

(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  
22. März 2007 (22.03.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/031445 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C08L 25/04 (2006.01) C08L 51/00 (2006.01)

MC KEE, Graham, Edmund [GB/DE]; Heinrich-Strief-  
fler-Str.68, 67433 Neustadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/066030

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. September 2006 (05.09.2006)

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, LY, MA, MD, 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, SV, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 043 801.6  
13. September 2005 (13.09.2005) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(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,

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): ISHAQUE, Michael  
[DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 8, 68165 Mannheim (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MOULDING COMPOSITION BASED ON CROSSLINKED ACRYLATE RUBBERS AND STYRENE (CO)POLY-  
MERS

(54) Bezeichnung: FORMMASSE AUF BASIS VON VERNETZTEN ACRYLATKAUTSCHUKEN UND STYROL(CO)POLY-  
MEREN

(57) Abstract: The invention relates to moulding compositions comprising A) 10 to 80% by weight, based on the sum of com-  
ponents A and B, of a graft copolymer comprising a1) 30 to 90% by weight, based on component A, of a graft base obtainable by  
reacting a1.1) 50 to 99.8% by weight, based on component a1, of at least one (C1-C10-alkyl) ester of acrylic acid, a1.2) 0.2 to 0.9%  
by weight, based on component a1, of precisely one compound acting as crosslinking and/or grafting agent and comprising at least  
one allyl group and at least one olefinically unsaturated group different from an allyl group, and a1.3) 0 to 49.8% by weight, based  
on component a1, of at least one further monoethylenically unsaturated monomer, and a2) 10 to 70% by weight, based on component  
A, of a graft overlay obtainable by reacting a2.1) 60 to 95% by weight, based on component a2, of styrene and/or methylstyrene,  
a2.2) 5 to 40% by weight, based on component a2, of acrylonitrile and a2.3) 0 to 35% by weight, based on component a2, of further  
unsaturated monomers in the presence of the graft base a1, and B) 20 to 90% by weight, based on the sum of components A and B,  
of a thermoplastic copolymer obtainable by reacting b1) 60 to 100% by weight, based on component B, of styrene and/or methyl-  
styrene, b2) 0 to 40% by weight, based on component B, of acrylonitrile, and b3) 0 to 40% by weight, based on component B, of  
further unsaturated monomers, and to processes for the preparation of these moulding compositions, to the use of these moulding  
compositions for producing mouldings, films, foams or fibres, and to these mouldings, films, foams or fibres themselves.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Formmassen enthaltend A) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Kompo-  
nenten A und B, eines Pfropfcopolymerisats, umfassend a1) 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente A, einer Pfropfgrundlage  
erhältlich durch Umsetzung von a1.1) 50 bis 99,8 Gew.-%, bezogen auf Komponente a1, mindestens eines (C1-C10-Alkyl)esters der  
Acrylsäure, a1.2) 0,2 bis 0,9 Gew.-%, bezogen auf Komponente a1, genau einer als Vernetzungs- und/oder Pfropfagenz wirkenden  
Verbindung umfassend mindestens eine Allylgruppe und mindestens eine von einer Allylgruppe verschiedene olefinisch ungesät-  
tigte Gruppe, und a1.3) 0 bis 49,8 Gew.-%, bezogen auf Komponente a1, mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten  
Monomeren, und a2) 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf Komponente A, einer Pfropfaufgabe erhältlich durch Umsetzung von a2.1) 60  
bis 95 Gew.-%, bezogen auf Komponente a2, Styrol und/oder - Methylstyrol, a2.2) 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Komponente a2,  
Acrylnitril und a2.3) 0 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Komponente a2, weiterer ungesättigter Monomere in Gegenwart der Pfropf-  
grundlage a1, und B) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, eines thermoplastischen Copolymer  
erhältlich durch Umsetzung von b1) 60 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Styrol und/oder - Methylstyrol, b2) 0 bis 40  
Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Acrylnitril, und b3) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, weiterer ungesättigter Mo-  
nomere, sowie Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen, die Verwendung dieser Form- massen zur Herstellung von Formteilen,  
Folien, Schäumen oder Fasern sowie diese Formteile, Folien, Schäume oder Fasern selbst.

WO 2007/031445 A1



EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Formmasse auf Basis von vernetzten Acrylatkautschuken und Styrol(co)polymeren

### Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Formmassen enthaltend

A) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, eines Pfropfcopolymerisats, umfassend

10 a1) 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente A, einer Pfropfgrundlage auf Basis eines vernetzten Alkylacrylats, und

a2) 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf Komponente A, einer Pfropfaufgabe, und

15 B) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, eines thermoplastischen Copolymers.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen, die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Formteilen, Folien, Schäumen oder Fasern sowie diese Formteile, Folien, Schäume oder Fasern selbst.

25 Kautschuke auf der Basis von Acrylaten sind bekannt und werden vielfältig dazu eingesetzt, die Schlagzähigkeit einer polymeren Matrix zu verbessern. Aufgrund ihrer Witterungsbeständigkeit werden Acrylatkautschuke gerne Formmassen zugesetzt, die für Anwendungen im Außenbereich gedacht sind. Acrylatkautschuke können, sofern sie entsprechend auf die Anwendungszwecke hin optimiert sind, zu Formmassen mit sehr guten mechanischen und auch optischen Eigenschaften verarbeitet werden.

30 So offenbart WO 05/12395 mit Acrylatkautschuken modifizierte Formmassen, die gute Schlag- und Zugfestigkeiten, Glanzeigenschaften sowie Thermostabilität besitzen. Wesentlich zur Erzielung dieser Eigenschaften ist u.a., dass die Acrylatkautschukgrundlagen eine Kombination aus einer Vernetzerkomponente und einer von dieser verschiedenen pfropfaktiven Komponente aufweisen.

35

Die WO 99/31154 und WO 01/92358 offenbaren Acrylat-Styrol-Acrylnitril-Copolymer ("ASA")-Formmassen, bei denen die Acrylatkautschukgrundlagen ebenfalls eine Kombination aus einer Vernetzerkomponente und einer von dieser verschiedenen pfropfaktiven Komponente aufweisen.

40

In EP-A 1 245 598 werden schlagzähmodifizierte Styrol-Acrylnitril-Copolymere ("SAN") offenbart, die u.a. bedingt durch eine spezielle Teilchengrößenverteilung des Acrylatkautschuks ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil hinsichtlich Schlagzähigkeit, Witte-

rungsbeständigkeit und Oberflächenglanz besitzen. Die Acrylatkautschukgrundlagen können 0,1 bis 2,5 Gew.-% als Vernetzer bzw. Propfagenz wirkenden Komponenten enthalten, bevorzugt weisen die Acrylatkautschukgrundlagen 1 Gew.-% Allylmethacrylat auf.

5

Die EP-A 279 572 offenbart acrylatkautschukmodifizierte Formmassen mit verbesserter Schlagzähigkeit, Witterungsbeständigkeit und Oberflächenglanz. Die Acrylatkautschukkomponente weist sowohl großteilige Kautschukgrundlagen enthaltend einen vergleichsweise niedrigen Vernetzeranteil als auch kleinteilige Kautschukgrundlagen enthaltend einen vergleichsweise hohen Vernetzeranteil auf; die Kautschukgrundlagen weisen bevorzugt eine "graft-linkable shell" enthaltend eine als Ppropfagenz wirkende Verbindung sowie eine harte Ppropfhülle auf.

10

Bedingt durch den gleichzeitigen Einsatz mehrerer Vernetzer- und ppropfaktiver Verbindungen (WO 05/12395, WO 99/31154 und WO 01/92358), das Einstellen spezieller Teilchengrößenverteilungen (EP-A 1 245 598), das Erzielen teilchengrößenabhängiger Vernetzergehalte bzw. mehrschaliger Ppropfkautschukaufbauten (EP-A 279 572) ist es vergleichsweise aufwendig und schwierig, Formmassen gemäß der genannten Schriften mit reproduzierbar guten mechanischen und optischen Eigenschaften herzustellen.

20

Die US 5,773,520 offenbart schlagzähmodifizierte Thermoplastmischungen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen. Die Kautschukkomponente umfasst eine spezielle Acrylatgrundlage enthaltend eine Vernetzerkomponente mit mindestens einer Vinylgruppe und eine Ppropfaufgabe aus Polyalkylmethacrylat oder SAN. Als bevorzugte Thermoplastmatrices werden Polyvinylchlorid und Polybutylenterephthalat genannt, Styrol(co)polymere werden nicht offenbart.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, schlagzähmodifizierte Formmassen auf Basis von vernetzten Acrylatkautschuken und Styrol(co)polymeren als Thermoplastmatrix zur Verfügung zu stellen, die nochmals verbesserte Schlagzähigkeiten aufweisen ohne den Oberflächenglanz und die Witterungsbeständigkeit nachteilig zu beeinflussen, wobei diese Formmassen vergleichsweise unaufwendig und einfach mit reproduzierbar guten mechanischen und optischen Eigenschaften herstellbar sind.

30

35 Demgemäß wurden Formmassen gefunden, enthaltend

A) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, eines Ppropfcopolymerisats, umfassend

40

a1) 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente A, einer Ppropfgrundlage erhältlich durch Umsetzung von

- a1.1) 50 bis 99,8 Gew.-%, bezogen auf Komponente a1, mindestens eines (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl)esters der Acrylsäure,
- 5 a1.2) 0,2 bis 0,9 Gew.-%, bezogen auf Komponente a1, genau einer als Vernetzungs- und/oder Pffropfagenz wirkenden Verbindung umfassend mindestens eine Allylgruppe und mindestens eine von einer Allylgruppe verschiedene olefinisch ungesättigte Gruppe, und
- 10 a1.3) 0 bis 49,8 Gew.-%, bezogen auf Komponente a1, mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und
- a2) 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf Komponente A, einer Pffropfaufgabe erhältlich durch Umsetzung von
- 15 a2.1) 60 bis 95 Gew.-%, bezogen auf Komponente a2, Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol,
- a2.2) 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Komponente a2, Acrylnitril und
- 20 a2.3) 0 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Komponente a2, weiterer ungesättigter Monomere
- in Gegenwart der Pffropfgrundlage a1, und
- 25 B) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, eines thermoplastischen Copolymers erhältlich durch Umsetzung von
- b1) 60 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol,
- 30 b2) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Acrylnitril, und
- b3) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, weiterer ungesättigter Monomere.
- 35
- Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen, die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Formteilen, Folien, Schäumen oder Fasern sowie diese Formteile, Folien, Schäume oder Fasern selbst gefunden.
- 40 Wesentliche Merkmale der erfindungsgemäßen Formmassen sind das Vorhandensein nur einer einzigen als Vernetzungs- und/oder Pffropfagenz wirkenden und gezielt ausgewählten Verbindung a1.2 in einem gezielt ausgewählten Gewichtsanteil der

Pfropfgrundlage, das Vorhandensein einer Pfropfaufgabe auf Basis eines gezielt ausgewählten Styrol- bzw.  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymeren und das Vorhandensein einer Matrix B auf Basis eines gezielt ausgewählten Styrol- bzw.  $\alpha$ -Methylstyrol(co)-polymeren.

5

Diese erfindungsgemäßen schlagzähmodifizierten Formmassen auf Basis von vernetzten Acrylatkautschuken und Styrol(co)polymeren als Thermoplastmatrix weisen überraschend nochmals verbesserte Schlagzähigkeiten auf, ohne den Oberflächenglanz nachteilig zu beeinflussen, und sind vergleichsweise unaufwendig und einfach mit reproduzierbar guten mechanischen und optischen Eigenschaften herstellbar.

10

Die erfindungsgemäßen Gegenstände, Verfahren und Verwendungen werden im folgenden beschrieben.

15

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Pfropfcopolymerisat 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-% der Komponente A, und als thermoplastisches Copolymer 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 75 Gew.-% der Komponente B (die Gew.-% sind jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B).

20

Neben den Komponenten A und B können die erfindungsgemäßen Formmassen weitere Polymere C, Zusatzstoffe D und/oder Füll- bzw. Verstärkungstoffen E enthalten, die im folgenden noch beschrieben werden.

25

Das Pfropfcopolymerisat A umfasst als Pfropfgrundlage 30 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 45 bis 70 Gew.-% der Komponente a1, und als Pfropfhülle 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 55 Gew.-% der Komponente a2 (die Gew.-% sind jeweils bezogen auf das Gewicht der Komponente A).

30

Die Pfropfgrundlage a1 ist erhältlich durch Umsetzung von 50 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 99,75 Gew.-%, besonders bevorzugt 85 bis 99,7 Gew.-% Komponente a1.1, 0,2 bis 0,9 Gew.-%, bevorzugt 0,25 bis 0,75 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,5 Gew.-% Komponente a1.2, und 0 bis 49,8 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 29,75 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 14,7 Gew.-% Komponente a1.3 (die Gew.-% sind jeweils bezogen auf das Gewicht der Komponente a1).

40

- Die Pfropfaufgabe a2 ist erhältlich durch Umsetzung von 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 65 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 75 Gew.-% Komponente a2.1, 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 30 Gew.-%
- 5 Komponente a2.2, und 0 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% Komponente a2.3 (die Gew.-% sind jeweils bezogen auf das Gewicht der Komponente a2), in Gegenwart der Pfropfgrundlage a1.
- 10 Das thermoplastische Copolymer B ist erhältlich durch Umsetzung von 60 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 65 bis 82 Gew.-% Komponente b1, 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 bis 35 Gew.-% Komponente b.2, und
- 15 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 17 Gew.-% Komponente b.3 (die Gew.-% sind jeweils bezogen auf das Gewicht der Komponente B).

Als Komponente a1.1 sind erfindungsgemäß ein oder mehrere (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl)ester der Acrylsäure einsetzbar. Bevorzugte Komponenten a1.1 sind Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder

20 2-Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen, insbesondere n-Butyl- oder 2-Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugte Komponente a.1.1 ist n-Butylacrylat.

Als Komponente a1.2 wird erfindungsgemäß genau eine als Vernetzungs- und/oder

25 Pfropfagenz wirkenden Verbindung umfassend mindestens eine Allylgruppe und mindestens eine von einer Allylgruppe verschiedene olefinisch ungesättigte Gruppe, beispielsweise eine Vinyl-, Acrylat- oder Methacrylatgruppe, eingesetzt. Insbesondere geeignete Komponenten a1.2 sind Allylmethacrylat, Allylacrylat und Allylester ungesättigter Carbonsäuren, wie Mono- und Diallylmalat, Mono- und Diallylfumarat, Mono-

30 und Diallylitaconat. Besonders bevorzugt ist Allylmethacrylat.

Erfindungswesentlich ist, dass nur eine einzige als Vernetzungs- und/oder Pfropfagenz wirkenden Verbindung eingesetzt wird, um eine unaufwendige und einfache Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen bei reproduzierbar guten mechanischen

35 und optischen Eigenschaften zu gewährleisten. Beim Einsatz von zwei oder mehr als Vernetzungs- und/oder Pfropfagenz wirkenden Verbindungen sind bedingt durch die höhere Komplexität des Herstellverfahrens und die größere Anzahl wählbarer Reaktionsparameter oftmals Schwankungen, beispielsweise von Charge zu Charge, in den mechanischen und optischen Eigenschaften der hergestellten Formmassen festzustellen,

40 len, die nur schwer auf eine eindeutige Ursache zurückzuführen sind.

Neben der einen als Vernetzungs- und/oder Pfpfagenz wirkenden Verbindung a1.2 ist die Anwesenheit einer oder mehrerer weiterer Verbindungen, die mehr als eine zur Polymerisation befähigte Gruppen besitzen und grundsätzlich vernetzende oder pfpfaktive Eigenschaften aufweisen, bei der Herstellung der Pfpfgrundlage aber  
5 möglich, sofern der Gehalt dieser einen oder mehreren weiteren Verbindungen so niedrig ist, dass eine vernetzende oder pfpfaktive Wirkung nicht feststellbar ist; dies ist in der Regel bei Gehalten kleiner als 0,1 Gew.-% bezogen auf a1 der Fall.

10 Als weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere a1.3 können beispielsweise eingesetzt werden:

vinylaromatische Monomere wie Styrol oder Styrolerivate wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylstyrol, beispielsweise  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril; C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylester der Methacrylsäure; weiterhin auch die Glycidylester, Glycidylacrylat und -methacrylat; N-substituierte Maleinimide wie N-Methyl-, N-Phenyl- und N-Cyclohexylmaleinimid; Acrylsäure; Methacrylsäure; weiterhin Dicarbonsäuren wie Maleinsäure; Stickstofffunktionelle Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat; Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylcarbazol, Vinylanilin; aromatische und araliphatische Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat und 2-Phenoxyethylmethacrylat; ungesättigte Ether wie Vinylmethylether; sowie Mischungen aus zwei oder mehr dieser Monomeren.

25 Bevorzugte Monomeren a1.3 sind Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Glycidylacrylat, oder -methacrylat, insbesondere Styrol.

Als Komponente a2.1 wird Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol oder ein Gemisch dieser Verbindungen eingesetzt, bevorzugt ist Styrol.

30 Komponente a.2.2 ist Acrylnitril.

Als Komponente a2.3 sind prinzipiell alle von den Komponenten a2.1 und a2.2 verschiedene ungesättigten Monomere einsetzbar.

35 Geeignete Verbindungen sind beispielsweise die bereits als Komponenten a1.1 und a1.3 genannten monoethylenisch ungesättigten Monomere (ausgenommen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril), wobei Methylmethacrylat, Glycidylacrylat, oder -methacrylat bevorzugt sind.

40 Neben diesen monoethylenisch ungesättigten Monomeren sind als Komponente a2.3 aber auch vernetzende und/oder als pfpfaktive Verbindungen wirkende Monomere

geeignet, die zwei oder mehr zur Copolymerisation befähigte Doppelbindungen enthalten. Als Komponente a2.3 geeignete vernetzende und/oder als pfropfaktive Verbindungen wirkende Monomere sind beispielsweise die als Komponente a1.2 beschriebenen Verbindungen, aber auch andere dem Fachmann bekannte oder in der Literatur beschriebene Vernetzer bzw. pfropfaktive Verbindungen, beispielsweise Diene wie Butadien oder Isopren, polyfunktionelle aromatische Vinylverbindungen wie Divinylbenzol, (Meth)acrylester höherwertiger Alkohole wie Polyethylenglykoldimethacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Diethylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat ("DCPDA") und Triallylphosphat.

10 Diese Vernetzer bzw. pfropfaktiven Verbindungen können in der Regel in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a2.3, als Komponente a2.3 eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält Komponente a2.3 aber keine als Vernetzungs- und/oder Pfropfagenz wirkenden Verbindungen.

Als Komponente b1 wird Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol oder ein Gemisch dieser Verbindungen eingesetzt, bevorzugt ist Styrol.

20 Komponente b2 ist Acrylnitril.

Als Komponente b3 sind die bereits als Komponente a2.3 genannten ungesättigten Monomere geeignet.

25 Bevorzugte Komponente B ist Polystyrol, SAN, Poly- $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril oder deren Mischungen.

Bei der Komponente A handelt es sich um ein Pfropfcopolymerisat umfassend eine Pfropfgrundlage a1 und mindestens eine Pfropfauflage a2. Das Pfropfcopolymerisat A kann einen mehr oder weniger perfekt ausgeprägten Kern-Schale-Aufbau aufweisen (Pfropfgrundlage a1 stellt den Kern dar, die Pfropfauflage a2 die Schale), es ist aber auch möglich, dass die Pfropfauflage a2 die Pfropfgrundlage a1 nur unvollständig umschließt bzw. bedeckt oder aber auch die Pfropfauflage a2 die Pfropfgrundlage a1 ganz oder teilweise durchdringt.

35 Die Pfropfgrundlage a1 kann in einer Ausführungsform der Erfindung einen sogenannten Kern enthalten, der aus einem weichen kautschukelastischen Polymerisat oder einem harten Polymerisat gebildet werden kann; in den Ausführungsformen, in denen die Pfropfgrundlage a1 einen Kern enthält, wird der Kern bevorzugt aus einem harten Polymerisat, insbesondere Polystyrol oder einem Styrolcopolymer, gebildet. Solche Pfropfkern und deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in EP-A 535456 und EP-A 534212 beschrieben.

Selbstverständlich ist es auch möglich, zwei oder mehr Pflropfgrundlagen a1 einzusetzen, die sich beispielsweise in ihrer Zusammensetzung oder in der Teilchengröße voneinander unterscheiden. Solche Mischungen unterschiedlicher Pflropfgrundlagen können nach dem Fachmann an sich bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise indem zwei oder mehr Kautschuklatices separat hergestellt und die entsprechenden Dispersionen vermischt werden, aus den entsprechenden Dispersionen separat die Feucht-Kautschuke gefällt und beispielsweise in einem Extruder gemischt werden oder die entsprechenden Dispersionen separat vollständig aufgearbeitet und die erhaltenen Pflropfgrundlagen anschließend vermischt werden.

Das Pflropfcopolymerisat A kann zwischen der Pflropfgrundlage a1 und der Pflropfauf-  
lage a2 ein oder mehrere weitere Pflropfauf-  
lagen bzw. -hüllen oder -schalen aufweisen -  
beispielsweise mit anderen Monomierzusammensetzungen-, bevorzugt weist das  
Pflropfcopolymer A aber außer der Pflropfauf-  
lage a2 keine weiteren Pflropfauf-  
lagen bzw. -hüllen oder -schalen auf.

Das Polymerisat der Pflropfgrundlage a1 hat üblicherweise eine Glasübergangstemperatur unter 0°, vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20°C, insbesondere unter -30°C. Ein Polymerisat aus den die Pflropfauf-  
lage a2 bildenden Monomeren besitzt üblicherweise eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C, insbesondere mehr als 50°C (jeweils ermittelt nach DIN 53765).

Die Pflropfcopolymerisate A haben üblicherweise eine mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  von 50 - 1200 nm, bevorzugt von 50 - 1000 nm und besonders bevorzugt von 50 - 850 nm. Diese Teilchengrößen können erzielt werden, wenn man als Pflropfgrundlage a1 Teilchengrößen von 50 - 1000 nm, bevorzugt von 50 - 700 nm und besonders bevorzugt von 50 - 600 nm verwendet. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Teilchengrößenverteilung monomodal.

Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente A bimodal, wobei 60 - 90 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 - 200 nm und 10 - 40 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 200 - 850 nm aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.

Als mittlere Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei diesen und den weiteren im Rahmen der vorliegenden Erfindung genannten mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 - 796, bestimmt wurden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen umfasst mindestens die folgenden Verfahrensschritte:

- Herstellung der Pfropfgrundlage a1 durch Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation der Komponenten a1.1, a1.2 und a1.3,
- 5 - Aufbringen einer Pfropfauflage a2 durch Polymerisation der Komponenten a2.1, a2.2 und a2.3 in Gegenwart der Pfropfgrundlage a1, und
- Schmelzevermischung des Pfropfcopolymerisats A mit einem separat hergestellten thermoplastischen Copolymer B.

10 Diese sowie die im folgenden noch beschriebenen optionalen weiteren Verfahrensschritte können nach dem Fachmann an sich bekannten und/oder in der Literatur beschriebenen Methoden durchgeführt werden.

Die Pfropfcopolymerisate A können durch Pfropfpolymerisation der Komponenten a2.1, a2.2 und ggf. a2.3 auf mindestens eine der vorstehend aufgeführten Pfropfgrundlagen  
15 a1 hergestellt werden.

Geeignete Herstellverfahren für Pfropfcopolymerisate A sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pfropfcopolymerisate A durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt in Gegenwart von Latices der  
20 Komponente a1 bei Temperaturen von 20°C - 90°C unter Verwendung wasserlöslicher oder öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzylperoxid, oder mit Hilfe von Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren eignen sich auch zur Polymerisation unterhalb von 20°C.

25 Geeignete Polymerisationsverfahren sind beschrieben in den WO 02/10222, DE-A 28 26 925, 31 49 358 und in der DE-C 12 60 135.

Der Aufbau der Pfropfauflagen erfolgt vorzugsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie es beschrieben ist in DE-A 32 27 555, 31 49 357, 31 49 358, 34 14 118.  
30 Das definierte Einstellen der erfindungsgemäßen Teilchengrößen von 50 - 1200 nm erfolgt bevorzugt nach den Verfahren, die beschrieben sind in der DE-C 12 60 135 und DE-A 28 26 925, bzw. Applied Polymer Science, Band 9 (1965), Seite 2929. Das Verwenden von Polymerisaten mit unterschiedlichen Teilchengrößen ist beispielsweise bekannt aus DE-A 28 26 925 und US-A 5 196 480.

35 Gemäß dem in der DE-C 12 60 135 beschriebenen Verfahren wird zunächst die Pfropfgrundlage a1 hergestellt, indem der oder die gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendeten Acrylsäureester a1.1 und die als Vernetzungs- und/oder Pfropfagenz wirkende Verbindung a1.2, ggf. zusammen mit den weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren a1.3, in wässriger Emulsion in an sich bekannter Weise  
40 bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 90°C, polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie beispielsweise Alkali-

salze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man die Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer Ausführungsform werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 - 5 Gew.-%, insbesondere von 0,7 - 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage a1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Im allgemeinen wird bei einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Monomeren von 4 : 1 bis 0,6 : 1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie beispielsweise Kaliumpersulfat. Es können jedoch auch Redoxsysteme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 - 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage a1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 - 9 eingestellt werden, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie 0 - 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres  $\alpha$ -Methylstyrol, bei der Polymerisation verwendet werden.

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so bestimmt, daß der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäureesterpolymerisats a1 einen  $d_{50}$ -Wert im Bereich von etwa 50 - 1000 nm, vorzugsweise 50 - 700 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 50 - 600 nm, besitzt. Die Teilchengrößenverteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein.

Zur Herstellung des Pfropfpolymerisats A wird sodann in einem nächsten Schritt in Gegenwart des so erhaltenen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats a1 gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Monomeregemisch aus Komponente a2.1, bevorzugt Styrol, Komponente a2.2, Acrylnitril, und ggf. Komponente a2.3 polymerisiert. Dabei können die Monomeren a2.1, a2.2 und ggf. a2.3 einzeln oder in Mischung miteinander zugefügt werden. Beispielsweise kann man zunächst Styrol alleine, und danach eine Mischung aus Styrol und Acrylnitril pflöpfen. Es ist vorteilhaft, diese Pflöpfcopolymerisation auf das als Pflöpfgrundlage dienende vernetzte Acrylsäureesterpolymerisat wieder in wässriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durchzuführen. Die Pflöpfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pflöpfgrundlage a1, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aufzupflöpfende Monomeregemisch kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen -beispielsweise zum Aufbau mehrerer Pflöpfauflagen- oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pflöpfcopolymerisation des Gemisches der Komponenten a2.1, a2.2 und ggf. a2.3 in Gegenwart des vernetzenden Acrylsäureesterpolymerisats a1 wird so geführt, dass ein Pflöpfgrad von 10 -

70 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 60 Gew.-%, insbesondere 30 - 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, im Pflropfcopolymerisat A resultiert. Da die Pflropfausbeute bei der Pflropfcopolymerisation nicht 100% beträgt, muss eine etwas größere Menge des Monomerenmischungs aus a2.1, a2.2 und ggf. a2.3 bei der Pflropfcopolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pflropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pflropfausbeute bei der Pflropfcopolymerisation und somit des Pflropfgrades des fertigen Pflropfcopolymerisats A ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise u.a. durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff.). Bei der Emulsions-Pflropfcopolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das Pflropfcopolymerisat, an freiem, ungepflropftem Copolymerisat der Komponenten a2.1, a2.2 und ggf. a2.3. Der Anteil des Pflropfcopolymerisats A in dem bei der Pflropfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt kann beispielsweise nach der in US-A 2004/0006178 beschriebenen Methode ermittelt werden.

15

In weiteren Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren kann die Herstellung der Pflropfgrundlage a1 in Gegenwart von Saatpartikeln erfolgen und/oder es kann nach der Herstellung der Pflropfgrundlage a1 und vor dem Aufbringen der Pflropfauflage a2 ein Agglomerationschritt durchgeführt werden. Diese beiden Verfahrensoptionen sind dem Fachmann bekannt und/oder in der Literatur beschrieben, und werden beispielsweise gewählt, um Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen gezielt einzustellen.

Saatpartikel haben in der Regel eine Teilchengröße  $d_{50}$  von 10 bis 200 nm, bevorzugt von 10 bis 180 nm, besonders bevorzugt von 10 bis 160 nm. Es wird bevorzugt, Saatpartikel einzusetzen, die eine geringe Breite der Teilchengrößenverteilung haben. Darunter sind Saatpartikel besonders bevorzugt, die eine monomodale Teilchengrößenverteilung haben.

Die Saatpartikel können grundsätzlich aus kautschukelastische Polymere bildenden Monomeren, beispielsweise 1,4-Butadien oder Acrylaten, aufgebaut sein, oder aus einem Polymeren, dessen Glasübergangstemperatur mehr als 0°C, bevorzugt mehr als 25 °C beträgt, aufgebaut sein.

Zu den bevorzugten Monomeren, auf denen diese Saatpartikel basieren, zählen vinylaromatische Monomere wie Styrol, ringsubstituierte Styrole oder  $\alpha$ -Methylstyrol, darunter bevorzugt Styrol, Acrylnitril, Alkylacrylsäure, Alkylacrylate, darunter bevorzugt n-Butylacrylat. Es kommen auch Mischungen aus zwei oder mehr, bevorzugt zwei der genannten Monomeren in Betracht. Ganz besonders bevorzugt sind Saatpartikel aus Polystyrol oder n-Butylacrylat.

40

Die Herstellung derartiger Saatpartikel ist dem Fachmann bekannt oder kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen. Bevorzugt werden die Saatpartikel durch partikelbildende heterogene Polymerisationsverfahren, bevorzugt durch Emulsionspolymerisation, erhalten. Die Saatpartikel werden erfindungsgemäß vorgelegt, wobei es möglich, ist die Saatpartikel zunächst separat herzustellen, aufzuarbeiten und dann einzusetzen. Es ist aber auch möglich, die Saatpartikel herzustellen und ihnen danach ohne vorherige Aufarbeitung die Monomermischung aus a1.1, a1.2 und ggf. a1.3 zuzufügen.

Verfahren zur teilweisen oder vollständigen Agglomeration der Pflanzgrundlage a1 sind dem Fachmann bekannt oder die Agglomeration kann nach dem Fachmann an sich bekannten Methoden vorgenommen werden (siehe z.B. Keppler et al. Angew. Makromol. Chemie, 2, 1968 Nr. 20, S 1-25). Die Agglomerationsmethode ist im Prinzip nicht beschränkt. So können physikalische Verfahren wie Gefrier- oder Druckagglomerationsverfahren verwendet werden. Es können aber auch chemische Methoden eingesetzt werden, um die Pflanzgrundlage zu agglomerieren. Zu letzteren zählen die Zugabe von Elektroyten oder von anorganischen oder organischen Säuren. Bevorzugt wird die Agglomeration mittels eines Agglomerationspolymerisates vorgenommen. Als solche sind beispielsweise Polyethylenoxidpolymere, Polyvinylether oder Polyvinylalkohole zu nennen.

Zu den geeigneten Agglomerationspolymerisaten zählen des weiteren Copolymerisate die C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>- Alkylacrylate oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>- Methalkylacrylate und polare Comonomere wie Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, n-Butylacrylamid, Maleinsäureamid oder (Meth)acrylsäure enthalten. Neben diesen Monomeren, können diese Copolymerisate aus weiteren Monomeren, darunter Dienen wie Butadien oder Isopren aufgebaut sein.

Die Agglomerationspolymerisate können einen mehrstufigen Aufbau aufweisen und z.B: einen Kern/Schale-Aufbau haben. Als Kern kommen z.B. Polyacrylate wie Polyethylacrylat und als Schale kommen Teilchen auf (Meth)alkylacrylaten und den genannten polaren Comonomeren in Betracht. Besonders bevorzugtes Agglomerationspolymerisat ist ein Copolymerisat aus 92 bis 99 Gew.-% Ethylacrylat oder -methacrylat und 1 bis 8 Gew.-% (Meth)acrylamid und/oder (Meth)acrylsäuren. Die Agglomerationspolymerisate werden in der Regel in Form einer Dispersion eingesetzt. Bei der Agglomeration werden in der Regel von 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.-Teile der Agglomerationspolymerisate auf 100 Gew.-Teile der Pflanzgrundlage eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Pflanzcopolymerisate A können so weiterverwendet werden, wie sie in der Reaktionsmischung anfallen, beispielsweise als Latexemulsion oder -dispersion. Alternativ und wie es für die meisten Anwendungen bevorzugt ist, können

sie aber auch in einem weiteren Schritt aufgearbeitet werden. Maßnahmen zur Aufarbeitung sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählt z.B, dass die Pfcopolymerisate A aus der Reaktionsmischung isoliert werden, z.B. durch Sprühtrocknung, Scherung oder durch Fällen mit starken Säuren oder mittels Nukleierungsmitteln wie anorganischen Verbindungen z.B. Magnesiumsulfat. Die in der Reaktionsmischung vorliegenden Pfcopolymerisate A können aber auch dadurch aufgearbeitet werden, dass sie ganz oder teilweise entwässert werden. Ebenso ist es möglich, die Aufarbeitung mittels einer Kombination der genannten Maßnahmen vorzunehmen.

Die thermoplastischen Copolymere B können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, wie durch Substanz-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsions-Polymerisation, bevorzugt durch Lösungspolymerisation (siehe GB-A 14 72 195). Bevorzugt sind dabei Copolymere B mit Molmassen  $M_w$  von 60.000 bis 300.000 g/mol, bestimmt durch Lichtstreuung in Dimethylformamid. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Komponente B nach der Herstellung nach dem Fachmann bekannten Verfahren isoliert und vorzugsweise zu Granulat verarbeitet.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können neben den Komponenten A und B als weitere Polymere C insbesondere teilkristalline Polyamide, teilaromatische Copolyamide, Polyester, Polyoxyalkylene, Polycarbonate, Polyarylsulfiden, Polyetherketone und/oder Polyvinylchloride enthalten. Bevorzugte weitere Polymere C sind Polycarbonat und Polyamid. Es können auch Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Polymeren C eingesetzt werden. Die weiteren Polymere C sind in der Regel in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0-20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, enthalten.

Neben den Komponenten A und B können in den erfindungsgemäßen Formmassen kunststoffübliche und dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe D in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0-40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, enthalten sein. Als übliche Zusatzstoffe D kommen alle solchen Substanzen in Betracht, die sich in den Komponenten A und B gut lösen, beziehungsweise mit diesen gut mischbar sind. Geeignete Zusatzstoffe D sind u.a. Farbstoffe, Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika. Ferner können in den erfindungsgemäßen Formmassen teilchen- oder faserförmige Füll- bzw. Verstärkungsstoffe E, insbesondere Glasfasern und Calciumcarbonat, enthalten sein, welche meist in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0-40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, vorliegen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen aus den Komponenten A, B und gewünschtenfalls weiteren Polymeren C, Zusatzstoffen D und/oder Füll- bzw. Verstärkungsstoffen E kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten durch Schmel-

zevermischung, beispielsweise gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, z. B. bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 400 °C, bevorzugt von 180 bis 280°C, wobei die Komponenten, in einer bevorzugten Ausführungsform, zuvor aus den bei den jeweiligen Herstellschritten erhaltenen Lösungen oder wässrigen Dis-

5 dispersionen/Emulsionen teilweise oder vollständig isoliert worden sind. Beispielsweise können die Pfcopolymerisate A als feuchte Krümel mit einem Granulat des thermoplastischen Copolymers B vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung zu den erfindungsgemäßen Pfcopolymerisaten erfolgt.

10 Die erfindungsgemäßen Formmassen können zu Formteilen, wie Platten oder Halbzeuge, Folien oder Fasern oder auch zu Schäumen verarbeitet werden.

Diese können gemäß einer Ausführungsform der Erfindung nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt werden. Insbesondere kann die Herstellung durch Thermoformen, Extrudieren,

15 Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen, Presssintern, Tiefziehen oder Sintern, vorzugsweise durch Spritzgießen, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich dadurch aus, dass sie verbesserte

20 Schlagzähigkeiten aufweisen ohne den Oberflächenglanz oder die Witterungsbeständigkeit nachteilig zu beeinflussen, und dass sie vergleichsweise unaufwendig und einfach mit reproduzierbar guten mechanischen und optischen Eigenschaften herstellbar sind.

25 Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele:

Meßmethoden:

30

Kerbschlagzähigkeit  $a_k$  [kJ/m<sup>2</sup>]:

Die Kerbschlagzähigkeit  $a_k$  wurde gemäß ISO 179 1eA(F) bei 23°C, 0°C und -30°C bestimmt.

35 Schlagzähigkeit  $a_n$  [kJ/m<sup>2</sup>]

Die Schlagzähigkeit  $a_n$  wurde gemäß ISO 179 / 1eU bei 23°C, 0°C und -30°C bestimmt.

Elastizitätsmodul [MPa]:

40 Die Steifigkeit als Elastizitätsmodul (E-Modul) wurde im Zugversuch bei einer Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min bei 23°C nach ISO 527 bestimmt.

Streckspannung [MPa]:

Die Streckspannung wurde im Zugversuch bei einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min bei 23°C nach ISO 527 bestimmt.

5 Reißdehnung [%]:

Die Steifigkeit als Reißdehnung (Bruchdehnung) wurde im Zugversuch bei einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min bei 23°C nach ISO 527 bestimmt.

Fließfähigkeit MVR [ml/10 min]:

10 Als Maß für die Fließfähigkeit wurde die Melt-Volume-Rate MVR 220/10 gemäß DIN EN ISO 1133 bestimmt.

Glanz [%]:

15 Der Oberflächenglanz aller Proben wurde nach DIN 67530 bei 60° Betrachtungswinkel gemessen.

Witterungsbeständigkeit,  $\Delta E$  [dimensionslos]:

20 Als Maß für die Witterungsbeständigkeit wurde an Prüfkörpern eine Bewitterung gemäß Xe Test nach ISO 4892/2, Verfahren A, außen, durchgeführt. Die Farbmessungen erfolgten nach DIN 53236, Verfahren B (Ausgabe Jan. 1983); die Farbwerte und damit  $\Delta E$  wurde gemessen nach DIN 6174 (Jan. 1979).

Teilchengröße  $d_{50}$  [nm]:

25 Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung der Ppropfgrundlagen a1 und der Ppropfcopolymerisate A wurden aus der integralen Massenverteilung bestimmt. Bei den mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z, und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale  
30 Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus lässt sich entnehmen, wie viel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als  $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser  
35 haben als der Durchmesser, der dem  $d_{50}$ -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der  $d_{50}$ -Wert.

Viskositätszahl VN [ml/g]:

40 Die Viskositätszahl VN wurde bei 23 °C anhand einer 0,5 gew.-%igen Lösung des jeweiligen Polymeren in Dimethylformamid gemäß DIN 53726 bestimmt.

Einsatzstoffe

Komponenten oder Produkte mit vorangestelltem "V-" sind nicht erfindungsgemäß und dienen zum Vergleich.

5

Pfropfcopolymerisate A bzw. V-A zum Vergleich:

Eine Vorlage aus 150 Gew.-teilen Wasser, 2,5 Gew.-teilen der Natriumsalze eines C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Paraffinsulfonsäuregemischs, 0,38 Gew.-teilen Natriumhydrogencarbonat und 10 0,3 Gew.-teilen Kaliumperoxodisulfat wurde unter Rühren auf 60°C erwärmt. Innerhalb eines Zeitraums von 3,5 h wurden die in Tabelle 1 genannten Gew.-teile der Komponente a1.1 und die in Tabelle 1 genannten Gew.-teile der Komponente a1.2 bzw. V-a1.2 zudosiert. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde nachpolymerisiert. Die so erhaltenen Pfropfgrundlagen a1 bzw. V-a1 hatten jeweils einen 15 Feststoffgehalt von 39,5 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße d<sub>50</sub> (Gewichtsmittel) wurde jeweils zu 84 nm ermittelt und es lag eine monomodale Teilchengrößenverteilung vor.

Als Komponenten a1.1 wurden eingesetzt:

20 a1.1-I: n-Butylacrylat

Als Komponenten a1.2 bzw. V-a1.2 wurden eingesetzt:

a1.2-I: Allylmethacrylat

V-a1.2-II (zum Vergleich): Dihydrodicyclopentadienylacrylat

25 V-a1.2-III (zum Vergleich): Ethylenglykoldimethacrylat

Die wie oben beschrieben hergestellten Dispersionen enthaltend jeweils 100 Gew.-teile der Pfropfgrundlagen (gerechnet als Feststoff) wurden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Es wurden jeweils 0,02 Gew.-teile Kaliumperoxodisulfat hinzugegeben. Anschließend 30 wurde jeweils innerhalb von 3 h eine Mischung aus den in Tabelle 1 genannten Gew.-teilen der Komponenten a2.1 und a2.2 bzw. V-a2 zudosiert. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch zwei Stunden nachpolymerisiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die bei den jeweiligen Pfropfmischpolymerisationen erhaltene Pfropfcopolymerisate A bzw. V-A wurden dann mittels einer 1 gew.-%igen Magnesiumsulfatlösung aus den Dispersionen ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfropfgrad der Pfropfcopolymerisate 35 wurde zu jeweils zu 30% ermittelt, die mittlere Teilchengröße d<sub>50</sub> (Gewichtsmittel) betrug jeweils 98 nm.

40 Als Komponenten a2.1 wurden eingesetzt:

a2.1-I: Styrol

Als Komponente a2.2 wurden eingesetzt:

a2.2-I: Acrylnitril

Als Komponenten V-a2 wurde eingesetzt:

5 V-a2-I (zum Vergleich): Methylmethacrylat

Thermoplastische Copolymere B:

B-I:

10

Ein Monomeren-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril wurde unter üblichen Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat B-I hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 35 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, und eine Viskositätszahl VN von 80 ml/g.

15

Herstellung der Formmassen und Formkörper:

Die Komponenten A und B (jeweilige Gew.-teile s. Tabelle 1) wurden in einem Zweisechneckenextruder ZSK30 von Fa. Werner & Pfleiderer bei 240 bis 290°C homogenisiert und in ein Wasserbad extrudiert. Die Extrudate wurden granuliert und getrocknet. Aus den Granulaten stellte man auf einer Spritzgussmaschine bei 280°C Schmelztemperatur und 60°C Werkzeugoberflächentemperatur Prüfkörper her und bestimmte die in Tabelle 1 genannten Eigenschaften.

20

25 In Tabelle 2 werden die Witterungsbeständigkeiten der Formmassen gemäß Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel V-8 wiedergegeben.



Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel	V-1	V-2	3	4	5	6	V-7	V-8	V-9	V-10	V-11	V-12	V-13
Eigenschaften													
Kerbschlagzäh. $a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]													
23°C	3,5	5,4	10,9	12,0	9,3	9,1	6,4	12,9	5,9	6,6	10,3	11,7	9,2
0°C	3,2	5,2	8,6	10,4	7,8	6,6	5,0	9,4	5,4	6,1	8,2	8,4	7,3
-30°C	2,2	2,5	4,1	4,6	2,8	2,1	1,4	3,1	2,5	2,6	2,6	2,6	2,6
Schlagzäh. $a_n$ [kJ/m <sup>2</sup> ] <sup>*</sup>													
23°C	129	174 <sup>(4)</sup>	185	233 <sup>(7)</sup>	252	177	188	325	nb.	103	298	312	117
0°C	165	191	132	199	141	133	123	239	240	125	175	201	91
-30°C	83	103	92	139	83	67	41	63	119	68	70	91	57
E-Modul [MPa]	2580	2530	2520	2430	2290	2165	2270	2360	2460	2669	2580	2559	2349
Streckspannung [MPa]	57	55	52	50	50	48	50	52	54	nb.	nb.	nb.	nb.
Reißdehnung [%]	10	10	9	12	13	16	15	11	10	10	9,8	9,7	12,8
MVR [ml/10min]	10,1	10,1	6,4	5,8	6,9	5,6	6,6	5,5	9,2	7,3	6,4	6,5	5,7
Glanz [%]	88	91	97	97	97	96	97	93	88	95,7	98	96,3	96,9

<sup>\*</sup> der Index <sup>(x)</sup> bedeutet, dass x Stück der insgesamt 10 Probekörper nicht gebrochen waren, der jeweils vorstehend genannte Wert für die Schlagzähigkeit  $a_n$  ist der Mittelwert der (10-x) gebrochenen Probekörper.

Tabelle 2: Witterungsbeständigkeit der Formmassen (vorangestelltes V: zum Vergleich)

Formmasse	4	V-8
Bewitterungszeit [h]	$\Delta E$	$\Delta E$
0	0	0
350	4,0	7,6
700	8,9	13,1
1000	12,8	15,6
1500	14,5	18,8
2000	13,5	18,0
3000	16,3	21,6

- 5 Die Beispiele belegen, dass die erfindungsgemäßen Formmassen verbesserte Schlagzähigkeiten, insbesondere Kerbschlagzähigkeiten, aufweisen ohne den Oberflächen- glanz und die Witterungsbeständigkeit nachteilig zu beeinflussen

## Patentansprüche

1. Formmasse enthaltend
  - 5 A) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, eines Pfcopolymerisats, umfassend
    - 10 a1) 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente A, einer Pfcopolymerisatgrundlage erhältlich durch Umsetzung von
      - 15 a1.1) 50 bis 99,8 Gew.-%, bezogen auf Komponente a1, mindestens eines (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl)esters der Acrylsäure,
        - 20 a1.2) 0,2 bis 0,9 Gew.-%, bezogen auf Komponente a1, genau einer als Vernetzungs- und/oder Pfcopolymerisatgrundlage wirkenden Verbindung umfassend mindestens eine Allylgruppe und mindestens eine von einer Allylgruppe verschiedene olefinisch ungesättigte Gruppe, und
          - 25 a1.3) 0 bis 49,8 Gew.-%, bezogen auf Komponente a1, mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und
            - 30 a2) 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf Komponente A, einer Pfcopolymerisatgrundlage erhältlich durch Umsetzung von
              - 35 a2.1) 60 bis 95 Gew.-%, bezogen auf Komponente a2, Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol,
                - 40 a2.2) 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Komponente a2, Acrylnitril und
                  - a2.3) 0 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Komponente a2, weiterer ungesättigter Monomere
    - B) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, eines thermoplastischen Copolymers erhältlich durch Umsetzung von
      - b1) 60 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol,

- b2) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Acrylnitril, und
- b3) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, weiterer ungesättigter  
5 Monomere.
2. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente  
a1.2 Allylmethacrylat ist.
- 10 3. Formmasse gemäß Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass Kompo-  
nente a2.3 keine als Vernetzungs- und/oder Pfropfagenz wirkenden Verbindung  
enthält.
- 15 4. Formmasse gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kom-  
ponente a1 erhältlich ist durch Umsetzung von, jeweils bezogen auf a1,  
70 bis 99,75 Gew.-% Komponente a1.1,  
0,25 bis 0,75 Gew.-% Komponente a1.2, und  
0 bis 29,75 Gew.-% Komponente a1.3.
- 20 5. Formmasse gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kom-  
ponente a1.1 n-Butylacrylat ist.
- 25 6. Formmasse gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Pfropfgrundlage a1 in Gegenwart von Saatpartikeln hergestellt wird.
7. Formmasse gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Pfropfgrundlage a1 vor dem Aufbringen der Pfropfauflage a2 agglomeriert wird.
- 30 8. Verfahren zur Herstellung der Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
umfassend die Reaktionsschritte
- Herstellung der Pfropfgrundlage a1 durch Emulsions-, Lösungs-, Masse-  
oder Suspensionspolymerisation der Komponenten a1.1, a1.2 und a1.3,
  - Aufbringen einer Pfropfauflage a2 durch Polymerisation der Komponenten  
35 a2.1, a2.2 und a2.3 in Gegenwart der Pfropfgrundlage a1, und
  - Schmelzevermischung des Pfropfcopolymerisats A mit einem separat her-  
gestelltem thermoplastischen Copolymer B.
- 40 9. Verwendung der Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung  
von Formteilen, Folien, Schäumen oder Fasern.

10. Formteile, Folien, Schäume oder Fasern, enthaltend Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2006/066030

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV. C08L25/04  
ADD. C08L51/00

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	EP 0 483 832 A2 (MONSANTO KASEI KK [JP]) 6 May 1992 (1992-05-06) examples c-1	1-10
X	EP 0 861 860 A1 (BAYER AG [US] BAYER CORP [US]) 2 September 1998 (1998-09-02) examples 1-5	1-10
X	EP 0 074 046 A1 (BASF) 16 March 1983 (1983-03-16) pages 16-19; table 1	1-10
A	EP 0 279 572 A2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 24 August 1988 (1988-08-24) cited in the application pages 4-5; table 1	1-10

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.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 December 2006

Date of mailing of the international search report

11/12/2006

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

Schmidt, Helmut

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/066030

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0483832	A2	06-05-1992	AU 636254 B2	22-04-1993
			AU 8685591 A	07-05-1992
			CA 2054785 A1	03-05-1992
			JP 3090942 B2	25-09-2000
			JP 4170460 A	18-06-1992
			US 5229457 A	20-07-1993
EP 0861860	A1	02-09-1998	CA 2228823 A1	26-08-1998
			JP 10237265 A	08-09-1998
			US 5840803 A	24-11-1998
EP 0074046	A1	16-03-1983	DE 3135252 A1	17-03-1983
EP 0279572	A2	24-08-1988	AU 595680 B2	05-04-1990
			AU 1144288 A	25-08-1988
			BR 8701475 A	11-10-1988
			JP 63202644 A	22-08-1988
			US 4753988 A	28-06-1988

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/066030

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08L25/04

ADD. C08L51/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes 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	EP 0 483 832 A2 (MONSANTO KASEI KK [JP]) 6. Mai 1992 (1992-05-06) Beispiele c-1	1-10
X	EP 0 861 860 A1 (BAYER AG [US] BAYER CORP [US]) 2. September 1998 (1998-09-02) Beispiele 1-5	1-10
X	EP 0 074 046 A1 (BASF) 16. März 1983 (1983-03-16) Seiten 16-19; Tabelle 1	1-10
A	EP 0 279 572 A2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 24. August 1988 (1988-08-24) in der Anmeldung erwähnt Seiten 4-5; Tabelle 1	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Dezember 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/12/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmidt, Helmut

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/066030

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0483832 A2	06-05-1992	AU 636254 B2	22-04-1993
		AU 8685591 A	07-05-1992
		CA 2054785 A1	03-05-1992
		JP 3090942 B2	25-09-2000
		JP 4170460 A	18-06-1992
		US 5229457 A	20-07-1993
EP 0861860 A1	02-09-1998	CA 2228823 A1	26-08-1998
		JP 10237265 A	08-09-1998
		US 5840803 A	24-11-1998
EP 0074046 A1	16-03-1983	DE 3135252 A1	17-03-1983
EP 0279572 A2	24-08-1988	AU 595680 B2	05-04-1990
		AU 1144288 A	25-08-1988
		BR 8701475 A	11-10-1988
		JP 63202644 A	22-08-1988
		US 4753988 A	28-06-1988