

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. November 2009 (26.11.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/141081 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 33/12 (2006.01) **C08L 69/00** (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/003386

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Mai 2009 (13.05.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 024 672.7 21. Mai 2008 (21.05.2008) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SEIDEL, Andreas**
[DE/DE]; Birnenweg 5, 41542 Dormagen (DE). **AVTO-
MONOV, Evgueni** [RU/DE]; Lichstrasse 21, 51373 Le-
verksen (DE). **WITTMANN, Dieter** [DE/DE]; Ernst-
Ludwig-Kirchner-Str. 41, 51375 Leverkusen (DE). **FEL-
DERMANN, Achim** [DE/DE]; Venloer Strasse 11a,
40477 Düsseldorf (DE).

(74) Anwalt: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and
Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: POLYCARBONATE BLENDS OF LOW-TEMPERATURE TOUGHNESS

(54) Bezeichnung: TIEFTEMPERATURZÄHE POLYCARBONAT-BLENDS

(57) Abstract: The invention relates to polycarbonate compositions which comprise polyalkyl (alkyl)acrylate having a defined molecular weight, and an impact modifier, and also to mouldings obtainable from these compositions. The compositions of the invention have a good level of properties, particularly with regard to low-temperature toughness and melt flowability.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polycarbonatzusammensetzungen, die Polyalkyl(alkyl)acrylat mit einem bestimmten Molekulargewicht und einen Schlagzähmodifikator enthalten, sowie Formkörper erhältlich aus diesen Zusammensetzungen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen ein gutes Eigenschaftsniveau insbesondere hinsichtlich Tieftemperaturzähigkeit und Schmelzefließfähigkeit auf.



WO 2009/141081 A1

Tieftemperaturzähe Polycarbonat-Blends

Die Erfindung betrifft Polycarbonatzusammensetzungen, die Polyalkyl(alkyl)acrylat-(Co)Polymere mit einem bestimmten Molekulargewicht und einen Schlagzähmodifikator enthalten, sowie
5 Formkörper erhältlich aus diesen Zusammensetzungen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen ein gutes Eigenschaftsniveau insbesondere hinsichtlich Tieftemperaturzähigkeit und Schmelzefließfähigkeit, aber auch hinsichtlich Wärmeformbeständigkeit und Emissionen leichtflüchtiger organischer Komponenten (VOCs) auf.

10 EP-A 0 455 116 beschreibt thermoplastisch verarbeitbare Polyalkyl(alkyl)acrylat-haltige Zusammensetzungen mit verbesserten thermischen und mechanischen Eigenschaften enthaltend 50 bis 90 Gew.-% Polymethylmethacrylat, 5 bis 40 Gew.-% Polycarbonat und 5 bis 40 Gew.-% eines Copolymerisats mit Polybutadien als Zähphasenbestandteil, wobei das Polymethylmethacrylat ein Molekulargewicht von über 70000 g/mol aufweist.

15 JP-A 1991/124764 offenbart Zusammensetzung ohne Perlmuttglanz enthaltend 20 bis 70 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat, 30 bis 80 Gew.-Teile Polyalkyl(alkyl)acrylat und 1 bis 10 Gew.-Teile eines Acrylpolymer mit Kern-Schale-Struktur.

20 JP-A 1996/085749 offenbart Zusammensetzungen mit guter Witterungsstabilität und guten mechanischen Eigenschaften enthaltend 5 bis 50 Gew.-Teile Polyalkyl(alkyl)acrylat, 30 bis 70 Gew.-Teile Polycarbonat, 3 bis 30 Gew.-Teile ABS als Schlagzähmodifikator und 1 bis 20 Gew.-Teile Talk spezieller Geometrie.

25 JP-A 1996/269314 offenbart wärmeformbeständige und thermoplastisch verarbeitbare Zusammensetzungen mit verbesserter Kältezähigkeit und Witterungsbeständigkeit enthaltend 1 bis 99 Gew.-Teile Polycarbonat oder Polyestercarbonat, 1 bis 99 Gew.-Teile Polyalkyl(alkyl)acrylat und 0,5 bis 50 Gew.-Teile Vinylmonomer-gepfropften Silikon-Alkyl(meth)acrylatpolymer-Kompositkautschuk.

30 JP-A 1998/007869 offenbart wärmeformbeständige, schlagzähe und witterungsstabile, thermoplastisch verarbeitbare Zusammensetzungen enthaltend 10 bis 90 Gew.-Teile Polycarbonat, 10 bis 90 Gew.-Teile Polyalkyl(alkyl)acrylat und 1 bis 50 Gew.-Teile Schlagzähmodifikator.

NL 9002254 beschreibt Blends mit guter Tieftemperaturzähigkeit aus 57 Gew.-% Polycarbonat, 18 Gew.-% ABS-Pfropfpolymer und 25 Gew.-% Polyalkyl(alkyl)acrylat mit einem gewichtsgemitteltem Molekulargewicht von 100.000 g/mol.

5 EP-A 0 463 368 offenbart Zusammensetzungen aus Polycarbonat, PMMA, ABS und einem monomeren Phosphorsäureester, die flammwidrig sind und sich durch eine verbesserte Bindenahtfestigkeit auszeichnen.

10 EP-A 1 592 740 beschreibt flammwidrige Zusammensetzungen mit guter Bindenahtfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Reißdehnung, Wärmeformbeständigkeit und Schmelzefließfähigkeit enthaltend aromatisches Polycarbonat, PMMA, Styrol-, Butadien- und Acrylnitril-freies Pfropfpolymerisat und organischen Phosphorsäureester.

15 Die im Stand der Technik offenbarten Zusammensetzungen enthalten sämtlich Polyalkyl(alkyl)acrylat mit einem - verglichen mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen - hohen gewichtsgemittelten Molekulargewicht und weisen für viele Anwendungsbereiche im Automobilbau, insbesondere für sicherheitsrelevante Bauteile, eine unzureichende Tieftemperaturzähigkeit und/oder eine unzureichende Wärmeformbeständigkeit und/oder eine unzureichende Schmelzefließfähigkeit auf.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polycarbonat-Zusammensetzungen bereitzustellen, die sich durch eine optimale Kombination aus verbesserter Tieftemperaturzähigkeit sowohl im Kerbschlag- als auch im multiaxialen Durchstoßversuch, verbesserter Schmelzefließfähigkeit und einer niedrigeren Emission an flüchtigen organischen Verbindungen (insbesondere an Acrylnitril) auszeichnen, wobei Wärmeformbeständigkeit und Zugeigenschaften auf unverändert gutem Niveau bleiben.

Überraschend wurde nun gefunden, dass Zusammensetzungen bestehend aus

- 30 A) aromatisches Polycarbonat oder aromatisches Polyestercarbonat oder Mischungen hieraus,
B) (Co)Polymerisat von
B.1) 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, Alkyl- bzw. Arylmethacrylat und/oder Alkyl- bzw. Arylacrylat mit C₁ bis C₁₀-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylesterresten,

B.2) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, von Komponente B.1) verschiedene Acrylsäure- bzw. Alkylacrylsäure-Verbindungen und/oder Maleinsäure-Verbindungen und

B.3) 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, Vinylaromat,

5 C) Pfpfopolymer, und

D) gegebenenfalls Zusatzstoffe,

dadurch gekennzeichnet, dass das (Co)Polymerisat gemäß Komponente B) ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht M_w (bestimmt durch GPC in THF bei 40°C mit Polystyrol als Standard) von 25000 bis 70000 g/mol, bevorzugt von 30000 bis 65000 g/mol, besonders bevorzugt von 40000 bis 10 62000 g/mol, ganz besonders bevorzugt von 50000 bis 60000 g/mol aufweist, das gewünschte Eigenschaftsprofil erfüllen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Zusammensetzungen bestehend aus

15 A) 40 bis 93 Gew.-Teile, bevorzugt 50 bis 85 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 55 bis 78 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) aromatisches Polycarbonat oder aromatisches Polyestercarbonat oder Mischungen hieraus,

B) 5 bis 40 Gew.-Teile, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 12 bis 30 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) mindestens eines (Co)Polymerisats von

20 B.1) 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, Alkyl- bzw. Arylmethacrylat und/oder Alkyl- bzw. Arylacrylat mit C_1 bis C_{10} -Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylesterresten, oder Mischungen aus diesen Monomeren,

25 B.2) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, von Komponente B.1) verschiedene Acrylsäure- bzw. Alkylacrylsäure-Verbindungen und/oder Maleinsäure-Verbindungen und

B.3) 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, ggf. substituierte Vinylaromaten, und

30 C) 2 bis 40 Gew.-Teile, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 7 bis 25 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) mindestens eines Pfpfopolymers,

D.1) 0 bis 5 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 2,5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0 bis 1 Gew.-Teil (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) Gleit- und Entformungsmittel (beispielsweise Wachse wie Pentaerythrittristearat, andere Wachse, oder Polyethylen),

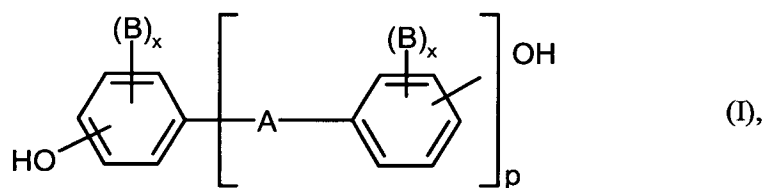
- D.2) 0 bis 5 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 3 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-Teile Antistatika und/oder Leitfähigkeitsadditive,
- D.3) 0 bis 5 Gew.-Teile, 0 bis 2 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-Teil (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) Stabilisatoren (beispielsweise
5 Thermostabilisatoren, Antioxidanzien, Lichtschutzmittel, Verarbeitungsstabilisatoren, und Hydrolyseschutzmittel),
- D.4) 0 bis 7 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0 bis 3 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) Farbstoffe und Pigmente ,
- 10 D.5) 0 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) mineralische Füll- und Verstärkungsstoffe,
- D.6) 0 bis 5 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0 bis 1 Gew.-Teil (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C),
15 insbesondere frei von Flammenschutzmittel (beispielsweise halogenhaltige Flammenschutzmittel und halogenfreie Flammenschutzmittel wie Phosphorsäureester),
- D.7) 0 bis 2 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 0,5 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0 bis 0,2 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C),
insbesondere frei von einer Komponente ausgewählt aus Antidrippingmitteln und
20 Flammschutzsynergisten, und
- D.8) 0 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) insbesondere frei von einer weiteren polymeren oder oligomeren Verbindung, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe der von Komponente B verschiedenen Vinyl(co)polymere, Polyester,
25 Polysulfone, Polyketone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Silikone, Polyphenylenoxid, und Polymethylenoxid,
- dadurch gekennzeichnet, dass** das (Co)Polymerisat gemäß Komponente B) ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht M_w (bestimmt durch GPC in THF bei 40°C mit Polystyrol als Standard) von 25000 bis 70000 g/mol, bevorzugt von 30000 bis 65000 g/mol, besonders bevorzugt von 40000 bis
30 62000 g/mol, ganz besonders bevorzugt von 50000 bis 60000 g/mol aufweist,
wobei alle Gewichtsteilangaben in der vorliegenden Anmeldung so normiert sind, dass die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C in der Zusammensetzung 100 ergeben.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate, z. B. DE-A 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen. Ebenso ist eine Herstellung über ein Schmelzepolymerisationsverfahren durch Umsetzung von Diphenolen mit beispielsweise Diphenylcarbonat möglich.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyester carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)

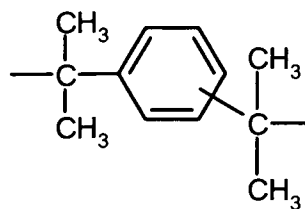


wobei

A eine Einfachbindung, C₁ bis C₅-Alkylen, C₂ bis C₅-Alkyliden, C₅ bis C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ bis C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



- 6 -



(III)

B jeweils C₁ bis C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

5 p 1 oder 0 sind, und

R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁ bis C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

10 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-[2-(2,4,4-Trimethylpentyl)]-phenol, 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Oc-

tylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 mol-%mol-%, und 10 mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

5

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben bevorzugt Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch GPC, Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 22000 bis 35000 g/mol, besonders bevorzugt von 23000 bis 32000 g/mol, insbesondere von 24000 bis 30000 g/mol.

10

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

15

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen, Polydiorganosiloxane mit Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (US 3 419 634) und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate ist in der DE-A 3 334 782 beschrieben.

20

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

25

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

30

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mit verwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁ bis C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂ bis C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mol Diphenol und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mol Dicarbonsäuredichlorid.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu DE-A 2 940 024 und DE-A 3 007 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise drei- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphtalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder drei- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hept-2-en, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyesterarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 mol-%, insbesondere bis zu 80 mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyesterarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyesterarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden.

Komponente B

Bei Komponente B handelt es sich in bevorzugter Ausführungsform um ein (Co)Polymerisat von

B.1) 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, Alkyl- bzw. Arylmethacrylat und/oder Alkyl- bzw. Arylacrylat mit C₁ bis C₁₀-Alkyl-, C₅-C₁₀-Cycloalkyl- oder Arylesterresten, oder Mischungen aus diesen Monomeren,

B.2) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylsäureester, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureimide oder Mischungen aus diesen Monomeren, und

B.3) 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, Vinylaromaten, die gegebenenfalls mit Alkyl und/oder Halogen, bevorzugt mit Methyl und/oder Chlor substituiert sein können, vorzugsweise ist Komponente B.3 Styrol, p-Methylstyrol, α-Methylstyrol oder Mischungen daraus.

Komponente B ist vorzugsweise ein (Co)Polymerisat von

B.1 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, an

B.1.1) 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente B.1, Methylmethacrylat,

B.1.2) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Komponente B.1, von Methylmethacrylat verschiedener (Meth)Acrylsäure-C₁-C₁₀-alkylester, (Meth)Acrylsäure-C₅-C₁₀-cycloalkylester oder (Meth)Acrylsäurearylester, oder Mischungen daraus und

B.3) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Styrol oder p-Methylstyrol..

Komponente B ist besonders bevorzugt Polymethylmethacrylat.

Die Herstellung der Komponente B erfolgt in bekannter Weise durch Polymerisation des bzw. der Monomeren in Masse, in Lösung oder in Dispersion (Kunststoff-Handbuch, Band IX, Polymethacrylate, Carl Hanser Verlag München 1975, Seiten 22-37).

5 Durch Zusatz von Reglern, vor allem von Schwefelreglern, insbesondere von Mercaptanen, werden die Molekulargewichte der Komponente B so eingestellt, dass das erfindungsgemäße gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w (bestimmt durch GPC in THF bei 40°C mit Polystyrol als Standard) resultiert.

10 Die Komponente B weist in bevorzugter Ausführungsform eine schmale Molekulargewichtsverteilung auf: Komponente B hat ein Verhältnis von gewichtgemitteltem zu zahlengemitteltem Molekulargewicht M_w/M_n bestimmt durch GPC in THF bei 40°C mit Polystyrol als Standard von bevorzugt 1 bis 2,5, besonders bevorzugt 1,3 bis 2,2, insbesondere bevorzugt 1,5 bis 2,0.

15

Komponente C

Die Komponente C umfasst ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

- 20 C.1 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, wenigstens eines Vinylmonomeren auf
- C.2 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 40 Gew.-%, insbesondere 75 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, wenigstens einer Pfropfgrundlage ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke (d.h. solche auf Basis
- 25 Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien), Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Silikonacrylat-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Die Pfropfgrundlage C.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 10 μm , vorzugsweise 0,1 bis 5 μm , besonders bevorzugt 0,2 bis 1 μm .

30

Monomere C.1 sind vorzugsweise mindestens ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol),

35

Vinylcyanide (wie beispielsweise ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril),

(Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie beispielsweise Methylmethacrylat, Butylacrylat), Anhydride ungesättigter Carbonsäuren (wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid), und Imide ungesättigter Carbonsäuren (wie beispielsweise N-Phenyl-Maleinimid).

5 Besonders bevorzugte Monomere C.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, Acrylnitril, α -Methylstyrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und Maleinsäureanhydrid.

10 Höchst bevorzugte Monomere C.1 sind Styrol, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und Methylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat.

Bevorzugte Pffropfgrundlagen C.2 sind Silikonkautschuke, Silikonacrylatkautschuke, Dienkautschuke (beispielsweise auf Basis Butadien und Isopren) oder Gemische von Dienkautschuken. Unter Dienkautschuken im erfindungsgemäßen Sinne sind auch Copolymerisate
15 von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß C.1.1 und C.1.2) zu verstehen. Die Pffropfgrundlagen C.2 weisen im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur von < 10°C, vorzugsweise < 0°C, besonders bevorzugt < -10°C auf.

20 Besonders bevorzugte Polymerisate C sind beispielsweise ABS-Polymerisate und MBS-Polymerisate, bevorzugt solche in Emulsionspolymerisation hergestellten, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pffropfgrundlage C.2 beträgt mindestens 20 Gew.-%, im Falle von im Emulsionspolymerisation hergestellten Pffropfgrundlagen C.2 vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%
25 (in Toluol gemessen).

Vorzugsweise weist das Pffropfpolymerisat aus den Komponenten C.1 und C.2 eine Kern-Schale-Struktur auf, wobei die Komponente C.1 die Schale bildet (auch als Hülle bezeichnet) und die Komponente C.2 den Kern ausbildet (siehe bspw. Ullmann's Encyclopedia of Industrial
30 Chemistry, VCH-Verlag, Vol. A21, 1992, Seite 635 und Seite 656).

Die Pffropfcopolymerisate C werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch Pfropfcopolymerisate C, die im Emulsionspolymerisationsverfahren durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

5 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten C auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

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

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-
20 Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat. Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische
25 Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage C.2. Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens drei ethylenisch
30 ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage C.2 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage C.2 dienen können, sind z.B.
35 Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat,

Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage C.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

5 Geeignete Silikonkautschuke gemäß C.2. können durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden, wie beispielsweise in US 2891920 und US 3294725 beschrieben. Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß C.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

10 Als Pfropfgrundlagen C.2 sind erfindungsgemäß auch Silikonacrylat-Kautschuke geeignet. Diese Silikonacrylat-Kautschuke sind Komposit-Kautschuke mit pfropfaktiven Stellen enthaltend 10 - 90 Gew.-% Silikonkautschuk-Anteil und 90 bis 10 Gew.-% Polyalkyl(meth)acrylatkautschuk-Anteil, wobei sich die beiden genannten Kautschuk-Komponenten im Komposit-Kautschuk gegenseitig durchdringen können, so dass sie sich nicht wesentlich voneinander trennen lassen, oder aber eine Kern-Schale-Struktur aufweisen können. Silikonacrylat-Kautschuke sind bekannt und
15 beispielsweise beschrieben in US 5,807,914, EP 430134 und US 4888388. Vorzugsweise eingesetzt werden solche Pfropfpolymerere auf Basis von Silikonacrylat-Kautschuken, hergestellt in Emulsionspolymerisation, mit C.1 Methylmethacrylat oder C1.1 Styrol und C1.2 Acrylnitril.

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

25 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

Komponente D

30 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin Zusatzstoffe (Polymeradditive) enthalten, insofern und in solcher Menge, als dass sie die Tieftemperaturzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit der Zusammensetzungen im Wesentlichen nicht negativ beeinflussen. In diesem Sinne weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in bevorzugter Ausführungsform eine Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B120 gemäß ISO306 von mindestens
35 110°C, höchst bevorzugt von mindestens 115°C auf und lassen sich bei geeigneten

Verarbeitungsbedingungen zu Formkörpern verarbeiten, welche bevorzugt bei -10°C, höchst bevorzugt auch bei -20°C noch ein zähes Bruchverhalten im Kerbschlagversuch gemäß ISO 180-1A zeigen.

5

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 340°C, bevorzugt bei 250°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert.

10

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

15

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zur Herstellung von Formteilen jeder Art verwendet werden. Diese können beispielsweise durch Spritzguss, Extrusion und Blasformverfahren hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien.

20

Gegenstand der Erfindung sind daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung, deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen sowie die Formteile selbst.

25

Beispiele für solche Formteile sind Folien, Profile, Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer; für Büromaschinen wie Monitore, Drucker, Kopierer; weiterhin Platten, Rohre, Elektroinstallationskanäle, Profile für den Bausektor, Innenausbau und Außenanwendungen; Teile aus dem Gebiet der Elektrotechnik wie Schalter und Stecker sowie Automobilinnen- und -außenteile.

30

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formteilen verwendet werden:

35

Innenausbauanteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge, Busse und Automobile, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, Flächige Wandelemente, Gehäuse

für Sicherheitseinrichtungen, Formteile für Sanitär- und Badausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Gehäuse für Gartengeräte.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Die in der Tabelle 1 angegebenen und nachfolgend kurz erläuterten Komponenten wurden auf einer ZSK-25 bei 260°C schmelzcompoundiert. Die Prüfkörper wurden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C bzw. bei 300°C hergestellt.

Komponente A

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht (\bar{M}_w) gemäß GPC gemessen in Dichlormethan von 28.000 g/Mol.

Komponente B-1

Polymethylmethacrylat mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht (\bar{M}_w) bestimmt durch GPC in THF bei 40°C mit Polystyrol als Standard von 74000 g/mol und einem Verhältnis M_w/M_n von 1,9.

Komponente B-2

Polymethylmethacrylat mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht (\bar{M}_w) bestimmt durch GPC in THF bei 40°C mit Polystyrol als Standard von 58000 g/mol und einem Verhältnis M_w/M_n von 1,9.

Komponente B-3

Polymethylmethacrylat mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht (\bar{M}_w) bestimmt durch GPC in THF bei 40°C mit Polystyrol als Standard von 15000 g/mol.

Komponente C-1

ABS-Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 72:28 auf 60 Gew.-Teile vernetzten Polybutadienkautschuk, hergestellt durch Emulsionspolymerisaten, mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $d_{50} = 0,3 \mu m$ und mit einer Kern-Schale-Struktur.

Komponente D**Komponente D-1:**

Pentaerythrittrastearat (PETS)

Komponente D-2:

Thermostabilisator bestehend aus 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponente D-2, Irganox 1076 und 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponente D-2, Irganox B900 (beide Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz).

5

Die Kerbschlagzähigkeit wird an Prüfstäben der Abmessung 80 mm x 10 mm x 4 mm gemäß ISO 180-1A bei Raumtemperatur [$a_k(23^\circ\text{C})$] als auch in Intervallen von 10°C stufenweise bis herab zu -30°C bestimmt. Als Steilabfall-Temperatur wird diejenige Temperatur ermittelt, bei der der Übergang von zähem zum spröden Bruchverhalten beobachtet wird. Die Kerbschlagzähigkeiten und Steilabfall-Temperaturen werden an Prüfstäben, welche a) bei 260°C und b) bei 300°C Schmelzetemperatur im Spritzguss hergestellt wurden, bestimmt.

10

Als Maß für die Wärmeformbeständigkeit dient der Vicat B120-Wert bestimmt an Prüfstäben der Abmessung 80 mm x 10 mm x 4 mm gemäß ISO 306.

15

Als Maß für die Schmelzefließfähigkeit dient die Schmelzevolumenfließrate (MVR) bestimmt nach ISO 1133 bei 260°C mit einer Stempellast von 5 kg sowie die Schmelzeviskosität bestimmt gemäß ISO 11443 bei 260°C und einer Scherrate von 1000 s^{-1} .

20

Der E-Modul, die Streckspannung und die Reißdehnung werden im Zugversuch nach ISO 527 bestimmt.

25

Die Emission flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs) wird gemäß VDA 277 bestimmt an Prüfkörpern der Abmessung 80 mm x 10 mm x 4 mm, die bei 260°C bzw. bei 300°C im Spritzgußverfahren hergestellt wurden.

30

Restgehalte an Acrylnitrilmonomeren werden ermittelt mittels Headspace-Verfahren an Prüfstäben der Abmessung 80 mm x 10 mm x 4 mm, die bei 260°C bzw. bei 300°C im Spritzgußverfahren hergestellt wurden.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bzw. daraus erhaltener Prüfkörper ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1 Formmassen und ihre Eigenschaften

		1	2	3
		(Vergleich)		(Vergleich)
<u>Komponenten [Gew.-Teile]</u>				
A	(PC)	58	58	58
B-1	(PMMA, 74000 g/mol)	24	-	-
B-2	(PMMA, 58000 g/mol)	-	24	-
B-3	(PMMA, 15000 g/mol)	-	-	24
C	(ABS-Pfropfpolymer)	18	18	18
D-1	(PETS)	0,75	0,75	0,75
D-2	(Thermostabilisator)	0,2	0,2	0,2
<u>Eigenschaften</u>				
a_K (23°C) – 260°C [kJ/m ²]		39	41	22
a_K (23°C) – 300°C [kJ/m ²]		32	35	11
a_K -Steilabfall – 260°C [°C]		-5	-25	>RT
a_K -Steilabfall – 300°C [°C]		15	0	>RT
Vicat B120 [°C]		123	120	121
MVR (260°C/5kg) [ml/10min]		11	15	33
Schmelzeviskosität (260°C/1000s ⁻¹) [Pa·s]		364	297	245
E-Modul [MPa]		2009	2003	2081
Streckspannung [N/mm ²]		54	53	55
Reißdehnung [%]		104	115	42
Acrylnitril-Restgehalt – 260°C [ppm]		1,2	1,1	0,6
Acrylnitril-Restgehalt – 300°C [ppm]		2,6	1,9	1,5
VOC-Emission – 260°C [mg C/kg]		20	17	64
VOC-Emission – 300°C [mg C/kg]		40	35	112

Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung 2 enthaltend ein PMMA mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_w von 58000 g/mol eine bessere Schmelzefließfähigkeit als das Vergleichsbeispiel 1 aufweist, welche ein PMMA mit dem höherem Molekulargewicht ($M_w = 74000$ g/mol) enthält. Darüber hinaus weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung 2 überraschenderweise auch eine Verbesserung der Tieftemperaturkerbschlagzähigkeiten auf. Die Wärmeformbeständigkeit sowie die Zugeigenschaften beider Zusammensetzungen liegen auf vergleichbar hohem Niveau. Die Anforderungen der

Automobilindustrie an die Emission leichtflüchtiger organischer Komponenten werden von der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 2 bei einer Verarbeitungstemperatur von 260°C sowie bei einer vergleichsweise hohen Verarbeitungstemperaturen von 300°C erfüllt. Ebenso weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen niedrigen Restgehalt an Acrylnitril auf, wobei
5 überraschenderweise der Anstieg des Acrylnitrilgehalts bei verschärften Verarbeitungstemperaturen geringer ist als bei der vergleichbaren, dem Stand der Technik entsprechenden Zusammensetzung enthaltend PMMA mit höherem Molekulargewicht. Die Daten in Tabelle 1 zeigen darüber hinaus, daß das Vergleichsbeispiel 3 enthaltend ein PMMA mit weiter reduziertem gewichtsgemittelten Molekulargewicht ($M_w = 15000 \text{ g/mol}$) wie erwartet zwar eine bessere
10 Schmelzefließfähigkeit als die erfindungsgemäße Zusammensetzung 2, jedoch signifikant verschlechterte mechanische Eigenschaften (Schlagzähigkeit und Reißdehnung) aufweist. Weiterhin zeigt diese Zusammensetzung 3 signifikant höhere Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs) und erfüllt somit nicht die entsprechenden Anforderungen der Automobilindustrie.

15 Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass nur die Zusammensetzungen enthaltend PMMA mit gewichtsgemitteltem Molekulargewicht in dem von dieser Erfindung beanspruchten spezifizierten Bereich sowohl eine verbesserte Schmelzefließfähigkeit als auch verbesserte mechanische Leistungsfähigkeit (Tieftemperaturduktilität) und niedrige VOC-Emissionen aufweisen.

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen bestehend aus
- 5 A) aromatisches Polycarbonat oder aromatisches Polyestercarbonat oder Mischungen
hieraus,
- B) (Co)Polymerisat von
- B.1) 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, Alkyl- bzw. Aryl-
methacrylat und/oder Alkyl- bzw. Arylacrylat mit C₁ bis C₁₀-Alkyl-,
Cycloalkyl- oder Arylesterresten, oder Mischungen aus diesen Monomeren,
- 10 B.2) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, von Komponente B.1)
verschiedene Acrylsäure- bzw. Alkylacrylsäure-Verbindungen und/oder
Maleinsäure-Verbindungen,
- B.3) 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, Vinylaromat,
- C) Pffropfpolymer, und
- 15 D) gegebenenfalls Zusatzstoffe,
- dadurch gekennzeichnet, dass** das (Co)Polymerisat gemäß Komponente B) ein
gewichtsgemitteltes Molekulargewicht Mw (bestimmt durch GPC in THF bei 40°C mit
Polystyrol als Standard) von 25000 bis 70000 g/mol aufweist.
- 20 2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bestehend aus
- A) 40 bis 93 Gew.-Teile Komponente A),
- B) 5 bis 40 Gew.-Teile Komponente B),
- C) 2 bis 40 Gew.-Teile Komponente C),
- D.1) 0 bis 5 Gew.-Teile Gleit- und Entformungsmittel,
- 25 D.2) 0 bis 5 Gew.-Teile Antistatika und/oder Leitfähigkeitsadditive,
- D.3) 0 bis 5 Gew.-Teile Stabilisatoren,
- D.4) 0 bis 7 Gew.-Teile Farbstoffe und Pigmente ,
- D.5) 0 bis 10 Gew.-Teile mineralische Füll- und Verstärkungstoffe,
- D.6) 0 bis 5 Gew.-Teile Flammschutzmittel,
- 30 D.7) 0 bis 2 Gew.-Teile Antidrippingmitteln und Flammschutzsynergisten, und
- D.8) 0 bis 10 Gew.-Teile weitere polymere oder oligomere Verbindungen,
- wobei die Angaben der Gewichtsteile jeweils auf die Summe der Gewichtsteile der
Komponenten A+B+C bezogen ist.
- 35 3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, bestehend aus

- 50 bis 85 Gew.-Teile an Komponente A),
10 bis 40 Gew.-Teile an Komponente B),
5 bis 30 Gew.-Teile an Komponente C),
0 bis 2,5 Gew.-Teile an Komponente D.1),
5 0 bis 3 Gew.-Teile an Komponente D.2),
0 bis 2 Gew.-Teile an Komponente D.3),
0 bis 5 Gew.-Teile an Komponente D.4),
0 bis 5 Gew.-Teile an Komponente D.5),
0 bis 2 Gew.-Teile an Komponente D.6),
10 0 bis 0,5 Gew.-Teile an Komponente D.7), und
0 bis 5 Gew.-Teile an Komponente D.8).
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, bestehend aus
55 bis 78 Gew.-Teile an Komponente A),
15 12 bis 30 Gew.-Teile an Komponente B),
7 bis 25 Gew.-Teile an Komponente C),
0 bis 1 Gew.-Teile an Komponente D.1),
0 bis 2 Gew.-Teile an Komponente D.2),
0 bis 1 Gew.-Teile an Komponente D.3),
20 0 bis 3 Gew.-Teile an Komponente D.4),
0 bis 2 Gew.-Teile an Komponente D.5),
0 bis 1 Gew.-Teile an Komponente D.6),
0 bis 0,2 Gew.-Teile an Komponente D.7), und
0 bis 2 Gew.-Teile an Komponente D.8).
5. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass**
das (Co)Polymerisat gemäß Komponente B) ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht
Mw (bestimmt durch GPC in THF bei 40°C mit Polystyrol als Standard) 40000 bis 62000
g/mol aufweist.
6. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Verhältnis von
gewichtgemitteltem zu zahlengemitteltem Molekulargewicht M_w/M_n des
(Co)Polymerisats gemäß Komponente B), bestimmt durch GPC in THF bei 40°C mit
Polystyrol als Standard, einen Wert zwischen 1 und 2,5 besitzt.

7. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Komponente B ein (Co)Polymerisat von
- 5 B.1) 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, an
- B.1.1) 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente B.1, Methylmethacrylat,
- B.1.2) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Komponente B.1, mindestens eines von
- Methylmethacrylat verschiedenen (Meth)Acrylsäure-C₁-C₁₀-alkylesters,
- (Meth)Acrylsäure-C₅-C₁₀-cycloalkylesters oder
- (Meth)Acrylsäurearylesters, und
- 10 B.3) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Styrol oder p-Methylstyrol ist.
8. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei Komponente B Polymethylmethacrylat ist.
- 15 9. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei Komponente C ein oder mehrere Ppropfpolymerisate von
- C.1 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, wenigstens eines Vinylmonomeren auf
- C.2 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, wenigstens einer Ppropfgrundlage
- 20 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke (d.h. solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien), Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Silikonacrylat-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke
- ist.
- 25 10. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Zusammensetzung frei ist von Flammschutzmittel (D.5) sowie Antidrippingmittel und Flammschutzsynergisten (D.6).
- 30 11. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 10, in dem man die Bestandteile vermischt und bei erhöhter Temperatur schmelzcompoundiert bzw. schmelzextrudiert.
- 35 12. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 10 zur Herstellung von Formteilen.

13. Formteile, enthaltend eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/003386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L33/12 C08L55/02 C08L69/00

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)

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200127 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-261017 XP002536038 -& JP 2001 049072 A (TEIJIN KASEI LTD) 20 February 2001 (2001-02-20) abstract	1-13
A	DE 23 20 786 A1 (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 14 November 1974 (1974-11-14)	1-13
A	US 2002/099116 A1 (MODERA AKIO [JP] ET AL) 25 July 2002 (2002-07-25)	1-13

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 Jul 2009

Date of mailing of the international search report

21/07/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lohner, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/003386

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001049072	A	20-02-2001	NONE	
DE 2320786	A1	14-11-1974	NONE	
US 2002099116	A1	25-07-2002	DE 69921407 D1	02-12-2004
			DE 69921407 T2	24-03-2005
			EP 0980896 A1	23-02-2000
			JP 3461125 B2	27-10-2003
			JP 2000063652 A	29-02-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/003386

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08L33/12 C08L55/02 C08L69/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200127 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-261017 XP002536038 -& JP 2001 049072 A (TEIJIN KASEI LTD) 20. Februar 2001 (2001-02-20) Zusammenfassung	1-13
A	DE 23 20 786 A1 (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 14. November 1974 (1974-11-14)	1-13
A	US 2002/099116 A1 (NODERA AKIO [JP] ET AL) 25. Juli 2002 (2002-07-25)	1-13

☐ 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
 - *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/07/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lohner, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/003386

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001049072 A	20-02-2001	KEINE	
DE 2320786 A1	14-11-1974	KEINE	
US 2002099116 A1	25-07-2002	DE 69921407 D1	02-12-2004
		DE 69921407 T2	24-03-2005
		EP 0980896 A1	23-02-2000
		JP 3461125 B2	27-10-2003
		JP 2000063652 A	29-02-2000