

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Februar 2006 (23.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/018178 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 33/12**,
25/12, 51/04, 101/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008607

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. August 2005 (09.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 038 978.0 10. August 2004 (10.08.2004) DE
10 2004 059 243.8
8. Dezember 2004 (08.12.2004) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STORK, Martin**

[DE/DE]; August-Bebel-Strasse 85, 68199 Mannheim
(DE). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58,
67251 Freinsheim (DE). **EIPPER, Andreas** [DE/DE]; Von
Sturmfederstr. 30a, 67067 Ludwigshafen (DE). **NIESS-
NER, Norbert** [DE/DE]; Im Haag 17, 67159 Friedelsheim
(DE). **MC KEE, Graham, Edmund** [GB/DE]; Hein-
rich-Strieffler-Str.68, 67433 Neustadt (DE). **WEBER,
Martin** [DE/DE]; Diedesfelder Str. 26, 67487 Maikammer
(DE). **GOTTSCHALK, Axel** [DE/DE]; Hirschhornring
53, 67435 Neustadt (DE). **RIECHERS, Sven** [DE/US];
13 Nina Place, Randolph Township, NJ 07869 (US).
STUMBE, Jean-Francois [FR/FR]; 10, rue de Gress-
willer, F-67200 Strasbourg (FR).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: THERMOPLASTIC MOLDING COMPOUNDS WITH IMPROVED PROPERTIES WITH REGARD TO FLOW AND
DEMOLDING

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN MIT VERBESSERTEN FLIESS- UND ENTFORMUNGSEIGEN-
SCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic molding materials containing a mixture consisting of: (A) 30 to 68.99 % by weight, with regard to the sum of constituents (A), (B), (C) and (D), of a methyl methacrylate polymer; (B) 30 to 68.99 % by weight, with regard to the sum of constituents (A), (B), (C) and (D), of a copolymer obtained by polymerizing a vinyl aromatic monomer and a vinyl cyanide; (C) 1 to 39.99 % by weight, with regard to the sum of constituents (A), (B), (C) and (D), of a graft copolymer obtained from (C1) 60 to 90 % by weight, with regard to (C), of a core obtained by polymerizing a 1,3-diene and a vinyl aromatic monomer, (C2) 5 to 20 % by weight, with regard to (C), of a first graft shell obtained by polymerizing a vinyl aromatic monomer, a C₁-C₈ alkyl ester of methacrylic acid and a cross-linking monomer, (C3) 5 to 20 % by weight, with regard to (C), of a second graft shell comprised of an alkyl(meth)acrylate polymer, with the provision that the ratio of (C2) to (C3) ranges from 2:1 to 1:2, and; (D) 0.01 to 39 % by weight, with regard to the sum of constituents (A), (B), (C) and (D), of at least one highly branched or hyperbranched polymer selected from the group consisting of (D1) highly branched or hyperbranched polycarbonates and (D2) highly branched or hyperbranched polyesters of type A_x + B_y, whereby x is at least 1.1 and y is at least 2.1. The invention also relates to methods for producing these molding compounds, to the use thereof, to the shaped bodies, fibers, films and foams that can be obtained therefrom, and to demolding auxiliary agents for thermoplastic molding compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend eine Mischung aus (A) 30 bis 68,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Methylmethacrylat-Polymerisates, (B) 30 bis 68,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation eines vinylaromatischen Monomeren und eines Vinylcyanids, (C) 1 bis 39,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus (C1) 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines 1,3-Diens und eines vinylaromatischen Monomeren, (C2) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines vinylaromatischen Monomeren, eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und eines vernetzenden Monomeren, (C3) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle aus einem Alkyl(meth)acrylat-Polymerisat, mit der Maßgabe, dass das Mengenverhältnis von (C2) zu (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt, und (D) 0,01 bis 39 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), mindestens eines hoch- oder hypervverzweigten Polymers, ausgewählt aus der Gruppe (D1) hoch- oder hypervverzweigter Polycarbonate und (D2) hoch- oder hypervverzweigter Polyester des Typs A_x + B_y wobei x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 beträgt, sowie Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen, deren Verwendung und die daraus erhältlichen Formkörper, Fasern, Folien und Schäume, sowie Entformungshilfsmittel für thermoplastische Formmassen.

WO 2006/018178 A1



FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

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

Thermoplastische Formmassen mit verbesserten Fließ- und Entformungseigenschaften

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend eine Mischung aus
- 10 (A) 30 bis 68,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D) eines Methylmethacrylat-Polymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus
- (A1) 90 bis 100 Gew.-%, bezogen auf (A), Methylmethacrylat, und
- 15 (A2) 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf (A), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure, und
- (B) 30 bis 68,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus
- 20 (B1) 75 bis 88 Gew.-%, bezogen auf (B), eines vinylaromatischen Monomeren und
- (B2) 12 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (B), eines Vinylcyanids
- 25 und
- (C) 1 bis 39,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus
- 30 (C1) 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus
- (C11) 65 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C1), eines 1,3-Diens und
- 35 (C12) 10 bis 35 Gew.-% bezogen auf (C1), eines vinylaromatischen Monomeren
- und
- 40 (C2) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus
- (C21) 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vinylaromatischen
- 45 Monomeren,

- (C22) 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und
- 5 (C23) 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vernetzenden Monomeren,
- und
- 10 (C3) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus
- (C31) 70 bis 98 Gew.-%, bezogen auf (C3), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und
- 15 (C32) 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (C3), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure,
- mit der Maßgabe, dass das Gewichtsverhältnis von (C2) zu (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt,
- 20 und
- (D) 0,01 bis 39 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polymers, ausgewählt aus der Gruppe
- 25 (D1) hoch- oder hyperverzweigter Polycarbonate, und
- (D2) hoch- oder hyperverzweigter Polyester des Typs A_x + B_y wobei x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 beträgt,
- 30 und
- (E) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D).
- 35 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen, deren Verwendung und die daraus erhältlichen Formkörper, Fasern, Folien oder Schäume, sowie Entformungshilfsmittel für thermoplastische Formmassen.
- 40 Aus WO 97/08241 sind Formmassen bekannt, die aus einem harten Methylmethacrylat-Polymerisat, einem harten Vinylaromat-Vinylcyanid-Polymerisat und einem weichen Pfropfcopolymerisat umfassend einen kautschukelastischen Pfropfkern, eine erste Pfropfhülle aus einem Vinylaromat-Alkylmethacrylat-Polymerisat und eine zweite
- 45 Pfropfhülle aus einem Alkyl(meth)acrylat-Polymerisat, aufgebaut sind. Diese Form-

massen zeichnen sich durch gute Schlagzähigkeit, hohe Fließfähigkeit, hohe Lichttransmission, geringen Streulichtanteil und geringen Kantengelbstich aus. Bezüglich ihrer Fließfähigkeit und Entformungseigenschaften sind diese Formmassen für manche Anwendungsgebiete aber noch verbesserungswürdig.

5

Eine verbesserte Fließfähigkeit wird üblicherweise durch Zusatz von Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht bzw. Oligomeren, erreicht; allerdings verschlechtern sich dadurch oftmals die mechanischen Eigenschaften, die Erweichungstemperatur (Vicat) und die optischen Eigenschaften, wie Transparenz, deutlich.

10

Dendritische Polymere mit perfekt symmetrischer Struktur, sogenannte Dendrimere, lassen sich ausgehend von einem zentralen Molekül durch kontrollierte schrittweise Verknüpfung von jeweils zwei oder mehr di- oder multifunktionellen Monomeren mit jedem bereits gebundenen Monomer herstellen. Dabei wächst mit jedem Verknüpfungsschritt die Zahl der Monomerendgruppen (und damit der Verknüpfungen) exponentiell an, und man erhält Polymere mit baumartigen Strukturen, im Idealfall kugelförmig, deren Äste jeweils exakt dieselbe Anzahl von Monomereinheiten enthalten. Aufgrund dieser perfekten Struktur sind die Polymereigenschaften vorteilhaft, beispielsweise beobachtet man eine überraschend geringe Viskosität und eine hohe Reaktivität aufgrund der hohen Anzahl funktioneller Gruppen an der Kugeloberfläche. Allerdings wird die Herstellung dadurch verkompliziert, dass bei jedem Verknüpfungsschritt Schutzgruppen eingeführt und wieder entfernt werden müssen und Reinigungsoperationen erforderlich sind, weshalb man Dendrimere üblicherweise nur im Labormaßstab herstellt.

25

Jedoch kann man mit großtechnischen Verfahren hochverzweigte bzw. hypervverzweigte Polymere herstellen. Sie weisen neben perfekten dendritischen Strukturen auch lineare Polymerketten und ungleiche Polymeräste auf, was jedoch die Polymereigenschaften verglichen zu denen der perfekten Dendrimere nicht wesentlich verschlechtert. Hypervverzweigte Polymere lassen sich über zwei Synthesewege herstellen, die als AB_2 und $A_x + B_y$ bekannt sind. Darin stehen A_x und B_y für verschiedene Monomere und die Indices x und y für die Anzahl der funktionellen Gruppen, die in A bzw. B enthalten sind, also für die Funktionalität von A bzw. B. Beim AB_2 -Weg wird ein trifunktionelles Monomer mit einer reaktiven Gruppe A und zwei reaktiven Gruppen B zu einem hoch- oder hypervverzweigten Polymer umgesetzt. Bei der $A_x + B_y$ -Synthese, dargestellt am Beispiel der $A_2 + B_3$ -Synthese, setzt man ein difunktionelles Monomer A_2 mit einem trifunktionellen Monomer B_3 um. Dabei entsteht zunächst ein 1:1-Addukt aus A und B mit im Mittel einer funktionellen Gruppe A und zwei funktionellen Gruppen B, das dann ebenfalls zu einem hoch- oder hypervverzweigten Polymer reagieren kann.

40

Die WO 97/45474 beschreibt Polymermischungen aus hypervverzweigten dendritischen Polyestern und anderen Thermoplasten wie Polystyrol oder ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer), wobei beide Komponenten bestimmte, zu Pfropfreaktionen befähig-

te funktionelle Gruppen tragen. Diese Funktionalisierung des Thermoplasten erfolgt in einem separaten Schritt durch Pfropfung eines ungesättigten Monomers auf den Thermoplasten.

- 5 In der WO 96/11962 werden nichtlineare monovinylaromatische Polymere mit Kamm-, Stern- oder dendritischer Struktur beschrieben, die 1 bis 4 Verzweigungspunkte aufweisen. Die Polymere können Kautschuke enthalten; Mischungen der Polymere mit üblichen linearen Styrolcopolymeren wie SAN (Styrol-Acrylnitril-Copolymer) werden jedoch nicht beschrieben.

10

Gorda et al beschreiben in Journal of Applied Polymer Science 1993, Vol. 50, Seiten 1977-1983 Mischungen aus SAN und sternförmigen Polymeren aus ϵ -Caprolacton. Sternförmige Polymere unterscheiden sich grundlegend von dendritischen oder hyperverzweigten Polymeren: bei dendritischen und hypervverzweigten Polymeren nimmt die Anzahl der Verzweigungen mit wachsender Entfernung vom Zentrum exponentiell zu, d.h. die Zahl der Polymeräste wächst nach außen stark an. Hingegen weisen Sternpolymere unverzweigte Äste auf, d.h. die Funktionalität des Zentralmoleküls bestimmt die Anzahl der Sternäste. Zu dieser Unterscheidung siehe auch Seiten 7-8 der erwähnten WO 97/45474 und dort insbesondere die Formeln (III) bis (VI).

20

Die EP-A 545184 beschreibt lineare, sternförmige oder dendrimere Blockcopolymere aus Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylmethacrylat (MMA), und deren Mischungen mit u.a. SAN. Die Blockcopolymere werden durch die sehr wasserempfindliche Gruppentransferpolymerisation (GTP) hergestellt. Dendritische Polymere ohne Blockstruktur werden nicht erwähnt.

25

Sunder et al. offenbaren in Macromolecules 2000, 33, Seiten 1330-1337 mit Carbonsäuren veresterte, hypervverzweigte Polyglycerole. Mischungen dieser Polymere mit Styrolcopolymeren werden nicht erwähnt.

30

In der DE-A 43 28 004 werden thermoplastische Blockcopolymere mit sternförmig radial angeordneten Ästen, und deren Mischungen mit u.a. SAN, ABS oder ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylsäureester-Copolymer), beschrieben. Auch diese Blockcopolymere werden durch Gruppentransferpolymerisation (GTP) hergestellt, wozu rigoroser Feuchtigkeitsausschluss erforderlich ist. Dendritische Polymere ohne Blockstruktur werden nicht erwähnt.

35

In den nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen DE 102004 005652.8 und DE 102004 005657.9, beide vom 04.02.04, werden neue Fließverbesser für Polyester vorgeschlagen.

40

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Formmassen auf Basis harter Methylmethacrylat-Polymerisate, harter Vinylaromat-Vinylcyanid-Polymerisate und weicher Pfcopolpolymerisate zur Verfügung zu stellen, die bei vergleichbaren mechanischen und optischen Eigenschaften eine verbesserte Fließfähigkeit aufweisen. Der Fließverbesserer sollte sich in einfacher Weise herstellen lassen. Ferner sollten die thermoplastischen Formmassen beispielsweise bei der Herstellung von Formteilen eine verbesserte Entformbarkeit aufweisen, um einen erhöhten Durchsatz bzw. verringerte Herstellkosten zu ermöglichen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen enthaltend die Komponente (D) gefunden.

Des weiteren wurden Verfahren zu deren Herstellung, ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, Fasern, Folien oder Schäumen, sowie Formkörper, Fasern, Folien oder Schäume enthaltend die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen, gefunden.

Weiterhin wurden Entformungshilfsmittel für thermoplastische Formmassen gefunden.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen, Verfahren, Verwendungen und Formkörper, Fasern, Folien oder Schäume sowie die Entformungshilfsmittel werden im folgenden beschrieben.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten

- (A) 30 bis 68,99 Gew.-%, vorzugsweise von 32,5 bis 57,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Methylmethacrylat-Polymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus
- (A1) 90 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 92 bis 98 Gew.-%, jeweils bezogen auf (A), Methylmethacrylat, und
- (A2) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf (A), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure
- (B) 30 bis 68,99 Gew.-%, vorzugsweise von 32,5 bis 57,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus
- (B1) 75 bis 88 Gew.-%, vorzugsweise von 79 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf (B), eines vinylaromatischen Monomeren und
- (B2) 12 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 21 Gew.-%, jeweils bezogen auf (B), eines Vinylcyanids

und

5 (C) 1 bis 39,99 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 34,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus

10 (C1) 60 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerenmischs, bestehend aus

(C11) 65 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C1), eines 1,3-Diens und

15 (C12) 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C1), eines vinylaromatischen Monomeren

und

20 (C2) 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerenmischs, bestehend aus

25 (C21) 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 39 Gew.-%, besonders bevorzugt von 31 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C2), eines vinylaromatischen Monomeren

30 (C22) 40 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 61 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 63 bis 68 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C2), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C23) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C2), eines vernetzenden Monomeren

35 und

(C3) 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerenmischs, bestehend aus

40 (C31) 70 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise von 75 bis 92 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C3), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C32) 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf (C3), eines C₁–C₈-Alkylesters der Acrylsäure,

5 mit der Maßgabe, dass das Gewichtsverhältnis von (C2) zu (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt,

und

10 (D) 0,01 bis 39 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), mindestens eines hoch- oder hypervverzweigten Polymers, ausgewählt aus der Gruppe

(D1) hoch- oder hypervverzweigter Polycarbonate und

15 (D2) hoch- oder hypervverzweigter Polyester des Typs A_x + B_y wobei x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 beträgt,

und

20 (E) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D).

25 Komponente (A)

Die in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen verwendeten Methylmethacrylat-Polymerisate (A) sind entweder Homopolymerisate aus Methylmethacrylat (MMA) oder Copolymerisate aus MMA mit bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf (A), eines
30 C₁–C₈-Alkylesters der Acrylsäure.

Als C₁–C₈-Alkylester der Acrylsäure (Komponente A2) kann man Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Mischungen davon einsetzen, vorzugsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder Mischungen davon, besonders bevorzugt Methylacrylat.
35

Die Methylmethacrylat-(MMA)-Polymerisate können durch Substanz-, Lösung- oder Perlpolymerisation nach bekannten Methoden hergestellt werden (siehe beispielsweise
40 Kunststoff-Handbuch, Band IX, "Polymethacrylate", Vieweg/Esner, Carl-Hanser-Verlag 1975) und sind im Handel erhältlich. Bevorzugt setzt man Methylmethacrylat-Polymerisate ein, deren Gewichtsmittel-Werte M_w der Molmassen im Bereich von 60.000 bis 300.000 g/mol liegen (bestimmt durch Lichtstreuung in Chloroform).

45

Komponente (B)

Die Komponente (B) ist ein Copolymerisat aus einem vinylaromatischen Monomeren (B1) und Vinylcyanid (B2).

5

Als vinylaromatische Monomere (Komponente B1) kann man Styrol, ein- bis dreifach mit C₁-C₈-Alkylresten substituiertes Styrol wie p-Methylstyrol oder tert.-Butylstyrol sowie α -Methylstyrol, bevorzugt Styrol, einsetzen.

- 10 Als Vinylcyanid (Komponente B2) kann man Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, bevorzugt Acrylnitril, einsetzen.

- 15 Außerhalb des oben angegebenen Bereiches der Zusammensetzung der Komponente (B) erhält man üblicherweise bei Verarbeitungstemperaturen über 240°C trübe Formmassen, die Schlieren aufweisen.

- 20 Die Copolymerisate (B) können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie durch Substanz-, Lösung-, Suspensions- oder Emulsions-Polymerisation, bevorzugt durch Lösungspolymerisation (siehe GB-A 14 72 195). Bevorzugt sind dabei Copolymerisate (B) mit Molmassen M_w von 60.000 bis 300.000 g/mol, bestimmt durch Lichtstreuung in Dimethylformamid.

Komponente (C)

- 25 Als Komponente (C) wird ein Pfropfcopolymerisat verwendet, aus einem Kern (C1) und zweier darauf aufgebracht Pfropfhüllen (C2) und (C3).

- 30 Der Kern (C1) stellt die Pfropfgrundlage dar und weist einen Quellungsindex QI von 15 bis 50, insbesondere von 20 bis 40 auf, bestimmt durch Quellungsmessung in Toluol bei Raumtemperatur.

Als 1,3-Dien (Komponente C11) des Kerns des Pfropfcopolymerisats (Komponente C1) kann man Butadien und/oder Isopren einsetzen.

- 35 Als vinylaromatisches Monomer (Komponente C12) kann man Styrol oder vorzugsweise am Kern mit einer, vorzugsweise in α -Stellung, oder auch mehreren C₁-C₈-Alkylgruppe(n), vorzugsweise Methyl, substituiertes Styrol einsetzen.

- 40 Bevorzugt weist der Kern des Pfropfcopolymerisats eine Glasübergangstemperatur von kleiner als 0°C auf. Die mittlere Teilchengröße des Kerns liegt im Bereich von 30 bis 250 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 180 nm. Üblicherweise stellt man den Kern durch Emulsionspolymerisation her (siehe beispielsweise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, S. 401 ff).

Auf den Kern (C1) wird die Pfropfhülle (C2) aufgebracht, welche die Monomere (C21), (C22) und gegebenenfalls (C23) enthält.

- 5 Als vinylaromatisches Monomer (Komponente C21) kann man Styrol oder vorzugsweise am Kern mit einer, vorzugsweise in α -Stellung, oder auch mehreren C_1-C_8 -Alkylgruppe(n), vorzugsweise Methyl, substituiertes Styrol einsetzen.

- 10 Als C_1-C_8 -Alkylester der Methacrylsäure (Komponente C22) verwendet man erfindungsgemäß Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat, n-, i-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, sek.-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Heptylmethacrylat, Octylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat, wobei Methylmethacrylat besonders bevorzugt ist, sowie Mischungen dieser Monomere.

- 15 Als Monomere (C23) können übliche vernetzend wirkende Monomere eingesetzt werden, also im wesentlichen di- oder polyfunktionelle Comonomere, insbesondere Alkylenglykoldi(meth)acrylate wie Ethylen-, Propylen- und Butylenglykoldi(meth)acrylat, Allylmethacrylat, (Meth)acrylate von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Vinylbenzole wie Di- oder Trivinylbenzol. Bevorzugt wird Butylenglykoldimethacrylat, 20 Butylenglykoldiacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat in Form eines Isomeren-gemischs, besonders bevorzugt Dihydrodicyclopentadienylacrylat in Form eines Isomeren-gemischs, eingesetzt.

- 25 Auf die Pfropfhülle (C2) wiederum wird eine weitere Pfropfhülle (C3) aufgebracht, welche die Monomere (C31) und (C32) aufweist. Die Monomere (C31) sind C_1-C_8 -Alkylester der Methacrylsäure, bei den Monomeren (C32) handelt es sich um C_1-C_8 -Alkylester der Acrylsäure.

- 30 Als C_1-C_8 -Alkylester der Methacrylsäure (Monomere C31) verwendet man erfindungsgemäß Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat, n-, i-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, sek.-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Heptylmethacrylat, Octylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat, wobei Methylmethacrylat besonders bevorzugt ist, sowie Mischungen dieser Monomere.

- 35 Als C_1-C_8 -Alkylester der Acrylsäure (Monomere C32) kann man Methylacrylat (MA), Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, sek.-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Heptylacrylat, Octylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, wobei Methylacrylat besonders bevorzugt ist, sowie Mischungen 40 dieser Monomere untereinander einsetzen.

- Die Herstellung der beiden Pfropfhüllen (C2) und (C3) erfolgt in Gegenwart des Kerns (C1) nach literaturbekannten Methoden, insbesondere durch Emulsionspolymerisation (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, Seite 401 ff.). Durch die 45 dabei angewandte sogenannte Saattfahrweise werden bei der Herstellung der beiden Pfropfhüllen keine neuen Teilchen gebildet. Darüber hinaus ermöglicht es die Saat-

fahrweise die Zahl und die Art der Teilchen in beiden Pfröpfstufen durch die Menge und die Art des eingesetzten Emulgators zu bestimmen. Die Emulsionspolymerisation wird üblicherweise durch Polymerisationsinitiatoren ausgelöst.

- 5 Bei der Emulsionspolymerisation können ionogene und nicht ionogene Emulgatoren verwendet werden.

Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Alkylphenoxypolyethylensulfonate und Salze von langkettigen Carbon- und Sulfonsäuren.

Als nichtionogene Emulgatoren sind beispielsweise Fettalkoholpolyglykoether, Alkylarylpolyglykoether, Fettsäuremonoethanolamide sowie ethoxylierte Fettsäureamide und -amine geeignet.

15 Bezogen auf das Gesamtgewicht des Emulsionspfropfcopolymerisates liegt die Gesamt-emulgatormenge vorzugsweise bei 0,05 bis 5 Gew.-%.

Als Polymerisationsinitiatoren können Ammonium- und Alkaliperoxodisulfate wie Kaliumperoxodisulfat sowie Initiatorkombinationssysteme wie Natriumpersulfat, Natriumhydrosulfit, Kaliumpersulfat, Natriumformaldehydsulfoxylat und Kaliumperoxodisulfat, Natriumdithionit-Eisen-II-sulfat verwendet werden, wobei die Polymerisationstemperatur im Fall der thermisch zu aktivierenden Ammonium- und Alkaliperoxodisulfate bei 50 bis 100°C und bei den Initiatorkombinationen, die als Redoxsysteme wirksam sind, darunter liegen kann, etwa im Bereich von 20 bis 50°C.

Die gesamte Initiatormenge liegt vorzugsweise zwischen 0,02 und 1,0 Gew.-%, bezogen auf das fertige Emulsionspolymerisat.

30 Sowohl bei der Herstellung der Grundstufe, d.h. des Kerns (C1), als auch bei der Herstellung der beiden Pfröpfstufen, d.h. der beiden Pfröfphüllen (C2) und (C3), können ferner Polymerisationsregler eingesetzt werden. Als Polymerisationsregler dienen u.a. Alkylmercaptane wie beispielsweise n- oder tert. -Dodecylmercaptan. Die Polymerisationsregler werden üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Stufe, eingesetzt.

Im übrigen wird das erfindungsgemäß zu verwendende Emulsionspfropfcopolymerisat so hergestellt, daß man eine wäßrige Mischung, bestehend aus Monomeren, Vernetzer, Emulgator, Initiator, Regler und einem Puffersystem in einem mit Stickstoff inertisierten Reaktor vorlegt, in der Kälte unter Rühren inertisiert und dann im Laufe von 15 bis 120 Minuten auf die Polymerisationstemperatur bringt. Anschließend wird bis zu einem Umsatz von mindestens 95 % polymerisiert. Monomere, Vernetzer, Emulgator, Initiator und Regler können auch komplett oder teilweise als Zulauf der wässrigen Vorlage zugeführt werden.

45

Gegebenenfalls nach einer Nachreaktionszeit von 15 bis 120 Minuten werden die Stufen (C2) und (C3) unter Zulauf der Monomeren in Gegenwart der bereits gebildeten Stufe (C1) durch Emulsionspolymerisation erzeugt.

- 5 Die Isolierung des Emulsionspfropfcopolymerisates aus dem erhaltenen Latex erfolgt auf bekannte Weise durch Ausfällung, Filtration und anschließender Trocknung. Für die Ausfällung können beispielsweise wässrige Lösungen von anorganischen Salzen wie Natriumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Calciumchlorid, wässrige Lösungen von Salzen der Ameisensäure wie Magnesiumformiat, Calciumformiat und
- 10 Zinkformiat, wässrige Lösungen von anorganischen Säuren wie Schwefel- und Phosphorsäure sowie wässrige ammoniakalische und aminische Lösungen sowie andere wässrige alkalische Lösungen, z.B. von Natrium- und Kaliumhydroxid verwendet werden. Die Fällung kann aber auch durch physikalische Methoden, beispielsweise Gefrierfällung, Scherfällung, Dampffällung erfolgen.
- 15 Die Trocknung kann beispielsweise durch Gefrier-, Sprüh-, Wirbelschicht- und Umlufttrocknung erfolgen.
- Das ausgefällte Emulsionspfropfcopolymerisat kann auch ohne Trocknung weiterver-
- 20 arbeitet werden.
- Das Pfcopolymerisat (C) weist vorzugsweise einen Quellungsindex QI von 10 bis 40, insbesondere von 12 bis 35 auf. Der Quellungsindex wird dabei durch Quellungs-
- 25 messung in Toluol bei Raumtemperatur bestimmt.
- Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch aus, dass der Brechungsindex (n_D-C_2) der ersten Pfcopolymerhülle (C2) größer als der Brechungsindex (n_D-C_3) der zweiten Pfcopolymerhülle (C3) ist. Vorzugsweise ist der Brechungsindex (n_D-C_2) der ersten Pfcopolymerhülle (C2) wenigstens um 2 %, insbesondere um wenigstens 3 %, größer als der Brechungsindex (n_D-C_3) der zweiten Pfcopolymerhülle (C3).
- 30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen dadurch charakterisiert, daß der Brechungsindex ($n_D-C_2C_3$) der Gesamtpfcopolymerhülle kleiner ist als der Brechungsindex (n_D-C_1) des Kerns (C1). Vorzugsweise ist der Brechungsindex ($n_D-C_2C_3$) der Gesamtpfcopolymerhülle um wenigstens 0,1 %, insbesondere um wenigstens 1,0 % kleiner als der Brechungsindex (n_D-C_1) des Kerns (C1).
- 35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen dadurch charakterisiert, dass der Betrag der Differenz aus Brechungsindex (n_D-C) der Gesamtkomponente (C) und dem Brechungsindex (n_D-AB) der Gesamtmatrix der Komponenten (A) und (B) kleiner oder gleich 0,02, insbesondere kleiner oder gleich 0,015, ist.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Formmassen darüber hinaus dadurch charakterisiert, dass der Betrag der Differenz zwischen dem Brechungsindex ($n_D-C_2C_3$) der Gesamtpfropfhülle des Pfropfcopolymerisats C und dem Brechungsindex (n_D-C_1) des Kerns (C1) kleiner als 0,06 ist. Die
- 5 Formmassen gemäß dieser Ausführungsform zeichnen sich durch einen besonders niedrigen Kantengelbststich aus.

Die genannten Brechungsindices n_D [dimensionslos] sind jeweils nach den im folgenden genannten Methoden zu bestimmen:

10

Die Brechungsindices (n_D-C_1), (n_D-C) und (n_D-AB) werden an Folien gemessen, die aus den jeweiligen Polymerkernen (C1), Polymeren (C) oder Polymermischungen aus den Komponenten (A) und (B) in einer IWK-Presse bei 200°C und einem Druck von 3 – 5 bar 2 min vorgepresst und abschließend bei 200°C und 200 bar 3 min nachgepresst

15 werden. Die Messungen werden bei 20°C mit einem Abbé-Refraktometer nach der Methode zur Messung der Brechungsindizes bei festen Körpern durchgeführt (s. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 2/1, S. 486, Herausgeber E. Foerst; Urban & Schwarzenberg, München–Berlin 1961).

- 20 Der Brechungsindex (n_D-C_2) werde inkrementell nach folgender Formel berechnet:

$$(n_D-C_2) = \frac{\sum_{i=1}^n [x_i^{C_2} * (n_D-M_i^{C_2})]}{\sum_{i=1}^n [x_i^{C_2}]}$$

- wobei $x_i^{C_2}$ die Gewichtsteile der die Pfropfhülle (C2) aufbauenden Monomerkomponente $M_i^{C_2}$ sind, ($n_D-M_i^{C_2}$) das Brechungsindexinkrement der die Pfropfhülle (C2) aufbauenden Monomerkomponente $M_i^{C_2}$ ist, und n die Anzahl voneinander verschiedener, die
- 25 Pfropfhülle (C2) aufbauender Monomerkomponenten ist.

Der Brechungsindex (n_D-C_3) wird inkrementell nach folgender Formel berechnet:

30

$$(n_D-C_3) = \frac{\sum_{i=1}^n [x_i^{C_3} * (n_D-M_i^{C_3})]}{\sum_{i=1}^n [x_i^{C_3}]}$$

- wobei $x_i^{C_3}$ die Gewichtsteile der die Pfropfhülle (C3) aufbauenden Monomerkomponente $M_i^{C_3}$ sind, ($n_D-M_i^{C_3}$) das Brechungsindexinkrement der die Pfropfhülle (C3) aufbauenden Monomerkomponente $M_i^{C_3}$ ist, und n die Anzahl voneinander verschiedener, die
- 35 Pfropfhülle (C3) aufbauender Monomerkomponenten ist.

Als Brechungsindexinkremente ($n_D-M_i^{C_2}$) bzw. ($n_D-M_i^{C_3}$) der die Pfropfhüllen (C2) bzw. (C3) aufbauenden Monomerkomponenten $M_i^{C_2}$ bzw. $M_i^{C_3}$ werden folgende Werte eingesetzt:

40

Styrol:	1,594
Methylmethacrylat:	1,495
Butylacrylat:	1,419
45 Dihydrodicyclopentadienylacrylat:	1,497
Butandiolacrylat:	1,419

Butylenglykoldimethacrylat: 1,419

Der Brechungsindex ($n_D-C_2C_3$) der Gesamtpfropfhülle wurde nach folgender Formel berechnet:

5

$$(n_D-C_2C_3) = [y^{C_2} * (n_D-C_2) + y^{C_3} * (n_D-C_3)] / [y^{C_2} + y^{C_3}]$$

wobei y^{C_2} bzw. y^{C_3} die jeweiligen Gewichtsteile der die Gesamtpfropfhülle aufbauenden ersten Pfropfhülle (C2) bzw. zweiten Pfropfhülle (C3) sind, und die Brechungsindices (n_D-C_2) und (n_D-C_3) wie oben beschrieben bestimmt werden.

10

Komponente (D)

15 Die Komponente (D) ist ein hoch- oder hyperverzweigtes Polymer, ausgewählt aus

(D1) hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonaten und

(D2) hoch- oder hyperverzweigten Polyestern des Typs $A_x + B_y$ wobei x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 beträgt.

20

Man kann entweder Polycarbonate (D1) oder Polyester (D2) oder beide Komponenten (D1) und (D2) verwenden. Sofern man Mischungen von (D1) und (D2) verwendet, beträgt das Mischungsverhältnis (D1) : (D2) in der Regel von 1 : 20 bis 20 : 1, bevorzugt von 1 : 15 bis 15 : 1, insbesondere 1 : 5 bis 5 : 1, bezogen auf das Gewicht.

25

Das Merkmal „hoch- oder hyperverzweigt“ im Zusammenhang mit Polymeren, Polycarbonaten bzw. Polyestern gemäß (D), (D1) bzw. (D2) bedeutet im Sinne der Erfindung, dass der Verzweigungsgrad DB (degree of branching) der betreffenden Stoffe, der definiert ist als

30

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

35

(wobei T die mittlere Anzahl der terminalen Monomereinheiten, Z die mittlere Anzahl der verzweigten Monomereinheiten und L die mittlere Anzahl der linearen Monomereinheiten in den Makromolekülen der jeweiligen Stoffe bedeuten)

40 10 bis 99.9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 % beträgt.

Komponente (D1)

Unter hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonaten (D1) werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carbonatgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hyperverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

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

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

Vorzugsweise weist die Komponente (D1) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n von 100 bis 15000, vorzugsweise von 200 bis 12000 und insbesondere von 500 bis 10000 g/mol (GPC, Standard PMMA, Laufmittel Dimethylacetamid).

Die Glasübergangstemperatur T_g beträgt insbesondere von -80°C bis 140°C , vorzugsweise von -60°C bis 120°C (gemäß DSC, DIN 53765).

Insbesondere beträgt die Viskosität (mPas) bei 23°C (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200000, insbesondere von 100 bis 150000 und ganz besonders bevorzugt von 200 bis 100000.

Die Komponente (D1) ist vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:

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

sowie

- b) intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hochfunktio-
- onellen, hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonat,

5

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

10

Bei den Resten R der als Ausgangsmaterial eingesetzten organischen Carbonate (I) der allgemeinen Formel $RO(CO)OR$ handelt es sich jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt. Die beiden Reste R können auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und besonders bevorzugt um einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen.

15

Dialkyl- oder Diarylcarbonate können zum Beispiel hergestellt werden aus der Reaktion von aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkoholen, vorzugsweise Monoalkoholen mit Phosgen. Weiterhin können sie auch über oxidative Carbonylierung der Alkohole oder Phenole mittels CO in Gegenwart von Edelmetallen, Sauerstoff oder NO_x hergestellt werden. Zu Herstellmethoden von Diaryl- oder Dialkylcarbonaten siehe auch „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

20

25

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

30

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

35

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

40

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

- 10 Diese mehrfunktionellen Alkohole können auch in Mischung mit difunktionellen Alkoholen (II') eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller eingesetzten Alkohole zusammen größer als 2 ist. Beispiele geeigneter Verbindungen mit zwei OH-Gruppen umfassen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- und 15 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, difunktionelle Polyether- oder Polyesterole.

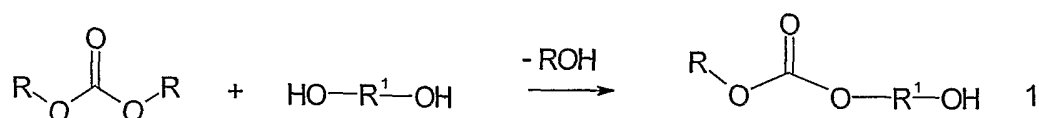
- Die Reaktion des Carbonats mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch zum erfindungsgemäßen hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonat erfolgt in der Regel unter Eliminierung des monofunktionellen Alkohols oder Phenols aus dem Carbonat-Molekül.
- 20

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonate sind nach der Reaktion, also ohne weitere Modifikation, mit Hydroxylgruppen und/oder mit Carbonatgruppen terminiert. Sie lösen sich gut in verschiedenen Lösemitteln, zum Beispiel in Wasser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Alkohol/Wasser-Mischungen, Aceton, 2-Butanon, Essigester, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.
- 25

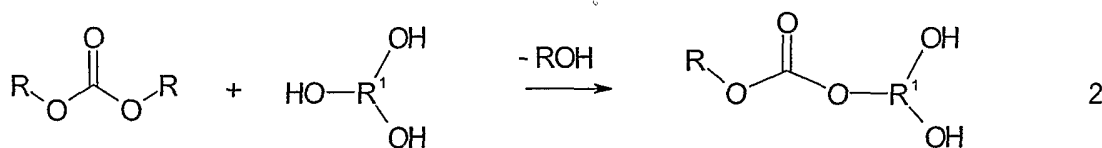
- 30 Unter einem hochfunktionellen Polycarbonat ist im Rahmen dieser Erfindung ein Produkt zu verstehen, das neben den Carbonatgruppen, die das Polymergerüst bilden, end- oder seitenständig weiterhin mindestens drei, bevorzugt mindestens sechs, mehr bevorzugt mindestens zehn funktionelle Gruppen aufweist.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

Bei der Herstellung der hochfunktionellen Polycarbonate (D1) ist es notwendig, das Verhältnis von den OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu dem Carbonat so einzustellen, dass das resultierende einfachste Kondensationsprodukt (im weiteren Kondensationsprodukt (K) genannt) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe enthält. Die einfachste Struktur des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat (I) und einem Di- oder Polyalkohol (II) ergibt dabei die Anordnung XY_n oder Y_nX , wobei X eine Carbonatgruppe, Y eine Hydroxyl-Gruppe und n in der Regel eine Zahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1 und 4, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 darstellt. Die reaktive Gruppe, die dabei als einzelne Gruppe resultiert, wird im folgenden generell „fokale Gruppe“ genannt.

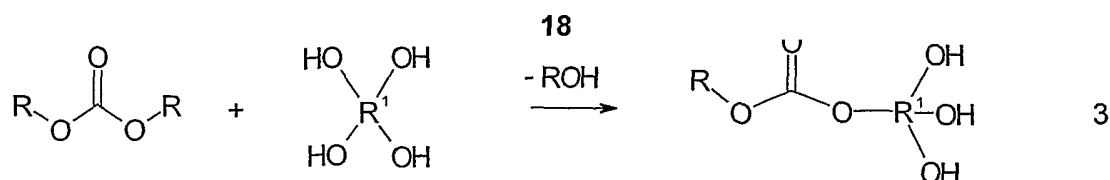
Liegt beispielsweise bei der Herstellung des einfachsten Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem zweiwertigen Alkohol das Umsetzungsverhältnis bei 1:1, so resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 1.



Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol bei einem Umsetzungsverhältnis von 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY_2 , veranschaulicht durch die allgemeine Formel 2. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.



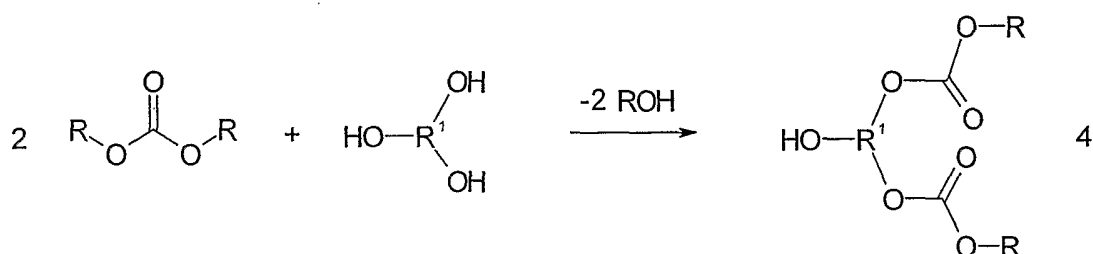
Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem vierwertigen Alkohol ebenfalls mit dem Umsetzungsverhältnis 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY_3 , veranschaulicht durch die allgemeine Formel 3. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.



In den Formeln 1 bis 3 hat R die eingangs definierte Bedeutung und R¹ steht für einen aliphatischen Rest.

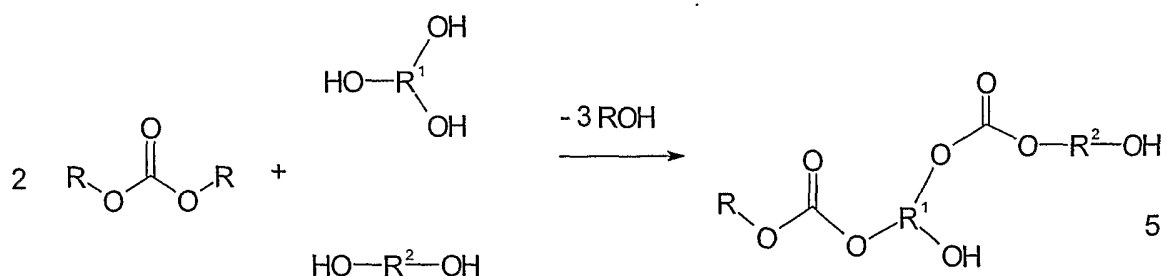
- 5 Weiterhin kann die Herstellung des Kondensationsprodukts (K) zum Beispiel auch aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 4, erfolgen, wobei das Umsetzungsverhältnis bei molar 2:1 liegt. Hier resultiert im Mittel ein Molekül des Typs X₂Y, fokale Gruppe ist hier eine OH-Gruppe. In der Formel 4 haben R und R¹ die gleiche Bedeutung wie in den Formeln 1 bis 3.

10



Werden zu den Komponenten zusätzlich difunktionelle Verbindungen, z.B. ein Dicarbo-
nat oder ein Diol gegeben, so bewirkt dies eine Verlängerung der Ketten, wie beispiels-
weise in der allgemeinen Formel 5 veranschaulicht. Es resultiert wieder im Mittel ein

- 15 Molekül des Typs XY₂, fokale Gruppe ist eine Carbonatgruppe.



In Formel 5 bedeutet R² einen organischen, bevorzugt aliphatischen Rest, R und R¹ sind wie vorstehend beschrieben definiert.

20

Die beispielhaft in den Formeln 1 – 5 beschriebenen einfachen Kondensationsprodukte (K) reagieren erfindungsgemäß bevorzugt intermolekular unter Bildung von hochfunktio-
nellen Polykondensationsprodukten, im folgenden Polykondensationsprodukte (P) genannt. Die Umsetzung zum Kondensationsprodukt (K) und zum Polykondensations-
produkt (P) erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, bevorzugt bei
25 60 bis 160 °C in Substanz oder in Lösung. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel

verwendet werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Bevorzugt verwendet werden organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solventnaphtha.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensationsreaktion in Substanz durchgeführt. Der bei der Reaktion freiwerdende monofunktionelle Alkohol ROH oder das Phenol, kann zur Beschleunigung der Reaktion destillativ, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden.
- 10 Falls Abdestillieren vorgesehen ist, ist es regelmäßig empfohlenwert, solche Carbonate einzusetzen, welche bei der Umsetzung Alkohole ROH mit einem Siedepunkt von weniger als 140°C freisetzen.

- Zur Beschleunigung der Reaktion können auch Katalysatoren oder Katalysatorgemische zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind Verbindungen, die zum Veresterungs- oder Umesterungsreaktionen katalysieren, zum Beispiel Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, vorzugsweise des Natriums, Kaliums oder Cäsiums, tertiäre Amine, Guanidine, Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, Aluminium-, Zinn-, Zink, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen, weiterhin sogenannte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, wie zum Beispiel
- 15 20 in der DE 10138216 oder in der DE 10147712 beschrieben.

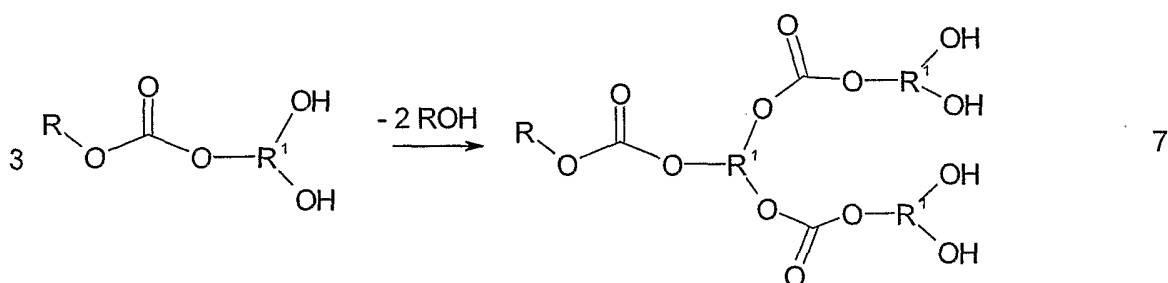
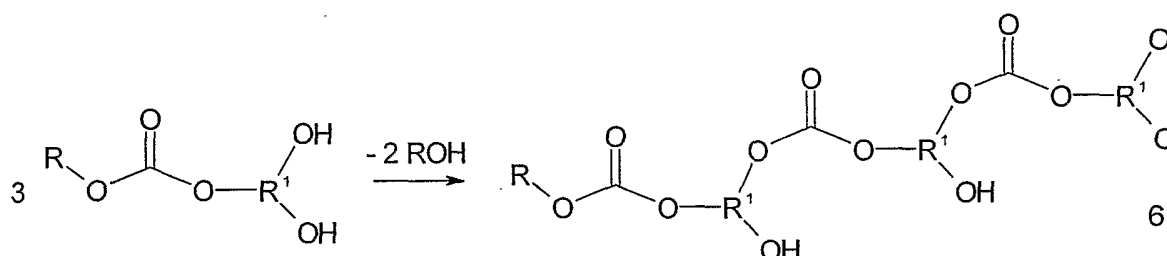
- Vorzugsweise werden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, Titan-tetrabutylat, Titantetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat, Zinndioctoat, Zirkonacetylacetonat oder Gemische davon eingesetzt.
- 25

- Die Zugabe des Katalysators erfolgt im allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew. ppm bezogen auf die Menge des eingesetzten Alkohols oder Alkoholgemisches.
- 30

- Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren (P) einstellen.
- 35

- Die Kondensationsprodukte (K) bzw. die Polykondensationsprodukte (P), die bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden, sind bei Raumtemperatur üblicherweise über einen längeren Zeitraum stabil.
- 40

- Aufgrund der Beschaffenheit der Kondensationsprodukte (K) ist es möglich, daß aus der Kondensationsreaktion Polykondensationsprodukte (P) mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen, aber keine Vernetzungen aufweisen. Ferner weisen die Polykondensationsprodukte (P) im Idealfall entweder eine Carbonatgruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei OH-Gruppen oder aber eine OH-Gruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei Carbonatgruppen auf. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Kondensationsprodukte (K) und dem Polykondensationsgrad.
- 10 Beispielsweise kann ein Kondensationsprodukt (K) gemäß der allgemeinen Formel 2 durch dreifache intermolekulare Kondensation zu zwei verschiedenen Polykondensationsprodukten (P), die in den allgemeinen Formeln 6 und 7 wiedergegeben werden, reagieren.



15

In Formel 6 und 7 sind R und R' wie vorstehend definiert.

- Zum Abbruch der intermolekularen Polykondensationsreaktion gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt und das Produkt (K) oder das Polykondensationsprodukt (P) lagerstabil ist.
- 20

- In einer weiteren Ausführungsform kann, sobald aufgrund der intermolekularen Reaktion des Kondensationsproduktes (K) ein Polykondensationsprodukt (P) mit gewünschtem Polykondensationsgrad vorliegt, dem Produkt (P) zum Abbruch der Reaktion ein Produkt mit gegenüber der fokalen Gruppe von (P) reaktiven Gruppen zugesetzt werden.
- 25

den. So kann bei einer Carbonatgruppe als fokaler Gruppe zum Beispiel ein Mono-, Di- oder Polyamin zugegeben werden. Bei einer Hydroxylgruppe als fokaler Gruppe kann dem Produkt (P) beispielsweise ein Mono-, Di- oder Polyisocyanat, eine Epoxydgruppen enthaltende Verbindung oder ein mit OH-Gruppen reaktives Säurederivat zugegeben werden.

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

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

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

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

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

Für die Modifikation mit Mercaptogruppen lässt sich zum Beispiel Mercaptoethanol
einsetzen. Tertiäre Aminogruppen lassen sich zum Beispiel durch Einbau von N-Me-
thyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin erzeugen.

Ethergruppen können zum Beispiel durch Einkondensation von di- oder höherfunktionellen Polyetherolen generiert werden. Durch Reaktion mit langkettigen Alkandiolen lassen sich langkettige Alkylreste einbringen, die Reaktion mit Alkyl- oder Aryldiisocyanaten generiert Alkyl-, Aryl- und Urethangruppen aufweisende Polycarbonate.

5

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

10

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

15

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

20

Ein großer Vorteil des Verfahrens zur Herstellung von (D1) liegt in seiner Wirtschaftlichkeit. Sowohl die Umsetzung zu einem Kondensationsprodukt (K) oder Polykondensationsprodukt (P) als auch die Reaktion von (K) oder (P) zu Polycarbonaten mit anderen funktionellen Gruppen oder Elementen kann in einer Reaktionsvorrichtung erfolgen, was technisch und wirtschaftlich vorteilhaft ist.

25

Komponente (D2)

Als Komponente (D2) enthalten die erfindungsgemäßen Polymerblends mindestens einen hoch- oder hypervverzweigten Polyester des Typs $A_x + B_y$, wobei

30

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

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

35

beträgt.

Selbstverständlich können als Einheiten A bzw. B auch Mischungen eingesetzt werden, wobei x und y dann den mittleren Zahlenwert, dass heißt die mittlere Funktionalität in der Mischung ergeben.

40

Unter einem Polyester des Typs $A_x + B_y$ versteht man ein Kondensat, das sich aus einem x-funktionellen Molekül A und einem y-funktionellen Molekül B aufbaut. Beispiels-

weise sei genannt ein Polyester aus Adipinsäure als Molekül A ($x = 2$) und Glycerin als Molekül B ($y = 3$).

- 5 Unter hoch- oder hyperverzweigten Polyestern (D2) werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralkomplex analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der
- 10 beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hyperverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

- 15 Unter „hoch- oder hyperverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), das heißt die mittlere Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Molekül, 10 bis 99,9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 % beträgt.

- 20 Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

- 25 Die Komponente (D2) weist vorzugsweise ein M_n von 300 bis 30 000, insbesondere von 400 bis 25000 und ganz besonders von 500 bis 20000 g/mol auf, bestimmt mittels GPC, Standard PMMA, Laufmittel Dimethylacetamid.

- 30 Vorzugsweise weist (D2) eine OH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise 1 bis 500, insbesondere von 20 bis 500 mg KOH/g Polyester gemäß DIN 53240 auf sowie bevorzugt eine COOH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise von 1 bis 500 und insbesondere von 2 bis 500 mg KOH/g Polyester.

- Die T_g beträgt vorzugsweise von -50°C bis 140°C und insbesondere von -50 bis 100°C (mittels DSC, nach DIN 53765).

- 35 Insbesondere solche Komponenten (D2) sind bevorzugt, in denen mindestens eine OH- bzw. COOH-Zahl größer 0, vorzugsweise größer 0,1 und insbesondere größer 0,5 ist.

- 40 Insbesondere durch die nachfolgend beschriebenen Verfahren ist die erfindungsgemäße Komponente (D2) erhältlich, und zwar indem man

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

oder

5

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

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

15 Hochfunktionelle hyperververzweigte Polyester (D2) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind molekular und strukturell uneinheitlich. Sie unterscheiden sich durch ihre molekulare Uneinheitlichkeit von Dendrimeren und sind daher mit erheblich geringerem Aufwand herzustellen.

20 Zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren gehören beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan-a,w-dicarbonsäure, Dodecan-a,w-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure,

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

30 C₁-C₁₀-Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

35 C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

Alkylengruppen wie Methylen oder Ethyliden oder

40 C₆-C₁₄-Arylgruppen wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

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

5

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

10

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

15

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

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

20

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

25

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

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

40

Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise umsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pentan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole

wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehenden mindestens trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt verwendet man Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethyloethan und Pentaerythrit.

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

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

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

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

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen, um Komponente (D2) zu erhalten.

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

40

durch SH-Gruppen substituiert werden. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

Die Molverhältnis der Moleküle A zu Molekülen B im $A_x + B_y$ -Polyester bei den Varianten (a) und (b) beträgt 4:1 bis 1:4, insbesondere 2:1 bis 1:2.

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

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

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

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

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

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

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

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt erfindungsgemäß mindestens

- 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%. Man kann auch Überschüsse an Lösemittel, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, einsetzen, beispielsweise das
- 5 1,01- bis 10-fache. Lösemittel-Mengen von mehr als dem 100-fachen, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, sind nicht vorteilhaft, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen der Reaktionspartner die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.
- 10 Zur Durchführung des erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens kann man in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv arbeiten, das man zu Beginn der Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4Å, MgSO_4 und Na_2SO_4 . Man kann auch während der Reaktion weiteres Wasser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Wasser entziehendes Mittel ersetzen. Man kann auch während der Reaktion gebildetes Wasser bzw. Alkohol abdestillieren und beispielsweise einen Wasserabscheider einsetzen.
- 15 Man kann das Verfahren in Abwesenheit von sauren Katalysatoren durchführen. Vorzugsweise arbeitet man in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysators oder Gemischen aus mehreren sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysatoren.
- 20 Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel (pH = 6, insbesondere = 5) und saures Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel $\text{Al}(\text{OR})_3$ und Titanate der allgemeinen Formel $\text{Ti}(\text{OR})_4$ als saure
- 25 anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R jeweils gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind aus
- 30 C_1 - C_{10} -Alkylresten, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,
- 35 C_3 - C_{12} -Cycloalkylresten, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.
- 40

Bevorzugt sind die Reste R in $\text{Al}(\text{OR})_3$ bzw. $\text{Ti}(\text{OR})_4$ jeweils gleich und gewählt aus Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

- Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus
- 5 Dialkylzinnoxiden R_2SnO , wobei R wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn kommerziell erhältlich ist, oder Di-n-butylzinndilaurat.

- Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit
- 10 beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen, beispielsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polystyrolharze, die mit etwa 2 mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.

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

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

- 25 Das Verfahren zu Herstellung von (D2) wird üblicherweise unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, das heißt beispielsweise unter Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgas, unter denen insbesondere Argon zu nennen ist.

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

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

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

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

10

Weiterhin kann die Komponente (D2) in Gegenwart von Enzymen oder Zersetzungsprodukten von Enzymen hergestellt werden (gemäß DE-A 101 63163). Es gehören die erfindungsgemäß umgesetzten Dicarbonsäuren nicht zu den sauren organischen Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung.

15

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

25

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

30

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

35

- Bei Verwendung von Enzymen wird das Verfahren üblicherweise bei Temperaturen über 60°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 100°C oder darunter. Bevorzugt sind Temperaturen bis 80°C, ganz besonders bevorzugt von 62 bis 75°C und noch mehr bevorzugt von 65 bis 75°C.

40

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

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt mindestens 5 Gew.-Teile, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 50 Gew.-Teile und besonders bevorzugt mindestens 100 Gew.-Teile. Mengen von über 10 000 Gew.-Teile Lösemittel sind nicht erwünscht, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

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

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

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

Die nach dem Verfahren erhältlichen hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyester (D2) zeichnen sich durch besonders geringe Anteile an Verfärbungen und Verharzungen aus.

Die erfindungsgemäßen Polyester (D2) haben ein Molekulargewicht M_w von 500 bis 50 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 20 000, besonders bevorzugt 1000 bis 19 000. Die Polydispersität beträgt 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 10. Sie sind üblicherweise gut löslich, d.h. man kann klare Lösungen mit bis zu 50 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Polyester in Tetrahydrofuran (THF), n-Butylacetat, Ethanol und zahlreichen anderen Lösemitteln darstellen, ohne dass mit bloßem Auge Gelpartikel detektierbar sind.

Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hypervverzweigten Polyester (D2) sind carboxyterminiert, carboxy- und Hydroxylgruppen-terminiert und vorzugsweise Hydroxylgruppen-terminiert.

5

Komponente (E)

Als übliche Zusatzstoffe (E) kommen alle solchen Substanzen in Betracht, die sich in den Komponenten (A), (B), (C) und D gut lösen, beziehungsweise mit diesen gut mischbar sind. Geeignete Zusatzstoffe sind u.a. Farbstoffe, Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika. Solche Zusatzstoffe und deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen aus den Komponenten (A), (B), (C), (D) und gewünschtenfalls (E) erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise durch Mischen der Komponenten in der Schmelze mit dem Fachmann bekannten Vorrichtungen bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 300°C, insbesondere bei 200 bis 280°C. Die Komponenten können in jeweils reiner Form den Mischvorrichtungen zugeführt werden. Es können aber auch einzelne Komponenten, beispielsweise (A) und (B), zuerst vorgemischt und anschließend mit den anderen Komponenten, beispielsweise (C), (D) und ggf. (E), vermischt werden. Bevorzugt wird zuerst ein Konzentrat der Komponente (D) in einer der Komponenten (A) oder (B) oder in einem Gemisch der Komponenten (A) und (B) hergestellt (sogenannte Additiv-Batches) und anschließend mit den gewünschten Mengen der restlichen Komponenten vermischt.

25

Aus den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach dem Fachmann bekannten Verfahren Formkörper, Fasern, Folien oder Schäume hergestellt werden. Bevorzugt können durch Spritzgießen oder durch Formblasen Formteile hergestellt werden. Die thermoplastischen Formmassen können aber auch verpresst, kalandriert, extrudiert oder vakuumgeformt werden.

30

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich insbesondere durch eine verbesserte Fließfähigkeit bei ansonsten vergleichbar guten mechanischen und optischen Eigenschaften aus.

35

Die hoch- oder hypervverzweigten Polymere, die als Komponente (D) in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eingesetzt werden, eignen sich erfindungsgemäß als Entformungshilfsmittel für grundsätzlich alle thermoplastische Formmassen. Bevorzugt eignen sie sich als Entformungshilfsmittel für thermoplastische Formmassen enthaltend harte Methylmethacrylat-Polymerisate, harte Vinylaromat-Vinylcyanid-Polymerisate und weiche Ppropfcopolymerisate umfassend einen kautschukelastischen Ppropfkern.

40

Beispiele

In den nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispielen und den Vergleichsbeispielen wurden jeweils thermoplastische Formmassen hergestellt und folgende Eigenschaften
5 ermittelt:

Quellungsindex QI [dimensionslos]:

Der Quellungsindex QI des Pfpfropfkernpolymerisats (C1) wurde an Folien gemessen,
10 die durch Trocknen der bei der im folgenden noch beschriebenen Herstellung der Kautschukkerne (C1) anfallenden Dispersion bei 50°C und 700-800 mbar über Nacht erhalten wurden.

Ein Stück der jeweiligen Folien wurde mit Toluol versetzt. Nach 24 Stunden wurde de-
15 kantiert und die gequollene Folie gewogen. Die gequollene Folie wurde im Vakuum bei bis zu 120 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und wiederum gewogen. Der Quellungsindex ergibt sich als Quotient aus dem Gewicht der gequollenen Folie und dem Gewicht der getrockneten Folie.

Schlagzähigkeit a_n [kJ/m²]:
20 Die Schlagzähigkeit a_n wurde gemäß ISO 179-2/1eU bei 23°C bestimmt.

Kerbschlagzähigkeit a_k [kJ/m²]:
Die Kerbschlagzähigkeit a_k wurde gemäß ISO 179-2/1eA(F) bei 23°C bestimmt.
25

Durchstoßfestigkeit DS [Nm]:
Die Durchstoßfestigkeit DS wurde gemäß ISO 6603-2/40/20/C bei 23°C an Platten mit einer Dicke von 2 mm bestimmt.

Fließfähigkeit MVR [ml/10 min]:
30 Als Maß für die Fließfähigkeit wurde die Melt-Volume-Rate MVR 220/10 gemäß DIN EN ISO 1133 bestimmt.

Wärmeformbeständigkeit Vicat B50 [°C]:
35 Die Wärmeformbeständigkeit Vicat B50 wurde gemäß ISO 306: 1994 bestimmt.

Entformungskraft [N]:
Die Entformungskraft wurde bestimmt auf einer Spritzgussmaschine Allrounder 270 E/16 mit einem Schneckendurchmesser von 18 mm der Fa. Arburg. Als Spritzform
40 diente eine Entformungshülse, welche ein zylindrisches Bauteil mit Boden darstellt, das zentral von einem Auswerfer im Bodenbereich entformt wird. Die Kraftmessung erfolgt über einen mit dem Auswerfer verbundenen Kraftmesser. Die zylindrische Entformungshülse hat folgende Maße: Volumen 1cm³, Durchmesser 14 mm, Höhe 14 mm, Wanddicke 1 mm, Volumen 1cm³, Angußart: Tunnel.

45 Folgende Verarbeitungsbedingungen wurden eingestellt:

Schneckendrehzahl: 10 Upm; Schneckenvorlaufgeschw.: 60 mm/sec; Einspritzzeit: 0,45 sec; Einspritzdruck: 750 bar; Nachdruckzeit: 3 sec; Nachdruck: 200 bar; Staudruck: 50 bar; Dosierzeit: 1,7 sec; Kühlzeit: 22 sec; Einspritztemperatur: 250°C; Entformungstemperatur: 60°C.

5

Schmelzeviskosität [Pa s]

Die Schmelzeviskosität wurde mit einem Hochdruck-Kapillarrheometer (Rheograph 2003) der Fa. Göttfert bestimmt. Das Länge/Radius-Verhältnis der Düse betrug 60 bei einem Radius von 0,5 mm. Messtemperaturen waren 220°C bzw. 250°C. Die Messzeit und die Vorheizzeit waren 5 min. Die Proben wurden 4 Std. bei 80°C in Vakuum vorge-trocknet. Viskosität und Scherrate sind scheinbare Werte, da keine Korrektur des Einlaufdruckverlustes und der Strukturviskosität vorgenommen wurde. Die Scherrate so-wie die Viskosität wurden als scheinbare Werte mit nachfolgenden Gleichungen be-stimmt. Scherrate und Schubspannung beziehen sich auf die Düsenwand.

15 Scheinb. Wandscherrate:

$$D = \frac{4\dot{V}}{\pi R^3}$$

Scheinb. Wandschubspannung:

$$\tau = \frac{p}{2(L/R)}$$

Scheinb. Viskosität:

$$20 \quad \eta = \frac{\tau}{D} = \frac{\pi R^4 p}{8\dot{V}L}$$

mit p = Extrusionsdruck, R = Düsenradius, L = Düsenlänge, V_punkt = Volumendurchsatz

Transmission [%]:

25 Die Transmission wurde gemäß DIN 53236 an Platten mit einer Dicke von 2 mm be-stimmt.

Yellowness-Index YI [dimensionslos]:

Der Gelbindex (Gelbstich) oder Yellowness-index YI wurde gemäß ASTM D 1925-70
30 C/10° bestimmt.

Teilchengröße D₅₀ [nm]:

Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung der Ppropfcopolymerisat-Kerne (C1) wurden aus der integralen Massenverteilung bestimmt. Bei den mittleren
35 Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrö-ßen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z, und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenvertei-lung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel
40 Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als D₅₀-Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmes-

ser, der dem D_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der D_{50} -Wert.

Einsatzstoffe:

5

Als Komponente A wurde ein Copolymerisat aus 95,5 Gew.-% Methylmethacrylat und 4,5 Gew.-% Methylacrylat mit einer Viskositätszahl VZ von 70 ml/g eingesetzt (bestimmt als 0,5 gew.-%-ige Lösung in Dimethylformamid bei 23°C nach DIN 53727).

10

Als Komponente B wurde ein Copolymerisat aus 81 Gew.-% Styrol und 19 Gew.-% Acrylnitril mit einer Viskositätszahl VZ von 60 ml/g eingesetzt (bestimmt als 0,5 gew.-%-ige Lösung in Dimethylformamid bei 23°C nach DIN 53727).

Die Komponenten C wurden wie folgt hergestellt:

15

In einer ersten Stufe wurden Pfropfkern C1 hergestellt, indem jeweils eine Lösung aus 186 Gew.-Teilen Wasser, 0,36 Gew.-Teilen Natriumbicarbonat, 0,30 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat und 0,55 Gew.-Teilen Kaliumstearat zunächst mit Stickstoff inertisiert und auf 70°C temperiert wurde. Anschließend wurden unter Rühren innerhalb von 5 h eine Mischung aus 1 Gew.-Teil tert.-Dodecylmercaptan und 100 Gew.-Teilen einer Mischung aus 73 Gew.-% Butadien und 27 Gew.-% Styrol (Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Butadien und Styrol) zugegeben. Man polymerisierte bis zu einem Umsatz von mindestens 95 %.

20

25

Die so erhaltenen Pfropfkern C1 wiesen einen mittleren Teilchendurchmesser D_{50} von 130 nm und einen Quellungsindex QI von 23 auf.

Aus den in der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsmischungen enthaltend die Pfropfkern C1 wurden jeweils durch zweistufige Pfropfcopolymerisation in der nachfolgend beschriebenen Weise die Pfropfcopolymerisate C hergestellt.

30

Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet.

35

S	Styrol
MMA	Methylmethacrylat
DCPA	Dihydrodicyclopentadienylacrylat
BA	Butylacrylat

40

Eine in der ersten Stufe erhaltene Reaktionsmischung enthaltend 80 Gew.-Teile Pfropfkern C1 wurde vorgelegt und mit Stickstoff inertisiert. Anschließend fügte man jeweils 0,1 Gew.-Teile Kaliumstearat und 0,04 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat in 10 Gew.-Teilen Wasser hinzu. Diese Mischung wurde jeweils bei 70°C innerhalb von 1,5 h mit 10 Gew.-Teilen einer Mischung der die erste Pfropfhülle C2 aufbauenden Monomere versetzt, wobei die letztgenannte Mischung aus 32,7 Gew.-Teilen S, 65,3 Gew.-

45

Teilen MMA und 2 Gew.-Teilen DCPA bestand. Nach Zulaufende wurde die Polymeri-

sation zum Aufbau der ersten Pfropfhülle C2 15 min fortgesetzt.

5 Zu den so erhaltenen Reaktionsmischungen wurden jeweils innerhalb von 1,5 h 10 Gew.-Teile einer Mischung der die zweite Pfropfhülle C3 aufbauenden Monomere zugegeben, wobei die letztgenannte Mischung jeweils aus 85 Gew.-Teilen MMA und 15 Gew.-Teilen BA bestand. Die Polymerisation wurde zum Aufbau der zweiten Pfropfhülle C3 anschließend 60 Minuten lang fortgesetzt. Anschließend fügte man jeweils weitere 0,04 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat in 10 Gew.-Teilen Wasser hinzu und polymerisierte 1,5 h nach.

10

Das so erhaltene Pfropfcopolymerisat C wurden danach durch Fällung mit einer 1 gew.-%igen Magnesiumsulfatlösung isoliert, mit Wasser gewaschen und filtriert. Die Restfeuchte bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymerisats betrug 21,1 Gew.-%.

15

Die Komponenten D wurden wie folgt hergestellt:

Hyperverzweigtes Polycarbonat (D1)

20 In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer wurde (gemäß Tabelle 1) 1 mol des multifunktionellen Alkohols mit 1 mol Diethylcarbonat gemischt und 250 ppm, bezogen auf den Alkohol, K_2CO_3 (Beispiel D1-a) bzw. KOH (Beispiele D1-b) als Katalysator zugegeben. Die Mischung wurde anschließend unter Rühren auf 140°C erwärmt, und 2 Stunden bei dieser Temperatur
25 gerührt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer reduzierte sich dabei die Temperatur des Reaktionsgemisches bedingt durch die einsetzende Siedekühlung des freigesetzten Monoalkohols. Nun wurde der Rückflusskühler gegen einen absteigenden Kühler getauscht, Ethanol abdestilliert und die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam bis auf 180°C erhöht.

30

Das abdestillierte Ethanol wurde in einem gekühlten Rundkolben gesammelt, abgewogen und der Umsatz so gegenüber dem theoretisch möglichen Vollumsatz prozentual ermittelt, siehe Tabelle 1.

35 Am Reaktionsprodukt wurde das Molekulargewicht wie folgt bestimmt: Gewichtsmittel M_w und Zahlenmittel M_n durch Gelpermeationschromatographie bei 20°C mit vier hintereinander geschalteten Säulen (2 x 1000 Å, 2 x 10.000 Å), jede Säule 600x7,8 mm Typ PL-Gel von Fa. Phenomenex; Eluent Dimethylacetamid 0,7 ml/min, Standard Polymethylmethacrylat.

40

Tabelle 1: Hyperverzweigtes Polycarbonat D1 (es bedeuten TMP Trimethylolpropan, Glyc Glycerin, EO Ethylenoxid, PO Propylenoxid und nb nicht bestimmt)

Beispiel	D1-a	D1-b
Alkohol	Glyc x 7,5 PO	TMP x 3,0 EO
Abdest. Alkohol ¹⁾ [mol-%]	75	91
Mol.gew. Mw [g/mol]	4400	8600
Mol.gew. Mn [g/mol]	2000	3400
Viskos. (23°C) [mPa s]	2500	26000
OH-Zahl (mg KOH/g)	177	261

- 5 ¹⁾ Alkoholmenge bezogen auf Vollumsatz

Als ein bekannter Fließverbesserer D1-V1 (zum Vergleich) wurde Joncryl® ADF-1351 der Fa. Johnson Polymer eingesetzt.

- 10 Als ein bekanntes Entformungshilfsmittel D1-V2 (zum Vergleich) wurde Calciumstearat (Ceasit AV der Fa. Baerlocher) eingesetzt.

Herstellung der Formmassen und Prüfkörper:

- 15 Auf einem Zweisechneckenextruder (ZSK30 der Fa. Werner & Pfleiderer) wurden die in Tabelle 2 angegebenen Gewichtsteile der Komponente A entwässert und mit den ebenfalls in Tabelle 2 angegebenen Gewichtsteilen der Komponenten B, C, und D bei 250°C und einem Gesamtdurchsatz von 1000 g/h schmelzevermischt und homogenisiert. Nach Granulierung und Trocknung wurden aus den so erhaltenen thermoplastischen Formmassen 1-2 und den zum Vergleich dienenden Formmassen V1-V3 Prüfkörper gespritzt und geprüft. Die Prüfergebnisse werden ebenfalls in Tabelle 2 wieder-
20 gegeben.

Tabelle 2:

Formmasse**	1	2	V1	V2	V3
Einsatzstoffe	Gew.-Teile	Gew.-Teile	Gew.-Teile	Gew.-Teile	Gew.-Teile
A	35,4	35,4	36,2	35,4	36,1
B	34,4	34,4	35,1	34,4	35,0
C*	28,2	28,2	28,7	28,2	28,7
D1-a	2,0	-	-	-	-
D1-b	-	2,0	-	-	-
D1-V1	-	-	-	2,0	-
D1-V2	-	-	-	-	0,2
Prüfergebnisse					
a_n [kJ/m ²]	155,0	118,0	145,0	162,0	147,0
a_k [kJ/m ²]	17,3	12,9	15,5	12,4	15,6
Durchstoßfestigkeit DS [Nm]	23,7	18,3	25,0	21,2	22,6
MVR [ml/10 min]	17,7	21,7	13,7	16,1	14,2
Schmelzeviskosität (220°C) [Pa s]***	196,5	190,5	219,8	208,5	214,9
Schmelzeviskosität (250°C) [Pa s]***	129,0	121,2	143,5	139,9	140,4
Vicat B50 [°C]	85,3	91,2	91,9	87,9	92,2
Entformungskraft [N]	80,8	99,3	120,9	134,6	105,2
Transmission [%]	89,7	92,0	92,6	92,9	92,5
Yellowness YI	19,8	9,4	11,0	10,4	10,9

- * Komponente C wurde mit Restfeuchte eingesetzt, die angegebenen Mengen beziehen sich auf das Trockengewicht
- ** mit V gekennzeichnete Formmassen sind nicht erfindungsgemäß und dienen zum Vergleich.
- *** Bestimmt bei einer Scherrate von 1152 1/s.
- 10 Die Beispiele belegen die bei vergleichbaren mechanischen und optischen Eigenschaften verbesserte Fließfähigkeit und die einfachere Entformbarkeit der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen gegenüber bekannten Formmassen.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend eine Mischung aus

5 (A) 30 bis 68,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D) eines Methylmethacrylat-Polymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

10 (A1) 90 bis 100 Gew.-%, bezogen auf (A), Methylmethacrylat, und

(A2) 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf (A), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure, und

15 (B) 30 bis 68,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

20 (B1) 75 bis 88 Gew.-%, bezogen auf (B), eines vinylaromatischen Monomeren und

(B2) 12 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (B), eines Vinylcyanids

und

25 (C) 1 bis 39,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus

30 (C1) 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C11) 65 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C1), eines 1,3-Diens und

(C12) 10 bis 35 Gew.-% bezogen auf (C1), eines vinylaromatischen Monomeren

35 und

(C2) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

40

40

- 5 (C21) 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vinylaromatischen Monomeren,
- (C22) 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines C₁–C₈–Alkylesters der Methacrylsäure und
- (C23) 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vernetzenden Monomeren,
- 10 und
- (C3) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus
- 15 (C31) 70 bis 98 Gew.-%, bezogen auf (C3), eines C₁–C₈–Alkylesters der Methacrylsäure und
- (C32) 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (C3), eines C₁–C₈–Alkylesters der Acrylsäure,
- 20 mit der Maßgabe, dass das Gewichtsverhältnis von (C2) zu (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt,
- und
- 25 (D) 0,01 bis 39 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polymers, ausgewählt aus der Gruppe
- (D1) hoch- oder hyperverzweigter Polycarbonate und
- (D2) hoch- oder hyperverzweigten Polyestern des Typs A_x + B_y wobei x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 beträgt,
- 35 und
- (E) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D).
- 40 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D1) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n von 100 bis 15000 g/mol aufweist.

3. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D1) eine Glasübergangstemperatur T_g von -80°C bis 140°C aufweist.
- 5
4. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D1) eine Viskosität bei 23°C (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200000 mPa·s aufweist.
- 10
5. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D1) erhältlich ist durch ein Verfahren, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:
- 15
- a) Umsetzung mindestens eines organischen Carbonats (I) der allgemeinen Formel $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$ mit mindestens einem aliphatischen Alkohol (II), unter Eliminierung von Alkoholen ROH zu einem oder mehreren Kondensationsprodukten (K), wobei es sich bei R jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt, sowie
- 20
- b) intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hochfunktionellen, hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonat, wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonaten im Reaktionsgemisch so gewählt wird, dass die Kondensationsprodukte (K) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe aufweisen.
- 25
6. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D2) ein Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n von 300 bis 30000 g/mol aufweist.
- 30
7. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D2) eine Glasübergangstemperatur T_g von -50°C bis 140°C aufweist.
- 35
8. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D2) eine OH-Zahl (gemäß DIN 53240) von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist.
- 40
9. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D2) eine COOH-Zahl (gemäß DIN 53240) von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist.

10. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D2) wenigstens eine OH-Zahl oder COOH-Zahl größer 0 aufweist.
- 5
11. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (D2) erhältlich ist, indem man
- 10 eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen umsetzt, oder
- eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen umsetzt.
- 15 12. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (A) 30 bis 68,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Methylmethacrylat-Polymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus
- 20
- (A1) 90 bis 100 Gew.-%, bezogen auf (A), Methylmethacrylat, und
- (A2) 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf (A), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure, und
- 25
- (B) 30 bis 68,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus
- 30
- (B1) 75 bis 88 Gew.-%, bezogen auf (B), eines vinylaromatischen Monomeren und
- (B2) 12 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (B), eines Vinylcyanids
- 35
- und
- (C) 1 bis 39,99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus
- 40

43

(C1) 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C11) 65 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (C1), eines 1,3-Diens und

(C12) 10 bis 35 Gew.-% bezogen auf (C1), eines vinylaromatischen Monomeren

und

(C2) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C21) 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vinylaromatischen Monomeren

(C22) 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C23) 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (C2), eines vernetzenden Monomeren.

und

(C3) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C31) 70 bis 98 Gew.-%, bezogen auf (C3), eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C32) 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (C3), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure,

mit der Maßgabe, dass das Gewichtsverhältnis von (C2) zu (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt,

und

44

- (D) 0,01 bis 39 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D), mindestens eines hoch- oder hypervverzweigten Polymers, ausgewählt aus der Gruppe
- 5 (D1) hoch- oder hypervverzweigter Polycarbonate und
- (D2) hoch- oder hypervverzweigter Polyester des Typs $A_x + B_y$ wobei x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 beträgt,
- 10 und
- (E) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D),
- 15 in der Schmelze vermischt.
13. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Formkörpern, Fasern, Folien oder Schäumen.
- 20 14. Formkörper, Fasern, Folien oder Schäume enthaltend thermoplastische Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.
15. Entformungshilfsmittel für thermoplastische Formmassen, umfassend hoch- oder hypervverzweigte Polymere, ausgewählt aus der Gruppe
- 25 (D1) hoch- oder hypervverzweigter Polycarbonate und
- (D2) hoch- oder hypervverzweigter Polyester des Typs $A_x + B_y$ wobei x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 beträgt.
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/008607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L33/12 C08L25/12 C08L51/04 C08L101/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08F

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/08241 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TIEFENSEE, KRISTIN; NEUMANN, RAINER) 6 March 1997 (1997-03-06) cited in the application the whole document	1-15
A	EP 1 424 360 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 2 June 2004 (2004-06-02) the whole document	1
A	MASSA D J ET AL: "NOVEL BLENDS OF HYPERBRANCHED POLYESTERS AND LINEAR POLYMERS" MACROMOLECULES, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 28, no. 9, 24 April 1995 (1995-04-24), pages 3214-3220, XP000500418 ISSN: 0024-9297 the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2005

Date of mailing of the international search report

03/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Knutzen-Mies, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/008607

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9708241	A	06-03-1997	CN	1198176 A		04-11-1998
			EP	0847421 A1		17-06-1998
			ES	2135916 T3		01-11-1999
			JP	11511492 T		05-10-1999
			US	6087449 A		11-07-2000
EP 1424360	A	02-06-2004	DE	10255044 A1		03-06-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/008607

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L33/12 C08L25/12 C08L51/04 C08L101/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97/08241 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TIEFENSEE, KRISTIN; NEUMANN, RAINER) 6. März 1997 (1997-03-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
A	EP 1 424 360 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 2. Juni 2004 (2004-06-02) das ganze Dokument	1
A	MASSA D J ET AL: "NOVEL BLENDS OF HYPERBRANCHED POLYESTERS AND LINEAR POLYMERS" MACROMOLECULES, ACS, WASHINGTON, DC, US, Bd. 28, Nr. 9, 24. April 1995 (1995-04-24), Seiten 3214-3220, XP000500418 ISSN: 0024-9297 das ganze Dokument	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Oktober 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/11/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Knutzen-Mies, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/008607

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9708241	A	06-03-1997	CN	1198176 A		04-11-1998
			EP	0847421 A1		17-06-1998
			ES	2135916 T3		01-11-1999
			JP	11511492 T		05-10-1999
			US	6087449 A		11-07-2000
EP 1424360	A	02-06-2004	DE	10255044 A1		03-06-2004