(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4630335号
(P4630335)
(45)発行日　平成23年2月9日(2011.2.9)　(24)登録日　平成22年11月19日(2010.11.19)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 67/00	(2006.01)	C08L	67/00
C08L 69/00	(2006.01)	C08L	69/00
C08L 101/00	(2006.01)	C08L	101/00
C08F 265/04	(2006.01)	C08F	265/04
C08G 63/40	(2006.01)	C08G	63/40

請求項の数 16　(全 40 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2007-525222 (P2007-525222)
(86)(22)出願日　平成17年8月2日(2005.8.2)
(65)公表番号　特表2008-509261 (P2008-509261A)
(43)公表日　平成20年3月27日(2008.3.27)
(86)国際出願番号　PCT/EP2005/008339
(87)国際公開番号　WO2006/018127
(87)国際公開日　平成18年2月23日(2006.2.23)
審査請求日　平成19年4月9日(2007.4.9)
(31)優先権主張番号　102004038979.9
(32)優先日　平成16年8月10日(2004.8.10)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　508020155
ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ　ＳＥ
ドイツ連邦共和国　ルートヴィヒスハーフェン　(番地なし)
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】超分枝化されたポリエステル／ポリカルボナートを有する耐衝撃性を改質したポリエステル

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
次の成分
Ａ）　少なくとも１種の熱可塑性ポリエステル１０～９８質量％、
Ｂ）
Ｂ１）　ＯＨ価１～６００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇポリカーボネート（ＤＩＮ５３２４０，第２部）の少なくとも１種の高分枝化又は超分枝化されたポリカーボネート、又は
Ｂ２）　タイプA_xB_y（式中、ｘは少なくとも１．１、ｙは少なくとも２．１）の少なくとも１種の高分枝化又は超分枝化されたポリエステル
又はそれらの混合物０．０１～５０質量％、
Ｃ）　耐衝撃性を改質するポリマー１～４０質量％、
Ｄ）　他の添加剤０～６０質量％、
この場合、成分Ａ）～Ｄ）の質量％の合計は、１００％となり、かつ成分Ａ）は成分Ｂ）とは異なる熱可塑性ポリエステルである
を有する熱可塑性成形材料。
【請求項２】
成分Ｂ１）は、１００～１５０００ｇ／molの数平均分子量M_nを有する、請求項１記載の熱可塑性成形材料。
【請求項３】
成分Ｂ１）は、－８０℃～１４０℃のガラス転移温度T_gを有する、請求項１又は２記

載の熱可塑性成形材料。
【請求項４】
成分Ｂ１）が２３℃での粘度（ｍＰａｓ）５０～２０００００（ＤＩＮ５３０１９による）を有する、請求項１から３までのいずれか１項に記載の熱可塑性成形材料。
【請求項５】
成分Ｂ２）は、３００～３００００ｇ／ｍｏｌの数平均分子量M_nを有する、請求項１から４までのいずれか１項記載の熱可塑性成形材料。
【請求項６】
成分Ｂ２）は、－５０℃～１４０℃のガラス転移温度T_gを有する、請求項１から５までのいずれか１項記載の熱可塑性成形材料。
【請求項７】
成分Ｂ２）は、ＯＨ価（ＤＩＮ　５３２４０による）０～６００ｍｇ　ＫＯＨ/ｇポリエステルを有する、請求項１から６までのいずれか１項に記載の熱可塑性成形材料。
【請求項８】
成分Ｂ２）は、ＣＯＯＨ価（ＤＩＮ　５３２４０による）０～６００ｍｇ　ＫＯＨ/ｇポリエステルを有する、請求項１から７までのいずれか１項に記載の熱可塑性成形材料。
【請求項９】
成分Ｂ２）は、少なくとも１つのＯＨ価又はＣＯＯＨ価が０より大きい、請求項１から８までのいずれか１項に記載の熱可塑性成形材料。
【請求項１０】
成分Ｂ１）：Ｂ２）の比が１：２０～２０：１である、請求項１から９までのいずれか１項記載の熱可塑性成形材料。
【請求項１１】
成分（Ｃ）として、次の成分
C_1）　２～８個のＣ原子を有する少なくとも１種のα－オレフィン４０～１００質量％、
C_2）　ジエン０～９０質量％、
C_3）　アクリル酸又はメタクリル酸のC_1～C_{12}－アルキルエステル又はこの種のエステルの混合物０～４５質量％、
C_4）　エチレン性不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸又は前記の酸の官能性誘導体０～４０質量％、
C_5）　エポキシ基を含有するモノマー０～４０質量％、
C_6）　その他のラジカル重合可能なモノマー０～５質量％、
ただし、前記成分（Ｃ）はオレフィンホモポリマーではないものとする、
からなる共重合体を含有する、請求項１から１０までのいずれか１項記載の熱可塑性成形材料。
【請求項１２】
成分（Ｃ）として、次の成分
C_1）　２～８個のＣ原子を有する少なくとも１種のα－オレフィン５５～７９．５質量％、
C_3）　アクリル酸又はメタクリル酸のC_1～C_{12}－アルキルエステル又はこの種のエステルの混合物２０～４０質量％、
C_4）　エチレン性不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸又は前記の酸の官能性誘導体０．５～２０質量％、
C_5）　エポキシ基を含有するモノマー０～２０質量％、
からなる共重合体を含有する、請求項１１記載の熱可塑性成形材料。
【請求項１３】
成分（Ｃ）として、次の成分
次の成分からなるコア６５～９９質量％
C_2）　ジエン９０～１００質量％、

他の架橋可能なモノマー０～１０質量％
並びに次の成分からなる外皮１～３５質量％
C_7）　スチレン又は不飽和スチレン又はそれらの混合物０～３０質量％及び
C_8）　少なくとも１種の不飽和ニトリル７０～１００質量％、
から構成されたＭＢＳゴムを含有する、請求項１から１２までのいずれか１項記載の熱可塑性成形材料。
【請求項１４】
成分（Ｃ）として、次の成分
ａ）　次の成分から構成された架橋したエラストマーのコア７０～９０質量％
１）　アルキル基が５～１２個の炭素原子を有するｎ－アルキルアクリラート、又はアルキルアクリラートの混合物（その際、直鎖又は分枝鎖アルキル基の炭素原子の数は２～１２の範囲内にある）、多官能性架橋剤（その際、この分子は複数の不飽和基を有し及びその中に少なくとも１個のビニルタイプCH_2＝Ｃ＜の基を有する）、及び場合により多官能性グラフト剤（その際、この分子は複数の不飽和基を有し及びその中に少なくとも１個のアリルタイプCH_2＝ＣＨ－CH_2－の基を有する）のコポリマー（Ｉ）からなるコア２０～９０質量％、その際、前記コアは架橋剤及び場合によるグラフト剤を０．０５～５％のモル量で含有する、
２）　アルキル基が４～１２個の炭素原子を有するｎ－アルキルアクリラート、又は１）に示された定義によるアルキルアクリラートの混合物及び多官能性グラフト剤（その際、この分子は複数の不飽和基を有し及びその中に少なくとも１個のアリルタイプCH_2＝ＣＨ－CH_2－の基を有する）のコポリマー（ＩＩ）からなる外皮８０～１０質量％、その際、前記外皮はグラフト剤を０．０５～２．５％のモル量で含有する、及び
ｂ）　アルキル基が１～４個の炭素原子を有するアルキルメタクリラートポリマーからなるか、又はアルキル基が１～４個の炭素原子を有するアルキルメタクリラートと、アルキル基が１～８個の炭素原子を有するアルキルアクリラートとのランダムコポリマー（その際、前記アルキルアクリラートは５～４０％のモル量で含有されている）からなる前記コア上にグラフトした外皮３０～１０質量％、
から構成されたアクリラートゴムを含有する、請求項１から１３までのいずれか１項記載の熱可塑性成形材料。
【請求項１５】
全ての種類の繊維、シート及び成形品を製造するための請求項１から１４までのいずれか１項に記載の熱可塑性成形材料の使用。
【請求項１６】
請求項１から１４までのいずれか１項に記載の熱可塑性成形材料から得ることができる、全ての種類の繊維、シート及び成形品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、次の成分
Ａ）　少なくとも１種の熱可塑性ポリエステル１０～９８質量％、
Ｂ）
Ｂ１）　ＯＨ価１～６００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇポリカーボネート（ＤＩＮ５３２４０，第２部）の少なくとも１種の高分枝化又は超分枝化されたポリカーボネート、又は
Ｂ２）　タイプA_xB_y（式中、ｘは少なくとも１．１、ｙは少なくとも２．１）の少なくとも１種の高分枝化又は超分枝化されたポリエステル
又はそれらの混合物０．０１～５０質量％、
Ｃ）　耐衝撃性を改質するポリマー１～４０質量％、
Ｄ）　他の添加剤０～６０質量％、
この場合、成分Ａ）～Ｄ）の質量％の合計は、１００％となる、
を含有する熱可塑性成形材料に関する。

【０００２】
更に、本発明は、全ての種類の繊維、シート及び成形品を製造するための本発明による成形材料の使用ならびにその際に得られる成形品に関する。
【０００３】
ポリカーボネートは、通常、アルコールとホスゲンとの反応から得られるか又はアルコール又はフェノールとジアルキルカーボネート又はジアリールカーボネートとのエステル交換から得られる。例えば、ビスフェノールから製造される芳香族ポリカーボネートは、工業的に重要であり、脂肪族ポリカーボネートは、市場的価値から見てこれまであまり重要な役割を演じていない。それについては、Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch 第3/1巻, Polycarbonate Polyacerale, Polyester, Celluloseester, Carl-Hanser-Verlag, Muenchen 1992, 第118～119頁参照。
【０００４】
記載された脂肪族ポリカーボネートは、一般に直鎖状に形成されているか又は僅かな枝分かれ度で形成されている。即ち、US 3,305,605は、ポリビニルポリマーのための可塑剤としての１５０００Ｄａを上廻る分子量を有する固体の線状ポリカーボネートの使用を記載している。
【０００５】
流動能を改善するために、通常、熱可塑性樹脂には、低分子量の添加剤が添加される。しかし、この種の添加剤の作用は、著しく制限されている、それというのも、例えば添加剤の添加量を上昇させた場合の機械的特性の低下は、もはや許容することができないためである。
【０００６】
定義されたように形成された高官能性のポリカーボネートは、少し以前から公知である。
【０００７】
S.P. Rannard及びN.J. Davis著, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 11729は、ホスゲン類似の化合物としてのカルボニルビスイミダゾールとビスヒドロキシエチルアミノ－２－プロパノールとの反応による完全に分枝化されたデンドリマーのポリカーボネートの製造を記載している。完全なデンドリマーへの合成は、多段階であり、したがってコストがかかり、工業的規模への転用には適していない。
【０００８】
D.H. Bolton及びK.L.Wooley, Macromolecules 1997, 30, 1890には、１，１，１－トリス（４′－ヒドロキシ）フェニルエタンとカルボニルビスイミダゾールとの反応によって極めて剛性の超分枝化された高分子量の芳香族ポリカーボネートの製造が記載されている。
【０００９】
超分枝化されたポリカーボネートは、WO 98/50453の記載によっても製造される。ここに記載された方法によれば、トリオールは、再びカルボニルビスイミダゾールと反応される。最初にイミダゾリドが生成され、次に、このイミダゾリドを分子間でさらに反応してポリカーボネートにする。記載された方法により、ポリカーボネートは、無色又は淡黄色のゴム状の生成物として生じる。
【００１０】
高分枝化されたか又は超分枝化されたポリカーボネートへの前記の合成は、次の欠点を有する：
ａ）　超分枝化された生成物は、高融点を有するか又はゴム状であり、それによって後の加工可能性は、明らかに制限される。
【００１１】
ｂ）　反応の間に遊離されるイミダゾールは、費用をかけて反応混合物から除去されなければならない。
【００１２】

ｃ）反応生成物は、常に末端にイミダゾリド基を含有する。前記基は不安定であり、次の工程で例えばヒドロキシル基に変換しなければならない。

【００１３】

ｄ）　カルボニルジイミダゾールは、比較的に高価な化学薬品であり、この化学薬品は、使用物質コストを著しく上昇させる。

【００１４】

流動能を改善するために、通常、部分結晶化された熱可塑性樹脂に、低分子量の添加剤が添加される。しかし、この種の添加剤の作用は、著しく制限されている、それというのも、例えば機械的特性の低下は添加剤の所定の添加量からもはや許容することができないためである。

【００１５】

WO-97/45474から、デンドリマーのポリエステルをAB_2分子としてポリエステル中に含有する熱可塑性樹脂組成物は公知である。この場合、コア分子としての多官能性アルコールは、AB_2分子としてのジメチロールプロピオン酸と反応し、デンドリマーのポリエステルになる。このデンドリマーのポリエステルは、鎖の末端部にＯＨ官能基だけを含有する。この混合物の欠点は、デンドリマーのポリエステルのガラス転移温度が高く、比較的高価な製造及び特にポリエステルマトリックス中でのデンドリマーの溶解性が悪いことにある。

【００１６】

DE-A 101 32 928の教示によれば、この種の分枝化剤の混入は、配合及び固体相中での後縮合により機械工学の改善（分子量の増加）を生じる。記載された変法の欠点は、長い製造時間ならびに既に上記した不利な特性にある。

【００１７】

DE 102004 005652.8及びDE 102004 005657.9には、ポリエステル用の流動性を改善するために既に新規の添加物が提案されていた。

【００１８】

従って、本発明の根底をなす課題は、良好な流動能及び同時に良好な機械的特性を有する熱可塑性ポリエステル成形材料を提供することであった。

【００１９】

従って、冒頭に定義された成形材料が見出された。有利な実施態様は、引用形式請求項に記載されている。

【００２０】

成分（Ａ）として、本発明による成形材料は、Ｂ）とは異なる少なくとも１種の熱可塑性ポリエステル１０～９８質量％、有利に３０～９７．９９質量％、殊に３０～９５質量％を含有する。

【００２１】

一般に、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族又は芳香族ジヒドロキシ化合物をベースとするポリエステルＡ）が使用される。

【００２２】

好ましいポリエステルの第１の群は、ポリアルキレンテレフタラート、殊にアルコール部分に２～１０個のＣ原子を有するポリアルキレンテレフタラートである。

【００２３】

この種のポリアルキレンテレフタラートは、自体公知であり、刊行物中に記載されている。前記のポリアルキレンテレフタラートは、主鎖中に、芳香族ジカルボン酸に由来する芳香環を含有する。この芳香環は、例えばハロゲン、例えば塩素及び臭素によって置換されていてもよいし、C_1～C_4－アルキル基、例えばメチル基、エチル基、ｉ－又はｎ－プロピル基及びｎ－、ｉ－又はｔ－ブチル基によって置換されていてもよい。

【００２４】

このポリアルキレンテレフタラートは、芳香族ジカルボン酸、そのエステル又は別のエステル形成する誘導体を脂肪族ジヒドロキシ化合物と反応させることによって自体公知の

方法で製造することができる。

【００２５】

好ましいジカルボン酸としては、２，６－ナフタリンジカルボン酸、テレフタル酸及びイソフタル酸又はこれらの混合物を挙げることができる。３０ｍｏｌ％まで、特に１０ｍｏｌ％以下の芳香族ジカルボン酸は、脂肪族ジカルボン酸又は環式脂肪族ジカルボン酸、例えばアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸及びシクロヘキサンジカルボン酸によって置き換えられていてもよい。

【００２６】

脂肪族ジヒドロキシ化合物の中で、２～６個の炭素原子を有するジオール、殊に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－ヘキサンジオール、１，４－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール及びネオペンチルグリコール又はこれらの混合物が有利である。

【００２７】

特に好ましいポリエステル（Ａ）として、２～６個のＣ原子を有するアルカンジオールに由来するポリアルキレンテレフタラートを挙げることができる。前記のポリアルキレンテレフタラートの中で、殊にポリエチレンテレフタラート、ポリプロピレンテレフタラート及びポリブチレンテレフタラート又はこれらの混合物が好ましい。更に、１，６－ヘキサンジオール及び/又は２－メチル－１，５－ペンタンジオール１質量％まで、有利に０．７５質量％までを他のモノマー単位として含有するＰＥＴ及び/又はＰＢＴが有利である。

【００２８】

ポリエステル（Ａ）の粘度数は、一般に５０～２２０、特に８０～１６０の範囲内にある（ＩＳＯ　１６２８によりフェノール／ｏ－ジクロロベンゼン混合物（２５℃で質量比１：１）中の０．５質量％の溶液中で測定した）。

【００２９】

カルボキシル末端基含有量が１００ｍｖａｌ／ｋｇポリエステルまで、有利に５０ｍｖａｌ／ｋｇポリエステルまで、殊に４０ｍｖａｌ／ｋｇポリエステルまでであるポリエステルが特に有利である。この種のポリエステルは、例えばDE-A 44 01 055に記載の方法により製造することができる。カルボキシル末端基含有量は、通常、滴定法（例えば、電位差滴定）によって測定される。

【００３０】

殊に好ましい成形材料は、ＰＢＴとは異なるポリエステル、例えばポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）からの混合物を成分Ａ）として含有する。例えば、ポリエチレンテレフタラートの割合は、有利に混合物中で、Ａ）１００質量％に対して５０質量％まで、特に１０～３５質量％である。

【００３１】

更に、有利にＰＥＴリサイクル材料（スクラップＰＥＴとも言われる）は、場合によってはポリアルキレンテレフタラートとの混合物の形で、ＰＢＴと同様に使用することができる。

【００３２】

リサイクル材料は、一般に次のものであると解釈される：

１）　いわゆる工業的に使用済のリサイクル材料：これは重縮合の際又は加工の際の生産廃棄物、例えば射出成形加工の際のランナー、射出成形加工又は押出の際の初期製品、又は押し出された板又はシートの縁部のばりである。

【００３３】

２）消費者のリサイクル材料：これは、最終消費者によって捕集され、処理されるプラスチック製品である。量的に極めて優位を占める物品は、ミネラルウォーター、ソフトドリンク及びジュースのためのブロー成形されたペットボトルである。

【００３４】

２つの種類のリサイクル材料は、粉砕材料として又は顆粒の形で存在していてもよい。後者の顆粒の形の場合には、管状のリサイクル材料は、分離後及び清浄化後に押出機中で溶融され、顆粒化される。それによって、多くの場合には、さらなる加工段階のための取り扱い、流動性及び配量性が容易となる。

【００３５】

顆粒化されたリサイクル材料ならびに粉砕材料として存在するリサイクル材料を使用することができ、この場合最大の一辺の長さは１０ｍｍであり、有利に８ｍｍ未満であるのが好ましい。

【００３６】

ポリエステルは、加工の際に加水分解により分解する（液体の痕跡による）ので、リサイクル材料を予め乾燥させることが推奨される。乾燥後の残留湿分含有量は、特に０．２％未満、殊に０．０５％未満である。

【００３７】

他の群としては、芳香族ジカルボン酸及び芳香族ジヒドロキシ化合物に由来する完全芳香族ポリエステルを挙げることができる。

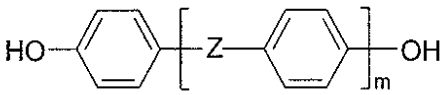
【００３８】

芳香族ジカルボン酸としては、既にポリアルキレンテレフタラートの際に記載された化合物が適している。好ましくは、イソフタル酸５～１００モル％とテレフタル酸０～９５モル％とからなる混合物、殊にテレフタル酸約８０％とイソフタル酸２０％との混合物、これら２つの酸のほぼ等量になるまでに生じる混合物が使用される。

【００３９】

芳香族ジヒドロキシ化合物は、特に一般式を有し、

【化１】



上記式中、Ｚは、８個までのＣ原子を有するアルキレン基又はシクロアルキレン基、１２個までのＣ原子を有するアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、又は１個の化学結合を表わし、ｍは、０～２の値を有する。この化合物は、フェニレン基にC_1～C_6－アルキル基又はアルコキシ基及びフッ素、塩素又は臭素を置換基として有することもできる。

【００４０】

これらの化合物の代表物として、例えば次のもの

ジヒドロキシジフェニル、

ジ－（ヒドロキシフェニル）アルカン、

ジ－（ヒドロキシフェニル）シクロアルカン、

ジ－（ヒドロキシフェニル）スルフィド、

ジ－（ヒドロキシフェニル）エーテル、

ジ－（ヒドロキシフェニル）ケトン、

ジ－（ヒドロキシフェニル）スルホキシド、

α，α′－ジ－（ヒドロキシフェニル）－ジアルキルベンゼン、

ジ－（ヒドロキシフェニル）スルホン、ジ－（ヒドロキシベンゾイル）ベンゼン、

レゾルシン及び

ヒドロキノン、並びにこれらの環アルキル化された又は環ハロゲン化された誘導体が挙げられる。

【００４１】

その中でも、

４，４′－ジヒドロキシジフェニル、

２，４－ジ－（４′－ヒドロキシフェニル）－２－メチルブタン、

α，α′－ジ－（４－ヒドロキシフェニル）－ｐ－ジイソプロピルベンゼン、
２，２－ジ－（３′－メチル－４′－ヒドロキシフェニル）プロパン及び
２，２－ジ－（３′－クロロ－４′－ヒドロキシフェニル）プロパン、
並びに、特に
２，２－ジ－（４′－ヒドロキシフェニル）プロパン、
２，２－ジ－（３′，５－ジクロロジヒドロキシフェニル）プロパン、
１，１－ジ－（４′－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、
３，４′－ジヒドロキシベンゾフェノン、
４，４′－ジヒドロキシジフェニルスルホン及び
２，２－ジ－（３′，５－ジメチル－４′－ヒドロキシフェニル）プロパン、
又はそれらの混合物が有利である。

【００４２】

もちろん、ポリアルキレンテレフタラートと完全芳香族ポリエステルとの混合物が使用されてもよい。前記混合物は、一般にポリアルキレンテレフタラート２０～９８質量％及び完全芳香族ポリエステル２～８０質量％を含有する。

【００４３】

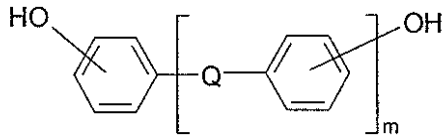
もちろん、ポリエステルブロックコポリマー、例えばコポリエーテルエステルを使用することもできる。この種の生成物は、自体公知であり、刊行物中、例えばUS-A 3 651 014中に記載されている。また、相応する製品は市販されていて、例えばHytrel(R)（DuPont）である。

【００４４】

ポリエステルとは、本発明の場合にハロゲン不含のポリカーボネートであると解釈される。適当なハロゲン不含のポリカーボネートは、例えば一般式で示されるジフェノール系のポリカーボネートである。

【００４５】

【化２】



式中、Ｑは、単結合、C_1～C_8－アルキレン基、C_2～C_3－アルキリデン基、C_3～C_6－シクロアルキリデン基、C_6～C_{12}－アリーレン基ならびに－Ｏ－、－Ｓ－又は－SO_2－を表わし、ｍは、０～２の整数である。

【００４６】

ジフェノールは、フェニレン基に置換基、例えばC_1～C_6－アルキル又はC_1～C_6－アルコキシを有していてもよい。

【００４７】

前記式の好ましいジフェノールは、例えばヒドロキノン、レゾルシン、４，４’－ジヒドロキシジフェニル、２，２－ビス－（４－ヒドロキシフェニル）－プロパン、２，４－ビス－（４－ヒドロキシフェニル）－２－メチルブタン、１，１－ビス－（４－ヒドロキシフェニル）－シクロヘキサンである。２，２－ビス－（４－ヒドロキシフェニル）－プロパン及び１，１－ビス－（４－ヒドロキシフェニル）－シクロヘキサンならびに１，１－ビス－（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサンが特に有利である。

【００４８】

ホモポリカーボネートならびにコポリカーボネートは、成分Ａとして適当であり、好ましいのは、ビルフェノールＡ－ホモポリマーと共に、ビスフェノールＡのコポリカーボネートである。

【００４９】

適当なポリカーボネートは、公知方法で分枝化されていてよく、実際に有利に使用されるジフェノールの合計に対して０．０５～２．０ｍｏｌ％の少なくとも三官能性化合物、例えば３個又は３個より多いフェノール系ＯＨ基を有する化合物を導入することによって分枝化することができる。

【００５０】

１．１０～１．５０、殊に１．２５～１．４０の相対粘度η_{rel}を有するポリカーボネートは、特に好適であることが証明された。これは、１００００～２０００００ｇ／ｍｏｌ、特に２００００～８００００ｇ／ｍｏｌの平均分子量M_w（質量平均値）に相当する。

【００５１】

前記一般式のジフェノールは、自体公知であるか又は公知方法により製造可能である。

【００５２】

ポリカーボネートの製造は、例えばジフェノールをホスゲンと相界面法により反応させるか又はホスゲンと均一相法（いわゆるピリジン法）により反応させることによって行なうことができ、この場合それぞれ調節すべき分子量は、公知方法で相応する量の公知の連鎖停止剤によって達成される。（ポリジオルガノシロキサン含有ポリカーボネートについては、例えばDE-OS 33 34 782参照）。

【００５３】

適当な連鎖停止剤は、例えばフェノール、ｐ－ｔ－ブチルフェノール、他に長鎖状アルキルフェノール、例えばDE-OS 28 42 005に記載の４－（１，３－テトラメチル－ブチル）－フェノール又はDE-A 35 06 472に記載のアルキル置換基中に全部で８～２０個のＣ原子を有するモノアルキルフェノール又はジアルキルフェノール、例えばｐ－ノニルフェニル、３，５－ジ－ｔ－ブチルフェノール、ｐ－ｔ－オクチルフェノール、ｐ－ドデシルフェノール、２－（３，５－ジメチル－ヘプチル）－フェノール及び４－（３，５－ジメチルヘプチル）－フェノールである。

【００５４】

本発明の範囲内のハロゲン不含のポリカーボネートは、ポリカーボネートがハロゲン不含のジフェノール、ハロゲン不含の連鎖停止剤及び場合によってはハロゲン不含の分枝化剤から形成されていることを意味し、この場合例えば相界面法によるホスゲンを用いてのポリカーボネートの製造から生じる鹸化可能な塩素の二次的ｐｐｍ量の含有量は、本発明の範囲内でハロゲン含有とは見なすべきではない。鹸化可能な塩素のｐｐｍ含有量を有するこの種のポリカーボネートは、本発明の範囲内でハロゲン不含のポリカーボネートである。

【００５５】

更に、適当な成分Ａ）としては、無定形のポリエステルカーボネートが挙げられ、この場合ホスゲンは、製造の際に芳香族ジカルボン酸単位、例えばイソフタル酸単位及び／又はテレフタル酸単位に代えられる。この状況の詳細については、EP-A 711 810に指摘されている。

【００５６】

更に、モノマー単位としてシクロアルキル基を有する適当なコポリカーボネートは、EP-A 365 916中に記載されている。

【００５７】

更に、ビスフェノールＡは、ビスフェノールＴＭＣに代えられていてよい。この種のポリカーボネートは、Bayer社の(R)ＡＰＥＣ　ＨＴで市販されている。

【００５８】

成分Ｂ）として、本発明による成形材料は、ＯＨ価１～６００、有利に１０～５５０、特に５０～５５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇポリカーボネート（ＤＩＮ　５３２４０、第２部）を有する少なくとも１種の高分枝化又は超分枝化されたポリカーボネートＢ１）又は成分Ｂ２）として少なくとも１種の超分枝化されたポリエステル又はその混合物（後に詳述する）０．０１～５０、有利に０．５～２０、特に０．７～１０質量％を含有する。

【００５９】
超分枝化されたポリカーボネートＢ１）とは、本発明の範囲内で構造的ならびに分子的に不均等の、ヒドロキシル基及びカーボネート基を有する架橋されていないマクロ分子であると解釈される。この超分枝化されたポリエステルは、一方でデンドリマーと同様に中心分子から出発して形成されているが、しかし、不均等の鎖長の枝部で形成されていてもよい。前記の超分枝化されたポリエステルは、他方で、線状の官能性側基で構成されていてもよいか又は２つの極限の組合せとして線状の分子部分及び分枝された分子部分を有していてもよい。デンドリマーの超分枝化されたポリマーの定義については、P.J. Flory著, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718及びH. Frey et al.著, Chem. Eur. J. 2000, 6, No.14, 2499も参照。

【００６０】
「超分枝化された（hyperverzweigt）」とは、本発明との関連で、枝分かれ度（Degree of Branching、ＤＢ）、即ち１分子当たりのデンドリマーの結合部の平均数＋末端基の平均数が１０～９９．９％、有利に２０～９９％、特に有利に２０～９５％であると解釈される。

【００６１】
「デンドリマーの」とは、本発明との関連で、枝分かれ度が９９．９～１００％であると解釈される。「枝分かれ度」を定義するために、H. Frey et al.著, Acta Polym. 1997, 48, 30が参照され、次式

【数１】

$$DB = \frac{T+Z}{T+Z+L} \times 100\%$$

として定義されている。
（この場合、Ｔは、末端のモノマー単位の平均数を意味し、Ｚは、分枝したモノマー単位の平均数を意味し、Ｌは、それぞれの物質のマクロ分子中の線状モノマー単位の平均数を意味する）。

【００６２】
特に、成分Ｂ１）は、１００～１５０００ｇ／ｍｏｌ、特に２００～１２０００ｇ／ｍｏｌ、殊に５００～１００００ｇ／ｍｏｌの数平均分子量M_nを有する（ＧＰＣ、標準ＰＭＭＡ）。

【００６３】
ガラス転移温度Ｔｇは、殊に－８０℃～＋１４０℃、特に－６０℃～１２０℃である（ＤＳＣ、ＤＩＮ　５３７６５による）。

【００６４】
殊に、２３℃での粘度（ｍＰａｓ）（ＤＩＮ５３０１９による）は、５０～２００００、殊に１００～１５００００、殊に有利に２００～１０００００である。

【００６５】
成分Ｂ１）は、特に少なくとも次の工程を含む方法によって得ることができる：
ａ）　一般式ＲＯ［（ＣＯ）］$_n$ＯＲの少なくとも１種の有機カーボネート（Ａ）を、少なくとも３個のＯＨ基を有する少なくとも１種の脂肪族、脂肪族／芳香族又は芳香族のアルコール（Ｂ）と、アルコールＲＯＨを除去しながら反応させて１種以上の縮合生成物（Ｋ）にし、この場合Ｒは、それぞれ互いに無関係に１～２０個のＣ原子を有する直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族、芳香族／脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、及び基Ｒは、環の形成下に互いに結合されていてよく、ｎは、１～５の整数を表わすか又は
ａｂ）ホスゲン、ジホスゲン又はトルホスゲンを上記アルコール（Ｂ）と、塩化水素の除去下に反応させ、ならびに
ｂ）縮合生成物（Ｋ）を分子間反応させ、高官能性の高分枝化されたか又は超分枝化されたポリカーボネートに変え、

この場合反応混合物中でのＯＨ基とカーボネートとの量比は、縮合生成物（Ｋ）が平均で１個のカーボネート基及び１個より多くのＯＨ基を有するか又は１個のＯＨ基及び１個より多くのカーボネート基を有するように選択される。

【００６６】

出発材料として、ホスゲン、ジホスゲン又はトリホスゲンを使用することができ、この場合有機カーボネートが好ましい。

【００６７】

出発材料として使用される、一般式ＲＯ（ＣＯ）$_n$ＯＲの有機カーボネート（Ａ）の基Ｒは、それぞれ互いに無関係に１～２０個のＣ原子を有する直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族、芳香族／脂肪族又は芳香族の炭化水素基である。２個の基Ｒは、環の形成下に互いに結合されていてもよい。脂肪族炭化水素基が有利であり、特に１～５個のＣ原子を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基又は置換又は非置換のフェニル基が有利である。

【００６８】

殊に、式ＲＯ（ＣＯ）$_n$ＯＲの簡単なカーボネートが使用され、ｎは、特に１～３、殊に１である。

【００６９】

ジアルキルカーボネート又はジアリールカーボネートは、例えば脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族のアルコール、特にモノアルコールとホスゲンとの反応から製造されてよい。更に、前記カーボネートは、アルコール又はフェノールをＣＯと貴金属、酸素又はＮＯ$_x$の存在下で酸化カルボニル化することにより製造されてもよい。ジアリールカーボネート又はジアルキルカーボネートの製造法について、"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 第６版, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCHも参照。

【００７０】

適当なカーボネートの例は、脂肪族、芳香族／脂肪族又は芳香族のカーボネート、例えばエチレンカーボネート、１，２－プロピレンカーボネート又は１，３－プロピレンカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ジキシリルカーボネート、ジナフチルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジペンチルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジヘプチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、ジデシルカーボネート又はジドデシルカーボネートを含む。

【００７１】

ｎが１より大きいカーボネートの例は、ジアルキルジカーボネート、例えばジ（ｔ－ブチル）ジカーボネート又はジアルキルトリカーボネート、例えばジ（ｔ－ブチルトリカーボネート）を含む。

【００７２】

好ましくは、脂肪族カーボネート、殊に基が１～５個のＣ原子を含む脂肪族カーボネート、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート又はジイソブチルカーボネートが使用される。

【００７３】

有機カーボネートは、少なくとも３個のＯＨ基を有する少なくとも１種の脂肪族アルコール（Ｂ）又は２種以上の異なるアルコールの混合物と反応される。

【００７４】

少なくとも３個のＯＨ基を有する化合物の例は、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、１，２，４－ブタントリオール、トリス（ヒドロキシメチル）アミン、トリス（ヒドロキシエチル）アミン、トリス（ヒドロキシプロピル）アミン、ペンタエリトリット、ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン、ビス（トリメチロールプロパン）、トリス（ヒドロキシメチル）イソシアヌラート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌラート、フロログルシノール（Phloroglucinol）、トリヒドロキシトルエン、トリヒドロキシジメチルベンゼン、フロログルシド（Phlo

roglucide）、ヘキサヒドロキシベンゼン、１，３，５－ベンゼントリメタノール、１，１，１－トリス（４′－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１，１－トリス（４′－ヒドロキシフェニル）エタン、ビス（トリメチロールプロパン）又は糖、例えばグルコース、三官能性又は高官能性のアルコール及び酸化エチレン、酸化プロピレン又は酸化ブチレンをベースとする三官能性又は高官能性のポリエーテロール、又はポリエステロールを含む。この場合には、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、１，２，４－ブタントリオール、ペンタエリトリット、ならびに酸化エチレン又は酸化プロピレンをベースとするこれらのポリエーテロールが特に好ましい。

【００７５】

この多官能性アルコールは、二官能性アルコール（Ｂ′）との混合物で使用されてもよく、この場合には、使用される全てのアルコールの平均ＯＨ官能価は全部で２よりも大きい。２個のＯＨ基を有する適当な化合物の例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２－プロパンジオール及び１，３－プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール及び１，４－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，３－ペンタンジオール及び１，５－ペンタンジオール、ヘキサンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）メタン、ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）エタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、１，１′－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、レゾルシン、ヒドロキノン、４，４′－ジヒドロキシフェニル、ビスー（４－ビス（ヒドロキシフェニル））スルフィド、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（ヒドロキシメチル）ベンゼン、ビス（ヒドロキシメチル）トルエン、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，１－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、ジヒドロキシベンゾフェノン、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン又はその混合物をベースとする二官能性ポリエーテルポリオール、ポリテトラヒドロフラン、ポリカプロラクトン又はジオール及びジカルボン酸をベースとするポリエステロールを含む。

【００７６】

ジオールは、ポリカーボネートの特性を細かく調節するために使用される。二官能性アルコールを使用する場合には、二官能性アルコールＢ′）と少なくとも三官能性のアルコール（Ｂ）との比は、当業者によってポリカーボネートの望ましい特性に応じて確定される。一般に、１種又は数種のアルコール（Ｂ′）の量は、全てのアルコール（Ｂ）と（Ｂ′）とが一緒になった全体量に対して０～５０ｍｏｌ％である。好ましくは、この量は、０～４５ｍｏｌ％、特に有利に０～３５ｍｏｌ％、殊に有利に０～３０ｍｏｌ％である。

【００７７】

ホスゲン、ジホスゲン又はトルホスゲンとアルコール又はアルコール混合物との反応は、一般に塩化水素を除去しながら行なわれ、本発明による高官能性の高分枝化されたポリカーボネートへのカーボネートとアルコール又はアルコール混合物との反応は、単官能性アルコール又はフェノールをカーボネート分子から除去しながら行なわれる。

【００７８】

本発明による方法により形成された高官能性の高分枝化されたポリカーボネートは、反応後に、即ちさらに変性することなくヒドロキシル基及び/又はカーボネート基を末端に有している。このポリカーボネートは、種々の溶剤中、例えば水、アルコール、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、アルコール／水混合物、アセトン、２－ブタノン、酢酸エステル、ブチルアセタート、メトキシプロピルアセタート、メトキシエチルアセタート、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネート中で良好に溶解する。

【００７９】

高官能性のポリカーボネートとは、本発明の範囲内で、ポリマー骨格を形成するカーボ

ネート基の他に、末端位又は側位にさらに少なくとも３個、有利に少なくとも６個、さらに好ましくは少なくとも１０個の官能基を有する生成物であると解釈される。官能基は、カーボネート基及び／又はＯＨ基である。末端位又は側位の官能基の数は、原則として上限はないが、しかし、極めて大きな数の官能基を有する生成物は、望ましくない特性、例えば高い粘度又は悪い溶解性を有する。本発明の高官能性のポリカーボネートは、多くの場合に末端位又は側位の官能基５００個以下、有利に末端位又は側位の官能基１００個以下を有する。

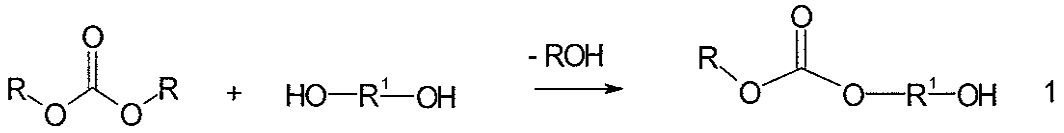
【００８０】

高官能性のポリカーボネートＢ１）を製造する場合には、ＯＨ基含有化合物とホスゲン又はカーボネートとの比を、生じる最も簡単な縮合生成物（以後縮合生成物（Ｋ）と言う）が平均で1個のカーボネート基又はカルバモイル基及び1個より多いＯＨ基又は1個のＯＨ基及び1個より多いカーボネート基又はカルバモイル基を含有するように調節することが必要である。この場合、カーボネート（Ａ）とジアルコール又はポリアルコール（Ｂ）とからなる縮合生成物（Ｋ）の最も簡単な構造は、配置XY_n又はY_nXを生じ、この場合Ｘは、カーボネート基を表わし、Ｙは、ヒドロキシル基を表わし、ｎは、一般に１～６、特に１～４、特に有利に１～３の数を表わす。この場合、個々の基として生じる反応性基は、以後一般に、「フォーカス基（fokale Gruppe）」と言う。

【００８１】

例えば、反応比が１：１でカーボネートと二価アルコールとからなる最も簡単な縮合生成物（Ｋ）を製造する場合に、平均でＸＹタイプの分子が生じ、これは一般式１によって具体的に示される。

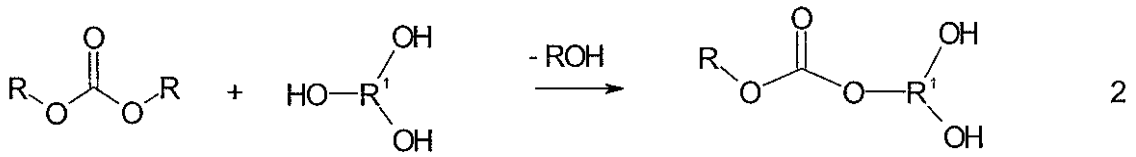
【化３】



【００８２】

反応比が１：１でカーボネートと三価アルコールとから縮合生成物（Ｋ）を製造する場合に、平均でXY_2タイプの分子が生じ、これは一般式２によって具体的に示される。この場合、フォーカス基は、カーボネート基である。

【化４】

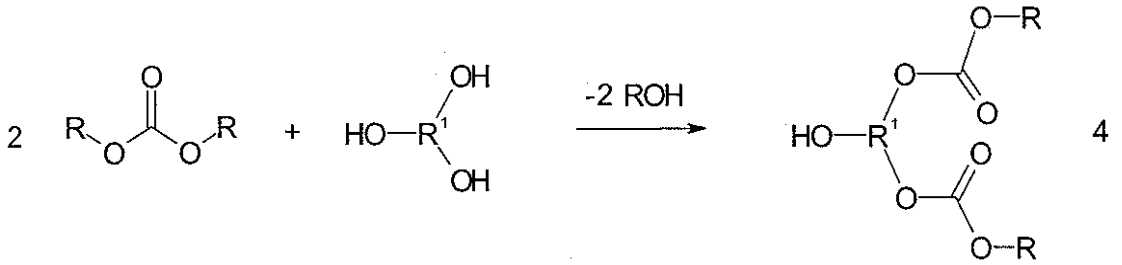


【００８３】

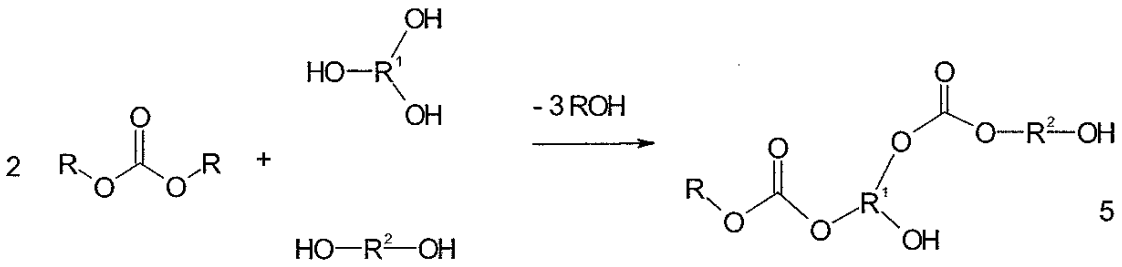
同様に、反応比１：１でカーボネートと四価アルコールとから縮合生成物（Ｋ）を製造する場合に、平均でXY_3タイプの分子が生じ、これは一般式３によって具体的に示される。この場合、フォーカス基は、カーボネート基である。

【化５】

【００８４】
式１～３において、Ｒは、冒頭に定義された意味を有し、R^1は、脂肪族基又は芳香族基を表わす。
【００８５】
更に、一般式４によって具体的に示されるように、縮合生成物（Ｋ）の製造は、例えばカーボネートと三価アルコールとから行われ、この場合反応比はで２：１モルである。この場合には、平均でX_2Yタイプの分子が生じ、この場合、フォーカス基は、ＯＨ基である。式４において、Ｒ及びR^1は、式１～３の場合と同じ意味を有する。
【化６】



【００８６】
前記成分に付加的に二官能性化合物、例えばジカーボネート又はジオールを添加する場合に、例えば一般式５で具体的に示されているように、鎖の延長が生じる。ここでも、平均でXY_2タイプの分子が生じ、この場合、フォーカス基は、カーボネート基である。
【化７】



【００８７】
式５中で、R^2は、有機の、有利に脂肪族の基を表わし、Ｒ及びR^1は、前記の記載と同様に定義されている。
【００８８】
合成のために数種の縮合生成物（Ｋ）が使用されてもよい。この場合には、一方で数種のアルコールもしくは数種カーボネートが使用されてよい。更に、使用されたアルコールとカーボネートもしくはホスゲンとの比を選択することによって、異なる構造の種々の縮合生成物の混合物を得ることができる。これは、カーボネートと三価アルコールとの反応の例につき例示的に詳説される。（ＩＩ）で示されているように比１：１の出発生成物を使用する場合には、分子XY_2が得られる。（IV）で示されているように比２：１の出発生成物を使用する場合には、分子XY_2が得られる。１：１～２：１の間の比の場合には、分子XY_2と分子X_2Yの混合物が得られる。
【００８９】
例示的に式１～５に記載された簡単な縮合生成物（Ｋ）は、本発明の場合に、有利に分子間で高官能性の重縮合生成物（以後重縮合生成物（Ｐ）と言う）を形成させながら反応する。縮合生成物（Ｋ）及び重縮合生成物（Ｐ）への反応は、通常、０～２５０℃の温度、有利に６０～１６０℃で塊状又は溶液で行なわれる。この場合には、一般にそれぞれの出発物質に対して不活性である全ての溶剤を使用することができる。有機溶剤、例えばデ

カン、ドデカン、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド又はソルベントナフサを使用するのが有利である。

【００９０】

有利な１実施態様において、前記縮合反応は、塊状で実施される。反応の際に遊離する単官能性アルコールＲＯＨ又はフェノールは、反応を促進させるために、蒸留により、場合によっては減圧下で平衡反応系から除去することができる。

【００９１】

留去を考慮する場合には、反応の際に１４０℃より低い沸点を有するアルコールＲＯＨを遊離するようなカーボネートを使用することが一般に推奨される。

【００９２】

反応を促進させるために、触媒又は触媒混合物が添加されてもよい。適当な触媒は、エステル化反応又はエステル交換反応を触媒する化合物、例えばアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、特にナトリウム、カリウム又はセシウムの水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、第三アミン、グアニジン、アンモニウム化合物、ホスホニウム化合物、アルミニウム－、スズ－、亜鉛－、チタン－、ジルコニウム－又はビスマス－有機化合物、さらに例えばDE 10138216又はDE 10147712中に記載されたようないわゆる複合金属シアン化物（ＤＭＣ）触媒である。

【００９３】

特に、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、ジアザビシクロオクタン（ＤＡＢＣＯ）、ジアザビシクロノネン（ＤＢＮ）、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）、イミダゾール類、例えばイミダゾール、１－メチルイミダゾール又は１，２－ジメチルイミダゾール、チタンテトラブチラート、チタンテトライソプロピラート、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジラウラート、ジオクタン酸スズ、ジルコニウムアセチルアセトネート又はその混合物が使用される。

【００９４】

触媒の添加は、一般に使用されたアルコール又はアルコール混合物の量に対して５０～１００００質量ｐｐｍ、有利に１００～５０００質量ｐｐｍの量で行なわれる。

【００９５】

更に、適当な触媒の添加ならびに適当な温度の選択によって分子間重縮合反応を制御することも可能である。更に、出発成分の組成及び滞留時間により、ポリマー（Ｐ）の平均分子量が調節される。

【００９６】

高めた温度で製造された縮合生成物（Ｋ）又は重縮合生成物（Ｐ）は、室温で通常ではより長い期間にわたって安定である。

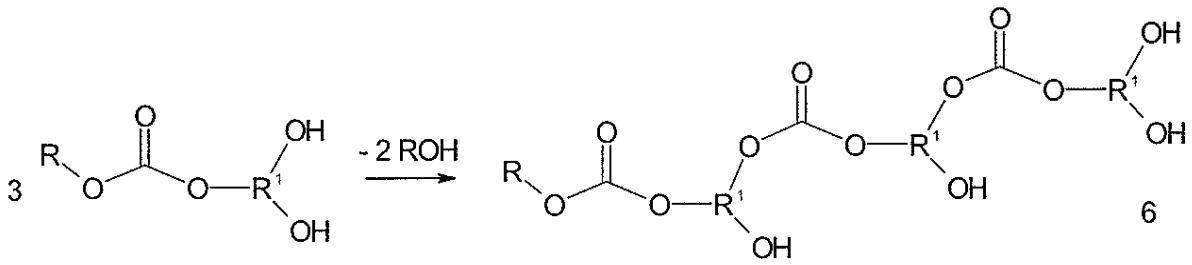
【００９７】

縮合生成物（Ｋ）の性質に基づき、縮合反応から、分枝鎖を有するが、架橋を有しない異なる構造を有する重縮合生成物（Ｐ）を生じうることが可能である。更に、重縮合生成物（Ｐ）は、理想的な場合にフォーカス基として１個のカーボネート基及び２個より多いＯＨ基を有するか又はフォーカス基として１個のＯＨ基及び２個より多いカーボネート基を有する。この場合、反応性基の数は、使用された縮合生成物（Ｋ）の性質及び重縮合度から生じる。

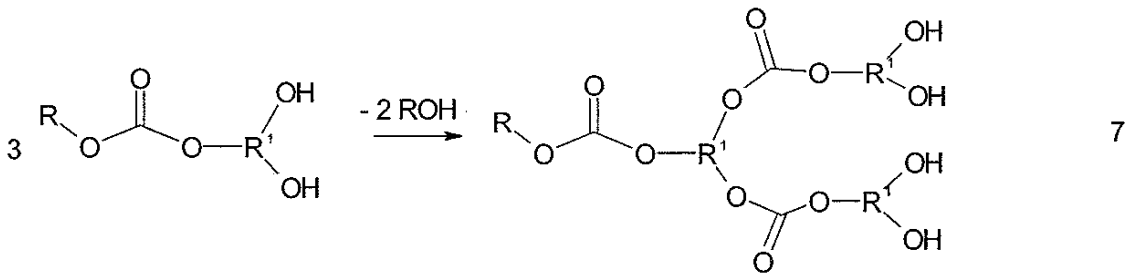
【００９８】

例えば、一般式２による縮合生成物（Ｋ）は、３回の分子間縮合によって、一般式６及び７で記載される２つの異なる重縮合生成物へ反応させることができる。

【化８】



【化９】



式６及び７において、Ｒ及びＲ[1]は、前記と同様に定義されている。

【００９９】

この分子間重縮合反応の停止のために、多様な方法がある。例えば、反応が停止しかつ生成物（Ｋ）又は重縮合生成物（Ｐ）が貯蔵安定性であるような範囲に温度を低下させることができる。

【０１００】

更に、触媒を、塩基性の場合には、例えばルイス酸又はプロトン酸の添加によって失活させることができる。

【０１０１】

もう１つの実施態様において、縮合生成物（Ｋ）の分子間反応に基づき望ましい重縮合度を有する重縮合生成物（Ｐ）が存在する場合には、直ちに反応を中断させるために、生成物（Ｐ）に（Ｐ）のフォーカス基に対して反応性の基を有する生成物を添加することができる。即ち、フォーカス基としてカーボネート基の場合には、例えばモノアミン、ジアミン又はポリアミンを添加することができる。フォーカス基としてのヒドロキシル基の場合には、生成物（Ｐ）に例えばモノイソシアナート、ジイソシアナート又はポリイソシアナート、エポキシド基を含有する化合物又はＯＨ基と反応性の酸誘導体を添加することができる。

【０１０２】

本発明による高官能性ポリカーボネートは、多くの場合に０．１ｍｂａｒ～２０ｂａｒの圧力範囲、有利に１ｍｂａｒ～５ｂａｒで反応器中又は反応器カスケード中で製造され、この場合これらの反応器又は反応器カスケードは、バッチ式運転でか、半連続的にか又は連続的に運転される。

【０１０３】

反応条件を前記のように調節し、場合によっては適当な溶剤を選択することによって、本発明による生成物は、製造後にさらに精製することなしにさらに加工することができる。

【０１０４】

もう１つの好ましい実施態様において、生成物は、ストリッピングされ、即ち生成物は、低分子量の揮発性化合物が除去される。そのために、望ましい変換度の達成後に、触媒を場合により失活し、低分子量の揮発性成分、例えばモノアルコール、フェノール、カーボネート、炭化水素又は易揮発性のオリゴマー化合物又は環式化合物を蒸留により、場合

によってはガス、特に窒素、二酸化炭素又は空気を導入しながら、場合によっては減圧下で除去することができる。

【０１０５】

更に好ましい実施態様において、本発明によるポリカーボネートは、既に反応によって得られる官能基の他に、他の官能基を得ることができる。この場合、この官能化は分子量の増大中にか又はその後で、つまり本来の重縮合の完了後に行なうことができる。

【０１０６】

分子量の増大前又は分子量の増大中に、ヒドロキシル基又はカーボネート基の他に、他の官能基又は官能性エレメントを有する成分を添加する場合に、ランダムに分布された、カーボネート基又はヒドロキシル基とは異なる官能性を有するポリカーボネート－ポリマーを得ることができる。

【０１０７】

この種の効果は、例えばヒドロキシル基、カーボネート基又はカルバモイル基の他に、他の官能基又は官能性エレメント、例えばメルカプト基、第一アミノ基、第二アミノ基又は第三アミノ基、エーテル基、カルボン酸の誘導体、スルホン酸の誘導体、ホスホン酸の誘導体、シラン基、シロキサン基、アリール基又は長鎖アルキル基を有する化合物の添加によって重縮合中に達成することができる。カルバメート基での変性のために、例えばエタノールアミン、プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、２－（ブチルアミノ）エタノール、２－（シクロヘキシルアミノ）エタノール、２－アミノ－１－ブタノール、２－（２′－アミノエトキシ）エタノール又はアンモニアの高級アルコキシル化生成物、４－ヒドロキシピペリジン、１－ヒドロキシエチルピペラジン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、トリス（ヒドロキシエチル）アミノメタン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン又はイソホロンジアミンを使用することができる。

【０１０８】

メルカプト基での変性のために、例えばメルカプトエタノールを使用することができる。第三アミノ基は、例えばＮ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－メチルジプロパノールアミン又はＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミンを組み込むことによって製造することができる。エーテル基は、例えば二官能性ポリエーテロール又は多官能性ポリエーテロールを縮合により組み込むことによって製造することができる。長鎖アルカンジオールとの反応によって、長鎖アルキル基を導入することができ、アルキルジイソシアナート又はアリールジイソシアナートを用いた反応は、アルキル基、アリール基及びウレタン基又は尿素基を有するポリカーボネートを生じさせる。

【０１０９】

ジカルボン酸、トリカルボン酸、例えばテレフタル酸ジメチルエステル又はトリカルボン酸エステルを添加により、エステル基を形成させることができる。

【０１１０】

事後の官能化は、得られた高官能性の高分枝化されたか又は超分枝化されたポリカーボネートを付加的な処理工程（工程ｃ）で、ポリカーボネートのＯＨ基及び／又はカーボネート基又はカルバモイル基と反応することができる適当な官能化試薬と反応させることにより得ることができる。

【０１１１】

ヒドロキシル基を含有する高官能性の高分枝化されたか又は超分枝化されたポリカーボネートは、例えば酸基又はイソシアナート基を含有する分子の添加によって変性することができる。例えば、酸基を含有するポリカーボネートは、無水物基を含有する化合物との反応によって得ることができる。

【０１１２】

更に、ヒドロキシル基を含有する高官能性のポリカーボネートは、アルキレンオキシド、例えば酸化エチレン、酸化プロピレン又は酸化ブチレンとの反応によっても高官能性のポリカーボネート－ポリエーテルポリオールに変換することができる。

【０１１３】
この方法の大きな利点はその経済性にある。縮合生成物（Ｋ）又は重縮合生成物（Ｐ）への変換ならびに（Ｋ）又は（Ｐ）から他の官能基又はエレメントを有するポリカーボネートへの反応は、１つの反応装置中で行なうことができ、これは工業的及び経済的に有利である。
【０１１４】
成分Ｂ２）として、本発明による成形材料は、A_xB_yタイプの少なくとも１種の超分枝化されたポリエステルを含有することができ、その際、
ｘは少なくとも１．１、有利に少なくとも１．３、特に少なくとも２であり、
ｙは少なくとも２．１、有利に少なくとも２．５、特に少なくとも３である。
【０１１５】
もちろん単位ＡもしくはＢとして混合物も使用することができる。
【０１１６】
A_xB_yのタイプのポリエステルとは、ｘ官能性分子Ａとｙ官能性分子Ｂとから構成されている縮合物であると解釈される。例えば、分子Ａ（ｘ＝２）としてのアジピン酸と分子Ｂ（ｙ＝３）としてのグリセリンとからなるポリエステルが挙げられる。
【０１１７】
超分枝化されたポリエステルＢ２）とは、本発明の範囲内で、構造的ならびに分子的に不均等のヒドロキシル基及びカルボキシル基を有する架橋されていないマクロ分子であると解釈される。この超分枝化されたポリエステルは、一方でデンドリマーと同様に中心分子から出発して形成されているが、しかし、不均等の鎖長の枝部で形成されていてもよい。前記の超分枝化されたポリエステルは、他方で、線状の官能性側基でも構成されていることができるか、又は２つの極限の組合せとして線状の分子部分及び分枝された分子部分を有していてもよい。デンドリマーの超分枝化されたポリマーの定義については、P.J. Flory著, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718及びH. Frey et al.著, Chem. Eur. J. 2000, 6, No.14, 2499も参照。
【０１１８】
「超分枝化された（hyperverzweigt）」とは、本発明との関連で、枝分かれ度（Degree of Branching、ＤＢ）、即ち１分子当たりのデンドリマーの結合部の平均数＋末端基の平均数が１０～９９．９％、有利に２０～９９％、特に有利に２０～９５％であると解釈される。「デンドリマーの」とは、本発明との関連で、枝分かれ度が９９．９～１００％であると解釈される。「枝分かれ度」を定義するために、H. Frey et al.著, Acta Polym. 1997, 48, 30が参照される。
【０１１９】
成分Ｂ２）は、特にＧＰＣ、標準ＰＭＭＡ、展開剤のジメチルアセトアミドにより測定された、３００～３００００ｇ／ｍｏｌ、殊に４００～２５０００ｇ／ｍｏｌ、特に有利に５００～２００００ｇ／ｍｏｌのM_nを有する。
【０１２０】
特に、Ｂ２）は、ＤＩＮ　５３２４０による０～６００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇポリエステル、特に１～５００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇポリエステル、殊に２０～５００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇポリエステルのＯＨ価を有し、ならびに好ましくは、０～６００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇポリエステル、特に１～５００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇポリエステル、殊に２～５００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇポリエステルのＣＯＯＨ価を有する。
【０１２１】
T_gは、特に－５０℃～１４０℃、殊に－５０℃～１００℃である（ＤＳＣを用いる、ＤＩＮ　５３７６５による）。
【０１２２】
少なくとも一方のＯＨ価もしくはＣＯＯＨ価が０より大きく、特に０．１より大きく、殊に０．５より大きい成分Ｂ２）は、殊に有利である。
【０１２３】

殊に次に記載された方法によって、即ち
（ａ）１種以上のジカルボン酸又はその１種以上の誘導体を１種以上の少なくとも三官能性アルコールと、
又は
（ｂ）　１種以上のトリカルボン酸又は高級ポリカルボン酸、又は１種以上のその誘導体を１種以上のジオールと、
溶剤の存在下及び場合によっては無機、金属有機又は低分子量の有機の触媒又は酵素の存在下に反応させることによって本発明による成分Ｂ２）は得られる。溶剤中でのこの反応は有利な製造方法である。

【０１２４】
本発明の範囲内の高官能性の超枝分かれされたポリエステルＢ２）は、分子的及び構造的に不均等である。この高官能性の超枝分かれされたポリエステルは、デンドリマーの分子的な不均等性とは区別され、従って著しく僅かな費用で製造することができる。

【０１２５】
変法（ａ）により反応させることができるジカルボン酸には、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン－α，ω－ジカルボン酸、ドデカン－α，ω－ジカルボン酸、シス－及びトランス－シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸、シス－及びトランス－シクロヘキサン－１，３－ジカルボン酸、シス－及びトランス－シクロヘキサン－１，４－ジカルボン酸、シス－及びトランス－シクロペンタン－１，２－ジカルボン酸並びにシス－及びトランス－シクロペンタン－１，３－ジカルボン酸が属する。

【０１２６】
その際、上記のジカルボン酸は、次のものから選択される１個以上の基で置換されていてもよい：
C_1～C_{10}－アルキル基、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、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、イソペンチル、ｓｅｃ－ペンチル、ネオペンチル、１，２－ジメチルプロピル、イソアミル、ｎ－ヘキシル、イソヘキシル、ｓｅｃ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、イソヘプチル、ｎ－オクチル、２－エチルヘキシル、ｎ－ノニル又はｎ－デシル、
C_3～C_{12}－シクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル及びシクロドデシル；有利には、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル；
アルキレン基、例えばメチレン又はエチリデン、又は
C_6～C_{14}－アリール基、例えばフェニル、１－ナフチル、２－ナフチル、１－アントリル、２－アントリル、９－アントリル、１－フェナントリル、２－フェナントリル、３－フェナントリル、４－フェナントリル及び９－フェナントリル、有利にフェニル、１－ナフチル及び２－ナフチル、特に有利にフェニル。

【０１２７】
置換されたジカルボン酸の例示的な代表例としては、次のものが挙げられる：２－メチルマロン酸、２－エチルマロン酸、２－フェニルマロン酸、２－メチルコハク酸、２－エチルコハク酸、２－フェニルコハク酸、イタコン酸、３，３－ジメチルグルタル酸。

【０１２８】
更に、変法（ａ）により変換可能なジカルボン酸には、エチレン系不飽和酸、例えばマレイン酸及びフマル酸ならびに芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸又はテレフタル酸が属する。

【０１２９】
更に前記代表例の２つ又はそれ以上の混合物を使用することができる。

【０１３０】
ジカルボン酸はそれ自体として又は誘導体の形で使用することができる。

【０１３１】
誘導体とは、有利に次のものであると解釈される：
－　モノマー又はポリマーの形の該当する無水物、
－　モノアルキルエステル又はジアルキルエステル、有利にモノメチルエステル又はジメチルエステル、又は相応するモノエチルエステル又はジエチルエステル、他に高級アルコール、例えばｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｎ－ペンタノール、ｎ－ヘキサノールから誘導されたモノアルキルエステル及びジアルキルエステル、
－　さらにモノビニルエステル及びジビニルエステルならびに
－　混合されたエステル、有利にメチルエチルエステル。

【０１３２】
好ましい製造の範囲内で、ジカルボン酸と1種以上のその誘導体とからなる混合物を使用することも可能である。同様に、1種以上のジカルボン酸の多数の異なる誘導体の混合物を使用することも可能である。

【０１３３】
特に有利に、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸又はこれらのモノメチルエステル又はジメチルエステルが使用される。殊に有利には、アジピン酸が使用される。

【０１３４】
少なくとも三官能性のアルコールとして、例えば次のものを反応させることができる：グリセリン、ブタン－１，２，４－トリオール、ｎ－ペンタン－１，２，５－トリオール、ｎ－ペンタン－１，３，５－トリオール、ｎ－ヘキサン－１，２，６－トリオール、ｎ－ヘキサン－１，２，５－トリオール、ｎ－ヘキサン－１，３，６－トリオール、トリメチロールブタン、トリメチロールプロパン又はジ－トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリット又はジペンタエリトリット；糖アルコール、例えばメソエリトリット、トレイトール、ソルビット、マンニット又は前記の少なくとも三官能性のアルコールの混合物。好ましくは、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン及びペンタエリトリットが使用される。

【０１３５】
変法（ｂ）により変換可能なトリカルボン酸又はポリカルボン酸は、例えば１，２，４－ベンゼントリカルボン酸、１，３，５－ベンゼントリカルボン酸、１，２，４，５－ベンゼンテトラカルボン酸ならびにメリット酸である。

【０１３６】
トリカルボン酸又はポリカルボン酸は、本発明による反応においてそれ自体で又は誘導体の形で使用することができる。

【０１３７】
誘導体とは、有利に次のものであると解釈される：
－　モノマー又はポリマーの形の該当する無水物、
－　モノ－、ジ－又はトリアルキルエステル、有利にモノ－、ジ－又はトリメチルエステル又は相応するモノ－、ジ－又はトリエチルエステル、より高級なアルコール、例えばｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｎ－ペンタノール、ｎ－ヘキサノールから誘導されるモノ－、ジ－及びトリエステル、更にモノ－、ジ－又はトリビニルエステル、
－　並びに混合されたメチルエチルエステル。

【０１３８】
本発明の範囲内で、トリカルボン酸又はポリカルボン酸と1種以上のその誘導体とからなる混合物を使用することも可能である。同様に、本発明の範囲内で、成分Ｂ２）を得るために、１種以上のトリカルボン酸又はポリカルボン酸の多数の異なる誘導体の混合物を使用することも可能である。

【０１３９】

本発明の変法（ｂ）のためのジオールとしては、例えばエチレングリコール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、ブタン－１，２－ジオール、ブタン－１，３－ジオール、ブタン－１，４－ジオール、ブタン－２，３－ジオール、ペンタン－１，２－ジオール、ペンタン－１，３－ジオール、ペンタン－１，４－ジオール、ペンタン－１，５－ジオール、ペンタン－２，３－ジオール、ペンタン－２，４－ジオール、ヘキサン－１，２－ジオール、ヘキサン－１，３－ジオール、ヘキサン－１，４－ジオール、ヘキサン－１，５－ジオール、ヘキサン－１，６－ジオール、ヘキサン－２，５－ジオール、ヘプタン－１，２－ジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，２－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，２－デカンジオール、１，１２－デカンジオール、１，２－ドデカンジオール、１，５－ヘキサンジエン－３，４－ジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサン－ジオール、イノシトール及び誘導体、（２）－メチル－２，４－ペンタンジオール、２，４－ジメチル－２，４－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、ピナコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールＨＯ（$CH_2CH_2O)_n$－Ｈ又はポリプロピレングリコールＨＯ（ＣＨ［CH_3］$CH_2O)_n$－Ｈ又は前記化合物の２つ以上の代表例の混合物が使用され、この場合ｎは、整数であり、ｎ＝４～２５である。この場合、１個又は２個のヒドロキシル基は、前記ジオール中でＳＨ基によって置き換えられていてもよい。エチレングリコール、プロパン－１，２－ジオールならびにジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコールが有利である。

【０１４０】

変法（ａ）及び（ｂ）の場合のA_xB_y－ポリエステル中の分子Ａ対分子Ｂのモル比は、４：１～１：４、殊に２：１～１：２である。

【０１４１】

前記方法の変法（ａ）により変換された少なくとも三官能性のアルコールは、それぞれ同じ反応性のヒドロキシル基を有することができる。この場合、ＯＨ基が最初に同じ反応性である少なくとも三官能性のアルコールも有利であるが、しかし、少なくとも１個の酸基との反応によって、立体的又は電子的な影響により必然的に残りのＯＨ基において反応性低下が引き起こされる。これは、例えばトリメチロールプロパン又はペンタエリトリットを使用する場合である。

【０１４２】

しかし、変法（ａ）により変換された少なくとも三官能性のアルコールは、少なくとも２つの化学的に異なる反応性を有するヒドロキシル基を有していてもよい。

【０１４３】

この場合、官能基の異なる反応性は、化学的理由（例えば、第１／第２／第３ＯＨ基）又は立体的理由に基づくことができる。

【０１４４】

例えば、トリオールは、第１ヒドロキシル基及び第２ヒドロキシル基を有するトリオールであることができ、好ましい例は、グリセリンである。

【０１４５】

変法（ａ）による本発明による反応を実施する場合、有利にジオール及び単官能性アルコールの不在で行われる。

【０１４６】

変法（ｂ）による本発明による反応を実施する場合、有利にモノ－又はジカルボン酸の不在で行われる。

【０１４７】

本発明による方法は、特に溶剤の存在で実施される。例えば、炭化水素、例えばパラフィン又は芳香族化合物が適している。特に適当なペラフィンは、ｎ－ヘプタン及びシクロ

ヘキサンである。特に適当な芳香族化合物は、トルエン、オルト－キシレン、メター キシレン、パラ－キシレン、異性体混合物としてのキシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、及びオルト－ジクロロベンゼン及びメタ－ジクロロベンゼンである。さらに、溶剤として酸性触媒の不在で次のものが特に適している：エーテル、例えばジオキサン又はテトラヒドロフラン及びケトン、例えばメチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン。

【０１４８】

添加された溶剤の量は、本発明によれば、使用された反応させるべき出発材料の質量に対して少なくとも０．１質量％、有利に少なくとも１質量％、特に有利に少なくとも１０質量％である。また、使用された反応させるべき出発材料の質量に対して溶剤の過剰量、例えば１．０１～１０倍量を使用することができる。使用された反応させるべき出発材料の質量に対して１００倍より高い溶剤量は有利ではない、それというのも、反応成分の明らかに低い濃度により反応速度が明らかに低下され、これは経済的でない長い反応時間を引き起こす。

【０１４９】

本発明による有利な方法を実施するために、反応の開始時に添加される添加剤として、脱水剤の存在下で作業することができる。例えば、モレキュラーシーブ、殊にモレキュラーシーブ４Å、$MgSO_4$及びNa_2SO_4が適している。また、反応の間に他の脱水剤を添加することもでき、又は脱水剤を新しい脱水剤に交換することもできる。また、反応の間に形成される水もしくはアルコールを留去し、かつ例えば水分離器を使用することができる。

【０１５０】

この方法は酸性触媒の不在で実施することができる。有利には、酸性の無機、有機金属又は有機の触媒、又は多数の酸性の無機、有機金属又は有機の触媒からの混合物の存在で作業される。

【０１５１】

本発明の範囲内での酸性の無機触媒としては、例えば硫酸、リン酸、ホスホン酸、次亜リン酸塩、硫酸アルミニウム水和物、ミョウバン、酸性シリカゲル（ｐＨ＝６、殊にｐＨ＝５）及び酸性酸化アルミニウムを挙げることができる。更に、例えば一般式$Al(OR)_3$のアルミニウム化合物及び一般式$Ti(OR)_4$のチタン酸塩は、酸性の無機触媒として使用可能であり、この場合、基Ｒは、それぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに無関係に次のものから選択される：

C_1～C_{10}－アルキル基、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、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、イソペンチル、ｓｅｃ－ペンチル、ネオペンチル、１，２－ジメチルプロピル、イソアミル、ｎ－ヘキシル、イソヘキシル、ｓｅｃ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、イソヘプチル、ｎ－オクチル、２－エチルヘキシル、ｎ－ノニル又はｎ－デシル、

C_3～C_{12}－シクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル及びシクロドデシル；有利には、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル。

【０１５２】

好ましくは、基Ｒは、$Al(OR)_3$又は$Ti(OR)_4$中でそれぞれ同じであり、イソプロピル又は２－エチルヘキシルから選択される。

【０１５３】

好ましい酸性の有機金属触媒は、例えばジアルキルスズオキシドR_2SnOから選択され、この場合Ｒは、上記の記載と同様に定義されている。酸性の有機金属触媒についての特に好ましい代表例は、いわゆるオキソスズとして市販されているジ－ｎ－ブチルスズオキシドであるか、又はジ－ｎ－ブチルスズジラウラートである。

【０１５４】

好ましい酸性の有機触媒は、例えばホスファート基、スルホン酸基、スルファート基又

はホスホン酸基を有する酸性の有機化合物である。特に好ましいのは、スルホン酸、例えばパラ－トルエンスルホン酸である。また、酸性の有機触媒としての酸性イオン交換体、例えばジビニルベンゼン約２ｍｏｌ％で架橋されているスルホン酸基含有ポリスチレン樹脂を使用することができる。

【０１５５】

２種以上の前記触媒の組合せ物を使用することができる。また、分散した分子の形で存在する有機又は有機金属又は無機の触媒を固定化された形で使用することも可能である。

【０１５６】

酸性の無機、有機金属又は有機の触媒を使用することが望ましい場合には、本発明の場合に、触媒０．１～１０質量％、有利に０．２～２質量％が使用される。

【０１５７】

本発明による方法は、不活性ガス雰囲気下、即ち例えば二酸化炭素、窒素又は希ガスの下で実施され、この場合その中では、殊にアルゴンを挙げることができる。

【０１５８】

本発明による方法は、６０～２００℃の温度で実施される。有利には、１３０～１８０℃、殊に１５０℃までの温度又はそれ以下の温度で作業される。最大温度は、特に好ましくは、１４５℃まで、殊に好ましくは、１３５℃までである。

【０１５９】

本発明による方法の圧力条件は、それ自体重要ではない。明らかに低減された圧力、例えば１０～５００ｍｂａｒで作業することができる。本発明による方法は、５００ｍｂａｒを超える圧力で実施することもできる。簡単であることから、大気圧での反応が有利であるが、しかし、僅かに高めた圧力、例えば１２００ｍｂａｒまでの圧力での実施も可能である。また、明らかに高められた圧力で、例えば１０ｂａｒまでの圧力で作業することもできる。好ましいのは、大気圧での反応である。

【０１６０】

本発明による方法の反応時間は、通常、１０分間～２５時間、有利に３０分間～１０時間、特に有利に８時間までである。

【０１６１】

反応が完了した後に、高官能性の超枝分化されたポリエステルは、例えば触媒の濾別及び濃縮によって簡単に単離することができ、この場合、濃縮は、通常、減圧下で実施される。他の特に適当な後処理方法は、水の添加による沈殿及び引続く洗浄及び乾燥である。

【０１６２】

更に、成分Ｂ２）は、酵素又は酵素の分解生成物の存在下で製造することができる（DE-A 101 63163による）。本発明により反応されるジカルボン酸は、本発明の範囲内で酸性の有機触媒には属さない。

【０１６３】

リパーゼ又はエステラーゼの使用が有利である。特に適当なリパーゼ及びエステラーゼは、カンジダ　シリンドラケアCandida cylindracea、カンジダ　リポリティカCandida lipolytica、カンジダ　ルゴサCandida rugosa、カンジダ　アンタルクティカCandida antarctica、カンジダ　ウティリスCandida utilis、クロモバクテリウム　ヴィスコスムChromobacterium viscosum、ゲオルリクム　ヴィスコスムGeolrichum viscosum、ゲオトリクム　カンジドゥムGeotrichum candidum、ムコル　ジャヴァニクスMucor javanicus、ムコル　ミヘイMucor mihei、ブタの膵臓pig pancreas、シュードモナス　spp. pseudomonas spp.、シュードモナス　フルオレスケンスpseudomonas fluorescens、シューモナス　ケパキアpseudomonas cepacia、リゾプス　アルヒズスRhizopus arrhizus、リゾプス　デレマルRhizopus delemar、リゾプス　ニヴェウスRhizopus niveus、リゾプス　オリザエRhizopus oryzae、アスペルギルス　ニゲルAspergillus niger、ペニシリウム　ロクエフォルティイPenicillium roquefortii、ペニシリウム　カメムベルティイPenicillium camembertii又はバシルス　spp. Bacillus spp.のエステラーゼ及びバシルス　テルモグルコシダシウスBacillus thermoglucosidasiusである。特に好ましいのは、カンジダ　アンタル

クティカCandida antarctica リパーゼＢである。記載された酵素は、例えばNovozymes Biotech. Inc.社，デンマーク在から市販されている。

【０１６４】

好ましくは、前記酵素は、固定化された形で、例えばシリカゲル又はLewatit(R)上で使用される。酵素を固定化する方法は、自体公知であり、例えばKurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry", 第3版 1997, Springer Verlag, 第3.2章"Immobilization"第345～356頁の記載から公知である。固定化された酵素は、例えばNovozymes Biotech. Inc.社，デンマーク在から市販されている。

【０１６５】

固定化されて使用される酵素の量は、全体で使用される変換されるべき出発材料の質量に対して０．１～２０質量％、殊に１０～１５質量％である。

【０１６６】

本発明による方法は、６０℃を超える温度で実施される。好ましくは、１００℃以下の温度で作業される。好ましいのは、８０℃までの温度、特に好ましいのは、６２～７５℃、なおいっそう好ましいのは、６５～７５℃の温度である。

【０１６７】

本発明による方法は、溶剤の存在で実施される。例えば、炭化水素、例えばパラフィン又は芳香族化合物が適している。特に適当なペラフィンは、ｎ－ヘプタン及びシクロヘキサンである。特に適当な芳香族化合物は、トルエン、オルト－キシレン、メタ－キシレン、パラ－キシレン、異性体混合物としてのキシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、及びオルト－ジクロロベンゼン及びメタ－ジクロロベンゼンである。さらに、特に次のものが適している：エーテル、例えばジオキサン又はテトラヒドロフラン及びケトン、例えばメチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン。

【０１６８】

添加される溶剤の量は、使用される変換されるべき出発材料の質量に対して少なくとも５質量部、有利に少なくとも５０質量部、特に有利に少なくとも１００質量部である。１００００質量部を超える溶剤の量は、望ましくない、それというのも明らかに低い濃度の場合に反応速度は明らかに低下し、このことは不経済な長い反応時間を引き起こすためである。

【０１６９】

本発明による方法は、５００ｍｂａｒを超える圧力で実施される。大気圧又は軽度に高められた圧力、例えば１２００ｍｂａｒまでの圧力での反応が有利である。また、明らかに高められた圧力、例えば１０ｂａｒまでの圧力で作業することもできる。好ましいのは、大気圧での反応である。

【０１７０】

本発明による方法の反応時間は、通常、４時間～６日間、有利に５時間～５日間、特に有利に８時間～４日間である。

【０１７１】

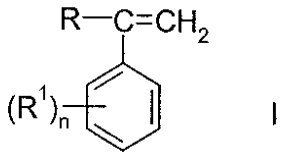
反応の完了後に、高官能性の超枝分化されたポリエステルは、例えば酵素の濾別及び濃縮によって単離することができ、この場合、濃縮は、通常、減圧で実施される。他の特に適当な後処理方法は、水の添加による沈殿及び引続く洗浄及び乾燥である。

【０１７２】

本発明による方法により得られた高官能性の、超分枝したポリエステルは、特にわずかな程度の変色及び樹脂化により優れている。超分枝化されたポリマーの定義については、P.J. Flory著，J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718及びA. Sunder et al.著，Chem. Eur. J. 2000, 6, No.1, 108も参照。しかしながら、「高官能性に超分枝化された」とは、本発明との関連で、枝分かれ度（Degree of Branching）、即ち１分子当たりのデンドリマーの結合部の平均数＋末端基の平均数が１０～９９．９％、有利に２０～９９％、特に有利に３０～９０％であると解釈される（これについてはH. Frey et al.著，Acta Polym. 1997, 48, 30参照）。

【０１７３】
本発明によるポリエステルは、５００～５００００ｇ／ｍｏｌ、有利に１０００～２００００ｇ／ｍｏｌ、特に有利に１０００～１９０００ｇ／ｍｏｌの分子量を有する。多分散度は、１．２～５０、有利に１．４～４０、特に有利に１．５～３０、殊に有利に１．５～１０である。このポリエステルは、通常、良好に可溶性であり、即ち、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ｎ－ブチルアセタート、エタノール及び多数の別の溶剤中の本発明によるポリエスエル５０質量％まで、若干の場合には、むしろ８０質量％までを有する澄明な溶液を製造することができ、この場合には、裸眼でゲル粒子を検出することはない。
【０１７４】
本発明による高官能性の超分枝化されたポリエステルは、カルボキシ末端、カルボキシ及びヒドロキシ基末端、及び有利にヒドロキシ基末端を有する。
【０１７５】
成分Ｂ１）対Ｂ２）の比は、これらが混合物として使用されている場合に、有利に１：２０～２０：１、特に１：１５～１５：１、特に有利に１：５～５：１である。
【０１７６】
使用された超分枝したポリカーボネートＢ１）／ポリエステルＢ２）は、２０～５００ｎｍのサイズを有する粒子である。このナノ粒子は、ポリマーブレンド中に微細に分配され、コンパウンド中の粒子のサイズは２０～５００ｎｍ、有利に５０～３００ｎｍである。
【０１７７】
この種のコンパウンドは、Ultradur(R) high speedとして市販されている
成分（Ｃ）として、本発明による熱可塑性成形材料は、耐衝撃性に改質するポリマー（しばしばゴム弾性重合体又はエラストマーとも言われる）１～４０、有利に１～２０質量％を含有する。
【０１７８】
有利なゴム弾性重合体は、オレフィン系の重合体であり、この重合体は次の成分から構成されている：
C_1）　２～８個のＣ原子を有する少なくとも１種のα－オレフィン４０～１００質量％、有利に５５～７９．５質量％、
C_2）　ジエン０～９０質量％、
C_3）　アクリル酸又はメタクリル酸のC_1～C_{12}－アルキルエステル又はこの種のエステルの混合物０～４５質量％、有利に２０～４０質量％、
C_4）　エチレン性不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸又は前記の酸の官能性誘導体０～４０質量％、有利に０．５～２０質量％、
C_5）　エポキシ基を含有するモノマー０～４０質量％、
C_6）　その他のラジカル重合可能なモノマー０～５質量％、
ただし、成分（Ｃ）はオレフィン単独重合体ではない、それというのもこれによって、例えばポリエチレンによって、有利な作用は同程度では達成されないためである。
【０１７９】
第１の有利なグループとして、いわゆるエチレン－プロピレン（ＥＰＭ）ゴムもしくはエチレン－プロピレン－ジエン（ＥＰＤＭ）ゴムが挙げられ、これらは有利に４０：６０～９０：１０の範囲内のエチレン単位対プロピレン単位の比を有する。
【０１８０】
このような有利に架橋していないＥＰＭ－もしくはＥＰＤＭ－ゴム（ゲル含有量は一般に１質量％より少ない）のムーニー粘度（ＭＬＩ＋４／１００℃）は、有利に２５～１００、特に３５～９０（ＤＩＮ５３５２３による１００℃で４分の運転時間後で大きなローターで測定）の範囲内にある。
【０１８１】
ＥＰＭゴムは、一般に二重結合を実際には有していないが、ＥＰＤＭゴムは、Ｃ原子１００個当たり１～２０個の二重結合を有することができる。

【０１８２】
ＥＰＤＭゴムのためのジエン－モノマーＣ$_2$）としては、例えば共役ジエン、例えばイソプレン及びブタジエン、５～２５個のＣ原子を有する非共役ジエン、例えばペンター１，４－ジエン、ヘキサ－１，４－ジエン、ヘキサ－１，５－ジエン、２，５－ジメチルヘキサ－１，５－ジエン及びオクタ－１，４－ジエン、環式ジエン、例えばシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン及びジシクロペンタジエンならびにアルケニルノルボルネン、例えば５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－ブチリデン－２－ノルボルネン、２－メタリル－５－ノルボルネン、２－イソプロペニル－５－ノルボルネン及びトリシクロジエン、例えば３－メチル－トリシクロ（５．２．１．０．２．６）－３，８－デカジエン又はそれらの混合物が挙げられる。好ましいのは、ヘキサ－１，５－ジエン、５－エチリデン－ノルボルネン及びジシクロペンタジエンである。ＥＰＤＭゴムのジエン含有量は、オレフィン重合体の全質量に対して、有利に０．５～５０、特に２～２０、特に有利に３～１５質量％である。
【０１８３】
ＥＰＭゴムもしくはＥＰＤＭゴムは、特に反応性カルボン酸又はその誘導体でグラフトされていてもよい。この場合、特にアクリル酸、メタクリル酸及びこれらの誘導体、並びに無水マレイン酸が挙げられる。
【０１８４】
特に有利な成分Ｃ）は、例えば次の成分から構成されたＭＢＳゴムである：
Ｃ$_2$）　ジエン９０～１００質量％、他の架橋可能なモノマー０～１０質量％からなるコア６５～９９質量％、
並びに、Ｃ$_7$）　スチレン又は不飽和スチレン又はこれらの混合物１～３０質量％と
Ｃ$_8$）　少なくとも１種の不飽和ニトリル７０～１００質量％からなる外皮１～３５質量％。
【０１８５】
適当なモノマーＣ$_7$）は、スチレン又は一般式Ｉ
【化１０】



Ｉ

［式中、Ｒは、Ｃ$_1$～Ｃ$_8$－アルキル基、有利にメチル又はエチル、又は水素を表し、Ｒ^{1}はＣ$_1$～Ｃ$_8$－アルキル基、有利にメチル又はエチルを表し、ｎは１、２又は３の値である］の置換スチレン又はそれらの混合物である。
【０１８６】
有利なオレフィン重合体の他のグループは、２～８個のＣ原子を有するα－オレフィン、特にエチレンと、アクリル酸及び／又はメタクリル酸のＣ$_1$～Ｃ$_{18}$－アルキルエステルとのコポリマーである。
【０１８７】
基本的に、全てのアクリル酸又はメタクリル酸の第１、第２及び第３のＣ$_1$～Ｃ$_{18}$－アルキルエステルが適しているが、１～１２個のＣ原子、特に２～１０個のＣ原子を有するエステルも有利である。
【０１８８】
これについての例は、メチル－、エチル－、プロピル－、ｎ－、ｉ－ブチル－及びｔ－ブチル－、２－エチルヘキシル－、オクチル－及びデシルアクリラート並びにメタクリル酸の相応するエステルである。この中でも、ｎ－ブチルアクリラート及び２－エチルヘキシルアクリラートが特に有利である。
【０１８９】
オレフィン重合体のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルＣ3）の割合は、０

～６０、有利に１０～５０、特に３０～４５質量％である。

【０１９０】

エステルC_3）の代わりに、又はそれに対して付加的に、オレフィン重合体中に、酸官能性及び／又は潜在的に酸官能性のモノマー、エチレン性不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸C_4）又はエポキシ基含有モノマーC_5）を含有することもできる。

【０１９１】

モノマーC_4の例として、アクリル酸、メタクリル酸、これらの酸の第三アルキルエステル、特にｔｅｒｔ－ブチルアクリラート及びジカルボン酸、例えばマレイン酸及びフマル酸又はこれらの酸の誘導体並びにこれらのモノエステルが挙げられる。

【０１９２】

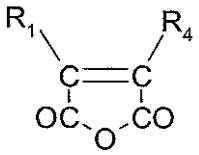
潜在的に酸官能性のモノマーとは、重合条件下でもしくはオレフィン重合体を成形材料中に混入する際に遊離酸基を形成するような化合物であると解釈される。これについての例として、２０個までのＣ原子を有するジカルボン酸の無水物、特に無水マレイン酸及び前記の酸の第三C_1～C_{12}－アルキルエステル、特にｔｅｒｔ－ブチルアクリラート及びｔｅｒｔ－ブチルメタクリラートが挙げられる。

【０１９３】

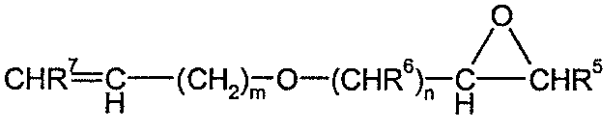
酸官能性のもしくは潜在的に酸官能性のモノマー及びエポキシ基を含有するモノマーは、有利に一般式Ｉ～ＩＶの化合物をモノマー混合物に添加することによりオレフィン重合体中に組み込むことができる。

【化１１】

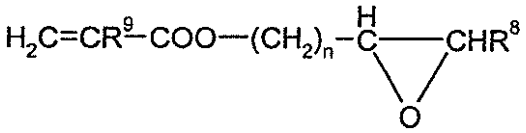
$$R_1C(COOR_2)=C(COOR_3)R_4 \quad (I)$$



(II)



(III)



(IV)

その際、基R^1～R^9は、水素又は１～６個のＣ原子を有するアルキル基を表し、ｍは０～２０の整数であり、ｎは０～１０の整数である。

【０１９４】

有利にR^1～R^7は水素を表し、ｍは０又は１の値であり、ｎは１の値である。相応する化合物は、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、C_4）もしくはアルケニルグリシジルエーテル又はビニルグリシジルエーテルC_5）である。

【０１９５】

一般式Ｉ、ＩＩ、ＩＩＩ及びＩＶの有利な化合物は、成分C_4）としてマレイン酸及び無水マレイン酸、及びアクリル酸及び／又はメタクリル酸のエポキシ基含有エステル、その際、グリシジルアクリラート及びグリシジルメタクリラート（成分C_5として）が特に有利である。

【０１９６】

成分C_4）もしくはC_5）の割合は、オレフィン重合体の全質量に対してそれぞれ、０．

０７～４０質量％、特に０．１～２０、特に有利に０．１５～１５質量％である。

【０１９７】

特に有利に、オレフィン重合体は、

エチレン５０～９８．９、特に５５～６５質量％、

グリシジルアクリラート及び／又はグリシジルメタクリラート、アクリル酸及び／又は無水マレイン酸０．１～２０、特に０．１５～１０質量％、

ｎ－ブチルアクリラート及び／又は２－エチルヘキシルアクリラート１～４５、特に２５～４０質量％、並びに

無水マレイン酸又はフマル酸又はこれらの混合物０～１０、特に０．１～３質量％からなる。

【０１９８】

アクリル酸及び／又はメタクリル酸のさらに有利なエステルは、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル及びｉ－又はｔ－ブチルエステルである。

【０１９９】

その他のモノマーC_6）として、例えばビニルエステル及びビニルエーテルが挙げられる。

【０２００】

このようなオレフィン重合体の使用の際に、その割合は、成分（Ａ）～（Ｄ）の全質量に対して、０～２０、特に４～１８、さらに有利に５～１５質量％である。

【０２０１】

前記のエチレンコポリマーの製造は、自体公知の方法により、有利に高い圧力及び高められた温度でのランダム共重合によって製造することができる。

【０２０２】

エチレンコポリマーのメルトインデックスは、一般に１～８０ｇ／１０ｍｉｎ（１９０℃で２．１６ｋｇの負荷で測定）の範囲内にある。

【０２０３】

さらに有利に、アクリラートゴムＣ）は次の成分から構築されている：

ａ）　架橋したエラストマーのコア７０～９０質量％、有利に７５～８５質量％、このコアは次の成分から構成されている：

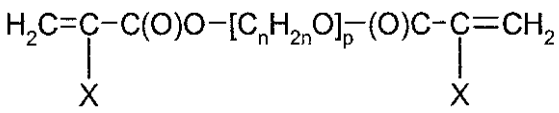
１）　アルキル基が５～１２個の炭素原子、有利に５～８個の炭素原子を有するｎ－アルキルアクリラート、又はアルキルアクリラートの混合物（その際、直鎖又は分枝鎖アルキル基の炭素原子の数は２～１２、有利に４～８の範囲内にある）、多官能性架橋剤（その際、この分子は複数の不飽和基を有し及びその中に少なくとも１個のビニルタイプCH_2＝Ｃ＜の基を有する）、及び場合により多官能性グラフト剤（その際、この分子は複数の不飽和基を有し及びその中に少なくとも１個のアリルタイプCH_2＝ＣＨ－CH_2－の基を有する）のコポリマー（１）からなるコア２０～９０質量％、その際、前記コアは架橋剤及び場合によるグラフト剤を０．０５～５％のモル量、有利に０．５～１．５％の量で含有する、

２）　アルキル基が４～１２個の炭素原子、有利に４～８個の炭素原子を有するｎ－アルキルアクリラート、又は１）に示された定義によるアルキルアクリラートの混合物及び多官能性グラフト剤（その際、この分子は不飽和基を有し及びその中に少なくとも１個のアリルタイプCH_2＝ＣＨ－CH_2－の基を有する）のコポリマー（ＩＩ）からなる外皮８０～１０質量％、その際、前記外皮はグラフト剤を０．０５～２．５％のモル量、有利に０．５～１．５％の量で含有する、及び

ｂ）　アルキル基が１～４個の炭素原子を有するアルキルメタクリラートポリマーからなるか、又はアルキル基が１～４個の炭素原子を有するアルキルメタクリラートと、アルキル基が１～８個の炭素原子を有するアルキルアクリラートとのランダムコポリマー（その際、前記アルキルアクリラートは５～４０％、有利に１０～２０％の範囲内のモル量で含有されている）からなる前記コア上にグラフトした外皮３０～１０質量％、有利に２５～１５質量％。

【０２０４】
本発明によりコポリマー（１）の形成のために使用可能なｎ－アルキルアクリラートの中で、説明のためにｎ－ペンチルアクリラート、ｎ－ヘキシルアクリラート、ｎ－ヘプチルアクリラート、特にｎ－オクチルアクリラートを使用することができる。
【０２０５】
本発明によりコポリマー（ＩＩ）の形成のための使用可能なｎ－アルキルアクリラートの例は、例えばｎ－ブチルアクリラート、ｎ－ペンチルアクリラート、ｎ－ヘキシルアクリラート、ｎ－ヘプチルアクリラート、及び特にｎ－オクチルアクリラートである。
【０２０６】
コポリマー（Ｉ）及び／又は（ＩＩ）の形成のために使用可能なｎ－アルキルアクリラートは、同じ又は異なることができる。
【０２０７】
本発明によりコポリマー（Ｉ）及び／又は（ＩＩ）においてアルキルアクリラートの混合物の形成のために使用することができる直鎖又は分枝鎖のアルキルアクリラートの説明のために、エチルアクリラート、ｎ－プロピルアクリラート、ｎ－ブチルアクリラート、アミルアクリラート、２－メチルブチルアクリラート、２－エチルヘキシルアクリラート、ｎ－ヘキシルアクリラート、ｎ－オクチルアクリラート、ｎ－デシルアクリラート、ｎ－ドデシルアクリラート及び３，５，５－トリメチルヘキシルアクリラートを挙げることができる。
【０２０８】
コポリマー（Ｉ）及び／又は（ＩＩ）の形成のためにアルキルアクリラートの混合物を使用する場合に、ｎ－アルキルアクリラートは、アルキルアクリラートの混合物の少なくとも１０質量％の質量割合で使用するのが好ましく、その際この量は、有利に２０～８０％の範囲内にある。
【０２０９】
上記されたように、コポリマー（Ｉ）及び／又は（ＩＩ）の製造のために、アルキルアクリラートの同じ又異なる混合物を使用することができる。
【０２１０】
本発明の場合には、有利にｎ－アルキルアクリラート及び特にｎ－オクチルアクリラートが、コポリマー（Ｉ）及び（ＩＩ）の製造のために使用される。
【０２１１】
コポリマー（Ｉ）及び／又は（ＩＩ）の形成のためにアルキルアクリラートの混合物を使用する場合に、有利にｎ－オクチルアクリラート２０～８０質量％及び有利にｎ－ブチルアクリラート８０～２０質量％が使用される。
【０２１２】
本発明により架橋したエラストマーのコアにグラフトした外皮を形成させるために使用することができるアルキルメタクリラートの例は、例えばエチルメタクリラート、ｎ－プロピルメタクリラート、イソプロピルメタクリラート、ｎ－ブチルメタクリラート、イソブチルアクリラート及び特にメチルメタクリラートである。
【０２１３】
コポリマー（Ｉ）の形成のために使用された架橋剤は、本発明の場合に、特に少なくとも２つのビニルタイプの二重結合を有するか又は１つ以上のビニルタイプの二重結合と少なくとも１つのアリルタイプの二重結合を有する誘導体から選択することができる。分子中にビニルタイプの二重結合を主要に含有する化合物を使用するのが有利である。
【０２１４】
この種の架橋剤についての説明のために、ジビニルベンゼン、ポリアルコールの（メタ）アクリラート、例えばトリメチロールプロパントリアクリラート、トリメチロールプロパントリメタクリラート、アリルアクリラート、アリルメタクリラート、アルキル鎖中に２～１０個の炭素原子を有するアルキレングリコールのジアクリラート又はメタクリラート及び特にエチレングリコールジアクリラート、エチレングリコールジメタクリラート、

ブタン－１，４－ジオールジアクリラート、ブタン－１，４－ジメタクリラート、ヘキサン－１，６－ジオールジアクリラート、ヘキサン－１，６－ジメタクリラート、次の式：
【化１２】



［式中、Ｘは、水素又はメチルを表し、ｎは２～４の整数を表し、及びｐは２～２０の整数を表す］のポリオキシアルキレングリコールのジアクリラート又はジメタクリラート、及び特にポリエチレングリコールのジアクリラート又はジメタクリラートが挙げられ、その際、ポリオキシエチレン基は約４００の分子量を有する（上記の式で、ｎ＝２及びｐ＝９）。

【０２１５】
コポリマー（ＩＩ）の製造のために使用されたグラフト剤は、本発明の場合に、特に少なくとも２つのアリルタイプの二重結合を有するか又は１つ以上のアリルタイプの二重結合と少なくとも１つのビニルタイプの二重結合を有する誘導体から選択することができる。

【０２１６】
分子中にアリルタイプの二重結合を主要に含有する化合物を使用するのが有利である。

【０２１７】
このようなグラフト剤の例として、例えばジアリルマレアート、ジアリルイタコナート、アリルアクリラート、アリルメタクリラート、トリアリルシアヌラート、トリアリルイソシアヌラート、ジアリルテレフタラート及びトリアリルトリメザートが挙げられる。

【０２１８】
熱可塑性ポリマー中に導入される耐衝撃性改質剤の有利な質量割合は、使用した熱可塑性ポリマー１００質量％に対して１～３０質量％、有利に５～１０質量％の範囲内である。

【０２１９】
耐衝撃性改質剤の分子量を評価するために、溶融状態での粘度を定義することができ、これは同じ程度で変化する。溶融状態での粘度はかなり広い範囲であることができるが、樹脂組成物と前記改質剤との使用の作業過程において耐衝撃改質剤の良好な分散が保証されることが条件である。溶融状態での前記粘度の代表的な値として、耐衝撃改質剤５０ｇを含有し、かつ２００℃の温度で４０ｒｐｍのローターの回転速度で運転するブラベンダーレオメーターの抵抗モーメントの値が適しており、その際、ねじりモーメントの測定は２００℃で２０ｍｉｎ後に実施される。耐衝撃改質剤の溶融状態での粘度についての適当な値は、６００～４０００ｍｇの範囲内で上記のねじりモーメントの値に相当する。熱可塑性ポリマーが少なくとも８０質量％の重合された塩化ビニルを有するポリマーである樹脂組成について、溶融状態での耐衝撃改質剤の粘度についての有利な値は、８００～３０００ｍｇの範囲内の、有利に１０００～２５００ｍｇの範囲内のねじりモーメント値に相当する。

【０２２０】
この種の成分Ｃ）の製造方法は、EP-A 776 915から公知である。

【０２２１】
成分Ｄ）として、本発明による成形材料は、Ｂ）及びＣ）とは異なる他の添加剤及び加工助剤を０～６０質量％、特に５０質量％まで含有することができる。

【０２２２】
成分Ｄ）として、本発明による成形材料は、１０～４０個、有利に１６～２２個のＣ原子を有する飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸と２～４０個、有利に２～６個のＣ原子を有する脂肪族飽和アルコール又はアミンとの少なくとも１種のエステル又はアミドを０～５

質量％、特に０．０５～３質量％、殊に０．１～２質量％含有することができる。

【０２２３】

カルボン酸は、１価又は２価であってもよい。例としては、ペラルゴン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、マルガリン酸、ドデカン二酸、ベヘン酸及び特に有利にステアリン酸、カプリン酸ならびにモンタン酸（３０～４０個のＣ原子を有する脂肪酸の混合物）が挙げられる。

【０２２４】

脂肪族アルコールは、１～４価であることができる。アルコールの例は、ｎ－ブタノール、ｎ－オクタノール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリトリットであり、この場合には、グリセリン及びペンタエリトリットが好ましい。

【０２２５】

脂肪族アミンは、１～３価であることができる。これについての例は、ステアリルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジ（６－アミノヘキシル）アミンであり、この場合には、エチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミンが特に有利である。有利なエステル又はアミドは、相応するグリセリンジステアラート、グリセリントリステアラート、エチレンジアミンジステアラート、グリセリンモノパルミトラート、グリセリントリラウラート、グリセリンモノベヘナート及びペンタエリトリットテトラステアラートである。

【０２２６】

種々のエステル又はアミド又はエステルとアミドとの混合物は組合せにおいて使用されてもよく、この場合、混合比は任意である。

【０２２７】

繊維状又は粒子状の充填剤Ｄ）として、炭素繊維、ガラス繊維、ガラス球、アモルファスシリカ、アスベスト、ケイ酸カルシウム、メタケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、白亜、粉末状石英、雲母、硫酸バリウム及び長石が挙げられ、これらは、５０質量％まで、殊に４０質量％までの量で使用される。

【０２２８】

有利な繊維状充填剤としては、炭素繊維、アラミド繊維及びチタン酸カリウム繊維が挙げられ、この場合ガラス繊維は、Ｅ－ガラスとして特に好ましい。このガラス繊維は、ロービング又は切断ガラス（Schnittglas）として市販の形で使用されてよい。

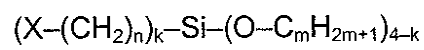
【０２２９】

繊維状充填剤は、熱可塑性樹脂とのより良好な適合性のためにシラン化合物で表面的に前処理されていてよい。

【０２３０】

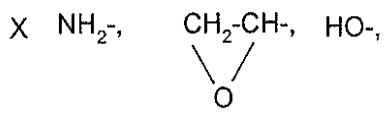
適当なシラン化合物は、次の一般式で示されるかかるシラン化合物である。

【化１３】



式中、置換基は、次の意味を有する：

【化１４】



ｎは、２～１０、有利に３～４の整数であり、
ｍは、１～５、有利に１～２の整数であり、
ｋは、１～３、有利に１の整数である。

【０２３１】

好ましいシラン化合物は、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノブチルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノブチルトリエトキシシランならびに置換基Ｘとしてグリシジル基を含有する相応するシランである。

【０２３２】

シラン化合物は、一般に表面被覆のために（Ｃに対して）０．０５～５質量％、特に０．５～１．５質量％、殊に０．８～１質量％の量で使用される。

【０２３３】

針状の鉱物質の充填剤も適当である。

【０２３４】

針状の鉱物質の充填剤は、本発明の範囲内で著しく顕著な針状特性を有する鉱物質の充填剤である。例として、針状の珪灰石が挙げられる。特に、この鉱物は、８：１～３５：１、特に８：１～１１：１のＬ／Ｄ（長さ直径）比を有する。鉱物質の充填剤は、場合によっては前記のシラン化合物で前処理されていてよいが；しかし、前処理は、必ずしも必要ではない。

【０２３５】

他の充填剤としては、カオリン、か焼されたカオリン、珪灰石、タルク及び白亜が挙げられる。

【０２３６】

成分Ｄ）として、本発明による熱可塑性成形材料は、常用の加工助剤、例えば安定剤、酸化遅延剤、熱分解に抗する薬剤、紫外線による分解に抗する薬剤、滑剤及び離型剤、着色剤、例えば染料及び顔料、核形成剤、可塑剤等を含有することができる。

【０２３７】

酸化遅延剤及び熱安定剤のための例としては、熱可塑性成形材料の質量に対して１質量％までの濃度での立体障害フェノール及び／又はホスフィット、ヒドロキノン、芳香族第二アミン、例えばジフェニルアミン、前記群の種々の置換された代表例及びこれらの混合物が挙げられる。

【０２３８】

一般に成形材料に対して２質量％までの量で使用されるＵＶ安定剤としては、種々の置換されたレゾルシン、サリチレート、ベンゾトリアゾール及びベンゾフェノンが挙げられる。

【０２３９】

無機顔料、例えば二酸化チタン、ウルトラマリンブルー、酸化鉄及びカーボンブラック、さらに有機顔料、例えばフタロシアニン、キナクリドン、ペリレンならびに染料、例えばニグロシン及びアントラキノンは、着色剤として添加されてよい。

【０２４０】

核形成剤としては、ホスフィン酸ナトリウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素ならびに有利にタルクが使用されてよい。

【０２４１】

他の滑剤及び離型剤は、通常、１質量％までの量で使用される。有利な長鎖脂肪酸（例えば、ステアリン酸又はベヘン酸）、その塩（例えば、ステアリン酸Ｃａ又はステアリン酸Ｚｎ）又はモンタンワックス（２８～３２個のＣ原子を有する鎖長の直鎖状の飽和カルボン酸からなる混合物）ならびにモンタン酸Ｃａ又はモンタン酸Ｎａならびに低分子量ポリエチレンワックス又はポリプロピレンワックスである。

【０２４２】

可塑剤の例としては、フタル酸ジオクチルエステル、フタル酸ジベンジルエステル、フタル酸ブチルベンジルエステル、炭化水素油、Ｎ－（ｎ－ブチル）ベンゼンスルホンアミドが挙げられる。

【０２４３】

本発明による成形材料は、なおフッ素含有エチレン重合体０～２質量％を含有することができる。これは、５５～７６質量％、特に７０～７６質量％のフッ素含有量を有するエ

チレンの重合体である。

【０２４４】

このための例は、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレンコポリマー又は比較的少ない含有量（一般に５０質量％まで）の共重合可能なエチレン系不飽和モノマーを有するテトラフルオロエチレン共重合体である。このフッ素含有エチレンポリマーは、例えばSchildknecht著，"Vinyl and Related Polymers"，Wiley-Verlag，1952，第484～494頁及びWall著，"Fluorpolymers"（Wiley Interscience，1972）に記載されている。

【０２４５】

このフッ素含有エチレン重合体は、成形材料中に均一に分布して存在し、有利に０．０５～１０μｍ、殊に０．１～５μｍの範囲内の粒度d_{50}（数平均値）を有する。この僅かな粒度は、特に有利にフッ素含有エチレン重合体の水性分散液の使用及びポリエステル溶融液中へのフッ素含有エチレン重合体の混入によって達成することができる。

【０２４６】

本発明による熱可塑性成形材料は、出発成分を通常の混合装置、例えばスクリュー押出機、ブラベンダーミル、又はバンバリーミル中で混合し、引き続き押し出すことにより、それ自体公知の方法により製造することができる。押出の後に、この押出物を冷却し、粉砕することができる。また、個々の成分は前混合されてよく、次に残りの出発物質を個々に及び／又は同様に混合して添加することができる。混合温度は、一般に２３０～２９０℃である。

【０２４７】

更に有利な作業法の場合に、成分Ｂ）ならびに場合によってはＣ）／Ｄ）をポリエステルプレポリマーと混合し、調製し、顆粒化することができる。引続き、得られた顆粒は、固体相で不活性ガス下に連続的又は非連続的に成分Ａ）の融点より低い温度で望ましい粘度になるまで縮合される。

【０２４８】

本発明による熱可塑性成形材料は、良好な流動性及び同時に良好な工学特性を示す。

【０２４９】

殊に、個々の成分の加工は（粘結又は焼き付きなしで）問題なく、短いサイクル時間で可能であるため、殊に薄壁の構造部材が適用として挙げられる。

【０２５０】

流動性が改善されたポリエステルの使用は、ほとんど全部の射出成形の適用において考えられる。この流動性の改善は比較的低い溶融温度を可能にし、従って射出成形プロセスの全体のサイクル時間が明らかに短縮される（射出成形品の製造コストの低下）。更に、加工の間に比較的低い射出成形圧力が必要なだけであるため、射出成形金型の比較的低い全体の閉鎖力が必要なだけである（射出成形機における比較的低い投資コスト）。

【０２５１】

この射出成形プロセスの改善の他に、溶融粘度の低下は本来の部品造形において特に有利である。例えば今まで充填されたポリエステルタイプを用いて実現できなかった薄壁の適用も射出成形によって製造することができる。これと同様に、生じる適用において、強化されているが容易に流動するポリエステルタイプの使用により、壁厚の低減及びそれによる部材重量の軽減が考えられる。

【０２５２】

前記部材は、全ての種類の繊維、シート及び成形品の製造、殊にリア部材（Hecker）、スイッチ、ケーシング部材、ケーシング蓋、ヘッドライト背景部（ベゼル）、噴射ノズル、ダッシュボード、アイロン、回転型スイッチ、レンジ用スイッチボタン、フライ器の蓋、ドアグリップ、（バック）ミラーケーシング、（リア）ウィンドーのガラス用ワイパー、光導波路用外被としての使用に適している。

【０２５３】

Ｅ／Ｅ領域において、流動性が改善されたポリエステルを用いて、コネクタ、コネクタ

部材、コネクタバインダ、ワイヤハーネスコンポーネント、スイッチ支持部、スイッチ支持部コンポーネント、三次元射出成形スイッチ支持部、電気接続エレメント、メカトロニクスコンポーネント又はオプトエレクトロニクス部材を製造できる。

【０２５４】

自動車室内では、ダッシュボード、ステアリングコラムスイッチ、シート部、ヘッドレスト、センタコンソール、ギヤコンポーネント及びドアモジュールのために使用することができ、自動車室外では、ドアグリップ、フロントヘッドライトコンポーネント、サイドミラーコンポーネント、ワイパーコンポーネント、ワイパー保護ケーシング、グリル、ルーフレール、サンルーフフレーム並びにボディ外側部のために使用することができる。

【０２５５】

台所領域及び家庭領域のために、前記の流動性が改善されたポリエステルは、台所用品のコンポーネント、例えばフライ器（Frituse）、アイロン、ボタンの製造のため、並びに園芸－余暇領域では、例えば灌漑システム又は園芸用品のためのコンポーネントの製造のために使用することができる。

【０２５６】

医療技術の分野において、吸入器ハウジング及びそのコンポーネントを、流動性が改善されたポリエステルにより簡単に実現することができる。

【０２５７】

透過型電子顕微鏡により、選択されたコンパウンドのモルホロジーを調査した。ブレンド中での粒子の良好な分散が示された。２０～５００ｎｍの粒子サイズが観察された。

【０２５８】

実施例

成分Ａ／１：

１３０ml/ｇの粘度数ＶＺ及び３４ｍｖａｌ/ｋｇのカルボキシル末端基含有量（BASF AG社のUltradur(R)B 4520）（フェノール／ｏ－ジクロロベンゼンからなる０．５質量％の溶液中で測定されたＶＺ）を有し、２５℃で１：１の混合物を有し、ペンタエリトリットテトラステアレート０．６５質量％（Ａ１００質量％に対して成分Ｄ１）を含有するポリブチレンテレフタラート。

【０２５９】

ポリカーボネートＢ１のための製造方法

一般的な作業規定：

撹拌機、還流冷却器及び内部温度計を備えた三口フラスコ中で表１の記載により多官能性アルコールを等モル量でジエチルカーボネートと混合し、触媒２５０ｐｐｍ（アルコール量に対して）を添加した。引続き、この混合物を撹拌しながら１００℃に加熱し、＊で示された試験の場合には、１４０℃に加熱し、この温度で２時間撹拌した。この場合には、反応時間の経過と共に、反応混合物の温度は、遊離されたモノアルコールの使用される蒸発冷却によって低下する。更に、還流冷却器を降下型冷却器と交換すると、エタノールが留去され、反応混合物の温度は、徐々に１６０℃にまで上昇した。

【０２６０】

留去されたエタノールを冷却された丸底フラスコ中で捕集し、計量し、こうして理論的に可能な完全転化率に対して転化率を百分率で測定した（表１参照）。

【０２６１】

引続き、反応生成物をゲル透過クロマトグラフィーにより分析し、この場合流展剤は、ジメチルアセトアミドであり、標準としてポリメチルメタクリラート（ＰＭＭＡ）を使用した。

【０２６２】

表１

【表１】

成分	アルコール	触媒	蒸留物 完全な転化率に対する エタノールの量 mol%	生成物の 分子量 (g/mol) Mw Mn	生成物の 粘度 23°C (mPas)	生成物の OH価 (mg KOH/g) DIN 53240, 第２部
B1/1	Glyc x EO 1:5	K_2CO_3	90%	8230 2898	-	-
B1/2	TMP x EO 1:3	K_2CO_3	90%	5907 2154	1810	300
B1/3	TMP/PO 1:1,2	K_2CO_3	70%	2136 1446	7200	461

TMP = トリメチロールプロパン
Glyc = グリセロール
EO = 酸化エチレン
PO = 酸化プロピレン

【０２６３】
成分Ｂ２
表２
【表２】

	モノマー	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	OH価 (mg KOH/g)	酸価 (mg KOH/g)
B２	テレフタル酸及びグリセリン	900	2390	416	0

【０２６４】
製造Ｂ２
テレフタル酸ジメチルエステル１５８９ｇ（８．１９ｍｏｌ）及びグリセリン６２８ｇ（６．８３ｍｏｌ）を、撹拌機、内部温度計、ガス導入管、還流冷却器及び冷却トラップを備えた真空接続部を装備した５Ｌのガラスフラスコ中に装入した。Fascat(R)4201として市販のジ－ｎ－ブチルスズオキシド４．４ｇを添加し、油浴を用いて１４０℃の内部温度に加熱した。５０ミリバールの減圧下に置き、反応時に形成された水を分離した。この反応混合物を記載された温度及び記載された圧力で３４時間維持した。引き続き室温に冷却し、超分枝化されたポリエステル１７５０ｇが、透明で極めて粘性の液体として得られた。分析データは、上記表２中に記載されている。
【０２６５】
成分Ｃ
Ｃ／１）　次の成分からなる共重合体
エチレン６７質量％
メチルメタクリラート２５質量％
グリシジルメタクリラート８質量％
（Elf-Atochem社のLotader(R) AX 8900）
Ｃ／２）　架橋したｎ－ブチルアクリラートコアを有するアクリラートゴム
（Atofina社のDurastrength(R) 400）
Ｃ／３）　次の成分からなるコア－外皮－ポリマー

コアとしてポリブタジエン７０質量％
及び外皮として
スチレン２２．５質量％と
アクリルニトリル７．５質量％
（General Electric社のBlendex(R) 338）
Ｃ／４）　次の成分からなるＭＢＳゴム
コアとしてポリブタジエン８２．６質量％
及び外皮として
メチルメタクリラート１５．１質量％
アクリル酸／ｎ－ブチルアクリラート２．３質量％
（Rohm & Haas社のParaloid(R) 6600）。

【０２６６】
成形材料の製造
成分Ａ）～Ｃ）を二軸押出機で２５０～２６０℃で混合し、水浴中に押し出す。顆粒化及び乾燥の後、射出成形装置で試験体を射出し、試験した。

【０２６７】
ＭＶＲをＩＳＯ　１１３３により測定し、Ｅ弾性率をＩＳＯ　５２７－２により測定し、シャルピー衝撃強さをＩＳＯ　１７９－２/１ｅＵにより測定し、ＶＺをＤＩＮ　５２７２８又はＩＳＯ　１６２８により測定した。

【０２６８】
本発明による組成物及び測定の結果は、表から確認することができる。

【０２６９】
表３：
比較表（成分Ｂなし）
【表３】

成分	1c	2c	3c	4c	5c	6c	7c	8c
A/1	95	90	95	90	95	90	95	90
C/1	5	10	-	-	-	-	-	-
C/2	-	-	5	10	-	-	-	-
C/3	-	-	-	-	5	10	-	-
C/4	-	-	-	-	-	-	5	10
VN [ml/g]	123.0	131.4	118.1	113.9	117.0	112.5	118.9	117.5
MVR [cm^3/10 min]	39.7	21.2	47	36	41.4	28.2	42.5	23.5
流動螺旋　[cm]	33.8	31.6	35.2	33.3	35.2	33.8	35.3	33.7
弾性率　[MPa]	2390	2096	2443	2261	2406	2214	2328	2069
降伏応力　[MPa]	52.50	46.13	53.69	49.65	53.04	48.67	51.12	44.59
破断点伸び　[%]	22.77	23.42	21.91	24.88	15.17	19.60	14.60	20.76
降伏点伸び　[%]	7.0	6.1	3.9	4.0	3.7	3.8	3.8	3.9

【０２７０】
表４
比較表（成分Ｂなし）

【表４】

	1c	2c	3c	4c	5c	6c	7c	8c
A/1	95	90	95	90	95	90	95	90
C/1	5	10	-	-	-	-	-	-
C/2	-	-	5	10	-	-	-	-
C/3	-	-	-	-	5	10	-	-
C/4	-	-	-	-	-	-	5	10
VN [ml/g]	123.0	131.4	118	114	117	113	119	117.5
MVR [cm^3/10min]	39.7	21.2	47	36	41.4	28.2	42.5	23.5
流動螺旋 [cm]	33.8	31.6	35.2	33.3	35.2	33.8	35.3	33.7
弾性率 [MPa]	2390	2096	2443	2261	2406	2214	2328	2069
降伏応力 [MPa]	52.50	46.13	53.69	49.65	53.04	48.67	51.12	44.59
破断点伸び [MPa]	22.77	23.42	21.91	24.88	15.17	19.60	14.60	20.76
降伏点伸び [%]	7.0	6.1	3.9	4.0	3.7	3.8	3.8	3.9

【０２７１】
表５

【表５】

成分 ［質量%］	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A1	94	89	94	89	94	89	94	89	78	77.25	77
B1/1	1	1	1	1							
B1/2					1	1	1	1			
B1/3										0.75	1
C1	5	10			5	10					
C2			5	10			5	10			
C4									22	22	22
VN [ml/g]	105	112	108	106	112	114	109	111	96	87	85
MVR [cm^3/10 min]	69.9	48.7	73.6	40.3	81.8	47.2	85.2	44.2	6.5	13.5	15.2
流動螺旋 [cm]	44.8	42.9	44.2	36.3	46.4	39.4	45.1	38.2	-	-	-
弾性率 [MPa]	2382	2121	2427	2229	2403	2037	2430	2220	1653	1615	1590
降伏応力 [MPa]	52.4	46.9	53.3	48.46	53.3	45.93	54.5	48.9	35.5	35.04	34.7
破断点伸び [%]	39.1	33	38.1	26.12	35.4	24.50	39.3	27	27.7	27.5	27.3
降伏点伸び [%]	7.4	5.8	4.1	3.9	6.9	6.1	4.1	4.1	4	4	4
衝撃強さ	260	NB	186	221	246	292	271	281	NB	NB	NB
衝撃強さ ノッチ付き 23°C	6.3	11.7	6.3	9.5	9.4	14.5	10.2	17.1	-	-	-

NB = 破断せず

【０２７２】

表６

【表６】

成分 ［質量%］	1	2	3	4	5	6	7	8
A1	94	89	94	89	94	88	93	88
B2	1	1	1	1	1	2	2	2
C1	5	10			5	10		
C2			5	10			5	10
VN [ml/g]	118	124	116	114	113	117	112	110
MVR [cm^3/10 min]	80.6	39.7	53.2	43.3	150	99.7	87.1	60
最大応力 [N/mm]	53.86	47.3	54.6	50.1	55.6	48.8	55.7	50.9
破断点歪み [%]	12.6	16	22	16.3	10.3	9.7	14.4	12.9
降伏点歪み [MPa]	4.6	4.8	3.6	3.6	4.2	4.5	3.5	3.5
弾性率 [MPa]	2471	2149	2502	2294	2513	2179	2531	2333
衝撃強さ [kJ/m^2]	137	330	177	166	142	91	80	98.4
衝撃強さ　ノッチ付き [kJ/m^2]	6	11.9	5.8	9.1	4.7	9.5	4.6	6.9
流動螺旋 [mm]	42	37	37	34	50	47	44	39

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
Ｃ０８Ｇ 64/00 (2006.01) Ｃ０８Ｇ 64/00

(74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
(72)発明者 アンドレアス アイパー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン フォン シュトゥルムフェーダーシュトラーセ ３０アー
(72)発明者 ベルント ブルフマン
ドイツ連邦共和国 フラインスハイム バーンホーフシュトラーセ ５８
(72)発明者 カールステン ヴァイス
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ロイシュナーシュトラーセ ４２
(72)発明者 ジャン－フランソワ シュトゥンベ
フランス国 ストラスブール リュ ド グレスヴィラー １０

審査官 岡▲崎▼ 忠

(56)参考文献 特表２００３－５１６４５６（ＪＰ，Ａ）
特表平０７－５０４２１９（ＪＰ，Ａ）
特表２００５－５１３１８６（ＪＰ，Ａ）
特表２０００－５１１２１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２２１５８８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L 67/00-67/03
69/00
101/00-101/14
C08G 63/00-64/42
C08F 265/00-265/10