

(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
1. Mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/035758 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 77/00**,
C08K 7/00, 3/34 // (C08L 77/00, 51:04)

MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10098

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. September 2002 (10.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 46 705.2 21. September 2001 (21.09.2001) DE
101 49 152.2 4. Oktober 2001 (04.10.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **VATHAUER, Marc**
[DE/DE]; Max-Pechstein-Str. 18, 50858 Köln (DE).
QUAAS, Gerwolf [DE/DE]; Bilharzstr. 11, 51061
Köln (DE). **WITTMANN, Dieter** [DE/DE]; Ernst-Ludwig-
Kirchner-Str. 41, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

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.

(54) Title: MODIFIED SHOCK-RESISTANT POLYMER COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: SCHLAGZÄHMODIFIZIERTE POLYMER-ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to modified shock-resistant polyamide compositions and moulded articles produced therefrom which are particularly suitable for on-line lacquering. The invention also relates to said on-line lacquered moulded articles.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte Polyamid-Zusammensetzungen und daraus hergestellte Formteile, die sich insbesondere zur Online-Lackierung eignen sowie die on-line lackierten Formteile.



WO 03/035758 A1

Schlagzähmodifizierte Polymer-Zusammensetzungen

Die Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte Polyamid-Zusammensetzungen und
5 daraus hergestellte Formteile, die sich insbesondere zur Online-Lackierung eignen
sowie die online lackierten Formteile.

DE-A 101 019 225 beschreibt allgemein Polymer-Zusammensetzungen enthaltend
Polyamid, Pfropfpolymerisat, Vinyl(co)polymerisat, Verträglichkeitsvermittler und
10 feinstteilige mineralische Partikel mit anisotroper Partikelgeometrie. Die Zu-
sammensetzung gemäß vorliegender Erfindung ist eine Auswahl im Hinblick auf
diese Offenbarung. In DE-A 101 019 225 wird auch nicht erwähnt, dass die dort
beschriebene Zusammensetzungen online lackiert werden können.

15 Aus der EP 0 202 214 A sind Polymerblends aus einem Polyamid, einem Sty-
rol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem Verträglichkeitsvermittler bekannt. Als
Verträglichkeitsvermittler wird ein Copolymer aus einem vinylaromatischen Mono-
mer und Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁ bis C₄-Alkylmethacrylat oder C₁ bis C₄-
Alkylacrylat in einem Gewichtsverhältnis von 85:15 bis 15:85 eingesetzt. Durch den
20 Einsatz von Verträglichkeitsvermittlern soll eine erhöhte Schlagzähigkeit erreicht
werden. Nachteilig an den in dieser Druckschrift beschriebenen Polymerblends ist,
dass sie für Dünnwandapplikationen eine zu geringe Steifigkeit und einen zu hohen
Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

25 Aus JP 11 241 016.A2 sind Polyamid-Formmassen bekannt, die neben Polyamid
kautschukmodifizierte Styrolpolymere, Pfropfpolymere auf Basis von Ethylen/Pro-
pylen-Kautschuken und Talk mit einem Teilchendurchmesser von 1 bis 4 µm ent-
halten.

30 EP-A 0 718 350 beschreibt Polymerblends aus einem kristallinen und einem
amorphen bzw. halbkristallinen Polymer sowie 2 bis 7 Gew.-% elektrisch leitfähigem

Kohlenstoff (Ruß) zur Herstellung geformter, thermoplastischer Gegenstände, die in einem weiteren Schritt elektrostatisch lackiert werden.

5 Allgemein bekannt ist ferner der Einsatz von feinteiligen anorganischen Materialien in bestimmten Polymer-Zusammensetzungen, insbesondere in Polycarbonat-Zusammensetzungen. Die anorganischen Materialien werden in diesen Zusammensetzungen beispielsweise als Verstärkungsstoff zur Erhöhung der Steifigkeit und Zugfestigkeit, zur Erhöhung der Dimensionsstabilität bei Temperaturschwankungen, zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften oder - in flammwidrigen Materialien - auch als
10 Flammschutzsynergist eingesetzt. Verwendet werden sowohl mineralische als auch künstlich gewonnene Materialien. So werden in der US-A 5 714 537 beispielsweise Polycarbonat-Blends beschrieben, die zur Verbesserung der Steifigkeit und linearen Wärmeausdehnungsfestigkeit bestimmte anorganische Füllstoffe enthalten.

15 In der DE 39 38 421 A1 werden ferner Formmassen aus Polyamiden und speziellen, tert.-Alkylester enthaltenden Pfropfpolymerisaten beschrieben. Diese Polymere weisen zwar einen hohen Glanz der Oberfläche und eine gute Dimensionsstabilität auf. Wünschenswert wäre jedoch eine weitere Verbesserung der Schlagzähigkeit, wie sie für Dünnwandapplikationen erforderlich ist.

20 Aus der EP 0 785 234 A1 sind kautschukmodifizierte Polymer-Zusammensetzungen bekannt, die als Verträglichkeitsvermittler ein Terpolymer aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid enthalten. Der Zusatz der Verträglichkeitsvermittler führt zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen. Nachteilig ist jedoch, dass das Gesamteigenschaftsprofil des Polymers, insbesondere das Verarbeitungsverhalten beim Spritzguss unter
25 der Zugabe des Verträglichkeitsvermittlers leidet.

Aus der WO 01/34703 sind schlagzähmodifizierte Polyethylenterephthalat/
30 Polycarbonat Blends bekannt, die sich zur Online-Lackierung eignen. Polyamid-Blends werden nicht beschrieben.

Bekannt für einige Inline-Anwendungen ist das Noryl® GTX der General Electric Plastics. Es handelt sich dabei um ein Blend enthaltend Polyamid und Polyphenylen-ether (PA/PPO Blend).

5

Karosserieaußenteile aus Kunststoffen müssen in der Regel lackiert werden. Im Falle wagenfarbig eingefärbter Kunststoffe werden die daraus hergestellten Karosserieanbauteile in der Regel mit einer oder mehreren Schichten durchsichtiger Lacke überzogen. Im Falle nicht wagenfarbig eingefärbter Kunststoffe werden die daraus hergestellten Karosserieanbauteile mit mehreren Lackschichten lackiert, wobei mindestens eine der Schichten farbgebend ist (Decklack). Je nach Wärmeformbeständigkeit der Kunststoffe wird hier zwischen unterschiedlichen Verfahren unterschieden, die im Zeitpunkt der Anbringung der Kunststoffanbauteile an das Karosserieaußenteil differieren. Wenn die Kunststoffanbauteile den gesamten Lackierprozeß mit durchlaufen, spricht man allgemein von einer „online“ Lackierung, die die höchste Anforderung an die Wärmeformbeständigkeit des Kunststoffes stellt. Bei der sogenannten „inline“ Lackierung wird das Kunststoffanbauteil nach der sogenannten Kathoden Tauch Lackierung (KTL) an das Karosserieaußenteil montiert und in die Lackierstraße eingebracht. Bei der sogenannten „off-line“ Lackierung wird das gesamte Kunststoffanbauteil außerhalb der Lackierstraße bei geringen Temperaturen lackiert und erst anschließend an das Karosserieaußenteil montiert.

10

15

20

25

Der „online“-Prozeß wird von der Automobilindustrie bevorzugt, da er die Arbeitsschritte minimiert und außerdem die beste Farbanpassung von Kunststoff und Blech erreicht wird. Bei diesem Verfahren werden Temperaturen von bis zu 205°C erreicht, so dass hohe Anforderungen an die Wärmeformbeständigkeit des Formteils gestellt werden.

30

Zusätzliche Anforderungen, die an Karosserieanbauteile aus Kunststoff gestellt werden, sind gute Steifigkeit, geringe thermische Ausdehnung sowie Nach-

schwindung, gute Oberflächenqualität, gute Lackierbarkeit, ausreichende Zähigkeit und gute Chemikalienbeständigkeit. Zudem müssen die zur Herstellung der Karosserieaußenteile verwendeten Formmassen eine gute Fließfähigkeit in der Schmelze aufweisen.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polyamidformmassen zur Verfügung zu stellen, die eine ausgezeichnete Wärmeformbeständigkeit und geringe thermische Ausdehnung aufweisen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen zusätzlich eine erhöhte Zugfestigkeit bei gleichzeitig gutem Verarbeitungsverhalten auf.

10

Die Aufgabe wurde gelöst durch eine Polymer-Zusammensetzung enthaltend

- (A) 55 – 90, vorzugsweise 60 – 85, besonders bevorzugt 62 – 80 Gew.-Teile
15 Polyamid
- (B) 0,5 – 50, vorzugsweise 1 - 30, besonders bevorzugt 1 - 25 Gew.-Teile
Pfropfpolymerisat
- (C) 0,1 – 30, vorzugsweise 1 – 20, besonders bevorzugt 2 – 15, insbesondere 4 –
20 13 Gew.-Teile feinstteilige mineralische Partikel mit anisotroper
Partikelgeometrie

Die Summe der Gewichtsteile der Komponenten ergibt 100.

Die Zusammensetzung kann als weitere Komponenten Verträglichkeitsvermittler
25 (Komponente D) und/oder Vinyl(co)polymerisat (Komponente E) enthalten.

Vorzugsweise sind Pfropfpolymerisate auf Basis von Ethylen-Propylen Kautschuken (EPR) oder Kautschuken auf Basis Ethylen-Propylen und nichtkonjugiertem Dien (EPDM) gemäß JP 11 24 1016 A2 als Pfropfgrundlage von den Pfropfpolymerisaten
30 gemäß Komponente B der vorliegenden Erfindung ausgenommen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin auch die Online-lackierten Formteile erhältlich aus den obengenannten Zusammensetzungen.

5 Es wurde gefunden, dass ein Kunststoff mit obiger Zusammensetzung eine ausgezeichnete Wärmeformbeständigkeit zeigt und aufgrund dieser ein Einsatz in „online“-Lackierprozessen gut möglich ist. Außerdem weist er eine Class-A Oberfläche, hohe Steifigkeit und hervorragende Chemikalienresistenz auf.

10 Zu den Besonderheiten der Erfindung zählt, dass spezielle mineralische Partikel als Komponente C der Zusammensetzung eingesetzt werden. Diese zeichnen sich, wie nachfolgend im Einzelnen erläutert, durch eine anisotrope Partikelgeometrie aus. Erfindungsgemäß werden unter Teilchen mit anisotroper Partikelgeometrie solche Teilchen verstanden, deren sogenanntes Aspektverhältnis, d.h. dem Verhältnis aus größer und kleinster Partikelabmessung, größer als 1, vorzugsweise größer als 2 und besonders bevorzugt größer als etwa 5 ist. Solche Teilchen sind zumindest im weitesten
15 Sinne plättchen- oder faserförmig.

Die erfindungsgemäß geeigneten Komponenten der Polymer-Zusammensetzung werden nachfolgend beispielhaft erläutert.

20

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete Polyamide (Komponente A) sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

25

Erfindungsgemäß geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein. Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten
30 geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder

Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexa-methyldiamin und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, Decamethyldiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, m- und/oder p-Xylylendiamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie ϵ -Aminocaprinsäure, ω -Aminoundecansäure oder ω -Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden.

Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethyldiamin und weiteren Diaminen wie 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexa-methylen-

5 diamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und ϵ -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-

10 Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der Stellungsisomeren Diamindicyclohexalmethane eingesetzt werden, die sich zusammensetzen aus

70 bis 99 Mol%	des 4,4'-Diamino-Isomeren,
1 bis 30 Mol%	des 2,4'-Diamino-Isomeren und
0 bis 2 Mol%	des 2,2'-Diamino-Isomeren,

15 gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

20 Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

Die Polyamide können allein oder in beliebiger Mischung untereinander in Komponente A enthalten sein.

25

Komponente B

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere kautschukmodifizierte Ppropfpolymerisate. Das kautschukmodifizierte Ppropfpolymerisat B umfasst ein statistisches (Co)-polymerisat aus Vinylmonomeren B.1, vorzugsweise gemäß B.1.1 und B.1.2, sowie einen mit Vinylmonomeren, vorzugsweise gemäß B.1.1 und B.1.2 gepfropften

30

Kautschuk B.2. Die Herstellung von B erfolgt in bekannter Weise durch radikalische Polymerisation, z.B. nach einem Emulsions-, Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren, wie z.B. in den US-A 3 243 481, US-A 3 509 237, US-A 3 660 535, US-A 4 221 833 und US-A 4 239 863 beschrieben.

5 Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-A 4 937 285 erhältlich sind.

Bevorzugt sind ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von 5 bis 95, vorzugsweise 20

10 bis 90 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren B.1 auf 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen B.2 mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< -10^{\circ}\text{C}$.

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkern-

15 substituierte Styrole wie p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, (Meth)acrylsäure- C_1 - C_8 -alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat. Bevorzugte Monomere B.1.2 sind ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)-Acrylsäure- C_1 - C_8 -alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butyl-

20 säureanhydrid und N-Phenyl-maleinimid oder Mischungen davon.

Besonders bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol, α -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat, besonders bevorzugte Monomere B.1.2 sind Acrylnitril, Malein-

25 säureanhydrid und/oder Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die kautschukmodifizierten Pfropfpolymerisate B geeignete Kautschuke B.2 sind

30 beispielsweise Dienkautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke. Ebenso sind Composite aus verschiedenen der genannten Kautschuke als Pfropfgrundlagen geeignet.

Bevorzugte Kautschuke B.2 sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Vinylmonomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb -10°C liegt. Besonders bevorzugt wird reiner Polybutadienkautschuk. Weitere copolymerisierbare Monomere können bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30, insbesondere bis zu 20 Gew.-% (bezogen auf die Kautschukgrundlage B.2) in der Kautschukgrundlage enthalten sein.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁ bis C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halgoenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylemethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 und DE-A 3 631 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

- 5 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.
- 10 Die Komponente B kann, falls erforderlich und wenn dadurch die Kautschukeigenschaften der Komponente B.2 nicht beeinträchtigt werden, zusätzlich noch geringe Mengen, üblicherweise weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf B.2, vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomeren enthalten. Beispiele für solche vernetzend wirkenden Monomere sind Ester ungesättigter
- 15 Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Alkylendiol-di(meth)-acrylate, Polyester-di(meth)-acrylate, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Trivinylcyanurat, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-
- 20 acrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

- 25 Das kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisat B wird im Falle der Herstellung mittels Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensionspolymerisation erhalten durch Pfropfpolymerisation von 50 bis 99, bevorzugt 65 bis 98, besonders bevorzugt 75 bis 97 Gew.-Teilen eines Gemischs aus 50 bis 99, bevorzugt 60 bis 95 Gew.-Teilen
- 30 Monomeren gemäß B.1.1 und 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomeren

gemäß B.1.2 in Gegenwart von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, besonders bevorzugt 2 bis 15, insbesondere 2 bis 13 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente B.2.

5 Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} der gepfropften Kautschukteilchen weist im Allgemeinen Werte von 0,05 bis 10 μm , vorzugsweise 0,1 bis 5 μm , besonders bevorzugt 0,2 bis 1 μm auf.

10 Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} der resultierenden gepfropften Kautschukteilchen, die mittels Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensionspolymerisationsverfahren erhältlich sind, (ermittelt durch Auszählung an elektronenmikroskopischen Aufnahmen) liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 5 μm , vorzugsweise von 0,8 bis 2,5 μm .

15 Die Pfcopolymerisate können allein oder in beliebiger Mischung untereinander in Komponente B enthalten sein.

Komponente B ist in der erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 1 bis 40 Gew.-Teilen und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 35 Gew.-Teilen enthalten.

20

Komponente C

Erfindungsgemäß geeignete feinstteilige mineralische Partikel sind solche mit anisotroper Partikelgeometrie.

25

Erfindungsgemäß werden unter mineralischen Partikeln mit anisotroper Partikelgeometrie solche Teilchen verstanden, deren sogenanntes Aspekt-Verhältnis - Verhältnis aus größter und kleinster Partikelabmessung - größer als 1, vorzugsweise größer als 2 und besonders bevorzugt größer als etwa 5 ist. Solche Teilchen sind zumindest im weitesten Sinne plättchen- oder faserförmig. Zu solchen Materialien gehören beispielsweise bestimmte Talke und bestimmte (Alumino)Silicate mit Schicht oder

30

Fasergeometrie wie Bentonit, Wollastonit, Glimmer (Mica), Kaolin, Hydrotalcit, Hektorit oder Montmorillonit.

5 Vorzugsweise kommen anorganische Materialien mit schuppen- oder plättchenförmigem Charakter zum Einsatz wie Talk, Glimmer/Tonschichtmineralien, Montmorillonit, letztere auch in einer durch Ionenaustausch modifizierten, organophilen Form, Kaolin und Vermiculit.

10 Besonders bevorzugt ist Talk. Unter Talk wird ein natürlich vorkommender oder synthetisch hergestellter Talk verstanden. Reiner Talk hat die chemische Zusammensetzung $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ und somit einen MgO-Gehalt von 31,9 Gew.-%, einen SiO_2 -Gehalt von 63,4 Gew.-% und einen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser von 4,8 Gew.-%. Es handelt sich um ein Silikat mit Schichtstruktur.

15 Bevorzugt sind Talktypen hoher Reinheit. Diese enthalten beispielsweise einen MgO-Gehalt von 28 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 33 Gew.-%, besonders bevorzugt 30,5 bis 32 Gew.-% und einen SiO_2 -Gehalt von 55 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 58 bis 64 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 62,5 Gew.-%. Bevorzugte Talktypen zeichnen sich des Weiteren durch einen Al_2O_3 -Gehalt von < 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von < 1 Gew.-%, insbesondere von $< 0,7$ Gew.-% aus.

20

Vorteilhaft ist insbesondere auch der Einsatz von Talk in Form von feinvermahlenden Typen mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $< 10 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 5 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $< 2,5 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt $\leq 1,5 \mu\text{m}$. Insbesondere

25 bevorzugt ist der Einsatz von Talk mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von 350 nm bis $1,5 \mu\text{m}$.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser im Sinne dieser Erfindung bedeutet den mittleren Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach

30 W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782-796.

Des Weiteren können die mineralischen Teilchen mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert, beispielsweise silanisiert, sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

5

Für den Einsatz in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung besonders geeignete feinstteilige mineralische Partikel mit anisotroper Partikelgeometrie sind ferner die in den US-A 5 714 537 und US-A 5 091 461 beschriebenen anorganischen Materialien.

10 Dabei handelt es sich um Talk, Ton oder ein Material von ähnlichem Typ, der eine Zahlendurchschnittsteilchengröße von $\leq 10 \mu\text{m}$ und ein Verhältnis von Durchmesser zu Dicke (D/T) von 4 bis 30 besitzt. Mehrere Sorten von Talk- und Tonfüllstoffmaterialien haben sich als besonders geeignet herausgestellt.

15 Wie in der US-A 5 091 461 beschrieben, eignen sich insbesondere längliche oder plattenförmige Materialien mit den angegebenen kleinen Teilchen, verglichen mit fibrillenförmigen oder kugelförmigen Füllstoffen. Hoch bevorzugt sind solche Zusammensetzungen, welche Partikel enthalten, die ein Verhältnis Durchmesser/Dicke (D/T), gemessen nach der in der US-A 5 714 537 beschriebenen

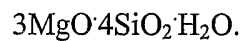
20 Weise von wenigstens 4, bevorzugt wenigstens 6, mehr bevorzugt wenigstens 7, haben. Hinsichtlich des Maximalwertes für das Verhältnis D/T wurde es als wünschenswert gefunden, einen Wert bis zu und einschließlich 30 zu haben, bevorzugt bis zu und einschließlich 24, mehr bevorzugt bis zu und einschließlich 18, noch mehr bevorzugt bis zu und einschließlich 13 und am meisten bevorzugt bis zu
25 und einschließlich 10.

Bevorzugt zu verwendende mineralische Partikel sind die bekannten Mineralien Talksorten und Tonsorten. Besonders bevorzugt sind die nicht kalzinierten Talkum-

30 Talkumsorten und Tonsorten sind allgemein bekannte Füllstoffe für verschiedene polymere Harze. In den US-A 5 091 461, US-A 3 424 703 und EP-A 391 413 sind

diese Materialien und ihre Eignung als Füllstoff für polymere Harze allgemein beschrieben.

Die am besten geeigneten Sorten des Minerals Talk sind hydratisierte Magnesiumsilikate, wie sie allgemein durch die theoretische Formel wiedergegeben werden:



Die Zusammensetzungen der Talksorten können etwas mit dem Ort variieren, an welchem sie abgebaut werden. Beispielsweise entsprechen Talkumsorten aus Montana weitgehend dieser theoretischen Zusammensetzung. Geeignete Sorten des Minerals Talk dieses Typs sind kommerziell als Mikrotalk MP 25-38 und Mikrotalk MP 10-52 von Pfizer erhältlich.

Die am meisten geeigneten Tonsorten sind wasserhaltige Verbindungen vom Aluminosilikattyp, welche allgemein durch die Formel wiedergegeben werden:



Geeignete Tonmaterialien sind kommerziell als Ton der Sorte Tex 10R von Anglo American Clay Co. erhältlich.

Vorzugsweise weisen diese mineralischen Teilchen eine Zahlendurchschnittsteilchengröße, gemessen durch Coulter Counter, von weniger als oder gleich 10 Mikrometer (μm), mehr bevorzugt weniger als oder gleich 2 μm , noch mehr bevorzugt von weniger als oder gleich 1,5 μm und am meisten bevorzugt weniger als oder gleich 1,1 μm auf. In Abhängigkeit von der Art des Mahlens oder der Herstellung können solche Füllstoffe Zahlendurchschnittsteilchengrößen von wenigstens 0,05 μm , bevorzugt wenigstens 0,1 μm und mehr bevorzugt wenigstens 0,5 μm haben.

Ferner weisen diese mineralischen Teilchen im Allgemeinen eine maximale Teilchengröße von weniger als oder gleich 50 µm, bevorzugt weniger als oder gleich 30 µm, mehr bevorzugt weniger als oder gleich 25 µm, noch mehr bevorzugt weniger als oder gleich 20 µm und am meisten bevorzugt weniger als oder gleich 15 µm.

5

Ein anderer Weg für die Spezifizierung der gewünschten gleichförmigen kleinen Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung der bevorzugt bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendeten mineralischen Partikel besteht in der Angabe, dass wenigstens 98 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 99 Gew.-%, der Teilchen hiervon in der fertigen Mischung einen Äquivalentkugelvolumendurchmesser von weniger als 44 µm, bevorzugt weniger als 20 µm besitzen. Der Gewichtsprozentsatz der Füllstoffteilchen mit solchen Durchmessern kann gleichermaßen durch die Teilchengrößenanalyse mit einem Coulter Counter gemessen werden.

10

15

Die mineralischen Partikel können als Pulver, Pasten, Sole Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

20

Die Materialien können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Formmassen eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren von Formmassen und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z. B. in Flammenschutzadditiven und wenigstens einer Komponente der erfindungsgemäßen Formmassen in Monomeren oder Lösungsmitteln, oder die Cofällung von einer thermoplastischen Komponente und den feinstteiligen anorganischen Pulvern, z.B. durch Cofällung einer wässrigen Emulsion und den feinstteiligen anorganischen Pulvern dar, gegebenenfalls in Form von Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien.

25

30

Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugt als mineralische Partikel einsetzbare Substanzen sind Tremin® 939-300EST der Quarzwerke GmbH, Frechen, Deutschland

(aminosilan-beschichtetes Wollastonit mit einem mittleren Nadeldurchmesser von 3 μm), Finntalc® M30SL der Omya GmbH, Köln, Deutschland (unbeschichteter Talk mit einer Partikelgröße $d_{50} = 8,5 \mu\text{m}$) Wicroll® 40PA der Omya GmbH, Köln, Deutschland (silanisierter Wollastonit mit einer Partikelgröße $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) sowie
5 Burgess® 2211 der Omya GmbH, Köln, Deutschland (aminosilan-beschichtetes Aluminiumsilikat mit einer Partikelgröße $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$), Naintsch A3 (siehe Beispiele, Komponente C)

Die mineralischen Partikel der Komponente C können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-Teilen, besonders
10 bevorzugt 0 bis 20 Gew.-Teilen, falls enthalten, in am meisten bevorzugter Weise 0,4 bis 13 Gew.-Teilen, enthalten sein.

Komponente D

15 Als Verträglichkeitsvermittler werden vorzugsweise thermoplastische Polymere mit polaren Gruppen eingesetzt.

Erfindungsgemäß kommen demgemäß Polymere zum Einsatz, die
20

D.1 ein vinylaromatisches Monomer,

D.2 wenigstens ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe C_2 bis C_{12} -Alkylmethacrylate, C_2 bis C_{12} -Alkylacrylate, Methacrylnitrile und Acrylnitrile und

25

D.3 α,β -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride enthalten.

Als vinylaromatische Monomere D.1 ist Styrol besonders bevorzugt.

30 Für die Komponente D.2 ist besonders bevorzugt Acrylnitril.

Für α,β -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride D.3 ist besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid.

Vorzugsweise werden als Komponente D.1, D.2 und D.3 Terpolymere der genannten
5 Monomeren eingesetzt. Demgemäß kommen vorzugsweise Terpolymere von Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid zum Einsatz. Diese Terpolymere tragen insbesondere zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Reißdehnung bei. Die Menge an Maleinsäureanhydrid in dem Terpolymer kann in weiten Grenzen schwanken. Vorzugsweise beträgt die Menge 0,2 bis 5 mol%.
10 Besonders bevorzugt sind Mengen zwischen 0,5 und 1,5 mol%. In diesem Bereich werden besonders gute mechanische Eigenschaften bezüglich Zugfestigkeit und Reißdehnung erzielt.

Das Terpolymer kann in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Eine geeignete
15 Methode ist das Lösen von Monomerkomponenten des Terpolymers, z.B. des Styrols, Maleinsäureanhydrids oder Acrylnitrils in einem geeigneten Lösemittel, z.B. Methylethylketon (MEK). Zu dieser Lösung werden ein oder gegebenenfalls mehrere chemische Initiatoren hinzugesetzt. Geeignete Initiatoren sind z.B. Peroxide. Sodann wird das Gemisch für mehrere Stunden bei erhöhten Temperaturen polymerisiert.
20 Anschließend werden das Lösemittel und die nicht umgesetzten Monomere in an sich bekannter Weise entfernt.

Das Verhältnis zwischen der Komponente D.1 (vinylaromatisches Monomer) und der
25 Komponente D.2, z.B. dem Acrylnitrilmonomer in dem Terpolymer liegt vorzugsweise zwischen 80:20 und 50:50. Um die Mischbarkeit des Terpolymers mit dem Pfropfcopolymer B zu verbessern, wird vorzugsweise eine Menge an vinylaromatischen Monomer D.1 ausgewählt, die der Menge des Vinylmonomeren B.1 in dem Pfropfcopolymer B entspricht.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verträglichkeitsvermittler D sind in den EP-A 785 234 und EP-A 202 214 beschrieben. Erfindungsgemäß bevorzugt sind insbesondere die in der EP-A 785 234 genannten Polymere.

- 5 Die Verträglichkeitsvermittler können in Komponente D allein oder in beliebiger Mischung untereinander enthalten sein.

Eine weitere, als Verträglichkeitsvermittler besonders bevorzugte Substanz ist ein Terpolymer von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 2,1:1 enthaltend
10 1 Mol% Maleinsäureanhydrid.

Die Menge der Komponente D in den erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen liegt vorzugsweise zwischen 0,5 und 30 Gew.-Teilen, insbesondere zwischen 1 und 20 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt zwischen 2 und 10 Gew.-
15 Teilen. Höchst bevorzugt sind Mengen zwischen 3 und 7 Gew.-Teilen.

Komponente E

Die Komponente E umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(Co)Polymerisate.
20

Geeignete Vinyl(Co)Polymerisate für Komponente E sind Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren
25 sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

E.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie
30 Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

5 E.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat) und/oder Imide ungesättigter Carbonsäuren (z.B. N-Phenylmaleinimid).

Die (Co)Polymerisate E sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

10 Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus E.1 Styrol und E.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate E sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) 15 zwischen 15.000 und 200.000.

Die Vinyl(Co)Polymerisate können in Komponente E allein oder in beliebiger Mischung untereinander enthalten sein.

20

Die Komponente E ist in der Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-Teilen, insbesondere von 0 bis 25 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt von 0 bis 20 Gew.-Teilen, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-Teilen 25 enthalten.

25

Komponente F

Die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen können übliche Additive, wie Flammenschutzmittel, Anti-Dripping-Mittel, feinststeilige anorganische Verbindungen, 30 verschieden von Komponente D, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel,

Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können im Allgemeinen 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Zusammensetzung, Flammenschutzmittel enthalten. Beispielfhaft werden als Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxide, Titandioxide, Antimonoxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdänoxid, Ammoniummolybdat, Zinnborat, Ammoniumborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Als Flammschutzverbindungen können ferner Phosphorverbindungen, wie sie in der EP-A 363 608, EP-A 345 522 und/oder EP-A 640 655 beschrieben sind, eingesetzt werden.

Als weitere Füll- und Verstärkungsmaterialien kommen solche, die von Komponente E) verschieden sind in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, Kaoline, Talke, Glimmer, Silicate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit, Mika, Kohlefasern oder deren Mischungen. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppel-

wellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei das Entformungsmittel in Form einer koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl
5 sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen können zur Herstellung von
10 Formteilen jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formteile durch Spritzguss hergestellt werden. Beispiele für Formteile sind: Gehäuseteile jeder Art, beispielsweise für Haushaltsgeräte wie Elektrorasierapparate, Flatscreens, Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz- und Schienenfahrzeuge. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

15 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formteilen verwendet werden:

20 Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Busse, andere Kraftfahrzeuge und Luftfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler und andere Karosserieteile für KFZ, Wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen,
25 Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formteilen durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Formteilen jeg-

licher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formteile aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

5 Aufgrund der ausgezeichneten Online-Lackierbarkeit sind die online-lackierten Formteile, vorzugsweise online-lackierte Kfz-Außenteile, beispielsweise Radkästen, Kotflügel, Spiegelaußengehäuse etc., ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Entsprechend den Angaben der Tabelle 1 werden die Zusammensetzungen hergestellt, zu Prüfkörpern weiterverarbeitet und geprüft.

5

Komponente A1

Polyamid 6.6 (Radipol[®] A45, Chimica SPA, Cologno Mouzese).

10

Komponente A2

Noryl[®] GTX 974, General Electric Plastics, Bergen op Zoomen, Niederlande.

Komponente B

15

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmig vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

20

Komponente C

Naintsch A3 (Naintsch Mineralwerke GmbH, Graz, Österreich)

Talk mit einem mittleren Partikeldurchmesser (d_{50}) lt. Herstellerangabe von $1,2 \mu\text{m}$.

25

Komponente D

Terpolymer von Styrol und Acrylnitril mit einem Gewichtsverhältnis von 2,1:1 enthaltend 1 Mol% Maleinsäureanhydrid.

30

Komponente E

5 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente F

10 Additive s. Tabelle 1

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

15 Das Mischen der Komponenten der Zusammensetzungen erfolgt auf einem 3-l-Innenknetzer. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit HDT erfolgt gemäß ISOR 75.

20 Die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten längs ($10^{-4} \times \text{K}^{-1}$) erfolgte gemäß ASTM E 831.

25 Zur Bestimmung der optischen Schwindungsmessung wird eine 60 x 60 x 2 mm Platte bei einer Massetemperatur von 260°C, einem Druck von 500 bar und einer Werkzeugtemperatur von 80°C gespritzt. Diese Platte wird dann sofort in Längs- und Querrichtung vermessen, anschließend 1 h bei 80°C getempert und dann wieder vermessen. Die Differenz der Längenmessungen wird in % als Längen- bzw. Breitenschwindung angegeben. Dieses Vorgehen wird fünfmal wiederholt und der Mittelwert angegeben.

30 Die Ergebnisse der einzelnen Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel/Komponenten		V1	1	2
A1	Polyamid 6,6		65,91	62,62
A2	Noryl® GTX 974	100		
B	Pfopfolymerisat		20,00	19,05
C	Talk		9,42	8,95
D	Verträglichkeitsvermittler			4,92
E	Styrol/Acrylnitril -Copolymer		3,01	2,86
F1	Entformungsmittel		0,25	0,25
F2	Stabilisatoren		1,41	1,35
Eigenschaften				
a_n (RT)	[kJ/m ²]	n.g. ¹⁾	66,3 s ²⁾	n.g. ¹⁾
E-Modul	[Gpa]	2150	3000	3200
HDT B	[°C]	180	186	194
Schwindung	[%]	1,3	-	0,95
Therm. Ausdehnungskoeffizient	10 ⁻⁴ /K	0,76	0,76	0,75
Oberfläche		i.O. ³⁾		i.O.

¹⁾ n.g. = nicht gebrochen

5 ²⁾ s = sprödes Bruchverhalten

³⁾ i.O. = in Ordnung (class A)

Bei einer Online-Lackierung durchlief Material des Beispiels (2) die komplette Lackierstraße. Die anschließende Austestung ergab eine bessere Zähigkeit als bei V1, eine ebenso gute Oberfläche und ein besseres Schwindungsverhalten.

10

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend
 - 5 A) 55 bis 90 Gew.-Teile Polyamid,
 - B) 0,5 bis 50 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat
 - C) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mineralische Partikel mit anisotroper Partikelgeometrie,
- 10 wobei Pfropfpolymerisate auf Basis von Ethylen-Propylen-Kautschuken oder Kautschuken auf Basis Ethylen-Propylen und nicht konjugiertem Dien als Pfropfgrundlage ausgenommen sind und wobei die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten auf 100 normiert wird.
- 15 2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend Verträglichkeitsvermittler als weitere Komponente D).
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, enthaltend 0,5 bis 50 Gew.-Teile Verträglichkeitsvermittler.
- 20 4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 3 enthaltend Vinyl(co)polymerisat.
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4 enthaltend bis zu 30 Gew.-Teilen Vinyl(co)polymerisat.
- 25 6. Zusammensetzung gemäß Ansprüche 1 bis 5 enthaltend mineralische Partikel mit einem Aspekt-Verhältnis größer als 1.
7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 6 enthaltend mineralische Partikel mit
30 einem Aspekt-Verhältnis größer als 2.

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7 enthaltend mineralische Partikel mit einem Aspekt-Verhältnis größer 5.
- 5 9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 8 enthaltend mineralische Partikel, welche plättchen- oder faserförmig sind.
- 10 10. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 9, wobei die mineralischen Partikel ausgewählt sind aus mindestens einem aus Talk, Silicaten und Alumosilicaten mit Schicht- oder Fasergeometrie.
11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, wobei die mineralischen Partikel ausgewählt sind aus mindestens einem aus der Gruppe Bentonit, Wollastonit, Glimmer, Kaolin, Hydrotalcit, Hektorit und Montmorillonit.
- 15 12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, wobei als mineralische Partikel Talk mit einem Magnesiumoxid-Gehalt von 28 bis 35 Gew.-% und einem Siliciumdioxid-Gehalt von 55 bis 65 Gew.-% enthalten ist.
- 20 13. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 11 enthaltend Talk mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $<10 \mu\text{m}$.
- 25 14. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 13 enthaltend Ppropfpolymerisat aus wenigstens einem Vinylmonomeren auf mindestens eine Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur $\leq 10^\circ\text{C}$.
15. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 13, enthaltend Ppropfpolymerisat von wenigstens einem Monomer ausgewählt aus
- 30 B.1.1 Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole (Meth)Acrylsäure- C_1 - C_8 -Alkylester und

B.1.2 ungesättigten Nitrilen, (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester und Derivaten ungesättigter Carbonsäuren auf

eine Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur $\leq 10^{\circ}\text{C}$.

5

16. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 15, wobei die Pfropfgrundlage ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk der Gruppe der Dienkautschuke, Copolymerisate von Dienkautschuken, Acrylatkautschuken, Polyurethansilikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuken.

10

17. Zusammensetzung gemäß Anspruch 16, wobei die Pfropfgrundlage ausgewählt ist aus Dienkautschuken, Copolymerisat aus Dienen und Vinylmonomeren oder Mischungen hieraus.

15

18. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 17 enthaltend mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate Flammschutzmittel, Anti-Dripping-Mittel, Füll- und Verstärkungstoffe, verschieden von Komponente C, und Additive.

20

19. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 18 zur Herstellung von Formteilen.

20. Formteile erhältlich aus Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 18.

25

21. Online-lackierte Kfz-Außenteile gemäß Anspruch 1 bis 18.

22. Verwendung der Zusammensetzung enthaltend

A) 55 bis 90 Gew.-Teile Polyamid,

30

B) 0,5 bis 50 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat

- C) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mineralische Partikel mit anisotroper Partikelgeometrie,

zur Herstellung von Formteilen, welche online lackiert werden.

5

23. Online-lackierte Formteile erhältlich aus Zusammensetzungen enthaltend

A) 55 bis 90 Gew.-Teile Polyamid,

B) 0,5 bis 50 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat

- 10 C) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mineralische Partikel mit anisotroper Partikelgeometrie.

24. Online-lackierte Kfz-Außenteile gemäß Anspruch 23.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L77/00 C08K7/00 C08K3/34 //(C08L77/00,51:04)

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 C08K

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, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 90241 A (QUAAS GERWOLF ;BAYER AG (DE); WARTH HOLGER (DE); WITTMANN DIETER) 29 November 2001 (2001-11-29) claims 1-29; examples 2-5 ---	1-20
X	EP 1 022 117 A (HONDA MOTOR CO LTD ;NIPPON A & L INC (JP)) 26 July 2000 (2000-07-26) paragraph '0007! - paragraph '0040!; claims 1-7; example 3 ---	1-20
X	US 5 798 403 A (KOBAYASHI HIROSHI ET AL) 25 August 1998 (1998-08-25) claims 1-6; examples 1-9 ---	1-20
	-/--	

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 9 December 2002	Date of mailing of the international search report 30/12/2002
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 Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No
PCT/EP 02/10098

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11 241016 A (HONDA MOTOR CO LTD;SUMIKA ABS LATEX KK) 7 September 1999 (1999-09-07) cited in the application claim 1 -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

al Application No

PCT/EP 02/10098

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0190241	A	29-11-2001	DE 10024935 A1	22-11-2001
			DE 10024933 A1	22-11-2001
			DE 10109225 A1	05-09-2002
			AU 5482901 A	03-12-2001
			AU 5839401 A	03-12-2001
			AU 6028201 A	03-12-2001
			WO 0190241 A1	29-11-2001
			WO 0190246 A1	29-11-2001
			WO 0190247 A1	29-11-2001
EP 1022117	A	26-07-2000	JP 2000212431 A	02-08-2000
			EP 1022117 A1	26-07-2000
			US 6274243 B1	14-08-2001
US 5798403	A	25-08-1998	JP 8143768 A	04-06-1996
			WO 9615192 A1	23-05-1996
JP 11241016	A	07-09-1999	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ales Aktenzeichen
PCT/EP 02/10098

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L77/00 C08K7/00 C08K3/34 //(C08L77/00,51:04)

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08K

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, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 01 90241 A (QUAAS GERWOLF ;BAYER AG (DE); WARTH HOLGER (DE); WITTMANN DIETER ()) 29. November 2001 (2001-11-29) Ansprüche 1-29; Beispiele 2-5	1-20
X	EP 1 022 117 A (HONDA MOTOR CO LTD ;NIPPON A & L INC (JP)) 26. Juli 2000 (2000-07-26) Absatz '0007! - Absatz '0040!; Ansprüche 1-7; Beispiel 3	1-20
X	US 5 798 403 A (KOBAYASHI HIROSHI ET AL) 25. August 1998 (1998-08-25) Ansprüche 1-6; Beispiele 1-9	1-20
	-/--	

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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. Dezember 2002	30/12/2002

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 Hoffmann, K
---	--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 11 241016 A (HONDA MOTOR CO LTD;SUMIKA ABS LATEX KK) 7. September 1999 (1999-09-07) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1-24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

es Aktenzeichen

PCT/EP 02/10098

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0190241	A	29-11-2001	DE	10024935 A1	22-11-2001
			DE	10024933 A1	22-11-2001
			DE	10109225 A1	05-09-2002
			AU	5482901 A	03-12-2001
			AU	5839401 A	03-12-2001
			AU	6028201 A	03-12-2001
			WO	0190241 A1	29-11-2001
			WO	0190246 A1	29-11-2001
			WO	0190247 A1	29-11-2001
EP 1022117	A	26-07-2000	JP	2000212431 A	02-08-2000
			EP	1022117 A1	26-07-2000
			US	6274243 B1	14-08-2001
US 5798403	A	25-08-1998	JP	8143768 A	04-06-1996
			WO	9615192 A1	23-05-1996
JP 11241016	A	07-09-1999	KEINE		