(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
20. Mai 2010 (20.05.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/054909 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 220/10 (2006.01) *C08F 220/56* (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/063443

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 057 438.4
14. November 2008 (14.11.2008) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EVONIK RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

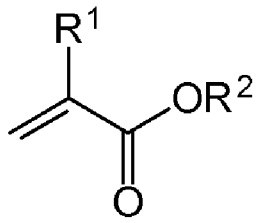
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **DIETRICH, Gerald** [DE/DE]; Im Schäfersgarten 36, 64665 Alsbach-Hähnlein (DE). **CARLOFF, Rüdiger** [DE/DE]; Malvenweg 29, 64291 Darmstadt (DE). **KARNBROCK, Wilhelm** [DE/DE]; Bleichstrasse 3, 64625 Bensheim (DE). **KNEBEL, Joachim** [DE/DE]; Alsbacher Str. 11, 64665 Alsbach-Hähnlein (DE). **SHEN, Zhong** [CN/CN]; 13#-602, Zhucheng Road 99, Shanghai, 201108 (CN). **HAW, Chiew-Chiang** [MY/—]; 3F, No.2 Lane 168, Ta Hu Shan Chuang St., Neihu, Taipei, 104 (TW).

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

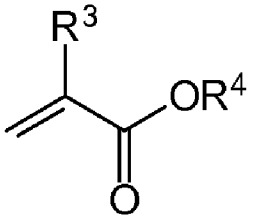
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COPOLYMER FOR PRODUCING MOLDED BODIES THAT ARE DIMENSIONALLY STABLE UNDER HEAT FROM MOLDING COMPOUNDS OR CAST GLASS

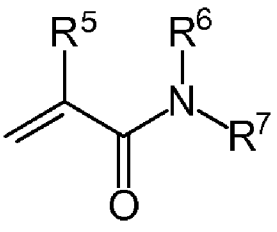
(54) Bezeichnung : COPOLYMER ZUR HERSTELLUNG WÄRMEFORMSTABILER FORMKÖRPER AUS FORMMASSEN ODER GUSSGLAS



(I)



(II)



(III)

(57) **Abstract**: The invention relates to a copolymer for producing molded compounds or cast glass for the production of molded bodies having increased dimensional stability under heat, obtainable from the copolymerization of A) one or more ethylenically unsaturated ester compounds of the formula (I), where R^1 is hydrogen or methyl and R^2 a linear or branched alkyl group with 1 to 8 carbon atoms, B) one or more ethylenically unsaturated ester compounds of the formula (II), where R^3 is hydrogen or methyl and R^4 a cyclic group with 8 to 30 carbon atoms, C) one or more ethylenically unsaturated ester compounds of the formula (III), where R^5 is hydrogen or methyl and R^6 and R^7, independently of each other, are hydrogen or a linear or branched group with 1 to 40 carbon atoms.

(57) **Zusammenfassung**: Copolymer zur Herstellung von Formmassen oder Gussglas zur Herstellung von Formkörpern jeweils mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit, erhältlich durch Copolymerisation von A) einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I) worin R^1 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^2 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, B) einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II) worin R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^4 einen cyclischen Rest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, C) einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (III) worin R^5 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^6 und R^7, jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten.

WO 2010/054909 A1

(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, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Copolymer zur Herstellung wärmeformstabiler Formkörper aus Formmassen oder Gussglas

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Copolymer zur Herstellung wärmeformstabiler Formmassen oder Gussglas.

Für Kunststoff-Formteile oder -platten mit hoher Transparenz, hervorragender optischer Güte und geringer Wasseraufnahme werden häufig Polyalkylmethacrylat Formmassen, insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA) Formmassen eingesetzt. Die Wärmeformbeständigkeit dieser Formmassen ist vergleichsweise niedrig. Für PMMA-Formmassen liegt sie, definiert über die Vicat-Temperatur, je nach Polymerisationstemperatur bei 105-114°C.

Häufig wird die Polymerisation von PMMA-Formmassen in Gegenwart von Acrylaten durchgeführt. Die Acrylate führen zu einer Erhöhung der Thermostabilität des PMMA und zu einer leichteren Verarbeitbarkeit, indem sie die Fliesseigenschaften ändern. Sie haben allerdings den Nachteil, dass sie die Wärmeformbeständigkeit weiter absenken.

Somit ist der mögliche Einsatzbereich von Polyalkylmethacrylat-Formmassen, insbesondere von PMMA-Formmassen beschränkt. Die "Gebrauchstemperatur" liegt dabei deutlich unterhalb der Erweichungstemperatur, so dass z. B. für PMMA schon bei Temperaturen von größer 95°C von einer mangelnden Gebrauchsfähigkeit des Polymers auszugehen ist.

Für den Einsatz bei höheren Temperaturen müssen deshalb andere Kunststoffe verwendet werden. Als transparente Kunststoffe kommen hierfür z. B. Polycarbonate mit einer Vicattemperatur von ca. 150°C in Frage, wobei auch die Gebrauchstemperatur von Polycarbonat ebenfalls nicht an die Vicattemperatur des Materials von 150°C heranreicht, sondern ca. 20°C niedriger, also bei ca. 130°C, liegt. Polycarbonat ist gegenüber PMMA sehr kratzempfindlich und bedeutend weniger witterungsstabil.

Alternativ ist bekannt, durch Copolymerisation von MMA mit sperrigen Comonomeren die Beweglichkeit der Polymerketten zu reduzieren. Durch diesen Effekt erhöht sich die Wärmeformbeständigkeit des PMMA.

Weiterhin ist bekannt, dass Methacrylamide als Comonomer in der Polymerisation mit Methacrylaten zu einer Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit führen.

So schlägt z. B. die Druckschrift CN 1314423 A die Copolymerisation von Methylmethacrylat mit N-monosubstituierten Methacrylamiden, wie z. B. N-Isobornylmethacrylamid, vor. Die Glastemperatur des resultierenden Copolymers soll im Bereich von 120°C-123°C liegen.

In ähnlicher Weise beschreibt die Druckschrift EP 1767376 A1 organische Partikel für Tintenstrahlmedien, die ein Copolymer aus einem alicyclischen (Meth)acrylat mit 7 bis 19 Kohlenstoffatomen in der Estergruppe und ein copolymerisierbares Monomer enthalten.

Als alicyclisches (Meth)acrylat mit 7 bis 19 Kohlenstoffatomen in der Estergruppe wird Isobornylmethacrylat bevorzugt genannt.

Als copolymerisierbares Monomer werden u. a. Methylmethacrylat, N-Aminoalkylacrylamide und N-Aminoalkylmethacrylamide angeführt. Weiterhin wird darauf hingewiesen, dass als copolymerisierbares Monomer die genannten Verbindungen alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren gewählt werden können.

Im Rahmen einer besonderen Variante werden Blends aus zwei Copolymeren eingesetzt, wobei das erste Copolymer z. B. Einheiten von Methylmethacrylat und von Isobornylmethacrylat und das zweite Copolymer z. B. Einheiten von Methylmethacrylat und von Methacrylamid umfassen kann.

Obwohl diese Lösungsansätze grundsätzlich dazu geeignet sind, die Wärmeformbeständigkeit von PMMA-Formmassen zu erhöhen, so weisen sie doch eine Reihe von Nachteilen auf. Zum einem wird durch die Verwendung von (Meth)acrylamiden die Wasseraufnahme des resultierenden Copolymers deutlich erhöht. Weiterhin zeigen die Copolymere aufgrund der Stickstoffgruppe des Methacrylamids einen deutlich höheren Gelbwert als reine Methyl(meth)acrylatester. Schließlich sind auch die benötigten Comonomere vergleichsweise teuer.

JP2008-024843 A offenbart ein Acrylamid-cyclohexylmethacrylat-2-ethylhexylacrylat-glycidylmethacrylat-methacrylsäure-methylmethacrylat-Copolymer.

EP 716344 A1 beschreibt ein Benzylmethacrylat-N-(p-hydroxyphenyl)methacrylamid-acrylnitril-methylmethacrylat-methacrylsäure-Copolymer.

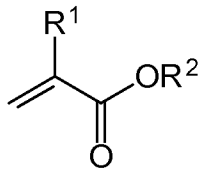
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, bessere Möglichkeiten zur Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit von Polyalkyl(meth)acrylat-Formmassen, insbesondere von PMMA-Formmassen, aufzuzeigen. Es sollte ein polymeres Ausgangsmaterials angegeben werden, das bezüglich den positiven Eigenschaften des Polyalkyl(meth)acrylats (Transparenz, Witterungsbeständigkeit, Verarbeitbarkeit) diesem zumindest ebenbürtig ist, es jedoch hinsichtlich der Wärmeformbeständigkeit überragt. Außerdem sollte das neue Kunststoffmaterial zur Herstellung von Formkörpern im Gießverfahren oder zur Verarbeitung in Kunststoffformmassen geeignet sein, aus denen sich im Spritzguss und/oder im Extrusionsverfahren Formkörper mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit fertigen lassen. Weiterhin sollten die Formmassen eine vergleichsweise geringe Wasseraufnahme zeigen und sich weniger leicht verfärben.

Diese und weitere nicht einzeln aufgeführte Aufgaben werden durch ein Copolymer mit allen Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Besonders zweckmäßige Abwandlungen des Copolymers werden in den rückbezogenen Unteransprüchen beschrieben. Die übrigen Ansprüche schützen einen wärmeformbeständigen Gussglaskörper, die Verwendung des Copolymers in Formmassen, einen wärmeformbeständigen Formkörper, enthaltend ein erfindungsgemäßes Copolymer sowie seine Verwendung.

Überraschend wurde gefunden, dass bei Copolymerisation von kurzkettigen Alkyl(meth)acrylaten, wie z.B. Methylmethacrylat, mit (Meth)acrylamiden und cyclischen (Meth)acrylatestern die Wärmeformbeständigkeit besonders stark zunimmt. Die Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit im Terpolymer ist deutlich stärker als aufgrund der Glastemperatur der einzelnen Copolymere zu erwarten ist.

Dadurch, man ein Copolymer bereitstellt, das durch Copolymerisation von

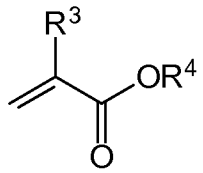
A) einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



(I),

worin R^1 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^2 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,

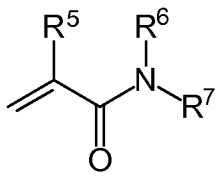
B) einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II)



(II),

worin R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^4 einen cyclischen Rest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

C) einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Amidverbindungen der Formel (III)



(III),

worin R^5 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^6 und R^7, jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

erhältlich ist, gelingt es auf nicht ohne Weiteres vorhersehbare Weise, die Wärmeformbeständigkeit von Polyalkyl(meth)acrylat-Formmassen auf vergleichsweise einfache Art und Weise signifikant zu verbessern.

Dabei weist das so erhältliche Copolymer ein deutlich verbessertes Eigenschaftsprofil auf. Einerseits ist es bezüglich der positiven Eigenschaften des Polyalkyl(meth)acrylats (Transparenz, Witterungsbeständigkeit, Verarbeitbarkeit) diesem zumindest ebenbürtig, andererseits zeigt es eine deutlich höhere Wärmeformbeständigkeit. Es ist zur Herstellung von Formkörpern im Gießverfahren oder zur Verarbeitung in Kunststoffformmassen besonders geeignet, aus denen sich im Spritzguss und/oder im Extrusionsverfahren Formkörper mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit fertigen lassen. Da, im Gegensatz zu Blends, bei der Kombination der Komponenten B) und C) in einem Copolymer weniger (Meth)acrylamide benötigt werden, um eine gewünschte Wärmeformbeständigkeit zu erzielen, zeigen die Formmassen eine vergleichsweise geringe Wasseraufnahme und sind deutlich farbstabiler.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung hat es sich besonders bewährt, die Reste R^1, R^3 und R^5 gleich zu wählen. Daher sind im Rahmen einer ersten besonders bevorzugten Ausführungsform R^1, R^3 und R^5 Methyl. Im Rahmen einer zweiten besonders bevorzugten Ausführungsform sind R^1, R^3 und R^5 Wasserstoff.

R^2 der Esterverbindungen der Formel (I) ist ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

Beispiele für Esterverbindungen der Formel (I) sind unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat und Octyl(meth)acrylat.

R^4 der Esterverbindungen der Formel (II) ist ein cyclischer Rest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein alicyclischer Kohlenwasserstoffrest, der vorzugsweise zumindest bicyclisch ist.

Beispiele für Esterverbindungen der Formel (II) sind unter anderem 1-Naphthyl(meth)acrylat, 2-Naphthyl(meth)acrylat, 1-Decalin(meth)acrylat, 2-Decalin(meth)acrylat, 3-Decalin(meth)acrylat, 2,4,5-Tri-t-butyl-3-vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5-Tetra-t-butylcyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat und Adamantyl(meth)acrylat.

Isobornyl(meth)acrylat wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt eingesetzt.

R^6 und R^7 der Amidverbindungen der Formel (III) sind, jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter Rest, bevorzugt ein aliphatischer Rest, mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Im Rahmen einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R^6 und R^7 gleich, besonders bevorzugt Wasserstoff.

Im Rahmen einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R^6 Wasserstoff und R^7 ist ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für Amidverbindungen der Formel (III) sind unter anderem (Meth)acrylamid, Methyl(meth)acrylamid, Dimethyl(meth)acrylamid, Ethyl(meth)acrylamid, Diethyl(meth)acrylamid, n-Propyl(meth)acrylamid, Di-n-propyl(meth)acrylamid, iso-Propyl(meth)acrylamid, Di-iso-

propyl(meth)acrylamid, n-Butyl(meth)acrylamid, Di-n-butyl(meth)acrylamid, sec-Butyl(meth)acrylamid, Di-sec-butyl(meth)acrylamid, t-Butyl(meth)acrylamid, Di-t-butyl(meth)acrylamid, Benzyl(meth)acrylamid, N-(3-Dimethylaminopropyl)(meth)acrylamid, Hexyl(meth)acrylamid und Di-Hexyl(meth)acrylamid.

Iso-Propyl(meth)acrylamid wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt eingesetzt.

Die relativen Anteile der Comonomerbausteine im erfindungsgemäßen Copolymer sind von untergeordneter Bedeutung. Sie können jedoch dazu genutzt werden, das Eigenschaftsprofil des Copolymers gezielt zu beeinflussen. Besonders bewährt haben sich in diesem Zusammenhang Copolymere, die durch Copolymerisation von

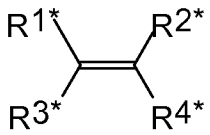
A) 40,0 Gew.-% bis 92,0 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I),
B) 4,0 Gew.-% bis 30,0 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II) und
C) 4,0 Gew.-% bis 30,0 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Amidverbindungen der Formel (III)

erhältlich sind, wobei sich die Anteile der Komponenten A), B) und C) auf das Gewicht der Monomerzusammensetzung beziehen und vorzugsweise zu 100,0 Gew.-% addieren.

Das Copolymer der vorliegenden Erfindung kann ggf. weitere Wiederholungseinheiten aufweisen, die sich von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren ableiten, die sich mit den Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) und/oder (III) copolymerisieren lassen. Der Anteil der Comonomere liegt bevorzugt im Bereich von 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 1 bis 35 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das

Gewicht der Monomerzusammensetzungen zur Herstellung des erfindungsgemäßen Copolymers.

Hierbei sind Comonomere zur Polymerisation gemäß der vorliegenden Erfindung besonders geeignet, die der Formel (IV) entsprechen:



(IV)

worin R^{1*} und R^{2*} unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogene, CN, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis (2n+1) Halogenatomen substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe ist (beispielsweise CF_3), α, β-ungesättigte lineare oder verzweigte Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6 und besonders bevorzugt von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis (2n-1) Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe, beispielsweise CH_2=CCl-, ist, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis (2n-1) Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Cycloalkylgruppe ist; Arylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis (2n-1) Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, und/oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Arylgruppe ist; $C(=Y^*)R^{5*}$, $C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$, $Y^*C(=Y^*)R^{5*}$, SOR^{5*}, SO_2R^{5*}, OSO_2R^{5*}, $NR^{8*}SO_2R^{5*}$, PR^{5*}_2, $P(=Y^*)R^{5*}_2$, $Y^*PR^{5*}_2$, $Y^*P(=Y^*)R^{5*}_2$, NR^{8*}_2 welche mit einer zusätzlichen R^{8*}-, Aryl- oder Heterocyclyl-Gruppe quaternärisiert sein kann, wobei Y* NR^{8*}, S oder O, vorzugsweise O

sein kann; R^{5*} eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Alkylthio mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OR^{15} (R^{15} ist Wasserstoff oder ein Alkalimetall), Alkoxy von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryloxy oder Heterocyklyloxy ist; R^{6*} und R^{7*} unabhängig Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, oder R^{6*} und R^{7*} können zusammen eine Alkylengruppe mit 2 bis 7 vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bilden, wobei sie einen 3 bis 8-gliedrigen, vorzugsweise 3 bis 6-gliedrigen Ring bilden, und R^{8*} Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind;
R^{3*} und R^{4*} unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen (vorzugsweise Fluor oder Chlor), Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und $COOR^{9*}$, worin R^{9*} Wasserstoff, ein Alkalimetall oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, sind, oder R^{3*} und R^{4*} können zusammen eine Gruppe der Formel $(CH_2)_{n'}$ bilden, welche mit 1 bis 2n' Halogenatomen oder C_1 bis C_4 Alkylgruppen substituiert sein kann, oder der Formel C(=O)-Y*-C(=O) bilden, wobei n' von 2 bis 6, vorzugsweise 3 oder 4 ist und Y* wie zuvor definiert ist; und wobei zumindest 2 der Reste R^{1*}, R^{2*}, R^{3*} und R^{4*} Wasserstoff oder Halogen sind.

Zu den bevorzugten Comonomeren gehören unter anderem Vinylhalogenide, wie beispielsweise

Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid;

Vinylester, wie Vinylacetat;

Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α-Methylstyrol und α-Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstitutenten am Ring, wie Vinyltuluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;

Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole;

Vinyl- und Isoprenylether;
Maleinsäure und Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid;

Fumarsäure und Fumarsäurederivate;

Acrylsäure und Methacrylsäure;

Diene, wie beispielsweise Divinylbenzol;

Aryl(meth)acrylate, wie Benzylmethacrylat oder Phenylmethacrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können;

Methacrylate von halogenierten Alkoholen, wie 2,3-Dibromopropylmethacrylat, 4-Bromophenylmethacrylat, 1,3-Dichloro-2-propylmethacrylat, 2-Bromoethylmethacrylat, 2-Iodoethylmethacrylat, Chloromethylmethacrylat;

Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3,4-Dihydroxybutylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat, 1,10-Decandiol(meth)acrylat;

carbonylhaltige Methacrylate, wie 2-Carboxyethylmethacrylat, Carboxymethylmethacrylat, Oxazolidinylethylmethacrylat, N-(Methacryloyloxy)formamid, Acetonylmethacrylat, N-Methacryloylmorpholin, N-Methacryloyl-2-pyrrolidinon, N-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon, N-(3-Methacryloyloxypropyl)-2-

pyrrolidinon, N-(2-Methacryloyloxypentadecyl)-2-pyrrolidinon, N-(3-Methacryloyloxyheptadecyl)-2-pyrrolidinon;

Glycoldimethacrylate, wie 1,4-Butandiolmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethoxymethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat;

Methacrylate von Etheralkoholen, wie Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Vinyloxyethoxyethylmethacrylat, Methoxyethoxyethylmethacrylat, 1-Butoxypropylmethacrylat, 1-Methyl-(2-vinyloxy)ethylmethacrylat, Cyclohexyloxymethylmethacrylat, Methoxymethoxyethylmethacrylat, Benzyloxymethylmethacrylat, Furfurylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethoxymethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Allyloxymethylmethacrylat, 1-Ethoxybutylmethacrylat, Methoxymethylmethacrylat, 1-Ethoxyethylmethacrylat, Ethoxymethylmethacrylat und ethoxylierte (Meth)acrylate, die bevorzugt 1 bis 20, insbesondere 2 bis 8 Ethoxygruppen aufweisen;

Aminoalkyl(meth)acrylate, wie Dimethylaminopropylmethacrylat, 3-Diethylaminopentylmethacrylat, 3-Dibutylaminohexadecyl(meth)acrylat;

Nitrile der (Meth)acrylsäure und andere stickstoffhaltige Methacrylate, wie N-(Methacryloyloxyethyl)diisobutylketimin, N-(Methacryloyloxyethyl)dihexadecylketimin, Methacryloylamidoacetonitril, 2-Methacryloyloxyethylmethylcyanamid, Cyanomethylmethacrylat;
heterocyclische (Meth)acrylate, wie 2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat, 2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat und 1-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon;

Oxiranylmethacrylate, wie 2,3-Epoxybutylmethacrylat, 3,4-Epoxybutylmethacrylat, 10,11-Epoxyundecylmethacrylat, 2,3-Epoxycyclohexylmethacrylat, 10,11-Epoxyhexadecylmethacrylat;
Glycidylmethacrylat.

Diese Monomere können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Die Polymerisation zum Erhalt der Copolymerisate kann auf an sich bekannte Weise erfolgen. Besonders bewährt haben sich Verfahren der radikalischen Polymerisation, insbesondere die Substanzpolymerisation, die Polymerisation in einem Lösungsmittel, die Suspensionspolymerisation und die Emulsionspolymerisation. Im Allgemeinen werden hierzu ein Polymerisationsinitiator sowie ein Kettenüberträger eingesetzt.

Zu den verwendbaren Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, tert-Butylperoctoat, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Als Kettenüberträger eignen sich schwefelfreie und schwefelhaltige Verbindungen, die an sich bekannt sind. Zu den schwefelfreien Verbindungen gehören beispielsweise, ohne dass hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll, dimeres α-Methylstyrol (2,4 Diphenyl-4-methyl-1-penten), Enolether aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Aldehyde, Terpene, α-Terpinen, Terpinolen, 1,4-Cyclohexadien, 1,4-Dihydronaphthalin, 1,4,5,8-

Tetrahydronaphthalin, 2,5-Dihydrofuran, 2,5-Dimethylfuran und/oder 3,6-Dihydro-2H-pyran, bevorzugt ist dimeres α-Methylstyrol.

Zu den schwefelhaltigen Verbindungen gehören beispielsweise, ohne dass hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll, Thioglycolsäure, 2-Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, n-Butylmercaptan, Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, tert-Dodecylmercaptan, Methy-3-mercaptopropionat.

Diese Kettenüberträger sind handelsüblich. Sie lassen sich aber auch auf dem Fachmann bekannte Weise herstellen. So wird die Herstellung von dimerem α-Methylstyrol in der Patentschrift DE 966 375 beschrieben. Enolether aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Aldehyde sind in der Patentschrift DE 3 030 373 offenbart. Die Darstellung von Terpenen wird in der EP 80 405 erläutert. Die Offenlegungsschriften JP 78/121 891 und JP 78/121 890 erläutern die Darstellung von α-Terpinen, Terpinolen, 1,4-Cyclohexadien, 1,4-Dihydronaphthalin, 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin. Die Herstellung von 2,5-Dihydrofuran, 2,5-Dimethylfuran und 3,6-Dihydro-2H-pyran wird in der Offenlegungsschrift DE 2 502 283 dargestellt.

Die Polymerisation der Monomere kann bei Normaldruck, Unter- oder Überdruck durchgeführt werden. Auch die Polymerisationstemperatur ist unkritisch. Im Allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von -20° - 200°C, vorzugsweise 0° - 160°C und besonders bevorzugt 70° - 130°C.

Die Polymerisation kann auch in einem Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Der Begriff des Lösungsmittels ist hierbei weit zu verstehen.

Weitere Informationen zur radikalischen Polymerisation können der Fachliteratur, wie z. B. Ullmanns's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, entnommen werden. Wertvolle Hinweise zur Substanzpolymerisation finden sich z. B. in Houben-Weyl Bd. E20, Teil 2 (1987), Seite 1145ff. Nützliche Informationen zur Suspensionspolymerisation werden auch in der Druckschrift Houben-Weyl, Bd. E20, Teil 2 (1987), Seite 1149f, beschrieben.

Neben der Zusammensetzung des Copolymers kann auch sein Molekulargewicht eine gewisse Rolle für die spätere Verarbeitung der Copolymeren zur Herstellung wärmeformbeständiger Formkörper spielen. So lassen sich mögliche spätere Verarbeitungsvarianten durch gezielte Einstellung des Molekulargewichts unterstützen.

Einerseits ist es dabei im Rahmen der Erfindung möglich, beim eigentlichen Copolymerisationsprozess solch hohe Molekulargewichte einzustellen, dass eine anschließende thermische Formung unmöglich wird. Andererseits ist durch Wahl eines niedrigeren Molekulargewichtes der Erhalt eines Copolymerisats möglich, welches in weiteren thermischen Verfahren anschließend geformt werden kann.

Wird nämlich eine Verarbeitung der erfindungsgemäßen Comonomere im Extrusions- oder Spritzgießverfahren gewünscht, dann wird für die erfindungsgemäßen Copolymeren ein niedrigeres Molekulargewicht M_W zwischen 30.000 g/mol und 250.000 g/mol, vorteilhaft zwischen 60.000 g/mol und 200.000 g/mol, bevorzugt. Prinzipiell sind derlei Copolymerisate durch Erhitzen in eine thermoplastisch verarbeitbare Schmelze überführbar.

Das Molekulargewicht kann nach bekannten Methoden bestimmt werden. Beispielsweise kann die Gelpermeationschromatographie (GPC) eingesetzt werden. Ebenso ist ein osmometrisches Verfahren, wie beispielsweise die

„Vapour Phase Osmometry“ zur Bestimmung der Molekulargewichte einsetzbar. Die genannten Verfahren sind beispielsweise beschrieben in: P.J. Flory, „Principles of Polymer Chemistry“ Cornell University Press (1953), Chapter VII, 266-316 sowie „Macromolecules, an Introduction to Polymer Science“, F.A. Bovey and F.H. Winslow, Editors, Academic Press (1979), 296-312 sowie W.W. Yau, J.J. Kirkland and D.D. Bly, „Modern Size Exclusion Liquid Chromatography, John Wiley and Sons, New York, 1979. Bevorzugt zur Bestimmung der Molekulargewichte der hierin vorgestellten Polymere wird die Gelpermeationschromatographie eingesetzt. Es sollte bevorzugt gegen Polymethylacrylat- oder Polyacrylat-Standards gemessen werden.

Grundsätzlich können die Copolymere der vorliegenden Erfindung an alle dem Fachmann geläufige Formgebungsprozesse für die Herstellung von Formkörpern mit verbesserter Wärmeformbeständigkeit angepasst werden.

Copolymere gemäß der Erfindung lassen sich günstigerweise zu Kunststoffformmassen in Granulatform verarbeiten. Diese Formmassegranulate sind dann für die weitere Verarbeitung durch Extrusion oder Spritzgießen besonders geeignet. Die Herstellung der Formmassegranulate erfolgt z.B. durch Extrusion und Granulation der als Polymersirup oder Perlform angefallenen Kunststoffe, wobei niedermolekulare Begleitstoffe von den Polymeren durch Entgasung im Extruder abgetrennt werden. Ein derartiges Verfahren wird z. B. im Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik, Bd. I und II (Hrsg.: F. Heusen, W. Kappe, H. Potente; Hauser Verlag 1986 u. 1989), beschrieben.

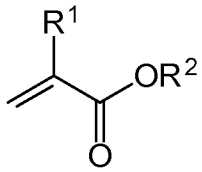
Hat man beim eigentlichen Polymerisationsvorgang ein solches hohes Molekulargewicht eingestellt, dass eine anschließende thermische Weiterverarbeitung nur schwer möglich ist, so ist erfindungsgemäß dafür Sorge zu tragen, dass die Formung bereits während des Polymerisationsvorgangs,

bevorzugt in geeigneter Form, vonstatten geht.

In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird das Copolymer der Erfindung durch Polymerisation in Lösung, z.B. in einem Lösungsmittel oder den Monomeren selbst hergestellt und je nach Verwendungszweck des Polymersirups, entgast. Auch die Suspensionspolymerisation ist ein durchaus gangbarer Weg zur Herstellung des Copolymeren. Eine Herstellung des Polymeren als Gussglas ist ebenso möglich. Bei der Gussglasproduktion wird ein Polymersirup zwischen ein oder zwei Metall bzw. Glasplatten polymerisiert.

Gegenstand der Erfindung sind demnach auch besonders wärmeformbeständige Formmassen, aufweisend

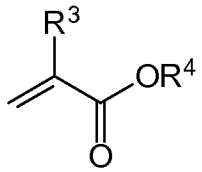
A) eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Esterverbindungen der Formel (I)



(I),

worin R^1 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^2 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,

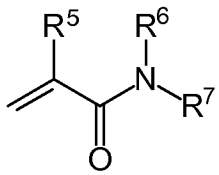
B) eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Esterverbindungen der Formel (II)



(II),

worin R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^4 einen cyclischen Rest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

C) eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Amidverbindungen der Formel (III)



(III),

worin R^5 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^6 und R^7, jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Formmasse als Gussglaskörper vor, der vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht M_W im Bereich von 500.000 g/mol bis 5.000.000 g/mol aufweist.

Die auf diese Weise erhältlichen Formkörper zeichnen sich vorzugsweise durch die folgenden Eigenschaften aus:

Er weist vorzugsweise eine Viskositätszahl, gemessen gemäß ISO 1628-6, im Bereich von 30 ml/g bis 90 ml/g auf.

Er weist vorzugsweise eine Vicattemperatur, gemessen gemäß ISO 306, von größer 112°C, insbesondere von größer 115°C, auf.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können insbesondere als Teile von Haushaltsgeräten, Kommunikationsgeräten, Hobby- oder Sportgeräten, Karosserieteile oder Teile von Karosserieteilen im Automobil-, Schiffs- oder Flugzeugbau, als Teile für Beleuchtungen, Zeichen oder Symbole, Verkaufsstellen oder Kosmetikverkaufsständer, Behältnisse, Heim- oder Bürodekorationen, Möbelanwendungen, Duschtüren und Bürotüren, sowie als

Teile, insbesondere Platten, in der Bauindustrie, als Wände, insbesondere als Lärmschutzwände, als Fensterrahmen, Sitzbänke, Leuchtenabdeckungen, Streuscheiben, LED Linsen, LED Körper, LED Halbleiterabdeckung, in Solarmodulen, im Automobilscheinwerfer als Linse, Spiegel, Halterung und Abdeckung, Sensorabdeckungen und zur Automobilverglasung verwendet werden. Typische Automobilaußenteile sind z. B. Spoiler, Blenden, Dachmodule oder Außenspiegelgehäuse.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen eingehender erläutert, ohne dass hierdurch eine Einschränkung des Erfindungsgedanken erfolgen soll.

Liste der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendeten Abkürzungen für Substanzen:

MMA:	Methylmethacrylat
MAA:	Methacrylamid
IBOMA	Isobornylmethacrylat
NIPMA	N-Isopropylmethacrylamid;
TBPND:	tert.-Butylperoxyneodecanoat
TBPEH:	tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat
DDM:	n-Dodecylmercaptan
MMP:	Methyl-3-mercaptopropionat

Soweit nicht näher angegeben, beziehen sich Prozente und Teile immer auf Gewichtsprozente und Gewichtsteile.

Die in den nachfolgenden Textbeispielen und Tabellen, welche die Bedingungen für die Copolymerisation zusammenfassend darstellen, zur Charakterisierung der Polymeren verwendeten Eigenschaften wurden mittels folgender analytischer Methoden ermittelt:

- Minivicat gemäß ISO 306

- Viscositätszahl gemäß ISO 1628-6
- Thermostabilität mittels Thermogravimetrie (2% Masseverlust, Heizrate 5K/min;Stickstoffatmosphäre)

1) Herstellung eines MMA/IBOMA-Copolymers
In einem Rührreaktor wurden 80 % der Monomere und n-Dodecylmercaptan vorgelegt. In Gegenwart von Lösungsmittel wurde bei 80 °C 300 min polymerisiert, wobei über diese Zeit der restliche Monomeranteil, tert.-Butylperoxyneodecanoat und weiteres Lösungsmittel, wie in den Tabellen 1 und 2 angegeben, zudosiert wurde. Im Anschluss an die Dosierung ließ man noch 120 min bei 95°C nach Zugabe von tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat nachreagieren. Der Endumsatz war 93 %. Anschließend wurde das Polymer durch Abziehen des Lösungsmittels bei 250°C und 20 mbar in einem Entgasungsextruder isoliert. Am erhaltenen Polymer wurden die Viskositätszahl, die Thermostabilität und der Minivicat bestimmt. Die Eigenschaften des Produktes sind in Tabelle 3 aufgeführt.

2) Herstellung eines MMA/MAA-Copolymers
In einem Rührreaktor wurden alle Monomere und n-Dodecylmercaptan vorgelegt. In Gegenwart von Lösungsmittel wurde bei 80°C 360 min polymerisiert, wobei über diese Zeit tert.-Butylperoxyneodecanoat und weiteres Lösungsmittel, wie in den Tabellen 1 und 2 angegeben, zudosiert wurde. Im Anschluss an die Dosierung ließ man noch 120 min bei 87°C nach Zugabe von tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat nachreagieren. Der Endumsatz war 99 %. Anschließend wurde das Polymer durch Abziehen des Lösungsmittels bei 270°C und 20 mbar in einem Entgasungsextruder isoliert. Am erhaltenen Polymer wurden die Viskositätszahl, die Thermostabilität und der Minivicat bestimmt. Die Eigenschaften des Produktes sind in Tabelle 3 aufgeführt.

3) Herstellung eines MMA/MAA/IBOMA-Copolymers
In einem Rührreaktor wurden 70 % der Monomeren und Methyl-3-mercaptopropionat vorgelegt. In Gegenwart von Lösungsmittel wurde bei 80°C 360 min polymerisiert, wobei über diese Zeit der restliche Monomeranteil, tert.-Butylperoxyneodecanoat und weiteres Lösungsmittel, wie in den Tabellen 1 und 2 angegeben, zudosiert wurde. Im Anschluss an die Dosierung ließ man noch 120 min bei 85°C nach Zugabe von tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat nachreagieren. Der Endumsatz war 95 %. Anschließend wurde das Polymer durch Abziehen des Lösungsmittels bei 260°C und 20 mbar in einem Entgasungsextruder isoliert. Am erhaltenen Polymer wurden die Viskositätszahl, die Thermostabilität und der Minivicat bestimmt. Die Eigenschaften des Produktes sind in Tabelle 3 aufgeführt.

4) Herstellung eines MMA/NIPMA-Copolymers
In einem Rührreaktor wurden 60 % der Monomeren und Methyl-3-mercaptopropionat vorgelegt. In Gegenwart von Lösungsmittel wurde bei 80°C 360 min polymerisiert, wobei über diese Zeit der restliche Monomeranteil, tert.-Butylperoxyneodecanoat und weiteres Lösungsmittel, wie in den Tabelle 1 und 2 angegeben, zudosiert wurde. Im Anschluss an die Dosierung ließ man noch 120 min bei 95°C nach Zugabe von tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat nachreagieren. Der Endumsatz war 89 %. Anschließend wurde das Polymer durch Abziehen des Lösungsmittels bei 270°C und 20 mbar in einem Entgasungsextruder isoliert. Am erhaltenen Polymer wurden die Viskositätszahl, die Thermostabilität und der Minivicat bestimmt. Die Eigenschaften des Produktes sind in Tabelle 3 aufgeführt.

5) Herstellung eines MMA/NIPMA/IBOMA-Copolymers
In einem Rührreaktor wurden 60 % der Monomeren und Methyl-3-mercaptopropionat vorgelegt. In Gegenwart von Lösungsmittel wurde bei 80°C 360 min polymerisiert, wobei über diese Zeit der restliche Monomeranteil, tert.-

Butylperoxyneodecanoat und weiteres Lösungsmittel, wie in den Tabellen 1 und 2 angegeben, zudosiert wurde. Im Anschluss an die Dosierung ließ man noch 120 min bei 95 °C nach Zugabe von tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat nachreagieren. Der Endumsatz war 98 %. Anschließend wurde das Polymer durch Abziehen des Lösungsmittels bei 250°C und 20 mbar in einem Entgasungsextruder isoliert. Am erhaltenen Polymer wurden die Viskositätszahl, die Thermostabilität und der Minivicat bestimmt. Die Eigenschaften des Produktes sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 1: Übersicht über die Monomerzusammensetzungen

Exp.#	1	2	3	4	5
MMA	85	90	80	85	76
MAA	---	10	10	---	---
IBOMA	15	---	10	---	12
NIPMA	---	---	---	15	12

Tabelle 2: Konzentrationen und Hilfsstoffe

Exp.#	1	2	3	4	5
TBPND	0,38	0,30	0,30	0,30	0,30
TBPEH	0,05	0,10	0,10	0,10	0,10
DDM	0,40	0,30	---	---	---
MMP	---	---	0,22	0,16	0,16
n-Butylacetat [%]	50	---	---	30	30
1-Propanol/Wasser 4:1 [%]	---	20	20	---	---

Tabelle 3: Übersicht über die Polymereigenschaften

Exp.#	1	2	3	4	5	PMMA
VST [°C]	116	132	139	121	129	115
V.N. [ml/g]	53	55	53	63	45	52
T_d [°C]	286	287	286	276	n.b.	n.b.

6) Herstellung eines MMA/NIPMA/IBOMA-Blends

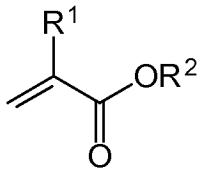
Im Vergleich zum über Copolymerisation hergestellten Polymer 5) wurde ein Blend mit gleicher Zusammensetzung untersucht. Dieses wurde erhalten, indem ein Copolymerisat aus MMA und IBOMA mit der Zusammensetzung 75-25 und ein eines aus MMA und NIPMA mit der Zusammensetzung 75-25 zu gleiche Anteilen in einem Kneter zu einem Blend abgemischt wurden.

Das erhaltene Polymerisat wies im Gegensatz zu dem Terpolymerisat 5) nur eine VST von 123 °C auf.

Patentansprüche:

1. Copolymer zur Herstellung von Formmassen oder Gussglas mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit, erhältlich durch Copolymerisation von

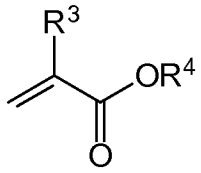
A) einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



(I),

worin R^1 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^2 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,

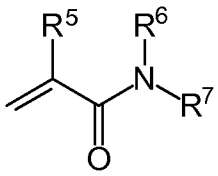
B) einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II)



(II),

worin R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^4 einen cyclischen Rest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

C) einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Amidverbindungen der Formel (III)



(III),

worin R^5 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^6 und R^7, jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten.

2. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1, R^3 und R^5 Methyl sind.

3. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1, R^3 und R^5 Wasserstoff sind.

4. Copolymer nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

5. Copolymer nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 Methyl ist.

6. Copolymer nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 ein alicyclischer Kohlenwasserstoffrest ist.

7. Copolymer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 ein zumindest bicyclischer Rest ist.

8. Copolymer nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 für Isobornyl steht.

9. Copolymer nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^6 und R^7 Wasserstoff sind.

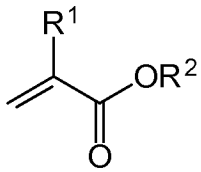
10. Copolymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass R^6 Wasserstoff ist und R^7 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

11. Copolymer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass R^7 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

12. Copolymer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass R^7 für Isopropyl steht.

13. Copolymer mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Copolymerisation von
    A) 40,0 Gew.-% bis 92,0 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I),
    B) 4,0 Gew.-% bis 30,0 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II) und
    C) 4,0 Gew.-% bis 30,0 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (III)
    erhältlich ist.

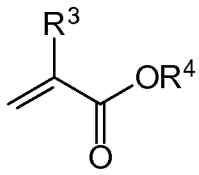
14. Wärmeformbeständige Formmassen oder Gussglaskörper, aufweisend
    A) eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Esterverbindungen der Formel (I)



(I),

    worin R^1 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^2 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,

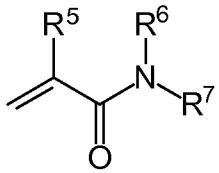
B) eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Esterverbindungen der Formel (II)



(II),

worin R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^4 einen cyclischen Rest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

C) eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Amidverbindungen der Formel (III)



(III),

worin R^5 Wasserstoff oder Methyl darstellt und R^6 und R^7, jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten.

15. Formmassen gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes M_W zwischen 30.000 g/mol und 250.000 g/mol aufweist.

16. Gussglaskörper gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_W im Bereich von 500.000 g/mol bis 5.000.000 g/mol aufweist.

17. Copolymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_W im Bereich von 30.000 g/mol bis 250.000 g/mol aufweist.

18. Verwendung des Copolymers gemäß Anspruch 17 in Formmassen zur Herstellung von Formkörpern im Extrudier- oder Spritzgussverfahren.

19. Wärmeformbeständiger Formkörper, enthaltend ein Copolymer gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 oder 18.

20. Formkörper nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Viskositätszahl, gemessen gemäß ISO 1628-6, im Bereich von 30 ml/g bis 90 ml/g aufweist.

21. Formkörper nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Vicattemperatur, gemessen gemäß ISO 306, von größer 112°C aufweist.

22. Verwendung eines Formkörpers nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 21 als Teil von Haushaltsgeräten, Kommunikationsgeräten, Hobby- oder Sportgeräten, Karosserieteil oder Teil von Karosserieteilen im Automobil-, Schiffs- oder Flugzeugbau, als Teil für Beleuchtungen, Zeichen oder Symbole, Verkaufsstellen oder Kosmetikverkaufsständer, Behältnisse, Heim- oder Bürodekorationen, Möbelanwendungen, Duschtüren und Bürotüren, sowie als Teil in der Bauindustrie, als Wand, als Fensterrahmen, Sitzbank, Leuchtenabdeckung, Streuscheibe, LED Linsen, LED Körper, LED Halbleiterabdeckung, in Solarmodulen, im Automobilscheinwerfer als Linse, Spiegel, Halterung und Abdeckung, Sensorabdeckungen und/oder zur Automobilverglasung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/063443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F220/10 C08F220/18 C08F220/56

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)
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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 824 452 A (NOZAKI KOJI [JP] ET AL) 20 October 1998 (1998-10-20) the whole document	1-22
A	EP 0 431 903 A2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 12 June 1991 (1991-06-12) the whole document	1-22
A	EP 1 806 614 A1 (SEED CO LTD [JP]) 11 July 2007 (2007-07-11) the whole document	1-22

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 December 2009	19/01/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Rouault, Yannick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/063443

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5824452 A	20-10-1998	JP 8262717 A	11-10-1996
EP 0431903 A2	12-06-1991	CA 2031783 A1	09-06-1991
		CN 1052312 A	19-06-1991
		JP 3195710 A	27-08-1991
EP 1806614 A1	11-07-2007	WO 2006035611 A1	06-04-2006
		JP 2006126797 A	18-05-2006
		US 2008094570 A1	24-04-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/063443

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F220/10 C08F220/18 C08F220/56

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 824 452 A (NOZAKI KOJI [JP] ET AL) 20. Oktober 1998 (1998-10-20) das ganze Dokument	1-22
A	EP 0 431 903 A2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 12. Juni 1991 (1991-06-12) das ganze Dokument	1-22
A	EP 1 806 614 A1 (SEED CO LTD [JP]) 11. Juli 2007 (2007-07-11) das ganze Dokument	1-22

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Dezember 2009	19/01/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Rouault, Yannick

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/063443

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5824452 A	20-10-1998	JP 8262717 A	11-10-1996
EP 0431903 A2	12-06-1991	CA 2031783 A1	09-06-1991
		CN 1052312 A	19-06-1991
		JP 3195710 A	27-08-1991
EP 1806614 A1	11-07-2007	WO 2006035611 A1	06-04-2006
		JP 2006126797 A	18-05-2006
		US 2008094570 A1	24-04-2008