



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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 293/00, B29D 7/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/27233</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Juli 1997 (31.07.97)</p>									
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00279</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 1997 (22.01.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">196 02 540.0</td> <td style="width: 40%;">25. Januar 1996 (25.01.96)</td> <td style="width: 30%;">DE</td> </tr> <tr> <td>196 26 838.9</td> <td>4. Juli 1996 (04.07.96)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>196 28 834.7</td> <td>17. Juli 1996 (17.07.96)</td> <td>DE</td> </tr> </table> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Michael [DE/DE]; Pater-Baroffio-Weg 29, D-67071 Ludwigshafen (DE). KOCH, Jürgen [DE/DE]; Mainstrasse 5, D-67141 Neuhofen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		196 02 540.0	25. Januar 1996 (25.01.96)	DE	196 26 838.9	4. Juli 1996 (04.07.96)	DE	196 28 834.7	17. Juli 1996 (17.07.96)	DE	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
196 02 540.0	25. Januar 1996 (25.01.96)	DE									
196 26 838.9	4. Juli 1996 (04.07.96)	DE									
196 28 834.7	17. Juli 1996 (17.07.96)	DE									
<p>(54) Title: BLOCK COPOLYMERS</p> <p>(54) Bezeichnung: BLOCKCOPOLYMERE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to block copolymers obtainable by reaction of: A) monomers selected from the group comprising styrene, α-methyl styrene, acryl nitrile, methacryl nitrile, methyl methacrylate and maleic acid anhydride, to form blocks A with a glass transition temperature Tg of above 0 °C; and B) monomers selected from the group comprising n-butylacrylate, methylacrylate and 2-ethylhexylacrylate, to form blocks B with a glass transition temperature Tg of below 0 °C. The reaction is carried out at a temperature between 100 and 160 °C in the presence of radical initiators and N-oxy radicals.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Blockcopolymere, erhältlich durch Umsetzung von: A) Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, α-Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat und Maleinsäureanhydrid, zu Blöcken A mit einer Glasübergangstemperatur Tg von größer als 0 °C; und B) Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, Methylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, zu Blöcken B mit einer Glasübergangstemperatur Tg von kleiner als 0 °C bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 160 °C in Gegenwart von Radikalstartern und N-Oxyl-Radikalen.</p>											

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LV	Litauen	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
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Blockcopolymere

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Blockcopolymere, erhältlich durch Umsetzung von

- 10 A) Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat und Maleinsäureanhydrid, zu Blöcken A mit einer Glasübergangstemperatur Tg von größer als 0°C

und

15

- B) Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, Methylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, zu Blöcken B mit einer Glasübergangstemperatur Tg von kleiner als 0°C

20 bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 160°C in Gegenwart von Radikalstartern und N-Oxyl-Radikalen.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung solcher Blockcopolymere, deren Verwendung zur Herstellung von transparenten oder translucen-
25 ten Folien und Formkörper sowie die daraus erhältlichen transparenten oder translucen-
Folien und Formkörper.

Aus der US-A 5,322,912 sind Verfahren zur Herstellung von Styrol-
30 homopolymerisaten und Copolymerisaten mit Myrcen bekannt.

Die US-A 5,412,047 beschreibt Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten aus n-Butylacrylat.

35 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Blockcopolymere zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und durch erhöhte Reißdehnung bei guten Rückstelleigenschaften auszeichnen und die zur Herstellung von transparenten oder translucen-
40 ten Folien und Formkörper geeignet sind, die zudem eine erhöhte Witterungsbeständigkeit aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Blockcopolymere gefunden.

45

Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung solcher Block-
copolymerer, deren Verwendung zur Herstellung von transparenten
oder translucen-ten Folien und Formkörper sowie die daraus erhält-
lichen transparenten oder translucen-ten Folien und Formkörper ge-
5 funden.

Als Monomere A) werden solche eingesetzt, die Blöcke A mit einer
Glasübergangstemperatur von größer als 0°C bilden, ausgewählt aus
der Gruppe, bestehend aus Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril,
10 Methacrylnitril, Methylmethacrylat und Maleinsäureanhydrid,
bevorzugt Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat.

Die Monomeren A) werden bevorzugt in einer Menge von 10 bis
90 Gew.-% eingesetzt, insbesondere von 20 bis 80 Gew.-%.

15

Es können auch verschiedene Monomere A) eingesetzt werden.

Als Monomere B) werden solche eingesetzt, die Blöcke B mit einer
Glasübergangstemperatur von kleiner als 0°C bilden, ausgewählt aus
20 der Gruppe, bestehend aus n-Butylacrylat, Methylacrylat und
2-Ethylhexylacrylat, bevorzugt n-Butylacrylat.

Die Monomeren B) werden bevorzugt in einer Menge von 10 bis
90 Gew.-% eingesetzt, insbesondere von 20 bis 80 Gew.-%, wobei
25 die Summe der Mengen der Monomeren A) und B) 100 Gew.-% ergibt.

Besonders bevorzugte Blockcopolymerer sind solche, die aus Styrol
oder Acrylnitril oder deren Mischungen sowie n-Butylacrylat auf-
gebaut sind oder aus Methylmethacrylat sowie n-Butylacrylat.

30

Es können auch verschiedene Monomere B) eingesetzt werden.

Die Monomeren A) bauen einen Block A auf, die Monomeren B) einen
Block B; die Blockcopolymerer können Zweiblockcopolymerer oder auch
35 Dreiblockcopolymerer sein, sie sind vorzugsweise unvernetzt und
können linear aufgebaut sein, beispielsweise A-B, A-B-A, B-A-B
oder $(A-B)_n$, sternförmig, beispielsweise $A(B)_n$, $B(A)_n$ oder
 $(A)_n-B-A-(B)_m$, dendrimer, beispielsweise $((A)_n-B)_mA$, $((B)_n-A)_mB$,
 $((A)_m-B)_nA)_pB$ oder $((B)_m-A)_nB)_pA$ oder kammförmig, beispielsweise
40 $((A)_n-A(B))_q$ oder $((B)_n-B(A))_q$, wobei m, n und p ganze Zahlen von
1 bis 5 bedeuten und q eine ganze Zahl von 0 bis 1000.

Die Blöcke A und B weisen jeweils bevorzugt ein Molekularge-
wicht M_w (Gewichtsmittel) im Bereich von 1000 bis 250 000 auf und
45 die Blöcke A und B sind miteinander nicht verträglich.

Die Blockcopolymeren weisen bevorzugt eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n (M_n = Zahlenmittel) von kleiner als 3, insbesondere von kleiner als 2 auf. Die einzelnen Blöcke A und B weisen ebenfalls bevorzugt eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von kleiner als 3, insbesondere von kleiner als 2 auf.

Besonders geeignet sind Dreiblockpolymere des Typs A-B-A oder B-A-B mit einer Mischung aus 65 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 80 Gew.-%, Styrol und 15 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%, Acrylnitril als Monomer A und 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 100 Gew.-% n-Butylacrylat und 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe Acrylnitril, olefinische Diene wie Butadien, α,β -unge-sättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie Ester solcher Carbonsäuren insbesondere von C_1 - C_{10} -Alkanolen als Monomer B, wobei das Molekulargewicht M_w der Blöcke A und B unabhängig voneinander jeweils 5000 bis 10 000, vorzugsweise 30 000 bis 70 000, beträgt, wie Dreiblockpolymere des Typs A-B-A mit einer Mischung aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril als Monomer A und n-Butylacrylat als Monomer B, wobei das Molekulargewicht M_w der Blöcke A und B jeweils 50 000 beträgt.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere werden so hergestellt, daß man die Monomeren A) und B) bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 160°C, vorzugsweise von 130 bis 160°C in Gegenwart von Radikalstartern und N-Oxyl-Radikalen umsetzt.

Die eingesetzten Radikalstarter sind an sich bekannt und beispielsweise in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 15, Seite 187, beschrieben. Je nach Polymerisationsmethode können wasserunlösliche oder wasserlösliche Radikalstarter eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Peroxide wie Dibenzoylperoxid und Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril, Persulfate wie Kaliumperoxodisulfat, aber auch Redox-Radikalstarter. Es können auch Mischungen verschiedener Radikalstarter eingesetzt werden.

Die molare Menge an Radikalstarter kann 10^{-6} bis 1 mol/l, vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-1} mol/l betragen und richtet sich in bekannter Weise nach dem gewünschten Molekulargewicht des Polymerisats.

Als N-Oxyl-Radikale können solche eingesetzt werden, wie in der US-A 5,322,912, der US-A 4,581,429 und der US-A 5,412,047 beschrieben. Bevorzugt sind 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (4-Oxo-TEMPO), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, 3-Carboxy-2,2,5,5-tetra-

methyl-pyrrolidinyloxy und Di-tert.-butylnitroxid.
2,6-Diphenyl-2,6-dimethyl-1-piperidinyloxy sowie
2,5-Diphenyl-2,5-dimethyl-1-pyrrolidinyloxy können ebenfalls ein-
5 gesetzt werden. Mischungen verschiedener N-Oxyl-Radikale können
5 auch eingesetzt werden.

Das molare Verhältnis zwischen dem N-Oxyl-Radikal und dem
Radikalstarter liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5:1 bis 5:1,
insbesondere von 0,8:1 bis 4:1.

10

Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann in bekannter Weise durch
Zugabe von organischen Säuren wie Camphersulfonsäure oder p-Tolu-
olsulfonsäure (US-A 5,322,912) oder durch Zugabe von Dimethyl-
sulfoxid (US-A 5,412,047) erhöht werden.

15

Die Reaktionsbedingungen sind unkritisch, üblicherweise arbeitet
man bei Normaldruck, man kann aber auch bei Drücken bis zu 30 bar
arbeiten. Die Reaktionszeiten wählt man vorzugsweise so, daß man
polymerisiert, bis das gewünschte Molekulargewicht erreicht wird,
20 beispielsweise 1 Stunde bis 6 Tage.

Vorzugsweise wird in Masse polymerisiert, man kann aber auch an-
dere Polymerisationsverfahren wie Lösungs-, Suspensions- oder
Emulsionsverfahren anwenden.

25

Man kann auch so vorgehen, daß man entweder die Monomere A) oder
die Monomere B) mit dem Radikalstarter und dem N-Oxyl-Radikal um-
setzt und so einen Block A oder B herstellt, diesen gegebenen-
falls isoliert und dann die Monomere B) oder A) zugibt. Vorteil-
30 haft bei dieser Methode ist, daß die zuerst hergestellten Blöcke
ohne Aktivitätsverlust gelagert werden können. Die Polymerisation
der zuerst hergestellten Blöcke mit den anderen Monomeren kann in
Lösung, Masse, Emulsion oder Suspension erfolgen. Kombinierte
Verfahren wie Masse/Lösung, Lösung/Fällung, Masse/Suspension oder
35 Masse/Emulsion sind ebenfalls anwendbar. Die Blockbildung kann
auch in der Schmelze erfolgen, beispielsweise durch Extrusion.
Bei diesen Verfahren müssen keine weiteren Mengen an Radikal-
starter oder N-Oxyl-Radikalen zugegeben werden.

40 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere können noch 0 bis
50 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Gewichtsprozentanteile an A) und
B), an faser- oder teilchenförmigen Zusatzstoffen enthalten.

45

5

Dies können beispielsweise Glasfasern, Flammschutzmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung oder Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe und Pigmente oder Weichmacher sein.

5

Es können Glasfasern aus E, A oder C-Glas verwendet werden. Meist sind die Glasfasern mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Der Durchmesser der Glasfasern liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20 μm . Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als
10 auch Schnittglasfasern mit einer Länge von 1 bis 10 mm, bevorzugt von 3 bis 6 mm, eingearbeitet werden.

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 6, bevorzugt von 0,5 bis 5 und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen
15 auf die Monomeren A) und B), enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als
20 erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ($2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid.

Schwarze Farbpigmente, die eingesetzt werden können, sind Eisen-
25 oxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu(Cr,Fe)}_2\text{O}_4$), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag
30 (1988), S. 78 ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente oder Phthalocyanine eingesetzt werden.
35 Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den Blockcopolymeren gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems,
40 z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, gegebenenfalls in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Die Halogenide, insbesondere die des Kupfers, können auch noch elektronenreiche p-Liganden enthalten. Als Beispiele für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe
45 mit z.B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zinkfluorid oder Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser

6

Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren A) und B), einsetzbar.

5

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren A) und B) eingesetzt werden.

10

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% den Blockcopolymeren zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden.

Beispiele für Weichmacher sind Dialkylphthalate oder auch polymere Weichmacher, die mit mindestens einem der Monomeren A) oder B) homogen mischbar sein müssen. Die Weichmacher können in Mengen bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren A) und B), den Mischungen zugesetzt werden.

Die Mischungen der Blockcopolymeren mit den Zusatzstoffen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man die Komponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat abgekühlt und zerkleinert.

30

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren zeichnen sich durch hohe Schlagzähigkeiten, insbesondere bei tiefen Temperaturen aus. Gleichzeitig weisen sie eine hohe Witterungs- und Alterungsbeständigkeit auf. Außerdem lassen sie sich gut einfärben und zeichnen sich zudem durch eine Transparenz/Transluzenz aus, was zu excellentem Einfärbbarkeitsverhalten führt. Weiterhin eignen sie sich als Schlagzähmodifizier in thermoplastischen Formmassen.

Sie lassen sich zu Formkörpern oder Folien verarbeiten. Sie können auch beispielsweise mittels bekannter Coextrusionsverfahren in Form von Schichten (bevorzugt in Schichtdicken im Bereich von 100 µm bis 100 mm) auf Oberflächen, bevorzugt auf Thermoplaste wie Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymere (ABS), ASA-Kunststoffe, Polystyrol, schlagzähes Polystyrol (HIPS), schlagzähes Polymethylmethacrylat oder PCV aufgebracht werden. Weiterhin sind Mischungen der Blockcopolymeren mit Thermoplasten wie Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, Polymethylmeth-

acrylat, Polystyrol, Polycarbonat, Polyphenylenether, Polyamid, schlagzähmodifiziertem Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Copolymeren (ASA) oder deren Mischungen möglich, mittels bekannter Spritzguß- und
5 Extrusionsverfahren. Sie können beispielsweise im Automobilsektor, Haushaltsbereich und für Freizeitartikel eingesetzt werden. So können sie z.B. zu Automobilteilen, Straßenschildern, Fensterprofilen, Lampenabdeckungen, Gartenmöbeln, Booten, Surfbrettern oder Kinderspielzeug verarbeitet werden. Die Folien sind
10 für den Verpackungsbereich geeignet und zeichnen sich durch gute Rückstelleigenschaften aus.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Blockcopolymerere, erhältlich durch Umsetzung von
5
- A) Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat und Maleinsäureanhydrid, zu Blöcken A mit einer Glasübergangstemperatur Tg von größer als 0°C
10
- und
- B) Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, Methylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, zu Blöcken B mit einer Glasübergangstemperatur Tg von kleiner als 0°C
15
- bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 160°C in Gegenwart von Radikalstartern und N-Oxyl-Radikalen.
20
2. Blockcopolymerere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren A) in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% und die Monomeren B) in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% eingesetzt werden.
25
3. Blockcopolymerere nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere A) Styrol oder Acrylnitril oder deren Mischungen und als Monomer B) n-Butylacrylat eingesetzt werden.
30
4. Blockcopolymerere nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomer A) Methylmethacrylat und als Monomer B) n-Butylacrylat eingesetzt werden.
35
5. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren gemäß den Verfahrensbedingungen von Anspruch 1.
6. Verwendung von Blockcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von transparenten oder translucen-
40
- ten Folien und Formkörpern.
7. Transparente oder translucen-
45
- te Folien und Formkörper, erhältlich aus Blockcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als wesentliche Komponente.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/00279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08F293/00 B29D7/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C08F

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MACROMOLECULES, vol. 27, no. 12, 1994, pages 313119-3124, XP002030237 E. YOSHIDA ET AL.: "synthesis of polystyrene having an aminoxy terminal by the reactions of living polystyrene with an oxoaminium salt and with the corresponding nitroxyl radical" see the whole document ---	1-7
X	US 4 581 429 A (D. SOLOMON ET AL.) 8 April 1986 cited in the application see the structure 35 see claim 1; example 37 ---	1-7
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

25 April 1997

Date of mailing of the international search report

16.05.97

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

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCI/EP 97/00279

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	US 5 552 502 A (P. ODELL ET AL.) 3 September 1996 see column 18, line 62 - column 19, line 53; example 6	1
A	--- US 5 412 047 A (M. GEORGES ET AL.) 2 May 1995 cited in the application	1
A	--- US 5 322 912 A (M. GEORGES ET AL.) 21 June 1994 cited in the application -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/00279

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4581429 A	08-04-86	AU 571240 B	14-04-88
		DE 3486145 A	17-06-93
		EP 0135280 A	27-03-85
		JP 1797643 C	28-10-93
		JP 5006537 B	26-01-93
		JP 60089452 A	20-05-85
		AU 3037884 A	17-01-85
-----	-----	-----	-----
US 5552502 A	03-09-96	NONE	
-----	-----	-----	-----
US 5412047 A	02-05-95	AU 2469195 A	05-12-95
		CA 2187754 A	23-11-95
		EP 0759039 A	26-02-97
		WO 9531484 A	23-11-95
-----	-----	-----	-----
US 5322912 A	21-06-94	AU 5295593 A	08-06-94
		BR 9305751 A	28-01-97
		CA 2126670 A	26-05-94
		CN 1087349 A	01-06-94
		EP 0621878 A	02-11-94
		JP 6199916 A	19-07-94
		WO 9411412 A	26-05-94
		US 5401804 A	28-03-95
		US 5549998 A	27-08-96
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00279

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08F293/00 B29D7/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MACROMOLECULES, Bd. 27, Nr. 12, 1994, Seiten 313119-3124, XP002030237 E. YOSHIDA ET AL.: "synthesis of polystyrene having an aminoxy terminal by the reactions of living polystyrene with an oxoaminium salt and with the corresponding nitroxyl radical" siehe das ganze Dokument ---	1-7
X	US 4 581 429 A (D. SOLOMON ET AL.) 8.April 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe die Struktur 35 siehe Anspruch 1; Beispiel 37 --- -/--	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 nahelegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
25.April 1997	16. 05. 97	
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 Glikman, J-F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A,P	US 5 552 502 A (P. ODELL ET AL.) 3.September 1996 siehe Spalte 18, Zeile 62 - Spalte 19, Zeile 53; Beispiel 6 ---	1
A	US 5 412 047 A (M. GEORGES ET AL.) 2.Mai 1995 in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	US 5 322 912 A (M. GEORGES ET AL.) 21.Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00279

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4581429 A	08-04-86	AU 571240 B	14-04-88
		DE 3486145 A	17-06-93
		EP 0135280 A	27-03-85
		JP 1797643 C	28-10-93
		JP 5006537 B	26-01-93
		JP 60089452 A	20-05-85
		AU 3037884 A	17-01-85

US 5552502 A	03-09-96	KEINE	

US 5412047 A	02-05-95	AU 2469195 A	05-12-95
		CA 2187754 A	23-11-95
		EP 0759039 A	26-02-97
		WO 9531484 A	23-11-95

US 5322912 A	21-06-94	AU 5295593 A	08-06-94
		BR 9305751 A	28-01-97
		CA 2126670 A	26-05-94
		CN 1087349 A	01-06-94
		EP 0621878 A	02-11-94
		JP 6199916 A	19-07-94
		WO 9411412 A	26-05-94
		US 5401804 A	28-03-95
		US 5549998 A	27-08-96
