



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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 69/00, 25/12 // (C08L 69/00, 25:12, 51:04, 33:12)</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/45484</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Dezember 1997 (04.12.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02791</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Mai 1997 (28.05.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 21 733.4 30. Mai 1996 (30.05.96) DE 196 21 731.8 30. Mai 1996 (30.05.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÜNTHERBERG, Norbert [DE/DE]; Nachtigallenweg 44, D-67346 Speyer (DE). WEBER, Martin [DE/DE]; Diedesfelder Strasse 26, D-67487 Maikammer (DE).</p> <p>(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDED MATERIALS BASED ON POLYCARBONATES AND STYRENE/ACRYLONITRILE POLYMERS WHICH CONTAIN COPOLYMERS BASED ON ALKYL(METH)ACRYLATE TO IMPROVE THEIR PROPERTIES</p> <p>(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF BASIS VON POLYCARBONATEN UND STYROL/ACRYLNITRILPOLYMERISATEN, DIE ZUR VERBESSERUNG IHRER EIGENSCHAFTEN COPOLYMERISATE AUF ALKYL(METH)ACRYLAT-BASIS ENTHALTEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to thermoplastic moulded materials which contain (a) polycarbonates, (B) rubber-like graft copolymers, (C+D) two different, thermoplastic copolymers based on styrene or α-methyl styrene, (E) copolymers based on alkyl(meth)acrylate, and (F) polymer compounds containing OH groups.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, die A) Polycarbonatem B) kautschukartige Pfropfcopolymerisate, C+D) zwei unterschiedliche, thermoplastische Copolymerisate auf Styrol- bzw. α-Methylstyrolbasis, E) Copolymere auf Alkyl(meth)acrylatbasis und F) polymere, OH-Gruppen-haltige Verbindungen enthalten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Thermoplastische Formmassen auf Basis von Polycarbonaten und Styrol/Acrylnitrilpolymerisaten, die zur Verbesserung ihrer Eigenschaften Copolymerisate auf Alkyl(meth)acrylat-Basis
5 enthalten

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen,
10 auf Basis von Polycarbonaten und Styrol/Acrylnitrilpolymerisaten, die zur Verbesserung ihrer Eigenschaften Copolymerisate auf Alkyl(meth)acrylatbasis enthalten.

Thermoplastische Mischungen aus Polycarbonaten, kautschukartigen
15 Pfropfcopolymerisaten und Styrolcopolymerisaten sind als PC/ABS- bzw. PC/ASA-Blends bekannt und finden aufgrund ihres Eigenschaftsprofils in den verschiedensten Bereichen Verwendung, beispielsweise als hochbeanspruchbare Formteile im Fahrzeugbau oder für Haushaltsgeräte, Elektrogeräte, Büromaschinen. Je nach Anforderung können solche Formmassen modifiziert werden. Aus der
20 DE-OS 42 11 061 sind Polymermischungen dieses Typs bekannt, die Polyamide als weiteren polymeren Bestandteil enthalten. Auch können solche Polymermischungen eine flammfeste Ausrüstung besitzen (vgl. DE-OS 40 34 336).

25 Zur Erzielung eines ausgewogenen Eigenschaftsprofils werden diesen Mischungen gegebenenfalls weitere Additive auf Polymerbasis zugesetzt. Hierdurch können jedoch einzelne Eigenschaften des gewünschten Eigenschaftsprofils ungünstig beeinflusst werden.
30 Beispielsweise besteht die Gefahr einer partiellen gegenseitigen Unverträglichkeit der Polymere, was sich in einem Zähigkeitsverlust auswirkt. Darüber hinaus kann es zu einer Verschlechterung der Verarbeitungsstabilität oder zu einer verringerten Wärmebeständigkeit kommen.

35 Die EP-A-135 492 beschreibt ABS/PC-Blends mit Terpolymeren auf der Basis von Styrol/Maleinsäureanhydrid (S/MSA), die in untergeordnetem Maße C₁-C₃-Alkylmethacrylate einpolymerisiert enthalten. Diese Blends weisen gegenüber solchen Blends, die S/MSA-Copoly-
40 mere enthalten, eine bessere Schlagzähigkeit auf. Blends mit hohem MSA-Anteil neigen jedoch bei ungünstigen Verarbeitungsbedingungen zu Oberflächendefekten. Die EP-A-135 493 beschreibt ähnliche Polymermischungen, denen 1-30 Gew.-% eines Polyetherpolyester-Blockcopolymeren zugesetzt werden.

45

Die EP-A 455 116 beschreibt Polymermischungen, die 50 bis 90 Gew.-% Polymethylmethacrylate, 5 bis 40 Gew.-% Copolymere mit Butadien als Zähphasenbestandteil und 5 bis 40 Gew.-% Polycarbonate enthalten. Der Polycarbonatanteil bewirkt eine Verbesserung
5 der Zähigkeit und der Wärmeformbeständigkeit gegenüber reinen Polymethacrylat/Kautschuk-Mischungen.

Die DE-OS 33 25 702 beschreibt Polycarbonat/Kautschukmischungen, denen zur Verbesserung der Schlagzähigkeit 0,1 bis 15 Gew.-%
10 eines niedermolekularen Polymers mit sauren Gruppen zugesetzt wurde.

Die EP-A 210 510 beschreibt thermoplastische Formmassen, enthaltend 20 bis 80 Gew.-% eines thermoplastischen Polycarbonats, 10
15 bis 60 Gew.-% wenigstens eines Pfropfkautschuks und 10 bis 70 Gew.-% eines Copolymeren vom SAN-Typ, das eine niedrige Grenzviskosität (2-10 ml/g) aufweist. Hierdurch wird die Fließfähigkeit der thermoplastischen Formmassen verbessert.

20 Die DE-OS 35 14 185 beschreibt thermoplastische Formmassen, die 20 bis 80 Gew.-% eines Polycarbonats, 10 bis 60 Gew.-% Pfropfkautschuke und 10 bis 70 Gew.-% wenigstens zweier verschiedener Copolymerisate vom SAN-Typ, von denen eines Methylmethacrylat als Hauptbestandteil enthält, umfassen. Die Massen weisen gute Zähig-
25 keit, Thermostabilität und Wärmeformbeständigkeit auf. Über die Verarbeitungsstabilität wird jedoch nichts ausgesagt.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung thermoplastischer Formmassen auf der Basis von Polycarbonaten, kautschukartigen
30 Pfropfcopolymerisaten und Styrol/Acrylnitrilcopolymerisaten, die eine bessere Verarbeitungsstabilität aufweisen, ohne daß andere Eigenschaften, wie beispielsweise Zähigkeit negativ beeinflußt werden.

35 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Formmassen, die neben Polycarbonaten (Komponente A), kautschukartigen Pfropfcopolymerisaten (Komponente B) und thermoplastischen Copolymerisaten auf Styrol/Acrylnitrilbasis (Komponenten C+D) eine relativ geringe Menge eines Copolymerisats aus e₁) Alkylmethacrylaten, e₂)
40 Maleinsäure(anhydrid), Fumarsäure oder Maleinimid und e₃) Vinylaromaten (Komponente E) und gegebenenfalls einer polymeren, OH-Gruppen-haltigen Verbindung (Komponente F) enthalten, sich gegenüber Formmassen ohne die Zusätze E und F durch bessere mechanische Eigenschaften und höhere Verarbeitungsstabilität auszeichnen.
45 nen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

- 5 A) 10 bis 90,9 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats,
- B) 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines Propfcopolymerisats, das aufgebaut ist aus
- 10 b₁) 20 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus mindestens einem kautschukelastischen Polymer mit einer Glasktemperatur unterhalb von 0°C und
- b₂) 20 bis 80 Gew.-% einer Pfropfaufgabe mit einer Glasktemperatur oberhalb 50°C, die aus zwei Monomeren b₂₁) und b₂₂) aufgebaut ist,
- 15 C) 2 bis 70 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisats aus
- c₁) 50 bis 90 Gew.-% Styrol und
- 20 c₂) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat oder deren Mischungen mit einer Glasktemperatur oberhalb von 50°C und einer Viskositätszahl im Bereich von 40 bis 160 cm³/g,
- D) 2 bis 70% Gew.-% eines vom Copolymer C) verschiedenen thermoplastischen Copolymerisats, das
- 25 d₁) 50 bis 99 Gew.-% Styrol, substituierte Styrole der allgemeinen Formel I
- $$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ (\text{R}')_n \end{array} \quad (\text{I})$$
- 30
- in der R für einen C₁-C₈-Alkylrest oder ein Wasserstoffatom steht, R' für einen C₁-C₈-Alkylrest steht und n den
- 35 Wert 0, 1, 2 oder 3 annimmt, oder deren Mischungen sowie
- d₂) 1 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Maleinimid, das gegebenenfalls am Stickstoffatom eine C₁-C₈-Alkylgruppe oder C₆-C₂₀-Arylgruppe
- 40 aufweist, C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylamid, C₁-C₈-Alkylvinylether oder deren Mischungen einpolymerisiert enthält,
- E) 0,1 bis 25 Gew.-% wenigstens eines Copolymerisats, aufgebaut
- 45 aus
- e₁) 50 bis 99 Gew.-% einer Mischung aus

- e₁₁) 80 bis 100 Gew.-% mindestens eines C₁-C₁₀-Alkylmethacrylats und/oder C₅-C₈-Cycloalkylmethacrylats und
e₁₂) bis zu 20 Gew.-% mindestens eines C₁-C₁₀-Alkylacrylats,
- 5 e₂) 0,5 bis 20 Gew.-% Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure oder Maleinimid, das gegebenenfalls am Stickstoff eine C₁-C₈-Alkyl- oder C₆-C₂₀-Arylgruppe aufweist, oder deren Mischungen und
- 10 e₃) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines Vinylaromaten, der gegebenenfalls am aromatischen Kern mit einem oder zwei C₁-C₄-Alkylresten substituiert ist,
- F) 0 bis 12,5 Gew.-% wenigstens einer polymeren, OH-Gruppenhaltigen Verbindung,
- 15 G) 0 bis 50 Gew.-% Additive, Hilfsstoffe und/oder faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen,

wobei die Gewichtsanteile der Komponenten E und F zusammen maximal 25 Gew.-% ausmachen und sich die Gewichtsteile der Komponenten A bis G zu 100 Gew.-% addieren.

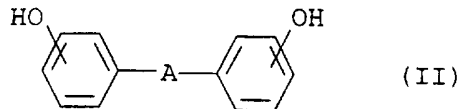
Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung dieser thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, einschließlich Fasern und Folien sowie die aus den thermoplastischen Formmassen erhältlichen Formkörper, Halbzeuge oder Folien.

Unter C₁-C₈- bzw. C₁-C₁₀-Alkylgruppen versteht man im folgenden lineare oder verzweigte, vorzugsweise lineare Alkylgruppen. Insbesondere handelt es sich um C₁-C₆-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl und 2-Ethylhexyl. Beispiele für C₁-C₆-Alkylen- bzw. C₂-C₆-Alkylidengruppen sind Methylen, Ethylen, Ethyliden, 1-Methylethylen, 1,3-Propylen, 1,1-Propyliden, 2,2-Propyliden, 2-Methylpropyliden, n-Butylen, 2-Methylbutylen, 1,1-Butyliden, 2,2-Butyliden, 1,1-Pentyliden, 2,2-Pentyliden, 3,3-Pentyliden. Unter C₃-C₁₀-Cycloalkylgruppen sind Cycloalkylgruppen zu verstehen, die gegebenenfalls als Substituenten eine oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen tragen. Beispiele hierfür sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methyl-, Dimethyl-, Trimethylcyclohexyl. Beispiele für C₃-C₁₀-Cycloalkylen- bzw. C₃-C₁₀-Cycloalkyliden sind 1,1- bzw. 1,2-Cyclopropylen, 1,1-, 1,2- und 1,3-Cyclobutylen, 1,1-, 1,2- und 1,3-Cyclopentylen, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexylen und deren Methyl oder Ethyl substituierten Derivate wie beispielsweise 2,2,4-Trimethyl-1,1-cyclohexylen. Unter C₆-C₂₀-Arylgruppen

versteht man insbesondere Phenyl oder Naphthylgruppen, die gegebenenfalls eine oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen tragen.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 10 bis 90,9 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 86 Gew.-%, insbesondere 25 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, mindestens eines Polycarbonats.

Geeignete Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Bisphenolen der allgemeinen Formel II,



worin A für eine Einfachbindung, -S-, -SO₂-, eine C₁-C₆-Alkylen-, eine C₂-C₆-Alkyliden-, eine C₃-C₁₀-Cycloalkylen- oder eine C₃-C₁₀-Cycloalkylidengruppe steht.

Zu den bevorzugten Bisphenolen der Formel II zählen 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, 1,1-Bis-(4,4'-hydroxyphenyl)-2,2,4-trimethylcyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate eignen sich als Komponente A). Homo- und Copolycarbonate des Bisphenol A werden bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Copolycarbonate, die neben Bisphenol A bis zu 30 mol% der vorstehend genannten Dihydroxyverbindungen einkondensiert enthalten.

Die geeigneten 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 Bisphenole, von Verbindungen, mit mindestens drei phenolischen OH-Gruppen.

Weiterhin können die als Komponente A) geeigneten Polycarbonate an den aromatischen Einheiten ein- bis dreifach mit Halogenatomen, bevorzugt mit Chlor und/oder Brom, substituiert sein. Besonders bevorzugt sind jedoch halogenfreie Verbindungen.

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen (bei 25°C als 0,5 gew.-%ige Lösung in Dichlormethan). Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w

(Gewichtsmittelwert) von 10000 bis 200000, insbesondere von 20000 bis 80000.

Die Bisphenole der allgemeinen Formel II sind an sich bekannt
5 oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Um-
setzung der Bisphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächen-
verfahren oder in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfah-
10 ren) erfolgen, wobei das gewünschte Molekulargewicht durch eine
entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt
wird (bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe
beispielsweise DE-OS 33 34 782).

15 Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-tert.-
Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,1,3,3-Ter-
tramethylbutyl)phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkyl-
phenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in
den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie beispielsweise
20 p-Nonylphenyl, 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol,
p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)phenol und 4-(3,5-Di-
methylheptyl)phenol.

Weitere geeignete Polycarbonate sind solche auf Basis von 2,6-Di-
25 hydroxynaphthalin, Hydrochinon oder Resorcin.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplasti-
schen Formmassen 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%,
insbesondere 8 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
30 Formmasse, wenigstens eines Ppropfcopolymerisats, aufgebaut aus

- b₁) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% einer Ppropf-
grundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren mit einer
Glastemperatur unterhalb von 0°C
- 35 b₂) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer Ppropf-
auflage mit einer Glastemperatur oberhalb 50°C, das vorzugs-
weise aufgebaut ist aus
- b₂₁) 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% Styrol
oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I,
- 40 b₂₂) 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Acryl-
nitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäu-
reanhydrid, Maleinimid, das gegebenenfalls am Stickstoff-
atom eine C₁-C₈-Alkylgruppe oder eine C₆-C₂₀-Arylgruppe
aufweist, (Meth)acrylamid, C₁-C₈-Alkylvinylether oder de-
45 ren Mischungen.

Für die Pfropfgrundlage b₁) kommen Polymerisate in Frage, deren Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C, vorzugsweise unterhalb von -20°C liegt. Hierzu zählen z.B. Naturkautschuk, Synthetikautschuk auf der Basis von konjugierten Dienen, gegebenenfalls mit anderen Comonomeren, sowie Elastomere auf der Basis von C₁-C₁₀-Alkylestern der Acrylsäure, die gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten können.

Pfropfgrundlagen b₁) auf der Basis von Butadien, im folgenden als b_{1a}) bezeichnet, sind aufgebaut aus

b_{11a}) 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-%, insbesondere 70 bis 100 Gew.-% Butadien und/oder Isopren und

b_{12a}) bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren z.B. C₁-C₈-Alkylvinylether, C₁-C₁₀-Alkylacrylaten, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylnmethacrylat oder deren Mischungen.

Besonders bevorzugte Pfropfgrundlagen b_{1a}) sind Polybutadien (vgl. DE-OS 14 20 775 und DE-OS 14 95 089) und Copolymerisate aus Polybutadien und Styrol (vgl. GB-A 6 49 166).

Weiterhin kommen Pfropfgrundlagen b₁) auf Acrylatbasis (Pfropfgrundlage b_{1b}) in Betracht, die aufgebaut sind aus

b_{11b}) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 99 Gew.-%, insbesondere 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines C₁-C₁₀-Alkylacrylates, vorzugsweise Ethylacrylat, tert.-, iso-, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere die beiden letztgenannten, speziell n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat,

b_{12b}) 0 bis 49,9 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 44,9 Gew.-%, insbesondere 10 bis 39,9 Gew.-%, eines weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylnmethacrylat und/oder C₁-C₈-Alkylvinylether (z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether),

b_{13b}) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi- oder trifunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren.

Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren b_{13b}) eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanat. Als besonders

geeignet hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodeceny-alkohols erwiesen (vgl. DE-OS 12 60 135).

Auch derartige Pfropfgrundlagen sind an sich bekannt und in der
5 Literatur beschrieben, beispielsweise in DE-OS 31 49 358.

Erfindungsgemäß können die Formmassen sowohl Pfropfcopolymerisate mit einer Pfropfgrundlage auf Polybutadienbasis b_{1a}) oder auf Alkylacrylatbasis b_{1b}) oder Mischungen zweier Pfropfcopolymerisate
10 mit den Pfropfgrundlagen b_{1a}) und b_{1b}) enthalten. Bei Verwendung von Mischungen liegt das Verhältnis vorzugsweise $b_{1a}):b_{1b})$ im Bereich von 4:1 bis 1:4, insbesondere 1:2 bis 2:1.

Bevorzugte Pfropfauflagen b_2) sind diejenigen, in denen b_{21})
15 Styrol oder α -Methylstyrol bedeutet. Als bevorzugte Monomeren-Gemische b_{21}) und b_{22}) werden vor allem Styrol und Acrylnitril, α -Methylstyrol und Acrylnitril, Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat oder Styrol und Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Die Pfropfauflagen sind durch Copolymerisation der Komponenten b_{21})
20 und b_{22}) erhältlich. Sie weisen üblicherweise eine Glasatemperatur oberhalb 50°C auf.

Wenn das Pfropfcopolymerisat B) eine Pfropfgrundlage b_{1a}) enthält, die aus Polybutadienpolymeren aufgebaut ist, spricht man von ABS-
25 Kautschuk.

Solche Pfropfgrundlagen b_{1a}) können hergestellt werden, indem b_{11a}) und b_{12a}) in wäßriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise von 50 bis 80°C, poly-
30 merisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen, verwendet werden. Vorzugsweise nimmt man die Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylsulfonaten oder Fett-
35 säuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Es ist günstig, die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage b_{1a}) eingesetzten Monomere, einzusetzen. Im allgemeinen wird bei einem Wasser- und Monomeren-Verhältnis von 2:1 bis 0,7:1 gearbei-
40 tet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie Kaliumpersulfat, es können jedoch auch Redox-Systeme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage b_{1a}) eingesetzten Monome-
45 ren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden - z.B. Natriumbicarbonat und

Natriumpyrophosphate - dienen; ferner können 0,1 bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers - wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α -Methylstyrol - bei der Polymerisation verwendet werden.

- 5 Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so gewählt, daß der erhaltene Latex des Dienpolymerisats b_{1a}) einen d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung (siehe unten) im Bereich von etwa 100 bis 750 nm, vor-
- 10 zugsweise im Bereich von 100 bis 600 nm, besitzt. Alternativ kann auch ein Emulsionspolymerisat mit mittleren Teilchengrößen im Bereich von 60-150 nm agglomeriert werden, wie dies z.B. in der DE-B 2427960 beschrieben ist. Zur Herstellung grobteiliger Kautschukdispersionen ist auch das Saatlatexverfahren geeignet.

15

- Der d_{50} -Wert der Teilchengröße wird wie üblich definiert als das Gewichtsmittel der Teilchengröße, 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
- 20 796, bestimmt wird. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder unter einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der inte-
- 25 gralen Masseverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Wert definiert, bei dem 50 Gewichtsprozent der Teilchen einen kleineren und 50 Gewichtsprozent der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert aufweisen.

- 30 Vorzugsweise hat der Latex eine enge Teilchengrößenverteilung, d.h. der Quotient

$$Q = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

35

ist vorzugsweise kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35.

- Wenn die Pfropfgrundlage der Pfropfcopolymerisate B) aus den Komponenten b_{11b}), gegebenenfalls b_{12b}) und b_{13b}) aufgebaut ist,
- 40 spricht man von ASA-Kautschuken. Ihre Herstellung ist an sich bekannt und beispielsweise in der DE-OS 28 26 925, der DE-OS 31 49 358 und der DE-OS 34 14 118 beschrieben.

- Die Herstellung solcher Pfropfgrundlagen b_{1b}) kann in der gleichen
- 45 Weise erfolgen, wie für die Pfropfgrundlagen auf Dien-Basis b_{1a}) beschrieben. Die genauen Polymerisationsbedingungen werden dabei

so gewählt, daß der erhaltene Latex einen d_{50} -Wert im Bereich von 30 bis 1000 nm, bevorzugt im Bereich von 50 bis 800 nm besitzt.

In einigen Fällen haben sich Mischungen von Pffropfgrundlagen be-
5 währt, die unterschiedliche Teilchengrößen aufweisen. Entspre-
chende Produkte sind in der DE-OS 28 26 925 und US 5,196,480
beschrieben. Bevorzugt werden solche Mischungen eingesetzt, in
denen die eine Polymersorte Teilchengrößen von 50 bis 150 nm und
die andere Teilchengrößen von 200 bis 700 nm aufweist (bimodaler
10 Latex).

Der Aufbau der Pffropfaufgabe (Pffropfhülle) des Pffropfmischpolyme-
risats kann ein- oder mehrstufig, z.B. zwei- oder dreistufig,
erfolgen. Im Falle des einstufigen Aufbaues der Pffropfhülle wird
15 ein Gemisch der Monomeren b_{21}) und b_{22}) in dem gewünschten
Gewichtsverhältnis im Bereich von 9:1 bis 1:1 in Gegenwart des
Elastomeren b_{1a}) bzw. b_{1b}), in an sich bekannter Weise (vgl. z.B.
DE-OS 28 26 925), vorzugsweise in Emulsion, (siehe DE-PS 12 60
135, DE-OS 32 27 555, DE-OS 31 49 357, DE-OS 31 49 358, DE-OS 34
20 14 118) polymerisiert.

Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Pffropfhülle b_2) macht die
1. Stufe im allgemeinen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis
50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Pffropfhülle b_2), aus. In dieser
25 Stufe werden vorzugsweise nur die Monomeren b_{21}) verwendet.

Die weiteren Stufen der Pffropfhülle macht im allgemeinen 30 bis
80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-% jeweils bezogen auf b_2),
aus. Zu ihrer Herstellung verwendet man Mischungen aus den ge-
30 nannten Monomeren b_{21}) und den Monomeren b_{22}) im Gewichtsverhält-
nis $b_{21})/b_{22})$ von im allgemeinen 9:1 bis 1:1, insbesondere 4:1 bis
7:3.

Wird die Pffropfcopolymerisation in Emulsion durchgeführt, kann sie
35 im gleichen System wie die Polymerisation der Pffropfgrundlage
vorgenommen werden, wobei gegebenenfalls weiterer Emulgator und/
oder Initiator zugegeben werden müssen. Diese müssen mit den zur
Herstellung der Pffropfgrundlage b_1) verwendeten Emulgatoren bzw.
Initiatoren nicht identisch sein. Im übrigen gilt für die Wahl
40 von Emulgator, Initiator und Polymerisationshilfsstoffen das bei
der Herstellung der Pffropfgrundlage b_1) gesagte. Das aufzu-
pffropfende Monomergemisch kann dem Reaktionsgemisch auf einmal,
absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich
während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pffropfcopolyme-
45 risation wird vorteilhaft so gesteuert, daß ein Pffropfgrad von 10
bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 45 Gew.-%, resultiert.

- Das Pffropfcopolymerisat ($b_1 + b_2$) weist im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von vorzugsweise 50 bis 1000 nm, insbesondere von 100 bis 700 nm und speziell 150 bis 600 nm (d_{50} -Gewichtsmittelwert) auf. Die Bedingungen bei der Herstellung des Elastomeren
- 5** b_1) und bei der Pffropfung werden daher vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen in diesem Bereich resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in der DE-PS 1 260 135 und der DE-OS 28 26 925 sowie in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), S. 2929 bis 2938, beschrieben.
- 10** Um möglichst zähe Produkte zu erhalten, ist es von Vorteil, eine Mischung mindestens zweier Pffropfcopolymerisate mit unterschiedlichen Teilchengrößen zu verwenden (vgl. DE-OS 28 26 925 und US 5,196,480). Vorzugsweise weist das eine Pffropfcopolymerisat
- 15** d_{50} -Werte im Bereich von 50 bis 180 nm und das andere d_{50} -Werte im Bereich von 200 bis 700 nm auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden derartige Mischungen aus zwei Pffropfcopolymerisaten im Verhältnis 8:2 bis 2:8 verwendet. Die Herstellung solcher Pffropfcopolymerisate erfolgt vorteilhafterweise ausgehend
- 20** von den oben erwähnten bimodalen Elastomersuspensionen (Bimodale Latizes). Vorzugsweise ist der chemische Aufbau der beiden Pffropfcopolymerisate derselbe, obwohl die Hülle des grobteiligeren Pffropfcopolymerisats insbesondere auch zweistufig aufgebaut werden kann. Mischungen der Komponenten A und B, wobei letztere
- 25** ein grob- und ein feinteiliges Pffropfcopolymerisat aufweist, sind z.B. in der DE-OS 36 15 607 beschrieben. Mischungen aus A und B, in denen B eine zweistufige Pffropfhülle aufweist, sind in EP-A 111 260 beschrieben.
- 30** Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 2 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 4,4 bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eines thermoplastischen Copolymerisats, aufgebaut aus
- 35** c_1) 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-%, Styrol und c_2) 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, Acrylnitril, C_1 - C_8 -Alkyl(meth)acrylat, insbesondere Methylmethacrylat, oder deren Mischungen.
- 40** Die Copolymerisate C) sind harzartig, thermoplastisch- und kautschukfrei. Bevorzugt werden Copolymerisate aus Styrol und Acrylnitril.
- Die Copolymerisate C) sind an sich bekannt und lassen sich durch
- 45** radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch kontinuierliche Substanz- oder Lösungspolymerisation, her-

12

stellen (vgl. Kunststoffhandbuch, Bd V (Polystyrol), Karl-Hanser-Verlag München 1969, S. 118 ff.). Sie weisen Viskositätszahlen (ermittelt nach DIN 53726 bei 25°C, 0,5 Gew.-% in Dimethylformamid) im Bereich von 40 bis 160 auf. Dies entspricht mittleren 5 Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 4×10^4 bis 2×10^6 . Für die erfindungsgemäßen, thermoplastischen Formmassen eignen sich Polymerisate mit einer Glas temperatur oberhalb 50°C.

Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 2 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 4,4 bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eines thermoplastischen Copolymerisats, das vom Copolymerisat C verschieden ist, d.h.

- das Styrol, Acrylnitril und/oder (Meth)acrylat in der 15 gleichen Monomierzusammensetzung wie das Polymer C enthält, jedoch eine niedrigere Viskositätszahl besitzt oder
- das eine von C abweichende Monomierzusammensetzung aufweist oder
- das sich gegenüber den Polymeren aus C in der Art der Mono- 20 meren unterscheidet und das
 - d₁) 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-%, insbesondere 65 bis 85 Gew.-% Styrol, substituierte Styrole der allgemeinen Formel I, insbesondere α -Methylstyrol, oder deren Mischungen sowie
 - 25 d₂) 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-%, insbesondere 15 bis 35 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat, insbesondere Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Maleinimid, das gegebenenfalls am Stickstoffatom eine C₁-C₈-Alkylgruppe oder C₆-C₂₀-Aryl- 30 gruppe aufweist, (Meth)acrylamid, C₁-C₈-Alkylvinylether oder deren Mischungen einpolymerisiert enthält.

Auch diese Polymere sind im Prinzip bekannt und können in der für C) beschriebenen Weise hergestellt werden. Besonders bevorzugte 35 Copolymerisate D) werden durch Copolymerisation folgender Monomerkombinationen hergestellt: Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat; α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat; Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat; Styrol mit 40 Maleinsäureanhydrid; Styrol mit Maleinimid, das gegebenenfalls am Stickstoff C₁-C₈-Alkyl- oder C₆-C₂₀-Arylgruppen trägt, und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid.

Die erfindungsgemäßen, thermoplastischen Formmassen weisen als 45 Komponente E) 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 16 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eines Copolymerisats auf, das aufgebaut ist aus

- e₁) 50 bis 99 Gew.-% einer Mischung aus
e₁₁) 80 bis 100 Gew.-% mindestens eines C₁-C₁₀-Alkyl-
methacrylats und/oder eines C₅-C₈-Cycloalkylmethacrylats
und
- 5 e₁₂) bis zu 20 Gew.-% mindestens eines C₁-C₁₀-Alkylacrylats,
e₂) 0,5 bis 20 Gew.-% Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumar-
säure, Itaconsäure oder Maleinimid, das gegebenenfalls am
Stickstoffatom eine C₁-C₈-Alkyl- oder C₆-C₂₀-Arylgruppen auf-
weist, oder deren Mischungen und
- 10 e₃) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines Vinylaromaten, der gegebe-
nenfalls am aromatischen Kern mit 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkyl-
resten substituiert ist.

- Bei den verwendeten Alkyl(meth)acrylaten e₁) handelt es sich ins-
besondere um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-, iso-,
oder tert.-Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylate und 2-Ethylhe-
xyl(meth)acrylat. Geeignete Cycloalkylmethacrylate sind bei-
spielsweise Cyclopentyl-, Cycloheptyl- und insbesondere Cyclohe-
xylmethacrylat. Gegebenenfalls können auch Mischungen verschiede-
ner (Meth)acrylsäureester eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt
es sich bei e₁₁) und e₁₂) um (Meth)acrylate mit gleichen Alkyl-
gruppen. Vorzugsweise liegt der Anteil an e₁) in E bei 65 bis
95 Gew.-%, insbesondere bei 70 bis 80 Gew.-%. Der Anteil der Mo-
nomerkomponente e₂) liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis
25 15 Gew.-%, insbesondere bei 5 bis 15 Gew.-%. Als Vinylaromaten e₃)
finden insbesondere Styrol sowie α -Methylstyrol, die gegebenen-
falls mit 1 oder 2 C₁-C₄-Alkylresten substituiert sein können,
Verwendung. Der Anteil der Monomerkomponente e₃) liegt vorzugs-
weise im Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis
30 25 Gew.-%, ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%.

- Üblicherweise liegt das Molekulargewicht der Copolymere E im
Bereich von 2×10^4 bis 10^6 . Die Herstellung der Komponente E ist
an sich bekannt. Sie wird in NL-A 6605289, DE-A 1231013,
35 DE-A 1298272, DE-A 3631826, JP-A 85/147417 und EP-A 457147
beschrieben und wird vorzugsweise als radikalische Polymerisation
in Substanz, in Lösung oder als Perlpolymerisation durchgeführt.

- Die Copolymerisate können zweckmäßig in Form von handelsüblichen
40 Produkten eingesetzt werden, beispielsweise solche mit einer Zu-
sammensetzung von Methylmethacrylat-Styrol-Maleinsäureanhydrid im
Gewichtsverhältnis 75:15:10, erhältlich unter dem Namen Degalan®
HT 120 (Degussa) und Plexiglas® HW 55 (Roehm), oder solche mit
einer Zusammensetzung Methylmethacrylat- α -Methylstyrol-Malein-
45 säureanhydrid im Gewichtsverhältnis 77:15:8, erhältlich unter dem
Namen PLEX® 8707.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen, thermoplastischen Formmassen bis zu 12,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-% einer polymeren, OH-Gruppenhaltigen Verbindung enthalten. Komponente E macht gemeinsam mit

5 Komponente F bevorzugt 20 Gew.-%, insbesondere 16 Gew.-% der Formmasse aus. Ganz besonders bevorzugt verwendet man annähernd gleiche Mengen der Komponenten E und F. Als Komponente F eignen sich besonders Polykondensate aliphatischer oder aromatischer Diole oder höherwertiger Alkohole mit Epihalogenhydrinen. Bei den

10 aliphatischen Diolen handelt es sich bevorzugt um Diole mit 2 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt um Butandiol und/oder Hexandiol. Bei den aromatischen Diolen handelt es sich vorzugsweise um Bisphenole, beispielsweise um die für die Herstellung der Polycarbonate A) angegebenen Verbindungen. Bei den höherwertigen Alkoholen

15 sind insbesondere Mannit und Glycerin zu nennen. Als Epihalogenhydrin wird vorzugsweise Epichlorhydrin eingesetzt. Besonders bevorzugte Verbindungen F) sind Kondensationsprodukte aus den bei der Herstellung der Polycarbonate A) angegebenen Bisphenole mit Epichlorhydrin. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform

20 der Erfindung wird ein Kondensationsprodukt aus 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) und Epichlorhydrin, das beispielsweise unter der Bezeichnung Phenoxy® (Union Carbide Corporation) im Handel erhältlich ist, eingesetzt. Verfahren zur Herstellung derartiger Polykondensate wie auch der Ausgangsverbindungen an

25 sich sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

Es können auch andere polymere, OH-Gruppenhaltige Verbindungen eingesetzt werden, sofern die Komponenten A) bis E) gegenüber der Komponente F) stabil sind.

30 Als Komponente G) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-%, faser- oder teilchenförmige Füllstoffe, Additive oder Hilfsstoffe oder deren Mischungen enthalten. Dabei handelt es sich vorzugs-

35 weise um kommerziell erhältliche Produkte. Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie Thermo- und UV-Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% verwendet, Verstärkungsmittel wie Kohlenstofffasern und Glasfasern hingegen in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, be-

40 zogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und

45 20 µm. Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnitt-

glasfasern mit einer Länge von 1 bis 10 mm, vorzugsweise 3 bis 6 mm, eingesetzt werden.

Weiterhin können Füll- oder Verstärkungsstoffe, wie Glaskugeln, 5 Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Quarzmehl und Wollastonit enthalten sein.

Außerdem können Metallflocken (z.B. Aluminiumflocken der Fa. Transmet Corp.), Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete 10 Füllstoffe (z.B. nickelbeschichtete Glasfasern) sowie andere Zuschlagsstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, vorhanden sein. Insbesondere kommen Al-Flocken (K 102 der Fa. Transmet) für EMI-Zwecke (electro-magnetic interference) in Betracht; ferner ist ein Abmischen dieser Masse mit zusätzlichen Kohlen- 15 stofffasern, Leitfähigkeitsruß oder nickelbeschichteten C-Fasern möglich.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weiterhin Additive enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Pfropfmisch- 20 polymerisate auf Basis von ABS oder ASA oder deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als solche Additive seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Antistatika, Antioxidantien und insbesondere Schmiermittel, die für die Weiterverarbeitung der Formmasse, z.B. bei der Herstellung von Formkörpern 25 bzw. Formteilen erforderlich sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vor- 30 zumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen des Lösungsmittels ist möglich.

Geeignete organische Lösungsmittel für die Komponenten A) bis F) und die Zusätze der Gruppe G) sind beispielsweise Chlorbenzol, 35 Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol und aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Toluol. Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

40 Das Mischen der trockenen Komponenten A), B), C), D), E) und gegebenenfalls F) und/oder G) kann nach allen bekannten Methoden erfolgen.

Um eine homogene Formmasse zu erhalten ist eine intensive Durch- 45 mischung vorteilhaft. Hierzu sind in der Regel Mischzeiten von 0,2 bis 30 Minuten erforderlich. Übliche Mischvorrichtungen sind

beispielsweise Zweischneckenextruder, Banbury-Knetter, Brabender-Knetter, Walzenstühle oder Kalandrier.

Vorzugsweise geschieht dies bei Temperaturen von 200 bis 320°C
5 durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen bis zur makroskopischen Homogenität der Formmasse, wobei die Komponenten zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wäßrigen Dispersion isoliert werden können, aber nicht zwingend isoliert werden müssen.

10

Die Komponenten können jedoch auch ohne Schmelzen "kalt" vermischt werden, d.h. das pulvrige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

15

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung, also z.B. durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen oder Sintern, bearbeitet werden.

20

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele

25

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

- A) Ein handelsübliches Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A mit einer Viskositätszahl $VZ = 61,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, gemessen an einer
30 0,5 Gew.-%igen Lösung in Methylenchlorid bei 23°C (Makrolon® R 2800 der Bayer AG).
- B) Pffropfmischpolymerisat auf Butadienbasis
Durch Polymerisation von 600 g Butadien in Gegenwart von 6 g tert.-Dodecylmercaptan, 7 g C_{14} -Na-Alkylsulfonat als Emulgator, 2 g Kaliumperoxodisulfat und 2 g Natriumpyrophosphat in
35 800 ml Wasser wird bei 65°C ein Polybutadienlatex hergestellt. Der Umsatz beträgt 98%. Es wird ein Latex erhalten, dessen mittlere Teilchengröße bei 100 nm liegt. Der erhaltene Latex wird durch Zusatz von 25 g einer Emulsion eines Copolymeren aus 96 Teilen Ethylacrylat und 4 Teilen Methacrylsäureamid mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% agglomeriert,
40 wobei ein Polybutadienlatex mit einer mittleren Teilchengröße von 350 nm entsteht. Nach Zusetzen von 400 g Wasser, 4 g Na- C_{14} -Alkylsulfonat und 2 g Kaliumperoxodisulfat werden 400 g
45 einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (70:30) innerhalb von 4 Stunden zugeführt. Die Polymerisation erfolgt unter Rühren des Ansatzes bei 75°C. Der Umsatz, bezogen auf Styrol-

Acrylnitril ist praktisch quantitativ. Die erhaltene Pfropfkautschukdispersion wird mittels Magnesiumsulfatlösung gefällt und das abgetrennte Pfropfmischpolymerisat mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

- 5 C) Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 65:35 mit einer Viskositätszahl von $60 \text{ cm}^3/\text{g}$ (gemessen nach DIN 53726 an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid bei 23°C), hergestellt durch kontinuierliche Lösungspolymerisation nach einem Verfahren wie es beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Vieweg/Daumiller, Band V (Polystyrol), Karl-Hanser-Verlag, München 1969, Seite 124, Zeilen 12 ff., beschrieben ist.
- 10 D) Copolymerisat aus α -Methylstyrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 70:30 mit einer Viskositätszahl von $58 \text{ cm}^3/\text{g}$ (gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid bei 23°C), hergestellt durch kontinuierliche Lösungspolymerisation gemäß DE-OS 28 09 180.
- 15 E) Handelsübliches Polymerisat auf Basis von Methylmethacrylat, Styrol und Maleinsäureanhydrid im Gewichtsverhältnis von 20 75:15:10 mit einer Viskositätszahl von $70 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ (gemessen nach DIN 53726 an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid (Plexiglas® HW 55, Roehm)
- F) Kondensationsprodukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin mit 25 einer relativen Viskosität von 1,13, gemessen an einer 0,5 Gew.-%igen Lösung in Dichlormethan bei 25°C (Phenoxy® der Union Carbide Corporation).

Herstellung der Formmassen

- 30 (Beispiele 1 bis 8)

Die Komponenten A) bis F) wurden auf einem Zweiwellenextruder (ZSK 30 der Fa. Werner & Pfleiderer) bei 250°C und 200 Upm gemischt, als Strang ausgetragen, gekühlt und granuliert.

- 35 Die Herstellung der Probekörper erfolgte auf einer Arburg Allrounder Spritzgußmaschine bei 250°C .

Die Zusammensetzung der Formmassen ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

Prüfung der Materialeigenschaften

- 40 Die Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur und -40°C wurde nach DIN 53453/ISO 179-2 bestimmt. Die multiaxiale Zähigkeit wurde bei Raumtemperatur und -40°C nach ISO 6603/4 bestimmt.
- 45 Die Bestimmung der Streckspannung und die Ermittlung des Elastizitätsmoduls E erfolgten jeweils nach DIN 53455.

18

Der Schmelzindex MVI (Melt Volume Index) wurde nach DIN 53735 bei 220°C und 10 Kilopond Belastung, 260°C und 5 Kilopond Belastung sowie bei 280°C und 5 Kilopond Belastung bestimmt.

Die Verarbeitungsstabilität wurde anhand der MVI-Werte, gemessen 5 nach 4-minütiger Verweilzeit (Anfangswert MVI_4) und nach 15-minütiger Verweilzeit (MVI_{15}), ermittelt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

	Bsp 1	Bsp 2	VBsp 3	VBsp 4	Bsp 5	Bsp 6	VBsp 7	VBsp 8
Komponente A [Gew.-%]	30	30	30	30	56	56	56	56
Komponente B [Gew.-%]	18	18	18	18	18	18	18	18
Komponente C [Gew.-%]	9	9	9	9	9	9	9	9
Komponente D [Gew.-%]	43	43	43	43	17	17	17	17
Komponente E [Gew.-%]	1,5	3	-	-	1,5	3	-	-
Komponente F [Gew.-%]	1,5	-	3	-	1,5	-	3	-
Kerbschlagzähigkeit bei 23°C [kJ/m ²]	31	27	15	21	49	49	34	45
Kerbschlagzähigkeit bei -40°C [kJ/m ²]	17	16	8	15	11	11	3	11
Schlagzähigkeit bei -40°C [kJ/m ²]	175	168	154	140	330	320	260	320
Multiaxiale Zähigkeit bei 23°C [Nm]	39	34	19	33	45	43	42	42
Multiaxiale Zähigkeit bei -40°C [Nm]	9	4	1	2	48	41	33	41
MVI (220/10) [ml/10']	2,6	4,2	3,9	6,1	2,7	3,7	2,6	3,7
MVI (260/5) [ml/10']	7,4	11,4	1	15,5	7,6	8,1	1	11
MVI ₄ (280/5) [ml/10']	25,2	29,5	23,0	38,7	20,0	20,2	9,2	28
MVI ₁₅ (280/5) [ml/10']	24,9	32,6	6,6	35,9	20,2	24,8	< 0,2	39
MVI ₁₅ -MVI ₄ [ml/10']	-0,3	+3,1	-16,4	-2,8	-0,2	+4,6	-9	+11
Streckspannung [N/mm ²]	n.b.	60	n.b.	58	n.b.	56	n.b.	54

VBsp = Vergleichsbeispiel

n.b. = nicht bestimmt

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, lassen sich durch Zugabe der an sich spröden Komponente E die mechanischen Eigenschaften, wie Zähigkeiten und Streckspannung der Formmassen bei Raumtemperatur 5 und in der Kälte verbessern. Die Effekte sind bei Formmassen mit geringerem Polycarbonatgehalt ausgeprägter. Durch Zusatz der Komponente F) in Verbindung mit Komponente E) kann eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden. Der Einsatz der Komponente F) alleine führt hingegen zu einer deutlichen 10 Verschlechterung der Werte, selbst im Vergleich zu Formmassen ohne die Zusätze E) und F).

Bezüglich der Verarbeitungsstabilität wird deutlich, daß durch die Komponente E) bei kleineren Polycarbonatgehalten ein Molekulargewichtsaufbau des Polymeren bei der Konfektionierung (negatives Δ MVI) vermieden wird (Beispiele 1 und 2 gegenüber VBsp 4) 15 und bei höherem Polycarbonatgehalt ein nicht erwünschter Molekulargewichtsabbau in geringerem Maße auftritt (Beispiele 5 und 6 gegenüber VBsp 8). Bei gemeinsamer Verwendung der Komponenten E) 20 und F) werden Formmassen erhalten, deren MVI-Werte sich bei thermischer Belastung nicht mehr ändern, was als besonders vorteilhaft zu werten ist. Hingegen führt die alleinige Verwendung der Komponente F) zu einer deutlichen Verringerung des MVI-Wertes, was auf einen unerwünschten Molekulargewichtsaufbau hindeutet.

25

135/hz

30

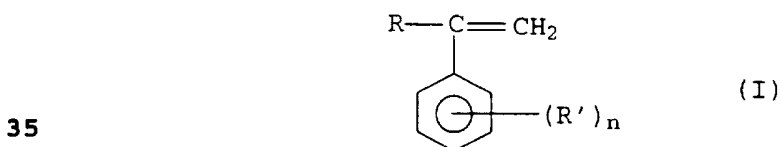
35

40

45

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche
 5 Komponenten,
- A) 10 bis 90,9 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats,
- 10 B) 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines Propfcopolymerisats, aufgebaut aus
- b₁) 20 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus wenigstens einem kautschukelastischen Polymer mit einer Glas-
 temperatur unterhalb von 0°C und
- 15 b₂) 20 bis 80 Gew.-% einer Pfropfaufgabe mit einer Glas-
 temperatur oberhalb 50°C, die aus zwei Monomeren b₂₁) und
 b₂₂) aufgebaut ist,
- C) 2 bis 70 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisats aus
 20 c₁) 50 bis 90 Gew.-% Styrol und
 c₂) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat oder deren Mischungen
 mit einer Glas-temperatur oberhalb von 50°C und einer Viskositätszahl im Bereich von 40 bis 160 cm³/g,
 25
- D) 2 bis 70% Gew.-% eines vom Copolymer C) verschiedenen thermoplastischen Copolymerisats, das
 d₁) 50 bis 99 Gew.-% Styrol, substituierte Styrole der all-
 gemeinen Formel I,
 30



in der R für einen C₁-C₈-Alkylrest oder ein Wasserstoffatom steht, R' für einen C₁-C₈-Alkylrest steht und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 annimmt,

40

oder deren Mischungen sowie

- d₂) 1 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Maleinimid, das gegebenenfalls am Stickstoffatom eine C₁-C₈-Alkylgruppe oder C₆-C₂₀-Arylgruppe aufweist, oder C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylamid,
- 45

C₁-C₈-Alkylvinylether oder deren Mischungen einpolymerisiert enthält,

- 5 E) 0,1 bis 25 Gew.-% wenigstens eines Copolymerisats, aufgebaut aus
- e₁) 50 bis 99 Gew.-% einer Mischung aus
- e₁₁) 80 bis 100 Gew.-% mindestens eines C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylats und/oder C₅-C₈-Cycloalkyl(meth)acrylats und
- 10 e₁₂) bis zu 20 Gew.-% mindestens eines C₁-C₁₀-Alkylacrylats,
- e₂) 0,5 bis 20 Gew.-% Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure oder Maleinimid, das gegebenenfalls am Stickstoff eine C₁-C₈-Alkyl- oder C₆-C₂₀-Arylgruppe aufweist, oder deren Mischungen und
- 15 e₃) 0,5 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Vinylaromaten, der gegebenenfalls am aromatischen Kern mit einem oder zwei C₁-C₄-Alkylresten substituiert ist, und
- 20 F) 0 bis 12,5 Gew.-% wenigstens einer polymeren, OH-Gruppenhaltigen Verbindung,
- G) 0 bis 50 Gew.-% Additive, Hilfsstoffe und/oder faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen, wobei die
- 25 Gewichtsanteile der Komponenten E und F zusammen maximal 25 Gew.-% ausmachen und sich die Gewichtsanteile der Komponenten A bis G zu 100 Gew.-% addieren.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, bestehend aus
- 30 der Komponente A) in einer Menge von 20 bis 86 Gew.-%, der Komponente B) in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, der Komponente C) in einer Menge von 4,4 bis 70 Gew.-%, der Komponente D) in einer Menge von 4,4 bis 70 Gew.-%, der Komponente E) in einer Menge von 0,1 bis 16 Gew.-%,
- 35 der Komponente F) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, der Komponente G) in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, mit der Maßgabe, daß die Komponenten E und F zusammen maximal 20 Gew.-% ausmachen.
- 40 3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 oder 2 mit einer Pfropfgrundlage b_{1a}) oder b_{1b}), wobei die Pfropfgrundlage b_{1a}) aus einem Copolymerisat aus
- b_{11a}) 50 bis 100 Gew.-% Butadien und/oder Isopren und
- b_{12a}) bis zu 50 Gew.-% copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaut ist, und
- 45 die Pfropfgrundlage b_{1b}) aus

- b_{11b}) 50 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines C₁-C₁₀-Alkylacrylats
- b_{12b}) 0 bis 29,9 Gew.-% mindestens eines copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren und
- 5 b_{13b}) 0,1 bis 5 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionell vernetzenden Monomeren aufgebaut ist.
4. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, in der die Pfropfgrundlage b₁ aus einem vernetzten Butadienpolymer, 10 das bis zu 50 Gew.-% Styrol oder Acrylnitril einpolymerisiert enthält, aufgebaut ist.
5. Thermoplastische Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in denen die Pfropfaufgabe b₂) aufgebaut ist aus 15 b₂₁) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I und b₂₂) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Maleinimid, das gegebenenfalls am Stickstoffatom eine C₁-C₈-Alkylgruppe oder 20 eine C₆-C₂₀-Arylgruppe aufweist, (Meth)acrylamid, C₁-C₈-Alkylvinylether oder deren Mischungen.
6. Thermoplastische Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B aufgebaut ist aus 20 bis 80 Gew.-% eines grobteiligen Pfropfmischpolymerisats, das eine mittlere Teilchengröße von 200 bis 700 nm (d₅₀-Wert der integralen Masseverteilung) aufweist und 20 bis 80 Gew.-% eines feinteiligen Pfropfmischpolymerisats, das eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 180 nm 30 (d₅₀-Wert der integralen Masseverteilung) aufweist.
7. Thermoplastische Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der die Komponente C eine Viskositätszahl im Bereich von 50-120 cm³/g aufweist. 35
8. Thermoplastische Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in der es sich bei der Komponente D um ein Copolymerisat der Monomerkombinationen Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat; α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat; Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat; Styrol mit Maleinsäureanhydrid; Styrol mit Maleinimid, das gegebenenfalls am Stickstoffatom eine C₁-C₈-Alkyl- oder C₆-C₂₀-Arylgruppe aufweist, und gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid, handelt. 40 45

24

9. Verwendung der thermoplastischen Formmassen aus einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern, Halbzeugen oder Folien.
- 5 10. Formkörper, Halbzeuge oder Folien, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen der Ansprüche 1 bis 8.

135/hz

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 97/02791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L69/00 C08L25/12 //(C08L69/00,25:12,51:04,33:12)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 601 473 A (BASF) 15 June 1994	1,3-10
Y	see claims 1-6; examples 1-4 ---	2
Y	DE 34 30 689 A (BAYER) 6 March 1986 see page 17, line 17-27; claim 1; tables 1,2 ---	1,3-10
Y	DE 42 11 061 A (BASF) 7 October 1993 see claim 1; example 1; table 1 ---	2
A	EP 0 522 314 A (BASF) 13 June 1992 see claim 1 ---	1
A	EP 0 356 979 A (BASF) 7 March 1990 see claim 1 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

8 August 1997

10.09.97

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Devriese, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP 97/02791
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 601473 A	15-06-94	DE 4241555 A US 5393836 A	16-06-94 28-02-95

DE 3430689 A	06-03-86	CA 1231487 A DE 3561738 A EP 0174503 A JP 61060753 A US 4631311 A	12-01-88 07-04-88 19-03-86 28-03-86 23-12-86

DE 4211061 A	07-10-93	NONE	

EP 522314 A	13-01-93	DE 4121975 A US 5290859 A	07-01-93 01-03-94

EP 356979 A	07-03-90	DE 3829828 A	15-03-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. .ales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02791

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08L69/00 C08L25/12 //(C08L69/00,25:12,51:04,33:12)

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 601 473 A (BASF) 15.Juni 1994	1,3-10
Y	siehe Ansprüche 1-6; Beispiele 1-4 ---	2
Y	DE 34 30 689 A (BAYER) 6.März 1986 siehe Seite 17, Zeile 17-27; Anspruch 1; Tabellen 1,2 ---	1,3-10
Y	DE 42 11 061 A (BASF) 7.Oktober 1993 siehe Anspruch 1; Beispiel 1; Tabelle 1 ---	2
A	EP 0 522 314 A (BASF) 13.Juni 1992 siehe Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 356 979 A (BASF) 7.März 1990 siehe Anspruch 1 -----	1

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. August 1997	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 10. 09. 97
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Devriese, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02791

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 601473 A	15-06-94	DE 4241555 A US 5393836 A	16-06-94 28-02-95
DE 3430689 A	06-03-86	CA 1231487 A DE 3561738 A EP 0174503 A JP 61060753 A US 4631311 A	12-01-88 07-04-88 19-03-86 28-03-86 23-12-86
DE 4211061 A	07-10-93	KEINE	
EP 522314 A	13-01-93	DE 4121975 A US 5290859 A	07-01-93 01-03-94
EP 356979 A	07-03-90	DE 3829828 A	15-03-90