.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen Polycarbonate erfolgt zumeist in einem Druckbereich von 0,1 mbar bis 20 bar, bevorzugt bei 1 mbar bis 5 bar, in Reaktoren oder Reaktorkaskaden, die im Batchbetrieb, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.

25

Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die erfindungsgemäßen Produkte nach der Herstellung ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Polycarbonate neben den bereits durch die Reaktion erhaltenden funktionellen Gruppen weitere funktionelle Gruppen erhalten. Die Funktionalisierung kann dabei während des Molekulargewichtsaufbaus oder auch nachträglich, d.h. nach Beendigung der eigentlichen Polykondensation erfolgen.

10 Gibt man vor oder während des Molekulargewichtsaufbaus Komponenten zu, die neben Hydroxyl- oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente besitzen, so erhält man ein Polycarbonat-Polymer mit statistisch verteilten von den Carbonat- oder Hydroxylgruppen verschiedenen Funktionalitäten.

15 Derartige Effekte lassen sich zum Beispiel durch Zusatz von Verbindungen während der Polykondensation erzielen, die neben Hydroxylgruppen oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente, wie Mercaptogruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Ethergruppen, Derivate von Carbonsäuren, Derivate von  
20 Sulfonsäuren, Derivate von Phosphonsäuren, Silangruppen, Siloxangruppen, Arylreste oder langkettige Alkylreste tragen. Zur Modifikation mittels Carbamat-Gruppen lassen sich beispielsweise Ethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Aminoethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammoniaks, 4-Hydroxy-piperidin,  
25 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxyethyl)aminomethan, Ethylen-diamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin oder Isophorondiamin verwenden.

30 Für die Modifikation mit Mercaptogruppen lässt sich zum Beispiel Mercaptoethanol einsetzen. Tertiäre Aminogruppen lassen sich zum Beispiel durch Einbau von N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin erzeugen. Ethergruppen können zum Beispiel durch Einkondensation von di- oder höherfunktionellen Polyetherolen generiert werden. Durch Reaktion mit langkettigen Alkandiolen lassen sich langkettige Alkylreste einbringen, die Reaktion mit Alkyl- oder Aryldiisocyanaten generiert  
35 Alkyl-, Aryl- und Urethangruppen aufweisende Polycarbonate.

Eine nachträgliche Funktionalisierung kann man erhalten, indem das erhaltene hochfunktionelle, hoch- oder hypervverzweigte Polycarbonat in einem zusätzlichen Verfahrensschritt (Schritt c)) mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches mit den OH-  
40 und/oder Carbonat-Gruppen des Polycarbonates reagieren kann, umgesetzt.

Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle, hoch oder hyperverzweigte Polycarbonate können zum Beispiel durch Zugabe von Säuregruppen- oder Isocyanatgruppen enthaltenden Molekülen modifiziert werden. Beispielsweise lassen sich Säuregruppen enthaltende Polycarbonate durch Umsetzung mit Anhydridgruppen enthaltenden Verbindungen erhalten.

Weiterhin können Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle Polycarbonate auch durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, zum Beispiel Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, in hochfunktionelle Polycarbonat-Polyetherpolyole überführt werden.

Ein großer Vorteil des Verfahrens liegt in seiner Wirtschaftlichkeit. Sowohl die Umsetzung zu einem Kondensationsprodukt (BK) oder Polykondensationsprodukt (BP) als auch die Reaktion von (BK) oder (BP) zu Polycarbonaten mit anderen funktionellen Gruppen oder Elementen kann in einer Reaktionsvorrichtung erfolgen, was technisch und wirtschaftlich vorteilhaft ist.

Als Komponente B22 können die erfindungsgemäßen Formmassen mindestens einen hyperverzweigten Polyester des Typs  $A_xB_y$  enthalten, wobei

x mindestens 1,1 vorzugsweise mindestens 1,3, insbesondere mindestens 2  
y mindestens 2,1, vorzugsweise mindestens 2,5, insbesondere mindestens 3

beträgt.

Selbstverständlich können als Einheiten A bzw. B auch Mischungen eingesetzt werden.

Unter einem Polyester des Typs  $A_xB_y$  versteht man ein Kondensat, das sich aus einem x-funktionellen Molekül A und einem y-funktionellen Molekül B aufbaut. Beispielsweise sei genannt ein Polyester aus Adipinsäure als Molekül A ( $x = 2$ ) und Glycerin als Molekül B ( $y = 3$ ).

Unter hyperverzweigten Polyestern B22 werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralkmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hyperverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

Unter „hyperverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), dass heißt die mittlere Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Molekül, 10 bis 99.9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 % beträgt.

5

Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, daß der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30. Der Begriff „hochverzweigt“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym zu „dendrimer“ verwendet.

10

Die Komponente B22 weist vorzugsweise ein  $M_n$  von 300 bis 30 000, insbesondere von 400 bis 25000 und ganz besonders von 500 bis 20000 g/mol auf, bestimmt mittels GPC, Standard PMMA, Laufmittel Dimethylacetamid.

15

Vorzugsweise weist B22 eine OH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise 1 bis 500, insbesondere von 20 bis 500 mg KOH/g Polyester gemäß DIN 53240 auf sowie bevorzugt eine COOH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise von 1 bis 500 und insbesondere von 2 bis 500 mg KOH/g Polyester.

20

Die  $T_g$  beträgt vorzugsweise von  $-50^\circ\text{C}$  bis  $140^\circ\text{C}$  und insbesondere von  $-50$  bis  $100^\circ\text{C}$  (mittels DSC, nach DIN 53765).

Insbesondere solche Komponenten B22 sind bevorzugt, in denen mindestens eine OH- bzw. COOH-Zahl größer 0, vorzugsweise größer 0,1 und insbesondere größer 0,5 ist.

25

Insbesondere durch die nachfolgend beschriebenen Verfahren ist die erfindungsgemäße Komponente B22 erhältlich, indem man

30

(a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen

oder

35

(b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen

in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines anorganischen, metallorganischen oder niedermolekularen organischen Katalysators oder eines Enzyms umgesetzt. Die Umsetzung im Lösungsmittel ist die bevorzugte Herstellmethode.

40

Hochfunktionelle hyperververzweigte Polyester B22 im Sinne der vorliegenden Erfindung sind molekular und strukturell uneinheitlich. Sie unterscheiden sich durch ihre molekulare Uneinheitlichkeit von Dendrimeren und sind daher mit erheblich geringerem Aufwand herzustellen.

5

Zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren gehören beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäure, Dodecan- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-

10

dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure,

wobei die oben genannten Dicarbonsäuren substituiert sein können mit einem oder mehreren Resten, ausgewählt aus

15

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

20

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

25 Alkylengruppen wie Methylen oder Ethyliden oder

C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

30

Als beispielhafte Vertreter für substituierte Dicarbonsäuren seien genannt: 2-Methylmalonsäure, 2-Ethylmalonsäure, 2-Phenylmalonsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phenylbernsteinsäure, Itaconsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure.

35 Weiterhin gehören zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren ethylenisch ungesättigte Säuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

40 Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Vertreter einsetzen.

Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form von Derivaten einsetzen.

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- 5 - die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-  
10 Hexanol abgeleiteten Mono- und Dialkylester,
- ferner Mono- und Divinylester sowie
- gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

15

Im Rahmen der bevorzugten Herstellung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Dicarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Dicarbonsäuren einzusetzen.

20

Besonders bevorzugt setzt man Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Adipinsäure ein.

25

Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise umsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pentan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehenden mindestens  
30 trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt verwendet man Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Pentaerythrit.

35

Nach Variante (b) umsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure sowie Mellitsäure.

Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren lassen sich in der erfindungsgemäßen Reaktion entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

40

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono-, Di- oder Trialkylester, bevorzugt Mono-, Di- oder Trimethylester oder die entsprechenden Mono-, Di- oder Triethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- Di- und Triester, ferner Mono-, Di- oder Trivinylester
- sowie gemischte Methylethylester.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen, um Komponente B22 zu erhalten.

Als Diole für Variante (b) der vorliegenden Erfindung verwendet man beispielsweise Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiole, Cyclohexandiole, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-Pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pinacol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylenglykole  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  oder Polypropylenglykole  $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  oder Gemische von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine ganze Zahl ist und  $n \leq 4$ . Dabei kann eine oder auch beide Hydroxylgruppen in den vorstehend genannten Diolen auch durch SH-Gruppen substituiert werden. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

Das Molverhältnis der Moleküle A zu Molekülen B im  $\text{A}_x \text{B}_y$ -Polyester bei den Varianten (a) und (b) beträgt 4:1 bis 1:4, insbesondere 2:1 bis 1:2.

Die nach Variante (a) des Verfahrens umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können Hydroxylgruppen jeweils gleicher Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind hier auch mindestens trifunktionelle Alkohole, deren OH-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Reaktion mit mindestens einer Säuregruppe ein Reaktivitätsabfall, bedingt durch sterische oder elektronische Einflüsse, bei den restlichen OH-Gruppen indu-

zieren lässt. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit der Fall.

Die nach Variante (a) umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können aber auch Hydroxylgruppen mit mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Reaktivitäten aufweisen.

Die unterschiedliche Reaktivität der funktionellen Gruppen kann dabei entweder auf chemischen (z.B. primäre/sekundäre/tertiäre OH Gruppe) oder auf sterischen Ursachen beruhen.

Beispielsweise kann es sich bei dem Triol um ein Triol handeln, welches primäre und sekundäre Hydroxylgruppen aufweist, bevorzugtes Beispiel ist Glycerin.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (a) arbeitet man bevorzugt in Abwesenheit von Diolen und monofunktionellen Alkoholen.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (b) arbeitet man bevorzugt in Abwesenheit von Mono- oder Dicarbonsäuren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind als Lösemittel in Abwesenheit von sauren Katalysatoren ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methyläthylketon und Methylisobutylketon.

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt erfindungsgemäß mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%. Man kann auch Überschüsse an Lösemittel, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, einsetzen, beispielsweise das 1,01- bis 10-fache. Lösemittel-Mengen von mehr als dem 100-fachen, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, sind nicht vorteilhaft, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen der Reaktionspartner die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens kann man in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv arbeiten, das man zu Beginn der Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4Å,



MgSO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man kann auch während der Reaktion weiteres Wasser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Wasser entziehendes Mittel ersetzen. Man kann auch während der Reaktion gebildetes Wasser bzw. Alkohol abdestillieren und beispielsweise einen Wasserabscheider einsetzen.

5

Man kann das Verfahren in Abwesenheit von sauren Katalysatoren durchführen. Vorzugsweise arbeitet man in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysators oder Gemischen aus mehreren sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysatoren.

10

Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel (pH = 6, insbesondere = 5) und saures Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel Al(OR)<sub>3</sub> und Titanate der allgemeinen Formel Ti(OR)<sub>4</sub> als saure anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R jeweils gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind aus

15

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylresten, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

20

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylresten, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

25

Bevorzugt sind die Reste R in Al(OR)<sub>3</sub> bzw. Ti(OR)<sub>4</sub> jeweils gleich und ausgewählt aus Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

30

Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden R<sub>2</sub>SnO, wobei R wie vorstehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn kommerziell erhältlich ist, oder Di-n-butylzinndilaurat.

35

Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysato-

ren einsetzen, beispielsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polystyrolharze, die mit etwa 2 Mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.

Man kann auch Kombinationen von zwei oder mehreren der vorgenannten Katalysatoren einsetzen. Auch ist es möglich, solche organische oder metallorganische oder auch anorganische Katalysatoren, die in Form diskreter Moleküle vorliegen, in immobilisierter Form einzusetzen.

Wünscht man saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren einzusetzen, so setzt man erfindungsgemäß 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Katalysator ein.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, das heißt beispielsweise unter Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgas, unter denen insbesondere Argon zu nennen ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 60 bis 200°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 130 bis 180, insbesondere bis 150°C oder darunter. Besonders bevorzugt sind maximale Temperaturen bis 145°C, ganz besonders bevorzugt bis 135°C.

Die Druckbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind an sich unkritisch. Man kann bei deutlich verringertem Druck arbeiten, beispielsweise bei 10 bis 500 mbar. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei Drucken oberhalb von 500 mbar durchgeführt werden. Bevorzugt ist aus Gründen der Einfachheit die Umsetzung bei Atmosphärendruck; möglich ist aber auch eine Durchführung bei leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drucken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 10 Minuten bis 25 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 10 Stunden und besonders bevorzugt eine bis 8 Stunden.

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester leicht isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Katalysators und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

Weiterhin kann die Komponente B22 in Gegenwart von Enzymen oder Zersetzungsprodukten von Enzymen hergestellt werden (gemäß DE-A 101 63163). Es gehören die erfindungsgemäß umgesetzten Dicarbonsäuren nicht zu den sauren organischen Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung.

5

Bevorzugt ist die Verwendung von Lipasen oder Esterasen. Gut geeignete Lipasen und Esterasen sind *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor miehei*, *pig pancreas*, *pseudomonas* spp., *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* oder Esterase von *Bacillus* spp. und *Bacillus thermoglucosidasius*. Besonders bevorzugt ist *Candida antarctica* Lipase B. Die aufgeführten Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

15

Bevorzugt setzt man das Enzym in immobilisierter Form ein, beispielsweise auf Kieselgel oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, beispielsweise aus Kurt Faber, „Biotransformations in organic chemistry“, 3. Auflage 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 „Immobilization“ Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

20

Die Menge an immobilisiertem eingesetztem Enzym beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der insgesamt eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen über 60°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 100°C oder darunter. Bevorzugt sind Temperaturen bis 80°C, ganz besonders bevorzugt von 62 bis 75°C und noch mehr bevorzugt von 65 bis 75°C.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methylethylketon und Methylisobutylketon.

35

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt mindestens 5 Gew.-Teile, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens

40

50 Gew.-Teile und besonders bevorzugt mindestens 100 Gew.-Teile. Mengen von über 10 000 Gew.-Teile Lösemittel sind nicht erwünscht, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drücken oberhalb von 500 mbar durchgeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drücken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

10

Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 4 Stunden bis 6 Tage, bevorzugt 5 Stunden bis 5 Tage und besonders bevorzugt 8 Stunden bis 4 Tage.

15

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Enzyms und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

20

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyester, zeichnen sich durch besonders geringe Anteile an Verfärbungen und Verharzungen aus. Zur Definition von hyperverzweigten Polymeren siehe auch: P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No.1, 1-8.

25

Unter "hochfunktionell hyperverzweigt" wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung jedoch verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of branching), das heißt die mittlere Anzahl von dendritischen Verknüpfungen plus die mittlere Anzahl von Endgruppen pro Molekül 10 – 99,9 %, bevorzugt 20 – 99 %, besonders bevorzugt 30 – 90 % beträgt (siehe dazu H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 30).

30

Die erfindungsgemäßen Polyester haben ein Molekulargewicht  $M_w$  von 500 bis 50 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 20 000, besonders bevorzugt 1000 bis 19 000. Die Polydispersität beträgt 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 10. Sie sind üblicherweise gut löslich, d.h. man kann klare Lösungen mit bis zu 50 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Polyester in Tetrahydrofuran (THF), n-Butylacetat, Ethanol und zahlreichen anderen Lösemitteln darstellen, ohne dass mit bloßem Auge Gelpartikel detektierbar sind.

35

Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester sind carboxyterminiert, carboxy- und Hydroxylgruppen-terminiert und vorzugsweise Hydroxylgruppen-terminiert.

- 5 Die Verhältnisse der Komponenten B21 zu B22 betragen vorzugsweise von 1 : 20 bis 20 : 1, insbesondere von 1 : 15 bis 15 : 1 und ganz besonders von 1 : 5 bis 5 : 1, wenn diese in Mischung eingesetzt werden.

- 10 Bei den eingesetzten hyperverzweigten Polycarbonaten B21 / Polyestern B22 handelt es sich um Partikel mit einer Größe von 20 – 500 nm. Diese Nanopartikel liegen im Polymerblend fein verteilt vor, die Größe der Partikel im Compound beträgt von 20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 – 300 nm.

Derartige Compounds sind im Handel als Ultradur® high speed erhältlich.

15

#### **Schlagzähmodifiziertes Polymer D**

- 20 Als Komponente D kann die Kunststoffkomponente B 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% eines schlagzähmodifizierenden Polymeren (oft auch als kautschukelastisches Polymerisat oder Elastomer bezeichnet) enthalten.

Bevorzugte kautschukelastische Polymerisate sind Polymerisate auf Basis von Olefinen, die aus folgenden Komponenten aufgebaut sind:

- 25 D1 40 – 100 Gew.-% vorzugsweise 55 bis 79,5 Gew.-% mindestens eines  $\alpha$ -Olefins mit 2 bis 8 C-Atomen,
- D2 0 – 90 Gew.-% eines Diens,
- 30 D3 0 – 45 Gew.-% bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen derartiger Ester,
- D4 0 – 40 Gew.-% bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder einem funktionellen Derivat einer solchen Säure,
- 35 D5 0 – 40 Gew.-% eines Epoxygruppen enthaltenden Monomeren,
- D6 0 – 5 Gew.-% sonstiger radikalisch polymerisierbaren Monomeren,

mit der Maßgabe, dass die Komponente D kein Olefinhomopolymerisat ist, denn hiermit, z.B. mit Polyethylen, erzielt man die vorteilhaften Wirkungen nicht in gleichem Maße.

Als erste bevorzugte Gruppe sind die sogenannten Ethylen-Propylen-(EPM)- bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke zu nennen, die vorzugsweise ein Verhältnis von Ethylen- zu Propyleneinheiten im Bereich von 40:60 bis 90:10 aufweisen.

Die Mooney-Viskositäten ( $MLI+4/100^{\circ}\text{C}$ ) solcher, vorzugsweise unvernetzter, EPM- bzw. EPDM-Kautschuke (Gelgehalte im Allgemeinen unter 1 Gew.-%) liegen bevorzugt im Bereich von 25 bis 100, insbesondere von 35 bis 90 (gemessen am großen Rotor nach 4 Minuten Laufzeit bei  $100^{\circ}\text{C}$  nach DIN 53 523).

EPM-Kautschuke haben im Allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

Als Dien-Monomere D2 für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Di-methylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethyliden-Norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 2 bis 20 und besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Olefinpolymerisats.

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepropft sein. Hier seien vor allem Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

Insbesondere bevorzugte Komponenten D sind beispielsweise MBS-Kautschuke aufgebaut aus:

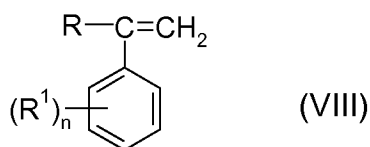
65 bis 99 Gew.-% eines Kerns aus

D2 90 bis 100 Gew.-% eines Diens, 0 bis 10 Gew.-% weiterer vernetzbarer Monomere sowie 1 bis 35 Gew.-% einer Schale aus

D7 1 bis 30 Gew.-% Styrol oder ungesättigten Styrolen oder deren Mischungen und

D8 70 bis 100 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils.

Geeignete Monomere D7 sind Styrole oder substituierte Styrole der allgemeinen Formel (VIII)



5

worin R einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, oder Wasserstoff bedeutet und R<sup>1</sup> einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellt und n den Wert 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen.

- 10 Eine weitere Gruppe bevorzugter Olefinpolymerisate sind Copolymere von α-Olefinen mit 2 - 8 C-Atomen, insbesondere des Ethylens, mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylestern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

- 15 Grundsätzlich eignen sich alle primären, sekundären und tertiären C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, doch werden Ester mit 1 - 12 C-Atomen, insbesondere mit 2 - 10 C-Atomen bevorzugt.

- 20 Beispiele hierfür sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-, i-Butyl- und t-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl- und Decylacrylate bzw. die entsprechenden Ester der Methacrylsäure. Von diesen werden n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat besonders bevorzugt.

Der Anteil der Methacrylsäureester und Acrylsäureester D3 an den Olefinpolymerisaten beträgt 0 - 60, vorzugsweise 10 - 50 und insbesondere 30 - 45 Gew.-%.

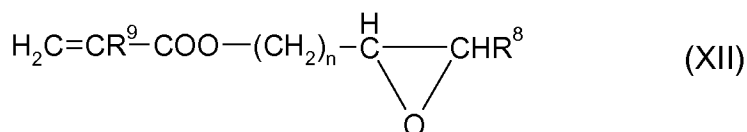
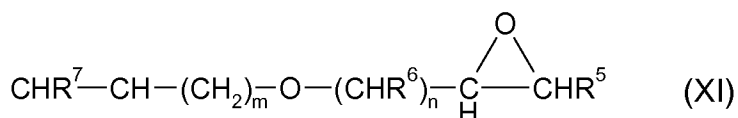
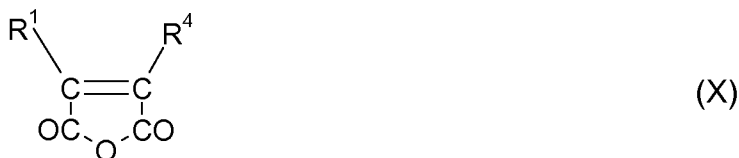
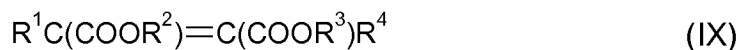
- 25 Anstelle der Ester D3 oder zusätzlich zu diesen können in den Olefinpolymerisaten auch säurefunktionelle und/oder latent säurefunktionelle Monomere ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren D4 oder Epoxygruppen aufweisende Monomere D5 enthalten sein.

- 30 Als Beispiele für Monomere D4 seien Acrylsäure, Methacrylsäure, tertiäre Alkylester dieser Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren sowie deren Monoester genannt.

- 35 Als latent säurefunktionelle Monomere sollen solche Verbindungen verstanden werden, die unter den Polymerisationsbedingungen bzw. bei der Einarbeitung der Olefinpolymerisate in die Formmassen freie Säuregruppen bilden. Als Beispiele hierfür seien Anhydride von Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, insbesondere Maleinsäureanhydrid und tertiäre

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylester der vorstehend genannten Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und tert.-Butylmethacrylat angeführt.

Die säurefunktionellen bzw. latent säurefunktionellen Monomeren und die Epoxygruppen-  
 5 enthaltenden Monomeren werden vorzugsweise durch Zugabe von Verbindungen der allgemeinen Formeln (XI) – (XII) zum Monomerengemisch in die Olefinpolymerisate eingebaut.



wobei die Reste R<sup>1</sup> - R<sup>9</sup> Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20 und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist.

Bevorzugt für R<sup>1</sup> - R<sup>7</sup> ist Wasserstoff, für m der Wert 0 oder 1 und für n der Wert 1. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, D4 bzw. Alkenylglycidylether oder Vinylglycidylether D5.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln (IX), (X), (XI) und (XII) sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid als Komponente D4 und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wobei Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat (als Komponente D5) besonders bevorzugt werden.

Der Anteil der Komponenten D4 bzw. D5 beträgt jeweils 0,07 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 und besonders bevorzugt 0,15 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Olefinpolymerisate.



Besonders bevorzugt sind Olefinpolymerisate aus

50 bis 98,9, insbesondere 55 bis 65 Gew.-%, Ethylen,

0,1 bis 20, insbesondere 0,15 bis 10 Gew.-%, Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat,

5 Acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid,

1 bis 45, insbesondere 25 bis 40 Gew.-%, n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, sowie

0 bis 10, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure oder deren Mischungen.

10

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Als sonstige Monomere D6 kommen z.B. Vinylester und Vinylether in Betracht.

15

Bei der Verwendung solcher Olefinpolymerisate beträgt deren Anteil bevorzugt 0 bis 20, insbesondere 4 bis 18 und ganz besonders 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Komponenten.

20

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur.

Der Schmelzindex der Ethylencopolymeren liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 g/10 min (gemessen bei 190°C und 2,16 kg Belastung).

25

Weiterhin bevorzugt sind Acrylat-Kautschuke D aufgebaut aus:

a) 70 bis 90 Gew.-% und vorzugsweise 75 bis 85 Gew.-% vernetzten elastomeren Kern, der sich zusammensetzt aus:

30

- 1) 20 bis 90 Gew.-% eines Kerns, der aus einem Copolymer (I) eines n-Alkylacrylats, dessen Alkylgruppe 5 bis 12 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 5 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, oder eines Gemisches von Alkylacrylaten, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen im Bereich von 2 bis 12 und vorzugsweise 4 bis 8 liegt; eines polyfunktionellen Vernetzungsmittels, wobei dieses Molekül ungesättigte Gruppen und darunter mindestens eine Gruppe vom Vinyltyp  $\text{CH}_2=\text{C}<$  aufweist, und gegebenenfalls eines polyfunktionellen Pfropfungsmittels besteht wobei dieses Molekül ungesättigte Gruppen und darunter mindestens eine Gruppe vom

35

40

Allyltyp  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$  aufweist, wobei der Kern eine molaren Menge des Vernetzungsmittels und gegebenenfalls des Ppropfungsmittels von 0,05 bis 5 % und vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 1,5 Gew. % enthält,

- 5            2) 80 bis 10 Gew.-% einer Schale, die aus einem Copolymer (II) eines n-Alkylacrylats, dessen Alkylgruppe 4 bis 12 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, oder eines Gemisches von Alkylacrylaten gemäß der unter 1) angegebenen Definition und eines polyfunktionellen Propfungsmittels besteht, wobei dieses Molekül ungesättigte Gruppen und da-
- 10            runter mindestens eine Gruppe vom Allyltyp  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$  aufweist, wobei die Schale das Ppropfungsmittel in einer molaren Menge von 0,05 bis 2,5 % und vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 1,5 Gew.-% enthält, und
- 15            b) 30 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 25 bis 15 Gew.-% einer auf den Keim gepropften Schale, die aus einem Alkylmethacrylatpolymer, dessen Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, oder aus einem statistischen Copolymer eines Alkylmethacrylats, dessen Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, und eines Alkylacrylats besteht, dessen Alkylgruppe 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, wobei das Alkylacrylat in einer molaren Menge von 5 bis 40 % und vorzugsweise im Bereich
- 20            von 10 bis 20 % enthalten ist.

Von den n-Alkylacrylaten, die gemäß der vorliegenden Erfindung zur Bildung des Copolymers (I) verwendbar sind, können zur Erläuterung das n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat und insbesondere das n-Octylacrylat verwendet werden.

Beispiele für n-Alkylacrylate, die gemäß der Erfindung zur Bildung des Copolymers (II) verwendbar sind, sind etwa n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat und insbesondere das n-Octylacrylat.

Die zur Bildung der Copolymere (I) und/oder (II) verwendbaren n-Alkylacrylate können gleich oder verschieden sein.

Zur Erläuterung der geradkettigen oder verzweigten Alkylacrylate, die gemäß der Erfindung zur Bildung der Gemische von Alkylacrylaten in den Copolymeren (I) und/oder (II) verwendbar sind, können Ethylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, Amylacrylat 2-Methylbutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Octylacrylat, n-Decylacrylat, n-Dodecylacrylat und 3,5,5-Trimethylhexylacrylat angegeben werden.

Falls zur Bildung der Copolymere (I) und/oder (II) ein Gemisch von Alkylacrylaten eingesetzt wird, sollte das n-Alkylacrylat in einem Gewichtsanteil von mindestens 10 Gew.-%

des Gemisches von Alkylacrylaten verwendet werden, wobei diese Menge vorzugsweise im Bereich von 20 bis 80 % liegt.

Wie oben angegeben wurde, können zur Herstellung der Copolymere (I) und/oder (II) identische oder unterschiedliche Gemische von Alkylacrylaten verwendet werden.

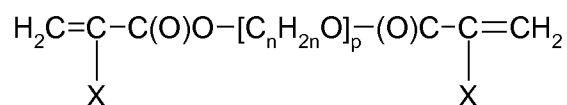
Gemäß der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt n-Alkylacrylate und insbesondere das n-Octylacrylat zur Herstellung der Copolymere (I) und (II) verwendet.

Wenn zur Bildung der Copolymere (I) und/oder (II) ein Gemisch von Alkylacrylaten verwendet wird, werden vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% n-Octylacrylat und vorzugsweise 80 bis 20 Gew.-% n-Butylacrylat eingesetzt.

Beispiele für Alkylmethacrylate, die zur Bildung der auf den vernetzten elastomeren Kern gepfropften Schale gemäß der vorliegenden Erfindung zum Einsatz kommen können, sind beispielsweise Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat; n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat und besonders das Methylmethacrylat.

Das zur Bildung des Copolymers (I) verwendete Vernetzungsmittel kann gemäß der vorliegenden Erfindung insbesondere unter den Derivaten ausgewählt werden, die mindestens zwei Doppelbindungen vom Vinyltyp oder eine oder mehrere Doppelbindungen vom Vinyltyp und mindestens eine Doppelbindung vom Allyltyp aufweisen. Vorzugsweise werden Verbindungen eingesetzt, die in ihren Molekülen hauptsächlich Doppelbindungen vom Vinyltyp enthalten.

Zur Erläuterung für derartige Vernetzungsmittel können die Divinylbenzole, (Meth)acrylate von Polyalkoholen, wie beispielsweise Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate oder Methacrylate von Alkylenglykolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylenkette und insbesondere Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butan-1,4-dioldiacrylat, Butan-1,4-dimethacrylat, Hexan-1,6-dioldiacrylat, Hexan-1,6-dimethacrylat, das Diacrylat oder Dimethacrylat von Polyoxyalkylenglykol der folgenden Formel:



worin X Wasserstoff oder Methyl bedeutet, n eine ganze Zahl von 2 bis 4 und p eine ganze Zahl von 2 bis 20 bedeutet, und insbesondere das Diacrylat oder Dimethacrylat vor Polyoxyethylenglykol angegeben werden, worin die Polyoxyethylengruppe eine Molmasse von etwa 400 aufweist (oben angegebene Formel mit n = 2 und p = 9).

Das zur Herstellung des Copolymers (II) verwendete Pfropfungsmittel kann gemäß der vorliegenden Erfindung insbesondere unter den Derivaten ausgewählt werden, die mindestens zwei Doppelbindungen vom Allyltyp oder eine oder mehrere Doppelbindungen vom Allyltyp und mindestens eine Doppelbindung vom Vinyltyp enthalten.

5

Es werden vorzugsweise Verbindungen verwendet, die in ihren Molekülen hauptsächlich Doppelbindungen vom Allyltyp enthalten.

Als Beispiele für solche Pfropfungsmittel kommen beispielsweise Diallylmaleat, Diallylitaconat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Diallylterephthalat und Triallyltrimesat in Betracht.

Der bevorzugte Mengenanteil des Schlagzähmodifikators, der in das thermoplastische Polymer eingebracht wird, liegt im Bereich von 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% auf 100 Gew.-% des verwendeten thermoplastischen Polymers.

Um die Molmasse des Schlagzähmodifikators zu beurteilen, kann eine Viskosität im geschmolzenen Zustand definiert werden, die sich in gleichem Maße verändert. Die Viskosität in geschmolzenem Zustand kann in einem ziemlich großen Bereich liegen, mit der Maßgabe, dass eine gute Dispersion des Schlagzähmodifikators bei den Arbeitsgängen der Verwendung der Harzzusammensetzung mit dem Modifikator gewährleistet ist. Als repräsentative Größe für diese Viskosität im geschmolzenen Zustand ist der Wert des Widerstandsmoments eines Brabender-Rheometers geeignet, das 50 g Schlagzähmodifikator enthält und bei einer Temperatur von 200°C mit einer Rotationsgeschwindigkeit der Rotoren von 40 U/min betrieben wird, wobei die Ermittlung des Drehmoments nach 20 min bei 200°C durchgeführt wird. Geeignete Werte für die Viskosität im geschmolzenen Zustand des Schlagzähmodifikators entsprechen Werten des oben genannten Drehmoments im Bereich von 600 bis 4000 Nm. Für Harzzusammensetzungen, in denen das thermoplastische Polymer ein Polymer mit mindestens 80 Gew.-% polymerisiertem Vinylchlorid ist, entsprechen die bevorzugten Werte für die Viskosität des Schlagzähmodifikators im geschmolzenen Zustand Drehmomentwerten im Bereich von 800 bis 3000 Nm und insbesondere im Bereich von 1000 bis 2500 Nm.

Verfahren zur Herstellung derartiger Komponenten D sind aus der EP-A 776 915 bekannt.

35

### **Pfropfpolymerisat E**

In einer Ausführungsform werden in der Kunststoffkomponente B ein oder eine Mischung unterschiedlicher Pfropfcopolymerisate als Komponente E in Mengen von 1 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Komponenten eingesetzt. Bevorzugte erfindungsgemäße

40

Formmassen enthalten von 2 bis 50, besonders bevorzugt von 3 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Pfropfcopolymerisates E, welches verschieden ist von kautschukelastischen Polymerisaten, die als Schlagzähmodifizierer D eingesetzt werden.

5 Die Pfropfpolymerisate E sind aufgebaut aus

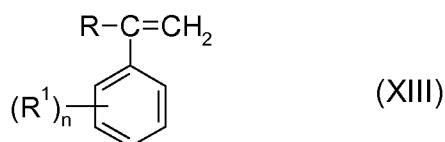
E1 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C

10

E2 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus

E21 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (XIII)

15



worin R einen C<sub>1</sub>– bis C<sub>8</sub>–Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, oder Wasserstoff bedeutet und R<sup>1</sup> einen C<sub>1</sub>– bis C<sub>8</sub>–Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellt und n den Wert 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und

20

E22 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

25 Für die Pfropfgrundlage E1 kommen Polymerisate in Betracht, deren Glasübergangstemperatur unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb von 0°C, besonders bevorzugt unterhalb von –20°C liegt. Dies sind z.B. Elastomere auf der Basis von C<sub>1</sub>– bis C<sub>8</sub>–Alkylestern der Acrylsäure, die gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten können.

30 Bevorzugt sind Pfropfgrundlagen E1, die aufgebaut sind aus

E11 70 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 99 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 8 C–Atomen im Alkylrest, vorzugsweise n–Butylacrylat und/oder 2–Ethylhexylacrylat, insbesondere n–Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat

35

E12 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Butadien, Iso-

pren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Vinylmethylether oder deren Mischungen

5 E13 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi- oder tri-funktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren.

10 Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren E13 eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomeres hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenylalkohols erwiesen (vgl. 15 DE-A 12 60 135).

Diese Art von Ppropfgrundlagen ist an sich bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in der DE-A 31 49 358.

20 Von den Ppropfaufgaben E2 sind diejenigen bevorzugt, in denen E21 Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol oder deren Mischungen und E22 Acrylnitril oder Methacrylnitril bedeutet. Als bevorzugte Monomeregemische werden vor allem Styrol und Acrylnitril oder  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril eingesetzt. Die Ppropfaufgaben sind erhältlich durch Copolymerisation der Komponenten E21 und E22.

25 Die Ppropfgrundlage E1 der Ppropfpolymerisate E, die aus den Komponenten E11, gegebenenfalls E12, und E13 aufgebaut ist, wird auch als ASA-Kautschuk bezeichnet. Ihre Herstellung ist an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 28 26 925, der DE-A 31 49 358 und der DE-A 3414 118 beschrieben.

30 Die Herstellung der Ppropfpolymerisate E kann beispielsweise nach der in der DE-PS 12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen.

35 Der Aufbau der Ppropfaufgabe (Ppropfhülle) der Ppropfpolymerisate kann ein- oder zweistufig erfolgen.

40 Im Falle des einstufigen Aufbaues der Ppropfhülle wird ein Gemisch der Monomeren E21 und E22 in dem gewünschten Gew.-Verhältnis im Bereich 95:5 bis 50:50, vorzugsweise von 90:10 bis 65:35 in Gegenwart des Elastomeren E1, in an sich bekannter Weise (vgl. z.B. DE-OS 28 26 925), vorzugsweise in Emulsion, polymerisiert.

Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Pfropfhülle E2 macht die 1. Stufe im allgemeinen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf E2, aus. Zu ihrer Herstellung werden vorzugsweise nur Styrol oder substituierte Styrole oder deren Mischungen (E11) verwendet.

5

Die 2. Stufe der Pfropfhülle macht im Allgemeinen 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf E2, aus. Zu ihrer Herstellung werden Mischungen aus den Monomeren E21 und den Nitrilen E22 im Gewichtsverhältnis E21/E22 von im allgemeinen 90:10 bis 60:40, insbesondere 80:20 bis 70:30 angewendet.

10

Die Bedingungen der Pfropfpolymerisation werden vorzugsweise so gewählt, dass Teilchengrößen von 50 bis 700 nm ( $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung) resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in der DE-OS 2826925 beschrieben.

15

Durch das Saatlatex-Verfahren kann direkt eine grobteilige Kautschukdispersion hergestellt werden.

Um möglichst zähe Produkte zu erzielen, ist es häufig von Vorteil, eine Mischung mindestens zweier Pfropfpolymerisate mit unterschiedlicher Teilchengröße zu verwenden.

20

Um dies zu erreichen, werden die Teilchen des Kautschuks in bekannter Weise, z.B. durch Agglomeration, vergrößert, so dass der Latex bimodal (50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm) aufgebaut ist.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus zwei Pfropfpolymerisaten mit Teilchendurchmessern ( $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung) von 50 bis 180 nm bzw. 200 bis 700 nm im Gewichtsverhältnis 70:30 bis 30:70 eingesetzt.

30

Der chemische Aufbau der beiden Pfropfpolymerisate ist vorzugsweise derselbe, obwohl die Hülle des grobteiligen Pfropfpolymerisates insbesondere auch zweistufig aufgebaut werden kann.

Mischungen aus den Komponenten, wobei letztere ein grob- und feinteiliges Pfropfpolymerisat aufweisen, sind z.B. in der DE-OS 36 15 607 beschrieben. Mischungen aus den

35

Komponenten, wobei letztere eine zweistufige Pfropfhülle aufweist, sind aus EP-A 111 260 bekannt.

Als Komponente F können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Komponenten, mindestens eines Copolymerisates auf der Basis von Styrol oder substituierten Styrolen und ungesättigten Nitrilen. Bevorzugte erfindungs-

40

gemäße Formmassen enthalten die Komponente F in Anteilen von 1 bis 45, insbesondere von 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Komponenten.

Die Copolymerisate F sind erfindungsgemäß aus

5

F1 60 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (XIII) oder deren Mischungen und

10

F2 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen

aufgebaut.

15

Die Copolymerisate F sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate F sind solche aus Styrol und Acrylnitril, aus  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril oder aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril. Es können auch mehrere der beschriebenen Copolymere gleichzeitig eingesetzt werden.

20

Die Copolymerisate F sind an sich bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- und Massepolymerisation herstellen. Sie weisen Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 160 auf, dies entspricht mittleren Molekulargewichten  $M_w$  (Gewichtsmittelwert) von 40 000 bis 2 000 000.

### Halogenierte Flammenschutzmittel G

25

Als Komponente G können die Kunststoffkomponenten A1, A2 und/oder B 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 25 und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% einer Flammenschutzmittelkombination aus

30

G1 20 bis 99, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-% eines halogenhaltigen Flammenschutzmittels,

G2 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% eines Antimonoxides

35

enthalten.

40

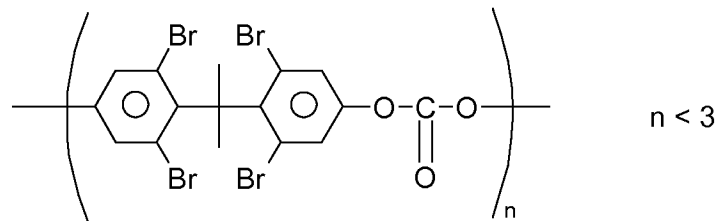
Bevorzugte Oxide G2 sind Antimontrioxid und Antimonpentoxid. Zur besseren Dispergierung kann das Oxid G2 in sogenannten Batches (Konzentraten) in das Polymer A1, A2 oder B eingearbeitet werden, wobei im Konzentrat Polymere beispielsweise eingesetzt werden können, welche Komponente A1, A2 oder B entsprechen oder verschieden



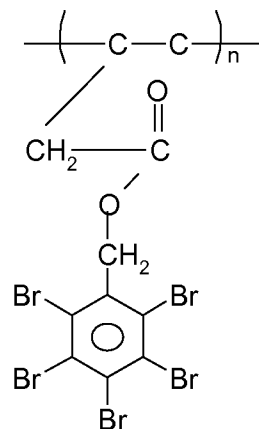
von der jeweiligen Komponente A1, A2 oder B sind. Bevorzugt sind Konzentrate von G2 in Polyolefinen, vorzugsweise Polyethylen.

5 Geeignete Flammenschutzmittel G1 sind vorzugsweise bromierte Verbindungen, wie bromierte Diphenylether, bromierte Trimethylphenylindane (FR 1808 von DSB), Tetrabrombisphenol-A und Hexabromcyclododecan.

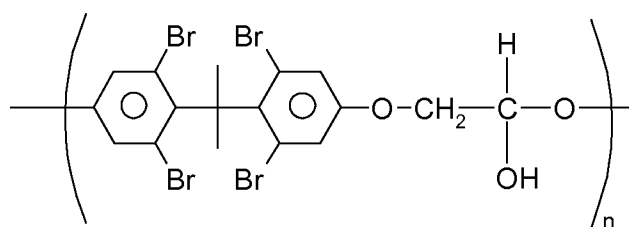
10 Geeignete Flammenschutzmittel G1 sind vorzugsweise bromierte Verbindungen, wie bromierte Oligocarbonate (BC 52 oder BC 58 der Firma Great Lakes) der Strukturformel:



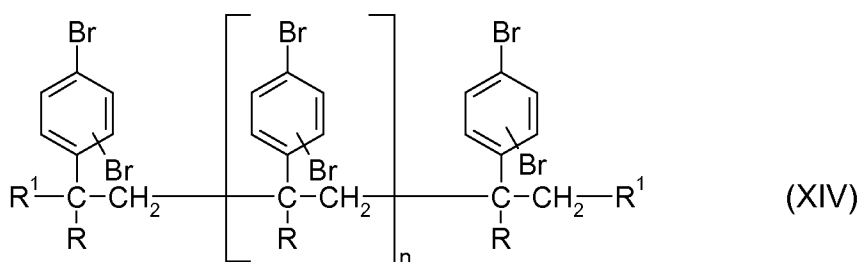
15 Weiterhin geeignet sind Polypentabrombenzylacrylate mit  $n > 4$  (z.B. FR 1025 der Firma Dead Sea Bromine (DSB) der Formel:



20 Bevorzugte bromierte Verbindungen sind weiterhin oligomere Umsetzungsprodukte ( $n > 3$ ) aus Tetrabrom-bis-phenol-A mit Expoxiden (z.B. FR 2300 und 2400 der Firma DSB) der Formel:

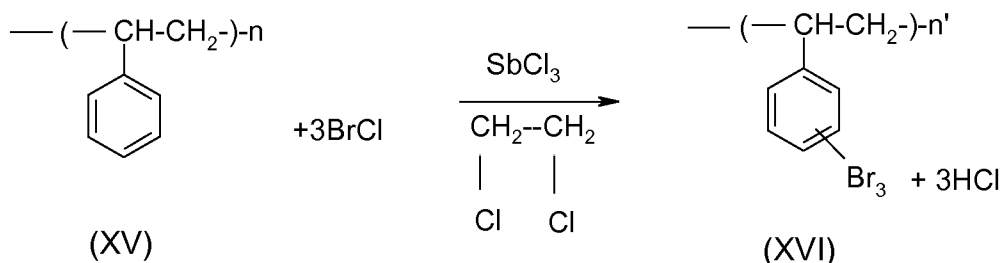


Die als Flammenschutzmittel vorzugsweise eingesetzten bromierten Oligostyrole haben einen mittleren Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) zwischen 3 und 90, vorzugsweise zwischen 5 und 60, gemessen dampfdruckosmometrisch in Toluol. Zyklische Oligomere sind ebenfalls geeignet. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die einzusetzenden bromierten oligomeren Styrole die nachstehende Formel (XIV) auf, in der R Wasserstoff oder ein aliphatischer Rest, insbesondere ein Alkylrest wie z. B. CH<sub>2</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und n die Anzahl der sich wiederholenden Kettenbausteine bedeuten. R' kann sowohl H als auch Brom als auch ein Fragment eines üblichen Radikalbildners sein:



Der Wert n kann 1 - 88, vorzugsweise 3 - 58, betragen. Die bromierten Oligostyrole enthalten 40 bis 80 Gew.-% vorzugsweise 55 bis 70 Gew.-% Brom. Bevorzugt ist ein Produkt, das überwiegend aus Polydibromstyrol besteht. Die Substanzen sind unzersetzt schmelzbar und z. B. in Tetrahydrofuran löslich. Sie können hergestellt werden entweder durch Kernbromierung von - gegebenenfalls aliphatisch hydrierten - Styrololigomeren, wie sie z. B. durch thermische Polymerisation von Styrol erhalten werden (nach DT-OS 25 37 385) oder durch radikalische Oligomerisierung von geeigneten bromierten Styrolen. Die Herstellung des Flammenschutzmittels kann auch durch ionische Oligomerisation von Styrol und anschließende Bromierung erfolgen. Die zur Flammfestausrüstung der Polyamide notwendige Menge an bromiertem Oligostyrol hängt vom Bromgehalt ab. Der Bromgehalt in den erfindungsgemäßen Formmassen beträgt von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 12 Gew.-%.

Die bromierten Polystyrole gemäß der Erfindung werden üblicherweise nach dem in der EP-A 47 549 beschriebenen Verfahren erhalten:



Die nach diesem Verfahren und im Handel erhältlichen bromierten Polystyrole sind vorwiegend kernsubstituierte tribromierte Produkte.  $n'$  (s. XVI) hat allgemein Werte von 125 bis 1 500, was einem Molekulargewicht von 42 500 bis 235 000 vorzugsweise von 130 000 bis 135 000 entspricht.

Der Bromgehalt (bezogen auf den Gehalt an kernsubstituiertem Brom) beträgt im Allgemeinen mindestens 50 vorzugsweise mindestens 60 und insbesondere 65 Gew.-%.

Die im Handel erhältlichen pulverförmigen Produkte weisen im Allgemeinen eine Glasstemperatur von 160 bis 200°C auf und sind beispielsweise unter den Bezeichnungen HP 7010 der Firma Albemarle und Pyrocheck oder PB 68 der Firma Ferro Corporation erhältlich.

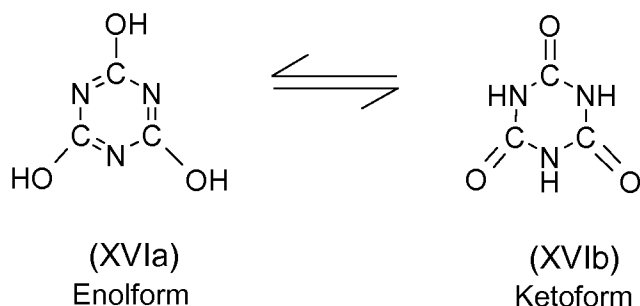
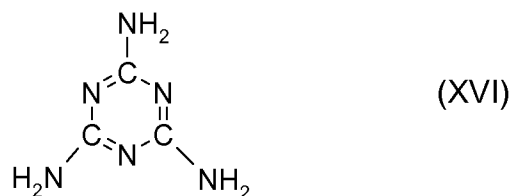
Es können auch Mischungen der bromierten Oligostyrole mit bromierten Polystyrolen in den erfindungsgemäßen Formmassen eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Weiterhin sind chlorhaltige Flammschutzmittel D1 geeignet, wobei Deklorane® plus der Firma Oxychem bevorzugt ist.

### Halogenfreie Flammschutzmittel H

Als Komponente H können die Kunststoffkomponenten A1, A2 und/oder B 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 30 und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% eines halogenfreien Flammschutzmittels ausgewählt aus der Gruppe der stickstoffhaltigen oder phosphorhaltigen Verbindungen oder der P-N-Kondensate oder deren Mischungen, enthalten.

Das gemäß der Erfindung als halogenfreies Flammschutzmittel H bevorzugt geeignete Melamincyanurat ist ein Reaktionsprodukt aus vorzugsweise äquimolaren Mengen von Melamin (Formel (XVI)) und Cyanursäure bzw. Isocyanursäure (Formeln (XVIa) und (XVIb))



Man erhält es z.B. durch Umsetzung von wässrigen Lösungen der Ausgangsverbindungen bei 90 bis 100°C. Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einer mittleren Korngröße  $d_{50}$  von 1,5 - 7  $\mu\text{m}$ .

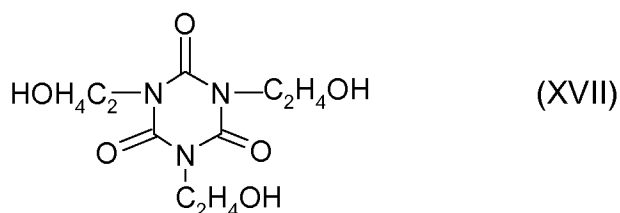
Weitere geeignete Verbindungen (oft auch als Salze oder Addukte bezeichnet) sind Melamin, Melaminborat, -oxalat, -phosphat prim., -phosphat sec. und -pyrophosphat sec., Neopentylglycolborsäuremelamin sowie polymeres Melaminphosphat (CAS-Nr 56386-64-2).

Geeignete Guanidinsalze sind

	CAS-Nr.
15	G-carbonat
	G-cyanurat prim.
	G-phosphat prim.
	G-phosphat sec.
	G-sulfat prim.
20	G-sulfat sec.
	Pentaerythritborsäureguanidin
	Neopentylglycolborsäureguanidin
	sowie Harnstoffphosphat grün
	Harnstoffcyanurat
25	Ammelin
	Ammelid
	Melem
	Melon

Unter Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen sowohl z.B. Benzoguanamin selbst und dessen Addukte bzw. Salze als auch die am Stickstoff substituierten Derivate und dessen Addukte bzw. Salze verstanden werden.

- 5 Weiterhin geeignet sind Ammoniumpolyphosphat  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  mit  $n$  ca. 200 bis 1000 bevorzugt 600 bis 800, und Tris(hydroxyethyl)isocyanurat (THEIC) der Formel (XVII)



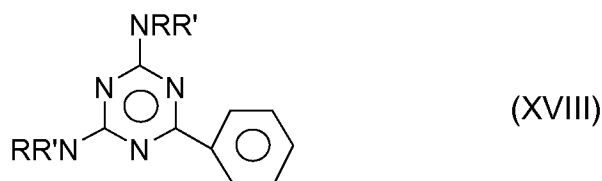
- 10 oder dessen Umsetzungsprodukte mit aromatischen Carbonsäuren  $\text{Ar}(\text{COOH})_m$ , welche gegebenenfalls in Mischung miteinander vorliegen können, wobei Ar ein ein-, zwei- oder dreikerniges aromatisches Sechsringsystem bedeutet und  $m$  2, 3 oder 4 ist.

- Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 15 Pyromellithsäure, Mellophansäure, Prehnitsäure, 1-Naphthoesäure, 2-Naphthoesäure, Naphthalindicarbonsäuren und Anthracencarbonsäuren.

- Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit den Säuren, ihren Alkylestern oder ihren Halogeniden gemäß den Verfahren der EP-A 584 567.

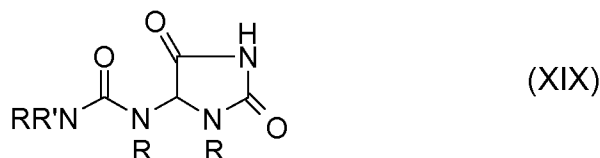
- 20 Derartige Umsetzungsprodukte stellen ein Gemisch von monomeren und oligomeren Estern dar, welche auch vernetzt sein können. Der Oligomerisierungsgrad beträgt üblicherweise 2 bis ca. 100, vorzugsweise 2 bis 20. Bevorzugt werden Mischungen von THEIC und/oder dessen Umsetzungsprodukte mit phosphorhaltigen Stickstoffverbindungen, insbesondere  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  oder Melaminpyrophosphat oder polymeres Melaminphosphat eingesetzt. Das Mischungsverhältnis z.B. von  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  zu THEIC beträgt vorzugsweise 90 bis 50 zu 10 bis 50, insbesondere 80 bis 50 zu 50 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Mischung derartiger Komponenten H.

- 30 Weiterhin geeignet sind Benzoguanamin-Verbindungen der Formel (XVIII)

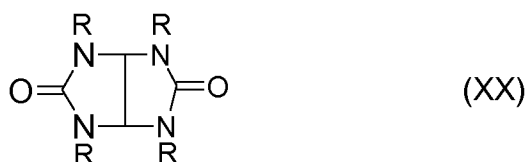


in der R,R' geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Wasserstoff bedeutet und insbesondere deren Addukte mit Phosphorsäure, Borsäure und/oder Pyrophosphorsäure.

- 5 Bevorzugt sind ferner Allantoin-Verbindungen der Formel (XIX)



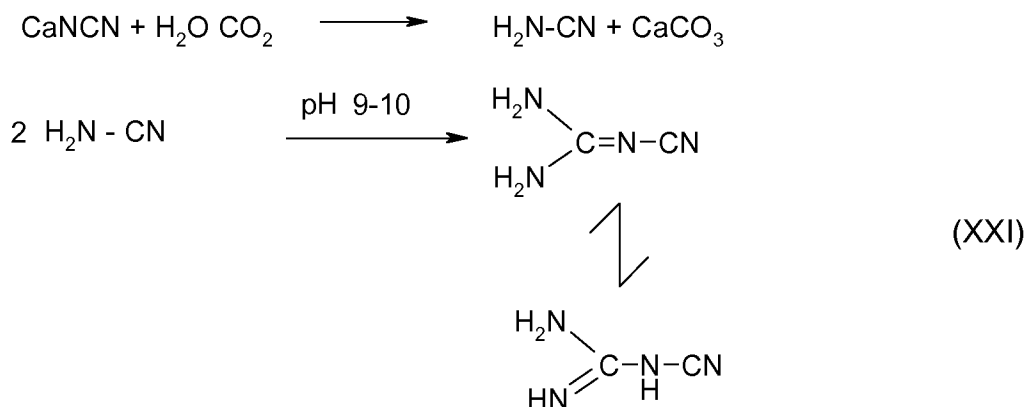
- 10 wobei R,R' die in Formel (XVIII) angegebene Bedeutung haben sowie deren Salze mit Phosphorsäure, Borsäure und/oder Pyrophosphorsäure sowie Glycolurile der Formel (XX) oder dessen Salze mit den o.g. Säuren



- 15 in der R die in Formel (XVIII) genannte Bedeutung hat.

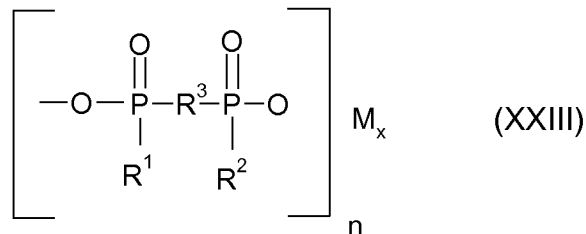
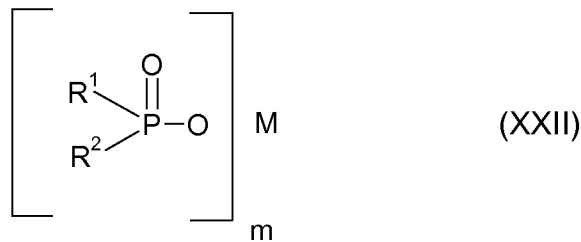
Geeignete Produkte sind im Handel oder gemäß DE-A 196 14 424 erhältlich.

- 20 Das gemäß der Erfindung verwendbare Cyanguanidin (Formel (XXI)) erhält man z.B. durch Umsetzung von Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) mit Kohlensäure, wobei das entstehende Cyanamid bei pH 9 bis 10 zu Cyanguanidin dimerisiert.



- 25 Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 209°C bis 211°C.

Als phosphorhaltige anorganische Verbindungen sind Phosphinsäuresalze der Formel (XXII) und/oder Diphosphinsäuresalze der Formel (XXIII) und/oder deren Polymere bevorzugt,



5

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

$\text{R}^1, \text{R}^2$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl, vorzugsweise  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl, linear oder verzweigt, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl; Phenyl; wobei bevorzugt mindestens ein Rest  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$ , insbesondere  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  Wasserstoff ist;

10

$\text{R}^3$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt, z.B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen, n-Dodecylen; Arylen, z.B. Phenylen, Naphthylen; Alkylarylen, z.B. Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butyl-phenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen, tert.-Butyl-naphthylen; Arylalkylen, z.B. Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen, Phenyl-butylen;

15

20

M ein Erdalkali-, Alkalimetall, Al, Zn, Fe, Bor;

m eine ganze Zahl von 1 bis 3;

25

n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

x 1 oder 2.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (XXIII), in denen  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff ist, wobei M vorzugsweise Zn oder Al ist und Calciumphosphinat ganz besonders bevorzugt ist.

5 Derartige Produkte sind im Handel z.B. als Calciumphosphinat erhältlich.

Geeignete Salze der Formel (XXII) oder (XXIII), in denen nur ein Rest  $R^1$  oder  $R^2$  Wasserstoff bedeutet, sind z.B. Salze der Phenylphosphinsäure, wobei deren Na- und/oder Ca-Salze bevorzugt sind.

10

Bei den phosphorhaltigen Verbindungen der Komponente H handelt es sich vorzugsweise um organische und anorganische Phosphor enthaltende Verbindungen, in denen der Phosphor die Wertigkeitsstufe -3 bis +5 besitzt. Unter der Wertigkeitsstufe soll der Begriff "Oxidationsstufe" verstanden werden, wie er im Lehrbuch der Anorganischen Chemie von

15 A.F. Hollemann und E. Wiberg, Walter de Gruyter und Co. (1964, 57. bis 70. Auflage), Seite 166 bis 177, wiedergegeben ist. Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufen -3 bis +5 leiten sich von Phosphin (-3), Diphosphin (-2), Phosphinoxid (-1), elementarem Phosphor (+0), hypophosphoriger Säure (+1), phosphoriger Säure (+3), Hypodiphosphorsäure (+4) und Phosphorsäure (+5) ab.

20

Aus der großen Zahl von phosphorhaltigen Verbindungen seien nur einige Beispiele erwähnt.

25

Beispiele für Phosphorverbindungen der Phosphin-Klasse, die die Wertigkeitsstufe -3 aufweisen, sind aromatische Phosphine, wie Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Trinonylphosphin, Trinaphthylphosphin und Trisnonylphenylphosphin u.a. Besonders geeignet ist Triphenylphosphin.

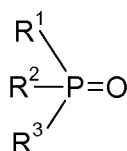
30

Beispiele für Phosphorverbindungen der Diphosphinklasse, die die Wertigkeitsstufe -2 aufweisen, sind Tetraphenyldiphosphin, Tetranaphthyldiphosphin u.a.. Besonders geeignet ist Tetranaphthyldiphosphin.

Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufe -1 leiten sich vom Phosphinoxid ab.

35

Geeignet sind Phosphinoxide der allgemeinen Formel (XXIV)



(XXIV)



wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten.

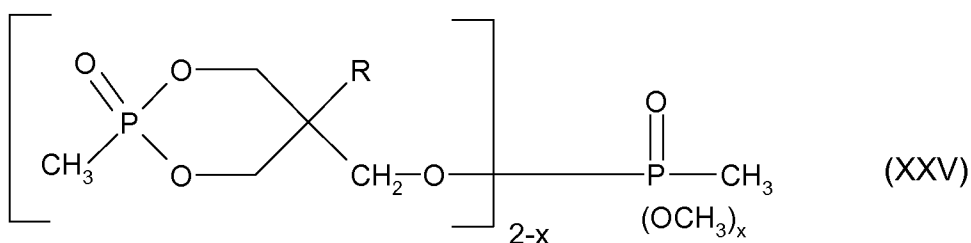
Beispiele für Phosphinoxide sind Triphenylphosphinoxid, Tritolylphosphinoxid, Trisnonylphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-butyl)-phosphinoxid, Tris-(n-hexyl)-phosphinoxid, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid, Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid, Benzylbis-(cyclohexyl)-phosphinoxid, Benzylbisphenylphosphinoxid, Phenylbis-(n-hexyl)-phosphinoxid. Bevorzugt sind weiterhin oxidierte Umsetzungsprodukte aus Phosphin mit Aldehyden, insbesondere aus t-Butylphosphin mit Glyoxal. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Triphenyl-phosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid und Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid.

Ebenso geeignet ist Triphenylphosphinsulfid und dessen wie oben beschriebene Derivate der Phosphinoxide.

Phosphor der Wertigkeitsstufe +0 ist der elementare Phosphor. In Frage kommen roter und schwarzer Phosphor. Bevorzugt ist roter Phosphor.

Phosphorverbindungen der "Oxidationsstufe" +1 sind z.B. Hypophosphite rein organischer Natur, z.B. organische Hypophosphite, wie Cellulosehypophosphitester, Ester der hypophosphorigen Säuren mit Diolen, wie z.B. von 1,10-Dodecyldiol. Auch substituierte Phosphinsäuren und deren Anhydride, wie z.B. Diphenylphosphinsäure, können eingesetzt werden. Desweiteren kommen in Frage Diphenylphosphinsäure, Di-p-Tolylphosphinsäure, Di-Kresylphosphinsäureanhydrid, Es kommen aber auch Verbindungen wie Hydrochinon-, Ethylenglykol-, Propylenglykol-bis(diphenylphosphinsäure)-ester u.a. in Frage. Ferner sind geeignet Aryl(Alkyl)phosphinsäureamide, wie z.B. Diphenylphosphinsäure-dimethylamid und Sulfonamidoaryl(alkyl)phosphinsäure-derivate, wie z.B. p-Tolylsulfonamidodiphenylphosphinsäure. Bevorzugt eingesetzt werden Hydrochinon- und Ethylenglykol-bis-(diphenylphosphinsäure)ester und das Bisdiphenylphosphinat des Hydrochinons.

Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +3 leiten sich von der phosphorigen Säure ab. Geeignet sind cyclische Phosphonate, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten, wie z.B.



wobei R einen C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, bevorzugt Methylrest, x=0 oder 1 bedeutet (Amgard® P 45 der Firma Albright & Wilson).

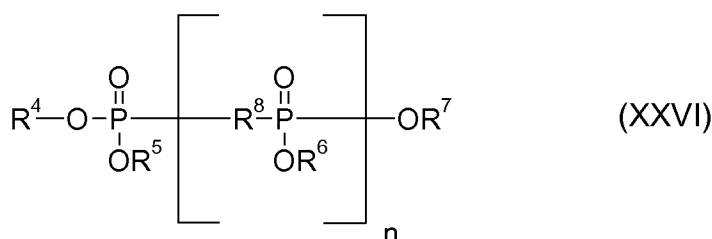
5 Ferner ist Phosphor der Wertigkeitsstufe +3 in Triaryl(alkyl)phosphiten, wie z.B. Triphenylphosphit, Tris(4-decylphenyl)phosphit, Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit oder Phenyl-didecylphosphit u.a. enthalten. Es kommen aber auch Diphosphite, wie z.B. Propylenglykol-1,2-bis(diphosphit) oder cyclische Phosphite, die sich vom Penta-erythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten, in Frage.

10

Besonders bevorzugt werden Methylnepentylglycolphosphonat und -phosphit sowie Dimethylpentaerythritdiphosphonat und -phosphit.

15 Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +4 kommen vor allem Hypodiphosphate, wie z.B. Tetraphenylhypodiphosphat oder Bisneopentylhypodiphosphat in Betracht.

Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +5 kommen vor allem alkyl- und arylsubstituierte Phosphate in Betracht. Beispiele sind Phenylbisdodecylphosphat, Phenyl-ethylhydrogenphosphat, Phenyl-bis(3,5,5-trimethylhexyl)phosphat, Ethyldiphenylphosphat, 20 2-Ethylhexyldi(tolyl)phosphat, Diphenylhydrogenphosphat, Bis(2-ethylhexyl)-p-tolylphosphat, Tritolylphosphat, Bis(2-ethylhexyl)-phenylphosphat, Di(nonyl)phenylphosphat, Phenylmethylhydrogenphosphat, Di(dodecyl)-p-tolylphosphat, p-Tolyl-bis(2,5,5-trimethylhexyl)phosphat oder 2-Ethylhexyldiphenylphosphat. Besonders geeignet sind Phosphorverbindungen, bei denen jeder Rest ein Aryloxi-Rest ist. Ganz besonders geeignet ist Triphenylphosphat und Resorcinol-bis-(diphenylphosphat) und dessen kernsubstitu- 25 ierten Derivate der allgemeinen Formel (XXVI) (RDP):

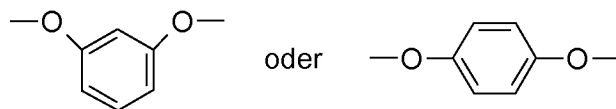


in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

30

$R^4$ - $R^7$  ein aromatischer Rest mit 6 bis 20 C-Atomen, bevorzugt ein Phenylrest, welcher mit Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt Methyl, substituiert sein kann,

5  $R^8$  ein zweiwertiger Phenolrest, bevorzugt



und n einen Durchschnittswert zwischen 0,1 bis 100, bevorzugt 0,5 bis 50, insbesondere 0,8 bis 10 und ganz besonders 1 bis 5.

10

Die im Handel erhältlichen RPD-Produkte unter dem Warenzeichen Fyroxflex® oder Fyrol® -RDP (Akzo) sowie CR 733-S (Daihachi) sind bedingt durch das Herstellungs-verfahren Gemische aus ca. 85 % RDP ( $n=1$ ) mit ca. 2,5 % Triphenylphosphat sowie ca. 12,5 % oligomeren Anteilen, in denen der Oligomerisierungsgrad meist kleiner 10 beträgt.

15

Des Weiteren können auch cyclische Phosphate eingesetzt werden. Besonders geeignet ist hierbei Diphenylpentaerythridphosphat und Phenylneopentylphosphat.

20 Außer den oben angeführten niedermolekularen Phosphorverbindungen kommen noch oligomere und polymere Phosphorverbindungen in Frage.

Solche polymeren, halogenfreien organischen Phosphorverbindungen mit Phosphor in der Polymerkette entstehen beispielsweise bei der Herstellung von pentacyclischen, ungesättigten Phosphindihalogenen, wie beispielsweise in der DE-A 20 36 173 beschrieben ist.

25 Das Molekulargewicht gemessen durch Dampfdruckosmometrie in Dimethylformamid, der Polyphospholinoxide soll im Bereich von 500 bis 7000, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 2000 liegen.

Der Phosphor besitzt hierbei die Oxidationsstufe -1.

30

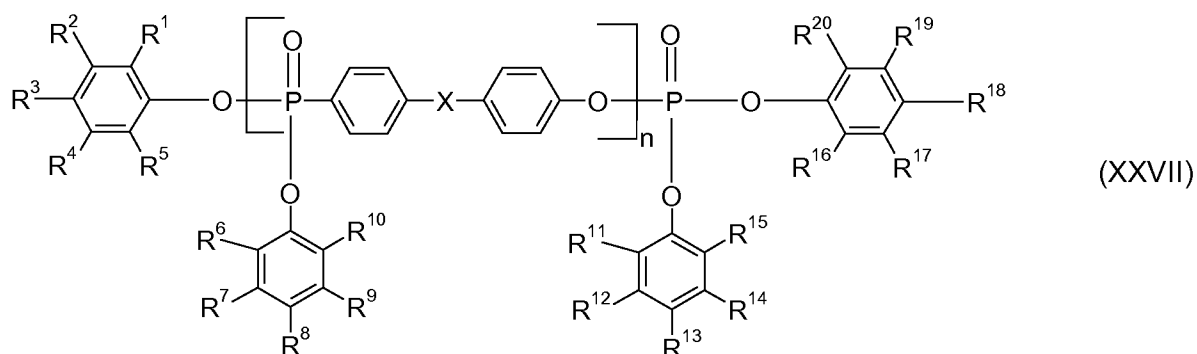
Ferner können anorganische Koordinationspolymere von Aryl(alkyl)-phosphinsäuren wie z.B. Poly- $\beta$ -natrium(I)-methylphenylphosphinat eingesetzt werden. Ihre Herstellung wird in DE-A 31 40 520 angegeben. Der Phosphor besitzt die Oxidationszahl +1.

35 Weiterhin können solche halogenfreien polymeren Phosphorverbindungen durch die Reaktion eines Phosphonsäurechlorids, wie z.B. Phenyl-, Methyl-, Propyl-, Styryl- und Vinylphosphonsäuredichlorid mit bifunktionellen Phenolen, wie z.B. Hydrochinon, Resorcin, 2,3,5-Trimethylhydrochinon, Bisphenol-A, Tetramethylbiphenol-A entstehen.

Weitere halogenfreie polymere Phosphorverbindungen, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, werden durch Reaktion von Phosphoroxidtrichlorid oder Phosphorsäureesterdichloriden mit einem Gemisch aus mono-, bi- und trifunktionellen Phenolen und anderen Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen hergestellt (vgl. Houben-Weyl-Müller, Thieme-Verlag Stuttgart, Organische Phosphorverbindungen Teil II (1963)).  
 5 Ferner können polymere Phosphonate durch Umesterungsreaktionen von Phosphonsäureestern mit bifunktionellen Phenolen (vgl. DE-A 29 25 208) oder durch Reaktionen von Phosphonsäureestern mit Diaminen oder Diamiden oder Hydraziden (vgl. US-PS 4 403 075) hergestellt werden. In Frage kommt aber auch das anorganische  
 10 Poly(ammoniumphosphat).

Es können auch oligomere Pentaerythritphosphite, -phosphate und -phosphonate gemäß EP-B 8 486, z.B. Mobil Antiblaze® 19 (eingetragenes Warenzeichen der Firma Mobil Oil) verwendet werden.

Weiterhin bevorzugt sind Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (XXVII)



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

$R^1$  bis  $R^{20}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe bis zu 6 C-Atomen

$n$  einen Durchschnittswert von 0,5 bis 50 und

$X$  eine Einfachbindung,  $C=O$ ,  $S$ ,  $SO_2$ ,  $C(CH_3)_2$

Bevorzugte Verbindungen H sind solche, in denen  $R^1$  bis  $R^{20}$  unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder einen Methylrest bedeuten. Für den Fall, dass  $R^1$  bis  $R^{20}$  unabhängig voneinander einen Methylrest bedeuten, sind solche Verbindungen H bevorzugt, in welchen die Reste  $R^1$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{20}$  in ortho-Stellung zum Sauerstoff der Phosphatgruppe mindestens einen Methylrest darstellen. Weiterhin bevorzugt sind Verbin-

dungen H, in denen pro aromatischem Ring eine Methylgruppe, vorzugsweise in ortho-Stellung, vorhanden ist und die anderen Reste Wasserstoff bedeuten.

Insbesondere bevorzugt sind als Substituenten  $\text{SO}_2$  und S, sowie ganz besonders bevorzugt  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  für X in obiger Formel (XXVII).

n beträgt vorzugsweise als Durchschnittswert 0,5 bis 5, insbesondere 0,7 bis 2 und insbesondere  $\approx 1$ .

Die Angabe von n als Durchschnittswert ergibt sich durch das Herstellverfahren der oben aufgeführten Verbindungen, so dass der Oligomerisierungsgrad meist kleiner 10 beträgt und geringe Anteile (meist  $< 5$  Gew.-%) an Triphenylphosphat enthalten sind, wobei dies von Charge zu Charge unterschiedlich ist. Die Verbindungen H sind als CR - 741 der Firma Daihachi im Handel erhältlich.

Weiterhin sind P-N-Kondensate geeignet, insbesondere solche, wie sie in der WO 2002/96976 beschrieben sind.

Insbesondere bevorzugte Kombinationen H sind Mischungen von phosphor- und stickstoffhaltigen Verbindungen, wobei Mischungsverhältnisse von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:9 bis 9:1 bevorzugt sind.

### **Zusatzstoffe C**

Als Komponente C können die Kunststoffkomponenten A1, A2 und/oder B 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, welche verschieden von D, E, F, G und H sind.

Als Komponente C können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

- 5 Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetrastearat.
- 10

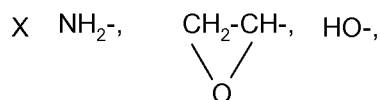
Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

- 15 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe C seien Kohlenstoffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 % eingesetzt werden.
- 20 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstoffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.
- 25 Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel

- 30  $(X-(CH_2)_n)_k-Si-(O-C_mH_{2m+1})_{2-k}$

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



- 35 n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4  
 m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2  
 k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

- 5 Die Silanverbindungen werden im Allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf C) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

10

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D–(Länge Durchmesser)–Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1, auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen

15

vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

20

Als Komponente C können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

25

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

30

Als UV-Stabilisatoren, die im Allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

35

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Weitere Gleit- und Entformungsmittel werden üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt. Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie Ca- oder Na-Montanat sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzyl-ester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylenhexafluor-propylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße  $d_{50}$  (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wässrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze erzielen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290 °C



## Bauteil und Herstellverfahren

Das Bauteil ist z.B. ein Kunststoffteil wie es in der Elektrotechnik verwendet wird, ein Mechatronik-Bauteil oder ein Kunststoffgehäuse mit Steckkontakten.

5

Das Einlege­teil, das von der Kunststoffummantelung umschlossen wird, ist z.B. ein Stanzgitter. In diesem Fall lässt sich das Bauteil z.B. als Steckverbinder nutzen. Weiterhin kann das Einlege­teil auch ein Draht, ein Rundleiter, ein Flachleiter, eine flexible Folie oder eine Leiterplatte sein.

10

Bei Einsatz des Bauteils im Bereich der Automobilindustrie kann das Einlege­teil auch ein Fangband, ein Türfalle, ein Schloss, eine Gewindebuchse, ein Wälzlager, ein Blech, ein Draht für Stabilisatoren oder ein Bauteil aus Zinkdruckguss oder Aluminiumdruckguss für eine Türfeststelleinheit sein. Weiterhin ist es auch möglich, dass das Bauteil eine Klinge für ein Messer, eine Schere, ein Skalpell oder auch für einen Schraubendreher ist.

15

Das Einlege­teil ist vorzugsweise aus einem Metall gefertigt. Geeignete Metalle, aus denen das Einlege­teil gefertigt ist, sind z.B. Kupfer und kupferhaltige Legierungen, beispielsweise CuSn6, CuSn0,15, CuBe, CuFe, CuZn37, CuSn4Zn6Pb3-C-GC (Rotguss) oder CuZn39Pb3 (Messing), Aluminium und aluminiumhaltige Legierungen, beispielsweise AlSi12Cu1, AlSi10Mg, Titan, Edelstahl, bleifreie Metalle und Metalllegierungen oder Werkstoffe mit einer Zinnauf­lage.

20

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils, das ein Einlege­teil sowie eine Kunststoffummantelung aus mindestens zwei Kunststoffkomponenten umfasst, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst.

25

(a) Umhüllen eines Einlege­teils mit einer ersten Kunststoffkomponente A1, wobei die erste Kunststoffkomponente A1 aufgebaut ist aus:

30

A11: 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, mindestens eines Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen;

35

A12: 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, mindestens eines Homo- oder Copolyester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polylactid (PLA), Polycaprolacton, Polyhydroxyalkanoaten und Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen;

A13: 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, a) eines Epoxidgruppen-haltigen Copolymers auf Basis Styrol, Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester, b) eines Bisphenol-A-Epoxids oder c) eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls, Fettsäureesters oder Fettsäureamids,

oder mit einer ersten Kunststoffkomponente A2, wobei die erste Kunststoffkomponente A2 aufgebaut ist aus:

A21: 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, mindestens eines thermoplastischen Styrol(co)-polymeren,

A22: 0 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, mindestens eines thermoplastischen (Co-)Polyesters,

A23: 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, a) eines Epoxidgruppen-haltigen Copolymers auf Basis Styrol, Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester, b) eines Bisphenol-A-Epoxids oder c) eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls, Fettsäureesters oder Fettsäureamids,

(b) Formen einer äußeren Umhüllung aus einer zweiten Kunststoffkomponente B, wobei die zweite Kunststoffkomponente B aufgebaut ist aus:

B1: 10 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters,

B2: 0,01 bis 50 Gew.-%

B21: mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53249, Teil 2)

oder

B22: mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs  $A_xB_y$  mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1

oder deren Mischungen,

wobei die erste Kunststoffkomponente A1 oder die erste Kunststoffkomponente A2 und/oder die zweite Kunststoffkomponente B weiterhin enthalten können:

C 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffs

5

und wobei entweder zuerst das Einlegeteil mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 umhüllt und anschließend die zweite Kunststoffkomponente B aufgebracht wird oder zuerst die äußere Umhüllung B geformt wird und anschließend ein zwischen der äußeren Umhüllung aus der zweiten Kunststoffkomponente B und dem Einlegeteil gebildeter Hohlraum mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 gefüllt wird, um die Umhüllung des Einlegeteils zu bilden.

10

Geeignete und bevorzugte Polymere als erste Kunststoffkomponente A1, erste Kunststoffkomponente A2 und zweite Kunststoffkomponente B wurden vorstehend bereits beschrieben.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Umhüllen des Einlegeteils mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 in Schritt (a) durch einen Spritzgussprozess. Hierzu wird das Einlegeteil in ein Spritzgusswerkzeug eingelegt. Nach dem Einlegen des Einlegeteils wird das Werkzeug geschlossen und die Kunststoffformmasse in das Werkzeug eingespritzt. Die Kunststoffformmasse umhüllt das Einlegeteil zumindest partiell und bildet eine haftschlüssige Verbindung mit dem Einlegeteil aus. Es entsteht eine mediendichte Verbindung zwischen dem Einlegeteil und der Kunststoffkomponente A1 oder A2. Das Einspritzen der Kunststoffformmasse erfolgt dabei im Allgemeinen bei den für Spritzguss üblichen Drücken. Wenn jedoch z.B. aufgrund ungleichmäßiger Umspritzung eine Verformung des Einlegeteils auftreten kann, ist es bevorzugt, dass das Einspritzen der Komponente A1 oder A2 vorzugsweise bei einem maximalen Druck im Werkzeug von weniger als 900 bar, mehr bevorzugt von weniger als 600 bar, erfolgt. Durch den geringen Einspritzdruck wird vermieden, dass sich das Einlegeteil beim Umspritzen verformt. Nach dem Umspritzen des Einlegeteils erstarrt die erste Kunststoffkomponente A1 oder A2 und wird fest. Ein weiterer Vorteil des Umspritzens des Einlegeteils mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 ist, dass das Einlegeteil durch diese Kunststoffumhüllung stabilisiert wird.

20

25

30

Bei der Umhüllung des Einlegeteils mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 können verschiedenste Geometrien realisiert werden. So kann z.B. ein rechteckförmiger, rautenförmiger, fünfeckförmiger, achteckförmiger, kreis- oder ellipsenförmiger Querschnitt realisiert werden. Wenn die Kunststoffumhüllung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 Ecken aufweist, können diese auch abgerundet sein.

35

Übergänge zwischen den Flächen der Umspritzung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 können stumpfwinklig, spitzwinklig oder abgerundet sein. Auch können Schmelzlippen ausgeprägt sein, d.h. dünne, vorstehende Bereiche aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2. Diese werden dann durch die Überspritzung mit der zweiten Kunststoffkomponente B geschmolzen und verformt. Auf diese Weise wird eine stoffschlüssige Verbindung erzeugt.

Auch können überstehende Bereiche an der Umspritzung des Einlegeteils aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 ausgebildet sein. So kann die erste Kunststoffkomponente A1 oder A2 das Einlegeteil z.B. mit einem Querschnitt in Form eines Doppel-T umschließen. Durch die überstehenden Bereiche einer solchen Umspritzung mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 kann ein Formschluss erreicht werden. Da die erste Kunststoffkomponente A1 oder A2 durch die Überspritzung mit der zweiten Kunststoffkomponente B im Allgemeinen angeschmolzen wird, kann sich die Geometrie der Vorumspritzung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 generell ändern, wenn die Verarbeitungstemperatur der zweiten Kunststoffkomponente B oberhalb der Schmelztemperatur oder dem Erweichungspunkt der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 liegt. Auch kann die Vorumspritzung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 durch den Druck der eingespritzten Schmelze bei der Umspritzung mit der zweiten Kunststoffkomponente B verformt werden. So können z.B. scharfe Kanten der Vorumspritzung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 abgerundet werden.

Nach dem Umhüllen des Einlegeteils mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 wird das so umhüllte Einlegeteil mit der zweiten Kunststoffkomponente B umhüllt. Das Umhüllen mit der zweiten Kunststoffkomponente B erfolgt vorzugsweise ebenfalls durch einen Spritzgussprozess. Der Spritzgussprozess wird dabei im Allgemeinen mit den für Spritzguss üblichen Drücken durchgeführt. Wenn die Kunststoffformmasse mit geringem Einspritzdruck eingespritzt wurde, ist der Druck im Werkzeug dabei im Allgemeinen höher als der maximale Druck im Werkzeug in Schritt (a). Beim Einspritzen der zweiten Kunststoffkomponente B wird die erhärtete erste Kunststoffkomponente A1 oder A2 bevorzugt an ihrer Oberfläche angeschmolzen, so dass eine besonders gute Haftung zwischen der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 und der zweiten Kunststoffkomponente B entsteht.

Das Umhüllen des Einlegeteils mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 in Schritt (a) und das Formen der äußeren Umhüllung aus der zweiten Kunststoffkomponente B in Schritt (b) kann im gleichen Spritzgusswerkzeug erfolgen. Hierzu ist es erforderlich, dass das Spritzgusswerkzeug zunächst einen Hohlraum umschließt, der der Form des Einlegeteils mit der Umhüllung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 entspricht. Anschließend muss das Werkzeug so öffnen, dass die freie Form der Form des fertigen Bauteils entspricht. Entsprechende Werkzeuge sind dem Fachmann bekannt.

Alternativ ist es jedoch auch möglich, dass das Umhüllen des Einlegeteils mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 in Schritt (a) in einem ersten Werkzeug und das Formen der äußeren Umhüllung aus der zweiten Kunststoffkomponente B in Schritt (b) in einem zweiten Werkzeug erfolgt. In diesem Fall ist es erforderlich, dass das mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 umhüllte Einlegeteil aus dem ersten Werkzeug entnommen wird und vor dem Umspritzen mit der zweiten Kunststoffkomponente B in das zweite Werkzeug eingelegt wird. Wenn erwünscht ist, dass ein Verformen der Umhüllung des Einlegeteils aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 vermieden wird, ist es erforderlich, dass die erste Kunststoffkomponente A1 oder A2 der anströmenden Schmelze der zweiten Kunststoffkomponente B einen ausreichenden mechanischen Widerstand entgegensetzt. Dazu ist eine ausreichende Steifigkeit und Festigkeit nötig, die vom Grad der Erstarrung der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 und dem Einspritzdruck der zweiten Kunststoffkomponente B abhängen.

Um zu vermeiden, dass die Spritzgussmaschine nach jedem Spritzvorgang gereinigt werden muss, um das Material zu wechseln, ist es bevorzugt, dass für die erste Kunststoffkomponente A1 oder A2 und die zweite Kunststoffkomponente B zwei unterschiedliche Spritzgießmaschinen bzw. Plastifiziereinheiten eingesetzt werden. Wenn das Umhüllen in Schritt (a) und das Formen der äußeren Umhüllung in Schritt (b) mit demselben Werkzeug erfolgt, ist es möglich, dass das Werkzeug mit beiden Spritzgießmaschinen gleichzeitig verbunden ist. Alternativ ist es auch möglich, das Werkzeug zunächst mit der Spritzgussmaschine zu verbinden, mit der die erste Kunststoffkomponente A1 oder A2 eingespritzt wird und anschließend mit der Spritzgussmaschine, mit der die zweite Kunststoffkomponente B um das Einlegeteil mit der Umhüllung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 umspritzt wird. Übliche Spritzgussmaschinen, die hierzu eingesetzt werden, sind z.B. Spritzgussmaschinen mit Drehtellerwerkzeug. Bei diesen sind beispielsweise die Zylinder gegenüberliegend angeordnet und das Werkzeug wird jeweils zu dem Zylinder verdreht, aus dem als nächstes eingespritzt wird. Bei Verwendung von zwei unterschiedlichen Werkzeugen sind diese vorzugsweise jeweils mit einer Spritzgussmaschine verbunden. Als Spritzgussmaschine eignet sich jede beliebige, dem Fachmann bekannte Spritzgussmaschine.

Es ist möglich, dass in Schritt (b) nur Teile des mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 umhüllten Einlegeteils mit der zweiten Kunststoffkomponente B umhüllt werden. In diesem Fall ist es bevorzugt, dass die Bereiche mit der zweiten Kunststoffkomponente B umspritzt werden, die eine Außenfläche aufweisen, da durch die Umhüllung mit der zweiten Kunststoffkomponente B die Formteilmaßhaltigkeit gewährleistet wird. Alternativ ist es selbstverständlich auch möglich, dass das gesamte Einlegeteil mit der Umhüllung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 mit der zweiten Kunststoffkomponente B umspritzt wird.

Bei der Verfahrensvariante, bei der zuerst die äußere Umhüllung aus der zweiten Kunststoffkomponente B geformt wird, wobei Bereiche des Einlegeteils nicht umhüllt werden, und in einem zweiten Schritt die nicht umhüllten Bereiche des Einlegeteils mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 umhüllt werden, erfolgt das Umhüllen des Einlegeteils mit der zweiten Kunststoffkomponente B vorzugsweise derart, dass diese Komponente das Einlegeteil in den Bereichen umhüllt, in denen Außenflächen vorhanden sind. Die Bereiche, die mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 vergossen werden, haben vorzugsweise keine nach außen weisenden Flächen. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass das so hergestellte Bauteil form- und maßhaltig ist.

Das Umhüllen des Einlegeteils mit der zweiten Kunststoffkomponente B erfolgt vorzugsweise durch einen Spritzgussprozess. Hierzu wird das Einlegeteil in ein Spritzgusswerkzeug eingelegt und anschließend mit der zweiten Kunststoffkomponente B umspritzt. Um zu vermeiden, dass die zweite Kunststoffkomponente B in die Bereiche eindringt, die ausgespart werden sollen, liegt das Werkzeug in diesen Bereichen am Einlegeteil an. Nach dem Umhüllen des Einlegeteils mit der zweiten Kunststoffkomponente B werden die Bereiche, die mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 umhüllt werden sollen, freigegeben. Hierzu ist es entweder möglich, dass im Werkzeug bewegliche Teile vorgesehen sind, die zunächst die Aussparungen formen und anschließend die Aussparungen zum Vergießen mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 freigeben oder das Einlegeteil, das mit der zweiten Kunststoffkomponente B umspritzt ist, wird dem Werkzeug entnommen und in ein zweites Werkzeug eingelegt, in dem die Bereiche, die mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 umhüllt werden sollen, freigehalten sind.

Das Umhüllen mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 erfolgt vorzugsweise ebenfalls durch einen Spritzgussprozess. Dieser wird im Allgemeinen bei den für Spritzgussprozesse üblichen Drücken durchgeführt. Wenn z.B. aufgrund ungleichmäßiger Umspritzung eine Verformung des Einlegeteils auftreten kann, wird der Spritzgussprozess für die erste Kunststoffkomponente A1 oder A2 vorzugsweise bei einem niedrigeren Druck durchgeführt als der Spritzgussprozess, mit dem die zweite Kunststoffkomponente B um das Einlegeteil umspritzt wird. Der Druck zum Umhüllen des Einlegeteils mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 liegt dann vorzugsweise unterhalb von 900 bar, bevorzugt unterhalb von 600 bar.

Eine mediendichte Verbindung zwischen der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 und der zweiten Kunststoffkomponente B wird vorzugsweise dadurch erzielt, dass die Kunststoffkomponente B durch die Schmelze der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 an ihrer Oberfläche angeschmolzen wird, so dass z.B. durch Interdiffusion eine besonders gute Haftung zwischen der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 und der zweiten Kunststoffkomponente B entsteht. Weiterhin ist es auch möglich, dass sich die erste

Kunststoffkomponente A1 oder A2 und die zweite Kunststoffkomponente B chemisch und/oder mechanisch verbinden. Eine chemische Verbindung kann z.B. durch Reaktion der Polymerkomponenten der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 und der zweiten Kunststoffkomponente B entstehen, indem z.B. kovalente Bindungen zwischen der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 oder einer Komponente der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 und der zweiten Kunststoffkomponente B oder einer Komponente der zweiten Kunststoffkomponente B geknüpft werden. Das Verfahren kann jederzeit auch so gestaltet werden, dass zwischen der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 und der zweiten Kunststoffkomponente B nicht nur eine gute Haftung sondern auch Formschluss besteht.

Die Schmelzetemperatur der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 bei der ersten Umspritzung des Einlegeteils liegt vorzugsweise im Bereich der im Spritzguss üblichen Verarbeitungstemperatur des zugrunde liegenden Polymers. Handelt es sich bei der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 um eine Mischung aus zwei Polymeren, wird die Schmelzetemperatur so hoch gewählt, dass beide Komponenten in flüssigem Zustand vorliegen.

Eine höhere Verarbeitungstemperatur führt zu einer leichter fließenden Schmelze, die die Oberfläche des Einlegeteils besser benetzen kann, wodurch eine höhere Verbundfestigkeit zwischen dem Material des Einlegeteils und der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 erzielt werden kann. Bei einer zu hohen Schmelzetemperatur kann es jedoch zu thermischem Abbau der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 bzw. einer ihrer Komponenten A11 oder A12 beziehungsweise A21 oder A22 kommen.

Bei der anschließenden Überspritzung des Bauteils mit der zweiten Kunststoffkomponente B liegt die Schmelzetemperatur der zweiten Kunststoffkomponente B vorzugsweise im Bereich der im Spritzguss üblichen Verarbeitungstemperatur des zugrunde liegenden Polymers. Handelt es sich bei der zweiten Kunststoffkomponente B um eine Mischung aus zwei Polymeren, wird die Schmelzetemperatur so hoch gewählt, dass beide Komponenten in flüssigem Zustand vorliegen.

Eine höhere Verarbeitungstemperatur führt zu einer leichter fließenden Schmelze, die die Oberfläche der Umhüllung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 besser benetzen und/oder anschmelzen kann, wodurch eine höhere Verbundfestigkeit zwischen der zweiten Kunststoffkomponente B und der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 erzielt werden kann. Abhängig von der thermodynamischen Verträglichkeit der beiden Komponenten kann es zu einer mehr oder weniger dicken Grenzschicht kommen, die eine stoffschlüssige Verbindung der Kunststoffkomponenten A1 oder A2 und der zweiten Kunststoffkomponente B darstellt, die durch Interdiffusion die Mediendichtheit verbessert. Vorzugs-

weise wird die Massetemperatur der zweiten Kunststoffkomponente B nicht so hoch eingestellt, dass die Umhüllung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 vollständig geschmolzen und weggeschwemmt wird. Auch wird der Einspritzdruck für die zweite Kunststoffkomponente B vorzugsweise so gewählt, dass eine übermäßige Verformung der Umhüllung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2, im schlimmsten Falle ein Wegschwimmen, vermieden wird.

Das erfindungsgemäße Bauteil ist z.B. ein Kunststoffteil wie es in der Elektrotechnik verwendet wird. Auch ist es möglich, dass das Bauteil ein Mechatronikbauteil oder ein Kunststoffgehäuse mit Steckkontakten ist. Einsatz finden derartige Bauteile z.B. als Sensoren, beispielsweise als Ölsensoren, Raddrehzahlsensoren, Drucksensoren usw., als Elektronikgehäuse, als Steuergehäuse, z.B. im Bereich der ABS-, ESP-, der Getriebe-, der Airbag- oder der Motorensteuerung in Kraftfahrzeugen. Auch können die Bauteile z.B. als Fensterheber-Module oder zur Scheinwerfer-Steuerung eingesetzt werden. Auch außerhalb der Automobilindustrie können die erfindungsgemäßen Bauteile z.B. als Sensoren, als Füllstandsgeber oder als Rohrleitungseinheiten verwendet werden. Weitere geeignete Verwendung für die erfindungsgemäßen Bauteile sind z.B. Elektronik-Komponenten in Hausgeräten. Geeignete Bauteile sind z.B. Relais, Spulenkörper, Schalterteile, Magnetventile, Elektrohandwerkzeuge, Steckvorrichtungen oder Steckverbinder.

Das erfindungsgemäße Bauteil aus dem Einlegeteil mit der Umhüllung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 und der äußeren Umhüllung aus der zweiten Kunststoffkomponente B zeichnet sich dadurch aus, dass es entlang beider Grenzflächen, d.h. der Grenzfläche zwischen Einlegeteil und Umhüllung aus der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 und der Grenzfläche zwischen der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 und der zweiten Kunststoffkomponente B, mediendicht ist. Mediendichte Verbindung bedeutet dabei, dass die Leckrate nach einem Klimawechseltest mit mindestens 200 Zyklen, bei denen das zu prüfende Bauteil abwechselnd eine Temperatur von  $-40^{\circ}\text{C}$  und  $+150^{\circ}\text{C}$  unterworfen wird, kleiner als  $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$  ist. Die Leckrate wird üblicherweise mit einem Differenzdruckverfahren bei einem Prüfdruck von 0,5 bar bestimmt.

### Beispiele

Es werden Probekörper aus einem Einlegeteil aus  $\text{CuSn}_6$  hergestellt, das mit einer ersten Kunststoffkomponente A und einer zweiten Kunststoffkomponente B umhüllt wird, wobei die erste Kunststoffkomponente A die vorstehend beschriebene Kunststoffkomponente A1 oder A2 ist.

Zur Herstellung der Probekörper wird zunächst mit Hilfe eines Stanzwerkzeugs das Einlegeteil aus in Streifen geschnittenem  $\text{CuSn}_6$  gestanzt. Das Einlegeteil weist einen rechteck-



förmigen Rahmen auf, bei dem die gegenüberliegenden kurzen Seiten zusätzlich durch einen Steg in der Mitte miteinander verbunden sind. Das hergestellte Einlegeteil weist eine Länge von 30 mm, eine Breite von 10,5 mm und eine Höhe von 0,5 mm auf. Die Länge der Schlitze zwischen den äußeren Rahmenstegen und dem mittleren Steg beträgt 25 mm und die Breite der Schlitze 3 mm.

Nach dem Stanzen werden die Stanzteile mit Aceton von Ölen und Unreinheiten gereinigt. Für die Herstellung der Probekörper wird eine Spritzgießmaschine mit einem Schnecken-  
durchmesser von 18 mm verwendet (Allrounder 270S der Firma Arburg). Die Schließkraft  
des Werkzeugs beträgt 500 kN, der Spritzdruck 1500 bar. Um den zentralen Bereich des  
Einlegeteils mit den drei Stegen wird eine quaderförmige Umspritzung erzeugt, wobei die  
Umhüllung aus der zweiten Kunststoffkomponente B die erste Kunststoffkomponente A  
vollständig umschließt. Die Umhüllung aus der ersten Kunststoffkomponente A weist eine  
Länge von 15 mm, eine Breite von 4,5 mm und eine Dicke von 1,5 mm auf, die Umhüllung  
aus der zweiten Kunststoffkomponente B, die die erste Kunststoffkomponente A vollständig  
umschließt, eine Länge von 20 mm, eine Breite von 13 mm und eine Dicke von 4,5 mm.  
Die Anspritzung des Einlegeteils mit der ersten Kunststoffkomponente A und des mit der  
ersten Kunststoffkomponente A umhüllten Einlegeteils mit der zweiten Kunststoffkompo-  
nente B erfolgt nahezu an der Trennebene.

Um die Materialien zu prüfen, werden die Bauteile mit der Umhüllung aus der ersten  
Kunststoffkomponente A und der Umhüllung aus der zweiten Kunststoffkomponente B ei-  
ner Temperaturschockstressung mit bis zu 500 Zyklen unterzogen. Hierbei galt für einen  
Temperaturschockzyklus folgendes Protokoll: 15 Minuten Lagerung bei 150°C, Tempera-  
turwechsel auf -40°C innerhalb von 10 Sekunden, 15 Minuten Lagerung bei -40°C, Tempera-  
turwechsel auf 150°C innerhalb von 10 Sekunden. Die Temperaturschockbehandlung  
erfolgt in einem Temperaturschockschrank VT 7030S2 der Firma Vötsch. Die Messung der  
Dichtheit mittels Differenzdruckverfahren erfolgte vor der Stressung sowie nach 100, 200  
und ggf. 500 Zyklen.

Für die Differenzdruckmessung werden zwei Volumina, ein Prüfvolumen und ein Ver-  
gleichsvolumen mit dem gleichen Druck beaufschlagt. Ist das Prüfvolumen undicht, stellt  
sich eine Druckdifferenz ein, die direkt gemessen werden kann. Alternativ kann der Druck-  
abfall pro Zeit gemessen werden. In der vorliegenden Ausführung wurde der Prüfkörper an  
seinem äußeren Umfang dicht in eine Halterung eingespannt und von der Unterseite mit  
Druck beaufschlagt. Die Abdichtung erfolgte durch einen Gummidichtring. Nur in Richtung  
des Einlegeteils auftretende Undichtigkeiten zwischen Einlegeteil und der Umhüllung aus  
der ersten Kunststoffkomponente A oder der Umhüllung aus der ersten Kunststoffkompo-  
nente A und der Umhüllung aus der zweiten Kunststoffkomponente B führen zu einer Un-  
dichtheit des Prüfvolumens, wie im Blindversuch mit einem soliden Prüfkörper aus der

Komponente B1 gezeigt wurde. Das eingesetzte Prüfmedium war Luft. Das Prüfvolumen  $V_{\text{prüf}}$  betrug 36 ml. Die Füllzeit der Volumina mit einem Prüfdruck von 0,5 bar betrug 5 Sekunden. Nach 10 Sekunden Beruhigungszeit wurde für  $\Delta t_{\text{prüf}} = 5$  Sekunden der Druckabfall gemessen. Anschließend wurden die Volumina innerhalb von 2 Sekunden geleert. Aus dem differentiellen Druckabfall wurden die Leckraten nach Boyle-Marriotte errechnet:

$$Q_{\text{leck}} [\text{ml/min}] = \frac{V_{\text{prüf}} \cdot \Delta p}{\Delta t_{\text{prüf}} \cdot 1000 \text{ mbar}}$$

10 Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Versuchsergebnisse

	Vorum- spritzung	Hauptumspritzung = B1		Hauptumspritzung = B2	
		Leckrate spritzfrisch [ml/min]	Leckrate nach 500 TSZ [ml/min]	Leckrate spritzfrisch [ml/min]	Leckrate nach 500 TSZ [ml/min]
Vgl. 1	A1	0,11 ± 0,07	0,8 ± 0,3		
Bsp. 1	A1			0,08 ± 0,05	0,5 ± 0,4
Vgl. 2	A2	0,33 ± 0,09	0,4 ± 0,5		
Bsp. 2	A2			0,5 ± 0,1	0,1 ± 0,1
Vgl. 3	A3	0,12 ± 0,06	0,3 ± 0,3		
Bsp. 3	A3			0,12 ± 0,07	0,02 ± 0,02
Vgl. 4	A4	0,7 ± 0,7	0,1 ± 0,3		
Bsp. 4	A4			0,2 ± 0,1	0,02 ± 0,01

15 In der Tabelle stehen die Komponenten A1 bis A4 für unterschiedliche Gesamtzusammensetzungen der Komponente A.

Komponente B1 bzw. B2 sind unterschiedliche Umspritzungen, wobei Komponente B1 eine Außenummantelung gemäß dem Stand der Technik ist und B2 für die Komponente B gemäß der Erfindung steht.

TSZ bedeutet Temperaturschockzyklen.

**Komponente A1** ist ein Copolymer aus den Monomeren Styrol (40 Gew.-%),  $\alpha$ -Methylstyrol (30 Gew.-%) und Acrylnitril (20 Gew.-%) enthaltend eine Butadienphase (10

Gew.-%) mit einem E-Modul von 2400 MPa und einer Vicat-Erweichungstemperatur von 115 °C.

- 5 **Komponente A2** ist ein Blend aus 90 Gew.-% der Komponente A1 und 10 Gew.-% eines statistischen Copolyesters aus Terephthalsäure (25 Mol-%), 1,4-Butandiol (50 Mol-%) und Adipinsäure (25 Mol-%) mit Schmelzpunkt 110 bis 120 °C (DSC-Messung nach ISO 11357-3) und Shore D-Härte von 32, bestimmt nach ISO 868. Die Vicat-Erweichungstemperatur beträgt 91 °C, gemessen nach EN ISO 306:2004.
- 10 **Komponente A3** ist eine Mischung aus 97 Gew.-% der Komponente A1 und 3 Gew.-% eines epoxifyunktionalisierten Styrol-Acrylsäure-Copolymeren mit Molekulargewicht  $M_w$  von 6800 g/mol und einem Funktionalisierungsgrad von mehr als 4 Epoxygruppen pro Molekülkette. Der Glasübergang liegt bei 54 °C.
- 15 **Komponente A4** ist ein Blend bestehend aus 45 Gew.-% eines statistischen aliphatisch-aromatischen Copolyesters, hergestellt aus Terephthalsäure (25 Mol-%), Adipinsäure (25 Mol-%) und Butandiol (45 Mol-%) mit 45 Gew.-% Polylactid (PLA). Dieser Blend weist 2 Schmelzpunkte von 110 bis 120 °C und 140 bis 155 °C, bestimmt mit Hilfe von DSC, eine Vicat-Erweichungstemperatur (VST A 50) von 68 °C, gemessen nach ISO 306:2004, eine
- 20 Shore D-Härte von 59, gemessen nach ISO 868, und einen E-Modul von 750 MPa, bestimmt nach ISO 527 an Blasfolien einer Dicke von 50 µm auf.

**Komponente B1** ist ein Polybutylenterephthalat mit 30 Gew.-% Glasfaser mit Viskositätszahl 102 g/ml, gemessen in 0,5 %-Lösung in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1) gemäß ISO

25 1628. Es enthält zudem 0,1 Gew.-% eines Ofenrußes mit mittlerer Teilchengröße zwischen 10 und 35 nm (CILAS) und einer BET-Oberfläche von 110-120 m<sup>2</sup>/g (ISO 9277) sowie 0,5 Gew.-% Pentaerithritoltetrastearat als Schmiermittel. Das Material hat einen E-Modul von 10000 MPa (ISO 527-2) und einen Schmelzbereich von 220-225 °C (DSC-Messung nach ISO 11357-3). Die Glasfasern haben einen Durchmesser von 10 µm.

30 **Komponente B2** ist eine Mischung, die 99,5 Gew.-% der Komponente B1 und 0,5 Gew.-% eines hypervverzweigten Polycarbonats enthält. Zur Herstellung des hypervverzweigten Polycarbonats wurden in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer Trimethylpropan x 3 Ethylenoxid als mehrfunktioneller Alkohol

35 äquimolar mit Diethylcarbonat gemischt und 250 ppm K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (bezogen auf die Menge an Alkohol) als Katalysator zugegeben. Die Mischung wurde anschließend unter Rühren auf 100°C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer reduzierte sich dabei die Temperatur des Reaktionsgemisches bedingt durch die einsetzende Siedekühlung des freigesetzten Monoalkohols. Nun wurde der Rückflusskühler ge-

gen einen absteigenden Kühler getauscht, Ethanol abdestilliert und die Temperatur des Reaktionsgemischs langsam bis auf 160°C erhöht.

Das abdestillierte Ethanol wurde in einem gekühlten Rundkolben gesammelt, ausgewogen und der Umsatz so gegenüber dem theoretisch möglichen Vollumsatz prozentual ermittelt. Die Ethanolmenge im Destillat bezogen auf Vollumsatz beträgt 90 Mol-%.

Die Reaktionsprodukte wurden anschließend per Gelpermeationschromatographie analysiert, Laufmittel war Dimethylacetamid, als Standard wurde Polymehtylmethacrylat (PMMA) verwendet.

Das hypervverzweigte Polycarbonat hat ein zahlengemitteltes Molekulargewicht  $M_n$  von 2500 g/mol und ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht  $M_w$  von 4100 g/mol. Die Viskosität bei 23°C beträgt 4020 mPas und die OH-Zahl nach DIN 53240, Teil 2 beträgt 310 mg KOH/g.

Aus den Beispielen mit einer äußeren Umspritzung der Komponente B gemäß dem Stand der Technik und einer äußeren Komponente B gemäß der vorliegenden Erfindung kann gesehen werden, dass immer eine bessere Dichtigkeit, d.h. eine geringere Leckrate, nach einer Temperaturbehandlung gemessen wird als mit einer äußeren Umspritzung, die kein hoch- oder hypervverzweigtes Polycarbonat bzw. hoch- oder hypervverzweigten Polyester enthält.

Auch am spritzfrischen Teil, d.h. ohne Durchführung der Temperaturbehandlung wurden – mit Ausnahme der Kombination A2 und B – ebenfalls gleiche oder geringere Leckraten für die erfindungsgemäße Komponente B als Hauptumspritzung gemessen.

**Patentansprüche**

1. Bauteil, umfassend ein Einlegeteil sowie eine Kunststoffummantelung aus mindestens zwei Kunststoffkomponenten, wobei das Einlegeteil von einer ersten Kunststoffkomponente A1, wobei die erste Kunststoffkomponente A1 aufgebaut ist aus:

A11: 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, mindestens eines teilaromatischen Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen;

A12: 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, mindestens eines Homo- oder Copolyester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polylactid (PLA), Polycaprolacton, Polyhydroxyalkanoaten und Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen;

A13: 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, a) eines Epoxidgruppen-haltigen Copolymers auf Basis Styrol, Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester, b) eines Bisphenol-A-Epoxids oder c) eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls, Fettsäureesters oder Fettsäureamids,

oder einer ersten Kunststoffkomponente A2, wobei die erste Kunststoffkomponente A2 aufgebaut ist aus:

A21: 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, mindestens eines thermoplastischen Styrol(co)-polymeren,

A22: 0 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, mindestens eines thermoplastischen (Co-)Polyesters,

A23: 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, a) eines Epoxidgruppen-haltigen Copolymers auf Basis Styrol, Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester, b) eines Bisphenol-A-Epoxids oder c) eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls, Fettsäureesters oder Fettsäureamids,

umschlossen ist und die erste Kunststoffkomponente A1 oder die erste Kunststoffkomponente A2 von einer zweiten Kunststoffkomponente B umschlossen ist, wobei und die zweite Kunststoffkomponente B aufgebaut ist aus

B1: 10 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters,

B2: 0,01 bis 50 Gew.-%

5 B21: mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53249, Teil 2)

oder

10

B22: mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs  $A_xB_y$  mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1

oder deren Mischungen,

15

wobei die erste Kunststoffkomponente A1 oder die erste Kunststoffkomponente A2 und/oder die zweite Kunststoffkomponente B weiterhin enthalten können:

C 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffs.

20

2. Bauteil gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffkomponente B weiterhin 1 bis 40 Gew.-% eines schlagzähmodifizierten Polymeren D enthält.

3. Bauteil gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffkomponente B weiterhin 1 bis 60 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats E, aufgebaut aus

25

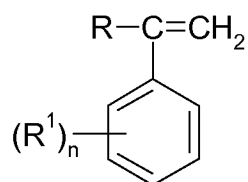
E1: 20 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C

30

E2: 20 bis 80 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus

E21: 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (I)

35



worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und

5 E22: 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils

und

F: 0 bis 60 Gew.-% eines Copolymerisats aus

10

F1: 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (I) oder deren Mischungen

F2: 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils

15

enthält.

4. Bauteil gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffkomponente B weiterhin 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Kunststoffkomponente B einer Flammenschutzmittelkombination G enthält, aus

20

G1: 20 bis 99 Gew.-% eines halogenhaltigen Flammenschutzmittels,

G2: 1 bis 80 Gew.-% eines Antimonoxides.

25

5. Bauteil gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffkomponente B weiterhin 1 bis 40 Gew.-% eines halogenfreien Flamm-  
schutzmittels H, ausgewählt aus der Gruppe der phosphorhaltigen oder stickstoffhal-  
tigen Verbindungen oder der P-N-Kondensate oder deren Mischungen enthält.

30

6. Bauteil gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der min-  
destens eine weitere Zusatzstoff C ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  
Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärme-  
zersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel,  
Färbemittel, Keimbildungsmittel, Weichmacher und faser- oder teilchenförmige Füll-  
stoffe.

35

7. Bauteil gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die teilchenförmigen Füll-  
stoffe ausgewählt sind aus Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorpher Kie-  
selsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin,

40

Kreide, gepulvertem Quarz, Glimmer, Bariumsulfat, Feldspat sowie Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Stoffe.

- 5 8. Bauteil gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Kunststoffkomponente A 0,1 bis 40 Gew.-% Glaskugeln, bezogen auf die Gesamtmasse der ersten Kunststoffkomponente A, enthält.
- 10 9. Bauteil gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Kunststoffkomponente B 0,1 bis 50 Gew.-% faserförmige Füllstoffe, insbesondere Glasfasern, bezogen auf die Gesamtmasse der zweiten Kunststoffkomponente B, enthält.
- 15 10. Bauteil gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Einlegeteil aus Kupfer, einer kupferhaltigen Legierung, Aluminium, einer aluminiumhaltigen Legierung, Titan, Edelstahl, einem bleifreiem Metall oder Metalllegierung oder einem Werkstoff mit Zinnauflage gefertigt ist.
- 20 11. Bauteil gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil ein Kunststoffteil, wie es in der Elektroniktechnik verwendet wird, ein Mechatronik-Bauteil oder ein Kunststoffgehäuse mit Steckkontakten ist.
- 25 12. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils, das ein Einlegeteil sowie eine Kunststoffummantelung aus mindestens zwei Kunststoffkomponenten umfasst, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
- (a) Umhüllen eines Einlegeteils mit einer ersten Kunststoffkomponente A1, wobei die erste Kunststoffkomponente A1 aufgebaut ist aus:
- 30 A11: 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, mindestens eines Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen;
- 35 A12: 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, mindestens eines Homo- oder Copolyester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polylactid (PLA), Polycaprolacton, Polyhydroxyalkanoaten und Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen;
- 40 A13: 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A11 und A12, a) eines Epoxidgruppen-haltigen Copolymers auf Basis Styrol, Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester, b) eines



Bisphenol-A-Epoxids oder c) eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls, Fettsäureesters oder Fettsäureamids,

oder mit einer ersten Kunststoffkomponente A2, wobei die erste Kunststoffkomponente A2 aufgebaut ist aus:

A21: 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, mindestens eines thermoplastischen Styrol(co)-polymeren,

A22: 0 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, mindestens eines thermoplastischen (Co-)Polyesters,

A23: 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A21 und A22, a) eines Epoxidgruppen-haltigen Copolymers auf Basis Styrol, Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester, b) eines Bisphenol-A-Epoxids oder c) eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls, Fettsäureesters oder Fettsäureamids,

(b) Formen einer äußeren Umhüllung aus einer zweiten Kunststoffkomponente B, wobei die zweite Kunststoffkomponente B aufgebaut ist aus:

B1: 10 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters,

B2: 0,01 bis 50 Gew.-%

B21: mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53249, Teil 2)

oder

B22: mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs  $A_xB_y$  mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1

oder deren Mischungen,

wobei die erste Kunststoffkomponente A1 oder die erste Kunststoffkomponente A2 und/oder die zweite Kunststoffkomponente B weiterhin enthalten können:

C 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffs

und wobei entweder zuerst das Einlegeteil mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 umhüllt und anschließend die zweite Kunststoffkomponente B aufgebracht wird oder zuerst die äußere Umhüllung B geformt wird und anschließend ein zwischen der äußeren Umhüllung aus der zweiten Kunststoffkomponente B und dem Einlegeteil gebildeter Hohlraum mit der ersten Kunststoffkomponente A1 oder A2 gefüllt wird, um die Umhüllung des Einlegeteils zu bilden.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Umhüllung des Einlegeteils mit der ersten Kunststoffkomponente A und die Umhüllung aus der zweiten Kunststoffkomponente B durch ein Spritzgießverfahren hergestellt werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/057176

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B27/08 B32B27/36 B29C45/00 B29C45/16 H02G3/08  
H02G3/22 H02G15/013

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B B29C H02G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/099009 A1 (BASF SE [DE]; KUNSTSTOFF INST FUER DIE MITTE [DE]; KROEGER HARALD [DE]) 21 August 2008 (2008-08-21) page 6, lines 6-10 page 2, line 30 - page 3, line 10 page 10, lines 9-25 - page 12, lines 16, 20-22; claims 1, 2, 15 page 18, paragraph 4 - page 19, paragraphs 1, 4-5	1,6,7, 9-13
A	----- US 2008/167419 A1 (EIPPER ANDREAS [DE] ET AL) 10 July 2008 (2008-07-10) claim 1 ----- -/-	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2011

Date of mailing of the international search report

19/07/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, Thomas

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/057176

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2011/061162 A2 (BASF SE [DE]; VON BENTEN REBEKKA [DE]; TALEBLOO ALIREZA [DE]; KROEGER) 26 May 2011 (2011-05-26) page 13 - page 18; claims 1, 8-15 page 14, lines 12-32, paragraph 2 - page 19, lines 4-6 -----	1,2,4, 6-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/057176

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008099009	A1	21-08-2008	CN 101652911 A	17-02-2010
			EP 2122792 A1	25-11-2009
			JP 2010517834 A	27-05-2010
			KR 20100014400 A	10-02-2010
			US 2010009213 A1	14-01-2010
-----				
US 2008167419	A1	10-07-2008	AT 409728 T	15-10-2008
			CN 101223238 A	16-07-2008
			DE 102005034999 A1	25-01-2007
			EP 1913087 A1	23-04-2008
			WO 2007009930 A1	25-01-2007
			ES 2312138 T3	16-02-2009
			JP 2009503135 A	29-01-2009
			KR 20080037040 A	29-04-2008
-----				
WO 2011061162	A2	26-05-2011	NONE	
-----				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B32B27/08 H02G3/22	B32B27/36 H02G15/013
	B29C45/00	B29C45/16 H02G3/08
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B32B B29C H02G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/099009 A1 (BASF SE [DE]; KUNSTSTOFF INST FUER DIE MITTE [DE]; KROEGER HARALD [DE]) 21. August 2008 (2008-08-21) Seite 6, Zeilen 6-10 Seite 2, Zeile 30 - Seite 3, Zeile 10 Seite 10, Zeilen 9-25 - Seite 12, Zeilen 16, 20-22; Ansprüche 1, 2, 15 Seite 18, Absatz 4 - Seite 19, Absätze 1, 4-5	1,6,7, 9-13
A	US 2008/167419 A1 (EIPPER ANDREAS [DE] ET AL) 10. Juli 2008 (2008-07-10) Anspruch 1	1-13
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. Juli 2011		19/07/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Derz, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 2011/061162 A2 (BASF SE [DE]; VON BENTEN REBEKKA [DE]; TALEBLOO ALIREZA [DE]; KROEGER) 26. Mai 2011 (2011-05-26) Seite 13 - Seite 18; Ansprüche 1, 8-15 Seite 14, Zeilen 12-32, Absatz 2 - Seite 19, Zeilen 4-6 -----	1,2,4, 6-13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/057176

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008099009 A1	21-08-2008	CN 101652911 A	17-02-2010
		EP 2122792 A1	25-11-2009
		JP 2010517834 A	27-05-2010
		KR 20100014400 A	10-02-2010
		US 2010009213 A1	14-01-2010
-----			
US 2008167419 A1	10-07-2008	AT 409728 T	15-10-2008
		CN 101223238 A	16-07-2008
		DE 102005034999 A1	25-01-2007
		EP 1913087 A1	23-04-2008
		WO 2007009930 A1	25-01-2007
		ES 2312138 T3	16-02-2009
		JP 2009503135 A	29-01-2009
		KR 20080037040 A	29-04-2008
-----			
WO 2011061162 A2	26-05-2011	KEINE	
-----			