



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 692 33 420 T2** 2005.10.06

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 523 933 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **692 33 420.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **92 306 384.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **13.07.1992**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.01.1993**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.10.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08L 67/02**
C08K 5/15

(30) Unionspriorität:

732222 18.07.1991 US

(73) Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**Nelson, Linda Harmon, Evansville, Indiana 47712,
US; Walsh Eileen Barbara, Evansville, Indiana
47712, US**

(54) Bezeichnung: **Stabilisierung von mit mineralischen Materialien verstärkten Polyestern mittels Epoxyverbindungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Polyesterzusammensetzungen. Bevorzugt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Polyesterzusammensetzungen mit verbesserter hydrolytischer Stabilität und Schmelzviskositätsstabilität. Besonders bevorzugt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf mineralgefüllte lineare Polyesterharze, die mit Epoxyverbindungen stabilisiert sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Lineare Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat oder PET, sowie Polybutylenterephthalat oder PBT, finden bei der Herstellung von Artikeln durch Formverfahren wie z. B. Spritzgießen breite Verwendung. Viele ihrer Eigenschaften einschließlich chemische Stabilität, Lösungsmittelwiderstandsfähigkeit und geringe Gasdurchlässigkeit machen sie zu attraktiven Kandidaten für derartige Formungsverfahren wie Blasformen, Profilextrusion und Thermoformen. Ein Problem bei solchen Verfahren sind die relativ niedrigen Schmelzviskositäten der Polyester, wodurch als Ergebnis davon die geformten Artikel nach dem Formen und bevor sie abgekühlt werden nicht ihre entsprechende Form behalten. Ein weiteres Problem ist der Mangel an hydrolytischer Stabilität der Polyester.

[0003] In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um die Schmelzviskositäten und Schmelzfestigkeiten solcher Polyester ebenso zu erhöhen wie die hydrolytische Stabilität der Polyester.

[0004] Kodama et al., US-Patent Nr. 4,141,882, beschreiben das Erhalten einer Polyesterzusammensetzung mit hoher Schmelzviskosität durch Blenden eines Polyesters aus mindestens 80 Mol-% Ethylenterephthalat-Einheiten mit (1) einer Epoxyverbindung mit einer Isocyanursäure-Gruppe (A) und mindestens einer organischen Verbindung (B), die dazu fähig ist, mit der Epoxyverbindung (A) zu reagieren, oder (2) einem Produkt aus der Schmelzreaktion von Epoxyverbindung (A) mit der organischen Verbindung (B).

[0005] Blaschke et al., UK-Patent Nr. 2,098,231, beschreiben geformte Körper, die aus Polytetramethylenterephthalat, stabilisiert mit Triglycidylisocyanurat (TGIC) oder einem Bis-Oxazolin, gebildet werden.

[0006] Yosihara, US-Patent Nr. 4,795,771, beschreibt Polyester, welche bei niedrigen Temperaturen Kristallisation zeigen und hohe Wärmeverformungstemperaturen und gute Formbeständigkeit haben. Die offenbarten Polyesterzusammensetzungen bestehen aus Polyester, wovon 80% Polyethylenterephthalat ist, einem Carbonsäureester aus einem Polyalkylenglykol, einer Epoxyverbindung mit einem Polyoxyalkylen, sowie einem anorganischen Füller, wie z. B. Talk.

[0007] Rawlings, US-Patent Nr. 4,533,679, beschreibt verstärkte Polyester aus einem Polyesterharz, einem Polyepoxid mit mehr als zwei Epoxid-Funktionalitäten und einem Verstärkungsmittel.

[0008] Borman et al., US-Patent Nr. 4,020,122, beschreiben ein Verfahren zur Erhöhung der Schmelzelastizität oder Viskosität von linearen hochmolekulargewichtigen Polyestern. Die Anmelder lehren die Zugabe von organischen Polyepoxiden mit mindestens zwei Epoxygruppen pro Molekül zu dem Polyester.

[0009] Korver, US-Patent Nr. 4,071,504, offenbart Polyesterfasern mit geringem Carboxylgehalt. Die Fasern werden durch Schmelzextrusion eines Polyesters und eines katalytischen Materials, wie z. B. einem Alkalimetallsalz, und Zugabe von monofunktionalen Epoxiden, die damit zur Reaktion gebracht werden, hergestellt.

[0010] Brown et al., US-Patent Nr. 4,904,746, lehren die Herstellung von verzweigten Polyestern mit vorteilhaften Schmelzviskositätseigenschaften. Das verbesserte Verfahren beinhaltet die Bildung eines reaktiven Konzentrats durch Reaktion von (A) Triglycidylisocyanurat mit (B) einem linearen Polymer mit Ester- und freien Carboxylgruppen. Das reaktive Konzentrat wird dann mit (C) einem linearen Polyester mit freien Carboxylgruppen schmelzgemischt.

[0011] McCracken et al., US-Patent Nr. 4,933,429, lehren die Herstellung von verzweigten Polyestern mit hoher Schmelzviskosität. Die offenbarten verzweigten Polyester werden hergestellt, indem eine Reaktion zwischen (A) einem Polyester mit einer wesentlichen Anzahl an freien Carboxylgruppen und (B) einer Polyepoxyverbindung, vorzugsweise mit mindestens drei Epoxyfunktionalitäten, sowie (C) einem Katalysator, ausgewählt aus Salzen von aliphatischen Carbonsäuren und primären Alkylaminen, bewirkt wird.

[0012] Kometani et al., US-Patent Nr. 4,246,378, beschreiben des weiteren einen Polyester mit verbesserter Schmelzstabilität. Die Anmelder lehren die Herstellung einer Zusammensetzung mit 100 Gewichtsteilen Polyester, 0,1–40 Gewichtsteilen einer Epoxyverbindung und 0,001 bis 10 Gewichtsteilen eines organischen Sulfonatsalzes und organischen Sulfatsalzen.

[0013] Borman et al., US-Patent Nr. 3,886,104, lehren die Stabilisation hochmolekulargewichtiger Polyesterharze durch Zugabe eines Stabilisators aus einem intern polyfunktionalen Epoxid mit mindestens zwei Epoxid-funktionalitäten zu dem Polyesterharz. Die als geeignet offenbarten epoxidenthaltenden Stabilisatoren sind epoxidierte mehrfach ungesättigte Triglyceride.

[0014] Die allgemein angemeldete US-Patentanmeldung Serial-Number 07/526,579, angemeldet am 17. Mai 1990, offenbart verzweigte Polyester mit erhöhter Schmelzviskosität. Die Anmeldung beschreibt die Zugabe eines verstärkenden Minerals zu einem Polyesterharz, welches mit einem TGIC-Verzweigungsmittel verzweigt wurde.

[0015] Allerdings lehren die oben beschriebenen Polyesterzusammensetzungen keinen hochdichten Thermoplasten, der eine keramikähnliche Haptik besitzt oder die Verwendung von nichtverstärkenden Füllern.

[0016] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Zusammensetzungen aus linearen Polyestern, einer oder mehrerer Epoxidverbindungen und Mineralfüllern, eine Zusammensetzung ergeben, welche sowohl eine ausgezeichnete hydrolytische Stabilität als auch eine keramikähnliche Haptik besitzt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0017] Gemäß vorliegender Erfindung wird eine thermoplastische Harzzusammensetzung aus (a) einem Polyesterharz, (b) einer Mono- oder Polyepoxyverbindung, (c) einem mineralischen Füller und (d) einer katalytischen Verbindung und/oder (e) einem sterisch gehinderten Phenol als Antioxidanz zur Verfügung gestellt.

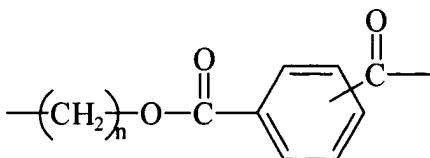
[0018] Vorzugsweise wird die Polyesterverbindung (a) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Poly-1,4-butylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Poly-1,4-cyclohexandimethanolteterephthalat, sowie Blends von jedem der vorhergehend genannten und ist in einer Menge im Bereich von etwa 15 bis etwa 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtzusammensetzung, vorhanden.

[0019] Die bevorzugte Epoxyverbindung (b) ist 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylat oder eine Verbindung, welche eine einzige Epoxidgruppe enthält. Der bevorzugte Mineralfüller (c) ist Bariumsulfat. Die bevorzugten Katalysatorverbindungen (d) sind Salze einer aliphatischen Carbonsäure.

[0020] Erfindungsgemäß werden ebenfalls Artikel zur Verfügung gestellt, die aus den erfindungsgemäßen Polyesterzusammensetzungen hergestellt werden.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0021] Verbindung (a) der vorliegenden Erfindung umfasst lineare Polyesterharze. Die hierbei üblicherweise verwendeten Polyester werden aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol oder Mischungen davon, erhalten, wobei sie 2 bis etwa 10 Kohlenstoffatome und zumindest eine aromatische Dicarbonsäure enthalten. Bevorzugte Polyester werden aus einem aliphatischen Diol und einer aromatischen Dicarbonsäure erhalten und haben Wiederholungseinheiten der folgenden allgemeinen Formel:

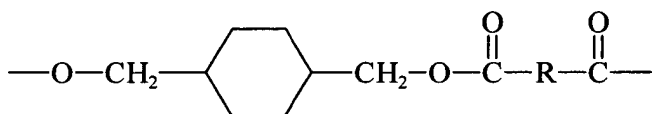


wobei n eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 ist. Die besonders bevorzugten Polyester sind Polyethylenterephthalat, Poly-1,4-butylenterephthalat, sowie Mischungen davon.

[0022] Ebenfalls hier betrachtet werden die oben genannten Polyester mit geringeren Mengen, beispielsweise von 0,5 bis etwa 5 Gew.-%, an Einheiten, die aus aliphatischen Säuren und/oder aliphatischen Polyolen erhalten werden, um Copolyester zu bilden. Die aliphatischen Polyole beinhalten Glykole, wie z. B. Polyethylenglykol. Alle derartigen Polyester können den Lehren, beispielsweise der US-Patent Nrn. 2,465,319 und

3,047,539 folgend, hergestellt werden.

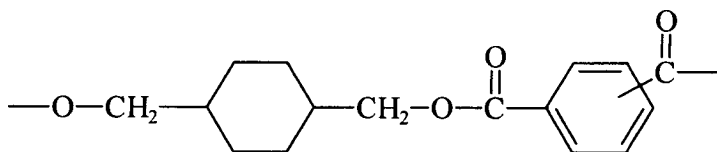
[0023] Die Polyester, welche aus einem cycloaliphatischen Diol und einer aromatischen Dicarbonsäure erhalten werden, werden beispielsweise durch Kondensieren entweder der cis- oder trans-Isomeren (oder Mischungen daraus) von z. B. 1,4-Cyclohexandimethanol mit einer aromatischen Dicarbonsäure hergestellt, um einen Polyester mit aufeinanderfolgenden Einheiten der folgenden Formel herzustellen:



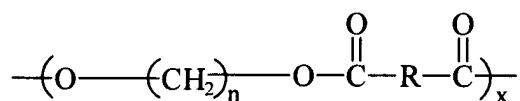
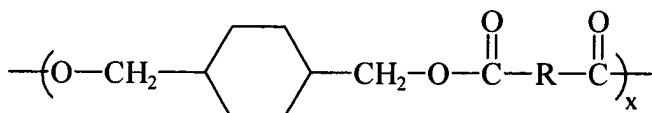
wobei der Cyclohexanring aus den cis- und trans-Isomeren ausgewählt wird und R ein Arylradikal aus 6 bis 20 Kohlenstoffatomen repräsentiert, welches der decarboxylierte Rest, der aus einer aromatischen Dicarbonsäure erhalten wurde, ist.

[0024] Beispiele von aromatischen Dicarbonsäuren, die durch den decarboxylierten Rest R repräsentiert werden, sind Isophthal- oder Terephthalsäure, 1,2-Di-p-carboxyphenylethan, 4,4'-Dicarboxydiphenylether, etc., sowie Mischungen von diesen. Alle diese Säuren enthalten zumindest einen aromatischen Kern. Säuren, die kondensierte Ringe enthalten, können ebenfalls vorliegen, wie z. B. bei 1,4- oder 1,5-Naphthalindicarbonsäuren. Die bevorzugten Dicarbonsäuren sind Terephthalsäure oder eine Mischung aus Terephthal- und Isophthalsäuren.

[0025] Ein weiterer bevorzugter Polyester kann aus der Reaktion von entweder dem cis- oder trans-Isomer (oder einer Mischung daraus) von 1,4-Cyclohexandimethanol mit einer Mischung aus Isophthal- und Terephthalsäuren erhalten werden. Ein solcher Polyester hat Wiederholungseinheiten der folgenden Formel:

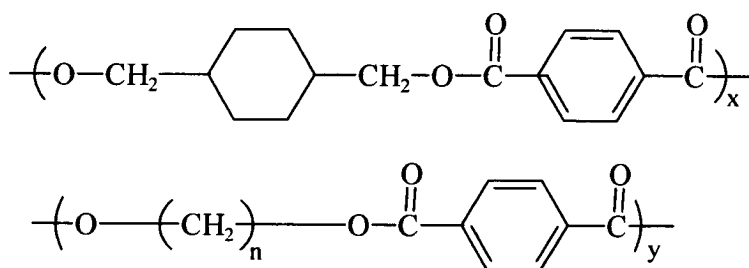


[0026] Noch ein anderer bevorzugter Polyester ist ein Copolyester, der aus einem Cyclohexandimethanol, einem Alkylenglykol und einer aromatischen Dicarbonsäure erhalten wird. Diese Copolyester werden durch Kondensation entweder des cis- oder trans-Isomeren (oder einer Mischung daraus) von z. B. 1,4-Cyclohexandimethanol und einem Alkylenglykol mit einer aromatischen Dicarbonsäure hergestellt, um einen Copolyester mit Einheiten der folgenden Formeln herzustellen.



wobei der Cyclohexanring ausgewählt wird aus den cis- oder trans-Isomeren, R wie oben definiert ist, n eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 ist, die x-Einheiten von etwa 10 bis etwa 90 Gew.-% und die y-Einheiten von etwa 90 bis etwa 10 Gew.-% enthalten.

[0027] Solche bevorzugten Copolyester können aus der Reaktion von entweder dem cis- oder dem trans-Isomer (oder Mischungen daraus) von 1,4-Cyclohexandimethanol und Ethylenglykol mit Terephthalsäure in einem molaren Verhältnis von 1 : 2 : 3 erhalten werden. Diese Copolyester haben Wiederholungseinheiten der folgenden Formeln:



wobei x und y wie oben beschrieben definiert sind.

[0028] Ebenfalls betrachtet werden Polymere, bei welchen zumindest ein Teil der Monomere Weichsegmente enthält, wie z. B. Polyethylenoxid oder Polybutylenoxid. Solche Polymere, die typischerweise elastisch sind, können hergestellt werden, indem Verbindungen wie z. B. Polyethylenglykol, Caprolacton oder Dicarbonsäuren, welche Polyoxyalkylensegmente enthalten, in die Polymerisationsreaktion, eingebaut werden. Anschauliche Polyester diesen Typs sind erhältlich von DuPont und General Electric unter den Handelsnamen HYTREL bzw. LOMOD.

[0029] Die hier beschriebenen Polyester sind entweder kommerziell erhältlich oder können durch im Stand der Technik wohlbekannte Verfahren hergestellt werden, wie z. B. im US-Patent Nr. 2,901,466 beschrieben.

[0030] Die hier verwendeten Polyester haben eine intrinsische Viskosität von etwa 0,4 bis etwa 2,0 dl/g, gemessen in einer 60 : 40-Mischung aus Phenol/Tetrachlorethan oder einem ähnlichen Lösungsmittel bei 23°–30°C.

[0031] Die Polyesterharzverbindung kann in ihrer Menge stark variieren. Vorzugsweise ist die Polyesterharzverbindung in einer Menge im Bereich von etwa 15 bis etwa 80 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorhanden. Besonders bevorzugt ist die Polyesterharzverbindung in einer Menge im Bereich von etwa 30 bis etwa 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorhanden. Wo ein Blend von Polyethylenterephthalat und Poly-1,4-butylenterephthalat verwendet wird, enthält die Polyesterharzverbindung von etwa 1 bis etwa 99 Gewichtsteile Polyethylenterephthalat und von etwa 99 bis etwa 1 Gewichtsteil Poly-1,4-butylenterephthalat, bezogen auf 100 Gewichtsteile der kombinierten Polyethylenterephthalat- und Poly-1,4-butylenterephthalat-Menge. Erfindungsgemäß werden jedoch auch andere Polyesterblends betrachtet.

[0032] Verbindung (b) ist zumindest eine difunktionelle Epoxidverbindung. Vorzugsweise enthält die Verbindung ausschließlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die Verbindung hat vorzugsweise ein Molekulargewicht von unterhalb etwa 1000, um das Blenden mit dem Polyesterharz zu vereinfachen. Bis-3,4-epoxycyclohexylmethyladipat, Vinylcyclohexandiepoxid, 3,4-Epoxycyclohexyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylat, Bisphenoldiglycidylether und Diglycidyladdukte von Carbonsäuren sind für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet.

[0033] Meistens ist die Epoxidverbindung (b) eine Verbindung, bei welcher die Epoxialkylgruppen direkt an Sauerstoff oder Stickstoffatome gebunden sind. Es können jedoch auch Verbindungen, die dazwischenliegende Strukturen enthalten, wie z. B. 2-Carboglycidylalkoxyethylverbindungen, verwendet werden.

[0034] Beispiele von bevorzugten difunktionellen Epoxidverbindungen sind 3,4-Epoxycyclohexyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylat, Bis-3,4-epoxycyclohexylmethyladipat, Vinylcyclohexandiepoxid, Bisphenoldiglycidylether und Diglycidyladdukte von Carbonsäuren. Besonders bevorzugt ist 3,4-Epoxycyclohexyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylat.

[0035] Die difunktionellen Epoxidverbindungen können durch Techniken, die dem Fachmann wohlbekannt sind, hergestellt werden. Beispielsweise können die korrespondierenden α,β -Dihydroxyverbindungen dehydriert werden, um die Epoxidgruppe herzustellen, oder die korrespondierenden ungesättigten Verbindungen können durch Behandeln mit einer Persäure epoxidiert werden, wie z. B. mit Peressigsäure in wohlbekannten Verfahren. Die Verbindungen sind ebenfalls kommerziell erhältlich.

[0036] Die Epoxidverbindung (b) kann in jeder wirksamen Menge eingesetzt werden, aber vorzugsweise werden geringe Mengen verwendet, beispielsweise in einem Bereich von etwa 0,1 bis etwa 5 Gewichtsprozent. So ist z. B. ein besonders bevorzugter Bereich von etwa 0,1 bis etwa 3,5 Gewichtsprozent. Ein ganz besonders

bevorzugter Bereich ist von etwa 0,5 bis etwa 2 Gewichtsprozent. Innerhalb dieses besonders bevorzugten Bereiches wurde gefunden, dass es bei gewissen Zusammensetzungen vorteilhaft ist, von etwa 1 bis etwa 1,5 Gewichtsprozent der difunktionellen Polyepoxidverbindungen einzusetzen. Alle Prozentangaben basieren auf den kombinierten Gewichten von Polyesterverbindungen und der organischen Epoxidverbindung.

[0037] Die erfindungsgemäß verwendeten mineralischen Füller (c) können ausgewählt werden aus einer großen Vielzahl von kommerziell erhältlichen Füllern und können z. B. Bariumsulfat, Zinkoxid, Calciumcarbonat, Glimmer, Talk, sowie Mischungen daraus enthalten. Bariumsulfat ist besonders bevorzugt.

[0038] Der mineralische Füller umfasst etwa 20 bis etwa 85 Gewichtsteile der Gesamtzusammensetzung und besonders bevorzugt von etwa 30 bis etwa 75 Gewichtsteile.

[0039] Verbindung (d) der vorliegenden Erfindung besteht aus der Katalysatorverbindung. Bevorzugte Katalysatoren sind Salze, die frei sind von direkten Kohlenstoff Phosphorbindungen und zumindest ein Alkalimetallkation oder Erdalkalimetallkation und Halogenanion enthalten. Es ist offensichtlich, dass diese Klasse eine große Anzahl Verbindungen enthält. Sie umfasst Alkalimetallhalogenide, Alkalimetallcarboxylate, Alkalimetallenolate, Aminowasserstoffhalogenide, Alkalimetallkarbonate und quaternäre Ammoniumhalogenide. Anschauliche Verbindungen innerhalb dieser Klasse sind Lithiumfluorid, Lithiumjodid, Kaliumbromid, Kaliumjodid, Natriumdihydrogenphosphat, Natriumacetat, Natriumbenzoat, Natriumcaproat, Natriumstearat, Natriumascorbat und Dodecyltrimethylammoniumbromid.

[0040] Salze von aliphatischen Carbonsäuren aus mindestens etwa 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere die Alkalimetallstearate und bevorzugt Natriumstearat, haben gewisse Vorteile gegenüber den anderen erfindungsgemäß anwendbaren Katalysatoren und werden daher oftmals bevorzugt. An erster Stelle erlaubt ihre Verwendung die Extrusion der Polyester-difunktionellen Epoxid-Zusammensetzung bei wesentlich höheren Zufuhraten, als bei ihrer Abwesenheit möglich. An zweiter Stelle verleihen sie der Verbindung wesentlich weniger Geruch als gewisse andere als Katalysator geeignete Verbindungen, insbesondere Amine.

[0041] Die Katalysatorverbindung kann in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in jeder Menge vorhanden sein. Bevorzugt ist der Katalysator in einer Menge im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 1 Gewichtsprozent vorhanden, besonders bevorzugt von etwa 0,03 bis etwa 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzzusammensetzung.

[0042] Wahlweise kann die vorliegende Erfindung weiterhin Verbindung (e), ein sterisch gehindertes phenolisches thermisches Antioxidanz, enthalten. Jedes sterisch gehinderte Phenol, das dem Fachmann bekannt ist, kann hierbei verwendet werden. Eine große Vielzahl dieser Substanzen ist kommerziell erhältlich.

[0043] Sterisch gehinderte Phenole sind allgemein so aufgebaut, dass es sich dabei um eine sterisch gehinderte phenolische Gruppe, insbesondere eine, welche eine t-Butylgruppe in Orthoposition zur phenolischen OH-Gruppe enthält, handelt. Beispiele solcher Verbindungen gibt es viele. Bevorzugte Beispiele sind Tetrakis-methylen-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionatmethan, Octadecyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 4,4'-(2,2-Diphenylpropyl)diphenylamin, Ester von ethoxilierten Arylphenolen, 2,2'-Thiodiethylbis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, sowie Mischungen jeder der vorhergehenden Substanzen. Besonders bevorzugt ist Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, welches kommerziell als „IRGANOX“ 1076 erhältlich ist, sowie Tetrakis-methylen-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionatmethan, welches als „IRGANOX“ 1010 kommerziell erhältlich ist.

[0044] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin jegliche Anzahl an konventionellen Additiven wie z. B. Farbstoffen, Pigmenten, Stabilisatoren, Weichmachern, Verstärken, Flammenschutzmitteln, Tropfverhinderern, Nukleierungsmitteln, Verbesserern für die gummielastische Härte und ähnliches enthalten. Diese werden für ihre üblicherweise genutzten Zwecke wie gewünscht zugegeben. Beispielhafte feuerhemmende Additive sind in den US-Patenten Nrn. 3,833,685, 3,342,254, 3,915,926 und 3,671,487 offenbart. Andere feuerhemmende Stoffe sind in den US-Patenten Nrn. 3,681,281, 3,557,053, 3,830,771 und dem UK-Patent Nr. 1,358,080 offenbart.

[0045] Allgemein gesagt enthalten die wichtigeren der feuerhemmenden Verbindungen chemische Elemente, die wegen ihrer Fähigkeit, flammhemmend zu wirken, verwendet werden, beispielsweise Brom, Chlor, Antimon, Phosphor oder Stickstoff. Es ist bevorzugt, dass das flammhemmende Additiv eine halogenierte organische Verbindung enthält (bromiert oder chloriert), eine halogenenthaltende organische Verbindung in Mi-

schung mit einer Phosphorverbindung, oder Verbindungen, welche Phosphor-Stickstoff-Bindungen enthalten oder eine Mischung aus zwei oder mehr der vorhergehenden Substanzen.

[0046] Die Menge des verwendeten feuerhemmenden Additivs ist nicht ausschlaggebend für die vorliegende Erfindung, solange es in geringer Menge bezogen auf die genannte Zusammensetzung vorhanden ist. Größere Mengen wirken nachteilig auf die physikalischen Eigenschaften, sind aber zumindest ausreichend, um das Polyesterharz unbrennbar bzw. selbstverlöschend zu machen.

[0047] Der Fachmann weiß, dass die Menge mit der Art des Harzes und mit der Wirksamkeit des Additivs variiert. Allgemein jedoch liegt die Menge des Additivs zwischen 0,5 bis 50 Gewichtsteilen pro 100 Teilen Harz.

[0048] Ein bevorzugter Bereich liegt zwischen etwa 3 bis etwa 25 Teilen und ein besonders bevorzugter Bereich liegt von etwa 8 bis etwa 12 Teilen des flammhemmenden Additivs pro 100 Teile Harz. Geringere Mengen der Verbindungen sind ausreichend, wenn in ihnen die für die flammhemmende Wirkung verantwortlichen Elemente hochkonzentriert sind. Beispielsweise ist elementarer roter Phosphor in Mengen von 0,5 bis 2,0 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Harz bevorzugt, während Phosphor in Form von Triphenylphosphat zu 25 Teilen Phosphat pro 100 Teile Harz verwendet wird, usw.. Halogenierte Aromaten werden zu 8 bis 12 Teilen verwendet und synergistische Verbindungen, z. B. Antimonoxid, werden zu etwa 2 bis etwa 5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Harz verwendet.

[0049] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch ein Tropfverhinderungsmittel enthalten. Diese sind beschrieben in US-Patent Nr. 3,671,487. Üblicherweise enthält das Tropfverhinderungsmittel ein Polytetrafluorethylenharz, welches kommerziell erhältlich ist oder durch bekannte Verfahren hergestellt werden kann. Es sind weiße Feststoffe, die durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit Katalysatoren mit freien Radikalen, z. B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat bei 100 bis 1000 psi und bei 0–200°C, vorzugsweise 20–100°C, erhalten werden. Siehe auch Brubaker, US-Patent Nr. 2,393,967.

[0050] Das am meisten bevorzugte Verstärkungsmittel beinhaltet Füllmittel aus Glas. Vorzugsweise haben die Füllmittel aus Glas die Form von filamentartigen Glasfasern oder Glasflocken. Diese sind dem Fachmann wohlbekannt und von einer Anzahl von Herstellern leicht erhältlich. Für Zusammensetzungen, die letztlich für elektrische Verwendungen eingesetzt werden, ist es bevorzugt, faserige Glasfilamente zu verwenden, die aus Kalk-Aluminiumborosilikatglas, welches relativ natriumfrei ist, bestehen. Dieses ist als „E“-Glas bekannt. Es sind jedoch auch andere Glaszusammensetzungen geeignet. Besonders bevorzugt sind K-Filamentglas (etwa 14 Mikron Durchmesser), G-Filamentglas (etwa 10 Mikron Durchmesser) und D-Filamentglas (etwa 7 Mikron Durchmesser). Alle derartigen Gläser werden als innerhalb der Offenbarung der vorliegenden Erfindung angesehen. Die Filamente werden durch Standardverfahren hergestellt, z. B. durch Dampf- oder Luftblasen, Flammenblasen oder mechanisches Ziehen. Die bevorzugten Filamente für die Kunststoffverstärkung werden durch mechanisches Ziehen hergestellt. Die Filamentdurchmesser befinden sich vorzugsweise im Bereich von etwa 0,00012 bis etwa 0,00075 Inch, was aber nicht kritisch für die vorliegende Erfindung ist. Es ist dem Fachmann jedoch bekannt, dass kleinere Filamentdurchmesser die Festigkeit des damit behandelten Kunststoffes erhöhen.

[0051] Die Länge der Glasfilamente und ob sie oder ob sie nicht in Fasern gebündelt sind und diese Fasern wiederum in Garne, Seile oder Rovings gebündelt sind oder zu Matten verbunden sind oder ähnliches ist ebenfalls nicht kritisch für die Erfindung. Es ist jedoch bei der Herstellung von erfindungsgemäßen Formmassen üblich, Filamentglas in Form von geschnittenen Faserbündel von etwa 1/8 bis etwa 2 Inch Länge zu verwenden. In aus diesen Zusammensetzungen geformten Artikeln können auf der anderen Seite auch kürzere Längen eingesetzt werden, da während des Compoundierens eine beträchtliche Fragmentierung auftritt.

[0052] Das erfindungsgemäße Verfahren kann durch eine Anzahl von Vorgängen durchgeführt werden.

[0053] In erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsformen wird der mineralische Füller nicht der Zusammensetzung zugegeben, bevor Polyester, Epoxidverbindung und Katalysator compounding sind. Dies kann effektiv durch Compoundieren des Polyesters, der Epoxidverbindung und des Katalysators in einem ersten Extruder ausgeführt werden und dann weiteres Compoundieren des Extrudats mit dem Mineralfüller in einem zweiten Extruder. Alternativ kann das Compoundieren in einem einzigen Extruder ausgeführt werden, indem der Polyester, die Epoxidverbindung und der Katalysator in einer stromaufwärts gelegenen Zuführung des Extruders zugegeben werden und dann der mineralische Füller an einer stromabwärts gelegenen Zuführung des Extruders zugegeben wird.

[0054] Das Compoundieren muss so ausgeführt werden, dass sichergestellt wird, dass die Temperatur sorgfältig kontrolliert wird und vorzugsweise unterhalb von etwa 530°F gehalten wird. Vorzugsweise wird das Compoundieren durchgeführt, bis eine intime Vermischung zwischen dem Harz, dem mineralischen Füller, dem Katalysator und der Epoxidverbindung erhalten wird.

[0055] Die anderen oben genannten Additive können während der Compoundierung zugegeben werden, um dem Blend die gewünschten Eigenschaften, so wie dem Fachmann bekannt, zu verleihen.

[0056] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können dann zu verschiedenen Artikeln geformt werden. Vorzugsweise wird das compoundierte Harz zur Artikeln spritzgegossen oder zu einem Blatt extrudiert und dann zu einer Vielzahl von Artikeln thermoverformt. Die Zusammensetzungen sind ebenfalls für Profilextrusion, Formen und andere dem Fachmann bekannte Verfahren geeignet, die eine höhere Schmelzfestigkeit als normale Systeme verlangen. Vergleiche z. B. Modern Plastics Enzyklopedia, 89, McGraw Hill, Vol. 65, Nr. 11, Seiten 215–308.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0057] Die folgenden spezifischen Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung. Sie sind jedoch nicht dazu gedacht, die Ansprüche in welcher Art auch immer, einzuschränken.

BEISPIEL 1

[0058] Polyesterzusammensetzungen werden hergestellt, indem die jeweiligen Ingredienzien trommelgemischt und in einem 2,5 Inch Einschrauben-HPM-Verdampfungsextruder compoundiert werden. Die Extruderparameter sind: 510–520°F Trommelanfangstemperatur, 80–110 Umdrehungen pro Minute Schraubengeschwindigkeit. Nach Trocknen bei 150°F für vier Stunden werden die Blends bei einer Trommelanfangstemperatur von 490–510°F, 150–180°F Formtemperatur, 12 Sekunden Einspritzzeit, 13 Sekunden Haltezeit und > 100 psi Spritzdruck zu Testkörpern spritzgegossen.

[0059] Die Schmelzviskositäten der Blends werden mit einem Tinius Olsen Viskometer gemessen. Die Harzblends werden mit 8 bis 10 g Druck bei 266°C durch eine 0,0825 Inch Öffnung extrudiert.

[0060] Zu Vergleichszwecken werden Proben ohne Zugabe von Katalysator und Epoxidverbindung hergestellt.

[0061] Die Ergebnisse zusammen mit den Harzblendzusammensetzungen sind in Tabelle 1 aufgezeigt.

Tabelle 1

<u>Beispiel</u>	<u>A*</u>	<u>1</u>
Zusammensetzung, Gewichts-%		
Polyester ^a	36,7	35,65
Mineralfüller ^b	63,0	63,0
Epoxid ^c	--	1,0
Katalysator ^d	--	0,05
PE – 18 ^e	0,2	0,2
Irganox 1010	0,1	0,1
Eigenschaften		
<u>Schmelzviskosität, poise</u>		
Am Anfang ^f	5320	6870
Am Ende ^g	220	752
Prozent Retention	4,1	10,9

*Vergleichsbeispiel

^aPoly-1,4-butylen-terephthalat, „VALOX“ 295, General Electric Company^bBariumsulfat, Huberbrite 7^c3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexylcarboxylat, „BAKELITE“ ERL 4221, Union Carbide Company^dNatriumstearat^ePentaerythrit-tetrastearat, Henkel^fbei 266°F, 4400 g^gnach 17 Stunden im Dampfkocher bei 120°F, 100% relative Feuchtigkeit

[0062] Wie in Tabelle 1 eindeutig gezeigt, zeigen die mineralgefüllten Polyesterzusammensetzungen, die mit der Epoxidverbindung behandelt wurden, signifikant verbesserte Schmelzviskositätseigenschaften nach dem Alterungsprozess gegenüber mineralgefüllten Polyesterharzen ohne die Epoxidverbindungsbehandlung.

BEISPIELE 2–5

[0063] Dem Verfahren aus Beispiel 1 wird gefolgt, mit der Ausnahme, dass die Blendzusammensetzungen variiert werden. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Zusammensetzungsdaten in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

<u>Beispiel</u>	<u>B*</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Zusammensetzung, Gewichts-%					
PBT ^a	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9
PET ^b	11,7	11,7	11,6	11,6	11,6
ERL 4221 ^c	1,0	--	1,0	--	1,0
ECN 1299 ^d	--	1,0	--	1,0	--
BaSO ₄	63,0	63,0	63,0	63,0	63,0
Katalysator ^e	--	--	0,1	0,1	--
Stabilisator ^f	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Bu(ph) ₃ P ⁺ Br ⁻ ^g	--	--	--	--	0,1
Eigenschaften					
<u>Biegemodul, kpsi</u>					
Am Anfang	8323	9123	9297	9795	9780
Am Ende	3980	6370	4060	7220	4720
Prozent Retention	48	70	44	74	48
<u>Biegefestigkeit, psi</u>					
Am Anfang	8323	8890	7020	7980	7900
Am Ende	8470	8800	7500	10390	8400
Prozent Retention	58	56	59	66	59
<u>Zugfestigkeit, psi</u>					
Am Anfang	8239	8954	7085	7969	7957
Am Ende	3625	3940	3330	5100	3660
Prozent Retention	44	44	47	64	46

*Vergleichsbeispiel

^aPoly-1,4-butylenterephthalat, „VALOX“ 295, General Electric Company^bPolyethylenterephthalat, ICI X5202^c3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexylcarboxylat, „BAKELITE“ ERL 4221, Union Carbide Company^dEpoxy-Kresol-Novolak-Harz, Ciba Geigy^eNatriumstearat^f„IRGANOX“ 1010, sterisch gehindertes Phenol-Antioxydanz, Ciba Geigy Company^gButyl-triphenylphosphoniumbromid, Aldrich

[0064] Wie der Tabelle 2 oben eindeutig entnommen werden kann, zeigen die Polyesterzusammensetzungen, die mit der Epoxidverbindung, dem Katalysator und dem Mineralfüller verblendet wurden, eindeutig bessere Retention beim Biegemodul, der Biegefestigkeit und der Zugfestigkeit nach dem Altern, als die Polyester ohne die Epoxidverbindung dies tun.

BEISPIELE 6–7

[0065] Es wird dem Verfahren aus Beispiel 1 gefolgt, mit der Ausnahme, dass die Blends durch ein Vorextru-

sionsverfahren hergestellt werden. Zunächst werden der Polyester, das Epoxid und der Katalysator in einem 6 Inch Einschrauben-Extruder bei 500°F Trommelanfangstemperatur mit 84 Umdrehungen pro Minute Schraubengeschwindigkeit vorextrudiert. Das Extrudat wird dann weiter mit Bariumsulfat in einem Extruder compoundiert, der mit den gleichen Parametern, wie in Beispiel 1 arbeitet. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Zusammensetzungsdaten in der unten angegebenen Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Beispiele	<u>C*</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Zusammensetzung, Gewichts-%			
Polyester ^a	37	35,94	34,94
BaSO ₄ ^b	63,00	63,00	63,00
ERL 4221 ^c	--	1,0	2,0
Na-Stearat	--	0,06	0,06
Eigenschaften			
Schmelzviskosität, poise ^d			
Am Anfang	14680	21200	19260
Am Ende	4760	12040	16040
Prozent Retention	32	57	83

^aPoly-1,4-butylenterephthalat, „VALOX“ 315, General Electric Company

^bHuberbrite 7

^c3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylat, „BAKELITE“, Union Carbide Company

^dbei 266°C.

[0066] Tabelle 3 oben zeigt die signifikante Verbesserung der hydrolytischen Stabilität der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gegenüber Polyestern alleine.

[0067] Die oben genannten Patente und Patentanmeldungen sind hiermit als Referenz einbezogen.

[0068] Viele Variationen der vorliegenden Erfindung empfehlen sich im Licht der oben genannten eingehenden Beschreibung dem Fachmann von selbst. Beispielsweise können anstelle von Poly-1,4-butylenterephthalat andere Polyesterharze wie z. B. Polyethylenterephthalat, ein Poly-1,4-cyclohexandimethanolteterephthalat oder Mischungen daraus verwendet werden. Zusätzlich kann eine Anzahl von anderen Epoxidverbindungen wirksam eingesetzt werden, wie z. B. Vinylcyclohexandiepoxyd, Bis-3,4-epoxycyclohexylmethyladipat, sowie Triglycidylcyanurat oder Mischungen daraus. Zur Verwendung als Katalysatorverbindung werden hierbei ebenfalls betrachtet: Kaliumbromid, Lithiumjodid, Lithiumfluorid, Natriumacetat, Kaliumjodid, Natriumcaproat, Natriumbenzoat, Natriumascorbat, Natriumdihydrogenphosphat, sowie Mischungen daraus. Andere mineralische Füller, wie sie dem Fachmann bekannt sind, können ebenfalls verwendet werden. Dies schließt Glimmer, Asbest, Wollastonit, Ton, Talk, Kohlenstoff, Keramik, Titanat, sowie Mischungen daraus ein, ist aber nicht darauf beschränkt. Es wird weiterhin in Betracht gezogen, zu den Polyesterzusammensetzungen irgend eines von den bekannten sterisch gehinderten Phenolen zuzugeben sowie eine große Vielzahl von konventionellen Additiven, einschließlich, aber nicht eingeschränkt auf Flamm- und Tropfverhinderer. Es ist weiterhin im Umfang der vorliegenden Erfindung, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit Verstärkungsmitteln zu modifizieren, insbesondere Glasfasern und Glasflocken. Alle derartigen offensichtlichen Modifikationen liegen innerhalb des voll beabsichtigten Umfangs der anhängenden Ansprüche.

Patentansprüche

1. Eine thermoplastische Polyester/Epoxidzusammensetzung umfassend:

(a) 15 bis 80 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eines Polyesters:

(b) 0,1 bis 3,5 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eine Epoxyverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat; Vinylcyclohexendiepoxyd, 3,4-Epoxycyclohexyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylat; Bisphenoldiglycidylether; Diglycidyladdukten von Carbonsäuren; und Mischungen von beliebigen der Vorhergehenden;

(c) 20 bis 85 Gewichtsteile eines mineralischen Füllstoffs ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bariumsulfat, Zinkoxid, Calciumcarbonat, Glimmer, Talk, Asbest, Wollastonit, Ton, Kohlenstoff, keramisches Material, Titanat und Mischungen von beliebigen der Voranstehenden;

(d) 0,01 bis 1 Gewichtsprozent einer Katalysatorverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaliumbromid, Kaliumiodid, Lithiumiodid, Lithiumfluorid, Natriumacetat, Natriumcaproat, Natriumbenzoat, Natriumstearat, Natriumascorbat, Natriumdihydrogenphosphat, Dodecyltrimethylammoniumbromid und Mischungen daraus, wobei die Zusammensetzung dadurch hergestellt wird, dass man zuerst den Polyester, die Epoxidverbindung und den Katalysator zur Bildung einer compoundingierten Mischung compoundingiert und dann die compoundingierte Mischung mit dem Füllstoff compoundingiert.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterharz Einheiten eines aliphatischen Diols, eines cycloaliphatischen Diols oder eine Mischung von solchen Diolen, und einer aromatischen Disäure umfasst.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterharz ausgewählt ist aus Poly(1,4butylenterephthalat), Poly(ethylenterephthalat), Poly(1,4-cyclohexandimethanolterephthalat) und Blends von beliebigen der Vorhergehenden.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester weiterhin Weichsegmenteinheiten umfasst, die sich von Poly(oxyalkylen) ableiten.

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterharz eine intrinsische Viskosität von wenigstens 0,4 Deziliter pro Gramm hat, gemessen in einer 60 : 40 Mischung aus Phenol und Trichlorethan bei 250°C.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin
(e) ein gehindertes phenolisches Antioxidationsmittel umfasst.

7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin ein Additiv umfasst ausgewählt aus flammhemmenden Mitteln, Tropfverzögerern, verstärkenden Mitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Stabilisatoren, Weichmachern, Nukleierungsmitteln, kautschukartigen Schlagzähmodifizierern und Mischungen von beliebigen der Vorranghenden.

8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterharz in einer Menge im Bereich von 30 bis 70 Gewichtsprozent vorhanden ist bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxyverbindung in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 2 Gewichtsprozent vorhanden ist bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxyverbindung in einer Menge im Bereich von 1 bis 1,5 Gewichtsprozent vorhanden ist bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mineralische Füllstoff in einer Menge im Bereich von 30 bis 75 Gewichtsteilen vorhanden ist bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorverbindung in einer Menge im Bereich von 0,03 bis 0,1 Gewichtsprozent vorhanden ist bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

13. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polyester/Epoxidzusammensetzung, bei welchem Verfahren man (1) zuerst 15 bis 80 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung

eines thermoplastischen linearen Polyesterharzes, 0,1 bis 3,5 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der compoundierten Zusammensetzung einer Epoxyverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat; Vinylcyclohexendiepoxyd, 3,4-Epoxy-cyclohexyl-3,4-epoxycyclohexyl-carboxylat; Bisphenoldiglycidylethern; Diglycidyladdukten von Carbonsäuren; und Mischungen von beliebigen der Vorherstehenden; und 0,01 bis 1 Gewichtsprozent einer Katalysatorverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaliumbromid, Kaliumiodid, Lithiumiodid, Lithiumfluorid, Natriumacetat, Natriumcaproat, Natriumbenzoat, Natriumstearat, Natriumascorbat, Natriumdihydrogenphosphat, Dodecyltrimethylammoniumbromid und Mischungen daraus zur Bildung einer compoundierten Mischung compoundiert und dann (2) die compoundierte Mischung mit 20 bis 85 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eines mineralischen Füllstoffs ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bariumsulfat, Zinkoxid, Calciumcarbonat, Glimmer, Talk, Asbest, Wollastonit, Ton, Kohlenstoff, keramisches Material, Titanat und Mischungen von beliebigen der Voranstehenden compoundiert.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Compoundieren das Schmelzblenden oder Vermahlen (Milling) umfasst.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt (a) in einem ersten Extruder und der Schritt (b) in einem zweiten Extruder ausgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt (a) in einem stromaufgelegenen Abschnitt eines Extruders und der Schritt (b) in einem stromabgelegenen Abschnitt des Extruders ausgeführt wird.

17. Ein Gegenstand hergestellt aus der Zusammensetzung wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen