

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 23/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/25766 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. September 1995 (28.09.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00960 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. März 1995 (15.03.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 09 462.0 20. März 1994 (20.03.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TECHNO-POLYMER HANS-JOACHIM KUHL [DE/DE]; Osemundstrasse 6, D-58809 Neuenrade (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUHL, Hans-Joachim [DE/DE]; Borketalstrasse 6, D-58809 Neuenrade (DE). (74) Anwalt: GODEMEYER, Thomas; Hauptstrasse 58, D-51491 Overath (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, UG, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING IT AND ITS USE (54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG (57) Abstract <p>The object of the invention is a thermoplastic moulding compound containing, in relation to the total mass, a) 10 to 50 wt. % of a copolymer of ethylene, a vinyl ester, a C₂-C₄ alkane carboxylic acid and/or a C₁-C₄ alkyl ester, a C₃-C₅ alkene carboxylic acid; b) 10 to 40 wt. % of an ethylene polymer of 97 to 85 wt. % ethylene and 3 to 15 wt. % of a C₄-C₁₀ 1-olefine, <u>in which</u> (i) there are 3 to 50 wt. % of an approximately linear ethylene polymer with a C₃-C₂₀ 1-olefine where the linear ethylene polymer has, per 1000 carbon atoms, 0.01 to 3 side chains with at least 6 carbon atoms, a melting/creeping index ratio I₁₀/I₂ of over 5.63 measured according to ASTM-1238, a molecular weight distribution M_w/M_n of 1.5 to 2.5 and a critical shear stress at the start of the raw melt break of under 4 x 10⁶ dyne/cm², or (ii) a thermoplastic rubber or a mixture thereof. The thermoplastic moulding compounds are especially suitable for making sealing webs.</p> (57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der Erfindung ist eine thermoplastische Formmasse enthaltend bezogen auf die Gesamtmasse a) 10-50 Gewichtsprozent eines Copolymerisats aus Ethylen, einem Vinylester, einer C₂-C₄ Alkancarbonsäure und/oder eines C₁-C₄ Alkylesters, einer C₃-C₅ Alkencarbonsäure; b) 10-40 Gewichtsprozent eines Ethylenpolymerisats aus 97-85 Gewichtsprozent Ethylen und 3-15 Gewichtsprozent eines C₄-C₁₀ 1-Olefins, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß (i) 3-50 Gewichtsprozent eines annähernd linearen Ethylenpolymerisats mit einem C₃-C₂₀ 1-Olefin enthalten sind, wobei das lineare Ethylenpolymerisat 0,01-3 Seitenketten mit größer gleich 6 Kohlenstoffatomen pro 1000 Kohlenstoffatome besitzt, ein Schmelz-/Fließindexverhältnis von I₁₀/I₂ größer gleich 5,63 gemessen nach ASTM-1238 besitzt, eine Molekulargewichtsverteilung von M_w/M_n von 1,5 zu 2,5 besitzt und eine kritische Scherspannung beim Beginn des Rohschmelzbruchs von kleiner 4 x 10⁶ dyne/cm² besitzt oder (ii) ein thermoplastischer Kautschuk oder ein Gemisch derselben enthalten sind. Die thermoplastischen Formmassen dienen insbesondere zur Herstellung von Dichtungsbahnen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Thermoplastische Formmasse, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Gegenstand der Erfindung ist eine thermoplastische Formmasse enthaltend, bezogen auf die Gesamtmasse 10 bis 50 Gewichtsprozent eines Copolymerisats aus Ethylen, einem Vinylester, einer C₂ - C₄ Alkancarbonsäure und/oder eines C₁ - C₄ Alkylesters, einer C₃ - C₅ Alkencarbonsäure und 10 - 40 Gewichtsprozent eines Ethylenpolymerisats aus Ethylen und 1-Olefin.

Die thermoplastischen Formmassen dienen beispielsweise zur Herstellung von Dichtungsbahnen für den Hoch- und Tiefbau.

Aus dem Stand der Technik sind bereits thermoplastische Formmassen bekannt.

Die DE-OS 23 53 439 beschreibt Stoffmischungen auf der Basis von Ethylencopolymerisaten und Bitumen. Diese Stoffmischungen bestehen aus einem Ethylencopolymerisat eines ethylenisch ungesättigten Comonomeren und Bitumen, wobei die Stoffmischung zusätzlich ein Metallsalz einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure enthält.

Die DE-PS 25 106 97 beschreibt Formmassen auf der Basis von Bitumen und Alkylencopolymerisaten. Diese Formmassen enthalten neben Bitumen ein Copolymerisat aus Olefin und ungesättigten Carbonsäuren, wobei zusätzlich noch aliphatische Alkohole mit mindestens 14 Kohlenstoffatomen enthalten sind. Die so beschriebenen Formmassen eignen sich als Korrosionsschutz für beliebige Gegenstände und zur Herstellung elastischer Korrosionsschutzbinden für Rohrleitungen. Sie sind besonders geeignet zur Herstellung von Dachdichtungsbahnen, die mit Glasvliesgewebe kaschiert werden. Sie können auch in feinteiliger Form zur Herstellung von Überzügen nach dem Wirbelsinter- und Flamm-spritzverfahren

-2-

verwendet werden. Die Formmassen finden auch Anwendung im Hoch- und Tiefbau.

Die EP-OS 0 064 630 beschreibt flammhemmende thermoplastische Formmassen auf Basis von Polyolefin-Bitumen-Mischungen und deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Abdichtungsbahnen für den Hoch- und Tiefbau. Die thermoplastischen Formmassen bestehen aus einem Copolymerisat des Ethylens mit Vinylacetat, Butylacrylat, Propylen oder 1-Buten, Bitumen, Aluminiumhydroxid und rotem Phosphor sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen wie Ruß und/oder Glycerinmonostearat. Diese Formmassen werden zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Abdichtungsbahnen für den Hoch- und Tiefbau, verwendet.

Die DE-OS 33 19 844 beschreibt ebenfalls thermoplastische Formmassen auf Basis von Bitumen-Ethylenpolymerisat-Mischungen und deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Abdichtungsbahnen für den Hoch- und Tiefbau. Die thermoplastischen Formmassen bestehen aus einem Ethylencopolymerisat eines Vinylesters einer Alkancarbonsäure und/oder eines Alkylesters einer Alkancarbonsäure sowie Bitumen und einem Ethylencopolymerisat, das neben Ethylen C₄ - C₁₀ alpha-Olefine enthält. Weiterhin können Zuschlagsstoffe wie Ruß, Glycerinmonostearat und übliche Füllstoffe verwendet werden.

Die aus dem Stand der Technik bekannten thermoplastischen Formmassen sind bezüglich ihrer UV-Stabilität, Witterungsbeständigkeit, Haltbarkeit und Spannungsrißbeständigkeit noch erheblich verbesserungsfähig.

Es war daher das technische Problem der Erfindung, eine thermoplastische Formmasse zu entwickeln, die eine bessere UV-Stabilität, eine bessere Spannungsrißbeständigkeit und eine bessere Witterungsbeständigkeit besitzt und über

-3-

erheblich längere Zeiträume ohne Veränderungen lagerungsfähig und haltbar ist.

Dieses technische Problem wird gelöst durch den Zusatz von

(i) 3 - 50 Gewichtsprozent eines annähernd linearen Ethylenpolymerisats mit einem $C_3 - C_{20}$ 1-Olefin, wobei das lineare Ethylenpolymerisat 0,01 - 3 Seitenketten mit größer gleich 6 Kohlenstoffatomen pro 1000 Kohlenstoffatome besitzt, ein Schmelz-/Fließindexverhältnis von I_{10} / I_2 größer gleich 5,63 gemessen nach ASTM-1238 besitzt, eine Molekulargewichtsverteilung von M_w / M_n von 1,5 zu 2,5 besitzt und eine kritische Scherspannung beim Beginn des Rohschmelzbruchs von kleiner 4×10^6 dyne/cm² besitzt

oder

(ii) einen thermoplastischen Kautschuk oder ein Gemisch derselben enthalten sind.

Unter annähernd linearen Ethylenpolymeren werden solche verstanden, die pro 1000 Kohlenstoffatome 0,01 bis 3 Seitenketten enthalten, wobei diese Seitenketten wenigstens 6 Kohlenstoffatome besitzen. Wenn mehr als 6 Kohlenstoffatome vorhanden sind, kann deren Länge mittels ¹³C NMR Spektroskopie nicht unterschieden werden. Daher können die Seitenketten genauso lang sein wie die polymere Hauptkette. Die Ermittlung der Verzweigung der Kette erfolgt mit Hilfe der ¹³C NMR Spektroskopie und ist quantifizierbar nach dem Verfahren von Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C 29 (2,3), Seite 285 - 297).

Unter Molekulargewichtsverteilung wird eine Eigenschaft der Polymere verstanden. Die Molekulargewichtsverteilung wird beschrieben als Verhältnis des Gewichts der Fraktionen mit durchschnittlichem Molekulargewicht (M_w) zur Anzahl der Fraktionen mit durchschnittlichen Molekulargewicht (M_n). Die

- 4 -

Verteilung kann direkt beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie oder routinemäßig durch Messung des I_{10}/I_2 Verhältnisses, wie beschrieben in ASTM-D-238, erfolgen.

Die Messung der Scherspannung erfolgt mit einem Extrusionsriometer wie beschrieben in WO-A 93/08221, Seiten 11 bis 13.

Die Herstellung der annähernd linearen Ethylenpolymerisate erfolgt durch Polymerisation in der Gasphase in Suspensionen, Lösung oder Emulsionen mit einem Katalysator, sowie einem aktivierenden Cokatalysator. Als Katalysator wird eine Metallkomplexverbindung verwendet, die als Liganden eine Cyclopentadienylgruppe enthält. Die Herstellung der annähernd linearen Ethylenpolymerisate und die Herstellung und Beschreibung der für die Polymerisation verwendeten Katalysatoren und Cokatalysatoren ist der WO-A 93/08221 zu entnehmen. Auf diese Druckschrift wird daher vollinhaltlich Bezug genommen.

Ein bevorzugtes annähernd lineares Ethylenpolymerisat ist als Handelsprodukt der DOW Chemical Co., Midland/USA unter der Bezeichnung "Engage" im Handel erhältlich.

Besonders bevorzugt ist das "Engage EG 8200", das ein annähernd lineares, 1-Octen enthaltendes Ethylenpolymerisat ist. Es besitzt die in der folgenden Tabelle 1 beschriebenen Eigenschaften:

Tab.:1	
Eigenschaft	Meßwert
Schmelzindex nach DIN 53735-88	5 g/10min
Dichte nach ASTM D-792	0,87 g/cm ³
Comonomeranteil 1-Octen	24 %
Mooney-Viskosität, ML1+4/121 °C nach DIN 53523/T1	8
100% Modulus nach DIN 53504	3 MPa
Zugfestigkeit nach DIN 53504	15 MPa
Bruchdehnung nach DIN 53504	1000 %
Härte nach DIN 53504	75 Shore A
Biegemodulus, 2% schneidend nach ASTM D-790	20 MPa
Sprödigkeitstemperatur nach ASTM D-746	<-76 °C

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die thermoplastische Formmasse ein Copolymerisat aus Ethylen, Vinylacetat und/oder Butylacrylat.

Das Verhältnis von Ethylen zu Vinylester liegt vorzugsweise bei 70:30 bis 90:10. Das Verhältnis zwischen Ethylen und Alkylester liegt bevorzugt bei 60:40 bis 80:20.

In den thermoplastischen Formmassen können zusätzlich bis zu 15 Gewichtsprozent Füllstoffe, Farbpigmente und Stabilisatoren enthalten sein, wie sie üblicherweise in derartigen thermoplastischen Formmassen verwendet werden.

Weiterhin kann ein Anteil von bis zu 30 Gewichtsprozent Bitumen enthalten sein, wobei unter Bitumen die in der DIN 55946 definierten, bei schonender Aufarbeitung von Erdölen gewonnenen, dunkelfarbigen, halbfesten bis springharten, schmelzbaren, hochmolekularen Kohlenwasserstoffgemische verstanden werden. Es können selbstverständlich auch handelsübliche natürliche Bitumensorten verwendet werden. Besonders

- 6 -

bevorzugt sind geblasene Bitumenmassen oder mittels Hochvakuumdestillation gewonnene Hartbitumenmassen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Ethylenpolymerisat als 1-Olefin 1-Octen.

In der thermoplastischen Formmasse können besonders bevorzugt 30 Gewichtsprozent Ethylenpolymerisat, 20 Gewichtsprozent Ethylenalkylesterpolymerisat und 30 Gewichtsprozent Ethylenvinylesterpolymerisat enthalten sein. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das annähernd lineare Ethylenpolymerisat als olefinische Verbindungen 1-Octen, 1-Hexen, 1-Buten, 4-Methyl-1-penten oder Gemische derselben.

Als thermoplastischer Kautschuk wird ein Kautschuk verwendet, der aus drei verschiedenen Blöcken des linearen A-B-A Typs aufgebaut ist. Diese A-B-A Struktur besteht aus Polystyrol-Endblöcken und einem elastomeren Mittelblock aus einem Copolymeren eines C₂ bis C₅ Alkens mit einem C₂ bis C₅ Alken, bevorzugt Ethylen/Butylen Copolymer (SEBS). Diese Kautschukmassen besitzen sowohl elastomere als auch thermoplastische Eigenschaften und sind unter der Bezeichnung "Kraton G" im Handel erhältlich.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die einzelnen Bestandteile mittels Kneter, Rührwerken, Walzwerken oder Extrudern zunächst homogenisiert werden und bei Temperaturen von 140-250 °C weiterverarbeitet werden. Die thermoplastischen Formmassen finden Verwendung zur Herstellung von Formkörpern und Folien, insbesondere für Dichtungsbahnen für Dächer, Tunnel, Deponien, Hochbau, Tiefbau und Straßenbau. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Dichtungsbahnen, die aus den thermoplastischen erfindungsgemäßen Formmassen bestehen.

-7-

Diese Dichtungsbahnen können in unterschiedlicher Breite gefertigt werden und sind auch in unterschiedlichen Farben wie z.B. weiß, grün oder erdfarben erhältlich. Die Vorteile derart gefärbter Bahnen liegen darin, daß sie sich weniger von der Umgebung abheben und weiterhin z.B. im Falle von hellen Dachbahnen niedrigere Reflektionsgrade besitzen gegenüber schwarzen Dachbahnen.

Die Herstellung dieser Bahnen erfolgt meist unter Verwendung von einwelligen Extrudern mit einer davor befindlichen Breitschlitzdüse. Damit wird das Produkt in der gewünschten Breite gefertigt und über ein nachfolgendes meist dreiwalziges Glättwerk geglättet. Gegebenenfalls kann die Oberfläche durch Strukturierung mit einer Walze gewaffelt oder sonstwie strukturiert werden, um damit gegenüber dem Untergrund eine bessere Haftung zu erzielen.

Die einwelligen Extruder verfügen meistens über eine Entgasungszone, um eventuell anhaftende Oberflächenfeuchte in der Schmelze abziehen zu können und eine höhere Produktqualität zu erzielen. Je nach Technologie werden diese Bahnen anschließend auf das verlangte Breitenmaß geschnitten. Grundsätzlich werden die Bahnen immer etwas breiter angefertigt, als das vorgegebene Endmaß es verlangt. Dies erfolgt, indem man über sogenannte Randstreifenabschneidevorrichtungen ein wirklich definiertes Breitenmaß erhält. Die gewonnenen Randstreifen werden über beigestellte Schneidvorrichtungen kleingeschnitten und dem Granulat wieder zugeführt, so daß man keinerlei Abfälle hat.

Zur Erhöhung der Festigkeit können die Bahnen mit einem Vlies versehen werden. Das Vlies wird nach dem heutigen Stand der Technik bevorzugt mittig in die Folie eingebracht, es gibt aber auch noch ältere Techniken, bei denen das Vlies an der Unterseite der Folie mit aufkaschiert wird. Als Vliesgewebe werden üblicherweise Fasergewebe aus Glas, Polyester, Polyamid, Baumwolle, Metall, Cellulose, Polypropylen, Po-

- 8 -

lyethylen, Polyacrylnitril, schmelzflüssig verdüsten Gesteinen oder Schlacken und anderen organischen und anorganischen Faserstoffen verwendet. Bevorzugt werden Kunststoffgewebe und Glasfasergewebe eingesetzt.

Derartige Dichtungsbahnen aus dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Material besitzen hervorragende Eigenschaften, insbesondere hohe Spannungsrißbeständigkeit, bessere Witterungsbeständigkeit, eine Haltbarkeit über lange Zeit sowie hohe UV-Stabilität.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Ausführungsbeispiele

Beispiel: 1

Herstellung der thermoplastischen Formmasse

Man mischt 20 Gewichtsprozent Ethylenbutylacrylatcopolymer mit einem Copolymer Anteil von 27 Gewichtsprozent und einem Schmelzindex gemessen nach 190/2,16 von 5. Es werden weiterhin zugegeben 30 Gewichtsprozent Ethylenvinylacetatcopolymer mit einem Copolymer Gehalt von 18 Gewichtsprozent und einem Schmelzindex gemessen nach 190/2,16 von 2. Zu diesen Copolymerisaten werden 30 Gewichtsprozent eines linearen Polyethylens niedriger Dichte mit einem Gehalt von 8 Gewichtsprozenten Octen gegeben. Zu diesem Gemisch werden weiterhin als Zusatzstoffe 5,3 Gewichtsprozent Titandioxyd, 10,4 Gewichtsprozent Talcum und 4,2 Gewichtsprozent eines Weißbrechers hinzugegeben.

Das so erhaltenen Gemisch wird homogenisiert und anschließend extrudiert und so ein gewünschter Formkörper hergestellt.

- 9 -

Beispiel:2

Herstellung einer Dichtungsbahn

Die in Beispiel 1 hergestellte thermoplastische Formmasse wird in einen einwelligen Extruder gegeben mit einer davor befindlichen Breitschlitzdüse. Das gewünschte Produkt wird extrudiert und über ein nachfolgendes dreiwalziges Glättwerk geglättet. Zusätzlich wird die Oberfläche mit einer strukturierten Walze gewaffelt. Der Extruder verfügt über eine Entgasungszone, die anhaftende Oberflächenfeuchte in der Schmelze abzieht. Die Bahnen werden anschließend auf das Breitenmaß geschnitten, z.B. von 2,40 m auf 1,04 m breite Bahnen für den Dachbereich.

- 10 -

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse enthaltend bezogen auf die Gesamtmasse

a) 10 - 50 Gewichtsprozent eines Copolymerisats aus Ethylen, einem Vinylester, einer C₂ - C₄ Alkancarbonsäure und/oder eines C₁ - C₄ Alkylestes einer C₃ - C₅ Alkancarbonsäure.

b) 10 - 40 Gewichtsprozent eines Ethylenpolymerisats aus 97 - 85 Gewichtsprozent Ethylen und 3 - 15 Gewichtsprozent eines C₄ - C₁₀ 1-Olefins,

dadurch gekennzeichnet, daß

(i) 3 - 50 Gewichtsprozent eines annähernd linearen Ethylenpolymerisats mit einem C₃ - C₂₀ 1-Olefin enthalten sind, wobei das lineare Ethylenpolymerisat 0,01 - 3 Seitenketten mit größer gleich 6 Kohlenstoffatomen pro 1000 Kohlenstoffatome besitzt, ein Schmelz-/Fließindexverhältnis von I₁₀ / I₂ größer gleich 5,63 gemessen nach ASTM-1238 besitzt, eine Molekulargewichtsverteilung von M_w / M_n von 1,5 zu 2,5 besitzt und eine kritische Scherspannung beim Beginn des Rohschmelzbruchs von kleiner 4 x 10⁶ dyne/cm² besitzt

oder

(ii) ein thermoplastischer Kautschuk oder ein Gemisch derselben enthalten sind.

2. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat aus Ethylen, Vinylacetat und/oder Butylacrylat besteht.

- 11 -

3. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Ethylen zu Vinylester 70:30 bis 90:10 und das Verhältnis Ethylen zu Alkylester 60 : 40 bis 80 : 20 ist.
4. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich bis zu 15 Gewichtsprozent Füllstoffe, Farbpigmente, Stabilisatoren, Antioxydanzien, Flammschutzmittel und Weißbrecher enthalten sind.
5. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 30 Gewichtsprozent Bitumen enthalten sind.
6. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylenpolymerisat 1-Octen enthält.
7. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 30 Gewichtsprozent Ethylenpolymerisat, 20 Gewichtsprozent Ethylenalkylesterpolymerisat und 30 Gewichtsprozent Ethylenvinylesterpolymerisat besteht.
8. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das annähernd lineare Ethylenpolymerisat 1-Octen, 1-Hexen, 1-Buten und 4 Methyl-1-penten oder Gemische derselben enthält.
9. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als thermoplastischer Kautschuk ein Styrol - C₂ bis C₅ Alken/C₂ bis C₅ Alken - Styrol Kautschuk enthalten ist.
10. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Formmassen nach den Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Bestandteile mittels Kneter, Rührwerken, Walzwerken und Extrudern homogenisiert werden und bei Temperaturen von 140 - 150°C geschmolzen werden.

- 12 -

11. Verwendung der thermoplastischen Formmasse nach Anspruch 1 bis 9 zur Herstellung von Formkörpern und Folien.

12. Verwendung der thermoplastischen Formmasse gemäß Anspruch 11 für Dichtungsbahnen für Dächer, Tunnel, Deponien, Hochbau, Tiefbau und Straßenbau.

13. Dichtungsbahnen enthaltend die thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 1 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/00960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08L23/04

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 6 C08L

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 562 493 (VISKASE) 29 September 1993 see page 3, line 19 - page 4, line 42; claim 1 ---	1-4, 6, 10, 11
X	EP,A,0 333 508 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 20 September 1989 see page 3, line 5 - line 37 ---	1-4, 6, 10, 11
P,X	EP,A,0 617 083 (DLW) 28 September 1994 see claim 7; example 1 ---	1-4, 9-11
A	WO,A,93 08221 (THE DOW CHEMICAL) 29 April 1993 cited in the application see claims 1-10 -----	1, 8

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

14 July 1995

Date of mailing of the international search report

09.08.95

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

Goovaerts, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. Application No

PCT/EP 95/00960

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-562493	29-09-93	US-A- 5283128	01-02-94
		AU-B- 3535193	30-09-93
		JP-A- 6039920	15-02-94
		NZ-A- 247179	22-12-94
		US-A- 5403668	04-04-95
		US-A- 5397640	14-03-95
EP-A-333508	20-09-89	AU-A- 3143889	21-09-89
		DE-D- 68912796	17-03-94
		DE-T- 68912796	23-06-94
		ES-T- 2048832	01-04-94
		JP-A- 1301335	05-12-89
		US-A- 5006398	09-04-91
EP-A-617083	28-09-94	DE-A- 4309928	29-09-94
WO-A-9308221	29-04-93	US-A- 5272236	21-12-93
		US-A- 5278272	11-01-94
		CA-A- 2120766	29-04-93
		EP-A- 0608369	03-08-94
		FI-A- 941727	31-05-94
		JP-T- 7500622	19-01-95
		US-A- 5380810	10-01-95
		US-A- 5427807	27-06-95
US-A- 5395471	07-03-95		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00960

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08L23/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08L

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 562 493 (VISKASE) 29.September 1993 siehe Seite 3, Zeile 19 - Seite 4, Zeile 42; Anspruch 1 ---	1-4,6, 10,11
X	EP,A,0 333 508 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 20.September 1989 siehe Seite 3, Zeile 5 - Zeile 37 ---	1-4,6, 10,11
P,X	EP,A,0 617 083 (DLW) 28.September 1994 siehe Anspruch 7; Beispiel 1 ---	1-4,9-11
A	WO,A,93 08221 (THE DOW CHEMICAL) 29.April 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-10 -----	1,8



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

14.Juli 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09.08.95

Name und Postanschrift der Internationale 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

Goovaerts, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00960

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-562493	29-09-93	US-A- 5283128	01-02-94
		AU-B- 3535193	30-09-93
		JP-A- 6039920	15-02-94
		NZ-A- 247179	22-12-94
		US-A- 5403668	04-04-95
		US-A- 5397640	14-03-95
EP-A-333508	20-09-89	AU-A- 3143889	21-09-89
		DE-D- 68912796	17-03-94
		DE-T- 68912796	23-06-94
		ES-T- 2048832	01-04-94
		JP-A- 1301335	05-12-89
		US-A- 5006398	09-04-91
EP-A-617083	28-09-94	DE-A- 4309928	29-09-94
WO-A-9308221	29-04-93	US-A- 5272236	21-12-93
		US-A- 5278272	11-01-94
		CA-A- 2120766	29-04-93
		EP-A- 0608369	03-08-94
		FI-A- 941727	31-05-94
		JP-T- 7500622	19-01-95
		US-A- 5380810	10-01-95
		US-A- 5427807	27-06-95
		US-A- 5395471	07-03-95