

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-534884

(P2004-534884A)

(43) 公表日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 77/00

C08L 67/00

F I

C08L 77/00

C08L 67/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2003-507172 (P2003-507172)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月13日 (2002.6.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年12月11日 (2003.12.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/006486
 (87) 国際公開番号 W02003/000772
 (87) 国際公開日 平成15年1月3日 (2003.1.3)
 (31) 優先権主張番号 101 29 525.1
 (32) 優先日 平成13年6月21日 (2001.6.21)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595123069
 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
 フト
 ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
 ートビヒシャフェン (番地なし)
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 エムリ, イゴル
 スロベニア、1125、リュブリャナ、グ
 ラムボブカノヴァ、17
 (72) 発明者 フォン ベルンストルフ, ベルントーシュ
 テフェン
 ドイツ、67157、ヴァヘンハイム、ア
 ン、デア、アルテンバッハ、41

最終頁に続く

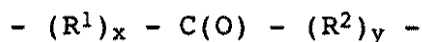
(54) 【発明の名称】 複数モードのポリアミド、ポリエステル及びポリエステルアミド

(57) 【要約】

【課題】 流体学的性質と収縮特性が向上した熱可塑性ポリマーを提供する。

【解決手段】 以下の構造

【化1】



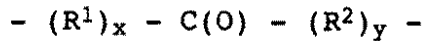
のポリマーを含む熱可塑性ポリマー混合物であって、溶離剤としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いてD I N 55672-2により求めた微分分布曲線W(M)に相対度
 数Wの少なくとも2つの極大を有し、I S O 11357-1及び11357-3により
 求めたポリマー混合物の融点において、ポリマー混合物を5分以上エージングに付した
 後、溶離剤としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いてD I N 55672-2によ
 り求めた微分分布曲線W(M)に、相対度数Wの少なくとも2つの極大を有し、更にポリ
 マー混合物の融点におけるエージング後の極大点が、エージング前の極大点に対して、D
 I N 55672-2により求められた値M p (%)の繰り返し得られる標準偏差 (r
)の三倍以内の範囲にある熱可塑性ポリマー混合物が得られた。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

m 種類のポリマー P n を含み、m が 1 を超過する自然数、n が 1 ~ m の自然数であって、これらのポリマーはそれぞれ以下の構造

【化 1】



の 1 種類以上の官能基を繰り返し単位としてポリマー P n の主鎖中に有し、式中 x および y がそれぞれ独立に 0 または 1 を、 $x + y = 1$ を示し、

R¹ と、R² とがそれぞれ独立にポリマー主鎖中に結合している酸素又は窒素を意味する、熱可塑性ポリマー混合物であって、

ポリマー混合物は溶離剤としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いて DIN 55672 - 2 により求めた微分分布曲線 W (M) に、相対度数 W の少なくとも 2 つの極大を有し、

ISO 11357 - 1 及び 11357 - 3 により求めたポリマー混合物の融点において、ポリマー混合物を 5 分間以上エージングに付した後、ポリマー混合物は溶離剤としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いて DIN 55672 - 2 により求めた微分分布曲線 W (M) に、相対度数 W の少なくとも 2 つの極大を有し、

ポリマー混合物の融点においてポリマーをエージング処理した後の極大点は、ポリマー混合物の融点においてポリマー混合物をエージング処理する前の極大点に対して、DIN 55672 - 2 により求められた値 M p (%) の繰り返し得られる標準偏差 (r) の三倍以内の範囲にある熱可塑性ポリマー混合物。

【請求項 2】

ポリマー P n のうちの少なくとも 2 種類が熱可塑性ポリマーである請求項 1 に記載のポリマー混合物。

【請求項 3】

ポリマー主鎖の少なくとも 1 種類の反応性末端基 (EG) の数は、全ポリマー P n の各ポリマー主鎖のこれらの種類の反応性末端基の総数に対して、

【数 1】

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_1) [\text{meq/kg}]$$

で示され、式中 M w が DIN 55672 - 2 による質量平均分子量を、E₁ が 20 を意味する不等式を満たす請求項 1 又は 2 に記載のポリマー混合物。

【請求項 4】

少なくとも 1 種類のポリマー P n におけるポリマーの主鎖の少なくとも 1 種類の反応性末端基 (EG) の数は、ポリマー P n の各ポリマー主鎖のこれらの種類の反応性末端基の総数に対して、

【数 2】

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) [\text{meq/kg}]$$

で示され、式中 M w が DIN 55672 - 2 による質量平均分子量を、E₁ が 20 を意味する不等式を満たす請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー混合物。

【請求項 5】

各ポリマー P n におけるポリマー主鎖の少なくとも 1 種類の反応性末端基 (EG) の数は、各ポリマー P n の各ポリマー主鎖のこれらの種類の反応性末端基の総数に対して、

【数 3】

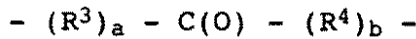
$$EG < (12 * \log (M_w) - E_3) [\text{meq/kg}]$$

で示され、式中 M_w が DIN 55672-2 による質量平均分子量を、 E_1 が 20 を意味する不等式を満たす請求項 1 ~ 4 項のいずれか 1 項に記載のポリマー混合物。

【請求項 6】

少なくとも 1 種類の反応性末端基の一部又は全てがラジカル Z を有し、Z が下記構造

【化 2】



10

により示され、式中 a 及び b がそれぞれ独立に 0 または 1 を、 $a + b = 1$ 又は 2 を意味し、

R^3 および R^4 がそれぞれ独立にポリマーの主鎖に結合している窒素又は酸素を意味する官能基を介して、ポリマー P n の主鎖に結合している請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー混合物。

【請求項 7】

顔料または成形体を含む請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリマー混合物。

【請求項 8】

20

ポリマー P n を固体状態で含む混合物を溶融及び混合し、この混合物を固化する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリマー混合物の製造方法。

【請求項 9】

溶融状態又は固体状態のポリマー P n の一部を、溶融状態のポリマー P n の残量に添加し、溶融物を混合し、そしてこれを固化させる請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリマー混合物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリマー混合物を用いて得ることが可能な繊維、シート又は成形体。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

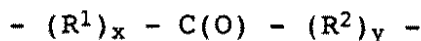
【0001】

本発明は、

m 種類のポリマー P n を含み、m が 1 を超過する自然数、n が 1 ~ m の自然数であって、これらのポリマーはそれぞれ以下の構造

【0002】

【化 1】



40

の 1 種類以上の官能基を繰り返し単位としてポリマー P n の主鎖中に含み、式中 x および y がそれぞれ独立に 0 または 1 を、 $x + y = 1$ を示し、

R^1 と、 R^2 とがそれぞれ独立にポリマー主鎖中に結合している酸素又は窒素を意味する、熱可塑性ポリマー混合物であって、

ポリマー混合物は、溶離剤としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いて DIN 55672-2 により求めた微分分布曲線 (differential distribution curve) $W(M)$ に、相対度数 W の少なくとも 2 つの極大を有し、

ISO 11357-1 及び 11357-3 により求めたポリマー混合物の融点において、ポリマー混合物を 5 分間以上エージングに付した後、ポリマー混合物は溶離剤としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いて DIN 55672-2 により求めた微分分布曲

50

線 W (M) に、相対度数 (relative frequency) W の少なくとも 2 つの極大を有し、ポリマー混合物の融点においてポリマー混合物をエージング処理した後の極大点は、ポリマー混合物の融点においてポリマー混合物をエージング処理する前の極大点に対して、 $DIN\ 55672 - 2$ により求められた値 $M_p (\%)$ の繰り返し得られる標準偏差 (r) の三倍以内の範囲にある熱可塑性ポリマー混合物に関する。

【 0 0 0 3 】

更に、本発明は、この種のポリマー混合物の製造法、及びこのポリマー混合物を用いて得られる繊維、シート及び成形体に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 4 】

10

以下の構造

【 0 0 0 5 】

【化 2 】



の 1 種類以上の官能基をポリマー鎖中に繰り返し単位として有する熱可塑性ポリマー P_n が公知である。上記式中 x および y はそれぞれ独立に 0 又は 1 を示し $x + y = 1$ であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、ポリマーの主鎖中に結合している酸素又は窒素原子を意味する。熱可塑性ポリマー P_n の例は、ポリアミド、ポリエステル及びポリエステルアミドである。これらのポリマーを用いた繊維、シート、及び成形体の製造も公知である。

20

【 0 0 0 6 】

繊維、シート又は成形体の製造の間に、ポリマーと共に固体を混合することが一般的に行われている。繊維製造の場合の固体成分の例は、二酸化チタン等の顔料、成形体製造の場合の固体成分の例はガラス繊維又はガラスビーズ等のガラス粒子である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

上記の混合物の不都合点は、固体成分含有率が上昇すると、混合物の流体学的性質が著しく損われる点にある。例えば、溶融体の粘度が上昇すると、 $EN\ ISO\ 1133$ による流動性の低下が観察される。粘度が上昇すると、混合物を紡糸金型又は射出成形金型に運搬する装置において不都合な圧力の上昇が引き起こされ、特に繊細な装飾模様を有するフィリグラン射出成形金型においては充填が完全に行われない。

30

【 0 0 0 8 】

このように混合物の加工性能の望ましくない点は、例えば比較的分子量とする等の手段により得られる。低溶融粘度のポリマーを用いることにより改善可能である。しかしながら、分子量を低下させると、通常は、 $ISO\ 527 - 1$ 等により規定される機械強度も低下する。

【 0 0 0 9 】

しかるに、本発明は、濃硫酸に対する濃硫酸中の 1 質量 % 濃度の溶液として測定した場合に同一の相対粘度を有し、かつ $DIN\ EN\ ISO\ 2062$ に準じて求められた場合に同一のヤーン強度を有する従来のポリマーと比較した場合に、紡糸板の紡糸上流帯域で低圧として観察される改善された流体学的性質を有し、かつ $DIN\ 53866$ により測定された収縮特性が向上している熱可塑性ポリマーを提供することをその目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者等は、この目的が冒頭に記載したポリマー混合物により達成されることを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

50

本発明によると、熱可塑性ポリマー混合物は m 種類のポリマー P_n を含み、 m が 1 を超過する自然数、 n が 1 ~ m の自然数であって、各ポリマーは P_n のポリマー鎖中に繰り返し単位として 1 種類以上の官能基を有する。

【0012】

原則としては数値 m に上限はない。技術的および経済的な理由から、 m は 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 から選択され、好ましくは 2、3、4、5、6、7 又は 8、特に好ましくは 2、3、4 又は 5、特に 2 とされると好ましい。

【0013】

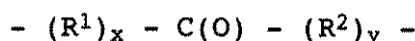
各ポリマー P_n は、 P_n のポリマー鎖中にそれぞれ 1 個以上の官能基を繰り返し単位として有する。 10

【0014】

本発明によると、繰り返し単位として存在する官能基は

【0015】

【化3】



の 1 種類以上の基であり、式中 x および y がそれぞれ独立に 0 または 1 を、 $x + y = 1$ を示し、 20

R^1 と、 R^2 とがそれぞれ独立にポリマー主鎖中に結合している酸素又は窒素を意味し、2 個の価標 (bond) が窒素原子をポリマー鎖に結合し、三番目の価標が、水素、ルキル、好ましくは $C_1 - C_{10}$ アルキル、特に $C_1 - C_4$ アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、sec-ブチル、アリール、ヘテロアリール、又は $-C(O)-$ から選択される置換基であると好ましく、 $-C(O)-$ 基は他のポリマー鎖に結合しても、アルキル基、好ましくは $C_1 - C_{10}$ アルキル、特に $C_1 - C_4$ アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチルまたは sec-ブチルを有してもよく、又はアリール又はヘテロアリール基を有してもよい。官能基の例には $-N-C(O)-$ 、 $-C(O)-N-$ 、 $-O-C(O)-$ 又は $-C(O)-O-$ がある。 30

【0016】

これらの官能基の他に 1 種類以上のポリマー P_n のポリマー鎖には、更なる 1 種類以上の官能基が存在してもよい。この場合に好ましく用いられる官能基は、本発明のポリマー混合物の熱可塑性を損なわない官能基、好ましくはエーテル、アミノ、ケト、スルフィド、スルホン、イミド、カルボナート、ウレタン又は尿素基である。

【0017】

特に好ましいポリマー P_n はポリアミド、ポリエステル及びポリエステルアミドである。

【0018】

本発明において、ポリアミドはホモポリマー、コポリマー、混合物、及びポリマー主鎖中に主要成分としてアミド基を繰り返し有する合成長鎖ポリアミドのグラフトが含まれる。 40
これらのポリアミドの例は、ナイロン-6 (ポリカプロラクタム)、ナイロン-6,6 (ポリヘキサメチレンアジパミド)、ナイロン-4,6 (ポリテトラメチレンアジパミド)、ナイロン-6,10 (ポリヘキサメチレンセバカミド)、ナイロン-7 (ポリエナントラクタム)、ナイロン-11 (ポリウンデカノラクタム)、ナイロン-12 (ポリドデカノラクタム)。ナイロンはこれらのポリアミドの公知一般名称である。本発明において、ポリアミドとは、更にアラミド (芳香族ポリアミド) として公知のもの、例えばポリ-メタ-フェニレンイソフタルアミド (NOMEX (登録商標) 繊維、US-A-3,287,324) 又はポリ-パラ-フェニレンテレフタルアミド (KEVLAR (登録商標) 繊維、US-A-3,671,542) も含まれるものとする。

【0019】

原則として、ポリアミドの製造には２種類の方法がある。

【００２０】

ジカルボン酸とジアミンとから出発する重合、例えばアミノ酸、又はアミノ酸の誘導体、例えばアミノカルボニトリル、アミノカルボキサミド、アミノカルボン酸エステル、又はアミノカルボン酸塩の重合では、出発モノマー又は出発オリゴマーのアミノ末端基とカルボキシ末端基が相互に反応し、アミド基と水を生成する。次いで水がポリマー材料から除去される。カルボキシアミドから出発する重合では、出発モノマー又は出発オリゴマーのアミノ基とアミド末端基が相互に反応してアミド基とアンモニアを生成する。次いでアンモニアがポリマー材料から除去される。この重合反応は一般に重縮合と呼ばれる。

【００２１】

出発モノマー又は出発オリゴマーとしてラクタムを用いる重合は通常、重付加と呼ばれる。

【００２２】

これらのポリアミドは、DE-A-1495198、DE-A-2558480、EP-A-129196、又はPolymerization Processes, Interscience, New York, 1977, 424-467ページ、特に444-446ページに記載された公知方法により、ラクタム、 - アミノカルボン酸、 - アミノカルボニトリル、 - アミノカルボキサミド、 - アミノカルボン酸塩、 - アミノカルボン酸エステル、又はジアミンとジカルボン酸との等モル混合物、ジカルボン酸/ジアミン塩の等モル混合物、ジニトリルとジアミンとの等モル混合物又はこの種のモノマーの混合物から選択されるいずれかのモノマーから得られる。

【００２３】

使用可能なモノマーの例は、

$C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{18}$ アリール脂肪族、又は脂肪族、ラクタムのモノマー又はオリゴマー、例えばエナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタム又はカプロラクタム、

$C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_3 - C_{18}$ アミノカルボン酸のモノマー又はオリゴマー、例えば6-アミノカプロン酸又は11-アミノウンデカン酸、又はこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、又はこれらの塩、例えばアルカリ金属塩、例えばリチウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩、

$C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_3 - C_{18}$ アミノカルボニトリル、例えば6-アミノカプロニトリルまたは11-アミノウンデカニトリル、

$C_2 - C_{20}$ アミノアミドのモノマーまたはオリゴマー、例えば6-アミノカプロアミドまたは11-アミノウンデカンアミド、およびこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_3 - C_{18}$ アミノカルボン酸のエステル、好ましくは $C_1 - C_4$ アルキルエステル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチルまたはs-ブチルエステル、例えば6-アミノカプロン酸メチル、又は11-アミノウンデカン酸エステル、例えば11-アミノウンデカン酸メチル、

$C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{12}$ のアルキルジアミン、例えばテトラメチレンジアミンまたは、好ましくはヘキサメチレンジアミンと、 $C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{14}$ 脂肪族ジカルボン酸またはそのモノニトリルまたはジニトリル、例えばセバシン酸、ドデカンジオン酸、アジピン酸、セバコニトリル、ドデカン二酸ジニトリルまたはアジボニトリルの各モノマーまたはオリゴマーの組合わせ、またはこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{12}$ のアルキルジアミン、例えばテトラメチレンジアミンまたは、好ましくはヘキサメチレンジアミン、 $C_8 - C_{20}$ 、好ましくは $C_8 - C_{12}$ 芳香族ジカルボン酸またはその塩化物等の誘導体、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸、好ましくはイソフタル酸またはテレフタル酸の各モノマーまたはオリゴマーの組合わせ、またはこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{12}$ のアルキルジアミン、例えばテトラメチレンジア

10

20

30

40

50

ミン、または、好ましくはヘキサメチレンジアミンと、 $C_9 - C_{20}$ 、好ましくは $C_9 - C_{18}$ アリール脂肪族ジカルボン酸またはその塩化物等の誘導体、例えば *o* - 、*m* - 、*p* - フェニレン二酢酸の各モノマーまたはオリゴマーの組合わせ、またはその二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_6 - C_{20}$ 、好ましくは $C_6 - C_{10}$ 芳香族ジアミン、例えば *m* - または *p* - フェニレンジアミンと、 $C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{14}$ 脂肪族ジカルボン酸またはそのモノニトリル又はジニトリル、例えばセバシン酸、ドデカンジオン酸、アジピン酸、セバコニトリル、デカンジオン酸のジニトリルまたはアジポニトリルの各モノマーまたはオリゴマーの組合わせ、およびこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_6 - C_{20}$ 、好ましくは $C_6 - C_{10}$ 芳香族ジアミン、例えば *m* - または *p* - フェニレンジアミンと、 $C_8 - C_{20}$ 、好ましくは $C_8 - C_{12}$ 脂肪族ジカルボン酸またはその塩化物等の誘導体、例えば 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、好ましくはイソフタル酸またはテレフタル酸の各モノマー又はオリゴマーの組合わせ、およびこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_6 - C_{20}$ 、好ましくは $C_6 - C_{10}$ 芳香族ジアミン、例えば *m* - または *p* - フェニレンジアミンと、 $C_9 - C_{20}$ 、好ましくは $C_9 - C_{18}$ アリール脂肪族ジカルボン酸またはその塩化物等の誘導体、例えば *o* - 、*m* - または *p* - フェニレン二酢酸の各モノマー又はオリゴマーの組合わせ、およびこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_7 - C_{20}$ 、好ましくは $C_8 - C_{18}$ アリール脂肪族ジアミン、例えば *m* - または *p* - キシレンジアミンと、 $C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{14}$ 脂肪族ジカルボン酸またはそのモノニトリルまたはジニトリル、例えばセバシン酸、ドデカンジオン酸、アジピン酸、セバコニトリル、ドデカン酸ジニトリルまたはアジポジニトリルの各モノマー又はオリゴマーの組合わせ、およびその二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_7 - C_{20}$ 、好ましくは $C_8 - C_{18}$ アリール脂肪族ジアミン、例えば *m* - または *p* - キシレンジアミンと、 $C_6 - C_{20}$ 、好ましくは $C_6 - C_{10}$ 芳香族ジカルボン酸またはその塩化物等の誘導体、例えば 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、好ましくはイソフタル酸またはテレフタル酸の各モノマーまたはオリゴマーの組合わせ、またはその二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_7 - C_{20}$ 、好ましくは $C_8 - C_{18}$ アリール脂肪族ジアミン、例えば *m* - または *p* - キシレンジアミンと、 $C_9 - C_{20}$ 、好ましくは $C_9 - C_{18}$ アリール脂肪族ジカルボン酸、またはその塩化物等の誘導体、例えば *o* - 、*m* - または *p* - フェニレン二酢酸の各モノマーまたはオリゴマーの組合わせ、およびその二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、および

上記出発モノマーまたは出発オリゴマーの単独重合体、共重合体、混合物またはグラフト共重合体である。

【0024】

好ましい実施の形態において、ラクタムとしてはカプロラクタムが、ジアミンとしてはトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンまたはこれらの混合物が、ジカルボン酸としてはアジピン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、テレフタル酸、イソフタル酸またはこれらの混合物が用いられる。特に好ましいラクタムはカプロラクタム、特に好ましいジアミンはヘキサメチレンジアミン、及び特に好ましいジカルボン酸はアジピン酸またはテレフタル酸又はこれらの混合物である。

【0025】

重合によりナイロン - 6、ナイロン - 6, 6、ナイロン - 4, 6、ナイロン - 6, 10 - 、ナイロン - 6, 12、ナイロン - 7、ナイロン - 11またはナイロン - 12のポリアミドを得るための上述の出発モノマー又は出発オリゴマー、又は特にナイロン6またはナイロン6, 6を得るためのアラミド類、ポリ - *m* - フェニレンイソフタルアミドまたはポリ - *p* - フェニレンテレフタルアミドが特に好ましく用いられる。

【0026】

好ましい実施の形態において、1種類以上の連鎖調整剤を用いてポリアミドを調製しても

よい。有用な連鎖調整剤の好ましい例には、ポリアミド形成において反応性の2個以上、例えば2個、3個又は4個、好ましくは2個のアミノ基、またはポリアミド形成において反応性の2個以上、例えば2個、3個又は4個、好ましくは2個のカルボキシル基を有する化合物が挙げられる。

【0027】

有用な連鎖調整剤の好ましい例は、ジカルボン酸、例えば $C_4 - C_{10}$ アルカンジカルボン酸、例えばアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、 $C_5 - C_8$ シクロアルカンジカルボン酸、例えばシクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、ベンゼンジカルボン酸またはナフタレンジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、又はジアミン、例えば $C_4 - C_{10}$ アルカンジアミン、例えばヘキサメチレンジアミンである。

10

【0028】

これらの連鎖調整剤は、ハロゲン等、例えばフッ素、塩素、臭素、スルホン酸基又はその塩、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等の置換基を有していてもよく、又は無置換であってもよい。

【0029】

連鎖調整剤の好ましい例は、スルホン化ジカルボン酸、特に好ましくはスルホイソフタル酸、およびその塩、例えばアルカリ金属塩、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、好ましくはリチウム塩又はカリウム塩、特にリチウム塩である。

【0030】

連鎖調整剤は、ポリアミドの1モルのアミド基に対して0.01モル%以上、好ましくは0.05モル%以上、特に好ましくは0.2モル%以上の量で用いられる。

20

【0031】

連鎖調整剤は、ポリアミドの1モルのアミド基に対して1.0モル%以下、好ましくは0.6モル%以下、特に好ましくは0.5モル%以下の量で用いられる。

【0032】

本発明において、ポリエステルはホモポリマー、コポリマー、混合物であるか、又はポリマーの主鎖に主成分として繰り返しエステル基を有する合成長鎖ポリエステルのグラフト重合体である。好ましいポリエステルは、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族ジヒドロキシ化合物とのエステルであり、これらはポリアルキレンアリアルエステル、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)として公知である。

30

【0033】

これらのポリアルキレンアリアルエステルは、芳香族ジカルボン酸、エステル又はそのエステル形成誘導体を、モル過剰の脂肪族ジヒドロキシ化合物でエステル化し、得られたエステル交換又はエステル化生成物を公知方法で重縮合させることにより得られる。

【0034】

好ましいジカルボン酸としては、2,6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、及びこれらの混合物が挙げられる。30モル%以下、好ましくは10モル%以下の芳香族ジカルボン酸を、脂肪族又は脂環式ジカルボン酸、例えばアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、及びシクロヘキサンジカルボン酸に変更することが可能である。

40

【0035】

脂肪族ジヒドロキシ化合物において、炭素原子数2~6個のジオールが好ましく用いられ、特に1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、5-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、及びネオペンチルグリコール、及びこれらの混合物が好ましく用いられる。

【0036】

特に好ましいポリエステル(A)の例は、炭素原子数2~10、特に2~6のポリアルキ

50

レンテレフタレートである。このうち、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、及びこれらの混合物が特に好ましく用いられる。

【0037】

他のモノマー単位として、(A)に対して1質量%以下、好ましくは0.75質量%以下の1,6-ヘキサンジオール及び/又は5-メチル-1,5-ペンタンジオールとを含むポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【0038】

これらのポリアルキレンテレフタレートは公知であり、文献に記載されている。これらの主鎖は、芳香族ジカルボン酸から誘導された芳香族環を含む。芳香環は更に、例えばハロゲン、例えば塩素又は臭素、 $C_1 - C_4$ アルキル、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル又は*tert*-ブチルを含む置換基を有してもよい。

10

【0039】

この反応では、通常、エステル平衡による好ましい効果を得るためにモル過剰のジオールを用いる。ジカルボン酸又はジカルボン酸エステル対ジオールのモル比は、通常1:1.1~1:3.5、好ましくは1:1.2~1:2.2である。ジカルボン酸とジオールのモル割合が1:1.5~1:2、又はジエステル対ジオールのモル割合が1:1.2~1:1.5であると非常に好ましい。

【0040】

しかしながら、第一の帯域で上記よりわずかに過剰としたジオールを用い、他の温度帯域で適量のジオールを更に添加することにより、エステル反応を行うことも可能である。

20

【0041】

反応は、触媒の存在下に行うと好ましい。好ましい触媒は、特に米国特許第3936421号明細書、及び米国特許第4329444号明細書に開示されているチタン化合物、及び錫化合物である。好ましい化合物として、テトラブチルオルトチタナート、及びトリイソプロピルチタナート、及びニオクタン酸錫が挙げられる。

【0042】

本発明で用いられるポリエステルアミドは、ポリアミド及びポリエステルの製造についての公知方法で得られるポリアミドとポリエステルの共重合体である。

【0043】

ポリマーP_nの製造は、Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry、第5版、VCH、Weinheim(ドイツ)、A21巻、1992、179-205ページ、及び227-251ページに記載された例により一般化された方法によってもよい。

30

【0044】

ポリマーP_nには熱可塑性樹脂が含まれても良い。

【0045】

ポリマーP_nの全てが熱可塑性樹脂であってもよい。

【0046】

本発明で用いられる好ましい実施の形態において、2個以上、例えば2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20種のポリマーP_nが熱可塑性ポリマーであり、熱可塑性ポリマーの数が*m*以下であるポリマー混合物が使用される。

40

【0047】

好ましい実施の形態において、ポリマー主鎖の少なくとも1種類の反応性末端基(EG)の数が、全ポリマーP_nの主鎖の反応性末端基のこれらの種類(上記の反応性末端基に対応するもの)の総数に対して以下の不等式を満たす。

【0048】

【数1】

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_1) [\text{meq/kg}]$$

【 0 0 4 9 】

上記式中、

\log は 10 を底とする対数、

M_w は DIN 55672 - 2 に準ずる質量平均分子量、及び

E_1 は 20、好ましくは 28、特に 32 である。

【 0 0 5 0 】

好ましい実施の形態において、少なくとも 1 種類のポリマーの主鎖の少なくとも 1 種類の反応末端基 (EG) の数が、全ポリマー Pn のポリマー主鎖の対応する種類の反応性末端基の総数に対して以下の不等式を満たす。 10

【 0 0 5 1 】

【 数 2 】

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) [\text{meq/kg}]$$

【 0 0 5 2 】

上記式中、

\log は 10 を底とする対数、

M_w は DIN 55672 - 2 に準ずる質量平均分子量、及び

E_2 は 20、好ましくは 28、特に 32 である。 20

【 0 0 5 3 】

好ましい実施の形態において、ポリマー主鎖の少なくとも 1 種類反応性末端基 (EG) の数が、全ポリマー Pn の主鎖の反応性末端基の対応する種類の総数に対して以下の不等式を満たす。

【 0 0 5 4 】

【 数 3 】

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_3) [\text{meq/kg}]$$

30

【 0 0 5 5 】

上記式中、

\log は 10 を底とする対数、

M_w は DIN 55672 - 2 に準ずる質量平均分子量、及び

E_3 は 20、好ましくは 28、特に 32 である。

【 0 0 5 6 】

本発明において、反応性末端基の種類は、1 種類以上の他の化合物中に存在する所定の型の基との反応により、請求項 1 に記載された官能基を形成することにより、ポリマー主鎖を延長可能な基を意味する。 40

【 0 0 5 7 】

アミノ末端基は、反応性末端基の一種であり、例えばポリアミドにおける存在量は、フェノール/メタノール (70 : 30 質量部) の溶液中のアミノ末端基を過塩素酸により滴定する、酸滴定により測定可能である。

【 0 0 5 8 】

カルボキシ末端基は、反応性末端基の一種であり、例えばポリアミドにおける存在量は、ベンジルアルコールの溶液中のカルボキシ末端基を水酸化カリウム溶液により滴定する、酸滴定により測定可能である。

【 0 0 5 9 】

反応性末端基の種類数を調整する有利な方法において、このような反応性末端基の数種類 50

又は全種類が、1種類以上の他の化合物中に存在すると上述した所定の型の基との反応を阻止するラジカルZを有し、ポリマー主鎖の延長を阻止する。この様なラジカルZは所定のラジカルであっても、ラジカルの混合物であってもよい。

【0060】

ラジカルZの導入は、例えばUllmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry、第5版、VCH Weinheim(ドイツ)、A 2 1巻、1992、179-205ページ及び227-251ページ、又はF. Fourne, Synthetische Fasern, Carl Hanser Verlag、ミュンヘン、ウィーン、1995、39ページ以降、70ページ等から公知である。キャッピング用に通常用いられる化合物は、化合物中のラジカルZが、1種類以上の他の化合物と反応することにより、請求項1に記載した官能基を形成することによりポリマーの主鎖を延長させる官能基を有さず、ラジカルZがポリマーの主鎖に対する結合の生成に適している化合物である。そして、キャッピング用化合物は1種類以上の他の化合物との反応により請求項1に記載した官能基を形成することによりポリマーの主鎖の延長を生ずる官能基に結合した化合物であり、ポリマー主鎖への結合に適している。

10

【0061】

この様な官能基の例は、好ましくはヒドロキシル基、アミノ基又はカルボキシ基である。

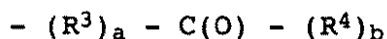
【0062】

ZをポリマーP_nの主鎖に連結させる手段は以下の構造

【0063】

【化4】

20



の官能基であると好ましい。

【0064】

上記式中、

a及びbは、それぞれ独立に0又は1を意味し、a + b = 1又は2であり、R³ および R⁴ がそれぞれ独立にポリマーの主鎖に結合している窒素又は酸素を意味し、窒素の3つの価標のうちの1つはポリマー鎖に連結し、他の1つがZに連結し、3つ目の価標が水素、アルキル、好ましくはC₁ - C₁₀ アルキル、特にC₁ - C₄ アルキル、例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、アリール、ヘテロアリール、又は - C(O) - から選択される置換基に結合すると好ましく、- C(O) - 基は他のポリマー鎖を有しても、アルキル基、好ましくはC₁ - C₁₀ アルキル、例えばC₁ - C₄ アルキル、例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチルまたはsec - ブチルを有してもよく、又はアリール又はヘテロアリール基を有してもよい。官能基の具体例には - N - C(O) - 、 - C(O) - N - 、 - O - C(O) - 、 - C(O) - O - 、 - O - C(O) - O - 、 - N - C(O) - O - 、 - O - C(O) - N - 、 - N - C(O) - N - がある。

30

【0065】

この種の官能基の特に好ましい例は、a及びbがそれぞれ独立に0又は1であり、a + b = 1、例えば - N - C(O) - 、 - C(O) - N - 、 - O - C(O) - 、 - C(O) - O - である。

40

【0066】

ポリマーP_nにおいて、複数のラジカルzは同一であっても異なっても良い。

【0067】

ラジカルZは、一部のポリマーP_nと同一であっても異なっても良い。

【0068】

ラジカルZは、全てのポリマーP_nと同一であっても異なっても良い。

【0069】

ラジカルZの好ましい例は、ポリマーの主鎖への連結に必要な官能基を含む。具体例は、

50

モノカルボン酸、例えばアルカンカルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸、又はベンゼンモノカルボン酸又はナフタレンモノカルボン酸、例えば安息香酸、 $C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{12}$ アルキルアミン、例えばシクロヘキシルアミン、 $C_6 - C_{20}$ 、好ましくは $C_6 - C_{10}$ 芳香族モノアミン、例えばアニリン、又は $C_7 - C_{20}$ 、好ましくは $C_8 - C_{18}$ アリール脂肪族モノアミン、例えばベンジルアミン、又はモノカルボン酸とモノアミン又は上述の連鎖調整剤との混合物、又は連鎖調整剤とモノカルボン酸又はモノアミンとの混合物である。

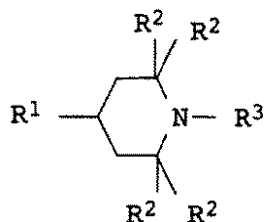
【0070】

特にポリアミド、又は特にテレフタル酸等のジカルボン酸を用いて調節し、ポリマー主鎖に結合するために必要な官能基を含むポリアミドにおける好ましいラジカルZは、下式

10

【0071】

【化5】



20

で表され、式中

R^1 がポリマーの主鎖に対してアミド形成可能な官能基、好ましくは $-(NH)R^5$ (R^5 は水素又は $C_1 - C_8$ アルキル又はカルボキシ、又はカルボキシ誘導体を意味する)、又は $-(CH_2)_x(NH)R^5$ (x は 1 ~ 6 であり、 R^5 は水素又は $C_1 - C_8$ アルキルを意味する)、又は $-(CH_2)_yCOOH$ (y は 1 ~ 6)、又は $-(CH_2)_yCOOH$ 酸誘導体 (y は 1 ~ 6)、特に $-NH_2$ を意味し、

R^2 がアルキル、好ましくは $C_1 - C_4$ アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、特にメチルを意味し、

R^3 が水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、又は $O-R^4$ (R^4 は水素又は $C_1 - C_7$ アルキルを意味する)、特に好ましくは水素を意味する。

30

【0072】

このような化合物において、ピペリジン環の第三級、特に第二級アミノ基は立体障害により反応から妨げられる。

【0073】

特に好ましい例は 4-アミノ-2,2,6,6-エトラメチルピペリジンである。

【0074】

特にポリエステルの場合であって、ポリマーの主鎖に結合するために必要な官能基を含む好ましいラジカルZは、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物、好ましくは炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、好ましくはナトリウムアルコキシド、特にナトリウムメトキシドである。このような化合物は DE-A 4 3 3 3 9 3 0 号公報により提案されている。

40

【0075】

このようなラジカルZをポリエステルに結合させる方法は DE-A 4 4 0 1 0 5 5 号等により、ラジカルZをポリアミドに結合させる方法は EP-A 7 5 9 9 5 3 号等により行われる。

【0076】

本発明によると、ポリマー混合物は、DIN 55672-2 により溶離剤としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いて求めた微分分布曲線 $W(M)$ に、相対度数 W の少なくとも 2 つの極大を有する。極大の数自体は重要ではない。技術的及び経済的な理由から、極大の数は 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、

50

6、17、18、19又は20とされ、好ましくは2、3、4、5、6、7又は8、特に好ましくは2、3、4又は5、特に2とされる。本発明において、ポリマー混合物を、ISO 11357-1及び11357-3により求めたポリマー混合物の融点において、ポリマー混合物を5分間以上、好ましくは7分間以上、特に好ましくは10分～30分間エージングに付した後、DIN 55672-2により溶離剤としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いて求めた微分分布曲線W(M)に、相対度数Wの少なくとも2つの極大を有し、エージング処理の前と後の相対度数Wの極大の数が同一である。ポリマー混合物の融点におけるエージング処理の後の極大点は、ポリマー混合物の融点におけるエージング前の極大点に対して、DIN 55672-2により求められた値M_p(%)の繰り返し得られる標準偏差(r)の三倍以内の範囲にある。

10

【0077】

好ましい実施の形態において、微分分布曲線W(M)の極大に結合する最小質量に対する微分分布曲線W(M)の極大に結合する最大質量から算出された商は2以上、好ましくは5以上、特に好ましくは10以上である。

【0078】

他の好ましい実施の形態において、微分分布曲線W(M)の極大に結合する最小質量に対する微分分布曲線W(M)の極大に結合する最大質量から算出された商は100以下、好ましくは50以下である。

【0079】

他の好ましい実施の形態において、微分分布曲線W(M)の極大に結合する最大質量は200,000以下、好ましくは150,000以下、特に好ましくは100,000以下である。

20

【0080】

他の好ましい実施の形態において、微分分布曲線W(M)の極大に結合する最小質量は500以上、好ましくは1000以上、特に好ましくは2500以上、極めて好ましくは5000以上である。

【0081】

本発明において、DIN 55672-2による測定は、波長230nmのUVディテクターを用いて行われる。

【0082】

好ましい実施の形態において、本発明のポリマー混合物は公知の方法により、添加剤、例えば有機又は無機の有色または無色添加剤、例えば顔料又は成形材料を含む。

30

【0083】

好ましい顔料の例は、無機顔料、特に二酸化チタン(アナターゼ型であると好ましい)、又は無機もしくは有機の着色剤であり、これらはポリマー混合物100質量部に対して0.001～5質量%、特に0.02～2質量%の量で使用される。顔料は製造工程において、1種類、数種類又は全種類のポリマーP_n、又はポリマー混合物に添加可能である。

【0084】

適する成形材料は、鉱物材料、例えばガラス、二酸化ケイ素、珪酸塩、炭酸塩等から得られた繊維又はビーズであり、好ましい使用量は、ポリマー混合物100質量部に対して0.001質量部～65質量部、特に1質量部～45質量部とされる。成形材料は、製造工程において、1種類、数種類又は全種類のポリマーP_n、又はポリマー混合物に添加可能である。

40

【0085】

本発明のポリマー混合物は、ポリマー混合物の製造について公知の方法により得られる。

【0086】

好ましい方法において、ポリマーP_nを固体形態で含む混合物を溶融させ、混合し、固化させる。

【0087】

好ましい方法において、溶融形態又は固体形態のポリマーP_nの一部を、溶融形態のポリ

50

マー P n の他の部分に添加してもよく、溶融体を混合し、固化させる。

【 0 0 8 8 】

溶融体の固化は、所望の方法で行うことが可能であり、例えば公知方法により溶融体から製造可能なペレット状、繊維状、シート状又は成形体状とすることができる。

【 0 0 8 9 】

更に、本発明によると、本発明のポリマー混合物を用い、このポリマー混合物を溶融させ、公知方法で押出すことにより繊維、シート、成形体が提供される。

【国際公開パンフレット】

(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
3. Januar 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/000772 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08G 73/00 (81) Bestimmungsstaaten (national): AF, AG, AI., AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/JP02/06486 (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juni 2002 (13.06.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 29 525.1 21. Juni 2001 (21.06.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DU]; 67056 Ludwigshafen (DU).
- (72) Erfinder; und
- (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): EMIRI, Igor [SI/SI]; Grunpovennaya 17, 1125 Ijubljana (SI); VON BERNSTORFF, Bernd-Steffen [DE/DE]; An der Altenbach 41, 67157 Wachenheim (DE); RAUSCHENBERGER, Volker [DE/DE]; Schumannstr. 18, 67304 Hilsenberg (DE); HORN, Hans, Christoph [AT/DE]; Römerstr. 22, 67245 Lambshheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESellschaft; 67056 Ludwigshafen (DU).

Veröffentlicht:

mit einer Erklärung gemäß Artikel 17 Absatz 2 Buchstabe a; ohne Zusammenfassung; Bezeichnung von der Internationalen Recherchebehörde nicht überprüft

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/000772 A2

(54) Title: MULTIMODAL POLYAMIDES, POLYESTERS AND POLYESTER AMIDES

(54) Bezeichnung: MULTIMODALE POLYAMIDE, POLYESTER UND POLYESTERAMIDE

(57) Abstract:

(57) Zusammenfassung:

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

1

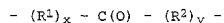
Multimodale Polyamide, Polyester und Polyesteramide

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermoplastische Polymermischung enthaltend m, wobei m eine natürliche Zahl größer 1 ist, Polymere P_n , mit n eine natürliche Zahl von 1 bis m, mit jeweils einer oder mehreren in der Polymerhauptkette von P_n enthaltenen

10 wiederkehrenden funktionellen Gruppen der Struktur,



mit

15

x, y: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $x + y = 1$

R^1 , R^2 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff

20

wobei die Polymermischung in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ bestimmt gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel mindestens 2 Maxima der relativen Häufigkeit W aufweist,

25

und nach einer Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung, bestimmt gemäß ISO 11357-1 und 11357-3, über 5 Minuten in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$, bestimmt gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,

30 mindestens 2 Maxima der relativen Häufigkeit W aufweist, und

dabei die Lage der Maxima nach der Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung innerhalb des dreifachen der Wiederholungs-Standardabweichung $\sigma(\bar{x})$ von M_p in Prozent des

35 Meßwertes gemäß DIN 55672-2 bezüglich der Lage der Maxima vor der Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung ist.

Ferner betrifft sie Verfahren zur Herstellung einer solchen

40 Polymermischung, sowie Fasern, Flächengebilde und Formkörper, erhältlich unter Verwendung einer solchen Polymermischung.

Thermoplastische Polymere P_n , mit jeweils einer oder mehreren in der Polymerkette von P_n enthaltenen wiederkehrenden funktionellen

45 Gruppen der Struktur

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

2

$$- (R^1)_x - C(O) - (R^2)_y -$$

mit

5 x, y: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $x + y = 1$

R^1 , R^2 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff

10 wie Polyamide, Polyester oder Polyesteramide, und die Herstellung von Fasern, Flächengebilde und Formkörper unter Verwendung solcher Polymere sind allgemein bekannt.

Üblicherweise werden dem Polymer bei der Herstellung von Fasern, 15 Flächengebilde und Formkörper Feststoffe beigemischt, beispielsweise im Falle der Fasern Pigmente, wie Titandioxid, oder im Falle der Formkörper Glaspartikel, wie Glasfasern oder Glaskugeln. Diese Mischungen werden dann üblicherweise in geschmolzenem Zustand mittels Spinn Düsen zu Fasern oder Flächengebilden oder 20 mittels des Spritzgußverfahrens zu Formkörpern verarbeitet.

Nachteilig bei solchen Mischungen ist, daß sich die rheologischen Eigenschaften der Mischungen mit zunehmendem Feststoffgehalt deutlich verschlechtern. So erhöht sich die Viskosität der 25 Schmelze, die sich als Verringerung der Fließfähigkeit gemäß EN ISO 1133 bestimmen läßt. Die Erhöhung der Viskosität führt aber zu einem unerwünschten Druckaufbau in den Apparaturen, die die Mischung zu den Spinn Düsen oder Spritzgießformen fördern, und zu einer schlechteren Ausfüllung insbesondere feingliedriger Spritz- 30 gießformen.

Um diese unerwünschten Verarbeitungseigenschaften der Mischung abzumildern kann ein Polymer mit einer geringeren Schmelz- viskosität, wie dies beispielsweise durch ein geringeres Moleku- 35 largewicht erreichbar ist, eingesetzt werden. Mit abnehmendem Molekulargewicht nimmt aber üblicherweise auch die mechanische Festigkeit, wie sie beispielsweise gemäß ISO 527-1 und 527-2 bestimmt werden kann, ab.

40 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein thermoplastisches Polymer bereitzustellen, das gegenüber einem Polymer gemäß Stand der Technik mit gleicher relativer Viskosität, bestimmt in 1 gew.-%iger Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure, und gleicher Fadenfestigkeit, 45 bestimmt nach DIN EN ISO 2062, verbesserte rheologische Eigenschaften, bestimmt als geringerer Druck beim Verspinnen vor der

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

3

Spinnplatte, und besseres Schrumpfverhalten, bestimmt nach DIN 53866, aufweist.

Demgemäß wurde die eingangs definierte Polymermischung gefunden.

5

Erfindungsgemäß enthält die thermoplastische Polymermischung m, wobei m eine natürliche Zahl größer 1 ist, Polymere P_n , mit n natürliche Zahl von 1 bis n, mit jeweils einer oder mehreren in der Polymerkette von P_n enthaltenen wiederkehrenden funktionellen

10 Gruppen.

Grundsätzlich sind hinsichtlich der Zahl m keine oberen Begrenzungen bekannt. Aus Gründen der technischen und wirtschaftlichen Zweckmäßigkeit sollte m ausgewählt sein unter 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, vorzugsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, besonders bevorzugt 2, 3, 4, 5, insbesondere 2 betragen.

Die Polymere P_n enthalten jeweils eine oder mehrere in der

20 Polymerkette von P_n wiederkehrende funktionelle Gruppen.

Als wiederkehrende funktionelle Gruppen kommen erfindungsgemäß eine oder mehrere der Struktur

25 $-(R^1)_x - C(O) - (R^2)_y -$

mit

x, y: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $x + y = 1$

30

R^1, R^2 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff, wobei vorteilhaft zwei Bindungen des Stickstoffs mit der Polymerkette verknüpft sein und die dritte Bindung einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe

35 bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise $C_1 - C_{10}$ -Alkyl, insbesondere $C_1 - C_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, Aryl, Heteroaryl oder $-C(O)-$ sein können, wobei die Gruppe $-C(O)-$ eine weitere Polymerkette, Alkyl, vorzugsweise $C_1 - C_{10}$ -Alkyl, insbesondere $C_1 - C_4$ -Alkyl, wie 40 Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, Aryl, Heteroaryl tragen kann, in Betracht, wie $-N-C(O)-$, $-C(O)-N-$, $-O-C(O)-$ oder $-C(O)-O-$.

Neben solchen funktionellen Gruppen können ein oder mehrere Polymere P_n eine oder mehrere weitere funktionelle Gruppen in der 45 Polymerkette tragen. Dabei kommen vorteilhaft solche in Betracht, die die Thermoplastizität der erfindungsgemäßen Polymermischung

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

4

nicht verhindern, vorzugsweise Ether-, Amino-, Keto-, Sulfid-, Sulfon-, Imid-, Carbonat-, Urethan- oder Harnstoff-Gruppe.

Besonders bevorzugt sind als Polymere P_n Polyamide, Polyester oder Polyesteramide.

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 7 (Polyanthrolactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenylen-isophthalamid (NOMEX[®] Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylen-terephthalamid (KEVLAR[®] Faser, US-A-3,671,542).

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation aus Aminosäuren oder deren Derivaten, wie Aminocarbonsäurenitrilen, Aminocarbonsäureamiden, Aminocarbonsäureestern oder Aminocarbonsäuresalzen, reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als Polykondensation.

Die Polymerisation aus Lactamen als Ausgangsmomeren oder Ausgangsoligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

Solche Polyamide können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196 oder in: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind, erhalten werden aus Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäurenitrilen, omega-Aminocarbonsäureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

5

Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher Monomere.

5 Als Monomere kommen

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} - vorzugsweise C_2 - bis C_{18} - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere, sowie deren Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,

C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäurenitrilen, wie 6-Aminocapronitril, 11-Aminoundecansäurenitril,

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} - Aminosäuramiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

25 Ester, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäureester, beispielsweise 6-Aminocapronsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

35 mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,

40 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin, mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

6

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise

- 5 Hexamethyldiamin, mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- 10 Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin, mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredi-
- 15 nitril oder Adipodinitril,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} - vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

- 20 mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,
- 25 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} - vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

- mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride,
- 30 wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 -

- 35 bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylyldiamin, mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredi-

- 40 nitril oder Adipodinitril, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylyldiamin,

45

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

7

mit einer C_5 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_5 - bis C_{10} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

5 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin, 10 mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenyldiessigsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

15 sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen solcher Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere in Betracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Lactam Capro- 20 lactam, als Diamin Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin oder deren Gemische und als Dicarbonsäure Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder deren Gemische ein. Besonders bevorzugt ist als Lactam Caprolactam, als Diamin Hexamethyldiamin und als Dicarbonsäure Adipinsäure oder 25 Terephthalsäure oder deren Gemische.

Besonders bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 oder den Aramiden Poly-metaphenylen-isophthalamid oder Poly-paraphenylen-terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 oder Nylon 66, führen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man bei der Herstellung 35 der Polyamide mit einem oder mehreren Kettenreglern einsetzen. Als Kettenregler kommen vorteilhaft Verbindungen in Betracht, die mehrere, wie zwei, drei oder vier, vorzugsweise zwei bei der Polyamidbildung reaktive Amino-Gruppen oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, vorzugsweise zwei bei der Polyamidbildung reaktive 40 Carboxyl-Gruppen aufweisen.

Als Kettenregler können vorteilhaft Dicarbonsäuren, wie C_4 - C_{10} -Alkandicarbonsäure, beispielsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, C_5 - C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren, 45 beispielsweise Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Benzol- oder Naphthalindicarbonsäure, beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, oder Diamine, wie

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

8

C₄-C₁₀-Alkandiamine, beispielsweise Hexamethyldiamin, eingesetzt werden.

Solche Kettenregler können Substituenten tragen, wie Halogene, 5 beispielsweise Fluor, Chlor oder Brom, Sulfonsäuregruppen oder deren Salze, wie Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, oder unsubstituiert sein.

Bevorzugt sind sulfonierte Dicarbonsäuren, insbesondere Sulfoisophtalsäure, sowie eines ihrer Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, vorzugsweise Lithium- oder Natrium-Salz, insbesondere Lithium-Salz.

Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von mindestens 15 0,01 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Mol-%, insbesondere mindestens 0,2 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von höchstens 20 1,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 0,6 Mol-%, insbesondere höchstens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

Unter Polyestern werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und 25 Pfropfungen von synthetischen langkettigen Polyestern verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Ester-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Bevorzugte Polyester sind Ester einer aromatischen Dicarbonsäure mit einer aliphatischen Dihydroverbindung, sogenannte Polyalkylenarylate, wie Poly- 30 ethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT).

Derartige Polyalkylenarylate sind erhältlich, indem man eine aromatische Dicarbonsäure oder deren Ester bzw. esterbildende Derivate mit einem molaren Überschuß, einer aliphatischen 35 Dihydroxyverbindung verestert bzw. umestert und das erhaltene Umesterungs- bzw. Veresterungsprodukt in bekannter Weise polykondensiert.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure 40 und Terephthalsäure 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.

45

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

9

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propan-
diol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol,
5-Methyl-1,5-Pentandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandi-
5 methanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden ins-
10 besondere Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt.

Weiterhin bevorzugt sind Polyethylenterephthalate und Polybutylenterephthalate, welche bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf A),
15 vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 5-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring
20 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 C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.
25

Für die Umsetzung wird üblicherweise ein molarer Überschuss von Diol eingesetzt, um das Estergleichgewicht in der gewünschten Form zu beeinflussen. Die Molverhältnisse Dicarbonsäure bzw. Dicarbonsäureester : Diol betragen üblicherweise 1:1,1 bis 1:3,5
30 vorzugsweise 1:1,2 bis 1:2,2. Ganz besonders bevorzugt sind Molverhältnisse Dicarbonsäure:Diol von 1:1,5 bis 1:2, sowie Diester:Diol von 1:1,2 bis 1,5.

Es ist jedoch auch möglich mit einem geringeren Überschuss an Diol
35 in der ersten Zone die Esterreaktion durchzuführen und entsprechend in den weiteren Temperaturzonen weitere Mengen Diol zuzugeben.

Die Umsetzung kann vorteilhaft in Gegenwart eines Katalysators
40 durchgeführt werden. Bevorzugte Katalysatoren sind Titanverbindungen und Zinnverbindungen wie sie u.a. aus den US 39 36 421, US 43 29 444 Patentschriften bekannt sind. Als bevorzugte Verbindungen seien Tetrabutylorthotitanat und Triisopropyltitanat sowie Zinn-di-octoat genannt.
45

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

10

Unter Polyesteramiden werden Copolymere aus Polyamiden und Polyestern verstanden, die nach an sich bekannten Verfahren in Anlehnung an die für die Herstellung von Polyamiden und Polyestern beschriebenen Verfahren erhältlich sind.

5

Die Herstellung von Polymeren P_n kann weiterhin in allgemeiner Form beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., VCH Weinheim (Deutschland), Vol. A21, 1992, S. 179-205 und 227-251 entnommen werden.

10

Ein Teil der Polymere P_n können thermoplastisch sein.

Alle der Polymere P_n können thermoplastisch sein.

15 In einer vorteilhaften Ausführungsform kommen dabei solche Polymermischungen in Betracht, die mindestens 2, wie 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 der Polymere P_n thermoplastische Polymere sind mit der Maßgabe, daß die Zahl der thermoplastischen Polymere maximal m ist.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten, bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten aller Polymere P_n , die Ungleichung

25

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_1) \text{ [meq/kg]}$$

mit

30 log:

Logarithmus zur Basis 10

M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2

E_1 : 20, bevorzugt 28, insbesondere 32

erfüllen.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten mindestens eines Polymers P_n , bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten des Polymers

40 P_n , die Ungleichung

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

mit

45

log: Logarithmus zur Basis 10

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

11

M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2
 E_2 : 20, bevorzugt 28, insbesondere 32

erfüllen.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten jedes der Polymere P_n , bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten jedes der Polymere P_n , die Ungleichung

10

$$EG < (12 \cdot \log(M_w) - E_3) \text{ [meq/kg]}$$

mit

15

\log : Logarithmus zur Basis 10
 M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2
 E_3 : 20, bevorzugt 28, insbesondere 32

20 erfüllen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter einer Spezies reaktiver Endgruppen solche Gruppen verstanden, die unter Ausbildung einer funktionellen Gruppe im Sinne von Anspruch 1 durch Reaktion mit in einer oder mehreren weiteren chemischen Verbindungen vorhandenen bestimmten Art von Gruppe eine Verlängerung der Polymerhauptkette bewirken können.

25

Die Bestimmung von Amino-Endgruppen als Spezies reaktiver Endgruppen, beispielsweise in Polyamiden, kann als acidimetrische Titration durchgeführt werden, indem man die Amino-Endgruppen in einer Lösung in Phenol/Methanol 70:30 (Gewichtsteile) mit Perchlorsäure titriert.

30

35 Die Bestimmung von Carboxyl-Endgruppen als Spezies reaktiver Endgruppen, beispielsweise in Polyamiden, kann als acidimetrische Titration durchgeführt werden, indem man die Carboxyl-Endgruppen in einer Lösung in Benzylalkohol mit Kalilauge titriert.

40 Die Regulierung der Zahl der Anzahl einer Spezies reaktiver Endgruppen kann vorteilhaft dadurch erfolgen, daß ein Teil oder alle dieser Spezies reaktiver Endgruppen einen Rest Z tragen, wobei unter Rest Z ein bestimmter Rest oder ein Gemisch solcher Reste verstanden wird, der eine Umsetzung mit der genannten, in einer oder mehreren weiteren chemischen Verbindungen vorhandenen bestimmten Art von Gruppen und damit eine Verlängerung der Polymerhauptkette blockiert.

45

WO 03/000772

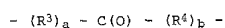
PCT/EP02/06486

12

Die Einführung von Resten Z ist an sich bekannt, beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., VCH Weinheim (Deutschland), Vol. A21, 1992, S. 179-205 und 227-251 oder aus F.Fourné, Synthetische Fasern, Carl Hanser Verlag München Wien, 1995, S. 39 und 70. Allgemein kommen zum Abblocken solche Verbindungen in Betracht, in denen ein Rest Z, der keine zur Bildung einer Verknüpfung mit der Polymerhauptkette geeignete funktionelle Gruppe aufzuweist, die unter Ausbildung einer funktionellen Gruppe im Sinne von Anspruch 1 durch Reaktion mit einer oder mehreren weiteren chemischen Verbindungen eine Verlängerung der Polymerhauptkette bewirkt, mit einer zur Bildung einer Verknüpfung mit der Polymerhauptkette geeignete funktionelle Gruppe verbunden ist, die unter Ausbildung einer funktionellen Gruppe im Sinne von Anspruch 1 durch Reaktion mit einer oder mehreren weiteren chemischen Verbindungen eine Verlängerung der Polymerhauptkette bewirkt.

Als solche funktionelle Gruppen kommen vorzugsweise die Hydroxylgruppe, die Aminogruppe oder die Carboxylgruppe in Betracht.

Vorzugsweise kommt als Verknüpfung von Z mit der Polymerhauptkette von P_n eine funktionelle Gruppe der Struktur



25

mit

a, b: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $a + b = 1$ oder 2
 R^3 , R^4 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundene Sauerstoff oder Stickstoff, wobei vorteilhaft eine der drei Bindungen des Stickstoffs mit der Polymerkette und eine mit Z verknüpft sein und die dritte Bindung einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise $C_1 - C_{10}$ -Alkyl, insbesondere $C_1 - C_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, Aryl, Heteroaryl oder $-C(O)-$ sein können, wobei die Gruppe $-C(O)-$ eine weitere Polymerkette, Alkyl, vorzugsweise $C_1 - C_{10}$ -Alkyl, insbesondere $C_1 - C_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, Aryl, Heteroaryl tragen kann, in Betracht, wie $-N-C(O)-$, $-C(O)-N-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-O-C(O)-O-$, $-N-C(O)-O-$, $-O-C(O)-N-$, $-N-C(O)-N-$.

Besonders bevorzugt ist eine solche funktionelle Gruppe mit a, b unabhängig voneinander 0 oder 1 und gleichzeitig $a + b = 1$, wie $-N-C(O)-$, $-C(O)-N-$, $-O-C(O)-$ oder $-C(O)-O-$.

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

13

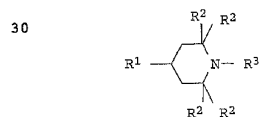
Die Reste Z können innerhalb eines Polymers P_n einheitlich oder unterschiedlich sein.

Die Reste Z können für einen Teil der Polymere P_n gleich oder unterschiedlich sein.

Die Reste Z können für alle der Polymere P_n gleich oder unterschiedlich sein.

- 10 Als Rest Z einschließlich der zur Verknüpfung mit der Polymer-Hauptkette erforderlichen funktionellen Gruppe können vorteilhaft Monocarbonsäuren, wie Alkancarbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, wie Benzol- oder Naphthalinmonocarbonsäure, beispielsweise Benzoesäure, C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkylamine, wie Cyclohexylamin, C_5 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_5 - bis C_{10} - aromatische Monoamine, wie Anilin, oder C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatische Monoamine, wie Benzylamin oder Gemische solcher Monocarbonsäuren und solcher Monoamine, oder die oben genannten Kettenregler, oder Gemische
- 20 solcher Kettenregler mit Monocarbonsäuren oder Monoaminen eingesetzt werden.

- Als bevorzugter Rest Z einschließlich der zur Verknüpfung mit der Polymer-Hauptkette erforderlichen funktionellen Gruppe kommen,
- 25 vorzugsweise im Falle von Polyamiden, insbesondere im Falle von mit Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, geregelten Polyamiden, solche der Formel



wobei

- 40 R^1 für eine funktionelle Gruppe steht, die zur Amidbildung gegenüber der Polymerhauptkette fähig ist, vorzugsweise eine Gruppe $-(NH)R^5$, wobei R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht, oder eine Carboxylgruppe oder ein Carboxylderivat oder eine Gruppe $-(CH_2)_X(NH)R^5$, wobei X für 1 bis 6 steht und R^5
- 45 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht, oder eine Gruppe $-(CH_2)_YCOOH$, wobei Y für 1 bis 6 steht, oder ein $-(CH_2)_YCOOH$

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

14

Säurederivat, wobei Y für 1 bis 6 steht,
insbesondere für eine Gruppe $-NH_2$ steht,

5 R^2 für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C_1 - C_4 -Alkyl-
gruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, insbesondere eine Methylgruppe,

10 R^3 für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder $O-R^4$ steht, wobei R^4 für
Wasserstoff oder C_1 - C_7 Alkyl steht, insbesondere R^3 für Wasserstoff steht,

in Betracht.

In solchen Verbindungen reagieren üblicherweise die tertiären,
15 insbesondere sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme
dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

Besonders bevorzugt ist 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

20 Als bevorzugter Rest Z einschließlich der zur Verknüpfung mit der
Polymer-Hauptkette erforderlichen funktionellen Gruppe kommen,
vorzugsweise im Falle von Polyestern, eine Alkalimetallverbindung
oder Erdalkalimetallverbindung, bevorzugt Natriumcarbonat,
Natriumacetat, vorteilhaft Natriumalkoholate, insbesondere
25 Natriummethanolat, in Betracht. Derartige Verbindungen werden in
der DE-A 43 33 930 vorgeschlagen.

Die Anlagerung solcher Reste Z an Polyester kann beispielsweise
in Anlehnung an DE-A 44 01 055 und an Polyamide beispielsweise in
30 Anlehnung an EP-A 759953 erfolgen.

Erfindungsgemäß weist die Polymermischung in der differentiellen
Verteilungskurve $W(M)$ bestimmt gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel mindestens 2 Maxima der relativen
35 Häufigkeit W auf. Die Zahl der Maxima ist an sich nicht kritisch.
Aus Gründen der technischen und wirtschaftlichen Zweckmäßigkeit
sollte die Zahl der Maxima ausgewählt sein unter 2, 3, 4, 5, 6,
7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, vorzugsweise
2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, besonders bevorzugt 2, 3, 4, 5, insbesondere
40 2 sein. Erfindungsgemäß weist die Polymermischung nach einer Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung,
bestimmt gemäß ISO 11357-1 und 11357-3, über mindestens 5 Minuten, vorzugsweise mindestens 7 Minuten, insbesondere 10 bis 30
Minuten, in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ bestimmt
45 gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel mindestens 2 Maxima der relativen Häufigkeit W aufweist, wobei die
Zahl der Maxima der relativen Häufigkeit W vor und nach der ge-

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

15

nannten Lagerung gleich ist. Dabei ist die Lage der Maxima nach der Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung innerhalb des dreifachen der Wiederholungs-Standardabweichung $\sigma(x)$ von M_p in Prozent des Meßwertes gemäß DIN

5 55672-2 bezüglich der Lage der Maxima vor der Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform sollte der Quotient aus der höchsten Masse, die einem Maximum in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ zugeordnet ist, zu der kleinsten Masse, die einem Maximum in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ zugeordnet ist, mindestens 2, vorzugsweise mindestens 5, insbesondere mindestens 10 betragen.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte der Quotient aus der höchsten Masse, die einem Maximum in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ zugeordnet ist, zu der kleinsten Masse, die einem Maximum in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ zugeordnet ist, höchstens 100, vorzugsweise höchstens 50 betragen.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte die höchste Masse, die einem Maximum in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ zugeordnet ist, höchstens 200000, bevorzugt höchstens 150000, insbesondere höchstens 100000 betragen.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte die niedrigste Masse, die einem Maximum in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ zugeordnet ist, mindestens 500, vorzugsweise mindestens 1000, besonders bevorzugt mindestens 2500, insbesondere mindestens 5000 betragen.

30 Die Messungen gemäß DIN 55672-2 sind dabei im Sinne der vorliegenden Erfindung mit einem UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 230 nm durchzuführen.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Polymermischung in an sich bekannter Weise Zusatzstoffe enthalten, wie organische oder anorganische, farbige oder nichtfarbige Additive, wie Pigmente oder Formkörper.

40 Bevorzugte Pigmente sind anorganische Pigmente, insbesondere Titandioxid, wobei Titandioxid vorzugsweise in der Anatas-Modifikation vorliegt, oder farbgebende Verbindungen anorganischer oder organischer Natur vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, bezogen auf

45 100 Gewichtsteile Polymermischung. Die Pigmente können bei der Herstellung der Polymere P_n einem, einem Teil oder allen dieser

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

16

Polymere P_n oder der Polymermischung bei der Herstellung zugegeben werden.

Bevorzugte Formkörper sind Fasern oder Kugeln aus mineralischem Material, wie Glas, Siliziumdioxid, Silikaten oder Carbonaten, vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 65 Gewichtsteile, insbesondere 1 bis 45 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polymermischung. Die Formkörper können bei der Herstellung der Polymere P_n einem, einem Teil oder allen dieser Polymere P_n oder der Polymermischung bei der Herstellung zugegeben werden. Die erfindungsgemäße Polymermischung kann nach für die Herstellung von Polymermischungen an sich bekannten Verfahren erhalten werden.

15 Nach einem vorteilhaften Verfahren kann man ein Gemisch, enthaltend Polymere P_n in fester Form, aufschmelzen, mischen und erstarren lassen.

Nach einem vorteilhaften Verfahren kann man zu einem Teil der Polymere P_n in geschmolzener Form den anderen Teil der Polymere P_n in geschmolzener oder fester Form zugeben, in der Schmelze mischen und erstarren lassen.

Das Erstarrenlassen kann dabei in an sich beliebiger Form erfolgen, beispielsweise in Form von Granulat, Fasern, Flächengebilden oder Formkörpern, die aus der Schmelze nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden können.

Ebenso sind Fasern, Flächengebilde und Formkörper erhältlich unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Polymermischung, beispielsweise durch Aufschmelzen der Polymermischung und Ausformung nach an sich bekannten Verfahren.

35

40

45

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

17

Patentansprüche

1. Thermoplastische Polymermischung enthaltend m, wobei m eine
 5 natürliche Zahl größer 1 ist, Polymere P_n , mit n eine natürliche Zahl von 1 bis m, mit jeweils einer oder mehreren in der Polymerhauptkette von P_n enthaltenen wiederkehrenden funktionellen Gruppen der Struktur,
- 10 $-(R^1)_x - C(O) - (R^2)_y -$
- mit
- x, y: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $x + y = 1$
- 15 R^1, R^2 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff
- wobei die Polymermischung in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ bestimmt gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel mindestens 2 Maxima der relativen Häufigkeit W aufweist,
- 20 und nach einer Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung, bestimmt gemäß ISO 11357-1 und 11357-3, über 5 Minuten in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$, bestimmt gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel, mindestens 2 Maxima der relativen Häufigkeit W aufweist, und
- 25 dabei die Lage der Maxima nach der Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung innerhalb des dreifachen der Wiederholungs-Standardabweichung $\sigma(r)$ von M_p in Prozent des Meßwertes gemäß DIN 55672-2 bezüglich der Lage der Maxima vor der Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung ist.
- 30 2. Polymermischung nach den Anspruch 1, wobei mindestens zwei der Polymere P_n thermoplastische Polymere sind.
- 40 3. Polymermischung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten, bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten aller Polymere P_n , die Ungleichung
- 45 $EG < (12 * \log(M_w) - E_1) \text{ [meq/kg]}$

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

18

mit

M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2
 E_1 : 20

5

erfüllt.

4. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten mindestens eines Polymers P_n , bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten des Polymers P_n , die Ungleichung

10
15

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

mit

M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2
 E_2 : 20

20

erfüllt.

5. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten jedes der Polymere P_n , bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten jedes der Polymere P_n , die Ungleichung

25
30

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_3) \text{ [meq/kg]}$$

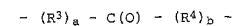
mit

M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2
 E_3 : 20

35

erfüllt.

6. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei ein Teil oder alle mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen einen Rest Z tragen und Z mit der Polymerhauptkette von P_n über eine funktionelle Gruppe der Struktur

40
45

mit

WO 03/000772

PCT/EP02/06486

19

a, b: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $a + b = 1$

R³, R⁴: unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff

5

verknüpft ist.

7. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend zusätzlich ein Pigment oder einen Formkörper.

10

8. Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch, enthaltend Polymere P_n in fester Form, aufschmilzt, mischt und erstarren läßt.

15

9. Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einem Teil der Polymere P_n in geschmolzener Form den anderen Teil der Polymere P_n in geschmolzener oder fester Form zugibt, in der Schmelze mischt und erstarren läßt.

20

10. Fasern, Flächengebilde und Formkörper erhältlich unter Verwendung einer Polymermischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

25

30

35

40

45

WO 03/000772

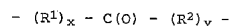
20

PCT/EP02/06486

Multimodale Polyamide, Polyester und Polyesteramide

Zusammenfassung

5 Thermoplastische Polymermischung enthaltend m, wobei m eine natürliche Zahl größer 1 ist, Polymere P_n , mit n eine natürliche Zahl von 1 bis m, mit jeweils einer oder mehreren in der Polymerhauptkette von P_n enthaltenen wiederkehrenden funktionellen Gruppen der Struktur,



mit

15 x, y: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $x + y = 1$

R^1 , R^2 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff

20 wobei die Polymermischung in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ bestimmt gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel mindestens 2 Maxima der relativen Häufigkeit W aufweist,

25 und nach einer Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung, bestimmt gemäß ISO 11357-1 und 11357-3, über 5 Minuten in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$, bestimmt gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel, 30 mindestens 2 Maxima der relativen Häufigkeit W aufweist, und

dabei die Lage der Maxima nach der Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung innerhalb des dreifachen der Wiederholungs-Standardabweichung $\sigma(r)$ von M_p in Prozent des 35 Meßwertes gemäß DIN 55672-2 bezüglich der Lage der Maxima vor der Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung ist.

40

45

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

DECLARATION OF NON-ESTABLISHMENT OF INTERNATIONAL SEARCH REPORT
(PCT Article 17(2)(a), Rules 13ter.1(c) and 39)

Applicant's or agent's file reference 0050/052583	IMPORTANT DECLARATION	Date of mailing (day/month/year) 15/11/2002
International application No. PCT/EP 02/06486	International filing date (day/month/year) 13/06/2002	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 21/06/2001
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

This International Searching Authority hereby declares, according to Article 17(2)(a), that no international search report will be established on the international application for the reasons indicated below.

1. ☐ The subject matter of the international application relates to:
 - a. ☐ scientific theories.
 - b. ☐ mathematical theories.
 - c. ☐ plant varieties.
 - d. ☐ animal varieties.
 - e. ☐ essentially biological processes for the production of plants and animals, other than microbiological processes and the products of such processes.
 - f. ☐ schemes, rules or methods of doing business.
 - g. ☐ schemes, rules or methods of performing purely mental acts.
 - h. ☐ schemes, rules or methods of playing games.
 - i. ☐ methods for treatment of the human body by surgery or therapy.
 - j. ☐ methods for treatment of the animal body by surgery or therapy.
 - k. ☐ diagnostic methods practised on the human or animal body.
 - l. ☐ mere presentations of information.
 - m. ☐ computer programs for which this International Searching Authority is not equipped to search prior art.
2. ☒ The failure of the following parts of the international application to comply with prescribed requirements prevents a meaningful search from being carried out:

☒ the description
 ☒ the claims
 ☐ the drawings
3. ☐ The failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions prevents a meaningful search from being carried out:

☐ the written form has not been furnished or does not comply with the standard.
☐ the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.
4. Further comments:

Name and mailing address of the ISA/ Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Facsimile No. Fax: (+31-70) 340-3018	Authorized officer Véronique Baillou Telephone No.
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. EP02/06486

The current claims all pertain to polymer mixtures that are defined exclusively by parameters. In the given context the use of these parameters has to be appear as a lack of clarity (PCT Article 6). It is impossible to compare the parameters chosen by the applicant with what has been correspondingly disclosed in the prior art. The lack of clarity is such that it makes a meaningful search impossible. Hence, no search report can be established for the present application.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

ERKLÄRUNG ÜBER DIE NICHTERSTELLUNG EINES INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS

(Artikel 17 (2) a) und Regeln 13ter, 1 c) und 39 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/052583	WICHTIGE ERKLÄRUNG	Absenddatum (Tag/Monat/Jahr) 15/11/2002
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/06486	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 13/06/2002	(Fiktes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 21/06/2001
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Die Internationale Recherchenbehörde erklärt gemäß Artikel 17(2)a), daß für die internationale Anmeldung aus den nachstehend aufgeführten Gründen **kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird**.

1. ☐ Der Gegenstand der internationalen Anmeldung betrifft folgende Gebiete:
- a. ☐ wissenschaftliche Theorien.
 - b. ☐ mathematische Theorien.
 - c. ☐ Pflanzensorten.
 - d. ☐ Tierarten.
 - e. ☐ im wesentlichen biologische Verfahren zur Züchtung von Pflanzen und Tieren mit Ausnahme mikrobiologischer Verfahren und der mit Hilfe dieser Verfahren gewonnenen Erzeugnisse.
 - f. ☐ Pläne, Regeln und Verfahren für eine geschäftliche Tätigkeit.
 - g. ☐ Pläne, Regeln und Verfahren für rein gedankliche Tätigkeit.
 - h. ☐ Pläne, Regeln und Verfahren für Spiele.
 - i. ☐ Verfahren zur chirurgischen oder therapeutischen Behandlung des menschlichen Körpers.
 - j. ☐ Verfahren zur chirurgischen oder therapeutischen Behandlung des tierischen Körpers.
 - k. ☐ Diagnoseverfahren zur Anwendung am menschlichen oder tierischen Körper.
 - l. ☐ bloße Wiedergabe von Informationen.
 - m. ☐ Programme von Datenverarbeitungsanlagen, in bezug auf die die Internationale Recherchenbehörde nicht für die Durchführung einer Recherche über den Stand der Technik ausgerüstet ist.
2. ☒ Die folgenden Teile der internationalen Anmeldung entsprechen nicht den vorgeschriebenen Anforderungen so daß eine sinnvolle Recherche nicht durchgeführt werden kann:
☒ die Beschreibung ☒ die Ansprüche ☐ die Zeichnungen
3. ☐ Das Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen entspricht nicht dem in Anlage G der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard, so daß eine sinnvolle Recherche nicht durchgeführt werden kann.
☐ Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.
☐ Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.
4. Weitere Bemerkungen:

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentaan 2
 NL-2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter
Véronique Baillou

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/06486

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 203

Die geltenden Patentansprüche sind sämtlich auf Polymermischungen bezogen, welche ausschliesslich durch Parameter definiert sind. Die Verwendung dieser Parameter muss im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Art. 6 PCT erscheinen. Es ist unmöglich, die vom Anmelder gewählten Parameter mit dem zu vergleichen, was der Stand der Technik hierzu offenbart. Der Mangel an Klarheit ist dergestalt, dass er eine sinnvolle Recherche unmöglich macht. Daher kann für die vorliegende Patentanmeldung ein Recherchenbericht nicht erstellt werden.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäß Art. 17 (2) PCT geführt haben.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ラウシェンベルガー, フォルカー

ドイツ、67304、アイゼンベルク、シューマンシュトラッセ、18

(72)発明者 ホルン, ハンス, クリストフ

ドイツ、67245、ラムブスハイム、レーマーシュトラッセ、22

Fターム(参考) 4J002 CF00W CF00X CF001 CF002 CL00W CL00X CL001 CL002