

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-120384

(P2010-120384A)

(43) 公開日 平成22年6月3日(2010.6.3)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 32 B 15/088 (2006.01)	B 32 B 15/08	R 3 D 2 O 3
C 08 L 77/00 (2006.01)	C 08 L 77/00	4 F 1 O O
C 08 L 23/02 (2006.01)	C 08 L 23/02	4 J 0 O 2
C 08 L 69/00 (2006.01)	C 08 L 69/00	
C 08 L 67/00 (2006.01)	C 08 L 67/00	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 104 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-263130 (P2009-263130)	(71) 出願人	505422707 ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベ ーハー
(22) 出願日	平成21年11月18日 (2009.11.18)	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(31) 優先権主張番号	10 2008 058 225.5	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成20年11月19日 (2008.11.19)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ハイブリッドの軽量部材

(57) 【要約】

【課題】ハイブリッドの軽量部材を提供する。

【解決手段】本発明は、亜鉛メッキ鉄で構成され、かつ熱可塑性プラスチックによって強化された基体から構成され、高い機械負荷の伝達を行うのに好適な、ハイブリッド設計の軽量部材（ハイブリッド部材または中空チャンバ軽量部材とも称される）に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

亜鉛メッキ鉄で構成され、補強構造を有する基体から構成される軽量部材であって、前記補強構造が、前記基体に堅固に連結されていて、一体成形熱可塑性プラスチックから構成される軽量部材において、使用される前記熱可塑性ポリマー成形組成物が、99.99 ~ 10質量部の少なくとも1種の脂肪族、半晶質の、熱可塑性ポリアミドを含むポリアミド成形組成物を含み、前記亜鉛メッキ鉄が、酸処理、ソーダ処理、アミン処理、陽極処理、塩基処理またはレーザー処理の群からのプロセスにより前処理されていることを特徴とする、軽量部材。

【請求項 2】

使用される前記熱可塑性プラスチックが、2.0 ~ 4.0の相対溶液粘度(m-クレゾール中25での測定)を有する、ナイロン-6(PA6)またはナイロン-6,6(PA66)を含むポリマー成形組成物、または以下の、

A) 99.99 ~ 10質量部のポリアミド、及び

B) 0.01 ~ 50質量部の、

B1) 少なくとも1種のオレフィンと、少なくとも1種の脂肪族アルコールのメタクリレートまたはアクリレートとから構成され、MFI(メルトフローインデックス)が100g/10分以上である、少なくとも1種のコポリマー(MFIは、荷重2.16kgを用い190で測定または定量したもの)、または

B2) 1 ~ 600mg KOH/gのポリカーボネートのOH価(DIN 53240、パート2による)を有する、少なくとも1種の高分岐状もしくは超分岐状ポリカーボネート、または

B3) $A_x B_y$ タイプの少なくとも1種の高分岐状もしくは超分岐状ポリエステル(ここで、xが少なくとも1.1、yが少なくとも2.1である)、または

B4) 低分子量の、一般式(I):



の少なくとも1種のポリアルキレングリコールエステル(PAGE)

[式中、

Rは、1 ~ 20個の炭素原子を有する分岐状または直鎖状のアルキル基であり、

Zは、分岐状または直鎖状のC₂ ~ C₁₅アルキレン基であり、

そしてnは、2 ~ 20の整数である]、または

以下の混合物:B1)とB2)、もしくはB2)とB3)、もしくはB1)とB3)、もしくはB1)とB2)とB3)、もしくはB1)とB4)、もしくはB2)とB4)、もしくはB3)とB4)、もしくは部材B1) ~ B4)の三元混合物(いずれの場合においてもA)と共に使用)

から構成される混合物を含むことを特徴とする、請求項1に記載の軽量部材。

【請求項 3】

一体成形熱可塑性プラスチックと基体との間の前記堅固なかみ合い連結が、前記基体の中の穿孔を介して、不連続な連結部位を介してさらに起こり、前記熱可塑性プラスチックがそれらを通過し、穿孔の領域を横切って拡がることを特徴とする、請求項1または2に記載の軽量部材。

【請求項 4】

前記基体が、シェルタイプの形状であることを特徴とする、請求項1 ~ 3のいずれか一項に記載の軽量部材。

【請求項 5】

それらの製造に、部材A)及び、必要に応じてB)、及びC)0.001 ~ 75質量部の充填剤または補強用材料を含む成形組成物を使用することを特徴とする、請求項1 ~ 4のいずれか一項に記載の軽量部材。

【請求項 6】

使用される前記充填剤または補強用材料が、ガラス纖維を含むことを特徴とする、請求

10

20

30

40

50

項 5 に記載の軽量部材。

【請求項 7】

成分 B) を使用することなく、星状構造を有する高分子鎖を含み、そして直鎖状の高分子鎖を含むポリアミドが使用される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の軽量部材。

【請求項 8】

前記ポリアミドが、少なくとも以下の、

- a) 一般式 (II) $R_1 - (-A-Z)_m$ のモノマー、
- b) 式 (IIIa) $X - R_2 - Y$ 及び (IIIb) $R_2 - NH - C = O$ のモノマー、
- c) 一般式 (IV) $Z - R_3 - Z$ のモノマー、

[式中、

R_1 は、少なくとも 2 個の炭素原子を含み、ヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖状もしくは環状、芳香族もしくは脂肪族炭化水素基であり、

A は、共有結合であるか、または 1 ~ 6 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基であり、

Z は、第一級アミン基またはカルボキシ基であり、

R_2 及び R_3 は、同一であっても異なっていてもよいが、2 ~ 20 個の炭素原子を含み、ヘテロ原子を含んでいてもよい、脂肪族、脂環族もしく芳香族、置換もしくは非置換の炭化水素基であり、

X がカルボニル基であれば Y が第一級アミン基であり、X が第一級アミン基であれば Y がカルボニル基であり、m は、3 ~ 8 の整数である]

を含むモノマーの混合物を重合させることにより得られる、請求項 7 に記載の軽量部材。

【請求項 9】

補強構造を有し、亜鉛メッキ鉄で構成される基体から構成されるハイブリッド設計の軽量部材を製造するための方法であって、前記補強構造が、前記基体に堅固に連結されていて、一体成形熱可塑性プラスチックから構成される方法において、使用される前記熱可塑性プラスチックが、ポリアミドをベースとするポリマー成形組成物を含み、それらが、9 . 9 9 ~ 1 0 質量部の少なくとも 1 種の脂肪族、半晶質の、熱可塑性ポリアミドを含み、前記基体と熱可塑性プラスチックとの間の堅固なかみ合い連結が、成形金型中における成形プロセスによって、前記基体の亜鉛メッキ鉄表面を介して達成され、前記基体の表面が、酸処理、ソーダ処理、アミン処理、陽極処理、塩基処理またはレーザー処理の群からのプロセスにより前処理されていることを特徴とする、方法。

【請求項 10】

使用される前記熱可塑性プラスチックが、2 . 0 ~ 4 . 0 の相対溶液粘度 (m - クレゾール中 25 °C での測定) を有する、ナイロン - 6 (PA 6) またはナイロン - 6 , 6 (PA 66) を含むポリマー成形組成物、または以下の、

A) 9 9 . 9 9 ~ 1 0 質量部のポリアミド、及び

B) 0 . 0 1 ~ 5 0 質量部、好ましくは 0 . 2 5 ~ 2 0 質量部、特に好ましくは 1 . 0 ~ 1 5 質量部の、

B 1) 少なくとも 1 種のオレフィン、好ましくは - オレフィンと、少なくとも 1 種の脂肪族アルコールのメタクリレートまたはアクリレートとから構成され、MFI (メルトフローインデックス) が 1 0 0 g / 1 0 分以上である、少なくとも 1 種のコポリマー (MFI は、荷重 2 . 1 6 kg を用い 1 9 0 °C で測定または定量したもの)、または

B 2) 1 ~ 6 0 0 mg KOH / g のポリカーボネートの OH 値 (DIN 53240 、パート 2 による) を有する、少なくとも 1 種の高分岐状もしくは超分岐状ポリカーボネート、または

B 3) $A_x B_y$ タイプの少なくとも 1 種の高分岐状もしくは超分岐状ポリエステル (ここで、x が少なくとも 1 . 1 、y が少なくとも 2 . 1 である)、または

B 4) 低分子量の、一般式 (I) :



の少なくとも 1 種のポリアルキレングリコールエステル (PAGE)

10

20

30

40

50

[式中、

Rは、1～20個の炭素原子を有する分岐状または直鎖状のアルキル基であり、

Zは、分岐状または直鎖状のC₂～C₁₅アルキレン基であり、

そしてnは、2～20の整数である]、または

以下の混合物：B1)とB2)、もしくはB2)とB3)、もしくはB1)とB3)
、もしくはB1)とB2)とB3)、もしくはB1)とB4)、もしくはB2)とB4)
、もしくはB3)とB4)、もしくは部材B1)～B4)の三元混合物（いずれの場合においてもA）と共に使用）、

から構成される混合物を含むことを特徴とする、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

自動車分野及び非自動車分野における、好ましくは自動車、鉄道車両、航空機、船舶、そり、もしくはその他の輸送手段における、電気機器または電子機器、家庭用機器、家具、ヒーター、スクーター、ショッピングカート、棚、階段、エスカレーターのステップ、マンホールの蓋における、請求項1～8のいずれか一項に記載の軽量部材の使用。

【請求項12】

前記軽量部材が、自動車において、ルーフ構造物のため、ピラー構造物のため、シャシー構造物のため、縦部材構造物のため、フロントエンド構造物のため、ペダル構造物のため、ドア構造物及びフラップ構造物のため、インストルメントパネル・支持構造物のため、オイルパンのため、シート構造物のため、歩行者保護ビーム、トランクの蓋のための専用のスラムパネル、スライディングルーフ支持部品、ダッシュボード支持部品（クロスカービーム）、ステアリングコラムリテーナ、防火壁、動力伝達系のペダルブロック、及びBピラーモジュールのため、縦部材とBピラーを連結させるためのジョイント要素、横部材、ホイールサラウンド、ホイールサラウンドモジュール、クラッシュボックス、リヤエンド、スペアタイヤパン、エンジンカバー、エンジンオイルパン、水タンクアセンブリ、エンジン補強系（フロントエンド補強系）、シャシー部材、車両フロア、敷居、敷居補強系、フロア補強系、シート補強系、クロスシート部材、フレーム、シートシェル、安全ベルトと一体化または非一体化のリヤシートバックレスト、荷物棚、完全な車両・ドア構造、Aピラーの連結のためのジョイント要素、横部材、フロア補強系、クロスシート部材、バルブカバー、発電機もしくは電動モータのためのエンドシールドにおいて使用されることを特徴とする、請求項11に記載の軽量部材の使用。

【請求項13】

亜鉛メッキ鉄及び一体成形熱可塑性プラスチックで構成される基体から構成されるハイブリッド設計の軽量部材を含む車両またはその他の輸送手段、好ましくは自動車、鉄道車両、航空機、船舶、そりまたはスクーターであって、前記熱可塑性プラスチックがポリアミドであることを特徴とする、車両またはその他の輸送手段。

【請求項14】

2.0～4.0の相対溶液粘度（m-クレゾール中25での測定）を有する、ナイロン-6（PA6）またはナイロン-6,6（PA66）、または以下の、

A) 99.99～10質量部、好ましくは99.5～40質量部、特に好ましくは99.0～55質量部のポリアミドと、

B) 0.01～50質量部、好ましくは0.25～20質量部、特に好ましくは1.0～15質量部の、以下の、

B1)少なくとも1種のオレフィン、好ましくは-オレフィンと、少なくとも1種の、脂肪族アルコール、好ましくは1～30個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのメタクリレートまたはアクリレートとから構成されるコポリマーであって、100g/10分以上のMFI（このMFI（メルトフローインデックス）は、190で、2.16kgの試験荷重を用いて測定または定量したものである）を有する、コポリマー、または

B2)1～600mg KOH/gのポリカーボネートのOH価（DIN 53240、パート2による）を有する、高分岐状もしくは超分岐状ポリカーボネート、または

B3)A_xB_yタイプの高分岐状もしくは超分岐状ポリエステル（ここで、xが少な

10

20

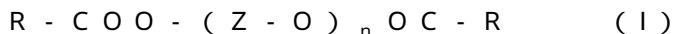
30

40

50

くとも 1 . 1 、 y が少なくとも 2 . 1 である) 、または

B 4) 低分子量の、一般式 (I) :



のポリアルキレングリコールエステル (P A G E)

[式中、

R は、 1 ~ 20 個の炭素原子を有する分岐状または直鎖状のアルキル基であり、

Z は、分岐状または直鎖状の C₂ ~ C₁₅ アルキレン基であり、

そして n は、 2 ~ 20 の整数である] 、または

以下の混合物 : B 1) と B 2) 、もしくは B 2) と B 3) 、もしくは B 1) と B 3) 、もしくは B 1) と B 2) と B 3) 、もしくは B 1) と B 4) 、もしくは B 2) と B 4) 、もしくは B 3) と B 4) 、もしくは部材 B 1) ~ B 4) の三元混合物 (いずれの場合においても A) と共に使用)

10

の群から選択される少なくとも 1 種のさらなる流動性改良剤、

から構成される混合物を含むポリマー成形組成物を使用し、ここで、基体と熱可塑性プラスチックとの間の堅固なかみ合い連結が、前記基体の亜鉛メッキ鉄表面を介して達成されるが、その表面が、酸処理、ソーダ処理、アミン処理、陽極処理、塩基処理またはレーザー処理の群からのプロセスにより前処理されており、前記軽量部材が車両の内部に組み込まれることを特徴とする、請求項 13 に記載の車両またはその他の輸送手段。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハイブリッド設計の軽量部材に関するが、これは、ハイブリッド部材または中空チャンバ軽量部材とも呼ばれ、亜鉛メッキ鉄から構成され、かつ熱可塑性プラスチックによって強化されて、高い機械負荷を伝達するのに適した基体から構成されるが、その物理的性質を改良する目的で、その熱可塑性プラスチックには特定の流動助剤が添加されている。

【0002】

適切に設計されたこれらの軽量部材は、車両部品において、または事務用機器もしくは家庭用機器もしくはその他の機器における耐力要素において、または装飾目的のための設計要素において使用される。

30

【0003】

ハイブリッド設計の軽量部材 (以後において、ハイブリッド部材と呼ぶこともある) の特徴は、ほとんどの場合、金属から構成される基体か、または必要に応じてシェルタイプの中空体を、それらの上に接着させるか、それらの中に導入されたプラスチック部品とかみ合い連結 (interlock connectioning) させることである。本発明の目的においては、それらは軽量部材とも呼ばれるし、シェルタイプの部材の場においては、中空チャンバ軽量部材とも呼ばれる。

【背景技術】

【0004】

(特許文献 1) には、好ましくは金属から構成される 2 種以上の部品を含む、取り外し不能な連結が開示されているが、その連結はプラスチックから構成され、連結されるべき部品を取り入れた金型の中で、たとえば射出成形プロセスによって製造される。(特許文献 2) には、シェルタイプの基体から構成される、ハイブリッド設計の軽量部材が開示されているが、その内部には基体に堅固に連結された補強リブがあり、その補強リブが一体成形 (moulded-on) プラスチックから構成され、基体に対するそれらの連結が、基体に穿孔を設ける方法によって不連続な連結部位として達成され、プラスチックがそこを通過し、穿孔領域を横断して拡がり、堅固なかみ合い連結を達成している。

40

【0005】

(特許文献 3) には、金属及びプラスチックから構成される「一体構造物 (integrated structures) 」が開示されており、二つの部材を相互に堅固に連

50

結させるための多くの手段が記載されている。（特許文献4）には、また別の手段が開示されていて、すなわち二段の操作を用い、その第一段では、シェルタイプの金属部品上でプラスチックを成形して、そのプラスチックが金属部品の開口部を通過して反対側にバリ物質が残るようにし、次いで、さらなる加工操作を必要とした後で、それらの材料が堅固にかみ合い連結される。（特許文献5）には、ハイブリッド部材を製造するために、金属コアに完全ではなく、ほんの部分的にプラスチックでオーバーモールドさせることによって、堅固なかみ合い連結を得ることが可能となるとの開示がある。（特許文献6）にはさらなる変法の記載があり、そこでは、オーバーモールドさせたプラスチックを用いて堅固なかみ合い連結が得られるように、金属部品が上下両方に開口部を備えている。（特許文献7）には、少なくとも2種の異なった材料、たとえばプラスチックと金属、または異なった金属もしくは異なったプラスチックのシート様の加工物から構成される複合材料プラスチック部品の記載があるが、その加工物は、それらの周辺領域において相互に連結されて、その連結が一体成形熱可塑性プラスチックで構成されている。（特許文献8）には、ハイブリッド設計のシートタイプの軽量部材が開示されている。（特許文献9）には、熱可塑性プラスチックから構成される一体化された閉鎖部分を有するチャネルまたはチューブの形態のハイブリッド部材が開示されている。

【0006】

高い安定性、衝突事故の際の高いエネルギー吸収性、及び軽量化が重要であるようなところでは、すなわち、たとえば自動車の構造においては、ハイブリッド設計の軽量部材が優れた適合性を有しているということはずっと以前から認識されていた。（特許文献10）には、フロントエンドの長さほぼ全体にわたって延在する少なくとも一つの剛直なクロスバー（*transverse bar*）と、プラスチックから構成され、その剛直なクロスバーの末端領域に注型された少なくとも一つの支持部品とを有する、自動車のフロントエンドが開示されている。（特許文献11）には、自動車のフロントモジュールのための耐力構造物が開示されているが、それは、鋼鉄シートの基体、非強化非晶質熱可塑性プラスチック材料、ガラス纖維強化熱可塑性プラスチック、及びさらにたとえば、ポリアミドから構成されるリブ構造で構成されている。（特許文献12）には、対向して配列した金属シートと、熱可塑性プラスチックまたは熱硬化性プラスチックから構成される連結リブとから構成される、バンパーシステムまたはエネルギー吸収材要素が開示されている。（特許文献13）には、自動車のブレーキペダル、クラッチペダル、またはアクセルペダルにおけるハイブリッド技術の使用が開示されている。（特許文献14）には、さらに、自動車のラジエータ装置のためのハイブリッド構造を使用した支持構造の記載がある。（特許文献15）には、ハイブリッド設計の車両フロントモジュールにおける上側横部材（*upper transverse member*）が開示されている。（特許文献16）には、自動車におけるハイブリッド設計の横部材の記載がある。（特許文献17）には、自動車のフロントエンドパネルのまた別な例が与えられているが、この場合その材料は、金属部品全体のまわりに射出成形されているのではなく、それを覆うウェブの形態をとっている。ハイブリッド設計の軽量部材は、フロントエンドやペダルに使用されるだけではなく、車両の車体構造の中のどこででも使用される。この例は、以下の特許に与えられている：（特許文献18）（ドアケーシングを有する車両ドア）、（特許文献19）（車両の実車体構造）、及び（特許文献20）（自動車の耐力要素）。

【0007】

高流動性の熱可塑性プラスチック組成物は、広く各種の成形プロセスで、たとえば射出成形用途などにおいて、関心を持たれている。例を挙げれば、電気及び電子産業、及び自動車産業における薄肉部材では、対応する射出成形機器において最小限の充填圧力または型締め力を使用しながら、金型に充填することを可能とするために、その熱可塑性プラスチック組成物の粘度が低いことが要求される。このことはさらに、分割ゲートシステム（*shared gating system*）の方法によって複数の射出成形部材を同時に充填することとも関連するが、この方法は多数個取り金型として知られている。さらに、低粘度の熱可塑性プラスチック組成物は、多くの場合、サイクル時間の短縮を可能とす

る。良好な流動性はさらに、たとえばガラス纖維含量及び／または鉱物質含量が40重量%を超えるような高充填熱可塑性プラスチック組成物の場合には、特に極めて重要である。

【0008】

しかしながら、上述の用途における金属・プラスチック複合材料の堅固さは、金属における穿孔と、その穿孔を通過した、流れる熱可塑性プラスチックによって主として達成されることが、今や明らかとなってきた。この欠点は、第一には、追加の量の熱可塑性プラスチックが必要となり、その結果重量が増加すること、ならびに、(特許文献21)による追加のウェブがない限り、その堅固なかみ合い連結が主として穿孔部分に存在することである。そのためには、金属表面のかなりの部分が、金属のプラスチックに対する堅固なかみ合い連結にはまったく利用されていない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】獨国特許出願公開公報第27 50 982号明細書

【特許文献2】歐州特許出願公開第0 370 342A号明細書

【特許文献3】国際公開第2002/068257A1号パンフレット

【特許文献4】国際公開第2004/071741A1号パンフレット

【特許文献5】歐州特許第1 294 552B1号明細書

20

【特許文献6】国際公開第2004/011315A1号パンフレット

【特許文献7】国際公開第2001/38063A1号パンフレット

【特許文献8】歐州特許出願公開第1 223 032A2号明細書

【特許文献9】米国特許第6,761,187B1号明細書

【特許文献10】歐州特許第0 679 565B1号明細書

【特許文献11】歐州特許第1 032 526B1号明細書

【特許文献12】獨国特許出願公開第100 53 840A1号明細書

【特許文献13】国際公開第2001/40009A1号パンフレット

【特許文献14】歐州特許第1 211 164B1号明細書

【特許文献15】獨国特許出願公開第101 50 061A1号明細書

30

【特許文献16】米国特許第6,688,680B1号明細書

【特許文献17】歐州特許出願公開第1 380 493A2号明細書

【特許文献18】獨国特許第100 18 186B4号明細書

【特許文献19】歐州特許出願公開第1 232 935A1号明細書

【特許文献20】獨国特許出願公開第102 21 709A1号明細書

【特許文献21】歐州特許出願公開第13 80 493A号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明の目的は、ハイブリッド設計の中空チャンバ軽量部材を製造することにあるが、この部材は、第一には、従来技術から公知の利点、たとえば、座屈抵抗性が高い、ねじれ安定性が高い、比較的高強度である、比較的軽量である、製造時の金型温度が比較的低いという利点を有しながら、その金属・プラスチック複合材料が、金属の個別の穿孔または金属の周りのウェブによって得られるのではなく、それに代えて、金属表面の上でプラスチックの形態が全面的な接触表面を有している。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

その目的は達成され、従って本発明は、亜鉛メッキ鉄で構成され、補強構造を有する基体から構成される軽量部材を提供するが、ここでその補強構造は、その基体に堅固に連結されており、一体成形(moulded-on)熱可塑性プラスチックから構成されるが、使用される熱可塑性ポリマー成形組成物が、99.99~10質量部、好ましくは99

50

.5 ~ 4.0 質量部、特に好ましくは 9.9 .0 ~ 5.5 質量部の、少なくとも 1 種の脂肪族、半晶質の、熱可塑性ポリアミドを含むポリアミド成形組成物を含むこと、及びその亜鉛メッキ鉄が、酸処理、ソーダ処理、アミン処理、陽極処理、塩基処理またはレーザー処理の群からのプロセスによって前処理されていることを特徴とする。

【0012】

ここで明確にしておくが、本発明の範囲には、一般的な用語または好ましい範囲として先に挙げた定義及びパラメーターのすべてを各種所望の組合せとしたものが包含されるということに注意されたい。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】本発明によるルーフ構造を示す図である（「a」は、一体成形リブ構造を有する薄板形材である）。

【図 2】本発明による車両のためのピラー構造を示す図である（「A」は、A ピラー、「B」は B ピラー、「C」は C ピラーである）。

【図 3】本発明による B ピラー（B）を示す図である（その内部薄板が、リブ構造中の一体成形プラスチックを用いて強化されている。「X」は、点溶接が可能な位置を示している）。

【図 4】本発明による自動車のための敷居構造物を示す図である（「Y」は、フロント側の縦部材、「Z」はリヤ側の縦部材である。「A」は図 5 の切断面を示す）。

【図 5】図 4 による敷居を A - A で切断した図である（「i」は溶接連結であり、「j」は敷居の外部薄板であり、「k」は敷居の内部薄板であり、「l」は自動車の下部薄板であり、「m」は敷居の内部薄板の上に成形したプラスチックリブ構造である）。

【図 6】自動車のオイルパンを示す図である（「a」はねじ山のための孔と辺縁封鎖溝とを有する一体成形フランジであり、「b」はその薄板の上の一体成形プラスチックリブであり、「c」はオイル抜き出しのためのねじ止めのための一体成形ねじ山である）。

【図 7】本発明によるシャシー構造を示す図である（「d」は薄板であり、「e」は薄板上の、一体成形プラスチックの形態を用いたスタビライザインサートである）。

【図 8】本発明による 3 種のフロントエンド構造物を示す図である（プラスチックを用いてオーバーモールドした薄板形材から構成される。そのプラスチック部品のリブ構造は、明瞭に識別できる）。

【図 9】本発明によるインストルメントパネル支持構造を示す図である（「f」は一体成形リテーナと締め付け点を有する密閉された薄板形材である）。

【図 10】一体成形リテーナと締め付け点を有する、インストルメントパネル支持体または CCB のための、本発明によるオープンシェル薄板形材の図である。

【図 11】本発明による内部ドア構造（薄板シェル）を示す図である（「g」は一体成形リブ構造及び締め付け点である）。

【図 12】自動車のためのペダル構造物を示す図である。

【図 13】本発明によるシート構造物を示す図である（「h」はインサートするための薄板形材であり、「i」は成形されるプラスチック形態 / リブ構造である）。

【発明を実施するための形態】

【0014】

使用するのに好ましいポリアミドは、2.0 ~ 4.0 の相対溶液粘度（m - クレゾール中 2.5 での測定）を有するナイロン - 6 (PA 6) 及びナイロン - 6 , 6 (PA 66) 、特に好ましくは 2.3 ~ 2.6 の相対溶液粘度（m - クレゾール中 2.5 での測定）を有するナイロン - 6 、または以下のものから構成される混合物であり：

A) 9.9 .99 ~ 1.0 質量部、好ましくは 9.9 .5 ~ 4.0 質量部、特に好ましくは 9.9 .0 ~ 5.5 質量部のポリアミドと、0 .01 ~ 5.0 質量部、好ましくは 0 .25 ~ 2.0 質量部、特に好ましくは 1 .0 ~ 1.5 質量部の、以下の群からの少なくとも 1 種の成分 B) のさらなる流動性改良剤、

10

20

30

40

50

B 1) 少なくとも 1 種のオレフィン、好ましくは - オレフィンと、少なくとも 1 種の、脂肪族アルコール、好ましくは 1 ~ 30 個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのメタクリレートまたはアクリレートとから構成されるコポリマーであって、100 g / 10 分以上の MFI (この MFI (メルトフローインデックス) は、190 で、2.16 kg の試験荷重を用いて測定または定量したものである) を有する、コポリマー、または

B 2) 1 ~ 600 mg KOH / g のポリカーボネートの OH 値 (DIN 53240、パート 2 による) を有する、高分岐状もしくは超分岐状ポリカーボネート、または

B 3) A_x B_y タイプの高分岐状もしくは超分岐状ポリエステル (ここで、x が少なくとも 1.1、y が少なくとも 2.1 である)、または

B 4) 一般式 (I) の低分子量のポリアルキレングリコールエステル (PAGE)



[式中、

R は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する分岐状または直鎖状のアルキル基であり、

Z は、分岐状または直鎖状の C₂ ~ C₁₅ アルキレン基であり、

そして n は、2 ~ 20 の整数である]、または

B 1) と B 2)、または B 2) と B 3)、または B 1) と B 3)、または B 1) と B 2) と B 3)、または B 1) と B 4)、または B 2) と B 4)、または B 3) と B 4) の混合物、または成分 B 1) ~ B 4) の三元混合物 (いずれの場合も A) と共に使用)、ここで、基体と熱可塑性プラスチックとの間の堅固なかみ合い連結が、その基体の亜鉛メッキ鉄表面によって達成される。

【 0015 】

しかしながら、本発明においては、ポリアミドという用語には、星状構造を有する高分子鎖を含むポリアミド、及び直鎖状高分子鎖を含むポリアミドも包含される。その構造によって改良された流動性を与える、これらのポリアミドは、独国特許 699 906 29 T2 号明細書に従って、モノマーの混合物を重合させることによって得られるが、ここでその混合物には少なくとも以下のものが含まれる :

a) 一般式 (II) R₁ - (-A-Z)_m のモノマー、

b) 式 (IIIa) X - R₂ - Y 及び (IIIb) R₂ - NH - C = O のモノマー、

c) 一般式 (IV) Z - R₃ - Z のモノマー

[式中、

R₁ は、少なくとも 2 個の炭素原子を含み、ヘテロ原子を含んでいてもよい、直鎖状もしくは環状、芳香族もしくは脂肪族炭化水素基であり、

A は、共有結合であるか、または 1 ~ 6 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基であり、Z は、第一級アミン基またはカルボキシ基であり、

R₂ 及び R₃ は、同一であっても異なっていてもよいが、2 ~ 20 個の炭素原子を含み、ヘテロ原子を含んでいてもよい、脂肪族、脂環族もしく芳香族、置換もしくは非置換の炭化水素基であり、

X がカルボニル基であれば Y が第一級アミン基であり、X が第一級アミン基であれば Y がカルボニル基であり、m は、3 ~ 8 の整数である]

【 0016 】

モノマー混合物中の式 (II) のモノマーのモル濃度は 0.1 % ~ 2 % であり、式 (IV) のモノマーの濃度は 0.1 % ~ 2 % であり、全体を 100 % とするための残量が、一般式 (IIIa) 及び (IIIb) のモノマーに相当する。これらのポリアミドは、成分 B) の使用とは独立して使用してよいが、その理由はこれらのポリアミドが、それらの星状構造のためにすでに高い流動性を示すからである。

【 0017 】

亜鉛メッキ鉄は、鉄の構造物または鉄板を、それらが錆びるのを防ぐために、亜鉛を使用してコーティングして製造する。この場合、鉄物品または鋼物品を、幾つかのタールまたはスズ塩及び硫酸銅を含む希硫酸中で酸洗いし、サンドブラストにかけ、塩化アンモニ

10

20

30

40

50

ウム溶液中に浸漬し、加熱チャンバ内で乾燥させ、次いでまだ熱いうちに、予めその融点よりも十分高い温度に加熱しておき、酸化を防止するために塩化アンモニウムの被覆を有する亜鉛の中に浸漬させる。

【0018】

その亜鉛メッキされた物品を水に浸け、ブラシを用いて擦り、おがくず中で乾燥させる。比較的小さな物品を大量に溶融亜鉛の中に浸漬させ、1分後に孔を開けたひしゃくを使用して取り出し、反射炉の中で木炭粉末下で加熱して赤熱させ、過剰の亜鉛を溶融させて除去する。

【0019】

亜鉛メッキ鉄においては、亜鉛が高電位であって、酸化を受ける唯一の物質であり、それに対して、鉄は露出していても、腐食を受けないままに残る。亜鉛の保護効果は、空気中では4~6mmの距離まで及び、水中ではさらに深くまで効果がある。亜鉛メッキプロセスは、前記のような利点があるために、極めて広い範囲で使用されており、薄板及びワイヤの取扱いが容易となるように特別な装置が使用される。亜鉛は、クレーの内部ライニングを有する鉄製のトラフまたは煉瓦造りの浴の中で溶融され、亜鉛メッキするための部材は、その溶融金属の中に漬けるか、または適切な速度でその浴の中を通過させる。

【0020】

本発明において好適な薄板部品は、面積1平方メートルあたり45~300gの亜鉛を含み、したがって、その亜鉛層の強度は0.006~0.043mmと推定することができる。

10

20

【0021】

場合によっては、鉄を先に電気亜鉛メッキしておいて、溶融亜鉛がより堅固に接着するようとする。この目的十分に達成できるまた別な方法では、亜鉛ボックス内で塩化アンモニウムを含む塩化亜鉛溶液に、酸洗い及びサンドblast処理をした物品を入れ、2分後にそれらを取り出し、下から加熱した薄板の上で乾燥させ、それらを直ちに溶融亜鉛の中に浸漬させる。

【0022】

本発明においては、鋼製または鉄製の、本発明において使用される亜鉛メッキされた基体を、基体と熱可塑性プラスチックとの間で堅固なかみ合い連結が得られるようにするために、さらなる表面処理にかける。鉄基体または鋼基体を単に亜鉛メッキするだけでは、堅固なかみ合い連結が得られないことが明らかに見出された。本発明においては、亜鉛メッキ鉄/鋼基体を前処理することが必要であり、それは、原理的には各種のプロセスにより達成することが可能である。酸処理、ソーダ処理、アミン処理、陽極処理、塩基処理またはレーザー処理の群からの、本発明における前処理プロセスがここでは使用される。本発明の一つの好ましい実施態様においては、その他の表面変性法を用いて、上述のタイプの処理で調製した亜鉛の表面積をさらに増加させることも可能である。ここで、一つの好ましい実施態様では、傾斜接着促進剤層(プラスチック-金属)を使用するが、それは溶射法によって適用し、接着力を向上させるまた別な方法を与える。

30

【0023】

欧洲特許出願公開第1 958 763 A1号明細書または欧洲特許出願公開第1 559 541 A1号明細書には、本発明において好ましい上述の前処理法の例が挙げられている(その全内容を参照により本発明に援用するものとする)。したがって、酸処理の場合には、無機酸、特に好ましくは前記無機酸の水溶液、特に塩酸、硫酸、硝酸、またはフッ化水素アンモニウムの水溶液を使用するのが好ましい。

40

【0024】

ソーダ処理の場合には、苛性ソーダ(NaOH)を使用するのが好ましい。

【0025】

アミン処理の場合には、アンモニア、ヒドラジン、または有機アミンの水溶液を使用するのが好ましい。本発明の目的においては、好ましい有機アミンは、以下の群からのアミンである:メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチル

50

アミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、エタノールアミン、アリルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アニリンなど。

【0026】

陽極処理の場合には、亜鉛メッキ鉄／鋼部品または亜鉛メッキ鉄ム基体を調製して油脂を除去し、次いでアルカリ処理にかけ、最後に酸性水溶液中での陽極プロセスにおいて、酸化物層を電気分解的にコーティングさせる。アルカリ処理では、50～90で10～20%の濃度の苛性ソーダの水溶液を使用してから、化学研磨を行うのが好ましい。このプロセスにおいては、亜鉛メッキ部材を、無機酸、好ましくは硝酸、リン酸、または硫酸などの高濃度水溶液中に80～100で数秒間浸漬させる。

【0027】

アルカリ処理プロセスでは、アルカリ金属水酸化物もしくはアルカリ土類金属水酸化物、または炭酸ナトリウムもしくは炭酸カリウムの水溶液を使用するのが好ましい。特に好ましい水酸化物は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、または水酸化ラジウムの群からの水酸化物である。

【0028】

レーザー処理の場合には、Nd:YAGパルスレーザーを、必要に応じて検流計スキャンシステムと組み合わせて使用する。この方法では、鉄基体の亜鉛表面に各種の構造物を適用することができる。好適な構造物は、構造密度が0.15の点構造物、構造密度が0.31の線構造物、または構造密度が0.53のクロス構造物(cross structure)である。それらの構造物の幅は、好ましくは20マイクロメートルである。それらの構造物の深さは、好ましくは30マイクロメートルである。分離は、好ましくは100マイクロメートルである(Joining Plastics, 3/08, p. 210～217)。

【0029】

したがって、本発明の目的においては、「亜鉛メッキ鉄」という用語は常に、鉄または鋼から構成される亜鉛メッキされた基体であって、さらにそれが予め表面処理にかけられているが、ここで酸処理、ソーダ処理、アミン処理、陽極処理、塩基処理、またはレーザー処理の群からの前処理が実施されていることを意味している。

【0030】

一つの好ましい実施態様においては、一体成形熱可塑性プラスチックと亜鉛メッキ鉄から構成される基体との間の堅固なかみ合い連結は、不連続な連結部位を介して、特に基体中の穿孔を介しても達成され、熱可塑性プラスチックがそれらの穿孔の中を通過し、穿孔領域を横断して拡がり、それによって、鉄基体の亜鉛メッキされた表面を介して、いずれの場合においてもすでに達成されている堅固なかみ合い連結をさらに補強する。

【0031】

次いで、熱可塑性プラスチックの一体成形を、好ましくは、一操作で実施する。オーバーモールドを必要とする穿孔をさらに依然としてその基体が有しているような場合には、熱可塑性プラスチックの一体成形及びオーバーモールドの手順を、1段、2段、または3段もしくはもっと多くの段数で実施することができ、さらにその成形プロセスが、反対側のバリ物質の上にも実施されて栓を与えることもできる。

【0032】

亜鉛メッキ鉄から構成される基体は、たとえば熱可塑性プラスチックから構成される補強リブのような補強構造を受け入れられるようにするために、好ましくはシェルタイプの形状、特に好ましくはU字形を有している。亜鉛メッキ鉄から構成される基体は、車両ドアの場合や、以下において列挙するような自動車のためのそれに代わる部材において、別の形状を有していることもできる。亜鉛メッキ鉄から構成される基体の三次元形状は、実質的には、製造する成形品の形状で決まる。

【0033】

本発明によるハイブリッド設計の軽量部材の製造に使用する場合、その熱可塑性プラスチックの加工方法としては、公知の成形プロセス、好ましくは射出成形法、溶融押出し法

10

20

30

40

50

、圧縮成形法、スタンピング成形法、または吹込み成形法が挙げられる。

【0034】

本発明においては、ポリアミドを、熱可塑性プラスチックとして、または加工する成形組成物における成分A)として使用する。本発明において好ましいポリアミドは、たとえば、Kunststoff-Taschenbuch [=Plastics Handbook] (Saechtling編)、1989年版に記載があり、それには供給業者も記載されている。当業者ならば、それらのポリアミドの製造プロセスは公知である。達成するべき効果は、ハイブリッド技術を使用するための先に引用された従来技術において公知の変法すべてから明らかであり、それは、その熱可塑性プラスチックが堅固に連結されるのが、亜鉛メッキ鉄基体の表面のほんの一部分だけか、または全表面にわたってか、欧洲特許出願公開第1 380 493 A2号明細書の場合のようにそれらを取り巻くウェブを形成するだけかには関係なく、またその熱可塑性プラスチックがさらに、接合によって位置に保持されるのか、またはたとえばレーザーによって亜鉛メッキされた鉄基体に連結されるのか、または国際公開第2004/071741号パンフレットにおけるように、さらなる操作を用いてプラスチック部品と金属部品との堅固なかみ合い連結を得るのかには関係ない。

10

【0035】

成分A)として使用される好適なポリアミドは、ナイロン-6(PA6)もしくはナイロン-6,6(PA66)、または主としてポリアミドを含むブレンド物である。

20

【0036】

本発明においては成分A)として使用される特に好ましいポリアミドは、ジアミンとジカルボン酸から、及び/または少なくとも5個の環員を有するラクタムから、または対応するアミノ酸から出発して製造することが可能な半晶質のポリアミドである。この目的のために使用可能な出発物質は、脂肪族及び/または芳香族ジカルボン酸、たとえば、アジピン酸、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、脂肪族及び/または芳香族ジアミン、たとえば、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,9-ノナンジアミン、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、異性体のジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルプロパン、ビスマミノメチルシクロヘキサン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、アミノカルボン酸、たとえば、アミノカプロン酸、または相当するラクタムである。複数の上述のモノマーから構成されるコポリアミドも含まれる。

30

【0037】

本発明において好ましいポリアミドは、カプロラクタムから、極めて特に好ましくは-カプロラクタムから製造されるもの、ならびに、PA6、PA66、及びポリマー鎖中のそれぞれのポリアミド基に3~11個のメチレン基を有する、その他の脂肪族及び/または芳香族ポリアミド、または対応するコポリアミド、をベースとしてコンパウンドした材料のほとんどである。

30

【0038】

本発明においては成分A)として使用される半晶質のポリアミドは、他のポリアミドとの混合物及び/またはさらなるポリマーとの混合物で使用することも可能である。したがって、独国特許第699 09 629 T2号明細書に従うポリアミドを使用することが可能であるが、その明細書においては、存在している星型の高分子鎖の数パーセントが50%~90%である。

40

【0039】

慣用される添加剤をポリアミドの溶融物に混合したり、表面に適用したりすることが可能であるが、そのようなものの例としては、離型剤、安定剤及び/または流動助剤が挙げられる。

【0040】

しかしながら、それに代わるべき一つの実施態様においては、再循環PA材料を、必要に応

50

じて、ポリアルキレンテレフタレート、たとえばポリブチレンテレフタレート(P B T)との混合物の中で使用することも可能である。

【0041】

本発明においては、「再循環物(r e c y c l a t e s)」という用語には以下のものが含まれる:

1) 「産業(p o s t - i n d u s t r i a l) 再循環物」; 重縮合反応の際に出る生産廃棄物、または射出成形による加工の際に生じるスプルー、射出成形または押出成形からのスタートアップ時生成物、または押出成形シートもしくはフォイルのへり切り、ならびに

2) 「使用済み(p o s t - c o n s u m e r) 再循環物」; 最終消費者の使用後に集め、処理したプラスチック。 10

【0042】

いずれのタイプの再循環物も、リグラインドの形態またはペレットの形態のいずれかで使用することができる。後者の場合には、分離精製した後に、原料の再循環物を押出機中で溶融させ、ペレット化する。ほとんどの場合、これによって、さらなる加工工程における取扱い、自由流動性、及び計量性がよくなる。

【0043】

ペレット化された再循環物またはリグラインドの形態のもののいずれも使用することが可能であるが、この場合の最大エッジ長さが 10 mm、好ましくは 8 mm とするべきである。 20

【0044】

ポリアミドに流動性改良剤を添加することも意図するのなら、本発明において使用される成形組成物には、少なくとも 1 種の成分 B) が含まれていることが可能であるが、使用される成分 B) には、B 1) 及び / または B 2) 及び / または B 3) 及び / または B 4) の群からの流動性改良剤を含むことができる。

【0045】

本発明において、B 1) はコポリマー好ましくは少なくとも 1 種のオレフィン、好ましくは - オレフィンと、少なくとも 1 種の脂肪族アルコールのメタクリレートまたはアクリレートとから構成されるランダムコポリマーである。一つの好ましい実施態様においては、これらは、少なくとも 1 種のオレフィン、好ましくは - オレフィンと、少なくとも 1 種のメタクリレートまたはアクリレートから構成されるランダムコポリマーで、M F I が 100 g / 10 分以上、好ましくは 150 g / 10 分以上、特に好ましくは 300 g / 10 分以上のものであるが、ここで、本発明の目的においては、M F I (メルトフローインデックス) とは、試験荷重 2.16 kg で、190 で一律に測定または定量したものである。M F I の上限は約 900 g / 10 分である。 30

【0046】

一つの特に好ましい実施態様においては、コポリマー B 1) が、エポキシド、オキセタン、酸無水物、イミド、アジリジン、フラン、酸、アミン、及びオキサゾリンからなる群から選択されるさらなる反応性官能基を含むモノマー単位を、4 重量 % 未満、特に好ましくは 1.5 重量 % 未満、極めて特に好ましくは 0 重量 % 未満の量で含む。 40

【0047】

コポリマー B 1) の構成成分として適したオレフィン、好ましくは - オレフィンは、好ましくは 2 ~ 10 個の炭素原子を有し、非置換であっても、あるいは 1 個または複数の脂肪族、脂環族または芳香族基による置換基を有していてもよい。

【0048】

好適なオレフィンは、エテン、プロパン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、3 - メチル - 1 - ペンテンからなる群から選択されるものである。特に好ましいオレフィンはエテン及びプロパンであり、エテンが特別に好ましい。

【0049】

上述のオレフィンの混合物もまた好適である。 50

【0050】

さらに好ましい実施態様においては、エポキシド、オキセタン、酸無水物、イミド、アジリジン、フラン、酸、アミン、オキサゾリンからなる群から選択されるコポリマーB1)のさらなる反応性官能基が、コポリマーB1)の中に、もっぱらオレフィンの方法で導入される。

【0051】

コポリマーB1)中のオレフィンの含量は、50~90重量%、好ましくは55~75重量%である。

【0052】

コポリマーB1)は、オレフィンと共に、第二の構成成分によってもさらに規定される。好適な第二の構成成分は、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルまたはアリールアルキルエステルであるが、そのアルキル基またはアリールアルキル基は、1~30個の炭素原子で形成されている。ここでは、それらアルキル基またはアリールアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、また、脂環族または芳香族基を含んでいてもよいが、その上に、これは、1個または複数のエーテルまたはチオエーテル官能基で置換されていてもよい。これらに関連して、その他の好適なメタクリレートまたはアクリレートは、1個だけのヒドロキシ基と多くとも30個の炭素原子を有する、オリゴエチレングリコールまたはオリゴプロピレングリコールをベースとするアルコール成分から合成されたものである。

【0053】

例を挙げれば、メタクリレートまたはアクリレートのアルキル基またはアリールアルキル基は、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、tert-ブチル、sec-ブチル、1-ペンチル、1-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、1-ヘプチル、3-ヘプチル、1-オクチル、1-(2-エチル)ヘキシル、1-ノニル、1-デシル、1-ドデシル、1-ラウリル、または1-オクタデシルからなる群から選択することができる。6~20個の炭素原子を有するアルキル基またはアリールアルキル基が好ましい。直鎖状のアルキル基と同じ数の炭素原子を有しているが、より低いガラス転移温度 T_g を与える分岐状のアルキル基も特に好ましい。

【0054】

本発明においては、アリール基とは、芳香族骨格をベースとする分子残基であり、好ましくはフェニル基である。

【0055】

本発明において特に好ましいのは、オレフィンをアクリル酸2-エチルヘキシルと共に重合させたコポリマーB1)である。上述のアクリレートまたはメタクリレートの混合物もまた適している。

【0056】

ここでは、コポリマーB1)中のアクリレート及びメタクリレートの合計量を基準にして、好ましくは60重量%を超える、特に好ましくは90重量%を超える、極めて特に好ましくは100重量%のアクリル酸2-エチルヘキシルを使用する。

【0057】

さらに好ましい実施態様においては、コポリマーB1)の、エポキシド、オキセタン、酸無水物、イミド、アジリジン、フラン、酸、アミン、オキサゾリンからなる群から選択されるさらなる反応性官能基が、コポリマーB1)の中に、もっぱらアクリレートまたはメタクリレートの方法で導入される。

【0058】

コポリマーB1)中のアクリレートまたはメタクリレートの含量は、10~50重量%、好ましくは25~45重量%である。

【0059】

適切なコポリマーB1)の特性は、それらの構成成分だけではなく、それらの低分子量性にもあり、190、加重2.16kgで測定したそれらのMFI値(メルトフローイ

10

20

30

40

50

ンデックス)が、少なくとも100g/10分、好ましくは少なくとも150g/10分、特に好ましくは少なくとも300g/10分である。MFIの上限は約900g/10分である。

【0060】

成分B1)として特に適したコポリマーは、Atofinaから商標Lotryl(登録商標)EHとして供給される材料の群から選択したものであり、それらは通常、ホットメルト接着剤として使用されている。

【0061】

本発明による成形組成物には、B1)に代わるものとしてまたはB1)に加えて、成分B)として、0.01~50重量%、好ましくは0.5~20重量%、特に0.7~10重量%のB2)の少なくとも1種の高分岐状もしくは超分岐状ポリカーボネートで、1~600mg KOH/gのポリカーボネート、好ましくは10~550mg KOH/gのポリカーボネート、特には50~550mg KOH/gのポリカーボネート(DIN 53240、パート2による)のOH価を有するもの、または成分B3)としての少なくとも1種の超分岐状ポリエステル、またはB1)とB2)との混合物、もしくはB2)とB3)との混合物、もしくはB1)とB3)との混合物、もしくはB1)とB2)とB3)との混合物を含むこともできる。10

【0062】

本発明の目的においては、超分岐状ポリカーボネートB2)は、ヒドロキシ基及びカーボネート基を有する非架橋高分子であるが、それらは、構造的、分子的いずれにおいても不均質である。それらの構造は、第一には、デンドリマーの場合と同様に、中央の分子をベースとしていてもよいが、分岐の鎖長が不均質である。第二には、それらが官能性ペンドント基を有する直鎖状構造を有していてもよいし、あるいはそれらが、直鎖状及び分岐状の分子部分を有する両極端を結合していてもよい。デンドリマーポリマー及び超分岐状ポリマーの定義については、P.J.Flory, J.Am.Chem.Soc., 1952, 74, 2718、及びH.Freyら、Chem.Eur.J., 2000, 6, no. 14, 2499も参照されたい。20

【0063】

本発明の文脈においては、「超分岐状」という用語は、分岐度(DB)、すなわち1分子あたりの平均樹枝状結合数プラス平均末端基数が、10~99.9%、好ましくは20~99%、特に好ましくは20~95%であるということを意味している。30

【0064】

本発明の文脈においては、「デンドリマー状」という用語は、その分岐度が99.9~100%であるということを意味している。「分岐度」の定義については、H.Freyら、Acta Polym., 1997, 48, 30を参照されたい。

【0065】

成分B2)は、好ましくは、100~15000g/mol、好ましくは、200~12000g/mol、特には500~10000g/mol(GPC、PMMA標準)の数平均モル質量M_nを有している。

【0066】

そのガラス転移温度Tgは、特には-80~+140、好ましくは-60~120である(DSC、DIN 53765による)。40

【0067】

特に、23における粘度(mPas)(DIN 53019による)は、50~20000、特には100~15000、極めて特に好ましくは200~10000である。

【0068】

成分B2)は、少なくとも以下の工程を含むプロセスによって得るのが好ましい:
a)少なくとも1種の一般式RO[(CO)]_nORの有機カーボネート(CA)を、少なくとも1種の、少なくとも3個のOH基を有する脂肪族、脂肪族/芳香族または芳香族

10

20

30

40

50

アルコール(A L)と反応させ、アルコール R O H を除去して 1 種または複数の縮合物(K)を得る工程であるが、ここで、それぞれの R は他から独立して、1 ~ 2 0 個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分岐状の脂肪族、芳香族 / 脂肪族もしくは芳香族炭化水素基であり、それらの基 R がさらに相互に結合して環を形成していてもよく、そして n は 1 ~ 5 の整数であるか、または

a b) ホスゲン、ジホスゲン、もしくはトリホスゲンを、a) に記載のアルコール(A L)と反応させて塩化水素を除去する工程か、

b) 高官能性、高分岐状、もしくは高官能性、超分岐状ポリカーボネートを得るために縮合物(K)の分子間反応工程であるが、ここで、反応混合物中の O H 基のカーボネートに対する量的な比率を選択して、縮合物(K)が平均して、1 個のカーボネート基と 1 個を超える O H 基、または 1 個の O H 基と 1 個を超えるカーボネート基のいずれかを有するようになる。

【 0 0 6 9 】

ホスゲン、ジホスゲン、またはトリホスゲンを出発物質として使用してもよいが、有機カーボネートが好ましい。

【 0 0 7 0 】

出発物質として使用される、一般式 R O (C O) O R を有する有機カーボネート(C A)の基 R のそれぞれは、他とは独立して、1 ~ 2 0 個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分岐状の脂肪族、芳香族 / 脂肪族もしくは芳香族炭化水素基である。2 個の基 R が相互に結合して環を形成してもよい。その基は、好ましくは脂肪族炭化水素基、特に好ましくは 1 ~ 5 個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または置換もしくは非置換のフェニル基である。

【 0 0 7 1 】

式 R O (C O) O R の単純なカーボネートを使用するのが好ましく、n は好ましくは 1 ~ 3 、特には 1 である。

【 0 0 7 2 】

例を挙げれば、ジアルキルまたはジアリールカーボネートは、脂肪族、芳香脂肪族、もしくは芳香族アルコール、好ましくはモノアルコールをホスゲンと反応させることによって調製することができる。それらは、貴金属、酸素、または N O _x の存在下の C O によって、アルコールまたはフェノールを酸化的カルボニル化させることによっても調製することができる。ジアリールまたはジアルキルカーボネートの調製方法に関しては、「 U l l m a n n ' s E n c y c l o p e d i a o f I n d u s t r i a l C h e m i s t r y , 6 t h e d i t i o n , 2 0 0 0 E l e c t r o n i c R e l e a s e 」(V e r l a g W i l e y - V C H) を参照されたい。

【 0 0 7 3 】

好適なカーボネートの例としては、例えば以下のような脂肪族、芳香族 / 脂肪族または芳香族カーボネートが挙げられる：エチレンカーボネート、プロピレン 1 , 2 - もしくは 1 , 3 - 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、ジブ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、ジベ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、またはジドデシルカーボネート。

【 0 0 7 4 】

n が 2 以上のカーボネートの例としては、ジアルキルジカーボネートたとえばジ(t e r t - ブチル)ジカーボネート、またはジアルキルトリカーボネートたとえばジ(t e r t - ブチル)トリカーボネートが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

脂肪族カーボネート、特にその中の基が 1 ~ 5 個の炭素原子を含むもの、たとえば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブロピルカーボネート、ジブチルカーボ

10

20

30

40

50

ネート、またはジイソブチルカーボネートを使用するのが好ましい。

【0076】

有機カーボネートを、少なくとも3個のOH基を有する少なくとも1種の脂肪族アルコール(AL)、または2種以上の異なったアルコールの混合物と反応させる。

【0077】

少なくとも3個のOH基を有する化合物の例としては以下のものが挙げられる：グリセロール、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、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、トリグリセロール、ポリグリセロール、ビス(トリメチロールプロパン)、トリス(ヒドロキシメチル)イソシアヌレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、フロログルシノール、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、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、または糖類たとえばグルコース、3価またはそれよりも多価のアルコールとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、もしくはブチレンオキシドとをベースとする3価またはそれよりも多価のポリエーテルオール、またはポリエステルオール。本明細書において特に好ましいのは、グリセロール、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、ペンタエリスリトール、ならびに、これらのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドをベースとするポリエーテルオールである。

10

20

30

40

【0078】

これらの多価アルコールは、二価アルコールとの混合物(AL')で使用してもよいが、ただし、使用される全部のアルコールの平均OH官能基数が2を超えていなければならぬ。2個のOH基を有する好適な化合物としては以下のものが挙げられる：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-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-、1,3-、及び1,4-ブantanジオール、1,2-、1,3-、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、レソルシノール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシフェニル、ビス(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(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、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、もしくはそれらの混合物をベースとする2個のOH基を有する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、またはジオールとジカルボン酸をベースとするポリエステルオール。

【0079】

ジオールは、ポリカーボネートの性質を微調節するのに役立つ。二価アルコールを使用する場合には、二価アルコール(AL')の、少なくとも三価のアルコール(AL)に対する比率を、ポリカーボネートの所望の性質に合わせて当業熟練者が決める。アルコール(AL')の量は一般的に、共に使用するすべてのアルコール(AL)及び(AL')の全量を基準にして、0~39.9mol%である。その量は、好ましくは0~35mol%、特に好ましくは0~25mol%、極めて特に好ましくは0~10mol%である。

【0080】

ホスゲン、ジホスゲン、またはトリホスゲンとアルコールまたはアルコール混合物との

50

反応は一般的に、塩化水素の発生を伴いながら起きるし、高官能性高分岐状のポリカーボネートを得るためにカーボネートとアルコールまたはアルコール混合物との反応は、カーボネート分子から単官能のアルコールまたはフェノールの発生を伴いながら起きる。

【0081】

それらの高官能性高分岐状のポリカーボネートは、調製の後では、ヒドロキシ基及び/またはカーボネート基末端を有する、すなわちそれ以上の変化は起きない。それらは、各種の溶媒の中で良好な溶解性を有するが、そのような溶媒としてはたとえば以下のものが挙げられる：水、アルコールたとえばメタノール、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、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシプロピル、酢酸メトキシエチル、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、またはプロピレンカーボネート。

10

【0082】

本発明の目的においては、高官能性ポリカーボネートは、ポリマー骨格を形成するカーボネート基の他に、少なくとも3個、好ましくは少なくとも6個、より好ましくは少なくとも10個の、末端基またはペンドントした官能基を有する反応生成物である。それらの官能基は、カーボネート基及び/またはOH基である。原理的には、末端基またはペンドントした官能基の数には上限はないが、極めて多い数の官能基を有する生成物は、粘度が高いとか溶解性が低いなど、望ましくない性質を有する可能性がある。本発明の高官能性ポリカーボネートは、多くの場合500個以下の末端基またはペンドントした官能基、好ましくは100個以下の末端基またはペンドントした官能基を有する。

20

【0083】

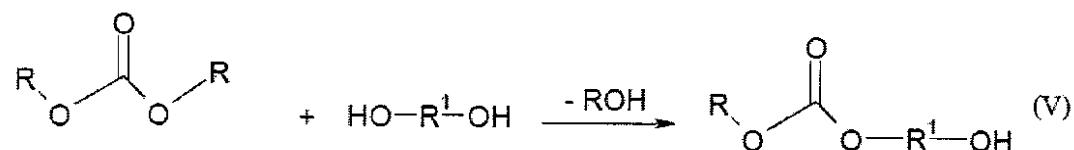
高官能性ポリカーボネートB2)を調製する場合、OH基を含む化合物の、ホスゲンまたはカーボネートに対する比率を調節して、得られる最も単純な縮合物(以後縮合物(K)と呼ぶ)が平均して、1個のカーボネート基もしくはカルバモイル基と1個を超えるOH基、または1個のOH基と1個を超えるカーボネート基もしくはカルバモイル基のいずれかを含むようにする必要がある。本明細書においては、カーボネート(A)とジ-もしくはポリアルコール(B)とで構成される縮合物(K)の最も単純な構造は、XY_nまたはY_nXの配列となるが、ここでXがカーボネート基、Yがヒドロキシ基、そしてnが一般的には1~6、好ましくは1~4、特に好ましくは1~3の数である。ここで单一で残る基である反応性基を以下においては一般的に「焦点基(focal group)」と呼ぶ。

30

【0084】

例を挙げれば、カーボネートと二価アルコールから最も単純な縮合物(K)を調製する際に反応比が1:1であるとすると、平均的な結果は、一般式(V)で表される、XYタイプの分子である。

【化1】

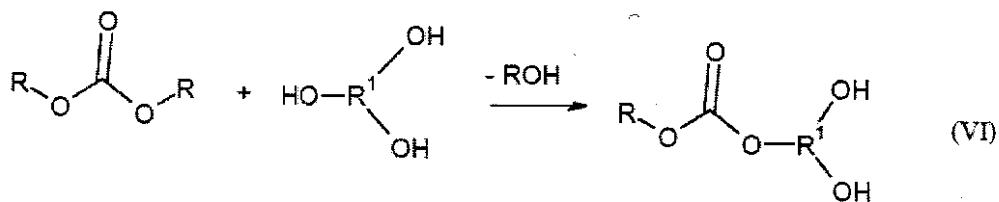


40

【0085】

カーボネートと三価アルコールから縮合物(K)を調製する際に反応比が1:1であるとすると、平均的な結果は、一般式(VI)で表される、XY₂タイプの分子である。ここでは、カーボネート基が焦点基である。

【化2】

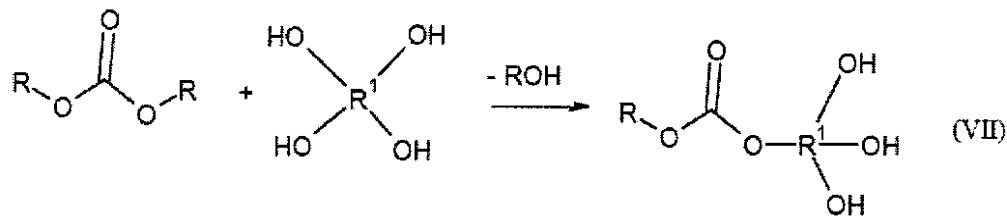


【0086】

カーボネートと四価アルコールから縮合物（K）を調製する際に同様に反応比が1:1であるとすると、平均的な結果は、一般式(VII)で表される、 $X Y_3$ タイプの分子である。ここでは、カーボネート基が焦点基である。

10

【化3】



20

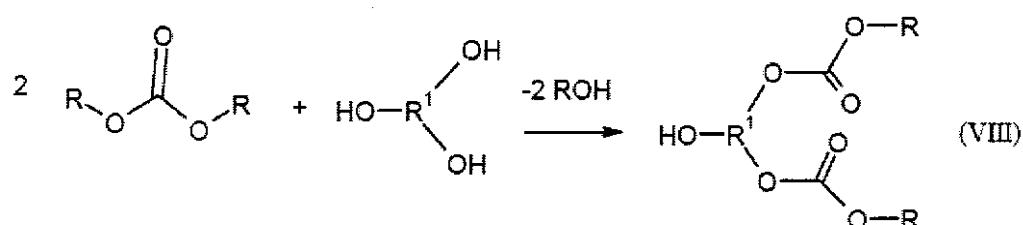
【0087】

式(V)～(VII)中のRは、上述の定義を有しており、R'は脂肪族基または芳香族基である。

【0088】

縮合物（K）は、たとえば、一般式(VIII)に示したようにして、モル反応比2:1で、カーボネートと三価アルコールとから調製してもよい。ここでは、平均的な結果としては $X_2 Y$ タイプの分子であり、OH基がこの場合の焦点基である。式(VIII)においては、R及びR'は、式(V)～(VII)で定義されたものと同じである。

30

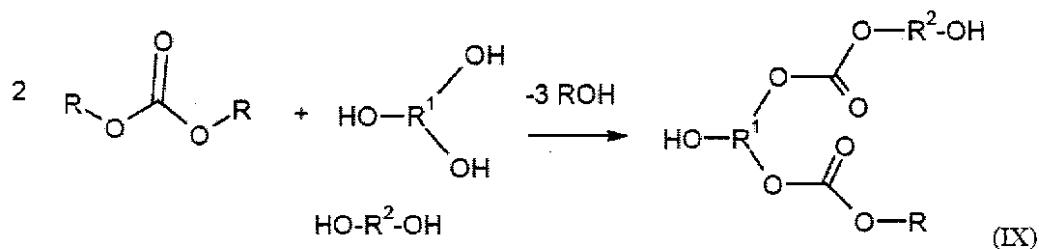


【0089】

2官能性化合物、たとえばジカーボネートまたはジオールをさらにそれらの成分に添加すると、これが鎖を伸長し、たとえば一般式(IX)に示すようになる。この場合もまた平均的な結果は、 $X Y_2$ タイプの分子となり、カーボネート基が焦点基である。

40

【化5】



50

【0090】

式(IX)においては、R²が有機の、好ましくは脂肪族基であり、R及びR¹は先に定義されたものである。

【0091】

合成の際に、2種以上の縮合物(K)を使用することもまた可能である。ここでは、第一には、2種以上のアルコールまたは2種以上のカーボネートを使用してよい。さらに、使用されるアルコールと、カーボネートまたはホスゲンとの比率を選択することによって、異なった構造の各種の縮合物の混合物を得ることができる。このことは、カーボネートと三価アルコールとの反応を例にとって説明することができる。出発物質を、(VI)に見られるように1:1の比率で反応させたとすると、得られるのはXY₂分子である。出発物質を、(VIII)に見られるように2:1の比率で反応させたとすると、得られるのはX₂Y分子である。その比率が(1:1)から(2:1)までの間とすると、得られるのはXY₂分子とX₂Y分子との混合物である。

【0092】

本発明においては、例として式(V)～(IX)で表した単純な縮合物(K)は、優先的に分子間に反応して、高官能性重縮合物(以後、重縮合物(P)と呼ぶ)を生成する。縮合物(K)を与え、重縮合物(P)を与える反応は、バルクまたは溶液中で、通常0～250、好ましくは60～160の温度で起きる。

【0093】

一般的には、それぞれの出発物質に対して不活性である溶媒であれば、何を使用してもよい。有機溶媒、たとえば、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、またはソルベントナフサを使用するのが好ましい。

【0094】

一つの実施態様においては、その縮合反応をバルクで実施する。反応を加速させるためには、反応の際に放出されるフェノールまたは一価アルコールのROHを、反応平衡から、必要に応じて減圧下に蒸留して除去する。

【0095】

蒸留による除去を目的とする場合には、一般的には、反応の際の沸点が140未満であるアルコールROHを放出するようなカーボネートを使用することが推奨される。

【0096】

反応を加速させるために、触媒または触媒混合物を添加してもよい。好適な触媒は、エステル化反応またはエステル交換反応に触媒作用を有する化合物であって、たとえば以下のものが挙げられる：アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属好ましくはナトリウム、カリウムもしくはセシウムの炭酸水素塩、第三級アミン、グアニジン、アンモニウム化合物、ホスホニウム化合物、有機アルミニウム、有機スズ、有機亜鉛、有機チタン、有機ジルコニウム、もしくは有機ビスマス化合物、またはたとえば独国特許出願公開第10138216A号明細書、または独国特許出願公開第10147712A号明細書に記載されているような、二重金属シアニド(DMC)触媒として知られているもの。

【0097】

以下のものを使用するのが好ましい：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(DABC0)、ジアザビシクロノネン(DBN)、ジアザビシクロウンデセン(DBU)、イミダゾールたとえばイミダゾール、1-メチルイミダゾール、もしくは1,2-ジメチルイミダゾール、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジラウレート、スタンナスジオクトエート、ジルコニウムアセチルアセトネット、またはそれらの混合物。

【0098】

添加する触媒の量は、使用されるアルコール混合物またはアルコールの量を基準にして、一般的には50～1000重量ppm、好ましくは100～500重量ppmであ

10

20

30

40

50

る。

【0099】

適切な触媒を添加するか、あるいは適切な温度を選択することによって、分子間重縮合反応を調節することも可能である。ポリマー(P)の平均分子量はさらに、出発成分の組成によるか、滞留時間によって調節することが可能である。

【0100】

高温で調製した縮合物(K)及び重縮合物(P)は通常、かなり長期間にわたって室温では安定である。

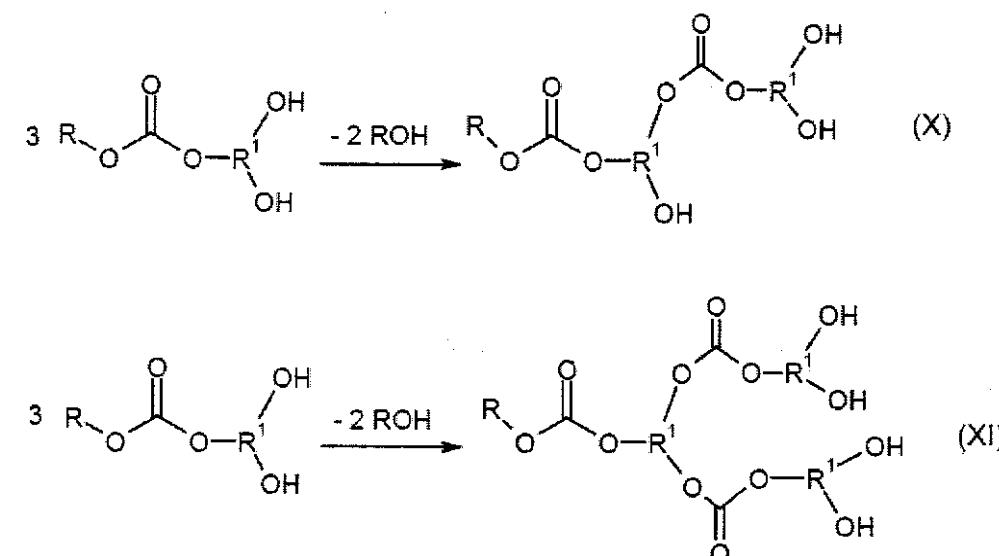
【0101】

縮合物(K)の性質から、縮合反応から異なった構造を有する重縮合物(P)が生成することを可能としているが、それらは分岐は有しているが、架橋は有さない。さらに、理想的なケースにおいては、それらの重縮合物(P)が、焦点基としての1個のカーボネート基と2個を超えるOH基とか、あるいは焦点基としての1個のOH基と2個を超えるカーボネート基とのいずれかを有している。ここで反応性基の数は、使用された縮合物(K)の性質及び重縮合度の結果である。

【0102】

例を挙げれば、一般式(II)に従う縮合物(K)は、三重の分子間縮合による反応をして、一般式(X)及び(XI)で表される、二つの異なった重縮合物(P)を与える。

【化6】



【0103】

式(X)及び(XI)において、R及びR¹は先に定義されたものである。

【0104】

分子間重縮合反応を終了させるには各種の方法が存在する。例を挙げれば、反応が停止する範囲にまで温度を下げてもよく、生成物(K)または重縮合物(P)は貯蔵安定性を有する。

【0105】

触媒を不活性化させることも可能であり、たとえば塩基性触媒の場合には、ルイス酸またはプロトン酸を添加する。

【0106】

また別な実施態様においては、縮合物(K)の分子間反応によって、所望の重縮合度を有する重縮合物(P)が得られたらすぐに、その反応生成物(P)に対して、(P)の焦点基に対して反応性の基を有する反応物を添加して、その反応を停止させてもよい。したがって、カーボネート基が焦点基である場合には、例を挙げれば、モノ-、ジ-もしくはポリ-アミンを添加してもよい。ヒドロキシ基が焦点基である場合には、例を挙げれば、

モノ-、ジ-もしくはポリ-イソシアネート、またエポキシ基を含む化合物、または、OHと反応する酸誘導体を、生成物(P)に添加することもできる。

【0107】

高官能性ポリカーボネートは、通常0.1mbar~20bar、好ましくは1mbar~5barの範囲の圧力で、バッチ式、半連続式、または連続式で操作される、複数の反応器または反応器のカスケードの中で調製される。

【0108】

本発明の生成物は、上述のように反応条件を調節するか、及び必要に応じて、適切な溶媒を選択することによって、それらが調製された後にさらなる精製をすることなく、さらなる加工をすることができる。

10

【0109】

また別な好ましい実施態様においては、その生成物をストリッピングする、すなわち低分子量の、揮発性化合物を除去する。このためには、所望の転化率に到達したら、場合によっては触媒を不活性化させ、低分子量の揮発性構成成分、たとえば、モノアルコール、フェノール、カーボネート、塩化水素、または揮発性のオリゴマー化合物もしくは環状化合物を、必要に応じて、ガス、好ましくは窒素、二酸化炭素、または空気を導入し、必要に応じて減圧下に、蒸留することによって除去する。

【0110】

また別の好ましい実施態様においては、そのポリカーボネートが、この段階でその反応によって存在している官能基に加えて、他の官能基を含んでいてもよい。そのプロセスの間に、あるいは次いで、すなわち実際の重縮合が完了した後に、官能化が起きて分子量を増大させててもよい。

20

【0111】

分子量を増大させるためのプロセスの前、またはそのプロセスの途中で、ヒドロキシ基またはカーボネート基に加えて他の官能基または官能性要素を有する成分を添加すると、その結果として、カーボネート基またはヒドロキシ基以外にランダムに分散した官能基を有するポリカーボネートポリマーが得られる。

【0112】

このタイプの効果は、例を挙げれば、重縮合の間に、他の官能基または官能性要素を担持する化合物部を添加することにより達成することが可能であるが、そのような基としてはたとえば、ヒドロキシ基、カーボネート基またはカルバモイル基に加えて、メルカプト基、第一級、第二級もしくは第三級アミノ基、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、または長鎖アルキル基などが挙げられる。カルバメート基により変性するために使用することが可能な化合物の例としては、以下のものが挙げられる：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-(シクロヘキシリアミノ)エタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-(2'-アミノエトキシ)エタノールもしくはアンモニアの高級アルコキシリ化生成物、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またはイソホロンジアミン。

30

【0113】

メルカプト基を用いて変性するのに使用可能な化合物の一例は、メルカプトエタノールである。例を挙げれば、第三級アミノ基は、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、またはN,N-ジメチルエタノールアミンを組み入れることによって作ることができる。例を挙げれば、エーテル基は、二価またはより多価のポリエーテルオールを共縮合することによって、生成させてもよい。長鎖アルキル基は、長鎖アルカンジオールとの反応により導入することができるし、アルキルもしくはアリールジイソシアネートとの反応によっては、アルキル、アリール、及びウレタン基もしくは尿素基を有

40

50

するポリカーボネートが生成する。

【0114】

エステル基は、ジカルボン酸、トリカルボン酸、またはたとえば、テレフタル酸ジメチル、もしくはトリカルボン酸エステルを添加することによって作ることができる。

【0115】

それに続く官能化は、得られた高官能性高分岐状、または高官能性超分岐状のポリカーボネートを、ポリカーボネートのOH基及び/またはカーボネート基またはカルバモイル基と反応することが可能な適切な官能化反応剤と反応させるための、さらなるプロセス工程を使用することによって達成することができる。

【0116】

例を挙げれば、ヒドロキシ基を含む高官能性高分岐状または高官能性超分岐状のポリカーボネートは、酸基またはイソシアネート基を含む分子を添加することによって変性させることができる。例を挙げれば、酸無水物基を含む化合物と反応させることによって、酸基を含むポリカーボネートを得ることができる。

【0117】

アルキレンオキシドたとえば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、またはブチレンオキシドとの反応によって、ヒドロキシ基を含む高度に官能性のポリカーボネートをさらに、高官能性ポリカーボネートポリエーテルポリオールへと転化させることもできる。

【0118】

本発明のハイブリッドベースの軽量部材を製造するために使用される流動性の改良された成形組成物には、成分B3)として、 $A_x B_y$ タイプの少なくとも1種の超分岐状ポリエステルを使用することができるが、ここで、

xは、少なくとも1.1、好ましくは少なくとも1.3、特には少なくとも2であり、そして

yは、少なくとも2.1、好ましくは少なくとも2.5、特には少なくとも3である。

【0119】

単位A及び/またはBとして、混合物を使用してもよいということは、言うまでもない。

【0120】

$A_x B_y$ タイプのポリエステルは、x官能性の分子Aと、y官能性の分子Bとから構成される縮合物である。例としては、分子A(x=2)としてのアジピン酸と、分子B(y=3)としてのグリセロールとから構成されるポリエステルを挙げることができる。

【0121】

本発明の目的においては、超分岐状ポリエステルB3)は、ヒドロキシ基及びカルボキシル基を有する非架橋高分子であるが、それらは、構造的、分子的いずれにおいても不均質である。それらの構造は、第一には、デンドリマーの場合と同様に、中央の分子をベースとしていてもよいが、分岐の鎖長が不均質である。第二には、それらが官能性ペンダント基を有する直鎖状構造を有していてもよいし、あるいはそれらが、直鎖状及び分岐状の分子部分を有する両極端を結合していてもよい。デンドリマーポリマー及び超分岐状ポリマーの定義に関しては、P.J.Flory, J.Am.Chem.Soc., 1952, 74, 2718、及びH.Freyら、Chem.Eur.J., 2000, 6, no.14, 2499も参照されたい。

【0122】

本発明の文脈においては、「超分岐状」という用語は、分岐度(DB)、すなわち1分子あたりの平均樹枝状結合数プラス平均末端基数が、10~99.9%、好ましくは20~99%、特に好ましくは20~95%であるということを意味している。本発明の文脈においては、「デンドリマー状」という用語は、その分岐度が99.9~100%であるということを意味している。「分岐度」の定義については、H.Freyら、Acta Polym., 1997, 48, 30を参照されたい。

【0123】

10

20

30

40

50

成分B3)は、好ましくは300~30000g/mol、特には400~25000g/mol、極めて特には500~20000g/molの分子量を有するが、その分子量は、GPCで、PMMA標準、ジメチルアセトアミド溶出液により求めた。

【0124】

B3)は、好ましくは、DIN 53240による、0~600mg KOH/g - ポリエステル、好ましくは1~500mg KOH/g - ポリエステル、特には20~500mg KOH/g - ポリエステルのOH価、及び好ましくは、0~600mg KOH/g - ポリエステル、好ましくは1~500mg KOH/g - ポリエステル、特には2~500mg KOH/g - ポリエステルのCOOH価を有する。

【0125】

Tg(ガラス転移温度)は、好ましくは-50~-140、特には-50~-100である(DIN 53765に従い、DSCによる)。

【0126】

特に好ましいのは、少なくとも一つのOH価またはCOOH価が、0より大、好ましくは0.1より大、特には0.5より大の成分B3)である。

【0127】

成分B3)は以下に記載のプロセスによって得ることができるが、それにはたとえば以下のものを、溶媒の存在下、及び場合によっては無機、有機金属もしくは有機触媒、または酵素の存在下に、反応させる：

(m) 1種もしくは複数のジカルボン酸またはそれらの1種もしくは複数の誘導体と、1種もしくは複数の少なくとも三価のアルコールとの反応、

または

(n) 1種もしくは複数のトリカルボン酸もしくは高級ポリカルボン酸またはそれらの1種もしくは複数の誘導体と、1種もしくは複数のジオールとの反応。溶媒中における反応が、好ましい調製方法である。

【0128】

高度に官能性の超分岐状ポリエステルB3)は、分子的及び構造的に不均質である。これらの分子的不均質性の点で、デンドリマーとは区別され、そのため、それらはかなり低コストで調製することができる。

【0129】

変法(m)に従って反応することが可能なジカルボン酸としては、たとえばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン-1,2-ジカルボン酸、ドデカン-1,2-ジカルボン酸、cis-及びtrans-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸、cis-及びtrans-シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸、cis-及びtrans-シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、cis-及びtrans-シクロペンタン-1,2-ジカルボン酸、及びcis-及びtrans-シクロペンタン-1,3-ジカルボン酸などが挙げられるが、上述のジカルボン酸は、以下のものから選択される1種または複数の基によって置換されていてもよい：C₁~C₁₀-アルキル基たとえば、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-ヘキシリ、イソヘキシリ、sec-ヘキシリ、n-ヘプチル、イソヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシリ、n-ノニル、及びn-デシル、C₃~C₁₂-シクロアルキル基たとえば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシリ、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であるが、好ましいのはシクロペンチル、シクロヘキシリ、及びシクロヘプチル；アルキレン基たとえばメチレンもしくはエチリデン、またはC₆~C₁₄-アリール基たとえば、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-フェナントリルであるが、好まし

10

20

30

40

50

くはフェニル、1-ナフチル、及び2-ナフチル、特に好ましくはフェニル。

【0130】

置換されたジカルボン酸の代表的なものとしては以下の例を挙げることができる：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。

【0131】

変法(m)に従って反応させることができが可能なジカルボン酸の中には、エチレン性不飽和酸たとえば、マレイン酸及びフマル酸、ならびに芳香族ジカルボン酸たとえばフタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸がある。

【0132】

上述の代表的な化合物の2種以上の混合物を使用することもまた可能である。

【0133】

それらのジカルボン酸は、そのまで使用してもよいし、あるいは誘導体の形で使用してもよい。

【0134】

誘導体としては以下のものが好ましい：

- モノマーの形態またはポリマーの形態の関連の酸無水物、
- モノ-もしくはジアルキルエステル、好ましくはモノ-もしくはジメチルエステル、または対応するモノ-もしくはジエチルエステル、あるいは、高級アルコールたとえば、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-及びジアルキルエステル、
- さらにはモノ-及びジビニルエステル、ならびに
- 混合エステル、好ましくはメチルエチルエステル。

【0135】

しかしながら、ジカルボン酸と、1種または複数のその誘導体から構成される混合物を使用することも可能である。同様にして、1種または複数のジカルボン酸の2種以上の誘導体の混合物を使用することも可能である。

【0136】

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、またはそれらのモノ-もしくはジメチルエステルを使用するのが特に好ましい。アジピン酸を使用するのが、極めて特に好ましい。

【0137】

反応させることができ少なくとも三価のアルコールの例としては以下のものが挙げられる：グリセロール、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もしくはジトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールもしくはジペンタエリスリトール；糖アルコールたとえば、メゾエリスリトール、トレイトール、ソルビトール、マンニトール、または上述の少なくとも三価のアルコールの混合物。グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、及びペンタエリスリトールを使用するのが特に好ましい。

【0138】

変法(n)に従って反応させることができ可能なトリカルボン酸またはポリカルボン酸の例としては、ベンゼン-1,2,4-トリカルボン酸、ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸、ベンゼン-1,2,4,5-テトラカルボン酸、及びメリット酸が挙げられる。

【0139】

トリカルボン酸またはポリカルボン酸は、本発明の反応において、そのまで使用してもよいし、あるいは誘導体の形で使用してもよい。

【0140】

10

20

30

40

50

誘導体としては以下のものが好ましい：

- モノマーの形態またはポリマーの形態の関連の酸無水物、
- モノ-、ジ-、もしくはトリアルキルエステル、好ましくはモノ-、ジ-、もしくはトリメチルエステル、または対応するモノ-、ジ-、もしくはトリエチルエステル、あるいは、より高級なアルコール、たとえば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、あるいはモノ-、ジ-、もしくはトリビニルエステル、
- 及び混合メチルエチルエステル。

【0141】

10

トリ-またはポリカルボン酸と、1種または複数のその誘導体から構成される混合物を使用することも可能である。成分B3)を得る目的で、1種または複数のトリ-またはポリカルボン酸の2種以上の誘導体の混合物を使用することも同様に可能である。

【0142】

変法(n)のために使用されるジオールの例としては、以下のものが挙げられる：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-ドデカンジオール、1,2-ドデカンジオール、1,5-ヘキサジエン-3,4-ジオール、シクロペニantan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)-メチルペニantan-2,4-ジオール、2,4-ジメチルペニantan-2,4-ジオール、2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジオール、2,2,4-トリメチルペニantan-1,3-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(CH₂CH₂O)_n-HもしくはポリプロピレングリコールHO(CH₂[CH₃]CH₂O)_n-H、または上述の化合物の2種以上の代表的な化合物の混合物(ここでnは整数で、n=4)。ここで、上述のジオールの中のヒドロキシ基の一方または両方がSH基によって置換されていてもよい。好ましいのは、エチレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、及び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である。

20

【0143】

30

変法(m)及び(n)における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)から(1:4)まで、特には(2:1)から(1:2)までである。

【0144】

40

変法(m)に従って反応させる少なくとも三価のアルコールは、そのすべてが同等の反応性を有するヒドロキシ基を有していてもよい。この場合も同様に、そのOH基が最初は同等の反応性を有する少なくとも三価のアルコールが好ましいが、少なくとも1個の酸基との反応が起きると、立体的にもしくは電子的な影響のために残りのOH基の反応性の低下が起きる可能性がある。例を挙げれば、トリメチロールプロパンまたはペンタエリスリートールを使用したときに、これがあてはまる。

【0145】

しかしながら、変法(m)に従って反応させた少なくとも三価のアルコールは、少なくとも2種の異なった化学的反応性を有するヒドロキシ基を有していてもよい。

【0146】

50

ここで官能基の反応性が異なるということは、化学的な理由（たとえば、第一級／第二級／第三級OH基）か、または立体的な理由かのいずれかから起っている可能性がある。

【0147】

例を挙げれば、トリオールには、第一級と第二級のヒドロキシ基を有するトリオールが含まれていてよく、好適な例はグリセロールである。

【0148】

変法(m)に従った反応を実施する場合には、ジオール及び一価アルコールを存在させずに操作するのが好ましい。

【0149】

変法(n)に従った反応を実施する場合には、モノ-もしくはジカルボン酸を存在させずに操作するのが好ましい。

【0150】

このプロセスは、溶媒の存在下に実施する。例を挙げれば、パラフィンまたは芳香族化合物のような炭化水素が適している。特に好適なパラフィンは、n-ヘプタン及びシクロヘキサンである。特に好適な芳香族化合物は、トルエン、オルト-キシレン、メタ-キシレン、パラ-キシレン、異性体混合物の形態のキシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ならびにオルト-及びメタ-ジクロロベンゼンである。酸性触媒が存在しない場合に極めて特に好適なその他の溶媒としては以下のものが挙げられる：エーテルたとえばジオキサンまたはテトラヒドロフラン、ならびにケトンたとえばメチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン。

10

20

【0151】

添加する溶媒の量は、使用し反応させる出発物質の重量を基準にして、少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも1重量%、特に好ましくは少なくとも10重量%である。使用し反応させる出発物質の重量を基準にして過剰量の溶媒、たとえば1.01~1.10倍量を使用することも可能である。使用し反応させる出発物質の重量の100倍を超えるような溶媒量は不利となるが、その理由は、反応剤の濃度が顕著に低くなつて、反応速度が顕著に低下し、経済的に不利な長い反応時間となるからである。

【0152】

そのプロセスを実施するための操作は、添加剤としての脱水剤の存在下に実施してもよく、それは反応のスタート時に添加する。好適な例は、モレキュラーシーブ、特に4モレキュラーシーブ、MgSO₄、及びNa₂SO₄である。反応の途中に、さらなる脱水剤を加えたり、フレッシュな脱水剤を用いて脱水剤の置き換えをしたりすることも可能である。反応の途中に、生成した水またはアルコールを蒸留により除去し、たとえば水トラップを使用することも可能である。

30

【0153】

そのプロセスは、酸性触媒を存在させずに実施してもよい。酸性の無機、有機金属、もしくは有機触媒、または2種以上の酸性の無機、有機金属、もしくは有機触媒から構成される混合物の存在下で操作するのが好ましい。

【0154】

酸性無機触媒の例としては、硫酸、リン酸、ホスホン酸、次亜リン酸、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、特にはpH=5)、及び酸性酸化アルミニウムが挙げられる。酸性無機触媒として使用することが可能なその他の化合物の例としては、一般式A₁(OR)₃のアルミニウム化合物及び一般式Ti(OR)₄のチタネートが挙げられるが、ここで基Rのそれぞれは、同一であつても異なつていてもよく、他から独立して以下のものから選択される：C₁~C₁₀-アルキル基たとえば、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、及びn-デシル、C₃~C₁₂-シクロアルキル基たとえば、シクロプロピル、シクロブチル、

40

50

シクロペンチル、シクロヘキシリ、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；好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシリ、及びシクロヘプチル。

【0155】

A₁(OR)₃またはT_i(OR)₄中の基Rのそれぞれが同一であって、イソプロピルまたは2-エチルヘキシリから選択されるのが好ましい。

【0156】

好ましい酸性有機金属触媒の例は、ジアルキルスズオキシドR₂SnOから選択されるが、ここでRは先に定義されたものである。酸性有機金属触媒のための特に好ましい代表的な化合物は、ジ-n-ブチルスズオキシドであるが、これは「オキソ-スズ」またはジ-n-ブチルスズジラウレートとして市販されている。10

【0157】

好適な酸性有機触媒は、たとえばホスフェート基、スルホン酸基、スルフェート基、またはホスホン酸基を有する酸性有機化合物である。特に好ましいのは、スルホン酸たとえば、パラ-トルエンスルホン酸である。酸性有機触媒としては、酸性イオン交換樹脂たとえば、スルホン酸基を含み、約2mol%のジビニルベンゼンを用いて架橋されたポリスチレン樹脂を使用してもよい。

【0158】

上述の触媒の2種以上の組合せを使用することもまた可能である。それら有機もしくは有機金属または無機触媒を、分子が不連続な形にした、固定化させた形態で使用することもまた可能である。20

【0159】

酸性無機、有機金属、または有機触媒を本発明に従って使用したい場合には、その使用量は、触媒が0.1~10重量%、好ましくは0.2~2重量%である。

【0160】

成分B3)のための調製プロセスは、不活性ガス下、たとえば二酸化炭素、窒素または貴ガス化に実施するが、それらの内では特にアルゴンが挙げられる。本発明のプロセスは、60~200の温度で実施する。130~180、特には150まで、またはその温度未満の温度で操作するのが好ましい。最高温度を145までとするのが特に好ましく、135までの温度であれば、極めて特に好ましい。この調製プロセスにおける圧力条件は、さほど重要ではない。顕著な減圧下、たとえば10~500mbarで操作することも可能である。このプロセスは、500mbarを超える圧力で実施することもまた可能である。単純化するために、大気圧での反応が好ましいが、たとえば1200mbarまでのわずかな加圧もまた可能である。顕著に高い圧力、たとえば10barまでの圧力で操作することも可能である。大気圧での反応が好ましい。反応時間は、通常10分間~25時間、好ましくは30分間~10時間、特に好ましくは1~8時間である。30

【0161】

反応が終了したら、高官能性超分岐状ポリエステル(B3)は、たとえば濾過により触媒を除去し、その混合物を濃縮することによって容易に単離することが可能であるが、ここでの濃縮プロセスは通常減圧下で実施する。良好な適合性を有するその他の後仕上げ方法では、水を添加して沈殿させ、それに続けて洗浄及び乾燥を行う。40

【0162】

成分B3)は、酵素または酵素の分解生成物の存在下に調製することも可能である(德国特許出願公開第10 163 163 A号明細書による)。本発明の目的においては、「酸性有機触媒」という用語には、本発明において反応させたジカルボン酸は含まれない。

【0163】

リバーゼまたはエステラーゼを使用するのが好ましい。良好な適合性を有するリバーゼ及びエステラーゼとしては以下のものが挙げられる：カンジダ・キリンドラケア(Candida cylindracea)、カンジダ・リポリティカ(Candida liti

10

20

30

40

50

polytica)、カンジダ・ルゴサ(*Candida rugosa*)、カンジダ・アンタークティカ(*Candida antarctica*)、カンジダ・ウチリス(*Candida utilis*)、クロモバクテリウム・ビスコサム(*Chromobacterium viscosum*)、ゲオトリクム・ビスコサム(*Geotrichum viscosum*)、ゲオトリクム・カンディダム(*Geotrichum candidum*)、ムコール・ジャバニカス(*Mucor javanicus*)、ムコール・ミーハイ(*Mucor mihei*)、ブタ臍臓、シュードモナス・spp. (*Pseudomonas spp.*)、シュードモナス・フルオレッセンス(*Pseudomonas fluorescens*)、シュードモナス・セパシア(*Pseudomonas cepacia*)、リゾープス・アリズス(*Rhizopus arrhizus*)、リゾープス・デレマ(*Rhizopus delemar*)、リゾープス・ニベウス(*Rhizopus niveus*)、リゾープス・オリーゼ(*Rhizopus oryzae*)、アスペルギルス・ニガー(*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・カマンベルティイ(*Penicillium camemberti*)、またはバチルス・spp. (*Bacillus spp.*)及びバチルス・テルモグルコシダシウス(*Bacillus thermoglucosidasius*)からのエステラーゼ。カンジダ・アンタークティカ(*Candida antarctica*)リバーゼBが特に好ましい。列記した酵素は、たとえばNovozymes Biotech Inc.、Denmarkから市販されている。
10

【0164】

酵素は、たとえばシリカゲルまたはLewatitt(登録商標)上に固定化された形態で使用するのが好ましい。酵素を固定化させるためのプロセスは、たとえば、Kurt Faber「Biotransformations in Organic Chemistry」、3rd edition、1997、Springer Verlag、Chapter 3.2「Immobilization」、pp. 345～356からも公知である。固定化酵素は、たとえばNovozymes Biotech Inc.、Denmarkから市販されている。
20

【0165】

使用する固定化酵素の量は、使用し反応させる出発物質の全重量を基準にして、0.1～20重量%、特には10～15重量%である。
30

【0166】

酵素を使用したプロセスは、60を超える温度で実施する。温度100またはそれより低い温度で操作するのが好ましい。好ましいのは80までの温度、極めて特に好ましいのは62～75の温度、さらにより好ましいのは65～75の温度である。

【0167】

酵素を使用したプロセスは、溶媒の存在下に実施する。好適な化合物の例は、炭化水素たとえば、パラフィンまたは芳香族化合物である。特に好適なパラフィンは、n-ヘプタン及びシクロヘキサンである。特に好適な芳香族化合物は、トルエン、オルト-キシレン、メタ-キシレン、パラ-キシレン、異性体混合物の形態のキシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ならびにオルト-及びメタ-ジクロロベンゼンである。その他の極めて好ましい適切な溶媒としては以下のものが挙げられる：エーテルたとえば、ジオキサンまたはテトラヒドロフラン、及びケトンたとえば、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン。
40

【0168】

添加する溶媒の量は、使用し反応させる出発物質の重量を基準にして、少なくとも5質量部、好ましくは少なくとも50質量部、特に好ましくは少なくとも100質量部である。溶媒が10000質量部を超える量となるのは望ましくないが、その理由は、反応剤の濃度が顕著に低くなつて、反応速度が顕著に低下し、経済的に不利な長い反応時間となるからである。
50

【0169】

酵素を使用したプロセスは、500 mbarよりも高い圧力で実施する。大気圧か、またはやや加圧たとえば1200 mbarまでの反応が好ましい。顕著に高い圧力下、たとえば10 barまでの圧力で操作することも可能である。大気圧での反応が好ましい。

【0170】

酵素を使用したプロセスでの反応時間は、通常4時間～6日間、好ましくは5時間～5日間、特に好ましくは8時間～4日間である。

【0171】

反応が終了したら、高官能性超分岐状ポリエステルは、たとえば濾過により酵素を除去し、その混合物を濃縮することによって単離することが可能であるが、この濃縮プロセスは通常減圧下で実施する。良好な適合性を有するその他の後仕上げ方法では、水を添加して沈殿させ、それに続けて洗浄及び乾燥を行う。10

【0172】

この酵素をベースとしたプロセスにより得られる高官能性、超分岐状ポリエステルB3)は、変色した樹脂化物質の含量が特に低いことを特徴とする。超分岐状ポリマーの定義については、以下の文献も参照されたい：P. J. Flory、J. Am. Chem. Soc.、1952、74、2718、及びA. Sunderら、Chem. Eur. J.、2000、6、no. 1、1～8。しかしながら、本発明の文脈においては、「高官能性超分岐状」という用語は、分岐度、すなわち、1分子あたりの平均樹枝状結合数プラス平均末端基数が、10～99.9%、好ましくは20～99%、特に好ましくは30～90%であることを意味している(この件に関しては、H. Freyら、Acta Polym.、1997、48、30を参照されたい)。20

【0173】

ポリエステルB3)のモル質量M_wは、500～50000 g/mol、好ましくは1000～20000 g/mol、特に好ましくは1000～19000 g/molである。その多分散性は、1.2～5.0、好ましくは1.4～4.0、特に好ましくは1.5～3.0、極めて特に好ましくは1.5～1.0である。それらは通常極めて溶解性が高い、すなわち、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸n-ブチル、エタノール、及びその他各種の溶媒の中のポリエステルB3)が50重量%まで、場合によっては80重量%まであっても、透明な溶液を調製することが可能であり、肉眼ではゲル粒子は検出できない。30

【0174】

高官能性超分岐状ポリエステルB3)は、カルボキシ末端、カルボキシ-及びヒドロキシ末端、またはヒドロキシ末端であるが、ヒドロキシ末端だけであるのが好ましい。

【0175】

使用される超分岐状のポリカーボネットB2)/ポリエステルB3)は、そのサイズが20～500 nmである粒子である。これらのナノ粒子は、ポリマーブレンド物中には微細に分散された形態にあって、コンパウンディングした物質の中でのその粒子のサイズは、20～500 nm、好ましくは50～300 nmである。

【0176】

このタイプのコンパウンディングした物質は、たとえば、Ultradur(登録商標)high speedとして、市販されている。40

【0177】

一般式(I)の低分子量のポリアルキレンジコールエステル(PAGE)B4)



[式中、

Rは、1～20個の炭素原子を有する分岐状または直鎖状のアルキル基であり、

Zは、分岐状または直鎖状のC₂～C₁₅アルキレン基であり、

そしてnは、2～20の整数である]

も同様にして流動性改良剤として使用することができるが、これは国際公開第98/11164 A1号パンフレットからも公知である。特に好ましいのは、トリエチレンジコー

10

20

30

40

50

ルビス(2-エチルヘキサノエート)(TEG-EH)であるが、これはTEG-EH-Plasticizer、CAS No. 94-28-0として、Eastman Chemical B.V.(The Hague、Netherlands)から市販されている。

【0178】

B)成分の混合物を使用するならば、成分B1)対B2)、またはB2)対B3)、またはB1)対B3)、またはB1)対B4)、またはB2)対B4)、またはB3)対B4)の比率は、好ましくは(1:20)から(20:1)まで、特に(1:15)から(15:1)まで、極めて特には(1:5)から(5:1)までである。たとえば、B1)、B2)及びB3)から構成される三元混合物を使用するならば、その混合比は、好ましくは(1:1:20)から(1:20:1)まで、または(20:1:1)までである。これは、B4)を使用した三元混合物にも同様にあてはまる。10

【0179】

一つの好ましい実施態様においては、本発明は、亜鉛メッキ鉄で構成され、補強構造を有する基体から構成される軽量部材を提供するが、ここでその補強構造は、その基体に堅固に連結されていて、一体成形熱可塑性プラスチックから構成されるが、使用される熱可塑性プラスチックが、以下のものを含むポリマー成形組成物を含み：

A) 99.99~10質量部、好ましくは99.5~40質量部、特に好ましくは99.0~55質量部、のポリアミド、及び

B1) 0.01~50質量部、好ましくは0.25~20質量部、特に好ましくは1.0~15質量部の、少なくとも1種のオレフィン、好ましくは-オレフィンと、少なくとも1種の、脂肪族アルコール、好ましくは1~30個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのメタクリレートまたはアクリレートとから構成される少なくとも1種のコポリマーであって、そのMFIが100g/10分以上のもの(ここで、MFI(メルトフローインデックス)は、190、試験加重2.16kgで測定または定量したものである)、そして基体と熱可塑性プラスチックとの間の堅固なかみ合い連結が、基体の亜鉛メッキされた表面を介して達成され、さらにこの表面は、酸処理、ソーダ処理、アミン処理、陽極処理、塩基処理またはレーザー処理の群からのプロセスによって予め前処理されている。20

【0180】

一つの特に好ましい実施態様においては、本発明は、成分A)及びB1)のポリマー成形組成物から得られる軽量部材を提供するが、その基体はシェルタイプの設計であり、前記基体の外部または内部にはさらに、その基体に堅固に連結され、同一の一体成形熱可塑性プラスチックから構成される補強構造を有し、一つのそれに代わる実施態様においては、基体に対するそれらの連結が、不連続な連結部位でさらに達成されている。これらの不連続な連結部位は、好ましくは、基体中の穿孔とすることができますが、ここで、熱可塑性プラスチックがそれらの穿孔を通過し、穿孔の領域全体に拡がり、それによって、いずれの場合においても、鉄基体の亜鉛メッキされた表面を介して既に達成されている堅固なかみ合い連結がさらに補強される。それらの補強構造は、リブの形状またはハニカムの形状であるのが好ましい。30

【0181】

本発明のまた別な好ましい実施態様においては、ハイブリッド設計の軽量部材に使用される成形組成物が、成分A)及び必要に応じてB)に加えて、下記のC)を含んでいる：C) 0.001~75質量部、好ましくは10~70質量部、特に好ましくは20~65質量部、特に好ましくは30~65質量部の充填剤または補強用材料。40

【0182】

使用される充填剤または補強用材料にはさらに、たとえばタルク、またはマイカ、シリケート、石英、二酸化チタン、ウォラストナイト、カオリン、非晶質シリカ、炭酸マグネシウム、チョーク、長石、硫酸バリウム、ガラスビーズ及び/または繊維質充填剤及び/または炭素繊維及び/またはガラス繊維をベースとする補強用材料などをベースとする、2種以上の異なった充填剤及び/または補強用材料から構成される混合物を含んでいても50

よい。タルク、マイカ、シリケート、石英、二酸化チタン、ウォラストナイト、カオリン、非晶質シリカ、炭酸マグネシウム、チョーク、長石、硫酸バリウム及び／またはガラス纖維をベースとする鉱物質の粒子状充填剤を使用するのが好ましい。タルク、ウォラストナイト、カオリン及び／またはガラス纖維をベースとする鉱物質粒子状充填剤を使用するのが特に好ましく、極めて特に好ましいのはガラス纖維である。

【0183】

特に、寸法安定性における等方性及び加熱寸法安定性が要求される用途、たとえば自動車用途における外部車体構造部品では鉱物質充填剤、特にタルク、ウォラストナイトまたはカオリンを使用するのが好ましい。

【0184】

特に好ましいものとしてはさらに、針状の鉱物質充填剤が挙げられる。本発明においては、「針状の鉱物質充填剤」という用語は、明白に針状の特性を有する鉱物質充填剤を意味している。一例を挙げれば、針状のウォラストナイトである。その鉱物質の長さ：直径の比率は、好ましくは(2:1)から(35:1)まで、特に好ましくは(3:1)から(19:1)まで、特に好ましくは(4:1)から(12:1)までである。CILAS GRANULOMETERを使用して測定した、本発明の針状の鉱物質の平均粒径は、好ましくは20μmより小、特に好ましくは15μmより小、特に好ましくは10μmより小である。

【0185】

充填剤及び／または補強用材料は、必要に応じて、たとえばシランをベースとするカップリング剤またはカップリング剤系を用いて表面変性されているものとすることもできる。しかしながら、この前処理が必須という訳ではない。しかしながら、特にガラス纖維を使用する場合には、シランに加えて、ポリマー分散体、被膜形成剤、分岐化剤及び／またはガラス纖維加工助剤を使用することもまた可能である。

【0186】

その使用が本発明においては特に好ましいガラス纖維は、連続フィラメント纖維の形態、または細断もしくは摩碎ガラス纖維の形態で添加するが、それらの纖維直径は、一般的には7～18μm、好ましくは9～15μmである。それらの纖維は、適切なサイズ系、及びたとえばシランをベースとするカップリング剤またはカップリング剤系を備えていてもよい。

【0187】

シランをベースとし、一般的にその前処理プロセスのために使用されるカップリング剤は、シラン化合物、好ましくは一般式(XIII)のシラン化合物である。

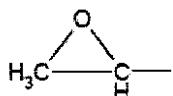


)

[式中、

Xは、NH₂-、HO-、または次式のものであり、

【化7】



qは、2～10、好ましくは3～4の整数であり、

rは、1～5、好ましくは1～2の整数であり、そして

kは、1～3の整数、好ましくは1である]

【0188】

さらに好ましいカップリング剤は、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、ならびにさらに、置換基Xとしてグリシジル基を有する対応するシラン、の群からのシラン化合物である。

10

20

30

40

50

【0189】

充填剤の変性を目的とした表面コーティングのためのシラン化合物の使用量は、鉱物質充填剤を基準にして、一般的には0.05~2重量%、好ましくは0.25~1.5重量%、特には0.5~1重量%である。

【0190】

成形組成物または成形物を得るための加工の結果として、それらの粒子状充填剤のd97値またはd50値は、使用した元の充填剤の場合よりも、成形組成物中または成形物中における方が低くなる可能性がある。成形組成物または成形物を得るための加工の結果として、成形組成物または成形物中でのガラス纖維の長さ分布が、元々使用したものよりは短くなる可能性がある。

10

【0191】

それに代わる好ましい実施態様においては、本発明によるハイブリッド設計の軽量部材の製造のために使用するポリマー成形組成物には、必要に応じて、成分A)及び必要に応じてB)及び/またはC)に加えるか、あるいはB)及び/またはC)に代えて、下記のD)を含むこともできる：

D) 0.001~30質量部、好ましくは5~25質量部、特に好ましくは9~19質量部の少なくとも1種の難燃添加剤。

【0192】

使用される難燃添加剤または難燃剤D)には、市販の有機ハロゲン化合物を相乗剤と共に含んでいてもよいし、あるいは、市販の有機窒素化合物または有機/無機リン化合物を、個別または混合物として含んでいてもよい。水酸化マグネシウムまたは炭酸CaMg水和物のような難燃添加剤を使用することも可能である(たとえば、独国特許出願公開第4

20

236 122 A号明細書(=カナダ国特許出願公開第210 9024 A号明細書)参照)。脂肪族または芳香族スルホン酸の塩を使用することもまた可能である。ハロゲン含有、特に臭素化及び塩素化化合物の例としては以下のものが挙げられる：エチレン-1,2-ビステトラブロモタルイミド、エポキシ化テトラブロモビスフェノールA樹脂、テトラブロモビスフェノールAオリゴカーボネット、テトラクロロビスフェノールAオリゴカーボネット、ペンタブロモポリアクリレート、臭素化ポリスチレン、及びデカブロモジフェニルエーテル。好適な有機リン化合物の例としては以下のものが挙げられる：国際公開第98/17720 A1号パンフレット(=米国特許第6 538 024号明細書)に記載のリン化合物、たとえば、リン酸トリフェニル(TPP)、レソルシノールビス(ジフェニルホスフェート)(RDP)及びそれから誘導されるオリゴマー、ならびにさらにはビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)(BDP)及びそれから誘導されるオリゴマー、ならびにさらには、有機及び無機ホスホン酸誘導体及びそれらの塩、有機及び無機ホスフィン酸誘導体及びそれらの塩、特に金属ジアルキルホスフィネートたとえば、アルミニウムトリス[ジアルキルホスフィネート]または亜鉛ビス[ジアルキルホスフィネート]、ならびにさらに、赤リン、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ホスフィンオキシド、ホスファゼン、メラミンピロホスフェート、ならびにそれらの混合物。使用可能な窒素化合物は以下の群からのものである：アラントイン誘導体、シアヌル酸誘導体、ジシアヌジアミド誘導体、グリコルリル誘導体、グアニジン誘導体、アンモニウム誘導体及びメラミン誘導体、好ましくは、アラントイン、ベンゾグアナミン、グリコルリル、メラミン、メラミンの縮合物たとえば、メレム、メラムもしくはメロム、もしくはより高い縮合レベルを有するこのタイプの化合物、ならびに、メラミンの酸とのアダクト、たとえばシアヌル酸とのアダクト(メラミンシアヌレート)、リン酸とのアダクト(メラミンホスフェート)、または縮合リン酸とのアダクト(たとえば、メラミンポリリン酸塩)。好適な相乗剤の例としては以下のものが挙げられる：アンチモン化合物、特に三酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム及び五酸化アンチモン、亜鉛化合物、たとえば、ホウ酸亜鉛、酸化亜鉛、リン酸亜鉛及び硫化亜鉛、スズ化合物、たとえば、スズ酸スズ及びホウ酸スズ、ならびにさらにはマグネシウム化合物、たとえば、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム及びホウ酸マグネシウム。炭化剤として知られている物質を難燃剤に添加することもで

30

40

50

きるが、そのようなものの例としては以下のものが挙げられる：フェノール - ホルムアルデヒド樹脂、ポリカーボネート、ポリフェニルエーテル、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、及びポリエーテルケトン、ならびに垂れ防止剤 (antidrip agent) たとえば、テトラフルオロエチレンポリマー。

【0193】

また別なそれに代わる好ましい実施態様においては、本発明によるハイブリッド設計の軽量部材の製造のために使用するポリマー成形組成物には、必要に応じて、成分A) 及び必要に応じてB) 及びC) 及び / またはD) に加えるか、あるいはB) 及び / またはC) 及び / またはD) に代えて、以下のE) を含むこともできる：

E) 0.001 ~ 80 質量部、特に好ましくは2 ~ 19 質量部、特に好ましくは9 ~ 15 質量部の少なくとも1種のエラストマー変性剤。

【0194】

成分E) として使用するエラストマー変性剤には、次の1種または複数のグラフトポリマーが含まれる：

E.1 : (E.2上の) 5 ~ 95 重量%、好ましくは30 ~ 90 重量%の少なくとも1種のビニルモノマー、

E.2 : 95 ~ 5 重量%、好ましくは70 ~ 10 重量%の1種または複数のグラフトベースで、そのガラス転移温度が < 10 、好ましくは < 0 、特に好ましくは < -20 のもの。

【0195】

グラフトベースE.2の平均粒径 (d₅₀ 値) は、一般的には0.05 ~ 10 μm、好ましくは0.1 ~ 5 μm、特に好ましくは0.2 ~ 1 μmである。

【0196】

モノマーE.1は、好ましくは、以下のものから構成される混合物である：

E.1.1 : 50 ~ 99 重量%のビニル芳香族化合物及び / または環置換されたビニル芳香族化合物 (たとえば、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン) 及び / またはメタクリル酸 (C₁ ~ C₈) - アルキル (たとえば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル) 、及び

E.1.2 : 1 ~ 50 重量%のビニルシアニド (不飽和ニトリル、たとえばアクリロニトリル及びメタクリロニトリル) 及び / または (C₁ ~ C₈) - アルキル (メタ) アクリレート (たとえば、メタクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル) 及び / または不飽和カルボン酸の誘導体 (たとえば酸無水物及びイミド、たとえば、無水マレイン酸及びN-フェニルマレイミド)。

【0197】

好適なモノマーE.1.1は、モノマーのスチレン、-メチルスチレン及びメタクリル酸メチルの少なくとも一つから選択され、好適なモノマーE.1.2は、モノマーのアクリロニトリル、無水マレイン酸及びメタクリル酸メチルの少なくとも一つから選択された。

【0198】

特に好適なモノマーは、E.1.1ではスチレン、E.1.2ではアクリロニトリルである。

【0199】

エラストマー変性剤E) の中に使用されるグラフトポリマーのために適切なグラフトベースE.2の例としては、以下のものが挙げられる：ジエンゴム、EP(D)Mゴム、すなわちエチレン / プロピレン及び必要に応じて、ジエンをベースとするゴム、アクリレートゴム、ポリウレタンゴム、シリコーンゴム、クロロブレンゴム、及びエチレン - 酢酸ビニルゴム。

【0200】

好適なグラフトベースE.2は、ジエンゴム (たとえば、ブタジエン、イソプレンなど

10

20

30

40

50

ベースとするもの)もしくはジエンゴムの混合物、またはさらなる共重合性モノマー(たとえば、E.1.1及びE.1.2に従うもの)を含むジエンゴムのコポリマーもしくはそれらの混合物であるが、ただし、成分E.2のガラス転移温度は、<10、好ましくは<0、特に好ましくは<-10である。

【0201】

特に好適なグラフトベースE.2の例は、ABSポリマー(エマルション、バルク、及び懸濁液ABS)であって、たとえば以下の文献に記載されているようなものである:独国特許出願公開第2035390A号明細書(=米国特許第3644574A号明細書)、または独国特許出願公開第2248242A号明細書(=英國特許第1409275A号明細書)、またはUllmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie[Encyclopaedia of Industrial Chemistry]」、Vol.19(1980)、pp.280以下。グラフトベースE.2のゲル含量は、(トルエン中で測定して)好ましくは少なくとも30重量%、特に好ましくは少なくとも40重量%である。

【0202】

エラストマー変性剤またはグラフトポリマーE.)は、フリーラジカル重合によって、たとえばエマルション、懸濁液、溶液またはバルク重合によって、好ましくはエマルションまたはバルク重合によって調製される。

【0203】

その他の特に好適なグラフトゴムは、米国特許第4937285A号明細書に従って、有機ヒドロペルオキシド及びアスコルビン酸から構成される重合開始剤系を使用したレドックス開始により調製したABSポリマーである。

【0204】

グラフト反応の際にグラフトベースの上にグラフトモノマーが必ずしも全面的にグラフトされ必要はないということは公知であるので、グラフトベースの存在下にグラフトモノマーを(共)重合させることによって得られ、そしてその後処理工程の際に付随的に製造される反応生成物もまた、本発明によるグラフトポリマーE.)である。

【0205】

好適なアクリレートゴムは、好ましくは、アクリル酸アルキル、必要に応じてE.2を基準にして40重量%までのその他の重合性エチレン性不飽和モノマーから構成されるポリマーである、グラフトベースE.2をベースとしている。好適な重合性アクリル系エステルとしては以下のものが挙げられる:C₁~C₈-アルキルエステルたとえば、メチル、エチル、ブチル、n-オクチル及び2-エチルヘキシリルエステル;ハロアルキルエステル、好ましくはハロ-C₁~C₈-アルキルエステルたとえば、クロロエチルアクリレート、ならびにそれらのモノマーの混合物。

【0206】

架橋させるために、2個以上の重合性二重結合を有するモノマーを共重合させることができる。架橋性モノマーの好適な例としては以下のものが挙げられる:3~8個の炭素原子を有する不飽和モノカルボン酸のエステル、及び3~12個の炭素原子を有する不飽和一価アルコール、または2~4個のOH基と2~20個の炭素原子を有する飽和ポリオールのエステル、たとえばエチレングリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル;ポリ不飽和ヘテロサイクリック化合物、たとえば、トリビニル及びトリアリルシアヌレート;多官能ビニル化合物たとえば、ジ-及びトリビニルベンゼン;ならびにリン酸トリアリル及びフタル酸ジアリル。

【0207】

好適な架橋性モノマーは、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル、及び少なくとも3個のエチレン性不飽和基を有するヘテロサイクリック化合物である。

【0208】

特に好適な架橋性モノマーは、環状モノマーのトリアリルシアヌレート、トリアリルイ

10

20

30

40

50

ソシアヌレート、トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、及びトリアリルベンゼンである。架橋性モノマーの量は、グラフトベースE.2を基準にして、好ましくは0.02~5重量%、特には0.05~2重量%である。

【0209】

少なくとも3個のエチレン性不飽和基を有する環状架橋性モノマーの場合には、その量をグラフトベースE.2の1重量%未満に限定するのが有利である。

【0210】

必要に応じて、グラフトベースE.2を調節する際に、アクリル系エステルに加えて役立つ、好適な「他の」重合性、エチレン性不飽和モノマーは、アクリロニトリル、スチレン、-メチルスチレン、アクリルアミド、ビニルC₁~C₆-アルキルエーテル、メタクリル酸メチル、ブタジエンである。グラフトベースE.2として好適なアクリレートゴムは、そのゲル含量が少なくとも60重量%であるエマルションポリマーである。
10

【0211】

E.2に従う好適なさらなるグラフトベースは、グラフトのための活性な部位を有するシリコーンゴムであって、たとえば以下の特許に記載されているようなものである：独国特許出願公開第3704657A号明細書（＝米国特許第4859740号明細書）、独国特許出願公開第3704655A号明細書（＝米国特許第4861831号明細書）、独国特許出願公開第3631540A号明細書（＝米国特許第4806593号明細書）及び独国特許出願公開第3631539A号明細書（＝米国特許第4812515号明細書）。
20

【0212】

グラフトポリマーをベースとするエラストマー変性剤に加えて、成分E.)として、グラフトポリマーはベースとしないが、<10、好ましくは<0、特に好ましくは<-20のガラス転移温度を有するエラストマー変性剤を使用することも可能である。それらに入る例としては、ブロックコポリマー構造を有するエラストマーが挙げられる。それらに入る例としてはさらに、熱可塑的溶融をすることが可能なエラストマーが挙げられる。ここで好適な物質の例としては、EPMゴム、EPDMゴム及び/またはSEBSゴムが挙げられる。

【0213】

また別なそれに代わる好ましい実施態様においては、本発明によるハイブリッド設計の軽量部材の製造のために使用するポリマー成形組成物には、必要に応じて、成分A.)及び必要に応じてB.)及び/またはC.)及び/またはD.)及び/またはE.)に加えるか、あるいはB.)、C.)、D.)またはE.)に代えて、下記のF.)を含むこともできる：

F.) 0.001~10質量部、好ましくは0.05~3質量部、特に好ましくは0.1~0.9質量部の、さらなる慣用される添加剤。

【0214】

本発明の目的においては、慣用される添加剤の例としては、以下のものが挙げられる：安定剤（たとえば、UV安定剤、熱安定剤、ガンマ線安定剤）、帯電防止剤、流動助剤、離型剤、さらなる防火添加剤、乳化剤、成核剤、可塑剤、潤滑剤、染料、顔料、及び導電性を向上させるための添加剤。上述の添加剤及びさらなる好適な添加剤については、たとえば以下の文献に記載がある：Gaechter, Mueller 「Kunststoff Additive [Plastics Additives]」、3rd Edition, Hanser-Verlag (Munich, Vienna)、1989、及び「Plastics Additives Handbook」、5th Edition, Hanser-Verlag (Munich)、2001。それらの添加剤は、単独で使用しても、混合物の形で使用しても、あるいはマスターバッチの形で使用してもよい。
40

【0215】

使用される好適な安定剤は、立体障害フェノール、ヒドロキノン、芳香族第二級アミンたとえばジフェニルアミン、置換レスルシノール、サリチレート、ベンゾトリアゾール、
50

及びベンゾフェノン、ならびにそれらの基の各種置換された形態、ならびにそれらの混合物である。

【0216】

使用される好適な顔料及び染料は、二酸化チタン、硫化亜鉛、ウルトラマリンブルー、酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、ペリレン、ニグロシン、及びアントラキノンである。

【0217】

使用される好適な成核剤は、フェニルホスフィン酸ナトリウムもしくはホスフィン酸ナトリウムカルシウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、あるいはタルク、特に好ましくはタルクである。

10

【0218】

使用される好適な潤滑剤及び離型剤は、エステルワックス、ペンタエリスリトールテトラステアレート(PEETS)、長鎖脂肪酸(たとえば、ステアリン酸またはベヘン酸)及び脂肪酸エステル、それらの塩(たとえば、ステアリン酸Caまたはステアリン酸Zn)、さらにはアミド誘導体(たとえば、エチレンビスステアリルアミド)またはモンタンワックス(28~32個の炭素原子の鎖長を有する直鎖状、飽和カルボン酸から構成される混合物)、ならびに低分子量ポリエチレンワックス及びポリプロピレンワックスである。

【0219】

使用される好適な可塑剤は、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジベンジル、フタル酸ブチルベンジル、炭化水素油、N-(n-ブチル)ベンゼンスルホンアミドである。

20

【0220】

導電性を向上させるために添加することが可能な好適な添加剤は、カーボンブラック、導電性ブラック(conductivity black)、炭素フィブリル、ナノスケールグラファイト纖維及び炭素纖維、グラファイト、導電性ポリマー、金属纖維、ならびにその他の導電性を向上させるために慣用される添加剤。好ましく使用することが可能なナノスケール纖維は、「シングルウォールカーボンナノチューブ」または「マルチウォールカーボンナノチューブ」(たとえば、Hyperion Catalysts製)として知られているものである。

【0221】

また別な代わりの好ましい実施態様においては、ポリアミド成形組成物には、必要に応じて、成分A)及び必要に応じてB)及び/またはC)、及び/またはD)、及び/またはE)、及び/またはF)に加えるか、またはB)、C)、D)、E)もしくはF)に代えて、下記のG)を含むことができる:

30

G) 0.5~30質量部、好ましくは1~20質量部、特に好ましくは2~10質量部、最も好ましくは3~7質量部の相溶化剤。

【0222】

使用される相溶化剤には、極性基を有する熱可塑性ポリマーが含まれているのが好ましい。

【0223】

したがって本発明においては、使用可能なポリマーは、以下のものを含むものである:

40

G.1: ビニル芳香族モノマー、

G.2: メタクリル酸C₂~C₁₂-アルキル、アクリル酸C₂~C₁₂-アルキル、メタクリロニトリル及びアクリロニトリルの群から選択される少なくとも1種のモノマー、及び

G.3: - 不飽和成分を含むジカルボン酸無水物。

【0224】

G.1、G.2及びG.3から構成される使用される成分には、好ましくは、上述のモノマーのターポリマーをふくむ。したがって、スチレン、アクリロニトリル及び無水マレイン酸のターポリマーを使用するのが好ましい。特にこれらのターポリマーは、機械的性質たとえば、引張強度及び破断時引張歪みを改良するのに役立つ。ターポリマー中の無水

50

マレイン酸の量は、広範囲に変化させることができる。その量が、0.2～5 mol %であれば好ましい。0.5～1.5 mol %の量であれば、特に好ましい。この範囲にあれば、引張強度及び破断時引張歪みに関して、特に良好な機械的性質が得られる。

【0225】

そのターポリマーは、公知の方法で調製することができる。その一つの方法では、ターポリマーのモノマー成分、たとえば、スチレン、無水マレイン酸またはアクリロニトリルを、適切な溶媒、たとえばメチルエチルケトン(MEK)の中に溶解させる。この溶液に、1種、または必要に応じて複数の化学的重合開始剤を添加する。好適な重合開始剤は、ペルオキシドである。次いでその混合物を、高温下、数時間かけて重合させる。次いで、溶媒及び未反応のモノマーを、自体公知の方法で除去する。

10

【0226】

ターポリマー中の成分G.1(ビニル芳香族モノマー)対成分G.2(たとえばアクリロニトリルモノマー)の比率は、好ましくは、(80:20)から(50:50)までである。

【0227】

ビニル芳香族モノマーG.1としては、スチレンが特に好ましい。成分G.2としては、アクリロニトリルが特に好ましい。成分G.3としては、無水マレイン酸が特に好ましい。

【0228】

欧洲特許出願公開第0785234A号明細書(=米国特許第5756576号明細書)及び欧洲特許出願公開第0202214A号明細書(=米国特許第4713415号明細書)には、本発明において使用することが可能な相溶化剤G)の例が記載されている。本発明において特に好ましいのは、欧洲特許出願公開第0785234A号明細書に記載のポリマーである。

20

【0229】

相溶化剤は、成分G)の中に、単独で存在していても、相互に各種所望の混合物の形で存在していてもよい。

【0230】

相溶化剤として特に好適な他の物質は、1 mol %の無水マレイン酸を含む、スチレンとアクリロニトリルが2.1:1(重量)の比率のターポリマーである。

30

【0231】

成分G)は、その成形組成物がE)で記載したようなグラフトポリマー含む場合には特に好適に使用される。

【0232】

本発明においては、ハイブリッドベースの軽量部材中で使用するためのポリマー成形組成物中では、以下のような成分の組合せが好ましい:

A; A, B; A, B, C; A, B, D; A, B, E; A, B, F; A, B, G; A, B, C, D; A, B, C, E; A, B, C, F; A, B, C, G; A, B, D, E; A, B, D, F; A, B, D, G; A, B, E, F; A, B, E, G; A, B, F, G; A, B, C, D; A, B, C, E; A, B, C, F; A, B, C, G; A, B, D, E; A, B, D, F; A, B, D, G; A, B, C, E, F; A, B, C, D, E, F; A, B, C, D, E, G; A, B, C, D, E, F, G; A, B, C, E, F, G; A, B, C, D, E, G; A, B, C, D, E, F, G。

40

【0233】

本発明において、使用されたポリマー成形組成物から製造されるハイブリッド設計の軽量部材は、亜鉛メッキ鉄基体の熱可塑性プラスチックに対する、並はずれた堅固な連結を特徴としている。それらは、高い耐衝撃性と、室温で約19000 MPaという尋常ではない高い弾性率とを有している。たとえば、成分B1)との組合せの中にポリアミドを使用する場合には、ガラス繊維の含量を30重量%から60重量%へと倍増させ、それから製造されるハイブリッド設計の軽量部材の剛性を倍加させる。意外なことには、この場合、そのポリマー成形組成物の密度はわずか約15～20%しか増加しない。このことは

50

、同一の機械的性能のためには、それら部材の壁厚を顕著に減らすことを可能とし、製造コストを顕著に下げることができる。したがって、ハイブリッド技術の標準的な用途である自動車のフロントエンドを、より軽量及び／またはより剛直に設計することが可能となり、これには、従来製造されていた部材に比較して重量及び製造コストを30～40%も削減することが伴う。

【0234】

流動性改良剤B)を使用し、その外部または内部に、シェルタイプの基体を使用する場合ならば、その基体に堅固に連結され一体成形熱可塑性プラスチックから構成され、ここでそれらの基体に対する連結が、基体中の穿孔を介して不連続な連結部位で達成されている、好ましくはリップの形態の補強構造を有する、亜鉛メッキ鉄基体から構成される、本発明において製造されるハイブリッド設計の軽量部材は、したがって、自動車分野及び非自動車分野、好ましくは車両部品(自動車分野)において、事務用機器、家庭用機器もしくはその他の機器における耐力部品において、装飾目的の設計要素において、階段において、エスカレーターのステップにおいて、またはマンホールの蓋において使用することができる。

10

【0235】

それらは、自動車における以下のものに好ましく使用される：ルーフ構造物として、たとえばルーフフレーム、ルーフアーチ及び／またはルーフトップ要素に、またはピラー(column)構造物のため、たとえば、A、B、及び／またはCピラーに、シャシー構造物のため、たとえばステアリングスタブ(steering stub)、連結棒、ウイッシュボーン及び／またはスタビライザに、または縦部材(longitudinal-member)構造のため、たとえば縦部材及び／または敷居(door sill)に、またはフロントエンド構造物のため、たとえばフロントエンド、フロントエンドモジュール、ヘッドランプフレーム、ロック部材、横部材(transverse member)、ラジエータ部材及び／またはセンターサポートに、またはペダル構造物のため、たとえばブレーキペダル、アクセルペダル及びクラッチペダル、ペダルロック及び／またはペダルモジュールに、またはドア構造物及びフラップ構造物のため、たとえばフロント及びリヤの運転者及び同乗者用ドア、テールゲート及び／またはボンネットに、またはインストルメントパネル支持構造物のため、たとえば横部材、インストルメントパネル部材及び／またはコックピット部材に、オイルパンのため、たとえばトランスマッショナオイルパン及び／またはオイルモジュールに、またはシート構造物のため、たとえばシードバックレスト構造物、バックレスト構造物、シートパン構造物、ベルトクロスタイ(belt cross-tie)及び／またはアームレストに、または完全なフロントエンドの形態で、歩行者保護ビーム、ボンネットまたはトランクの蓋のための専用のスラムパネル、フロントルーフアーチ、リヤルーフアーチ、ルーフフレーム、ルーフモジュール(ルーフ全体)、スライディングルーフ支持部品、ダッシュボード支持部品(クロスカービーム)、ステアリングコラムリーナ、防火壁、ペダル、ペダルロック、ギヤシフトフロック、Aピラー、Bピラー、もしくはCピラー、Bピラーモジュール、縦部材、縦部材とBピラーとを連結するためのジョイント要素、Aピラーと横部材とを連結するためのジョイント要素、Aピラーと横部材と縦部材とを連結するためのジョイント要素、横部材、ホイールサラウンド(wheel-surrround)、ホイールサラウンドモジュール、クラッシュボックス、リヤエンド、スペアタイヤパン(spare-wheel recess)、ボンネット、エンジンカバー、水タンクアセンブリ、エンジン補強系(フロントエンド補強系)、車両フロア、フロア補強系、シート補強系、クロスシート(transverse seat)部材、テールゲート、車両フレーム、シート構造物、バックレスト、シートシェル、安全ベルトと一体化または非一体化のシートバックレスト、荷物棚、バルブカバー、発電機もしくは電動モータのためのエンドシールド、完全車両・ドア構造物、側面衝突保護部材、モジュール部材、オイルパン、ギヤボックス・オイルパン、オイルモジュール、ヘッドランプフレーム、敷居、敷居補強材、シャシー部材、及びスクーターフレーム。

20

30

40

50

【0236】

非自動車分野においては、本発明によるハイブリッド設計の軽量部材は、好ましくは、電気機器及び電子機器、家庭用機器、家具、ヒーター、ショッピングカート、棚、階段、エスカレーターのステップ、またはマンホールの蓋において使用される。

【0237】

しかしながら、本発明によるハイブリッド設計の軽量部材が、鉄道車両、航空機、船舶、そり、スクーターまたはその他の輸送手段など、軽量ではあるが堅固な設計が重要である用途において使用するのも適しているということは言うまでもない。

【0238】

しかしながら、本発明はさらに、補強構造を有し、亜鉛メッキ鉄で構成される基体から構成されるハイブリッド設計の軽量部材を製造するための方法も提供するが、ここで、その補強構造は基体に対して堅固に連結されており、一体成形熱可塑性プラスチックから構成されるが、使用される熱可塑性プラスチックが、ポリアミドをベースとするポリマー成形組成物を含み、それらが、99.99~10質量部、好ましくは99.5~40質量部、特に好ましくは99.0~55質量部の少なくとも1種の脂肪族、半晶質の、熱可塑性ポリアミドを含み、そして基体と熱可塑性プラスチックとの間の堅固なかみ合い連結が、成形金型内の成形プロセスによって、その基体の亜鉛メッキ鉄表面を介して達成されることを特徴とする。

10

【0239】

一つの好ましい実施態様においては、本発明は、補強構造を有し、亜鉛メッキ鉄で構成される基体から構成されるハイブリッド設計の軽量部材を製造するための方法も提供するが、ここで、その補強構造は基体に対して堅固に連結されており、一体成形熱可塑性プラスチックから構成されるが、使用されるポリアミドは、2.0~4.0の相対溶液粘度(m-クレゾール中25での測定)を有するナイロン-6(PA6)またはナイロン-6,6(PA66)、特に好ましくは2.3~2.6の相対溶液粘度(m-クレゾール中25での測定)を有するナイロン-6、または以下のものから構成される混合物を含み:A)99.99~10質量部、好ましくは99.5~40質量部、特に好ましくは99.0~55質量部のポリアミドと、0.01~50質量部、好ましくは0.25~20質量部、特に好ましくは1.0~15質量部の、以下の群からの少なくとも1種の成分B)のさらなる流動性改良剤、

20

B1)少なくとも1種のオレフィン、好ましくは-オレフィンと、少なくとも1種の、脂肪族アルコール、好ましくは1~30個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのメタクリレートまたはアクリレートとから構成されるコポリマーであって、100g/10分以上のMFI(このMFI(メルトフローインデックス)は、190で、2.16kgの試験荷重を用いて測定または定量したものである)を有する、コポリマー、または

30

B2)1~600mgKOH/gのポリカーボネートのOH価(DIN 53240、パート2による)を有する、高分岐状もしくは超分岐状ポリカーボネート、または

B3)A_xB_yタイプの高分岐状もしくは超分岐状ポリエステル(ここで、xが少なくとも1.1、yが少なくとも2.1である)、または

B4)一般式(I)の低分子量のポリアルキレングリコールエステル(PAGE)

40



[式中、

Rは、1~20個の炭素原子を有する分岐状または直鎖状のアルキル基であり、

Zは、分岐状または直鎖状のC₂~C₁₅アルキレン基であり、

そしてnは、2~20の整数である]、または

以下の混合物:B1)とB2)、もしくはB2)とB3)、もしくはB1)とB3)、もしくはB1)とB2)とB3)、もしくはB1)とB4)、もしくはB2)とB4)、もしくはB3)とB4)、もしくは部材B1)~B4)の三元混合物、(いずれの場合においてもA)と共に使用)、ここで、酸処理、ソーダ処理、アミン処理、陽極処理、塩基処理またはレーザー処理の群からの前処理の後、成形金型中における成形プロセスによって

50

、基体と熱可塑性プラスチックとの間の堅固なかみ合い連結が、基体の亜鉛メッキ鉄表面を介して達成され、そして基体と熱可塑性プラスチックとの間の堅固なかみ合い連結が、基体の亜鉛メッキ表面を介して達成されることを特徴とする。

【0240】

しかしながら、本発明はさらに、部材、好ましくは各種のタイプの車両部材の重量を軽減させるための方法を提供し、補強構造を有し、亜鉛メッキ鉄で構成される基体から構成されるハイブリッド設計の軽量部材であって、その表面が、酸処理、ソーダ処理、アミン処理、陽極処理、塩基処理またはレーザー処理の群からのプロセスによって前処理されており、その補強構造が、基体に堅固に連結されていて、一体成形熱可塑性プラスチックから構成され、使用される熱可塑性プラスチックには、99.99~10質量部、好ましくは99.5~40質量部、特に好ましくは99.0~55質量部の、少なくとも1種の脂肪族、半晶質の、熱可塑性ポリアミドを含む成形組成物が含まれることを特徴とする。
10

【0241】

一つの好ましい実施態様においては、本発明は、部材、好ましくは各種のタイプの車両部材の重量を軽減させるための方法を提供し、補強構造を有し、亜鉛メッキ鉄で構成される基体から構成されるハイブリッド設計の軽量部材であって、その表面が、酸処理、ソーダ処理、アミン処理、陽極処理、塩基処理またはレーザー処理の群からのプロセスによって前処理されており、その補強構造が、基体に堅固に連結されていて、一体成形熱可塑性プラスチックから構成され、使用される熱可塑性プラスチックには、2.0~4.0の相対溶液粘度(m-クレゾール中25での測定)を有するポリアミド、好ましくはナイロン-6(PA6)またはナイロン-6,6(PA66)、特に好ましくは2.3~2.6の相対溶液粘度(m-クレゾール中25での測定)を有するナイロン-6を含む成形組成物、または以下のものから構成される混合物を含み：
20

A) 99.99~10質量部、好ましくは99.5~40質量部、特に好ましくは99.0~55質量部のポリアミドと、0.01~50質量部、好ましくは0.25~20質量部、特に好ましくは1.0~15質量部の、以下の群からの少なくとも1種の成分B)のさらなる流動性改良剤、

B1) 少なくとも1種のオレフィン、好ましくは-オレフィンと、少なくとも1種の、脂肪族アルコール、好ましくは1~30個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのメタクリレートまたはアクリレートとから構成されるコポリマーであって、100g/10分以上のMFI(このMFI(メルトフローインデックス)は、190で、2.16kgの試験荷重を用いて測定または定量したものである)を有する、コポリマー、または
30

B2) 1~600mg KOH/gのポリカーボネートのOH価(DIN 53240、パート2による)を有する、高分岐状もしくは超分岐状ポリカーボネート、または

B3) A_xB_yタイプの高分岐状もしくは超分岐状ポリエステル(ここで、xが少なくとも1.1、yが少なくとも2.1である)、または

B4) 一般式(I)の低分子量のポリアルキレングリコールエステル(PAGE)



[式中、

Rは、1~20個の炭素原子を有する分岐状または直鎖状のアルキル基であり、
40

Zは、分岐状または直鎖状のC₂~C₁₅アルキレン基であり、

そしてnは、2~20の整数である]、または

以下の混合物：B1)とB2)、もしくはB2)とB3)、もしくはB1)とB3)、もしくはB1)とB2)とB3)、もしくはB1)とB4)、もしくはB2)とB4)、もしくはB3)とB4)、もしくは部材B1)~B4)の三元混合物(いずれの場合においてもA)と共に使用)、ここで、基体と熱可塑性プラスチックとの間の堅固なかみ合い連結は、基体の亜鉛メッキ鉄表面を介して達成されることを特徴とする。

【0242】

本発明の目的においては、「堅固なかみ合い連結」という用語は、押出成形されたポリマーが、亜鉛メッキ鉄基体の表面にある微細構造を介して、それに堅固に連結されること

、前記堅固なかみ合い連結の中では自由に動くことができないこと、及び、荷重下でそのかみ合い連結の断面が破壊されて始めて、第一には金属、第二には射出成形された熱可塑性プラスチックから構成されるその連結された部分を相互に分離することが可能となることを意味している。

【0243】

一つの好ましい実施態様においては、基体の中に開口部を設けることによって前記かみ合い連結がさらに促進または強化されるが、この場合、熱可塑性プラスチックが開口部を強制的に通過させられ、その開口部のエッジを介して開口部の反対側に流れ出し、それによって、固化したときに堅固なかみ合い連結を与える。しかしながら、一つの特に好ましい実施態様においては、開口部を介して突出したバリ物質を、さらなる操作においてツールを用いて機械加工して、かみ合い連結をさらに強化させるようにすることもまた可能である。「堅固に連結された」という用語のまた別な意味においては、それらの材料を、次いで接着剤を用いるか、またはレーザーを用いてその場で接着させる。しかしながら、基体の周囲に流し込む（周りにウェブを作らせる）ことを含むプロセスによって、堅固なかみ合い連結を達成することもまた可能である。

10

【0244】

しかしながら、本発明はさらに、亜鉛メッキ鉄及び一体成形熱可塑性プラスチックで構成された基体を含むハイブリッド設計の軽量部材を含む、車両又はその他の輸送手段、好ましくは自動車、鉄道車両、航空機、船舶、そりまたはスクーターを提供するが、使用されるポリマー成形組成物が、熱可塑性プラスチックとしてポリアミドを含み、前記軽量部材が車両の内部に組み込まれることを特徴とする。

20

【0245】

本発明は、好ましくは車両またはその他の輸送手段を提供するが、軽量部材のために使用される熱可塑性プラスチックが、2.0～4.0の相対溶液粘度（m-クレゾール中25での測定）を有するナイロン-6（PA6）またはナイロン-6,6（PA66）、特に好ましくは2.3～2.6の相対溶液粘度（m-クレゾール中25での測定）を有するナイロン-6、または以下のものから構成され混合物を含み：

A) 99.99～10質量部、好ましくは99.5～40質量部、特に好ましくは99.0～55質量部のポリアミドと、0.01～50質量部、好ましくは0.25～20質量部、特に好ましくは1.0～15質量部の、以下の群からの少なくとも1種の成分B）のさらなる流動性改良剤、

30

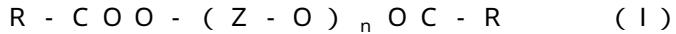
B1) 少なくとも1種のオレフィン、好ましくは-オレフィンと、少なくとも1種の、脂肪族アルコール、好ましくは1～30個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのメタクリレートまたはアクリレートとから構成されるコポリマーであって、100g/10分以上のMFI（このMFI（メルトフローインデックス）は、190で、2.16kgの試験荷重を用いて測定または定量したものである）を有する、コポリマー、または

B2) 1～600mg KOH/gのポリカーボネートのOH価（DIN 53240、パート2による）を有する、高分岐状もしくは超分岐状ポリカーボネート、または

B3) A_x B_y タイプの高分岐状もしくは超分岐状ポリエステル（ここで、xが少なくとも1.1、yが少なくとも2.1である）、または

40

B4) 一般式(I)の低分子量のポリアルキレングリコールエステル（PAGE）



[式中、

Rは、1～20個の炭素原子を有する分岐状または直鎖状のアルキル基であり、

Zは、分岐状または直鎖状のC₂～C₁₅アルキレン基であり、

そしてnは、2～20の整数である]、または

以下の混合物：B1)とB2)、もしくはB2)とB3)、もしくはB1)とB3)、もしくはB1)とB2)とB3)、もしくはB1)とB4)、もしくはB2)とB4)、もしくはB3)とB4)、もしくは部材B1)～B4)の三元混合物（いずれの場合においてもA）と共に使用）、ここで、基体と熱可塑性プラスチックとの間の堅固なかみ合い連

50

結は、基体の亜鉛メッキ鉄表面を介して達成されるが、その表面は、酸処理、ソーダ処理、アミン処理、陽極処理、塩基処理またはレーザー処理の群からのプロセスにより前処理されており、この軽量部材は車両の内部に組み込まれることを特徴とする。

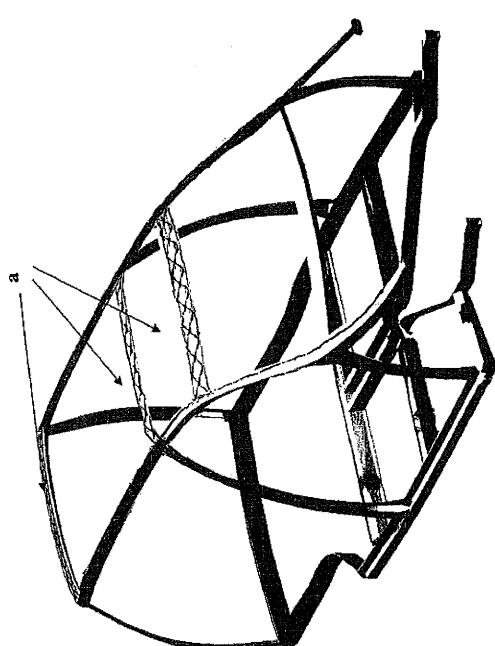
【実施例】

【0246】

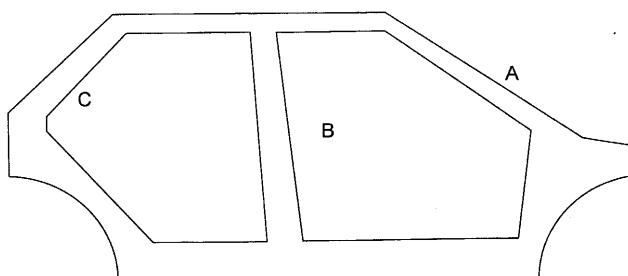
本発明により製造される、亜鉛メッキ鉄板から構成される基体をベースとする軽量部材を、以下のものを使用して製造した：

- a) 直鎖状のナイロン-6 (Durethan (登録商標) B29、Lanxess Deutschland GmbH (Leverkusen, Germany) から市販されている製品)、相対溶液粘度2.9 (m-クレゾール中25での測定)、10
- b) 直鎖状のナイロン-6 (Durethan (登録商標) B24、Lanxess Deutschland GmbH (Leverkusen, Germany) から市販されている製品)、相対溶液粘度2.4 (m-クレゾール中25での測定)、
- c) 直鎖状のナイロン-6,6 (Radiopol (登録商標) A45H、Radiaci (Italy) から市販されている製品)、相対溶液粘度3.0 (m-クレゾール中25での測定)。

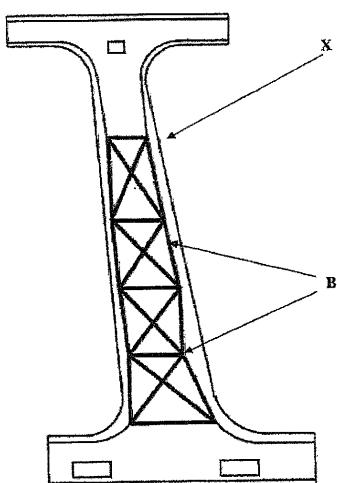
【図1】



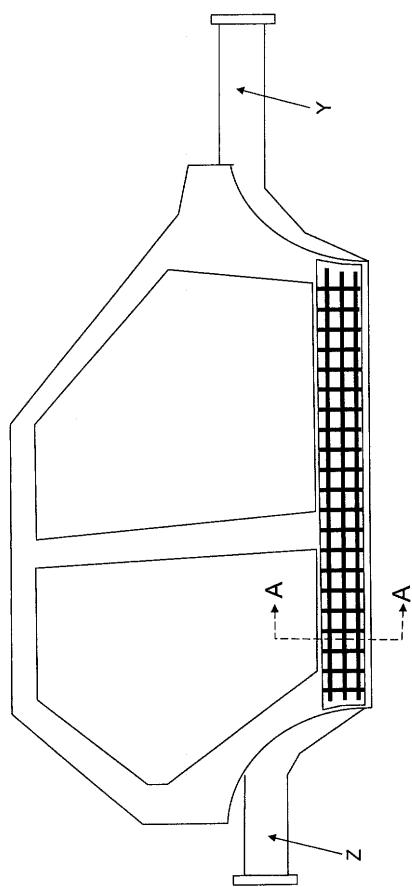
【図2】



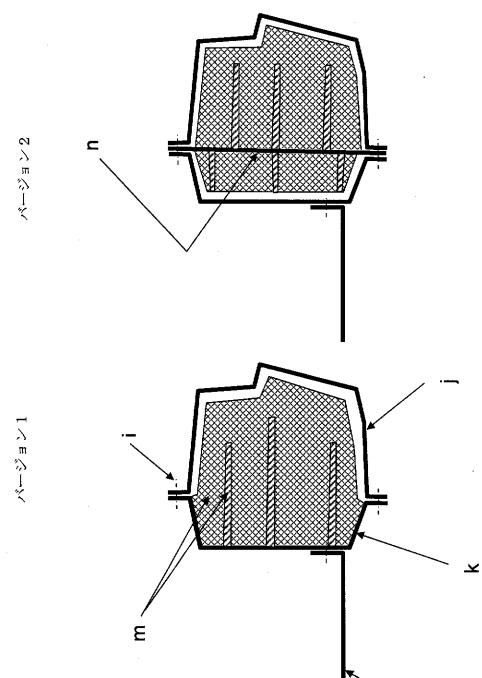
【図3】



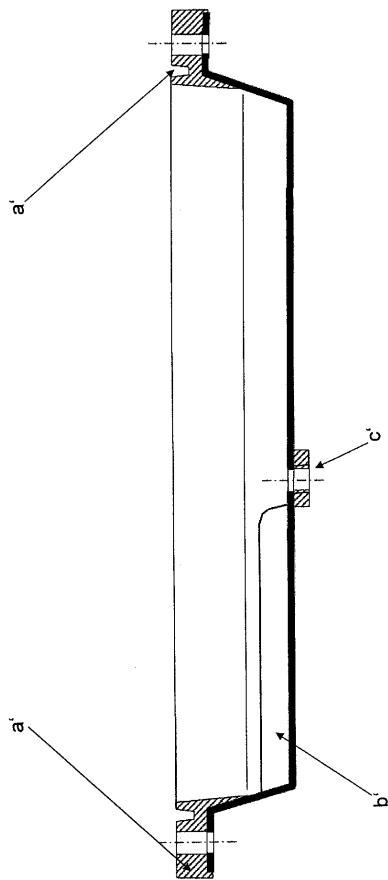
【図4】



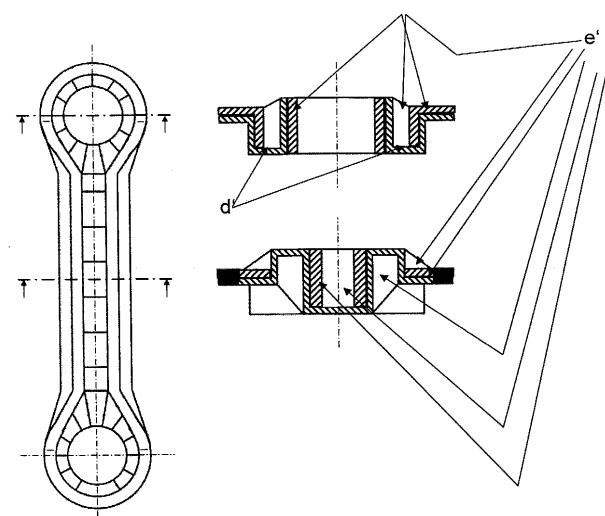
【図5】



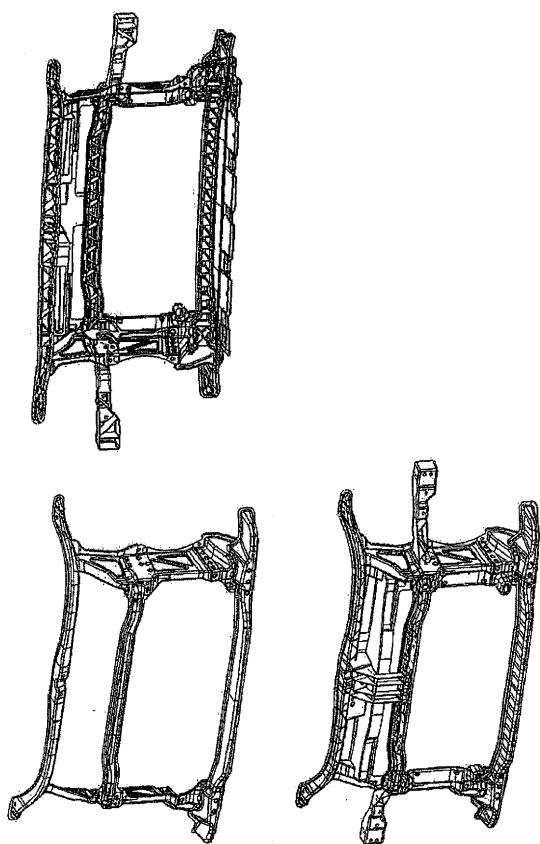
【図6】



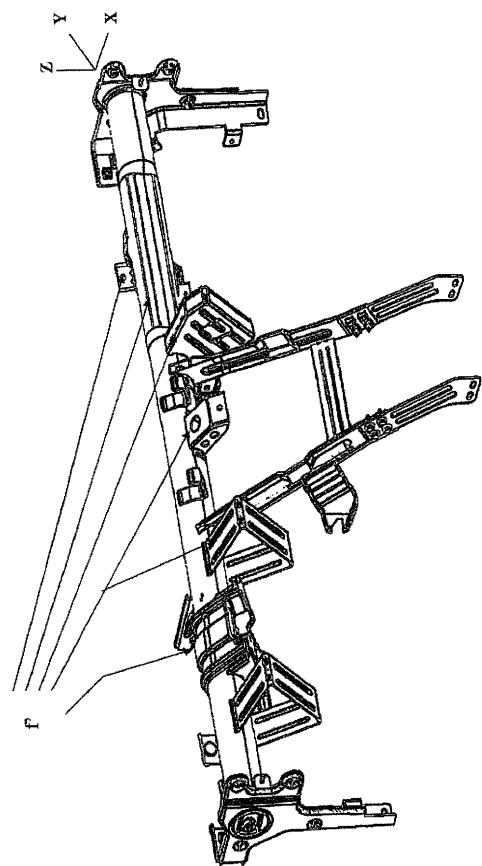
【図7】



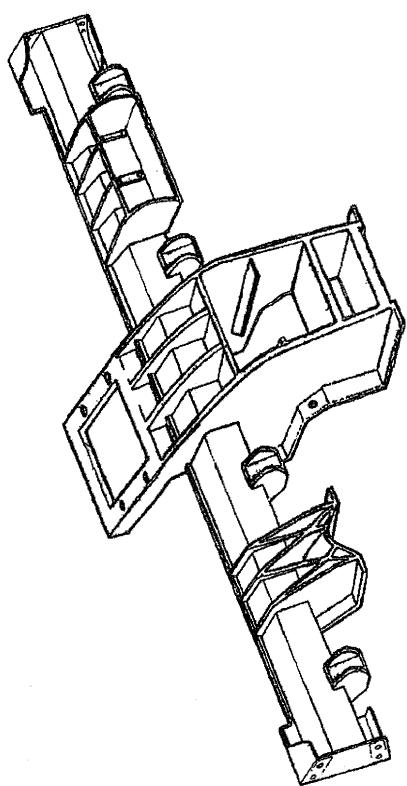
【図 8】



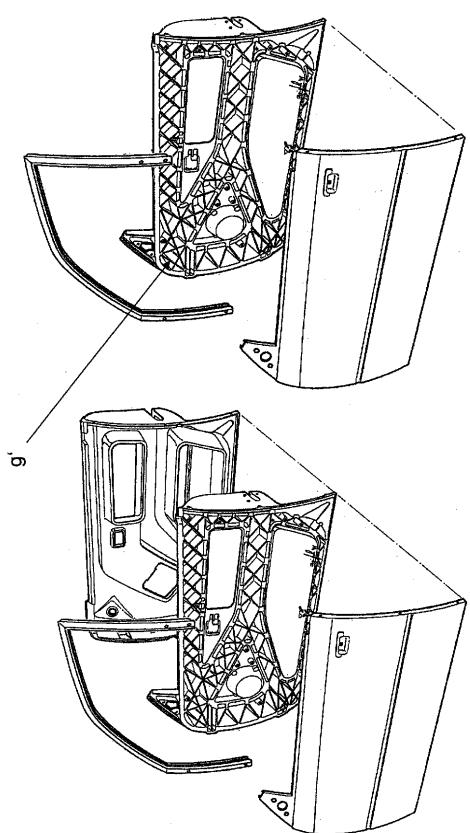
【図 9】



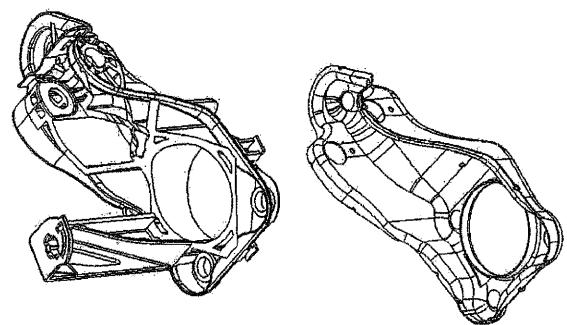
【図 10】



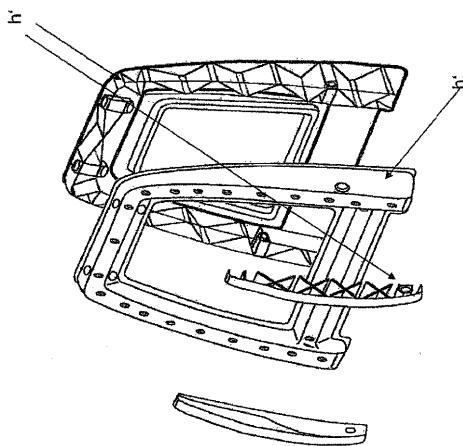
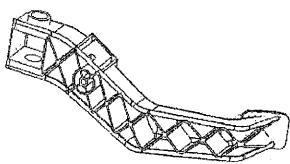
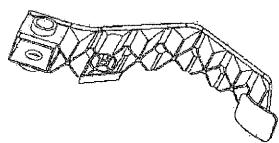
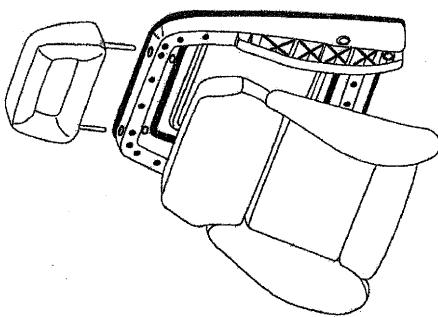
【図 11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K 7/14 (2006.01)	C 0 8 K 7/14	
B 6 0 J 5/04 (2006.01)	B 6 0 J 5/04	R
B 6 2 D 25/04 (2006.01)	B 6 2 D 25/04	
B 6 2 D 25/06 (2006.01)	B 6 2 D 25/06	A
B 6 2 D 29/04 (2006.01)	B 6 2 D 29/04	Z

(72)発明者 トーマス・マレク
ドイツ・D - 5 0 2 5 9 · プルハイム・ツム・オメルシュタル・7 0

(72)発明者 ユリアン・ハスペル
ドイツ・D - 5 0 8 2 5 · ケルン・プラテンシュトラーセ・4 2

(72)発明者 ウルリヒ・ダイエク
ドイツ・D - 5 1 3 7 5 · レーフェルクーゼン・アム・メルヘン・4 0

(72)発明者 ラルフ・ツィムノル
ドイツ・D - 5 1 4 9 1 · オフェラート・レルスペルク・8

(72)発明者 ギュンター・マルグラフ
ドイツ・D - 6 3 6 9 4 · リメシャイン・カルバッハー・シュトラーセ・1 0

F ターム(参考) 3D203 AA01 BA02 BB04 BB12 BB14 BB33 BB37 BB53 BB63 CA07
CA12 CA82 CA87 CB32 DA02 DA32 DA51
4F100 AB02A AB18A AG00B AK45B AK46B AK48B AL01B AL05B BA02 CA23B
DG01B EH71A EJ61A EJ68A GB32 GB48 GB81 JA06B JA12B YY00B
4J002 BB072 BG052 CF012 CF102 CG012 CL011 CL031 EH046 GC00 GK00
GL00 GM00 GN00 GQ00

【外國語明細書】

Lightweight component of hybrid

The present invention relates to lightweight components of hybrid design, also termed hybrid component or hollow-chamber lightweight component, composed of a parent body which is composed of galvanized iron and which is reinforced by means of thermoplastics and is suitable for the transmission of high mechanical loads, where particular flow aids are added to the thermoplastic in order to improve its physical properties.

These lightweight components of appropriate design are used for vehicle parts, or in load-bearing elements of office machinery, or household machinery or other machinery, or in design elements for decorative purposes or the like.

A feature of lightweight components of hybrid design, hereinafter also termed hybrid components, is interlock connectioning of a parent body mostly composed of metal, or of a hollow body which is, if appropriate, of shell type, to a plastics part joined onto or introduced into the same. For the purposes of the present invention, they are also termed lightweight components, and in the case of shell-type components are also termed hollow-chamber lightweight components.

German Offenlegungsschrift 27 50 982 discloses a non-releasable connection involving two or more parts, preferably composed of metal, where the connection is composed of plastic and is produced in a mould which receives the parts to be connected, for example by the injection-moulding process. EP-A 0 370 342 discloses a lightweight component of hybrid design composed of a shell-type parent body, the interior of which has reinforcing ribs securely connected to the parent body, in that the reinforcing ribs are composed of moulded-on plastic and their connection to the parent body is achieved at discrete connection sites by way of perforations in the parent body, where the plastic extends through these and across the area of the perforations, achieving a secure interlock connection.

WO 2002/068257 A1 discloses "integrated structures" composed of metal and plastic, describing a large number of means for connecting the two components securely to one another. WO 2004/071741 A1 discloses the alternative procedure, namely using two operations first to mould the plastic onto the shell-type metal part in such a way that the plastic passes through openings in the metal part and leaves flash material on the other side, with an additional conversion operation then required before this material leads to a secure interlock connection. EP 1 294 552 B1 discloses that, for the production of a hybrid component, it is possible that the metal core has been not completely, but only sectionally, overmoulded by the plastic, to give a secure interlock connection. WO 2004/011315 A1 describes a further variant, in which the metal part provides, both above and below, openings for the secure interlock connection with the

overmoulded plastic. WO 2001/38063 A1 describes a composite plastics part composed of at least two sheet-like workpieces of different material, for example plastic and metal, or of different metals or plastics, where the workpieces have been connected to one another in their peripheral region, and the connection is composed of moulded-on thermoplastic. EP 1 223 032 A2 discloses a sheet-type lightweight component of hybrid design. US 6,761,187 B1 discloses a hybrid component in the form of a channel or of a tube with integrated closure composed of a thermoplastic.

It was quickly recognized that lightweight components of hybrid design have excellent suitability wherever high stability, high energy absorption in the event of a crash, and weight saving are important, i.e. in the construction of motor vehicles, for example. EP 0 679 565 B1 discloses the front end of a motor vehicle with at least one rigid transverse bar which extends over most of the length of the front end, with at least one support part which is composed of plastic and which is cast onto the end region of the rigid transverse bar. EP 1 032 526 B1 discloses a load-bearing structure for the front module of a motor vehicle composed of a steel sheet parent body, of an unreinforced amorphous thermoplastic material, of a glass-fibre-reinforced thermoplastic, and also of a rib structure composed of, for example, polyamide. DE 100 53 840 A1 discloses a bumper system or energy-absorber element composed of oppositely arranged metal sheets and connection ribs composed of thermoplastic or thermoset. WO 2001/40009 A1 discloses the use of hybrid technology in brake pedals, clutch pedals or accelerator pedals of motor vehicles. EP 1 211 164 B1 in turn describes the support structure for a motor vehicle radiator arrangement, using a hybrid structure. DE 101 50 061 A1 discloses the upper transverse member in the vehicle front module of hybrid design. US 6,688,680 B1 describes a transverse member of hybrid design in a motor vehicle. EP 1 380 493 A2 gives another example of a front end panel of a motor vehicle, but here the material is not injected around all of the metal part but takes the form of webs bracketing the same. Lightweight components of hybrid design can be used not only for front ends or pedals but also anywhere in the bodywork of a vehicle. Examples of this are provided by DE 100 18 186 B4 for a vehicle door with door casing, EP 1 232 935 A1 for the actual bodywork of a vehicle, and DE 102 21 709 A1 for the load-bearing elements of motor vehicles.

High-flowability thermoplastic compositions are of interest for a wide variety of shaping processes, such as injection-moulding applications. By way of example, thin-walled components in the electrical and electronics industries and in the motor vehicle industry demand low viscosities of the thermoplastic composition, to permit filling of the mould while using minimum filling pressures or clamping forces for the corresponding injection-moulding machinery. This is also relevant to the simultaneous charging of a plurality of injection-moulded components by way of a shared gating system in what are known as multi-cavity moulds. Furthermore, low-viscosity

thermoplastic compositions can also often achieve shorter cycle times. Good flowabilities are also specifically very important in the case of highly filled thermoplastic compositions, for example those with glass-fibre content and/or mineral content above 40% by weight.

However, it has now become apparent that the secure metal-plastic composite in the abovementioned applications is primarily achieved via the perforations in the metal and the thermoplastic flowing through the perforations. Disadvantages of this are firstly that additional amounts of thermoplastic are required, thus increasing weight, and that the secure interlock connection is present primarily at the perforations unless additional webs according to EP-A 13 80 493 are provided. A considerable portion of the metal surface is therefore not available at all for secure interlock connection of metal to plastic.

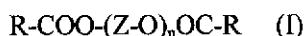
The object of the present invention therefore consisted in producing hollow-chamber lightweight components of hybrid design which firstly have the advantages known from the prior art, e.g. high buckling resistance, high torsional stability, relatively high strength, relatively low weight, and relatively low mould temperatures during production, but where the metal-plastic composite is not achieved by way of individual perforations of, or webs around, the metal, but instead involves the entire contact surface of the geometry of the plastic on the metal surface.

The object is achieved, and the present invention therefore provides, lightweight components composed of a parent body composed of galvanized iron and having reinforcing structures, where the reinforcing structures have been securely connected to the parent body and are composed of moulded-on thermoplastic, characterized in that the thermoplastic polymer moulding compositions used comprise polyamide moulding compositions which comprise from 99.99 to 10 parts by weight, preferably from 99.5 to 40 parts by weight, particularly preferably from 99.0 to 55 parts by weight, of at least one aliphatic, semicrystalline, thermoplastic polyamide, and in that the galvanized iron has been pretreated by a process from the group of acid treatment, soda treatment, amine treatment, anodic treatment, base treatment or laser treatment.

For clarification, it should be noted that the scope of the invention encompasses any desired combination of all of the definitions and parameters listed above in general terms or in preferred ranges.

Polyamides to be used with preference are nylon-6 (PA 6) and nylon-6,6 (PA 66) with relative solution viscosities of from 2.0 to 4.0 (measured in m-cresol at 25°C), and particularly preferably nylon-6 with relative solution viscosity of from 2.3 to 2.6 (measured in m-cresol at 25°C), or a mixture composed of

- A) from 99.99 to 10 parts by weight, preferably from 99.5 to 40 parts by weight, particularly preferably from 99.0 to 55 parts by weight, of polyamide and with at least one component
 B) from 0.01 to 50 parts by weight, preferably from 0.25 to 20 parts by weight, particularly preferably from 1.0 to 15 parts by weight, of an additional flow improver from the group of
- B1) a copolymer composed of at least one olefin, preferably an α -olefin, with at least one methacrylate or acrylate of an aliphatic alcohol, preferably of an aliphatic alcohol having from 1 to 30 carbon atoms, with MFI of not less than 100 g/10 min, the MFI (melt flow index) being measured or determined at 190°C using a test weight of 2.16 kg, or
- B2) a highly branched or hyperbranched polycarbonate with an OH number of from 1 to 600 mg KOH/g of polycarbonate (to DIN 53240, Part 2), or
- B3) a highly branched or hyperbranched polyester of A_xB_y type, where x is at least 1.1 and y is at least 2.1, or
- B4) a polyalkylene glycol ester (PAGE) with low molecular weight of the general formula (I)



in which

R is a branched or straight-chain alkyl group having from 1 to 20 carbon atoms,

Z is a branched or straight-chain C_2 to C_{15} alkylene group, and

n is a whole number from 2 to 20, or

a mixture of B1) with B2) or of B2) with B3) or of B1) with B3) or of B1) with B2) and with B3) or of B1) with B4) or of B2) with B4) or of B3) with B4) or a ternary mixture of components B1) to B4), in each case with A), where the secure interlock connection between parent body and thermoplastic is achieved by way of the galvanized iron surface of the parent body.

However, according to the invention, the term polyamide also encompasses polyamides which contain macromolecular chains having a star-shaped structure and which contain linear macromolecular chains. These polyamides, the structure of which provides improved flow, are obtained according to DE 699 09 629 T2 by polymerising a mixture of monomers, where the mixture encompasses at least

- a) monomers of the general formula (II) $R_1-(-A-Z)_m-$

- b) monomers of the formula (IIIa) X-R₂-Y and (IIIb) R₂-NH-C=O,
- c) monomers of the general formula (IV) Z- R₃-Z, in which

R₁ is a linear or cyclic, aromatic or aliphatic hydrocarbon radical which contains at least two carbon atoms and which can contain heteroatoms,

A is a covalent bond or an aliphatic hydrocarbon radical having from 1 to 6 carbon atoms,

Z is a primary amine radical or a carboxy group,

R₂ and R₃ are identical or different, being aliphatic, cycloaliphatic or aromatic, substituted or unsubstituted hydrocarbon radicals which contain from 2 to 20 carbon atoms and which can contain heteroatoms, and

Y is a primary amine radical, if X is a carbonyl radical, or Y is a carbonyl radical, if X is a primary amine radical, where m is a whole number from 3 to 8.

The molar concentration of the monomers of the formula (II) in the monomer mixture is from 0.1% to 2%, that of the monomers of the formula (IV) is from 0.1% to 2%, and the balance here making up 100% corresponds to the monomers of the general formulae (IIIa) and (IIIb). These polyamides may be used independent from using component B) as these polyamides show already enhanced fluidity because of their star-shaped structure.

Galvanized iron is produced by using zinc to coat iron structures or iron sheets, in order to protect them from rust. The iron articles or steel articles here are pickled using dilute sulphuric acid comprising some tar or tin salt and copper sulphate, and are sand-blasted and immersed in ammonium chloride solution, dried in a heated chamber and are then, while still hot, immersed in zinc which has been heated to well above its melting point, and which has a covering of ammonium chloride to prevent oxidation.

The galvanized articles are placed in water, abraided with a brush, and dried in sawdust. Relatively small articles are immersed in large numbers in the molten zinc and removed after one minute using a perforated ladle, and heated to red heat under wood-charcoal powder in a reverberatory furnace, until excess zinc has been removed by melting.

In galvanized iron, the zinc is positive and is the only material oxidized, while even the exposed iron remains uncorroded. The protective effect of the zinc extends to distances of from 4 to 6 mm in air, and much further under water. The galvanizing process is very widely used because of the said advantages, and particular apparatuses are used to permit convenient handling of the metal

sheet and wire. The zinc is melted in iron troughs which have an internal lining of clay, or in masonry basins, and the component to be galvanized is placed in the molten metal or is passed through the bath at an appropriate speed.

Sheet-metal parts preferred according to the invention comprise from 45 to 300 g of zinc for each square meter of area, and the strength of the zinc layer can therefore be assumed to be from 0.006 to 0.043 mm.

Iron is sometimes first electrogalvanized, to provide more secure adhesion of the molten zinc. Another method adequate for this purpose places the pickled and sand-blasted articles in a zinc chloride solution comprising ammonium chloride in a zinc box, and removes them after two minutes, dries them on a metal sheet heated from below, and immediately immerses them in the molten zinc.

According to the invention, the galvanized parent bodies to be used according to the invention, composed of steel or of iron, are subjected to a further surface treatment, in order to achieve a secure interlock connection between parent body and thermoplastic. For the purposes of the present invention, it has specifically been found that a secure interlock connection is not achieved simply by galvanizing the iron parent body or steel parent body. Pretreatment of the galvanized iron/steel parent body is required according to the invention and can in principle be achieved by various processes. Pretreatment processes according to the invention from the group of acid treatment, soda treatment, amine treatment, anodic treatment, base treatment or laser treatment are used here. In one preferred embodiment of the present invention, other surface modifications can additionally be used to increase the zinc surface area prepared by the types of treatment mentioned. One preferred embodiment here uses graduated adhesion-promoter layers (plastic-metal) which are applied by thermal spraying, and which provide a different method of increasing adhesion.

EP 1 958 763 A1 or EP 1 559 541 A1, the entire content of which is incorporated by way of reference into the present invention, give examples of the abovementioned pretreatment methods that are preferred according to the invention. Accordingly, for the acid treatment it is preferable to use inorganic acids, and particularly preferably aqueous solutions of the said inorganic acids, in particular hydrochloric acid, sulphuric acid, nitric acid, or an aqueous solution of ammonium hydrogen fluoride.

For the soda treatment it is preferable to use caustic soda (NaOH).

For the amine treatment, it is preferable to use ammonia, hydrazine or the aqueous solution of an organic amine. For the purposes of the present invention, preferred organic amines are amines from the group of methylamine, dimethylamine, trimethylamine, ethylamine, diethylamine,

triethylamine, ethylenediamine, ethanolamine, allylamine, ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, aniline and the like.

For the anodic treatment, the galvanized iron/steel part or the galvanized iron parent body is first prepared so as to remove oils or fats, and then is subjected to alkali treatment, and finally is electrolytically coated by an oxide layer in an anodic process, in an acidic aqueous solution. It is preferable that the alkali treatment uses an aqueous solution of caustic soda, at a concentration of from 10 to 20%, at from 50 to 90 degrees Celsius, followed by chemical polishing. In this process, the galvanized component is immersed for a few seconds in a highly concentrated aqueous solution of an inorganic acid, preferably nitric acid, phosphoric acid, or sulphuric acid, or the like, at from 80 to 100 degrees Celsius.

For the alkali treatment process, it is preferable to use aqueous solutions of alkali metal hydroxides or of alkaline earth metal hydroxides or sodium carbonate or potassium carbonate. Particularly preferred hydroxides are hydroxides from the group of sodium hydroxide, potassium hydroxide, calcium hydroxide, strontium hydroxide, barium hydroxide, or radium hydroxide.

For the laser treatment, pulsed Nd:YAG laser radiation is used if appropriate in combination with a galvanometric scan system. This method can apply various structures to the zinc surface of the iron parent body. Preferred structures are a point structure with a structural density of 0.15, a linear structure with a structural density of 0.31, or a cross structure with a structural density of 0.53. The width of the structures is preferably 20 micrometres. The depth of the structures is preferably 30 micrometres. The separation is preferably 100 micrometres. (Joining Plastics, 3/08 pages 210-217).

For the purposes of the present invention, galvanized iron therefore always means galvanized parent bodies composed of iron or steel which have additionally been subjected to a surface treatment, where a pretreatment from the group of acid treatment, soda treatment, amine treatment, anodic treatment, base treatment, or laser treatment has been carried out.

In one preferred embodiment, the secure interlock connection between moulded-on thermoplastic and the parent body composed of galvanized iron can also be achieved by way of discrete connection sites, specifically by way of perforations in the parent body, where the thermoplastic passes through these perforations and extends over the area of the perforations, thus additionally reinforcing the secure interlock connection which is in any case already being achieved by way of the galvanized surface of the iron parent body.

The moulding-on of the thermoplastic is then preferably achieved in one operation. In the event that the parent body additionally still has perforations that require overmoulding, the procedure for

the moulding-on and overmoulding of the thermoplastic can be carried out in one, two, or three or more steps, as also can the forming process carried out on the flash material on the opposite side, to give a plug.

The parent body composed of galvanized iron preferably has a shell-type shape, particularly preferably a U shape, in order to accept reinforcing structures, such as reinforcing ribs composed of thermoplastic. The parent body composed of galvanized iron can also have a different shape, in the case of vehicle doors or of the alternative components listed at a later stage below for a motor vehicle. The three-dimensional shape of the parent body composed of galvanized iron is in essence determined via the shape of the moulding to be produced.

The method of processing of the thermoplastic when it is used in the production of lightweight components of hybrid design according to the invention involves known shaping processes, preferably injection moulding, melt extrusion, compression moulding, stamping or blow moulding.

According to the invention, polyamide is used as thermoplastic or component A) in the moulding compositions to be processed. Polyamides preferred according to the invention are described by way of example in Kunststoff-Taschenbuch [Plastics Handbook] (Ed. Saechting), 1989 edition, which also mentions sources. The person skilled in the art is aware of processes for the production of these polyamides. The effects to be achieved are apparent with all of the variations known in the prior art cited above for the use of hybrid technology, irrespective of whether the thermoplastic is securely connected only in part or across its entire surface to the galvanized iron parent body, or, as in the case of EP 1 380 493 A2, merely forms a web surrounding the same, and irrespective of whether the thermoplastic is additionally held in place by adhesive bonding or is connected to the galvanized iron parent body by, for example, a laser, or, as in WO 2004/071741, an additional operation is used to obtain secure interlock connection of plastics part and metal part.

Preferred polyamides to be used as component A) are nylon-6 (PA 6) or nylon-6,6 (PA 66), or blends comprising primarily polyamide.

Polyamides to be used with particular preference according to the invention as component A) are semicrystalline polyamides which can be produced starting from diamines and dicarboxylic acids and/or from lactams having at least 5 ring members or from corresponding amino acids. Starting materials that can be used for this purpose are aliphatic and/or aromatic dicarboxylic acids, e.g. adipic acid, 2,2,4- and 2,4,4-trimethyladipic acid, azelaic acid, sebacic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, aliphatic and/or aromatic diamines, e.g. tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, 1,9-nananediamine, 2,2,4- and 2,4,4-trimethylhexamethylenediamine, the isomeric diaminodicyclohexylmethanes, diaminodicyclohexylpropanes, bisaminomethylcyclo-

hexane, phenylenediamines, xylylenediamines, aminocarboxylic acids, e.g. aminocaproic acid, or the corresponding lactams. Copolyamides composed of a plurality of the monomers mentioned are included.

Polyamides preferred according to the invention are those produced from caprolactams, very particularly preferably from ϵ -caprolactam, and most of the compounded materials based on PA 6, on PA 66, and on other aliphatic and/or aromatic polyamides or the corresponding copolyamides, where these have from 3 to 11 methylene groups for each polyamide group in the polymer chain.

Semicrystalline polyamides to be used according to the invention as component A) can also be used in a mixture with other polyamides and/or with further polymers. It is also possible, therefore, to use polyamides which accord with DE 699 09 629 T2 in that the percentage by number of macromolecular chains of star type present is from 50% to 90%.

Conventional additives can be admixed in the melt of the polyamides, or applied to the surface, examples being mould-release agents, stabilizers and/or flow aids.

In one alternative embodiment, however, it is also possible to use recycled PA materials, if appropriate in a mixture with polyalkylene terephthalates, such as polybutylene terephthalates (PBT).

According to the invention, the term recyclates encompasses

- 1) "post-industrial recyclates", which are production wastes arising during the polycondensation reaction or sprues arising during processing by injection moulding, start-up products from injection moulding or extrusion, or edge cuts of extruded sheets or foils, and
- 2) "post-consumer recyclates", which are plastics items collected by the final consumer after use, and treated.

Both types of recyclate can be used either in the form of regrind or in the form of pellets. In the latter case, the crude recyclates are melted in an extruder, after separation and purification, and pelletized. This mostly facilitates handling and free flow, and metering for further steps of processing.

It is possible to use either pelletized recyclates or those in the form of regrind, but the maximum edge length here should be 10 mm, preferably below 8 mm.

If the intention is that flow improver is also to be added to the polyamide, the moulding compositions to be used according to the invention can comprise at least one component B), where the component B) used can comprise flow improvers from the group of B1) and/or B2) and/or B3) and/or B4).

According to the invention, B1) is copolymers, preferably random copolymers, composed of at least one olefin, preferably α -olefin, and of at least one methacrylate or acrylate of an aliphatic alcohol. In one preferred embodiment, these are random copolymers composed of at least one olefin, preferably α -olefin, and of at least one methacrylate or acrylate with MFI of no less than 100 g/10 min, preferably no less than 150 g/10 min, particularly preferably no less than 300 g/10 min, where, for the purposes of the present invention, the MFI (Melt Flow Index) was measured or determined uniformly at 190°C with a test weight of 2.16 kg. The upper MFI limit is around 900 g/10 min.

In one particularly preferred embodiment, the copolymer B1) is composed of less than 4% by weight, particularly preferably less than 1.5% by weight and very particularly preferably 0% by weight, of monomer units which contain further reactive functional groups selected from the group consisting of epoxides, oxetanes, anhydrides, imides, aziridines, furans, acids, amines and oxazolines.

Olefins, preferably α -olefins, suitable as constituent of the copolymers B1) preferably have from 2 to 10 carbon atoms and can be unsubstituted or can have substitution by one or more aliphatic, cycloaliphatic or aromatic groups.

Preferred olefins are those selected from the group consisting of ethene, propene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 3-methyl-1-pentene. Particularly preferred olefins are ethene and propene, and ethene is particularly preferred.

Mixtures of the olefins described are also suitable.

In an embodiment to which further preference is given, the further reactive functional groups of the copolymer B1), selected from the group consisting of epoxides, oxetanes, anhydrides, imides, aziridines, furans, acids, amines, oxazolines, are introduced exclusively by way of the olefins into the copolymer B1).

The content of the olefin in the copolymer B1) is from 50 to 90% by weight, preferably from 55 to 75% by weight.

The copolymer B1) is further defined via the second constituent alongside the olefin. A suitable second constituent is alkyl esters or arylalkyl esters of acrylic acid or methacrylic acid whose alkyl

or arylalkyl group is formed from 1 to 30 carbon atoms. The alkyl or arylalkyl group here can be linear or branched, and also can contain cycloaliphatic or aromatic groups, and alongside this can also have substitution by one or more ether or thioether functions. Other suitable methacrylates or acrylates in this connection are those synthesized from an alcohol component based on oligoethylene glycol or on oligopropylene glycol having only one hydroxy group and at most 30 carbon atoms.

By way of example, the alkyl group or arylalkyl group of the methacrylate or acrylate can have been selected from the group consisting of methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, sec-butyl, 1-pentyl, 1-hexyl, 2-hexyl, 3-hexyl, 1-heptyl, 3-heptyl, 1-octyl, 1-(2-ethyl)hexyl, 1-nonyl, 1-decyl, 1-dodecyl, 1-lauryl or 1-octadecyl. Preference is given to alkyl groups or arylalkyl groups having from 6 to 20 carbon atoms. Preference is particularly also given to branched alkyl groups which have the same number of carbon atoms as linear alkyl groups but give a lower glass transition temperature T_g .

According to the invention, an aryl group is a molecular moiety based on an aromatic skeleton, preferably being a phenyl radical.

Particular preference according to the invention is given to copolymers B1) in which the olefin is copolymerized with 2-ethylhexyl acrylate. Mixtures of the acrylates or methacrylates described are also suitable.

It is preferable here to use more than 60% by weight, particularly preferably more than 90% by weight and very particularly preferably 100% by weight, of 2-ethylhexyl acrylate, based on the total amount of acrylate and methacrylate in copolymer B1).

In an embodiment to which further preference is given, the further reactive functional groups selected from the group consisting of epoxides, oxetanes, anhydrides, imides, aziridines, furans, acids, amines, oxazolines in the copolymer B1) are introduced exclusively by way of the acrylate or methacrylate into the copolymer B1).

The content of the acrylate or methacrylate in the copolymer B1) is from 10 to 50% by weight, preferably from 25 to 45% by weight.

A feature of suitable copolymers B1) is not only their constitution but also their low molecular weight, their MFI value (Melt Flow Index) measured at 190°C with a load of 2.16 kg being at least 100 g/10 min, preferably at least 150 g/10 min, particularly preferably at least 300 g/10 min. The upper MFI limit is around 900 g/10 min.

Copolymers particularly suitable as component B1) are those selected from the group of the materials supplied by Atofina with trade mark Lotryl® EH, these usually being used as hot-melt adhesives.

The moulding compositions according to the invention can comprise, as component B), as an alternative to B1) or in addition to B1), from 0.01 to 50% by weight, preferably from 0.5 to 20% by weight and in particular from 0.7 to 10% by weight, of B2) at least one highly branched or hyperbranched polycarbonate with an OH number of from 1 to 600 mg KOH/g of polycarbonate, preferably from 10 to 550 mg KOH/g of polycarbonate and in particular from 50 to 550 mg KOH/g of polycarbonate (to DIN 53240, Part 2) or of at least one hyperbranched polyester as component B3) or a mixture of B1) with B2) or of B2) with B3) or of B1) with B3) or a mixture of B1) with B2) and with B3).

For the purposes of this invention, hyperbranched polycarbonates B2) are non-crosslinked macromolecules having hydroxy groups and carbonate groups, these having both structural and molecular non-uniformity. Their structure may firstly be based on a central molecule in the same way as dendrimers, but with non-uniform chain length of the branches. Secondly, they may also have a linear structure with functional pendant groups, or else they may combine the two extremes, having linear and branched molecular portions. See also P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, and H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499 for the definition of dendrimeric and hyperbranched polymers.

"Hyperbranched" in the context of the present invention means that the degree of branching (DB), i.e. the average number of dendritic linkages plus the average number of end groups per molecule, is from 10 to 99.9%, preferably from 20 to 99%, particularly preferably from 20 to 95%.

"Dendrimeric" in the context of the present invention means that the degree of branching is from 99.9 to 100%. See H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30 for the definition of "degree of branching".

Component B2) preferably has a number-average molar mass M_n of from 100 to 15 000 g/mol, preferably from 200 to 12 000 g/mol, and in particular from 500 to 10 000 g/mol (GPC, PMMA standard).

The glass transition temperature T_g is in particular from -80 to +140°C, preferably from -60 to 120°C (according to DSC, DIN 53765).

In particular, the viscosity (mPas) at 23°C (to DIN 53019) is from 50 to 200 000, in particular from 100 to 150 000, and very particularly preferably from 200 to 100 000.

Component B2) is preferably obtainable via a process which comprises at least the following steps:

- a) reaction of at least one organic carbonate (CA) of the general formula $\text{RO}[(\text{CO})_n\text{OR}]$ with at least one aliphatic, aliphatic/aromatic or aromatic alcohol (AL) which has at least 3 OH groups, with elimination of alcohols ROH to give one or more condensates (K), where each R, independently of the others, is a straight-chain or branched aliphatic, aromatic/aliphatic or aromatic hydrocarbon radical having from 1 to 20 carbon atoms, and where the radicals R may also have bonding to one another to form a ring, and n is a whole number from 1 to 5, or
- ab) reaction of phosgene, diphosgene, or triphosgene with an alcohol (AL) mentioned under a), with elimination of hydrogen chloride
- b) intermolecular reaction of the condensates (K) to give a highly functional, highly branched, or highly functional, hyperbranched polycarbonate, where the quantitative proportion of the OH groups to the carbonates in the reaction mixture is selected in such a way that the condensates (K) have an average of either one carbonate group and more than one OH group or one OH group and more than one carbonate group.

Phosgene, diphosgene, or triphosgene may be used as starting material, but preference is given to organic carbonates.

Each of the radicals R of the organic carbonates (CA) used as starting material and having the general formula $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$ is, independently of the others, a straight-chain or branched aliphatic, aromatic/aliphatic or aromatic hydrocarbon radical having from 1 to 20 carbon atoms. The two radicals R may also have bonding to one another to form a ring. The radical is preferably an aliphatic hydrocarbon radical, and particularly preferably a straight-chain or branched alkyl radical having from 1 to 5 carbon atoms, or a substituted or unsubstituted phenyl radical.

In particular, use is made of simple carbonates of the formula $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$; n is preferably from 1 to 3, in particular 1.

By way of example, dialkyl or diaryl carbonates may be prepared from the reaction of aliphatic, araliphatic, or aromatic alcohols, preferably monoalcohols, with phosgene. They may also be prepared by way of oxidative carbonylation of the alcohols or phenols by means of CO in the presence of noble metals, oxygen, or NO_x . In relation to preparation methods for diaryl or dialkyl carbonates, see also "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

Examples of suitable carbonates comprise aliphatic, aromatic/aliphatic or aromatic carbonates, such as ethylene carbonate, propylene 1,2- or 1,3-carbonate, diphenyl carbonate, ditolyl carbonate, dixylyl carbonate, dinaphthyl carbonate, ethyl phenyl carbonate, dibenzyl carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, dipropyl carbonate, dibutyl carbonate, diisobutyl carbonate, dipentyl carbonate, dihexyl carbonate, dicyclohexyl carbonate, diheptyl carbonate, dioctyl carbonate, didecyl carbonate, or didodecyl carbonate.

Examples of carbonates where n is greater than 1 comprise dialkyl dicarbonates, such as di(tert-butyl) dicarbonate, or dialkyl tricarbonates, such as di(tert-butyl) tricarbonate.

It is preferable to use aliphatic carbonates, in particular those in which the radicals comprise from 1 to 5 carbon atoms, e.g. dimethyl carbonate, diethyl carbonate, dipropyl carbonate, dibutyl carbonate, or diisobutyl carbonate.

The organic carbonates are reacted with at least one aliphatic alcohol (AL) which has at least 3 OH groups, or with mixtures of two or more different alcohols.

Examples of compounds having at least three OH groups comprise glycerol, trimethylolmethane, trimethylolethane, trimethylolpropane, 1,2,4-butanetriol, tris(hydroxymethyl)amine, tris(hydroxyethyl)amine, tris(hydroxypropyl)amine, pentaerythritol, diglycerol, triglycerol, polyglycerols, bis(trimethylolpropane), tris(hydroxymethyl) isocyanurate, tris(hydroxyethyl) isocyanurate, phloroglucinol, trihydroxytoluene, trihydroxydimethylbenzene, phloroglucides, hexahydroxybenzene, 1,3,5-benzenetrimethanol, 1,1,1-tris(4'-hydroxyphenyl)methane, 1,1,1-tris(4'-hydroxyphenyl)ethane, or sugars, e.g. glucose, trihydric or higher polyhydric polyetherols based on trihydric or higher polyhydric alcohols and ethylene oxide, propylene oxide, or butylene oxide, or polyesterols. Particular preference is given here to glycerol, trimethylolethane, trimethylolpropane, 1,2,4-butanetriol, pentaerythritol, and also their polyetherols based on ethylene oxide or propylene oxide.

These polyhydric alcohols may also be used in a mixture with dihydric alcohols (AL'), with the proviso that the average OH functionality of all of the alcohols used is greater than 2. Examples of suitable compounds having two OH groups comprise ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, 1,2- and 1,3-propanediol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, neopentyl glycol, 1,2-, 1,3-, and 1,4-butanediol, 1,2-, 1,3-, and 1,5-pentanediol, hexanediol, cyclopentanediol, cyclohexanediol, cyclohexanedimethanol, bis(4-hydroxycyclohexyl)methane, bis(4-hydroxycyclohexyl)ethane, 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, 1,1'-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane, resorcinol, hydroquinone, 4,4'-dihydroxyphenyl, bis(4-bis(hydroxyphenyl) sulphide, bis(4-hydroxyphenyl) sulphone, bis(hydroxymethyl)benzene, bis-

(hydroxymethyl)toluene, bis(p-hydroxyphenyl)methane, bis(p-hydroxyphenyl)ethane, 2,2-bis(hydroxyphenyl)propane, 1,1-bis(p-hydroxyphenyl)cyclohexane, dihydroxybenzophenone, dihydric polyether polyols based on ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, or mixtures of these, polytetrahydrofuran, polycaprolactone, or polyesterols based on diols and dicarboxylic acids.

The diols serve for fine adjustment of the properties of the polycarbonate. If use is made of dihydric alcohols, the ratio of dihydric alcohols (AL'), to the at least trihydric alcohols (AL) is set by the person skilled in the art and depends on the desired properties of the polycarbonate. The amount of the alcohol(s) (AL') is generally from 0 to 39.9 mol%, based on the total amount of all of the alcohols (AL) and (AL') taken together. The amount is preferably from 0 to 35 mol%, particularly preferably from 0 to 25 mol%, and very particularly preferably from 0 to 10 mol%.

The reaction of phosgene, diphosgene, or triphosgene with the alcohol or alcohol mixture generally takes place with elimination of hydrogen chloride, and the reaction of the carbonates with the alcohol or alcohol mixture to give the highly functional highly branched polycarbonate takes place with elimination of the monofunctional alcohol or phenol from the carbonate molecule.

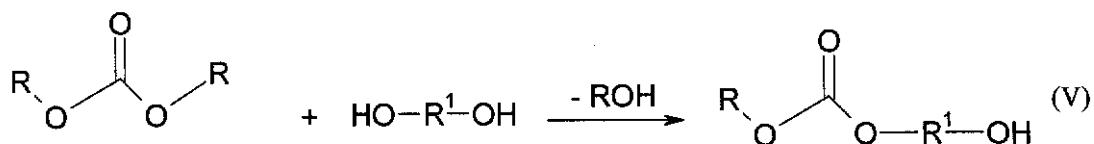
The highly functional highly branched polycarbonates have termination by hydroxy groups and/or by carbonate groups after their preparation, i.e. with no further modification. They have good solubility in various solvents, e.g. in water, alcohols, such as methanol, ethanol, butanol, alcohol/water mixtures, acetone, 2-butanone, ethyl acetate, butyl acetate, methoxypropyl acetate, methoxyethyl acetate, tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methylpyrrolidone, ethylene carbonate, or propylene carbonate.

For the purposes of this invention, a highly functional polycarbonate is a product which, besides the carbonate groups which form the polymer skeleton, further has at least three, preferably at least six, more preferably at least ten, terminal or pendant functional groups. The functional groups are carbonate groups and/or OH groups. There is in principle no upper restriction on the number of the terminal or pendant functional groups, but products having a very high number of functional groups can have undesired properties, such as high viscosity or poor solubility. The highly functional polycarbonates of the present invention mostly have no more than 500 terminal or pendant functional groups, preferably no more than 100 terminal or pendant functional groups.

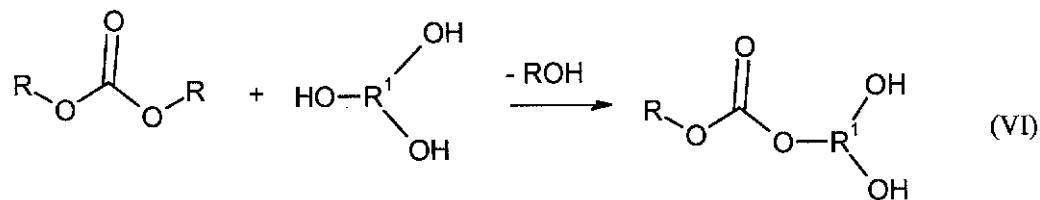
When preparing the highly functional polycarbonates B2), it is necessary to adjust the ratio of the compounds comprising OH groups to phosgene or carbonate in such a way that the simplest resultant condensate (hereinafter termed condensate (K)) comprises an average of either one carbonate group or carbamoyl group and more than one OH group or one OH group and more than

one carbonate group or carbamoyl group. The simplest structure of the condensate (K) composed of a carbonate (A) and a di- or polyalcohol (B) here results in the arrangement XY_n or Y_nX, where X is a carbonate group, Y is a hydroxy group, and n is generally a number from 1 to 6, preferably from 1 to 4, particularly preferably from 1 to 3. The reactive group which is the single resultant group here is generally termed "focal group" below.

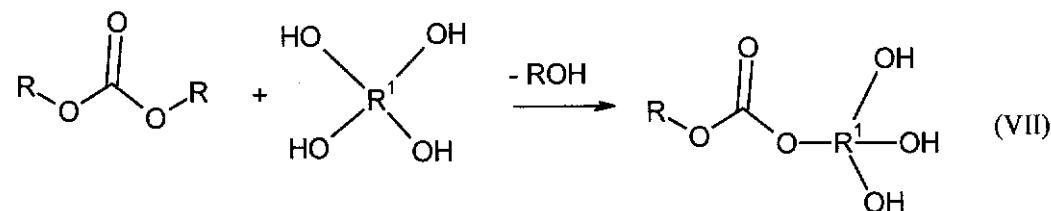
By way of example, if during the preparation of the simplest condensate (K) from a carbonate and a dihydric alcohol the reaction ratio is 1:1, the average result is a molecule of XY type, illustrated by the general formula (V).



During the preparation of the condensate (K) from a carbonate and a trihydric alcohol with a reaction ratio of 1:1, the average result is a molecule of XY₂ type, illustrated by the general formula (VI). A carbonate group is focal group here.



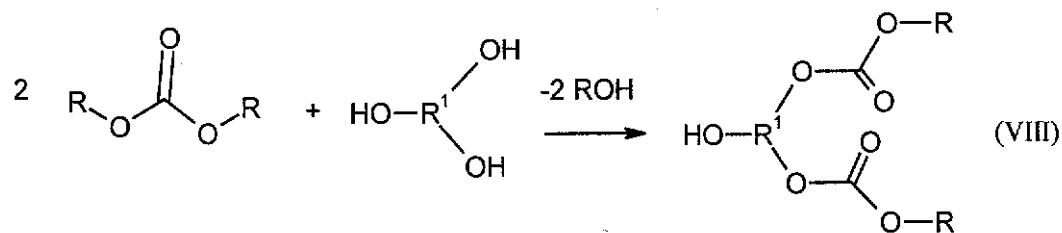
During the preparation of the condensate (K) from a carbonate and a tetrahydric alcohol, likewise with the reaction ratio 1:1, the average result is a molecule of XY₃ type, illustrated by the general formula (VII). A carbonate group is focal group here.



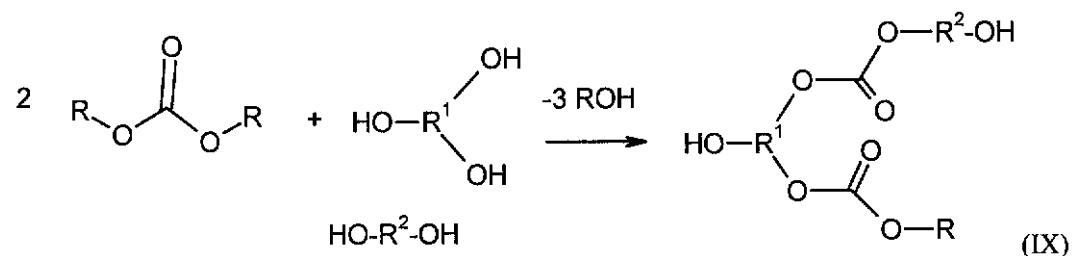
R in the formulae (V) to (VII) has the definition given above, and R¹ is an aliphatic or aromatic radical.

The condensate (K) may, by way of example, also be prepared from a carbonate and a trihydric alcohol, as illustrated by the general formula (VIII), the molar reaction ratio being 2:1. Here, the

average result is a molecule of X_2Y type, an OH group being focal group here. In formula (VIII), R and R^1 are as defined in formulae (V) to (VII).



If difunctional compounds, e.g. a dicarbonate or a diol, are also added to the components, this extends the chains, as illustrated by way of example in the general formula (IX). The average result is again a molecule of XY_2 type, a carbonate group being focal group.



In formula (IX), R^2 is an organic, preferably aliphatic radical, and R and R^1 are as defined above.

It is also possible to use two or more condensates (K) for the synthesis. Here, firstly two or more alcohols or two or more carbonates may be used. Furthermore, mixtures of various condensates of different structure can be obtained via the selection of the ratio of the alcohols used and of the carbonates or the phosgenes. This may be illustrated taking the example of the reaction of a carbonate with a trihydric alcohol. If the starting products are reacted in a ratio of 1:1, as shown in (VI), the result is an XY_2 molecule. If the starting products are reacted in a ratio of 2:1, as shown in (VIII), the result is an X_2Y molecule. If the ratio is from 1:1 to 2:1, the result is a mixture of XY_2 and X_2Y molecules.

According to the invention, the simple condensates (K) described by way of example in the formulae (V) to (IX) preferentially react intermolecularly to form highly functional polycondensates, hereinafter termed polycondensates (P). The reaction to give the condensate (K) and to give the polycondensate (P) usually takes place at a temperature of from 0 to 250°C, preferably from 60 to 160°C, in bulk or in solution.

Use may generally be made here of any of the solvents which are inert with respect to the respective starting materials. Preference is given to use of organic solvents, e.g. decane, dodecane,

benzene, toluene, chlorobenzene, xylene, dimethylformamide, dimethylacetamide, or solvent naphtha.

In one embodiment, the condensation reaction is carried out in bulk. To accelerate the reaction, the phenol or the monohydric alcohol ROH liberated during the reaction can be removed by distillation from the reaction equilibrium if appropriate at reduced pressure.

If removal by distillation is intended, it is generally advisable to use those carbonates which liberate alcohols ROH with a boiling point below 140°C during the reaction.

Catalysts or catalyst mixtures may also be added to accelerate the reaction. Suitable catalysts are compounds which catalyze esterification or transesterification reactions, e.g. alkali metal hydroxides, alkali metal carbonates, alkali metal hydrogencarbonates, preferably of sodium, of potassium, or of cesium, tertiary amines, guanidines, ammonium compounds, phosphonium compounds, organoaluminium, organotin, organozinc, organotitanium, organozirconium, or organobismuth compounds, or else what are known as double metal cyanide (DMC) catalysts, e.g. as described in DE-A 10138216 or DE-A 10147712.

It is preferable to use potassium hydroxide, potassium carbonate, potassium hydrogencarbonate, diazabicyclooctane (DABCO), diazabicyclononene (DBN), diazabicycloundecene (DBU), imidazoles, such as imidazole, 1-methylimidazole, or 1,2-dimethylimidazole, titanium tetrabutoxide, titanium tetraisopropoxide, dibutyltin oxide, dibutyltin dilaurate, stannous dioctoate, zirconium acetylacetone, or mixtures thereof.

The amount of catalyst generally added is from 50 to 10 000 ppm by weight, preferably from 100 to 5000 ppm by weight, based on the amount of the alcohol mixture or alcohol used.

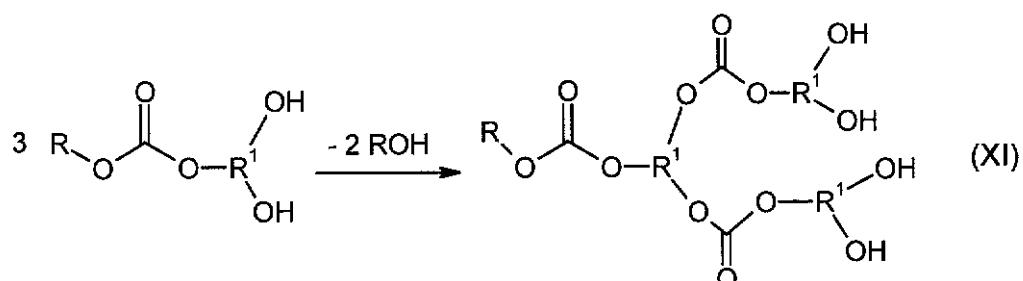
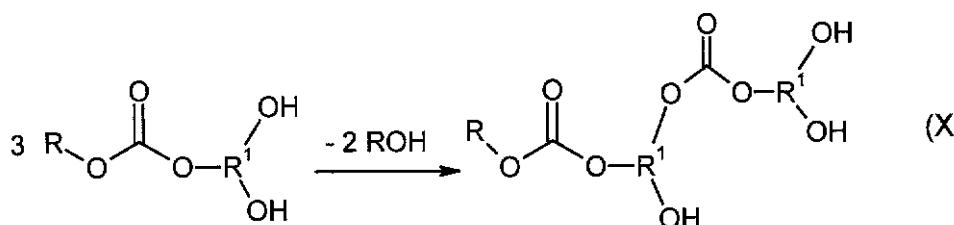
It is also possible to control the intermolecular polycondensation reaction via addition of the suitable catalyst or else via selection of a suitable temperature. The average molecular weight of the polymer (P) may moreover be adjusted by way of the composition of the starting components and by way of the residence time.

The condensates (K) and the polycondensates (P) prepared at an elevated temperature are usually stable at room temperature for a relatively long period.

The nature of the condensates (K) permits polycondensates (P) with different structures to result from the condensation reaction, these having branching but no crosslinking. Furthermore, in the ideal case, the polycondensates (P) have either one carbonate group as focal group and more than two OH groups or else one OH group as focal group and more than two carbonate groups. The

number of the reactive groups here is the result of the nature of the condensates (K) used and the degree of polycondensation.

By way of example, a condensate (K) according to the general formula (II) can react via triple intermolecular condensation to give two different polycondensates (P), represented in the general formulae (X) and (XI).



In formula (X) and (XI), R and R' are as defined above.

There are various ways of terminating the intermolecular polycondensation reaction. By way of example, the temperature may be lowered to a range where the reaction stops and the product (K) or the polycondensate (P) is storage-stable.

It is also possible to deactivate the catalyst, for example in the case of basic catalysts via addition of Lewis acids or proton acids.

In another embodiment, as soon as the intermolecular reaction of the condensate (K) has produced a polycondensate (P) with the desired degree of polycondensation, a product having groups reactive toward the focal group of (P) may be added to the product (P) to terminate the reaction. In the case of a carbonate group as focal group, by way of example, a mono-, di-, or polyamine may therefore be added. In the case of a hydroxy group as focal group, by way of example, a mono-, di-, or polyisocyanate, or a compound comprising epoxy groups, or an acid derivative which reacts with OH groups, can be added to the product (P).

The highly functional polycarbonates are mostly prepared in a pressure range from 0.1 mbar to 20 bar, preferably at from 1 mbar to 5 bar, in reactors or reactor cascades which are operated batchwise, semicontinuously, or continuously.

The inventive products can be further processed without further purification after their preparation by virtue of the abovementioned adjustment of the reaction conditions and, if appropriate, by virtue of the selection of the suitable solvent.

In another preferred embodiment, the product is stripped, i.e. freed from low-molecular-weight, volatile compounds. For this, once the desired degree of conversion has been reached the catalyst may optionally be deactivated and the low-molecular-weight volatile constituents, e.g. monoalcohols, phenols, carbonates, hydrogen chloride, or volatile oligomeric or cyclic compounds, can be removed by distillation, if appropriate with introduction of a gas, preferably nitrogen, carbon dioxide, or air, if appropriate at reduced pressure.

In another preferred embodiment, the polycarbonates may comprise other functional groups besides the functional groups present at this stage by virtue of the reaction. The functionalization may take place during the process to increase molecular weight, or else subsequently, i.e. after completion of the actual polycondensation.

If, prior to or during the process to increase molecular weight, components are added which have other functional groups or functional elements besides hydroxy or carbonate groups, the result is a polycarbonate polymer with randomly distributed functionalities other than the carbonate groups or hydroxy groups.

Effects of this type can, by way of example, be achieved via addition, during the polycondensation, of compounds which bear other functional groups or functional elements, such as mercapto groups, primary, secondary or tertiary amino groups, ether groups, derivatives of carboxylic acids, derivatives of sulphonic acids, derivatives of phosphonic acids, silane groups, siloxane groups, aryl radicals, or long-chain alkyl radicals, besides hydroxy groups, carbonate groups or carbamoyl groups. Examples of compounds which may be used for modification by means of carbamate groups are ethanolamine, propanolamine, isopropanolamine, 2-(butylamino)ethanol, 2-(cyclohexylamino)ethanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoethoxy)ethanol or higher alkoxylation products of ammonia, 4-hydroxypiperidine, 1-hydroxyethylpiperazine, diethanolamine, dipropanolamine, diisopropanolamine, tris(hydroxymethyl)aminomethane, tris(hydroxyethyl)aminomethane, ethylenediamine, propylenediamine, hexamethylenediamine or isophoronediamine.

An example of a compound which can be used for modification with mercapto groups is mercaptoethanol. By way of example, tertiary amino groups can be produced via incorporation of N-methyldiethanolamine, N-methyldipropanolamine or N,N-dimethylethanolamine. By way of example, ether groups may be generated via co-condensation of dihydric or higher polyhydric polyetherols. Long-chain alkyl radicals can be introduced via reaction with long-chain alkanediols, and reaction with alkyl or aryl diisocyanates generates polycarbonates having alkyl, aryl, and urethane groups, or urea groups.

Ester groups can be produced via addition of dicarboxylic acids, tricarboxylic acids, or, for example, dimethyl terephthalate, or tricarboxylic esters.

Subsequent functionalization can be achieved by using an additional step of the process to react the resultant highly functional, highly branched, or highly functional hyperbranched polycarbonate with a suitable functionalizing reagent which can react with the OH and/or carbonate groups or carbamoyl groups of the polycarbonate.

By way of example, highly functional highly branched, or highly functional hyperbranched polycarbonates comprising hydroxy groups can be modified via addition of molecules comprising acid groups or isocyanate groups. By way of example, polycarbonates comprising acid groups can be obtained via reaction with compounds comprising anhydride groups.

Highly functional polycarbonates comprising hydroxy groups may moreover also be converted into highly functional polycarbonate polyether polyols via reaction with alkylene oxides, e.g. ethylene oxide, propylene oxide, or butylene oxide.

The improved-flow moulding compositions to be used for the production of the inventive hybrid-based lightweight components can comprise, as component B3), at least one hyperbranched polyester of A_xB_y type, where

x is at least 1.1, preferably at least 1.3, in particular at least 2 and

y is at least 2.1, preferably at least 2.5, in particular at least 3.

Use may also be made of mixtures as units A and/or B, of course.

An A_xB_y -type polyester is a condensate composed of an x-functional molecule A and a y-functional molecule B. By way of example, mention may be made of a polyester composed of adipic acid as molecule A ($x = 2$) and glycerol as molecule B ($y = 3$).

For the purposes of this invention, hyperbranched polyesters B3) are non-crosslinked macromolecules having hydroxy groups and carboxy groups, these having both structural and molecular non-uniformity. Their structure may firstly be based on a central molecule in the same way as dendrimers, but with non-uniform chain length of the branches. Secondly, they may also have a linear structure with functional pendant groups, or else they may combine the two extremes, having linear and branched molecular portions. See also P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, and H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499 for the definition of dendimeric and hyperbranched polymers.

"Hyperbranched" in the context of the present invention means that the degree of branching (DB), i.e. the average number of dendritic linkages plus the average number of end groups per molecule, is from 10 to 99.9%, preferably from 20 to 99%, particularly preferably from 20 to 95%. "Dendimeric" in the context of the present invention means that the degree of branching is from 99.9 to 100%. See H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30 for the definition of "degree of branching".

Component B3) preferably has a molecular weight of from 300 to 30 000 g/mol, in particular from 400 to 25 000 g/mol, and very particularly from 500 to 20 000 g/mol, determined by means of GPC, PMMA standard, dimethylacetamide eluent.

B3) preferably has an OH number of from 0 to 600 mg KOH/g of polyester, preferably from 1 to 500 mg KOH/g of polyester, in particular from 20 to 500 mg KOH/g of polyester to DIN 53240, and preferably a COOH number of from 0 to 600 mg KOH/g of polyester, preferably from 1 to 500 mg KOH/g of polyester, and in particular from 2 to 500 mg KOH/g of polyester.

The Tg (glass transition temperature) is preferably from -50°C to 140°C, and in particular from -50 to 100°C (by means of DSC, to DIN 53765).

Preference is particularly given to those components B3) in which at least one OH or COOH number is greater than 0, preferably greater than 0.1, and in particular greater than 0.5.

The component B3) is obtainable via the processes described below, for example by reacting

- (m) one or more dicarboxylic acids or one or more derivatives of the same with one or more at least trihydric alcohols

or

- (n) one or more tricarboxylic acids or higher polycarboxylic acids or one or more derivatives of the same with one or more diols in the presence of a solvent and optionally in the

presence of an inorganic, organometallic, or low-molecular-weight organic catalyst, or of an enzyme. The reaction in solvent is the preferred preparation method.

Highly functional hyperbranched polyesters B3) have molecular and structural non-uniformity. Their molecular non-uniformity distinguishes them from dendrimers, and they can therefore be prepared at considerably lower cost.

Among the dicarboxylic acids which can be reacted according to variant (m) are, by way of example, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, undecane- α,ω -dicarboxylic acid, dodecane- α,ω -dicarboxylic acid, cis- and trans-cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid, cis- and trans-cyclohexane-1,3-dicarboxylic acid, cis- and trans-cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid, cis- and trans-cyclopentane-1,2-dicarboxylic acid, and cis- and trans-cyclopentane-1,3-dicarboxylic acid, and the abovementioned dicarboxylic acids may have substitution by one or more radicals selected from C₁-C₁₀-alkyl groups, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, isopentyl, sec-pentyl, neopentyl, 1,2-dimethylpropyl, isoamyl, n-hexyl, isohexyl, sec-hexyl, n-heptyl, isoheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, and n-decyl, C₃-C₁₂-cycloalkyl groups, such as cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl, cyclononyl, cyclodecyl, cycloundecyl, and cyclododecyl; preference is given to cyclopentyl, cyclohexyl, and cycloheptyl; alkylene groups, such as methylene or ethylenedene, or C₆-C₁₄-aryl groups, such as phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 1-anthryl, 2-anthryl, 9-anthryl, 1-phenanthryl, 2-phenanthryl, 3-phenanthryl, 4-phenanthryl, and 9-phenanthryl, preferably phenyl, 1-naphthyl, and 2-naphthyl, particularly preferably phenyl.

Examples which may be mentioned as representatives of substituted dicarboxylic acids are: 2-methylmalonic acid, 2-ethylmalonic acid, 2-phenylmalonic acid, 2-methylsuccinic acid, 2-ethylsuccinic acid, 2-phenylsuccinic acid, itaconic acid, 3,3-dimethylglutaric acid.

Among the dicarboxylic acids which can be reacted according to variant (m) are also ethylenically unsaturated acids, such as maleic acid and fumaric acid, and aromatic dicarboxylic acids, such as phthalic acid, isophthalic acid or terephthalic acid.

It is also possible to use mixtures of two or more of the abovementioned representative compounds.

The dicarboxylic acids may either be used as they stand or be used in the form of derivatives.

Derivatives are preferably

- the relevant anhydrides in monomeric or else polymeric form,

- mono- or dialkyl esters, preferably mono- or dimethyl esters, or the corresponding mono- or diethyl esters, or else the mono- and dialkyl esters derived from higher alcohols, such as n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, tert-butanol, n-pentanol, n-hexanol,
- and also mono- and divinyl esters, and
- mixed esters, preferably methyl ethyl esters.

However, it is also possible to use a mixture composed of a dicarboxylic acid and one or more of its derivatives. Equally, it is possible to use a mixture of two or more different derivatives of one or more dicarboxylic acids.

It is particularly preferable to use succinic acid, glutaric acid, adipic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, or the mono- or dimethyl esters thereof. It is very particularly preferable to use adipic acid.

Examples of at least trihydric alcohols which may be reacted are: glycerol, butane-1,2,4-triol, n-pentane-1,2,5-triol, n-pentane-1,3,5-triol, n-hexane-1,2,6-triol, n-hexane-1,2,5-triol, n-hexane-1,3,6-triol, trimethylolbutane, trimethylolpropane or ditrimethylolpropane, trimethylolethane, pentaerythritol or dipentaerythritol; sugar alcohols, such as mesoerythritol, threitol, sorbitol, mannitol, or mixtures of the above at least trihydric alcohols. It is preferable to use glycerol, trimethylolpropane, trimethylolethane, and pentaerythritol.

Examples of tricarboxylic acids or polycarboxylic acids which can be reacted according to variant (n) are benzene-1,2,4-tricarboxylic acid, benzene-1,3,5-tricarboxylic acid, benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid, and mellitic acid.

Tricarboxylic acids or polycarboxylic acids may be used in the inventive reaction either as they stand or else in the form of derivatives.

Derivatives are preferably

- the relevant anhydrides in monomeric or else polymeric form,
- mono-, di-, or trialkyl esters, preferably mono-, di-, or trimethyl esters, or the corresponding mono-, di-, or triethyl esters, or else the mono-, di-, and triesters derived from higher alcohols, such as n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, tert-butanol, n-pentanol, n-hexanol, or else mono-, di-, or trivinyl esters
- and mixed methyl ethyl esters.

It is also possible to use a mixture composed of a tri- or polycarboxylic acid and one or more of its derivatives. It is likewise possible to use a mixture of two or more different derivatives of one or more tri- or polycarboxylic acids, in order to obtain component B3).

Examples of diols used for variant (n) are ethylene glycol, propane-1,2-diol, propane-1,3-diol, butane-1,2-diol, butane-1,3-diol, butane-1,4-diol, butane-2,3-diol, pentane-1,2-diol, pentane-1,3-diol, pentane-1,4-diol, pentane-1,5-diol, pentane-2,3-diol, pentane-2,4-diol, hexane-1,2-diol, hexane-1,3-diol, hexane-1,4-diol, hexane-1,5-diol, hexane-1,6-diol, hexane-2,5-diol, heptane-1,2-diol, 1,7-heptanediol, 1,8-octanediol, 1,2-octanediol, 1,9-nonanediol, 1,10-decanediol, 1,2-decanediol, 1,12-dodecanediol, 1,2-dodecanediol, 1,5-hexadiene-3,4-diol, cyclopentanediols, cyclohexanediols, inositol and derivatives, (2)-methylpentane-2,4-diol, 2,4-dimethylpentane-2,4-diol, 2-ethylhexane-1,3-diol, 2,5-dimethylhexane-2,5-diol, 2,2,4-trimethylpentane-1,3-diol, pinacol, diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, polyethylene glycols HO(CH₂CH₂O)_n-H or polypropylene glycols HO(CH[CH₃]CH₂O)_n-H or mixtures of two or more representative compounds of the above compounds, where n is a whole number and n = 4. One, or else both, hydroxy groups here in the abovementioned diols may also be replaced by SH groups. Preference is given to ethylene glycol, propane-1,2-diol, and diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, and tripropylene glycol.

The molar ratio of the molecules A to molecules B in the A_xB_y polyester in the variants (m) and (n) is from 4:1 to 1:4, in particular from 2:1 to 1:2.

The at least trihydric alcohols reacted according to variant (m) may have hydroxy groups of which all have identical reactivity. Preference is also given here to at least trihydric alcohols whose OH groups initially have identical reactivity, but where reaction with at least one acid group can induce a fall-off in reactivity of the remaining OH groups as a result of steric or electronic effects. By way of example, this applies when trimethylolpropane or pentaerythritol is used.

However, the at least trihydric alcohols reacted according to variant (m) may also have hydroxy groups having at least two different chemical reactivities.

The different reactivity of the functional groups here may derive either from chemical causes (e.g. primary/secondary/tertiary OH group) or from steric causes.

By way of example, the triol may comprise a triol which has primary and secondary hydroxy groups, a preferred example being glycerol.

When the reaction is carried out according to variant (m), it is preferable to operate in the absence of diols and of monohydric alcohols.

When the reaction is carried out according to variant (n), it is preferable to operate in the absence of mono- or dicarboxylic acids.

The process is carried out in the presence of a solvent. By way of example, hydrocarbons are suitable, such as paraffins or aromatics. Particularly suitable paraffins are n-heptane and cyclohexane. Particularly suitable aromatics are toluene, ortho-xylene, meta-xylene, para-xylene, xylene in the form of an isomer mixture, ethylbenzene, chlorobenzene, and ortho- and meta-dichlorobenzene. Other solvents very particularly suitable in the absence of acidic catalysts are: ethers, such as dioxane or tetrahydrofuran, and ketones, such as methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone.

The amount of solvent added is at least 0.1% by weight, based on the weight of the starting materials used and to be reacted, preferably at least 1% by weight, and particularly preferably at least 10% by weight. It is also possible to use excesses of solvent, based on the weight of starting materials used and to be reacted, e.g. from 1.01 to 10 times the amount. Solvent amounts of more than 100 times the weight of the starting materials used and to be reacted are not advantageous, because the reaction rate decreases markedly at markedly lower concentrations of the reactants, giving uneconomically long reaction times.

To carry out the process, operations may be carried out in the presence of a dehydrating agent as additive, added at the start of the reaction. Suitable examples are molecular sieves, in particular 4 Å molecular sieve, MgSO₄, and Na₂SO₄. During the reaction it is also possible to add further dehydrating agent or to replace dehydrating agent by fresh dehydrating agent. During the reaction it is also possible to remove the water or alcohol formed by distillation and, for example, to use a water trap.

The process may be carried out in the absence of acidic catalysts. It is preferable to operate in the presence of an acidic inorganic, organometallic, or organic catalyst, or a mixture composed of two or more acidic inorganic, organometallic, or organic catalysts.

Examples of acidic inorganic catalysts are sulphuric acid, phosphoric acid, phosphonic acid, hypophosphorous acid, aluminium sulphate hydrate, alum, acidic silica gel (pH = 6, in particular = 5), and acidic aluminium oxide. Examples of other compounds which can be used as acidic inorganic catalysts are aluminium compounds of the general formula Al(OR)₃ and titanates of the general formula Ti(OR)₄, where each of the radicals R may be identical or different and is selected independently of the others from C₁-C₁₀-alkyl radicals, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, isopentyl, sec-pentyl, neopentyl, 1,2-dimethylpropyl, isoamyl, n-hexyl, isohexyl, sec-hexyl, n-heptyl, isoheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-

nonyl, and n-decyl, C₃-C₁₂-cycloalkyl radicals, such as cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl, cyclononyl, cyclodecyl, cycloundecyl, and cyclododecyl; preference is given to cyclopentyl, cyclohexyl, and cycloheptyl.

Each of the radicals R in Al(OR)₃ or Ti(OR)₄ is preferably identical and selected from isopropyl or 2-ethylhexyl.

Examples of preferred acidic organometallic catalysts are selected from dialkyltin oxides R₂SnO, where R is defined as above. A particularly preferred representative compound for acidic organometallic catalysts is di-n-butyltin oxide, which is commercially available as "oxo-tin", or di-n-butyltin dilaurate.

Preferred acidic organic catalysts are acidic organic compounds having, by way of example, phosphate groups, sulphonic acid groups, sulphate groups, or phosphonic acid groups. Particular preference is given to sulphonic acids, such as para-toluenesulphonic acid. Acidic ion exchangers may also be used as acidic organic catalysts, e.g. polystyrene resins comprising sulphonic acid groups and crosslinked with about 2 mol% of divinylbenzene.

It is also possible to use combinations of two or more of the abovementioned catalysts. It is also possible to use an immobilized form of those organic or organometallic, or else inorganic catalysts which take the form of discrete molecules.

If the intention is to use acidic inorganic, organometallic, or organic catalysts, according to the invention the amount used is from 0.1 to 10% by weight, preferably from 0.2 to 2% by weight, of catalyst.

The preparation process for component B3) is carried out under an inert gas, for example under carbon dioxide, nitrogen or a noble gas, among which particular mention may be made of argon. The inventive process is carried out at temperatures of from 60 to 200°C. It is preferable to operate at temperatures of from 130 to 180°C, in particular up to 150°C, or below that temperature. Maximum temperatures up to 145°C are particularly preferred, and temperatures up to 135°C are very particularly preferred. The pressure conditions for the preparation process are not critical. It is possible to operate at markedly reduced pressure, e.g. at from 10 to 500 mbar. The process may also be carried out at pressures above 500 mbar. The reaction at atmospheric pressure is preferred for reasons of simplicity; however, conduct at slightly increased pressure is also possible, e.g. up to 1200 mbar. It is also possible to operate at markedly increased pressure, e.g. at pressures up to 10 bar. Reaction at atmospheric pressure is preferred. The reaction time is usually from 10 minutes to 25 hours, preferably from 30 minutes to 10 hours, and particularly preferably from one to 8 hours.

Once the reaction has ended, the highly functional hyperbranched polyesters (B3) can easily be isolated, e.g. by removing the catalyst by filtration and concentrating the mixture, the concentration process here usually being carried out at reduced pressure. Other work-up methods with good suitability are precipitation after addition of water, followed by washing and drying.

Component B3) can also be prepared in the presence of enzymes or decomposition products of enzymes (according to DE-A 10 163 163). For the purposes of the present invention, the term acidic organic catalysts does not include the dicarboxylic acids reacted according to the invention.

It is preferable to use lipases or esterases. Lipases and esterases with good suitability are *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas* spp., *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii*, or esterase from *Bacillus* spp. and *Bacillus thermoglucosidasius*. *Candida antarctica* lipase B is particularly preferred. The enzymes listed are commercially available, for example from Novozymes Biotech Inc., Denmark.

The enzyme is preferably used in immobilized form, for example on silica gel or Lewatit®. The processes for immobilizing enzymes are known, e.g. from Kurt Faber, "Biotransformations in Organic Chemistry", 3rd edition 1997, Springer Verlag, Chapter 3.2 "Immobilization" pp. 345-356. Immobilized enzymes are commercially available, for example from Novozymes Biotech Inc., Denmark.

The amount of immobilized enzyme to be used is from 0.1 to 20% by weight, in particular from 10 to 15% by weight, based on the total weight of the starting materials used and to be reacted.

The process using enzymes is carried out at temperatures above 60°C. It is preferable to operate at temperatures of 100°C or below that temperature. Preference is given to temperatures up to 80°C, very particular preference is given to temperatures of from 62 to 75°C, and still more preference is given to temperatures of from 65 to 75°C.

The process using enzymes is carried out in the presence of a solvent. Examples of suitable compounds are hydrocarbons, such as paraffins or aromatics. Particularly suitable paraffins are n-heptane and cyclohexane. Particularly suitable aromatics are toluene, ortho-xylene, meta-xylene, para-xylene, xylene in the form of an isomer mixture, ethylbenzene, chlorobenzene and ortho- and meta-dichlorobenzene. Other very particularly suitable solvents are: ethers, such as dioxane or tetrahydrofuran, and ketones, such as methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone.

The amount of solvent added is at least 5 parts by weight, based on the weight of the starting materials used and to be reacted, preferably at least 50 parts by weight, and particularly preferably at least 100 parts by weight. Amounts of more than 10 000 parts by weight of solvent are undesirable, because the reaction rate decreases markedly at markedly lower concentrations, giving uneconomically long reaction times.

The process using enzymes is carried out at pressures above 500 mbar. Preference is given to the reaction at atmospheric pressure or slightly increased pressure, for example at up to 1200 mbar. It is also possible to operate under markedly increased pressure, for example at pressures up to 10 bar. The reaction at atmospheric pressure is preferred.

The reaction time for the process using enzymes is usually from 4 hours to 6 days, preferably from 5 hours to 5 days, and particularly preferably from 8 hours to 4 days.

Once the reaction has ended, the highly functional hyperbranched polyesters can be isolated, e.g. by removing the enzyme by filtration and concentrating the mixture, this concentration process usually being carried out at reduced pressure. Other work-up methods with good suitability are precipitation after addition of water, followed by washing and drying.

The highly functional, hyperbranched polyesters B3) obtainable by this enzyme-based process feature particularly low contents of discoloured and resinified material. For the definition of hyperbranched polymers, see also: P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, and A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 1, 1-8. However, in the context of the present invention, "highly functional hyperbranched" means that the degree of branching, i.e. the average number of dendritic linkages plus the average number of end groups per molecule, is from 10 to 99.9%, preferably from 20 to 99%, particularly preferably from 30 to 90% (see in this connection H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 30).

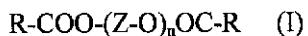
The molar mass M_w of the polyesters B3) is from 500 to 50 000 g/mol, preferably from 1000 to 20 000 g/mol, particularly preferably from 1000 to 19 000 g/mol. The polydispersity is from 1.2 to 50, preferably from 1.4 to 40, particularly preferably from 1.5 to 30, and very particularly preferably from 1.5 to 10. They are usually very soluble, i.e. clear solutions can be prepared using up to 50% by weight, in some cases even up to 80% by weight, of the polyesters B3) in tetrahydrofuran (THF), n-butyl acetate, ethanol, and numerous other solvents, with no gel particles detectable by the naked eye.

The highly functional hyperbranched polyesters B3) are carboxy-terminated, carboxy- and hydroxy-terminated or hydroxy-terminated, but preferably only hydroxy-terminated.

The hyperbranched polycarbonates B2)/polyesters B3) used are particles whose size is from 20 to 500 nm. These nanoparticles are in finely dispersed form in the polymer blend, the size of the particles in the compounded material being from 20 to 500 nm, preferably from 50 to 300 nm.

Compounded materials of this type are available commercially, e.g. as Ultradur® high speed.

The polyalkylene glycol esters (PAGE) B4) with low molecular weight, of the general formula (I)



in which

- R is a branched or straight-chain alkyl group having from 1 to 20 carbon atoms,
- Z is a branched or straight-chain C₂ to C₁₅ alkylene group, and
- n is a whole number from 2 to 20,

can likewise be used as flow improvers, and are known from WO 98/11164 A1. Particular preference is given to triethylene glycol bis(2-ethylhexanoate) (TEG-EH), marketed as TEG-EH-Plasticizer, CAS No. 94-28-0, by Eastman Chemical B.V., The Hague, Netherlands.

If a mixture of B) components is used, the ratios of the components B1) to B2) or B2) to B3) or B1) to B3) or B1) to B4) or B2) to B4) or B3) to B4) are preferably from 1:20 to 20:1, in particular from 1:15 to 15:1 and very particularly from 1:5 to 5:1. If a ternary mixture is used composed of, for example, B1), B2) and B3), the mixing ratio is preferably from 1:1:20 to 1:20:1 or up to 20:1:1. This applies likewise to ternary mixtures using B4).

In one preferred embodiment, the present invention provides lightweight components composed of a parent body composed of galvanized iron and having reinforcing structures, where the reinforcing structures have been securely connected to the parent body and are composed of moulded-on thermoplastic, characterized in that the thermoplastic used comprises polymer moulding compositions comprising

- A) from 99.99 to 10 parts by weight, preferably from 99.5 to 40 parts by weight, particularly preferably from 99.0 to 55 parts by weight, of polyamide and
- B1) from 0.01 to 50 parts by weight, preferably from 0.25 to 20 parts by weight, particularly preferably from 1.0 to 15 parts by weight, of at least one copolymer composed of at least one olefin, preferably of one α-olefin, with at least one methacrylate or acrylate of an aliphatic alcohol, preferably of an aliphatic alcohol having from 1 to 30 carbon atoms with

MFI not less than 100 g/10 min, where the MFI (Melt Flow Index) is measured or determined at 190°C with a test weight of 2.16 kg, and the secure interlock connection between parent body and thermoplastic is achieved by way of the galvanized surface of the parent body, and this surface has additionally been pretreated by a process from the group of acid treatment, soda treatment, amine treatment, anodic treatment, base treatment or laser treatment.

In one particularly preferred embodiment, the present invention provides lightweight components obtainable from polymer moulding compositions of components A) and B1) whose parent body is of shell-type design, where the exterior or interior of the said body additionally has reinforcing structures securely connected to the parent body and composed of the same moulded-on thermoplastic, and, in one alternative embodiment, the connection of these to the parent body is additionally achieved at discrete connection sites. These discrete connection sites can preferably be perforations in the parent body, where the thermoplastic passes through these perforations and extends over the area of the perforations, thus additionally reinforcing the secure interlock connection which is in any case already being achieved by way of the galvanized surface of the iron parent body. The reinforcing structures are preferably of rib shape or of honeycomb shape.

In another preferred embodiment of the present invention, moulding compositions used for the lightweight components of hybrid design also comprise, in addition to components A) and, if appropriate, B),

- C) from 0.001 to 75 parts by weight, preferably from 10 to 70 parts by weight, particularly preferably from 20 to 65 parts by weight, with particular preference from 30 to 65 parts by weight, of a filler or reinforcing material.

The filler or reinforcing material used can also comprise a mixture composed of two or more different fillers and/or reinforcing materials, for example based on talc, or mica, silicate, quartz, titanium dioxide, wollastonite, kaolin, amorphous silicas, magnesium carbonate, chalk, feldspar, barium sulphate, glass beads and/or fibrous fillers and/or reinforcing materials based on carbon fibres and/or glass fibres. It is preferable to use mineral particulate fillers based on talc, mica, silicate, quartz, titanium dioxide, wollastonite, kaolin, amorphous silicas, magnesium carbonate, chalk, feldspar, barium sulphate and/or glass fibres. It is particularly preferable to use mineral particulate fillers based on talc, wollastonite, kaolin and/or glass fibres, very particular preference being given to glass fibres.

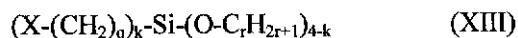
Particularly for applications in which isotropy in dimensional stability and high thermal dimensional stability is demanded, as for example in motor vehicle applications for external bodywork parts, it is preferable to use mineral fillers, in particular talc, wollastonite or kaolin.

Particular preference is moreover also given to the use of acicular mineral fillers. According to the invention, the term acicular mineral fillers means a mineral filler having pronounced acicular character. An example that may be mentioned is acicular wollastonites. The length: diameter ratio of the mineral is preferably from 2:1 to 35:1, particularly preferably from 3:1 to 19:1, with particular preference from 4:1 to 12:1. The average particle size, determined using a CILAS GRANULOMETER, of the inventive acicular minerals is preferably smaller than 20 µm, particularly preferably smaller than 15 µm, with particular preference smaller than 10 µm.

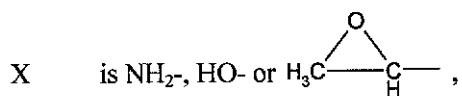
The filler and/or reinforcing material can, if appropriate, have been surface-modified, for example with a coupling agent or coupling-agent system, for example based on silane. However, this pretreatment is not essential. However, in particular when glass fibres are used it is also possible to use polymer dispersions, film-formers, branching agents and/or glass-fibre-processing aids, in addition to silanes.

The glass fibres whose use is particularly preferred according to the invention are added in the form of continuous-filament fibres or in the form of chopped or ground glass fibres, their fibre diameter generally being from 7 to 18 µm, preferably from 9 to 15 µm. The fibres can have been provided with a suitable size system and with a coupling agent or coupling-agent system, for example based on silane.

Coupling agents based on silane and commonly used for the pretreatment process are silane compounds, preferably silane compounds of the general formula (XIII)



in which



q is a whole number from 2 to 10, preferably from 3 to 4,

r is a whole number from 1 to 5, preferably from 1 to 2 and

k is a whole number from 1 to 3, preferably 1.

Coupling agents to which further preference is given are silane compounds from the group of aminopropyltrimethoxysilane, aminobutyltrimethoxysilane, aminopropyltriethoxysilane, aminobutyltriethoxysilane, and also the corresponding silanes which have a glycidyl group as substituent X.

The amounts generally used of the silane compounds for surface coating for modification of the fillers is from 0.05 to 2% by weight, preferably from 0.25 to 1.5% by weight and in particular from 0.5 to 1% by weight, based on the mineral filler.

As a result of the processing to give the moulding composition or moulding, the d97 value or d50 value of the particulate fillers can be smaller in the moulding composition or in the moulding than in the fillers originally used. As a result of the processing to give the moulding composition or moulding, the length distributions of the glass fibres in the moulding composition or the moulding can be shorter than those originally used.

In an alternative preferred embodiment, the polymer moulding compositions to be used for the production of the lightweight components of hybrid design according to the invention can also, if appropriate, comprise, in addition to components A) and, if appropriate, B) and/or C), or instead of B) and/or C),

D) from 0.001 to 30 parts by weight, preferably from 5 to 25 parts by weight, particularly preferably from 9 to 19 parts by weight, of at least one flame-retardant additive.

The flame-retardant additive or flame retardant D) used can comprise commercially available organic halogen compounds with synergists or can comprise commercially available organic nitrogen compounds or organic/inorganic phosphorus compounds, individually or in a mixture. It is also possible to use flame-retardant additives such as magnesium hydroxide or Ca Mg carbonate hydrates (e.g. DE-A 4 236 122 (= CA 210 9024 A1)). It is also possible to use salts of aliphatic or aromatic sulphonic acids. Examples that may be mentioned of halogen-containing, in particular

brominated and chlorinated, compounds are: ethylene-1,2-bistetrabromophthalimide, epoxidized tetrabromobisphenol A resin, tetrabromobisphenol A oligocarbonate, tetrachlorobisphenol A oligocarbonate, pentabromopolyacrylate, brominated polystyrene and decabromodiphenyl ether. Examples of suitable organic phosphorus compounds are the phosphorus compounds according to WO-A 98/17720 (= US 6 538 024), e.g. triphenyl phosphate (TPP), resorcinol bis(diphenyl phosphate) (RDP) and the oligomers derived therefrom, and also bisphenol A bis(diphenyl phosphate) (BDP) and the oligomers derived therefrom, and moreover organic and inorganic phosphonic acid derivatives and their salts, organic and inorganic phosphinic acid derivatives and their salts, in particular metal dialkylphosphinates, such as aluminium tris[dialkylphosphinates] or zinc bis[dialkylphosphinates], and moreover red phosphorus, phosphites, hypophosphites, phosphine oxides, phosphazenes, melamine pyrophosphate and mixtures of these. Nitrogen compounds that can be used are those from the group of the allantoin derivatives, cyanuric acid derivatives, dicyandiamide derivatives, glycoluril derivatives, guanidine derivatives, ammonium derivatives and melamine derivatives, preferably allantoin, benzoguanamine, glycoluril, melamine, condensates of melamine, e.g. melem, melam or melom, or compounds of this type having higher condensation level and adducts of melamine with acids, e.g. with cyanuric acid (melamine cyanurate), with phosphoric acid (melamine phosphate) or with condensed phosphoric acids (e.g. melamine polyphosphate). Examples of suitable synergists are antimony compounds, in particular antimony trioxide, sodium antimonate and antimony pentoxide, zinc compounds, e.g. zinc borate, zinc oxide, zinc phosphate and zinc sulphide, tin compounds, e.g. tin stannate and tin borate, and also magnesium compounds, e.g. magnesium oxide, magnesium carbonate and magnesium borate. Materials known as carbonizers can also be added to the flame retardant, examples being phenol-formaldehyde resins, polycarbonates, polyphenyl ethers, polyimides, polysulphones, polyether sulphones, polyphenylene sulphides, and polyether ketones, and also antidrip agents, such as tetrafluoroethylene polymers.

In another alternative preferred embodiment, the polymer moulding compositions to be used for the production of the lightweight components of hybrid design according to the invention can also, if appropriate, comprise, in addition to components A) and, if appropriate, B) and C) and/or D), or instead of B) and/or C) and/or D),

- E) from 0.001 to 80 parts by weight, particularly preferably from 2 to 19 parts by weight, with particular preference from 9 to 15 parts by weight, of at least one elastomer modifier.

The elastomer modifiers to be used as component E) comprise one or more graft polymers of

- E.1 from 5 to 95% by weight, preferably from 30 to 90% by weight, of at least one vinyl monomer on

- E.2 from 95 to 5% by weight, preferably from 70 to 10% by weight, of one or more graft bases whose glass transition temperatures are < 10°C, preferably < 0°C, particularly preferably < -20°C.

The average particle size (d_{50} value) of the graft base E.2 is generally from 0.05 to 10 µm, preferably from 0.1 to 5 µm, particularly preferably from 0.2 to 1 µm.

Monomers E.1 are preferably mixtures composed of

- E.1.1 from 50 to 99% by weight of vinylaromatics and/or ring-substituted vinylaromatics (such as styrene, α -methylstyrene, p-methylstyrene, p-chlorostyrene) and/or (C_1 - C_8)-alkyl methacrylates (e.g. methyl methacrylate, ethyl methacrylate) and
- E.1.2 from 1 to 50% by weight of vinyl cyanides (unsaturated nitriles, such as acrylonitrile and methacrylonitrile) and/or (C_1 - C_8)-alkyl (meth)acrylates (e.g. methyl methacrylate, n-butyl acrylate, tert-butyl acrylate) and/or derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated carboxylic acids (e.g. maleic anhydride and N-phenylmaleimide).

Preferred monomers E.1.1 have been selected from at least one of the monomers styrene, α -methylstyrene and methyl methacrylate, and preferred monomers E.1.2 have been selected from at least one of the monomers acrylonitrile, maleic anhydride and methyl methacrylate.

Particularly preferred monomers are E.1.1 styrene and E.1.2 acrylonitrile.

Examples of suitable graft bases E.2 for the graft polymers to be used in the elastomer modifiers E) are diene rubbers, EP(D)M rubbers, i.e. rubbers based on ethylene/propylene and, if appropriate, diene, acrylate rubbers, polyurethane rubbers, silicone rubbers, chloroprene rubbers and ethylene-vinyl acetate rubbers.

Preferred graft bases E.2 are diene rubbers (e.g. based on butadiene, isoprene, etc.) or mixtures of diene rubbers, or are copolymers of diene rubbers or of their mixtures with further copolymerizable monomers (e.g. according to E.1.1 and E.1.2), with the proviso that the glass transition temperature of component E.2 is < 10°C, preferably < 0°C, particularly preferably < -10°C.

Examples of particularly preferred graft bases E.2 are ABS polymers (emulsion, bulk and suspension ABS), as described by way of example in DE-A 2 035 390 (= US-A 3 644 574) or in DE-A 2 248 242 (= GB-A 1 409 275) or in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie [Encyclopaedia of Industrial Chemistry], Vol. 19 (1980), pp. 280 et seq. The gel content of the

graft base E.2 is preferably at least 30% by weight, particularly preferably at least 40% by weight (measured in toluene).

The elastomer modifiers or graft polymers E) are prepared via free-radical polymerization, e.g. via emulsion, suspension, solution or bulk polymerization, preferably via emulsion or bulk polymerization.

Other particularly suitable graft rubbers are ABS polymers which are prepared via redox initiation using an initiator system composed of organic hydroperoxide and ascorbic acid according to US-A 4 937 285.

Because it is known that the graft monomers are not necessarily entirely grafted onto the graft base during the grafting reaction, products which are obtained via (co)polymerization of the graft monomers in the presence of the graft base and are produced concomitantly during the work-up are also graft polymers E) according to the invention.

Suitable acrylate rubbers are based on graft bases E.2 which are preferably polymers composed of alkyl acrylates, if appropriate with up to 40% by weight, based on E.2, of other polymerizable, ethylenically unsaturated monomers. Among the preferred polymerizable acrylic esters are C₁-C₈-alkyl esters, such as methyl, ethyl, butyl, n-octyl and 2-ethylhexyl esters; haloalkyl esters, preferably halo-C₁-C₈-alkyl esters, such as chloroethyl acrylate, and also mixtures of these monomers.

For crosslinking, monomers having more than one polymerizable double bond can be copolymerized. Preferred examples of crosslinking monomers are esters of unsaturated monocarboxylic acids having from 3 to 8 carbon atoms and esters of unsaturated monohydric alcohols having from 3 to 12 carbon atoms, or of saturated polyols having from 2 to 4 OH groups and from 2 to 20 carbon atoms, e.g. ethylene glycol dimethacrylate, allyl methacrylate; polyunsaturated heterocyclic compounds, e.g. trivinyl and triallyl cyanurate; polyfunctional vinyl compounds, such as di- and trivinylbenzenes; and also triallyl phosphate and diallyl phthalate.

Preferred crosslinking monomers are allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diallyl phthalate and heterocyclic compounds which have at least 3 ethylenically unsaturated groups.

Particularly preferred crosslinking monomers are the cyclic monomers triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, triacryloylhexahydro-s-triazine, and triallylbenzenes. The amount of the crosslinking monomers is preferably from 0.02 to 5% by weight, in particular from 0.05 to 2% by weight, based on the graft base E.2.

In the case of cyclic crosslinking monomers having at least 3 ethylenically unsaturated groups, it is advantageous to restrict the amount to below 1% by weight of the graft base E.2.

Examples of preferred “other” polymerizable, ethylenically unsaturated monomers which can serve alongside the acrylic esters, if appropriate, for preparation of the graft base E.2 are acrylonitrile, styrene, α -methylstyrene, acrylamides, vinyl C₁-C₆-alkyl ethers, methyl methacrylate, butadiene. Acrylate rubbers preferred as graft base E.2 are emulsion polymers whose gel content is at least 60% by weight.

Further suitable graft bases according to E.2 are silicone rubbers having sites active for grafting purposes, as described in DE-A 3 704 657 (= US 4 859 740), DE-A 3 704 655 (= US 4 861 831), DE-A 3 631 540 (= US 4 806 593) and DE-A 3 631 539 (= US 4 812 515).

Alongside elastomer modifiers based on graft polymers, it is also possible to use, as component E), elastomer modifiers not based on graft polymers but having glass transition temperatures < 10°C, preferably < 0°C, particularly preferably < -20°C. Among these can be, by way of example, elastomers with block copolymer structure. Among these can also be, by way of example, elastomers which can undergo thermoplastic melting. Preferred materials mentioned here by way of example are EPM rubbers, EPDM rubbers and/or SEBS rubbers.

In another alternative preferred embodiment, the polymer moulding compositions to be used for the production of the lightweight components of hybrid design according to the invention can also, if appropriate, comprise, in addition to components A) and, if appropriate, B) and/or C) and/or D) and/or E), or instead of B), C), D) or E),

F) from 0.001 to 10 parts by weight, preferably from 0.05 to 3 parts by weight, particularly preferably from 0.1 to 0.9 part by weight, of further conventional additives.

For the purposes of the present invention, examples of conventional additives are stabilizers (e.g. UV stabilizers, heat stabilizers, gamma-ray stabilizers), antistatic agents, flow aids, mould-release agents, further fire-protection additives, emulsifiers, nucleating agents, plasticizers, lubricants, dyes, pigments and additives for increasing electrical conductivity. The additives mentioned and further suitable additives are described by way of example in Gächter, Müller, Kunststoff-Additive [Plastics Additives], 3rd Edition, Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1989 and in Plastics Additives Handbook, 5th Edition, Hanser-Verlag, Munich, 2001. The additives may be used alone or in a mixture, or in the form of masterbatches.

Preferred stabilizers used are sterically hindered phenols, hydroquinones, aromatic secondary amines, e.g. diphenylamines, substituted resorcinols, salicylates, benzotriazoles and benzophenones, and also various substituted representatives of these groups and mixtures thereof.

Preferred pigments and dyes used are titanium dioxide, zinc sulphide, ultramarine blue, iron oxide, carbon black, phthalocyanines, quinacridones, perylenes, nigrosin and anthraquinones.

Preferred nucleating agents used are sodium phenylphosphinate or calcium phenylphosphinate, aluminium oxide, silicon dioxide, or else talc, particularly preferably talc.

Preferred lubricants and mould-release agents used are ester waxes, pentaerythritol tetrastearate (PETS), long-chain fatty acids (e.g. stearic acid or behenic acid) and fatty acid esters, salts thereof (e.g. Ca stearate or Zn stearate), and also amide derivatives (e.g. ethylenebisstearylamine) or montan waxes (mixtures composed of straight-chain, saturated carboxylic acids having chain lengths of from 28 to 32 carbon atoms), and also low-molecular-weight polyethylene waxes and polypropylene waxes.

Preferred plasticizers used are dioctyl phthalate, dibenzyl phthalate, butyl benzyl phthalate, hydrocarbon oils, N-(n-butyl)benzenesulphonamide.

Preferred additives which can be added to increase electrical conductivity are carbon blacks, conductivity blacks, carbon fibrils, nanoscale graphite fibres and carbon fibres, graphite, conductive polymers, metal fibres, and also other conventional additives for increasing electrical conductivity. Nanoscale fibres which can preferably be used are those known as "single-wall carbon nanotubes" or "multiwall carbon nanotubes" (e.g. from Hyperion Catalysis).

In another alternative preferred embodiment, the polyamide moulding compositions can also, if appropriate, comprise, in addition to components A) and, if appropriate, B) and/or C), and/or D), and/or E), and/or F), or instead of B), C), D), E) or F),

- G) from 0.5 to 30 parts by weight, preferably from 1 to 20 parts by weight, particularly preferably from 2 to 10 parts by weight and most preferably from 3 to 7 parts by weight, of compatibilizer.

Compatibilizers used preferably comprise thermoplastic polymers having polar groups.

According to the invention, polymers which can be used are therefore those which contain

G.1 a vinylaromatic monomer,

G.2 at least one monomer selected from the group of C₂-C₁₂-alkyl methacrylates, C₂-C₁₂-alkyl acrylates, methacrylonitriles and acrylonitriles and

G.3 dicarboxylic anhydrides containing α,β-unsaturated components.

The component used composed of G.1, G.2 and G.3 preferably comprises terpolymers of the monomers mentioned. Accordingly, it is preferable to use terpolymers of styrene, acrylonitrile and maleic anhydride. In particular, these terpolymers contribute to improvement in mechanical properties, such as tensile strength and tensile strain at break. The amount of maleic anhydride in the terpolymer can vary widely. The amount is preferably from 0.2 to 5 mol%. Amounts of from 0.5 to 1.5 mol% are particularly preferred. In this range, particularly good mechanical properties are achieved in relation to tensile strength and tensile strain at break.

The terpolymer can be prepared in a known manner. One suitable method is to dissolve monomer components of the terpolymer, e.g. styrene, maleic anhydride or acrylonitrile, in a suitable solvent, e.g. methyl ethyl ketone (MEK). One or, if appropriate, more chemical initiators are added to this solution. Preferred initiators are peroxides. The mixture is then polymerized at elevated temperatures for a number of hours. The solvent and the unreacted monomers are then removed in a manner known per se.

The ratio of component G.1 (vinylaromatic monomer) to component G.2, e.g. the acrylonitrile monomer in the terpolymer is preferably from 80:20 to 50:50.

Styrene is particularly preferred as vinylaromatic monomer G.1. Acrylonitrile is particularly preferably suitable for component G.2. Maleic anhydride is particularly preferably suitable as component G.3.

EP-A 0 785 234 (= US 5 756 576) and EP-A 0 202 214 (= US 4 713 415) describe examples of compatibilizers G) which can be used according to the invention. According to the invention, particular preference is given to the polymers mentioned in EP-A 0 785 234.

The compatibilizers can be present in component G) alone or in any desired mixture with one another.

Another substance particularly preferred as compatibilizer is a terpolymer of styrene and acrylonitrile in a ratio of 2.1:1 by weight containing 1 mol% of maleic anhydride.

Component G) is used particularly when the moulding composition comprises graft polymers, as described under E).

According to the invention, the following combinations of the components are preferred in polymer moulding compositions for use in hybrid-based lightweight components:

A; A,B; A,B,C; A,B,D; A,B,E; A,B,F; A,B,G; A,B,C,D; A,B,C,E; A,B,C,F; A,B,C,G; A,B,D,E;
A,B,D,F; A,B,D,G; A,B,E,F; A,B,E,G; A,B,F,G; A,B,C,D,E; A,B,C,D,G; A,B,C,F,G; A,B,E,F,G;
A,B,D,F,G; A,B,C,D,E,F; A,B,C,D,E,G; A,B,D,E,F,G; A,B,C,E,F,G; A,B,C,D,E,G;
A,B,C,D,E,F,G.

The lightweight components of hybrid design to be produced according to the invention from the polymer moulding compositions used feature an exceptionally secure connection of the galvanized iron parent body to the thermoplastic. They also have high impact resistance and an unusually high modulus of elasticity of about 19 000 MPa at room temperature. In the event that polyamide is used in combination, for example, with a component B1), the content of glass fibres can be doubled from 30% by weight to 60% by weight, leading to doubled stiffness of a lightweight component of hybrid design produced therefrom. Surprisingly, the density of the polymer moulding composition increases by only about 15-20% here. This permits a significant reduction of the wall thicknesses of the components for the same mechanical performance, with markedly reduced manufacturing costs. Motor-vehicle front ends, a standard application of hybrid technology, can thus be designed to be lighter and/or stiffer, and this is attended by a reduction of 30-40% in weight and in manufacturing costs, in comparison with a component manufactured conventionally.

Lightweight components of hybrid design to be produced according to the invention using flow improver B) and composed of a galvanized iron parent body whose exterior or interior, in the event of use of a shell-type parent body, has reinforcing structures, preferably in the form of ribs, securely connected to the parent body and composed of moulded-on thermoplastic, where the connection of these to the parent body is achieved at discrete connection sites by way of perforations in the parent body can therefore be used in the automotive and non-automotive sectors, preferably as vehicle parts (automotive sector), in load-bearing parts of office machinery, household machines or other machinery, in design elements for decorative purposes, in staircases, in escalator steps, or in manhole covers.

They are preferably used in motor vehicles as roof structures, composed by way of example of roof frames, roof arch and/or rooftop elements, or for column structures, e.g. A-, B- and/or C-column, for chassis structures, composed by way of example of steering stub, coupling rod, wishbone and/or stabilizers, or for longitudinal-member structures, for example composed of longitudinal member and/or door sill, or for front-end structures, for example composed of front ends, front-end

module, headlamp frame, lock member, transverse member, radiator member and/or assembly support, or for pedal structures, for example composed of brake pedal, accelerator pedal and clutch pedal, pedal block and/or pedal module, or for door structures and flap structures, for example front and rear driver and passenger doors, tailgates and/or engine hood, or for instrument-panel-support structures, for example composed of transverse member, instrument-panel member and/or cockpit member, for oil sumps, for example transmission-oil sumps and/or oil modules, or for seat structures, for example composed of seat-backrest structure, backrest structure, seat-pan structure, belt cross-tie and/or arm rests, or in the form of complete front ends, pedestrian-protection beam, specialized slam panels for engine hoods or luggage-compartment lids, front roof arch, rear roof arch, roof frame, roof modules (entire roof), sliding-roof-support parts, dashboard support parts (cross car beam), steering-column retainers, firewall, pedals, pedal blocks, gear-shift blocks, A-columns, B-columns, or C-columns, B-column modules, longitudinal members, jointing elements for the connection of longitudinal members and B-columns, jointing elements for the connection of A-column and transverse member, jointing elements for the connection of A-column, transverse member and longitudinal member, transverse members, wheel surrounds, wheel-surround modules, crash boxes, rear ends, spare-wheel recesses, engine hoods, engine covers, water-tank assembly, engine-rigidity systems (front-end rigidity system), vehicle floor, floor-rigidity systems, seat-rigidity system, transverse seat members, tailgates, vehicle frames, seat structures, back-rests, seat shells, seat back-rests with or without safety-belt integration, parcel shelves, valve covers, end-shields for generators or electric motors, complete vehicle-door structures, side-impact members, module members, oil sumps, gearbox-oil sumps, oil modules, headlamp frames, door sills, door-sill reinforcement, chassis components and motor-scooter frames.

In the non-automotive sector, the lightweight components of hybrid design according to the invention are preferably used in electrical and electronics equipment, household equipment, furniture, heaters, shopping trolleys, shelving, staircases, escalator steps, or manhole covers.

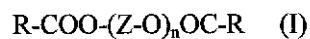
However, the lightweight components of hybrid design according to the invention are, of course, also suitable for use in rail vehicles, aircraft, ships, sleds, motor scooters or other means of conveyance, where lightweight but stable designs are important.

However, the present invention also provides a process for the production of a lightweight component of hybrid design composed of a parent body which has reinforcing structures and which is composed of galvanized iron, where the reinforcing structures have been securely connected to the parent body and are composed of moulded-on thermoplastic, characterized in that the thermoplastic used comprises polymer moulding compositions based on polyamide, and these comprise from 99.99 to 10 parts by weight, preferably from 99.5 to 40 parts by weight, particularly preferably from 99.0 to 55 parts by weight, of at least one aliphatic, semicrystalline, thermoplastic

polyamide, and the secure interlock connection between parent body and thermoplastic is achieved by shaping processes in a shaping mould, by way of the galvanized iron surface of the parent body.

In one preferred embodiment, the present invention provides a process for the production of a lightweight component of hybrid design composed of a parent body which has reinforcing structures and which is composed of galvanized iron, where the reinforcing structures have been securely connected to the parent body and are composed of moulded-on thermoplastic, characterized in that the polyamides to be used comprise nylon-6 (PA 6) or nylon-6,6 (PA 66) with relative solution viscosities of from 2.0 to 4.0 (measured in m-cresol at 25°C), and particularly preferably nylon-6 with a relative solution viscosity of from 2.3 to 2.6 (measured in m-cresol at 25°C), or a mixture composed of

- A) from 99.99 to 10 parts by weight, preferably from 99.5 to 40 parts by weight, particularly preferably from 99.0 to 55 parts by weight, of polyamide, with at least one component B) from 0.01 to 50 parts by weight, preferably from 0.25 to 20 parts by weight, particularly preferably from 1.0 to 15 parts by weight, of an additional flow improver from the group of
 - B1) a copolymer composed of at least one olefin, preferably an α-olefin, with at least one methacrylate or acrylate of an aliphatic alcohol, preferably of an aliphatic alcohol having from 1 to 30 carbon atoms, with MFI of not less than 100 g/10 min, the MFI (melt flow index) being measured or determined at 190°C using a test weight of 2.16 kg, or
 - B2) a highly branched or hyperbranched polycarbonate with an OH number of from 1 to 600 mg KOH/g of polycarbonate (to DIN 53240, Part 2), or
 - B3) a highly branched or hyperbranched polyester of A_xB_y type, where x is at least 1.1 and y is at least 2.1, or
 - B4) a polyalkylene glycol ester (PAGE) with low molecular weight of the general formula (I)



in which

R is a branched or straight-chain alkyl group having from 1 to 20 carbon atoms,

Z is a branched or straight-chain C_2 to C_{15} alkylene group, and

n is a whole number from 2 to 20, or

a mixture of B1) with B2) or of B2) with B3) or of B1) with B3) or of B1) with B2) and with B3) or of B1) with B4) or of B2) with B4) or of B3) with B4) or a ternary mixture of components B1) to B4), in each case with A), where the secure interlock connection between parent body and thermoplastic is achieved by way of the galvanized iron surface of the parent body, and the secure interlock connection between parent body and thermoplastic is achieved by way of the galvanized surface of the parent body, after pretreatment by a process from the group of acid treatment, soda treatment, amine treatment, anodic treatment, base treatment or laser treatment, by shaping processes in a shaping mould.

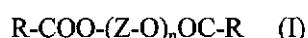
However, the present invention also provides a method for reducing the weight of components, preferably of vehicles of any type, characterized in that

lightweight components of hybrid design composed of a parent body which has reinforcing structures and which is composed of galvanized iron, the surface of which has been pretreated by a process from the group of acid treatment, soda treatment, amine treatment, anodic treatment, base treatment or laser treatment, where the reinforcing structures have been securely connected to the parent body and are composed of moulded-on thermoplastic, and the thermoplastic used comprises moulding compositions comprising from 99.99 to 10 parts by weight, preferably from 99.5 to 40 parts by weight, particularly preferably from 99.0 to 55 parts by weight, of at least one aliphatic, semicrystalline, thermoplastic polyamide.

In one preferred embodiment, the present invention provides a method for reducing the weight of components, preferably of vehicles of any type, characterized in that lightweight components of hybrid design composed of a parent body which has reinforcing structures and which is composed of galvanized iron, the surface of which has been pretreated by a process from the group of acid treatment, soda treatment, amine treatment, anodic treatment, base treatment or laser treatment, where the reinforcing structures have been securely connected to the parent body and are composed of moulded-on thermoplastic, and the thermoplastic used comprises moulding compositions comprising polyamide, preferably nylon-6 (PA 6) or nylon-6,6 (PA 66) with relative solution viscosities of from 2.0 to 4.0 (measured in m-cresol at 25°C), and particularly preferably nylon-6 with a relative solution viscosity of from 2.3 to 2.6 (measured in m-cresol at 25°C), or a mixture composed of

- A) from 99.99 to 10 parts by weight, preferably from 99.5 to 40 parts by weight, particularly preferably from 99.0 to 55 parts by weight, of polyamide, with at least one component B) from 0.01 to 50 parts by weight, preferably from 0.25 to 20 parts by weight, particularly preferably from 1.0 to 15 parts by weight, of a flow improver from the group of

- B1) a copolymer composed of at least one olefin, preferably an α -olefin, with at least one methacrylate or acrylate of an aliphatic alcohol, preferably of an aliphatic alcohol having from 1 to 30 carbon atoms, with MFI of not less than 100 g/10 min, the MFI (melt flow index) being measured or determined at 190°C using a test weight of 2.16 kg, or
- B2) a highly branched or hyperbranched polycarbonate with an OH number of from 1 to 600 mg KOH/g of polycarbonate (to DIN 53240, Part 2), or
- B3) a highly branched or hyperbranched polyester of A_xB_y type, where x is at least 1.1 and y is at least 2.1, or
- B4) a polyalkylene glycol ester (PAGE) with low molecular weight of the general formula (I)



in which

R is a branched or straight-chain alkyl group having from 1 to 20 carbon atoms,

Z is a branched or straight-chain C_2 to C_{15} alkylene group, and

n is a whole number from 2 to 20, or

a mixture of B1) with B2) or of B2) with B3) or of B1) with B3) or of B1) with B2) and with B3) or of B1) with B4) or of B2) with B4) or of B3) with B4) or a ternary mixture of components B1) to B4), in each case with A), where the secure interlock connection between parent body and thermoplastic is achieved by way of the galvanized iron surface of the parent body.

For the purposes of the present invention, a secure interlock connection means that the extruded polymer is securely connected to the galvanized iron parent body by way of microstructures in the surface of the same, and that there is no free movement within the said secure interlock connection, and that the cross section of the interlock connection has to be disrupted under load before the connected subsections composed firstly of metal and secondly of injected thermoplastic can be separated from one another.

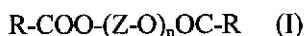
In one preferred embodiment, the said interlock connection is also promoted or enhanced by openings in the parent body, in that the thermoplastic is forced through these and flows out on the opposite side of the openings by way of the edges of the openings, thus giving a secure interlock connection on solidification. In one particularly preferred embodiment it is also possible, however that the flash material protruding by way of the openings is subjected to mechanical working with

a tool in an additional operation, in such a way as to provide further enhancement of the interlock connection. In another meaning of the term “securely connected”, (an) item(s) is/are subsequently bonded in place by use of adhesives or by use of a laser. However, it is also possible to achieve the secure interlock connection by a process involving flow around (producing a web around) the parent body.

However, the present invention also provides vehicles or other means of conveyance, preferably motor vehicles, rail vehicles, aircrafts, ships, sleds or motor scooters, comprising a lightweight component of hybrid design composed of a parent body composed of galvanized iron with moulded-on thermoplastic, characterized in that the polymer moulding compositions used comprise polyamide as thermoplastic, and the said lightweight component is installed within the vehicle.

The present invention preferably provides vehicles or other means of conveyance, characterized in that the thermoplastic used for the lightweight component comprises nylon-6 (PA 6) or nylon-6,6 (PA 66) with relative solution viscosities of from 2.0 to 4.0 (measured in m-cresol at 25°C), and particularly preferably nylon-6 with a relative solution viscosity of from 2.3 to 2.6 (measured in m-cresol at 25°C), or a mixture composed of

- A) from 99.99 to 10 parts by weight, preferably from 99.5 to 40 parts by weight, particularly preferably from 99.0 to 55 parts by weight, of polyamide, with at least one component B)
 - from 0.01 to 50 parts by weight, preferably from 0.25 to 20 parts by weight, particularly preferably from 1.0 to 15 parts by weight, of an additional flow improver from the group of
- B1) a copolymer composed of at least one olefin, preferably an α -olefin, with at least one methacrylate or acrylate of an aliphatic alcohol, preferably of an aliphatic alcohol having from 1 to 30 carbon atoms, with MFI of not less than 100 g/10 min, the MFI (melt flow index) being measured or determined at 190°C using a test weight of 2.16 kg, or
- B2) a highly branched or hyperbranched polycarbonate with an OH number of from 1 to 600 mg KOH/g of polycarbonate (to DIN 53240, Part 2), or
- B3) a highly branched or hyperbranched polyester of A_xB_y type, where x is at least 1.1 and y is at least 2.1, or
- B4) a polyalkylene glycol ester (PAGE) with low molecular weight of the general formula (I)



in which

R is a branched or straight-chain alkyl group having from 1 to 20 carbon atoms,

Z is a branched or straight-chain C₂ to C₁₅ alkylene group, and

n is a whole number from 2 to 20, or

a mixture of B1) with B2) or of B2) with B3) or of B1) with B3) or of B1) with B2) and with B3)
or of B1) with B4) or of B2) with B4) or of B3) with B4) or a ternary mixture of components B1)
to B4), in each case with A), where the secure interlock connection between parent body and
thermoplastic is achieved by way of the galvanized iron surface of the parent body, the surface of
which has been pretreated by a process from the group of acid treatment, soda treatment, amine
treatment, anodic treatment, base treatment or laser treatment, and this lightweight component is
installed within the vehicle.

Examples

Lightweight components to be produced according to the invention and based on a parent body composed of galvanized iron sheet were produced using

- a) linear nylon-6 (Durethan® B29, product commercially available from Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Germany) with a relative solution viscosity of 2.9 (measured in m-cresol at 25°C)
- b) linear nylon-6 (Durethan® B24, product commercially available from Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Germany) with a relative solution viscosity of 2.4 (measured in m-cresol at 25°C)
- c) linear nylon-6,6 (Radipol® A45H, product commercially available from Radici, Italy) with a relative solution viscosity of 3.0 (measured in m-cresol at 25°C).

Figure 1 shows a roof structure according to the invention, in which a are sheet metal profiles with moulded-on rib structure.

Figure 2 shows a column structure according to the invention for a vehicle, in which A is the A-column, B is the B-column and C is the C-column.

Figure 3 shows a B-column (B) according to the invention, the inner metal sheet of which has been reinforced with moulded-on plastic in a rib structure. X indicates possible spot weld positions.

Figure 4 shows a door sill structure according to the invention for a motor vehicle with Y longitudinal member at the front and Z longitudinal member at the rear. A indicates a section shown in Figure 5.

Figure 5 shows a door sill according to Figure 4 in the form of a sectional detail A-A, in which i is a welded connection, j is the exterior metal sheet of the door sill and k is the interior metal sheet of the door sill, l is the underbody metal sheet of a motor vehicle and m is a plastics rib structure moulded onto the interior metal sheet of the door sill.

Figure 6 shows an oil sump of a motor vehicle with a' moulded-on flanges with holes for screw threads and with peripheral sealing groove, b' moulded-on plastics ribs on the metal sheet, and c' a moulded-on screw thread for screw fixtures for oil-discharge.

Figure 7 shows a chassis structure according to the invention with d' a metal sheet, e' being a stabilizer insert using moulded-on-plastics geometry, on the metal sheet.

Figure 8 shows three front-end structures according to the invention, composed of sheet-metal profiles overmoulded with plastic. The rib structure of the plastics parts is clearly discernible.

Figure 9 shows an instrument-panel-support structure according to the invention, in which f' is a closed sheet-metal profile with moulded-on retainers and fastening points.

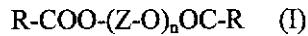
Figure 10 shows an open-shell sheet-metal profile according to the invention for an instrument-panel support or CCB with moulded-on retainers and fastening points.

Figure 11 shows an internal door structure (sheet-metal shell) according to the invention, with g' moulded-on rib structure and fastening points.

Figure 12 shows pedal structures for a motor vehicle.

Figure 13 shows seat structures according to the invention, in which h' is a sheet-metal profile to be inserted and i' is a plastics-geometry/rib structure to be moulded on.

1. Lightweight components composed of a parent body composed of galvanized iron and having reinforcing structures, where the reinforcing structures have been securely connected to the parent body and are composed of moulded-on thermoplastic, characterized in that the thermoplastic polymer moulding compositions used comprise polyamide moulding compositions which comprise from 99.99 to 10 parts by weight of at least one aliphatic, semicrystalline, thermoplastic polyamide, and the galvanized iron has been pretreated by a process from the group of acid treatment, soda treatment, amine treatment, anodic treatment, base treatment or laser treatment.
2. Lightweight components according to Claim 1, characterized in that the thermoplastic used comprises polymer moulding compositions comprising nylon-6 (PA 6) or nylon-6,6 (PA 66) with relative solution viscosities of from 2.0 to 4.0 (measured in m-cresol at 25°C) or a mixture composed of
 - A) from 99.99 to 10 parts by weight of polyamide and
 - B) from 0.01 to 50 parts by weight
 - B1) of at least one copolymer composed of at least one olefin with at least one methacrylate or acrylate of an aliphatic alcohol with MFI (melt flow index) of not less than 100 g/10 min, the MFI being measured or determined at 190°C using a load of 2.16 kg, or
 - B2) of at least one highly branched or hyperbranched polycarbonate with an OH number of from 1 to 600 mg KOH/g of polycarbonate (to DIN 53240, Part 2), or
 - B3) of at least one highly branched or hyperbranched polyester of A_xB_y type, where x is at least 1.1 and y is at least 2.1, or
 - B4) of at least one polyalkylene glycol ester (PAGE) with low molecular weight of the general formula (I)



in which

R is a branched or straight-chain alkyl group having from 1 to 20 carbon atoms,

Z is a branched or straight-chain C₂ to C₁₅ alkylene group, and

n is a whole number from 2 to 20, or

a mixture of B1) with B2) or of B2) with B3) or of B1) with B3) or of B1) with B2) and with B3) or of B1) with B4) or of B2) with B4) or of B3) with B4) or a ternary mixture of components B1) to B4), in each case with A).

3. Lightweight components according to Claim 1 or 2, characterized in that the secure interlock connection between moulded-on thermoplastic and the parent body additionally takes place by way of discrete connection sites by way of perforations in the parent body, where the thermoplastic extends through these and across the area of the perforations.
4. Lightweight components according to any of Claims 1 to 3, characterized in that the parent body is of shell-type shape.
5. Lightweight components according to Claims 1 to 4, characterized in that their production uses moulding compositions which comprise, additionally to components A) and, if appropriate, B) and C), from 0.001 to 75 parts by weight of a filler or reinforcing material.
6. Lightweight components according to Claim 5, characterized in that the filler or reinforcing material used comprises glass fibres.
7. Lightweight components according to Claims 1 to 6, wherein polyamides containing macromolecular chains having a star-shaped structure and containing linear macromolecular chains are used without using a component B).
8. Lightweight components according to Claim 7, wherein those polyamides are obtained by polymerising a mixture of monomers encompassing at least
 - a) monomers of the general formula (II) R₁-(-A-Z)_m,
 - b) monomers of the formula (IIIa) X-R₂-Y and (IIIb) R₂-NH-C=O,
 - c) monomers of the general formula (IV) Z- R₃-Z, in which

R₁ is a linear or cyclic, aromatic or aliphatic hydrocarbon radical which contains at least two carbon atoms and which can contain heteroatoms,

A is a covalent bond or an aliphatic hydrocarbon radical having from 1 to 6 carbon atoms,

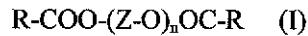
Z is a primary amine radical or a carboxy group,

R₂ and R₃ are identical or different, being aliphatic, cycloaliphatic or aromatic, substituted or unsubstituted hydrocarbon radicals which contain from 2 to 20 carbon atoms and which can contain heteroatoms, and

Y is a primary amine radical, if X is a carbonyl radical, or Y is a carbonyl radical, if X is a primary amine radical, where m is a whole number from 3 to 8.

9. Process for the production of a lightweight component of hybrid design composed of a parent body which has reinforcing structures and which is composed of galvanized iron, where the reinforcing structures have been securely connected to the parent body and are composed of moulded-on thermoplastic, characterized in that the thermoplastic used comprises polymer moulding compositions based on polyamide, and these comprise from 99.99 to 10 parts by weight of at least one aliphatic, semicrystalline, thermoplastic polyamide, and the secure interlock connection between parent body and thermoplastic is achieved by shaping processes in a shaping mould, by way of the galvanized iron surface of the parent body, the surface of which has been pretreated by a process from the group of acid treatment, soda treatment, amine treatment, anodic treatment, base treatment or laser treatment.
10. Process according to Claim 9, characterized in that the thermoplastic used comprises polymer moulding compositions comprising nylon-6 (PA 6) or nylon-6,6 (PA 66) with relative solution viscosities of from 2.0 to 4.0 (measured in m-cresol at 25°C) or a mixture composed of
 - A) from 99.99 to 10 parts by weight of polyamide and
 - B) from 0.01 to 50 parts by weight, preferably from 0.25 to 20 parts by weight, particularly preferably from 1.0 to 15 parts by weight,
 - B1) of at least one copolymer composed of at least one olefin, preferably an α-olefin, with at least one methacrylate or acrylate of an aliphatic alcohol with MFI (melt flow index) of not less than 100 g/10 min, the MFI being measured or determined at 190°C using a load of 2.16 kg, or
 - B2) of at least one highly branched or hyperbranched polycarbonate with an OH number of from 1 to 600 mg KOH/g of polycarbonate (to DIN 53240, Part 2), or
 - B3) of at least one highly branched or hyperbranched polyester of A_xB_y type, where x is at least 1.1 and y is at least 2.1, or

- B4) of at least one polyalkylene glycol ester (PAGE) with low molecular weight of the general formula (I)



in which

R is a branched or straight-chain alkyl group having from 1 to 20 carbon atoms,

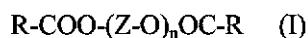
Z is a branched or straight-chain C₂ to C₁₅ alkylene group, and

n is a whole number from 2 to 20, or

a mixture of B1) with B2) or of B2) with B3) or of B1) with B3) or of B1) with B2) and with B3) or of B1) with B4) or of B2) with B4) or of B3) with B4) or a ternary mixture of components B1) to B4), in each case with A).

11. Use of the lightweight components according to Claims 1 to 8 in the automotive sector and in the non-automotive sector, preferably in motor vehicles, rail vehicles, aircraft, ships, sleds or other means of conveyance, in electrical or electronic equipment, household equipment, furniture, heaters, motor scooters, shopping trolleys, shelving, staircases, escalator steps, manhole covers.
12. Use of the lightweight components according to Claim 11, characterized in that these are used in motor vehicles for roof structures, for column structures, for chassis structures, for longitudinal-member structures, for front-end structures, for pedal structures, for door structures and flap structures, for instrument-panel-support structures, for oil sumps, for seat structures, for pedestrian-protection beam, specialized slam panels for luggage-compartment lids, sliding-roof support parts, dashboard support parts (cross car beam), steering-column retainers, firewall, pedal blocks of transmission systems, B-column modules, jointing elements for the connection of longitudinal members and B-columns, transverse members, wheel surrounds, wheel-surround modules, crash boxes, rear ends, spare-wheel recesses, engine covers, engine-oil sumps, water-tank assembly, engine-rigidity systems (front-end rigidity system), chassis components, vehicle floor, door sill, door-sill reinforcement systems, floor-reinforcement systems, seat-reinforcement system, transverse seat members, frames, seat shells, rear-seat backrests with or without safety-belt integration, parcel shelves, complete vehicle-door structure, jointing elements for the connection of A-column, transverse members, floor-rigidity systems, transverse seat member, valve cover, end-shields for generators or electric motors.

13. Vehicles or other means of conveyance, preferably motor vehicles, rail vehicles, aircraft, ships, sleds or motor scooters, comprising a lightweight component of hybrid design composed of a parent body composed of galvanized iron with moulded-on thermoplastic, characterized in that the thermoplastic is polyamide.
14. Vehicles or other means of conveyance according to Claim 13, characterized in that polymer moulding compositions are used which comprise nylon-6 (PA 6) or nylon-6,6 (PA 66) with relative solution viscosities of from 2.0 to 4.0 (measured in m-cresol at 25°C) or a mixture composed of
 - A) from 99.99 to 10 parts by weight, preferably from 99.5 to 40 parts by weight, particularly preferably from 99.0 to 55 parts by weight, of polyamide and with at least one component B) from 0.01 to 50 parts by weight, preferably from 0.25 to 20 parts by weight, particularly preferably from 1.0 to 15 parts by weight, of an additional flow improver from the group of
 - B1) a copolymer composed of at least one olefin, preferably an α-olefin, with at least one methacrylate or acrylate of an aliphatic alcohol, preferably of an aliphatic alcohol having from 1 to 30 carbon atoms, with MFI of not less than 100 g/10 min, the MFI (melt flow index) being measured or determined at 190°C using a test weight of 2.16 kg, or
 - B2) a highly branched or hyperbranched polycarbonate with an OH number of from 1 to 600 mg KOH/g of polycarbonate (to DIN 53240, Part 2), or
 - B3) a highly branched or hyperbranched polyester of A_xB_y type, where x is at least 1.1 and y is at least 2.1, or
 - B4) a polyalkylene glycol ester (PAGE) with low molecular weight of the general formula (I)



in which

R is a branched or straight-chain alkyl group having from 1 to 20 carbon atoms,

Z is a branched or straight-chain C₂ to C₁₅ alkylene group, and

n is a whole number from 2 to 20, or

a mixture of B1) with B2) or of B2) with B3) or of B1) with B3) or of B1) with B2) and with B3) or of B1) with B4) or of B2) with B4) or of B3) with B4) or a ternary mixture of components B1) to B4), in each case with A), where the secure interlock connection between parent body and thermoplastic is achieved by way of the galvanized iron surface of the parent body, the surface of which has been pretreated by a process for the group of acid treatment, soda treatment, amine treatment, anodic treatment, base treatment or laser treatment, and the said lightweight component is installed within the vehicle.

1. Abstract

The present invention relates to lightweight components of hybrid design, also termed hybrid component or hollow-chamber lightweight component, composed of a parent body which is composed of galvanized iron and which is reinforced by means of thermoplastics and is suitable for the transmission of high mechanical loads.

2. Representative Drawing

None

Fig. 1

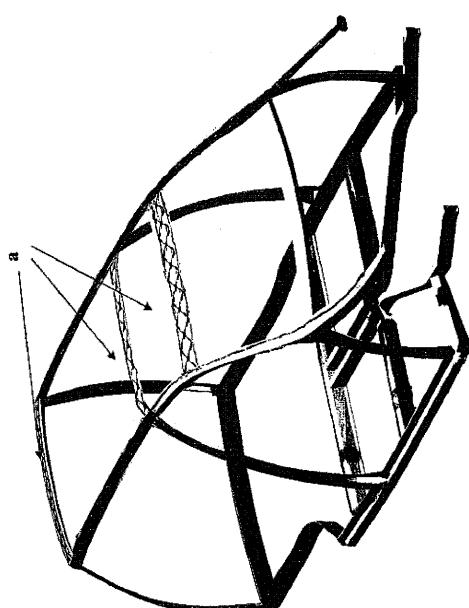


Fig. 2

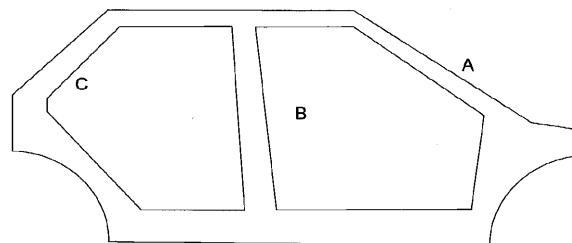
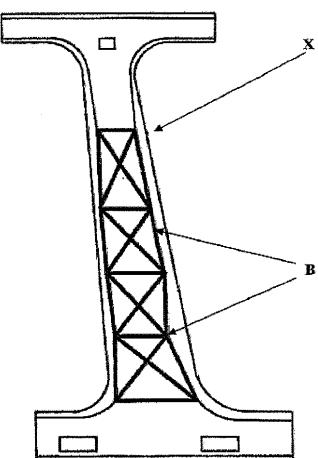
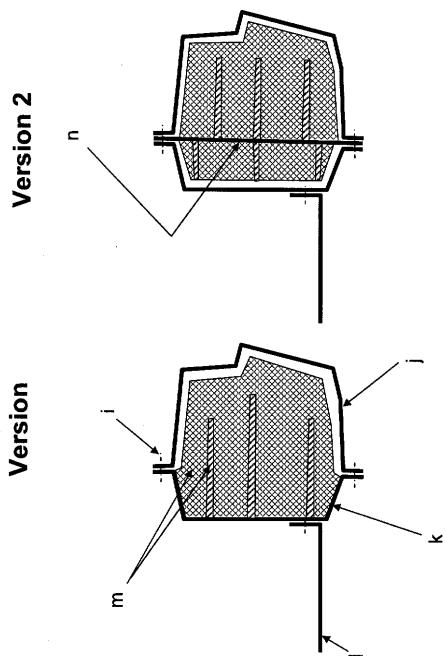
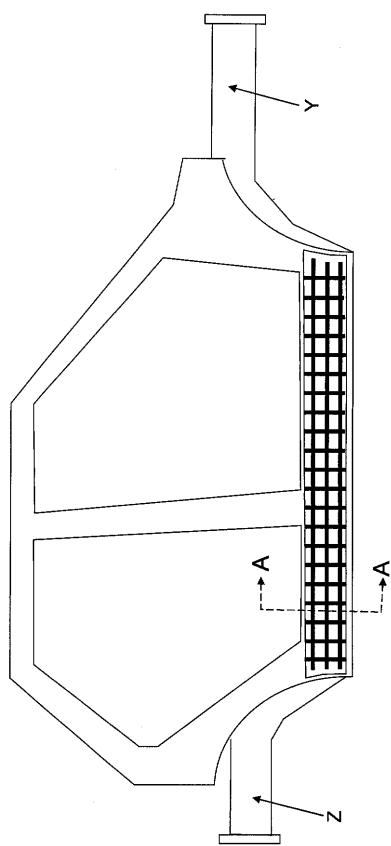
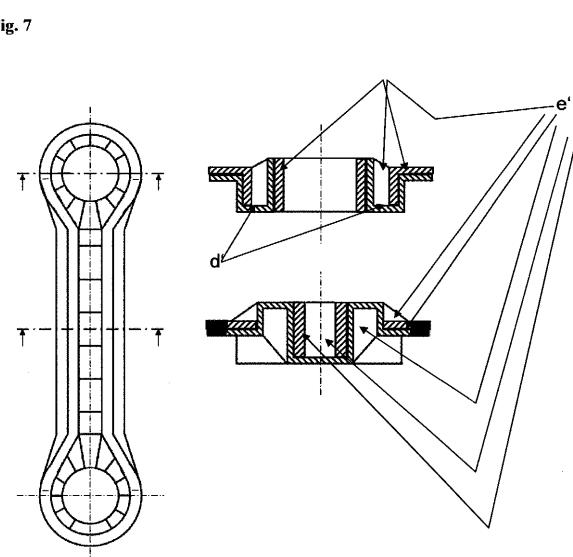
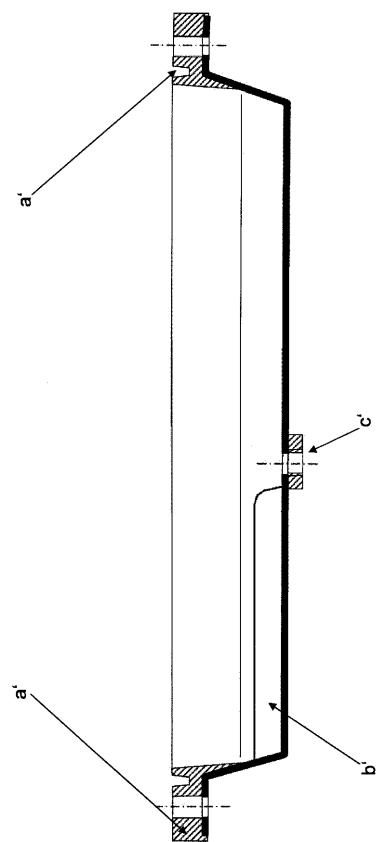


Fig. 3





Version



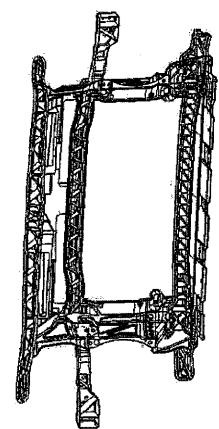


Fig. 8

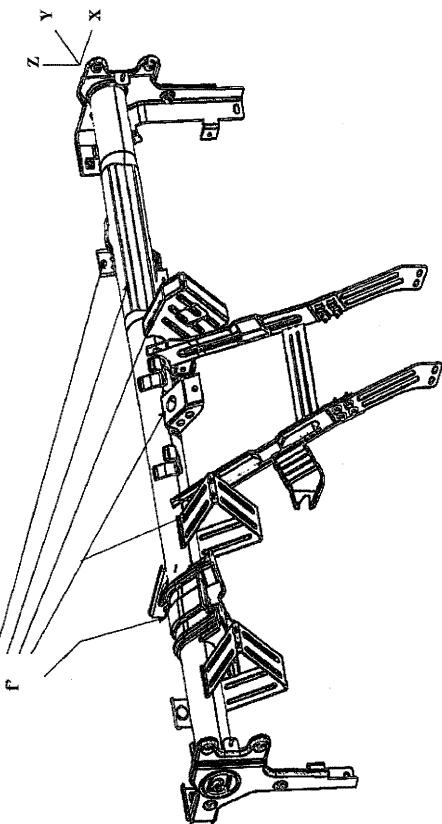
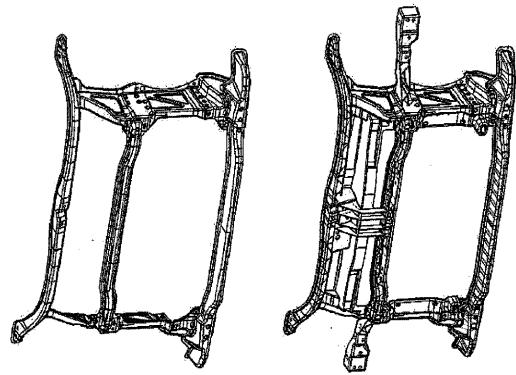


Fig. 9

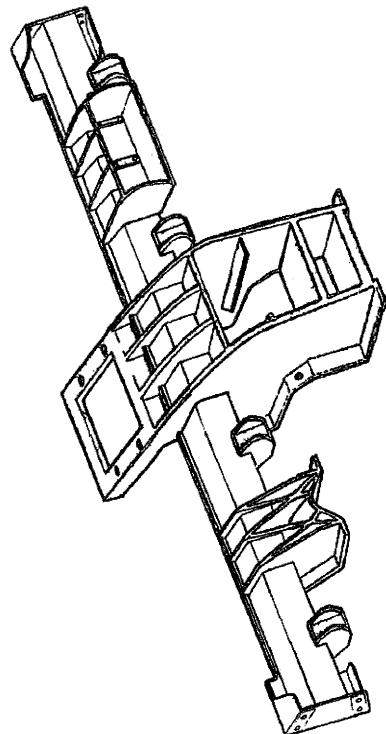


Fig. 10

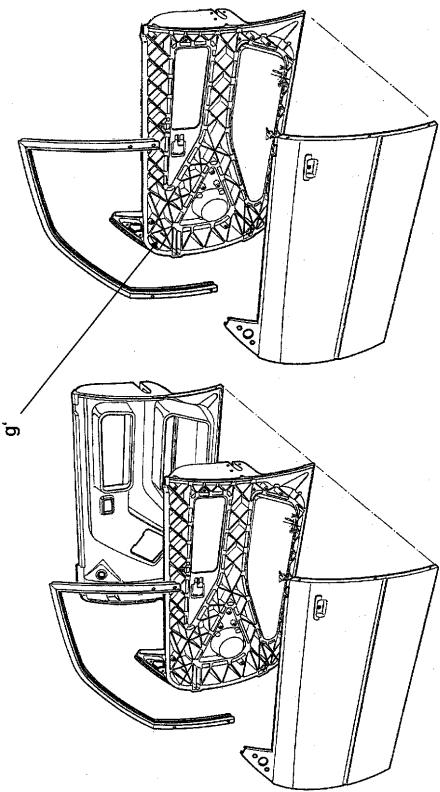


Fig. 11

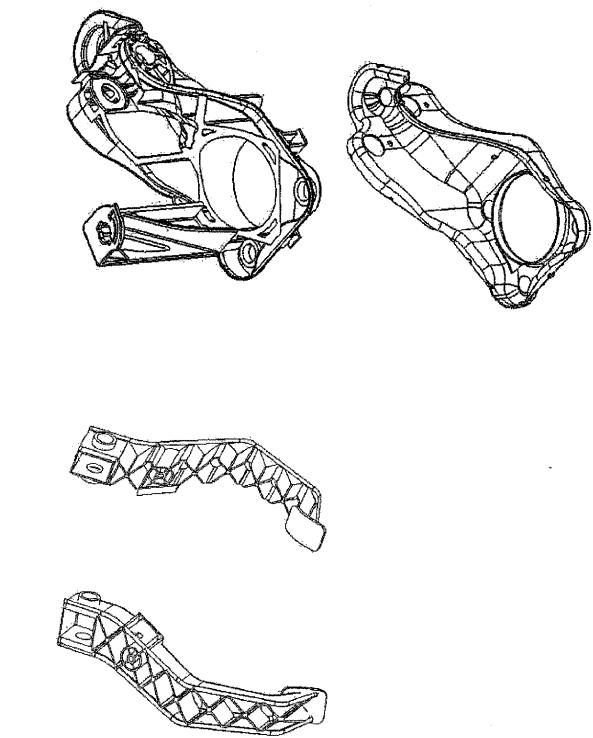


Fig. 12

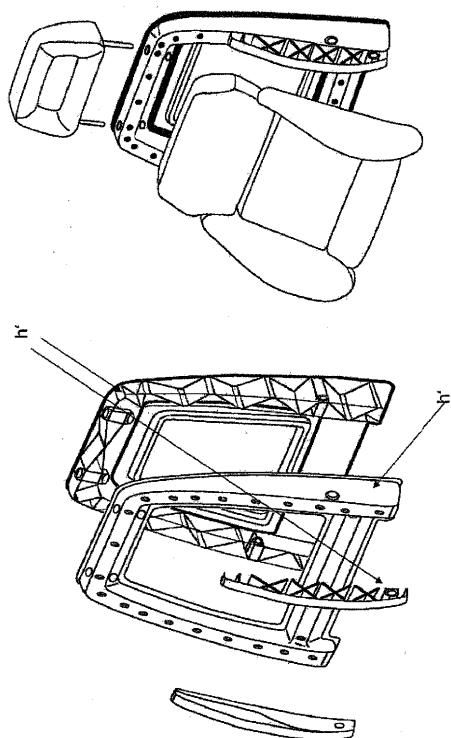


Fig. 13