

(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
3. Januar 2013 (03.01.2013)

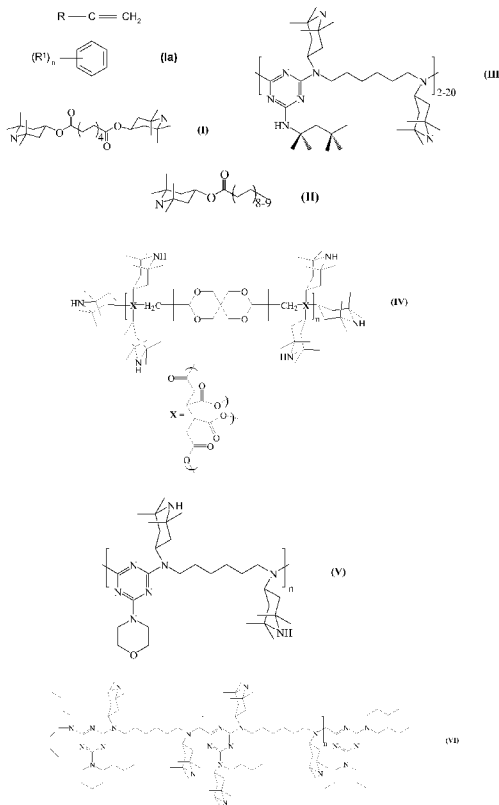


(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/000747 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08L 67/02 (2006.01) *C08K 5/17* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/061540
- (22) **Internationales Anmeldedatum:** 17. Juni 2012 (17.06.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:** 11171556.1 27. Juni 2011 (27.06.2011) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** WEBER, Martin [DE/DE]; Diedesfelder Str. 26, 67487 Maikammer (DE). MINKWITZ, Rolf [DE/DE]; Uhlandstr. 12, 68167 Mannheim (DE). CHOI, Nok-young [KR/DE]; Lisztstr.
- 168, 67061 Ludwigshafen (DE). EIBECK, Peter [DE/DE]; Lichtenbergerstr. 2, 67346 Speyer (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) **Title:** WEATHER-RESISTANT POLYESTER MOULDING COMPOUNDS COMPRISING STYRENE COPOLYMERS
- (54) **Bezeichnung :** WITTERUNGSBESTÄNDIGE POLYESTERFORMMASSEN MIT STYROLKOPOLYMEREN



(57) **Abstract:** The invention relates to thermoplastic moulding compounds, comprising: A) 2 to 99.8 wt.% of at least one polyester; B) 0 to 49.9 wt.% of a rubber-free copolymerisable which differs from C) and/or G) and consists of b₁) 60 to 95 wt.% of styrene or substituted styrenes of general formula (Ia), or mixtures thereof, in which R represents an alkyl group comprising between 1 and 8 C atoms, or a hydrogen atom, R¹ represents an alkyl group comprising between 1 and 8 C atoms, and n has the value 1, 2 or 3, and b₂) 5 to 40 wt.% of at least one unsaturated nitrile; C) 0 to 49.9 wt.% of one or more impact-modified graft rubbers without an olefinic double bond in the rubber phase; D) 0.1 to 1 wt.% of a compound of formula (II); E) 0.1 to 1 wt.% of a mixture of compounds of formula (III); F) 0 to 1 wt.% of a mixture of compounds of formula (IV) wherein n = 2 to 20, or 0 to 1 wt.% of a mixture of compounds of formula (V) wherein n = 2 to 20, or 0 to 1 wt.% of a mixture of compounds of formula (VI) wherein n = 2 to 20, or mixtures thereof; G) 0 to 30 wt.% of a copolymer consisting of g₁) 49.5 to 99.5 wt.% of structural units derived from one or more vinyl aromatic monomers, g₂) 0 to 50 wt.% of structural units derived from one or more vinyl cyanides, g₃) 0.5 to 40 wt.% of structural units derived from one or more dicarboxylic acid anhydrides, and g₄) 0 to 25 wt.% of structural units derived from further copolymerisable monomers, the weight percentages of component G) relating, in each case, to the total weight of the structural units derived from components g₁, g₂, g₃ and g₄, and together producing 100 wt.%; and H) 0 to 60 wt.% of further additives; and the sum of the weight percentages for A) to H) equalling 100%.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/000747 A1



TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 2 bis 99,8 Gew.-% mindestens eines Polyesters, B) 0 bis 49,9 Gew.-% eines kautschukfreien Copolymerisates, verschieden von C) und/oder G) aus, b₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (Ia) oder deren Mischungen, worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und b₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, C) 0 bis 49,9 Gew.-% eines oder mehrerer schlagzählmodifizierter Pfropfkautschuke ohne olefinische Doppelbindung in der Kautschukphase. D) 0,1 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der Formel (I), E) 0,1 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (II), F) 0 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (III) oder 0 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (IV), wobei n = 2 bis 20 oder 0 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (V): n = 2 bis 20 oder 0 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (VI), n = 2 bis 20 oder deren Mischungen, G) 0 bis 30 Gew.-% eines Copolymeren aus g₁) 49,5 bis 99,5 Gew.-% sich von einem oder mehreren vinylaromatischen Monomeren ableitende Struktureinheiten, g₂) 0 bis 50 Gew.-% sich von einem oder mehreren Vinylcyaniden ableitende Struktureinheiten, g₃) 0,5 bis 40 Gew.-% sich von einem oder mehreren Dicarbonsäureanhydriden ableitende Struktureinheiten und g₄) 0 bis 25 Gew.-% sich von weiteren copolymerisierbaren Monomeren ableitende Struktureinheiten, wobei die Gew.-% der Komponente G) jeweils auf das Gesamtgewicht der sich von den Komponenten g₁, g₂, g₃ und g₄ ableitenden Struktureinheiten bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben, H) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozent A) bis H) 100 % ergibt.

Witterungsbeständige Polyesterformmassen mit Styrolcopolymeren

Beschreibung

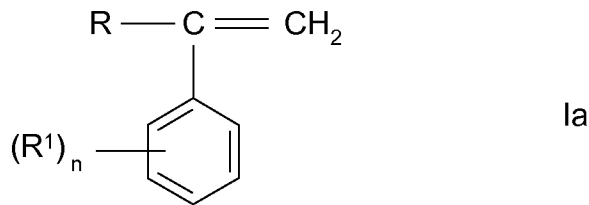
5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 2 bis 99,8 Gew.-% mindestens eines Polyesters.

10

B) 0 bis 49,9 Gew.-% eines kautschukfreien Copolymerisates, verschieden von C und/oder G aus,

b₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel Ia oder deren Mischungen



15

worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und

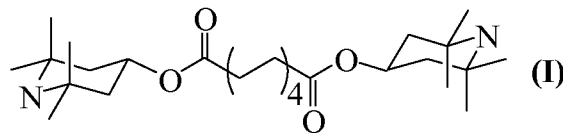
20

b₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

C) 0 bis 49,9 Gew.-% eines oder mehrerer schlagzähmodifizierter Pfropfkautschuke ohne olefinische Doppelbindung in der Kautschukphase.

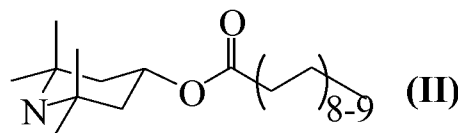
25

D) 0,1 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der Formel (I)

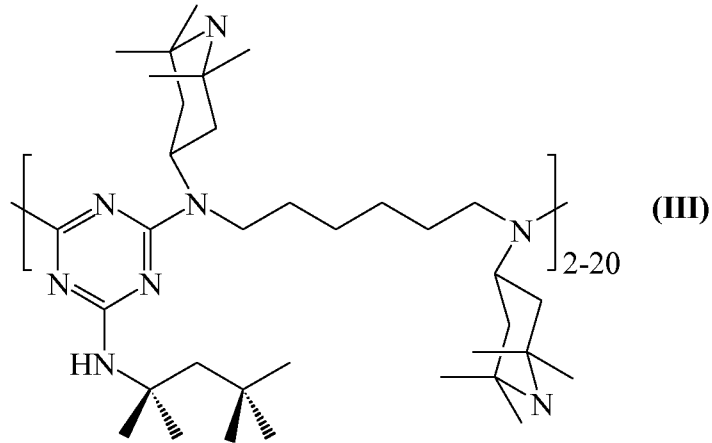


30

E) 0,1 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (II)

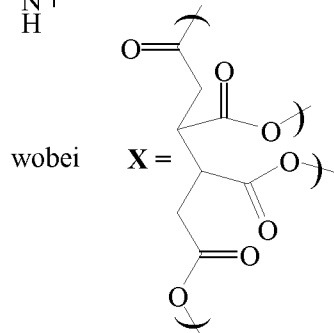
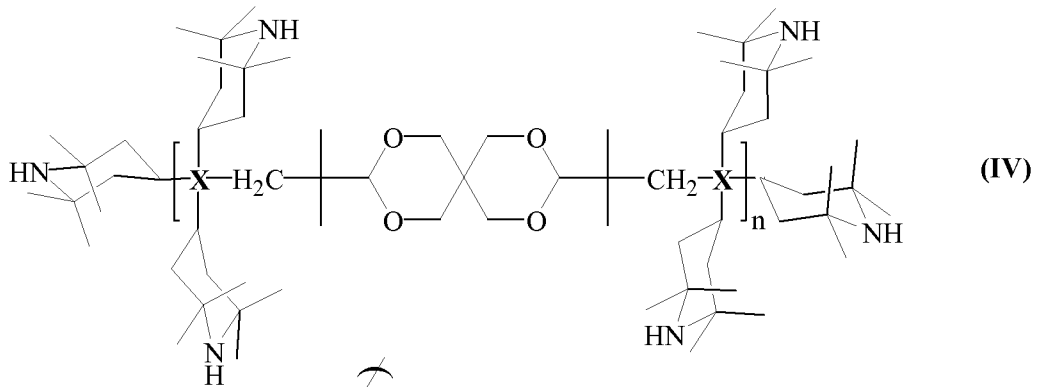


F) 0 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (III)



5

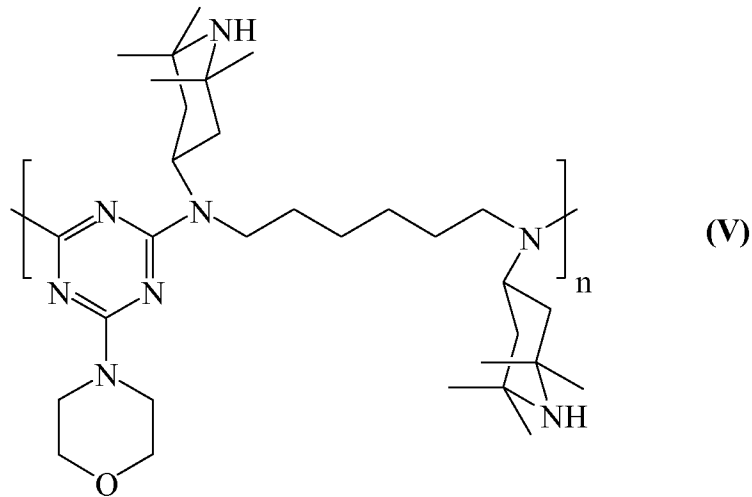
oder 0 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (IV)



n = 2 bis 20

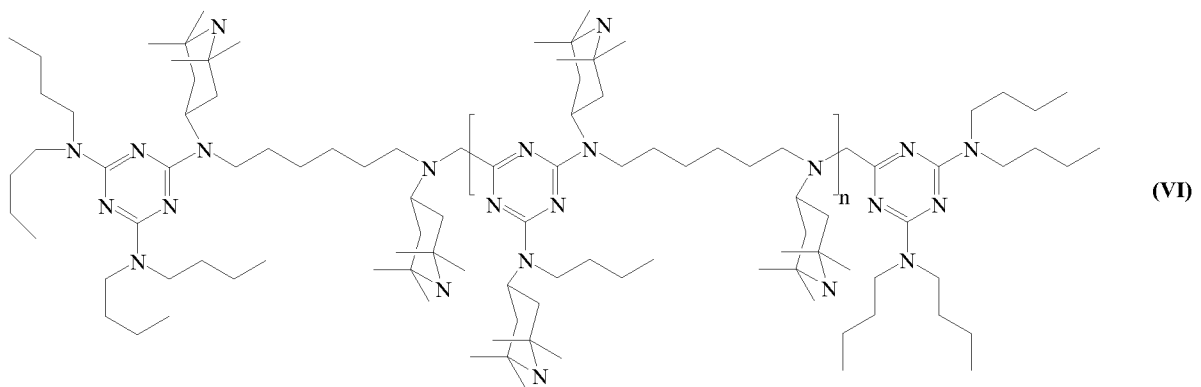
10

oder 0 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (V):



$n = 2 \text{ bis } 20$

5 oder 0 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (VI)



$n = 2 \text{ bis } 20$

- 10 oder deren Mischungen,
- G) 0 bis 30 Gew.-% eines Copolymeren aus
- 15 g₁) 49,5 bis 99,5 Gew.-% sich von einem oder mehreren vinylaromatischen Monomeren ableitende Struktureinheiten,
- g₂) 0 bis 50 Gew.-% sich von einem oder mehreren Vinylcyaniden ableitende Struktureinheiten,
- 20 g₃) 0,5 bis 40 Gew.-% sich von einem oder mehreren Dicarbonsäureanhydriden ableitende Struktureinheiten und

g₄) 0 bis 25 Gew.-% sich von weiteren copolymerisierbaren Monomeren ableitende Struktureinheiten,

5 wobei die Gew.-% der Komponente G jeweils auf das Gesamtgewicht der sich von den Komponenten g₁, g₂, g₃ und g₄ ableitenden Struktureinheiten bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben,

H) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

10 wobei die Summe der Gewichtsprozent A) bis H) 100 % ergibt.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie Fasern, Folien und Formkörper, welche aus den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erhältlich sind.

15 Polymermischungen finden in der Technik zunehmendes Interesse, da sie maßgeschneiderte Eigenschaftskombinationen bieten. Von besonderem Interesse sind dabei Polymermischungen aus unverträglichen Polymeren, die ungewöhnliche Eigenschaftskombinationen aufweisen. Polymermischungen auf Basis von Polyestern und Styrolcopolymeren sind seit Jahren bekannt (DE 33 36 499, US 4,485,212, EP 135 677). Aufgrund der Unverträglichkeit zwischen Polyester und Styrolcopolymeren weisen diese Produkte jedoch ungenügende mechanische Eigenschaften auf.

25 In der Literatur werden daher verschiedene Ansätze diskutiert, die Verträglichkeit der Phasen zu verbessern, wobei vor allem funktionalisierte Styrolcopolymere (EP 284 086, US 4,902,749, US 5,310,793, Lee P.-C., Kuo W.-F., Chang F.-C., Polymer 1994, 35, 5641,) und reaktive Acrylatcopolymere (EP 573 680, US 4,352,904, Hage E., Hale W., Keskkula H., Paul D.R. Polymer, 1997, 38, 3237) verwendet werden.

30 Um insbesondere den steigenden Anforderungen der Automobilindustrie nach witterungsstabilen Produkten gerecht zu werden, sind bereits stabilisierte Formmassen auf Basis von Polyestern und acrylesterhaltigen Formmassen bekannt. So beschreibt z.B. die EP 708800 die Stabilisierung von Formmassen die u.a. aus PBT und ASA bestehen können mit einer Kombination aus sterisch gehindertem Phenol und Metalloxiden. Gegenstand der EP 1363883 sind alkoxyverbrückte, sterisch gehinderte Aminstabilisatoren für Formmassen, welche auch Polyester und Styrolcopolymere enthalten können.

40 Mit den bisher bekannten Stabilisatorsystemen können die Anforderungen der Automobilindustrie nach witterungsstabilen Formmassen nicht vollständig erfüllt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Blends aus Polyester mit Kautschuken und gegebenenfalls SAN zur Verfügung zu stellen, welche gute Dauergebrauchsbeständigkeit und

eine hohe Verarbeitungsstabilität besonders bei hohen Mischungstemperaturen aufweisen. Insbesondere soll die Witterungsstabilität verbessert werden.

5 Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 2 bis 99,8, bevorzugt 2 bis 98,8, bevorzugt 20 bis 97 und insbesondere 40 bis 85 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters.

10

Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

15

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylterephthalate, insbesondere solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

20

Derartige Polyalkylterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

25

Diese Polyalkylterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

30

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

35

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Dirole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

40

Als besonders bevorzugte Polyester A) sind Polyalkylterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylterephthalat, Polypropylterephthalat und Polybutylterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise

bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 ml/g (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C)) gemäß ISO 1628.

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 1,0 bis 35 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im Allgemeinen:

- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgussverarbeitung, Anfahrware bei der Spritzgussverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
- 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

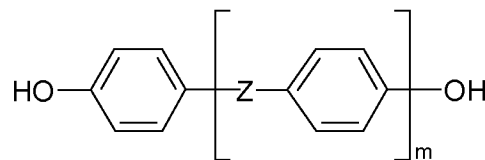
Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 10 mm, vorzugsweise kleiner 8 mm betragen sollte.

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise <0,2 %, insbesondere <0,05 %.

- 5 Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



15 in der Z eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylgruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylgruppen auch C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

- 25 Dihydroxydiphenyl,
Di-(hydroxyphenyl)alkan,
Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,
Di-(hydroxyphenyl)sulfid,
Di-(hydroxyphenyl)ether,
30 Di-(hydroxyphenyl)keton,
Di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,
 α,α' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,
Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol
- 35 Resorcin und Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

4,4'-Dihydroxydiphenyl,

2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan

- 5 α,α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

10

2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan

2,2-Di-(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan,

1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,

3,4'-Dihydroxybenzophenon,

15

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und

2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

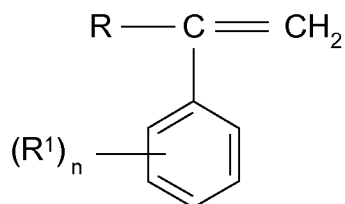
oder deren Mischungen bevorzugt.

- 20 Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

- 25 Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymeren wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US A 3651014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

- 30 Als Komponente B) können erfindungsgemäß 0 bis 49,9, bevorzugt 1 bis 49,9, insbesondere 2 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% mindestens eines kautschukfreien Copolymerisates, verschieden von C und/oder G aus

- b₁) 60 bis 95, vorzugsweise 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel Ia oder deren Mischungen



Ia

35

worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und

b₂) 5 bis 40, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils.

Bevorzugte Reste R sind Methyl, Ethyl oder Wasserstoff und

Bevorzugte Reste R¹ sind Methyl, Ethyl oder Wasserstoff.

5 Bevorzugte Komponenten b₁) sind Styrol oder α -Methylstyrol oder deren Mischungen.

Bevorzugte Komponenten b₂) sind Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

Die Copolymerisate B) sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

10 Bevorzugte Komponenten B) sind aufgebaut aus b₁) 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 85 Gew.-%, insbesondere 70 bis 83 Gew.-%, Styrol und b₂) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, insbesondere 17 bis 30 Gew.-%, Acrylnitril sowie b₃) 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0 bis 3 Gew.-%, weitere Monomere, wobei die Gew.-% jeweils bezogen sind auf das Gewicht der Komponente B und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

15 Weiterhin bevorzugte Komponenten B) sind aufgebaut aus b₁) 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, insbesondere 65 bis 78 Gew.-%, α -Methylstyrol und b₂) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 22 bis 35 Gew.-%, Acrylnitril sowie b₃) 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0 bis 3 Gew.-%, weitere Monomere, wobei die Gew.-%
20 % jeweils bezogen sind auf das Gewicht der Komponente B) und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Ebenfalls bevorzugte Komponenten B) sind Mischungen dieser Styrol-Acrylnitril-Copolymere, oder α -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymere mit N-Phenylmaleinimid-Styrol-Acrylnitril-
25 Terpolymeren.

Als oben genannte weitere Monomere sind alle copolymerisierbaren Monomere einsetzbar wie beispielsweise p-Methylstyrol, t-Butylstyrol, Vinyl-naphthalin, Alkylacrylate und/oder Alkylmethacrylate, beispielsweise solche mit C₁- bis C₈-Alkylresten, N-Phenylmaleinimid oder deren Mischungen.
30

Die Copolymerisate B) sind an sich bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- und Massepolymerisation herstellen. Sie weisen Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 160 ml/g auf, dies entspricht mittleren Molekulargewichten Mw (Gewichtsmittelwert) von 40 000 bis 2 000 000 g/mol.
35

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 49,9, insbesondere 1 bis 49,9, bevorzugt 1 bis 40 und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer schlagzähmodifizierter Pfropfkautschuke ohne olefinische Doppelbindung in der Kautschukphase.
40

Eine Methode zur Charakterisierung des Vernetzungszustandes von vernetzten Polymerteilchen ist die Messung des Quellungsindex QI, der ein Maß für die Quellbarkeit eines mehr oder

weniger stark vernetzten Polymeren durch ein Lösemittel ist. Übliche Quellungsmittel sind beispielsweise Methylethylketon oder Toluol. Bevorzugt liegt der QI des Ppropfcopolymerisates C der erfindungsgemäßen Formmassen im Bereich QI = 6 bis 60. Bevorzugt wird ein QI von 6 bis 18 besonders bevorzugt von 7 bis 15 in Toluol.

5

Die Bestimmung des QI erfolgt gemäß:

Zur Bestimmung des Quellungsindex wird eine wässrige Dispersion des Ppropfcopolymerisates C auf einem Blech bei 80°C unter leichtem Vakuum (600 bis 800 mbar) und Stickstoffatmosphäre über Nacht getrocknet. Von dem ca. 2 mm dicken übrigbleibenden Film wird anschließend eine 1 cm² große Scheibe abgeschnitten und in 50 ml Toluol in einem Penicillinglas über Nacht gequollen. Das überstehende Toluol wird abgesaugt, der gequollene Film gewogen und über Nacht bei 80°C getrocknet. Das Gewicht des getrockneten Films wird bestimmt. Der Quellungsindex ergibt sich aus dem Quotienten der Gewichte des gequollenen Gels und des getrockneten Gels.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das kautschukelastische Ppropfcopolymerisat C aufgebaut aus

- C₁ 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 80 Gew.-%, insbesondere 55 bis 65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Ppropfgrundlage C₁ mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C, und
- C₂ 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 35 bis 45 Gew.-%, einer Ppropfauflage C₂ mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von 30°C

25 bezogen auf C.

Komponente C₁ ist dabei aufgebaut aus

- C₁₁ 60 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 99,9 Gew.-%, mindestens eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure, vorzugsweise C₄ bis C₈-Alkylacrylaten, insbesondere n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat,
- C₁₂ 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Butylendiacylat, Divinylbenzol, Butaindioldimethacrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Diallylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Triallylmethacrylat, Triallylisocyanurat, besonders bevorzugt Diallylphthalat, Allylmethacrylat und/oder Dihydrodicyclopentadienylacrylat (DCPA) und
- C₁₃ 0 bis 39,9 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 19,9 Gew.-% harte Polymere bildenden Monomeren, wie Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat oder Vinylether.

40

Komponente C₂ ist dabei aufgebaut aus

5 C₂₁ 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 85 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren, insbesondere des Styrols, α -Methylstyrols oder N-Phenylmaleinimids und

C₂₂ 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% eines polaren, copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere des Acrylnitrils, (Meth)acrylsäureesters oder Methacrylnitrils oder deren Mischungen.

10 Bei der Komponente C handelt es sich um ein Pflropfcopolymerisat umfassend eine Pflropfundlage C₁ und mindestens eine Pflropfauflage C₂. Das Pflropfcopolymerisat C kann einen mehr oder weniger perfekt ausgeprägten Kern-Schale-Aufbau aufweisen (Pflropfundlage C₁ stellt den Kern dar, die Pflropfauflage C₂ die Schale), es ist aber auch möglich, dass die Pflropfauflage C₂ die Pflropfundlage C₁ nur unvollständig umschließt bzw. bedeckt oder aber auch
15 die Pflropfauflage C₂ die Pflropfundlage C₁ ganz oder teilweise durchdringt.

Die Pflropfundlage C₁ 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 Pflropfundlage C₁ einen Kern enthält, wird der Kern bevorzugt aus einem harten Polymerisat, insbesondere Polystyrol oder einem Styrolcopolymer, gebildet. Solche Pflropfkern und deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in EP-A 535456 und EP-A 534212 beschrieben.
20 Selbstverständlich ist es auch möglich, zwei oder mehr Pflropfundlagen C₁ einzusetzen, die sich beispielsweise in ihrer Zusammensetzung oder in der Teilchengröße voneinander unterscheiden. Solche Mischungen unterschiedlicher Pflropfundlagen 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
25 aufgearbeitet und die erhaltenen Pflropfundlagen anschließend vermischt werden.
30

Das Pflropfcopolymerisat C kann zwischen der Pflropfundlage C₁ und der Pflropfauflage C₂ ein oder mehrere weitere Pflropfauflagen bzw. -hüllen oder -schalen aufweisen -beispielsweise mit anderen Monomierzusammensetzungen-, bevorzugt weist das Pflropfcopolymer C aber außer
35 der Pflropfauflage C₂ keine weiteren Pflropfauflagen bzw. -hüllen oder -schalen auf.

Das Polymerisat der Pflropfundlage C₁ hat üblicherweise eine Glasübergangstemperatur unter 0°, vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter (-20)°C, insbesondere unter (-30)°C. Ein Polymerisat aus den die Pflropfauflage C₂ bildenden Monomeren besitzt üblicherweise eine
40 Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C, insbesondere mehr als 50°C (jeweils ermittelt nach DIN 53765).

Die Pffropfcopolymerisate C haben üblicherweise eine mittlere Teilchengröße d_{50} von 50 bis 1200 nm, bevorzugt 50 bis 800 nm, besonders bevorzugt 50 bis 600 nm. Diese Teilchengrößen können erzielt werden, wenn man als Pffropfgrundlage C_1 mittlere Teilchengrößen d_{50} von 50 bis 1000 nm, bevorzugt 50 bis 700 nm besonders bevorzugt 50 bis 500 nm verwendet. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Teilchengrößenverteilung monomodal. Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente C bimodal, wobei 60 bis 90 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 200 nm und 10 bis 40 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 200 bis 800 nm aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente C. 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 HDC gemessen wurden (W. Wohlleben and H. Schuch in Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes, 2010, Editors: Luis M. Gugliotta and Jorge R. Vega, p. 130 – 153).

Die Pffropfcopolymerisate C können durch Pffropfpolymerisation der Komponenten C_{21} und C_{22} auf mindestens eine der vorstehend aufgeführten Pffropfgrundlagen C_1 hergestellt werden. Geeignete Herstellverfahren für Pffropfcopolymerisate C sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pffropfcopolymerisate C durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt in Gegenwart von Latices der Komponente C_1 bei Temperaturen von 20 bis 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. Geeignete Polymerisationsverfahren sind beschrieben in WO-A-02/10222, DE-A-28 26 925, DE-A-31 49 358 und DE-C 12 60 135. Der Aufbau der Pffropfaufgaben erfolgt vorzugsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie es beschrieben ist in DE-A- 32 27 555, DE-A-31 49 357, DE-A-31 49 358, DE-A-34 14 118. Das definierte Einstellen der mittleren Teilchengrößen von 50 bis 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. Gemäß dem in der DE-B-12 60 135 beschriebenen Verfahren wird zunächst die Pffropfgrundlage C_1 hergestellt, indem der oder die gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendeten Acrylsäureester C_{11} und die als Vernetzungs- und/oder Pffropfagenz wirkende Verbindung C_{12} , ggf. zusammen mit den weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren C_{13} , in wässriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 90°C, polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie beispielsweise Alkalisalze 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 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,7 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pffropfgrundlage C_1 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 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage C₁ eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie 0 bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α -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 C₁ einen d₅₀-Wert im Bereich von 50 bis 1000 nm, vorzugsweise 50 bis 700 nm, besonders bevorzugt 50 bis 500 nm, besitzt. Die Teilchengrößenverteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng mit einem Polydispersitätsindex < 0.75 sein, entsprechend W. Mächtle and L. Börger, Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles, (Springer, Berlin, 2006). ISBN 3-540-23432-2.

Zur Herstellung des Pfropfpolymerisats C kann in einem nächsten Schritt in Gegenwart des so erhaltenen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats C₁ gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Monomeregemisch aus Komponente C₂₁, bevorzugt Styrol, Komponente C₂₂, bevorzugt Acrylnitril und/oder eines (Meth)acrylsäureesters, und ggf. weiterer ungesättigter Monomere polymerisiert werden. Dabei können die Monomeren C₂₁, C₂₂ und ggf. weitere ungesättigte Monomere einzeln oder in Mischung miteinander zugefügt werden. Beispielsweise kann man zunächst Styrol alleine, und danach eine Mischung aus Styrol und Acrylnitril pfpfropfen. Es ist vorteilhaft, diese Pfpfropfcopolymerisation auf das als Pfpfropfgrundlage dienende vernetzte Acrylsäureesterpolymerisat wieder in wässriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durchzuführen. Die Pfpfropfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pfpfropfgrundlage C₁, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aufzupfpfropfende Monomeregemisch kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen -beispielsweise zum Aufbau mehrerer Pfpfropfauflagen- oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pfpfropfcopolymerisation des Gemisches der Komponenten C₂₁, C₂₂ und ggf. weiterer Monomere in Gegenwart des vernetzenden Acrylsäureesterpolymerisats C₁ wird so geführt, dass ein Pfpfropfgrad von 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente C, im Pfpfropfcopolymerisat C resultiert. Da die Pfpfropfausbeute bei der Pfpfropfcopolymerisation nicht 100% beträgt, sollte vorteilhafter Weise eine etwas größere Menge des Monomeregemisches aus C₂₁, C₂₂ und ggf. weiterer Monomere bei der Pfpfropfcopolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pfpfropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pfpfropfausbeute bei der Pfpfropfcopolymerisation und somit des Pfpfropfgrades des fertigen Pfpfropfcopolymerisats C ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise u.a. durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Regler-

zugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 bis 333). Bei der Emulsions-Pfropfcopolymerisation entstehen im allgemeinen 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymerisat, an freiem, ungepfropftem Copolymerisat der Komponenten C₂₁, C₂₂ und ggf. der weiteren Monomere. Der Anteil des Pfropfcopolymerisats C in dem bei der

5 Pfropfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt kann beispielsweise nach der in US-A-2004/0006178 beschriebenen Methode ermittelt werden.

In weiteren Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren kann die Herstellung der Pfropfgrundlage C₁ in Gegenwart von Saatpartikeln erfolgen und/oder es kann nach der Herstellung der Pfropfgrundlage C₁ und vor dem Aufbringen der Pfropfaufgabe C₂ ein Agglomerations-

10 onsschritt 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.

15 Saatpartikel haben in der Regel eine Teilchengröße d₅₀ von 10 bis 200 nm, bevorzugt 10 bis 180 nm, besonders bevorzugt 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

20 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 α -Methylstyrol, darunter bevorzugt Styrol, Acrylnitril, Alkyl-

25 acrylsäure, 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. 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,

30 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 C₁₁, C₁₂ und ggf. C₁₃ zuzufügen.

Verfahren zur teilweisen oder vollständigen Agglomeration der Pfropfgrundlage C₁ sind dem

35 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, Seite 1 bis 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 Pfropfgrundlage zu ag-

40 glomerisieren. Zu letzteren zählen die Zugabe von Elektrolyten oder von anorganischen oder organischen Säuren. Bevorzugt wird die Agglomeration mittels eines Agglomerationspolymerisates vorgenommen. Als solche sind beispielsweise Polyethylenoxidpolymere, Polyvinyl-

ether oder Polyvinylalkohole zu nennen. Zu den geeigneten Agglomerationspolymerisaten zählen des weiteren Copolymerisate die C₁- bis C₁₂- Alkylacrylate oder C₁- bis C₁₂- Methalkylacrylate und polare Comonomere wie Acrylamid, Methacrylamid, Ethylacrylamid, 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 Pfropfgrundlage eingesetzt.

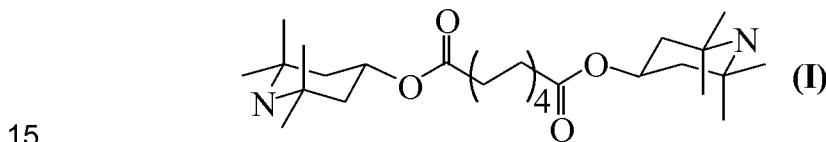
Die erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisate C können so weiterverwendet werden, wie sie in der Reaktionsmischung anfallen, beispielsweise als Latexemulsion oder -dispersion. Alternativ und wie es für die meisten Anwendungen bevorzugt ist, können sie aber auch in einem weiteren Schritt aufgearbeitet werden. Maßnahmen zur Aufarbeitung sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählt z.B., dass die Pfropfcopolymerisate C aus der Reaktionsmischung isoliert werden, z.B. durch Sprühtrocknung, Scherung oder durch Fällern mit starken Säuren oder mittels Nukleierungsmitteln wie anorganischen Verbindungen z.B. Magnesiumsulfat. Die in der Reaktionsmischung vorliegenden Pfropfcopolymerisate C 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.

Das Mischen der Komponenten kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn diese Komponenten beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen dieser Komponenten durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wässrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wässriger Dispersion erhaltenen Produkte C der Pfropfcopolymerisation können auch nur teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Hartmatrix vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pfropfcopolymerisate C) erfolgt.

Bevorzugtes Pfropfpolymerisat C) ist aufgebaut aus

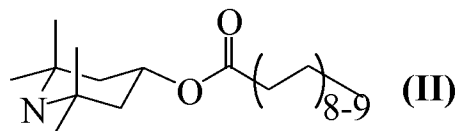
- C₁) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C,
- 5 C₂) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus
- C₂₁) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel Ia oder deren Mischungen,
- 10 C₂₂) 15 bis 35 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils.

Als Komponente D) der erfindungsgemäßen Formmassen wird eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt:



Diese wird in Mengen von 0,1 bis 1, vorzugsweise von 0,2 bis 0,9 und insbesondere von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

- 20 Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 52829-07-9) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise US-A-4 396 769 und den darin zitierten Literaturstellen). Im Handel ist es von BASF SE unter der Bezeichnung Tinuvin® 770 erhältlich.
- 25 Als Komponente E) der erfindungsgemäßen Formmassen wird ein Gemisch der Verbindungen der Formel (II) eingesetzt:

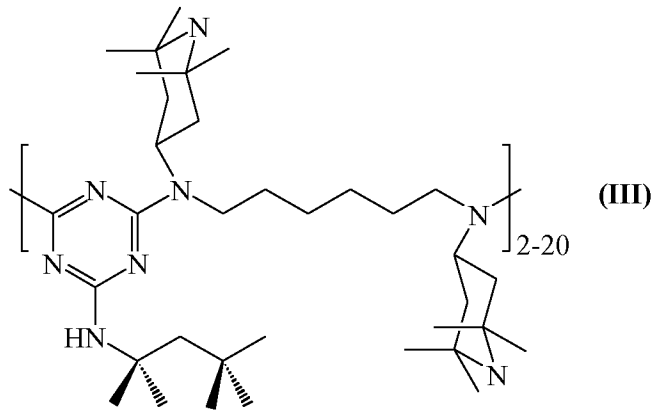


- 30 in Mengen von 0,1 bis 1, vorzugsweise von 0,2 bis 0,9 und insbesondere von 0,2 bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf A bis H.

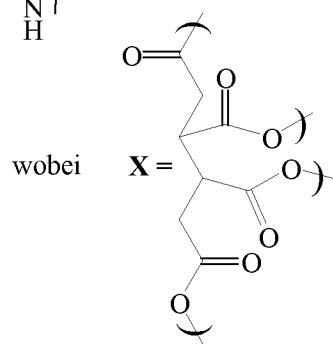
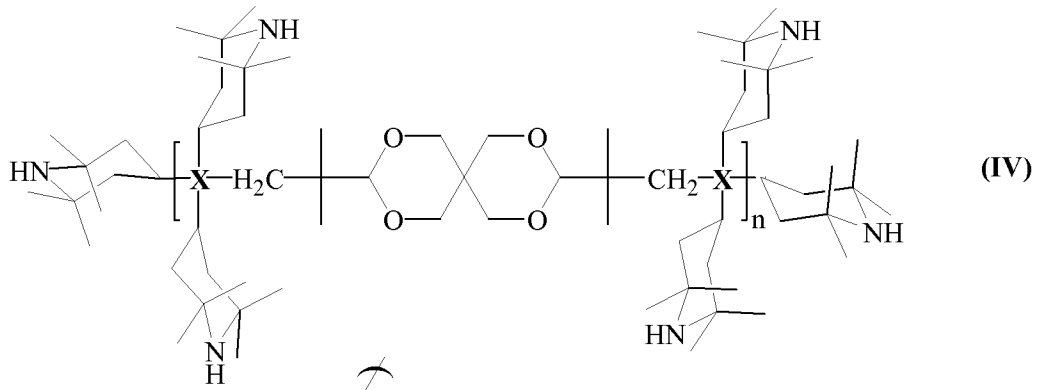
- Diese sterisch gehinderten Amine (CAS Nummer 167078-06-0) und deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (Carlsson et al., Journal of Polymer Science; Polymer Chemistry Edition (1982), 20(2), 575-82). Vertrieben wird es von Cytec Industries unter der Bezeichnung Cyasorb® 3853
- 35

Als Komponente F) der erfindungsgemäßen Formmassen können einzeln oder Mischungen der Verbindungen der Formel (III) bis (VI) eingesetzt werden in Mengen von 0 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 und insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-% .

- 5 Verbindungen der Formel III ist ein Gemisch mit $n = 2$ bis 20:



- 10 Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 71878-19-8) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise EP-A-93 693 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von BASF SE unter der Bezeichnung Chirmassorb® 944.
- 15 Als weitere Komponente F der erfindungsgemäßen Formmassen kann ein Gemisch der Verbindungen der Formel (IV) eingesetzt werden:



5

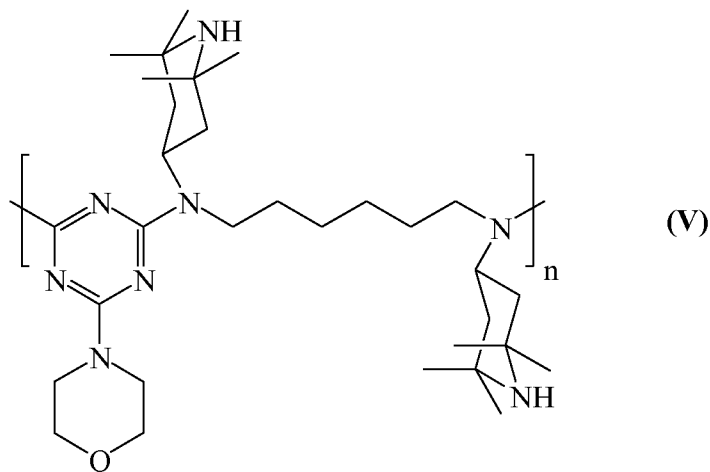
n = 2 bis 20

Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 101357-37-3) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise US-A-5 208 132 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von ADEKA unter der Bezeichnung Adeka Stab® LA-68.

10

Als weitere Komponente F) der erfindungsgemäßen Formmassen kann ein Gemisch der Verbindungen der Formel (V) eingesetzt werden:

15

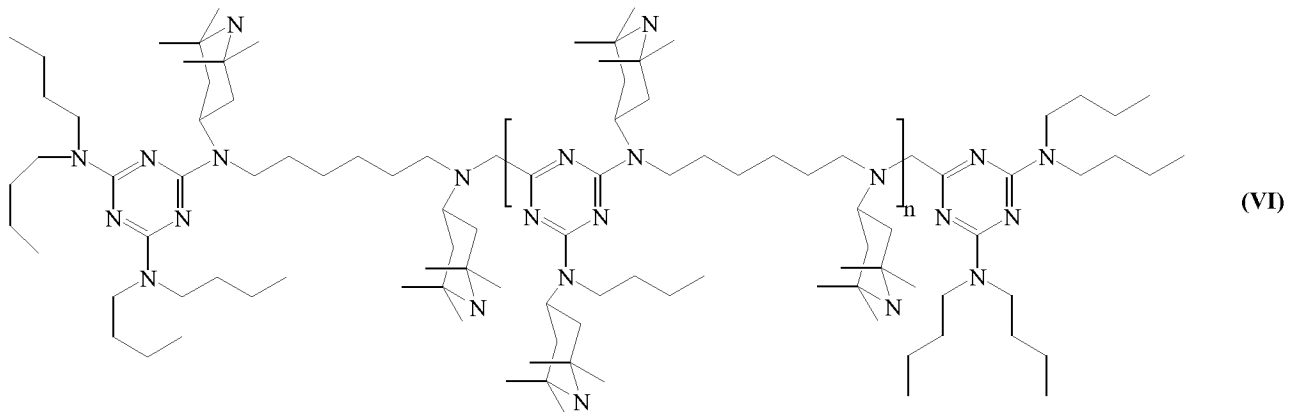


n = 2 bis 20

Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 82451-48-7) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise US-A-4 331 586 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von der Cytec Industries unter der Bezeichnung Cyasorb® UV-3346.

5

Als weitere Komponente F) der erfindungsgemäßen Formmassen kann ein Gemisch der Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden:

10 $n = 2$ bis 20.

Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 192268-64-7) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise EP-A-782 994 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von BASF SE unter der Bezeichnung Chmassorb® 2020.

15

Als Komponente G) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 20 und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% (bezogen auf A bis H) eines Copolymeren aus

- 20 $g_1)$ 49,5 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 49,5 bis 93,5 Gew.-% sich von einem oder mehreren vinylaromatischen Monomeren ableitende Struktureinheiten,
 $g_2)$ 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 50 Gew.-% sich von einem oder mehreren Vinylcyaniden ableitende Struktureinheiten,
 $g_3)$ 0,5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,4 Gew.-% sich von einem oder mehreren Dicarbonsäureanhydriden ableitende Struktureinheiten und
 25 $g_4)$ 0 bis 25 Gew.-% sich von weiteren copolymerisierbaren Monomeren ableitende Struktureinheiten,

wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der sich von den Komponenten $g_1)$, $g_2)$, $g_3)$ und $g_4)$ ableitenden Struktureinheiten bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

30

Bevorzugte Komponenten G) enthalten

- $g_1)$ 49,2 bis 93,2 Gew.-%
 $g_2)$ 6 bis 50 Gew.-%

g₃) 0,8 bis 2,2 Gew.-%

g₄) 0 bis 25 Gew.-%.

5 Als Komponente g₁) kommen alle dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik, beispielsweise DE 100 58 302 A1, beschriebenen vinylaromatischen Monomere in Betracht; bevorzugt werden Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, t-Butylstyrol, Vinylnaphthalin oder deren Mischungen eingesetzt; besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

10 Als Komponente g₂) kommen alle dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik, beispielsweise DE 25 40 517 A1, beschriebenen Vinylcyanide in Betracht; bevorzugt werden Acrylnitril, Methacrylnitril oder deren Mischungen eingesetzt; besonders bevorzugt wird Acrylnitril eingesetzt.

15 Als Komponente g₃) kommen alle dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik beschriebenen Dicarbonsäureanhydride in Betracht; bevorzugt werden Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder deren Mischungen eingesetzt; besonders bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

20 Als Komponente g₄) der erfindungsgemäßen Copolymere G) können weitere, mit den Komponenten g₁), g₂) und g₃) copolymerisierbare und von diesen verschiedene Monomere eingesetzt werden, welche dem Fachmann geläufig sind.

25 Besonders bevorzugt aufgebaut sind die Copolymeren G) aus Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren.

Die Herstellung der Copolymeren G) erfolgt durch Masse- oder Lösungspolymerisation, bevorzugt jedoch als Lösungspolymerisation in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels, beispielsweise Cyclohexan, Ethylbenzol, Toluol oder Dimethylsulfoxid, bevorzugt Ethylbenzol.

30 Sowohl bei der Lösungs- als auch bei der Massepolymerisation kann die Initiierung der Polymerisationsreaktion grundsätzlich durch Zugabe chemischer Polymerisationsinitiatoren erfolgen, wie beispielsweise in DE 100 58 302 A1 beschrieben; bevorzugt erfolgt die Initiierung aber rein thermisch, also ohne Zusatz eines Polymerisationsinitiators. Die Herstellung kann in einem Batch- oder Semibatch-Verfahren erfolgen, bevorzugt wird jedoch eine kontinuierliche Verfahrensführung durchgeführt.

35

40 In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Verfahrensführung kontinuierlich unter stationären Bedingungen; unter stationären Bedingungen bedeutet: die Konzentrationen sämtlicher Reaktionsteilnehmer und die Zusammensetzung der gebildeten Copolymere G) bleiben über die Zeitdauer der Reaktion praktisch konstant (Angaben zum Zusammenhang zwischen Monomer- und Polymerzusammensetzung so-

wie zur stationären Reaktionsführung können insbesondere EP 0 001 625 A1 und DE 25 40 517 A1 entnommen werden).

5 Geeignete Verfahrensparameter, wie Druck, Temperatur, Verweilzeiten etc., geeignete Apparate zur Durchführung der Verfahren sowie geeignete Mengenstromdosierungen der Monomere, falls vorhanden der Lösungsmittel, falls vorhanden der Initiatoren und ggf. weiterer Polymerisationszusätze sind dem Fachmann bekannt und im Stand der Technik beschrieben.

10 Die Aufarbeitung der Polymerisationsmischung und die Isolierung der Copolymere G) kann nach dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik beschriebenen Methoden erfolgen, beispielsweise durch Abtrennung niedermolekularer Verbindungen mittels Anlegen von Vakuum oder Strippen mit Inertgas.

15 Bevorzugte Komponenten G) weisen einen Unterschied des Nitrilgehaltes von weniger als 10 Gew.-% zum Nitrilgehalt der Komponente B) auf.

Als Komponente H) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.- % weiterer Zusatzstoffe enthalten.

20 Als Komponente H) können auch Ehtylencopolymere, Ethylen-Propylencopolymere, Polyesterelastomere oder thermoplastische Polyurethane eingesetzt werden.

25 Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Isobuten, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

30 Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

35 Als Komponente H) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

40 Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

- 5 Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminoethyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinlaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittristearat.

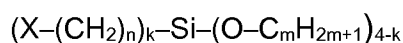
10 Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

15 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe H) seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere bis zu 50 % eingesetzt werden.

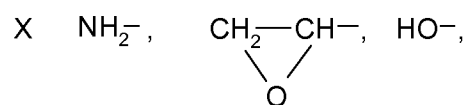
20 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Mahlglass Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit den Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

25 Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



30 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



- n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4
 35 m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2
 k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

40 Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf H) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

5 Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadel-
förmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D (Länge Durchmesser)-
10 Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Talkum und Kreide genannt.

15 Als Komponente F können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

20 Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

25 Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

30 Als Umesterungsstabilisatoren seien Irgaphos® PEPQ sowie Phosphate (z.B. Monozinkphosphat) genannt.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

35 Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Weitere Gleit- und Entformungsmittel werden üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt. Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren
40 Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigt-

ten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie Ca- oder Na-Montanat sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

5 Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

10

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylenhexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomerer. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

15

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50} (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 1 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wässrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze erzielen.

20

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

25

Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die anderen Komponenten mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

30

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Verarbeitung und gute thermische Stabilität bei gleichzeitig guter Mechanik aus. Insbesondere die Verarbeitungsstabilität bei hohen Temperaturen und die Witterungsbeständigkeit ist signifikant verbessert.

40

Diese eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art, insbesondere für Anwendungen als Stecker, Schalter, Gehäuseteile, Gehäusedeckel, Scheinwerferhintergrund (Bezel), Brausenkopf, Armaturen, Bügeleisen, Drehschalter, Herdknöpfe, Friteusendeckel, Türgriffe, (Rück-)spiegelgehäuse, (Heck-)scheibenwischer, Lichtwellenleiterummantelungen.

Im E/E-Bereich können mit den erfindungsgemäßen Polyestern Stecker, Steckerteile, Steckverbinder, Kabelbaumkomponenten, Schaltungsträger, Schaltungsträgerkomponenten, dreidimensional spritzgegossene Schaltungsträger, elektrische Verbindungselemente, mechatronische Komponenten oder optoelektronische Bauelemente hergestellt werden.

Im Auto-Innenraum ist eine Verwendung für Armaturentafeln, Lenkstockschalter, Sitzteile, Kopfstützen, Mittelkonsolen, Getriebe-Komponenten und Türmodule, im Auto-Außenraum für Türgriffe, Frontscheinwerferkomponenten, Außenspiegelkomponenten, Scheibenwischerkomponenten, Scheibenwischerschutzgehäuse, Ziergitter, Dachreling, Schiebedachrahmen sowie Karosserieaußenteile möglich.

Für den Küchen- und Haushaltsbereich ist der Einsatz der Polyester zur Herstellung von Komponenten für Küchengeräte, wie z.B. Friteusen, Bügeleisen, Knöpfe, sowie Anwendungen im Garten-Freizeitbereich, z.B. Komponenten für Bewässerungssysteme oder Gartengeräte möglich.

Beispiele

25 Komponente A:

Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4500 der BASF SE) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol), 1:1-Mischung bei 25°C.

30 Komponente B

SAN mit einem AN-Anteil von 19 Gew.% und einer Viskositätszahl von 70 ml/g (gemessen in DMF, 0,5 gew.-%ige Lösung).

35 Komponente C1

Herstellung des feinteiligen Ppropfmischpolymerisats:

40 c1) 16 Teile Butylacrylat und 0,4 Teile Tricyclodeceny lacrylat wurden in 150 Teilen Wasser unter Zusatz von einem Teil des Natriumsalzes einer C₁₂- bis C₁₈-Paraffinsulfonsäure, 0,3 Teilen Kaliumpersulfat, 0,3 Teilen Natriumhydrogencarbonat und 0,15 Teilen Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 60°C erwärmt. 10 Minuten nach dem Anspringen der Reaktion wurde innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 Teilen Butylacrylat und 2 Tei-

len Tricyclodecenylnacrylat zugegeben. Danach wurde noch eine Stunde sich selbst überlassen. Der erhaltene Latex hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu 76 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng (Quotient $Q = 0,29$).

5

c2) 150 Teile des nach c1) erhaltenen Latex wurden mit 40 Teilen einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75:25) und 60 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Sodann wurde mittels Calciumchloridlösung bei 95°C gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfropfgrad des Pfropfmischpolymerisats war 35 %.

10

Der Quellungsindex in Toluol betrug: 13,6. (Meßmethode siehe Beschreibung S. 10)

15 Komponente C/1V

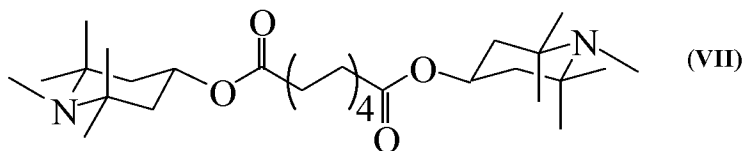
Die Herstellung erfolgte gemäß Komponente C/1, jedoch mit 5 Teilen Tricyclodecenylnacrylat. Der Quellungsindex in Toluol betrug: 4,9

Komponente D/1

20 Eine Verbindung der Formel (I), kommerziell vertrieben von BASF SE unter der Bezeichnung Tinuvin® 770.

D/1V

25 Eine Verbindung der Formel (VII), kommerziell vertrieben von BASF SE unter der Bezeichnung Tinuvin® 765.



Komponente E/1

30 Eine Verbindung der Formel (II), kommerziell vertrieben von Cytec Industries unter der Bezeichnung Cyasorb® 3853.

Komponente F

35 F/1

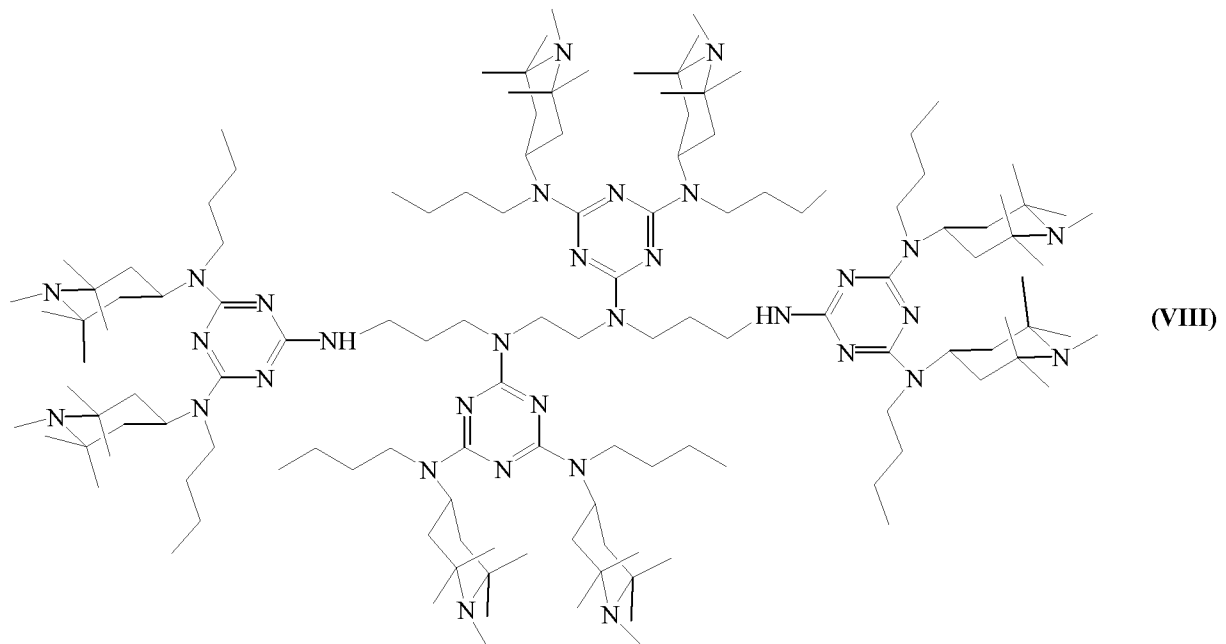
Ein Gemisch von Verbindungen der Formel (III), kommerziell vertrieben von BASF SE unter der Bezeichnung Chimassorb® 944.

F/2

Ein Gemisch von Verbindungen der Formel (V), kommerziell vertrieben von Cytec Industries unter der Bezeichnung Cyasorb® UV-3346.

F/1V

- 5 Ein hochmolekulares sterisch gehindertes Amin der Formel (VIII), CAS-Nummer 106990-42-6, kommerziell vertrieben von SABO S.p.A. unter der Bezeichnung Sabostab® 119.



10

Komponente G

Als Komponente G wurde ein Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer verwendet, welches eine Zusammensetzung von 74,1/23,9/2,0 (Gew.-%) hatte, Viskositätszahl: 67 ml/g. (gemessen in DMF, 0,5 gew.-%ige Lösung)

15

Komponente H/1

Glasfasern, die mit einer Epoxy-Schlichte ausgerüstet war, Faserdurchmesser 10 µm.

Komponente H/2

- 20 Ruß: Typ Black Pearls 880, kommerziell vertrieben von Cabot Corporation

Herstellung und Prüfung der Formmassen

- 25 Zum Mischen der Komponenten wurde ein Zweiwellenextruder verwendet. Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert.

Des Weiteren wurden die mechanischen Eigenschaften an mittels Spritzguss hergestellten Proben (Massetemperatur: 250°C/Werkzeugtemp. 60°C) bestimmt.

- Als ein Maß für die Witterungsbeständigkeit wurde an Prüfkörpern (60x60x2 mm, hergestellt nach ISO 294 in einem Familienwerkzeug (family mould), bei einer Masstemperatur von 250°C und einer Werkzeugtemperatur von 60°C) eine Bewitterung gemäß SAE J 1960 mit einer Prüfdauer von 800 h durchgeführt. Nach den in Tabelle 1 genannten Bewitterungszeiten erfolgte die
- 5 Beurteilung der Oberflächen anhand einer Grauwertskala (5: keine Veränderung, 1: massive Veränderung), wobei die Proben ohne Nachbehandlung untersucht wurden.
- Die Schlagzähigkeit der Produkte wurde an ISO-Stäben nach ISO 179 1eU bestimmt. Reißfestigkeit und Reißdehnung wurden nach ISO 527 bestimmt. Zur Beurteilung der Verarbeitungsstabilität wurden die Formmassen auch bei 300°C Masstemperatur/60°C Werkzeugtemperatur
- 10 verarbeitet.
- Die Zusammensetzung der verwendeten Styrolcopolymeren wurde durch quantitative IR-Spektroskopie ermittelt.
- 15 Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

Formmasse Nr.	V1	2	3	4	5	V6	V7	V8
Komponenten [Gew.-%]								
A	57,9	57,1	57,1	57,1	57,1	57,1	57,1	57,1
B	10,6	10,5	10,5	10,5	6,5	10,5	10,5	10,6
C/1	11,0	10,9	10,9	10,9	10,9	-	10,9	11,0
C/1V						10,9		
D1	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	0,5
D/1V	-	-	-	-	-	-	0,5	-
E/1	-	0,5	0,25	0,25	0,5	0,5	0,5	-
F/1	-	-	0,25	-	-	-	-	-
F/2	-	-	-	0,25	-	-	-	-
F1V	-	-	-	-	-	-	-	0,3
G	-	-	-	-	4	-	-	-
H/1	20	20	20	20	20	20	20	20
H/2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
a_n [kJ/m ²]	54,1	53,5	53,9	53,7	62,7	53,5	53,7	52,4
Reißfestigkeit [N/mm ²]	104	103	104	104	115	103	104	102
Reißdehnung [%]	2,7	2,7	2,7	2,6	3,0	2,6	2,6	2,6
a_n Verarbeitung bei 300°C/60°C [kJ/m ²]	42,3	46,4	47,4	46,7	57,7	46,4	46,3	46,4
Grauwert nach 800 h	1,0	3,0	3,5	3,0	2,5	1,5	1,0	1,5

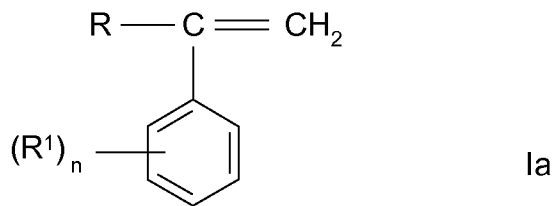
Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

5 A) 2 bis 99,8 Gew.-% mindestens eines Polyesters,

B) 0 bis 49,9 Gew.-% eines kautschukfreien Copolymerisates, verschieden von C) und/oder G) aus,

10 b₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel Ia oder deren Mischungen

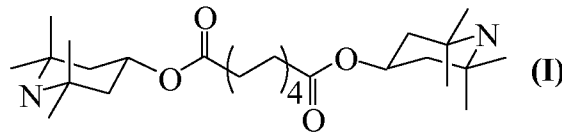


15 worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und

b₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

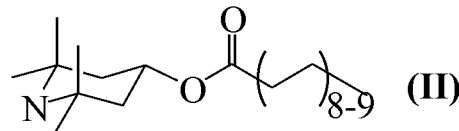
20 C) 0 bis 49,9 Gew.-% eines oder mehrerer schlagzähmodifizierter Pfropfkautschuke ohne olefinische Doppelbindung in der Kautschukphase.

D) 0,1 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der Formel (I)



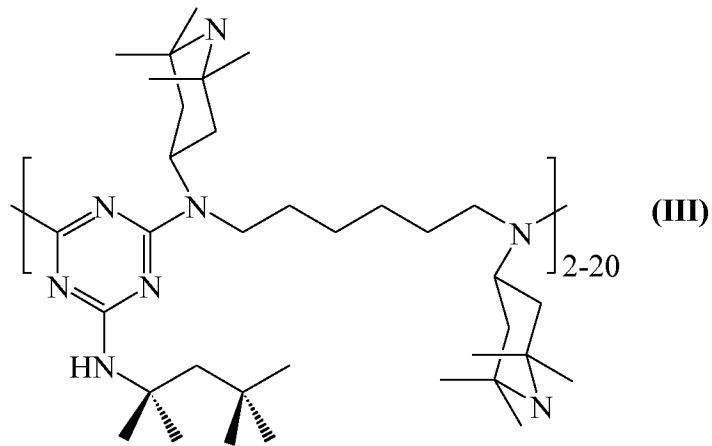
25

E) 0,1 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (II)



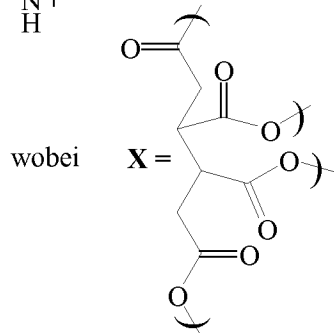
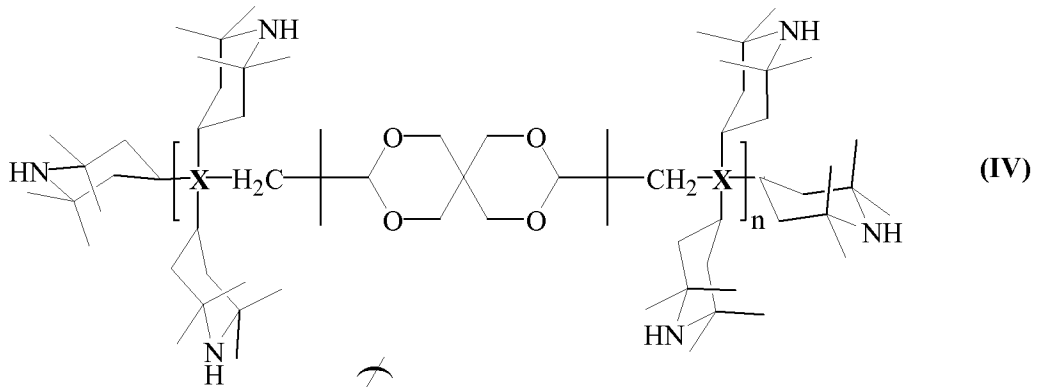
30

F) 0 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (III)



5

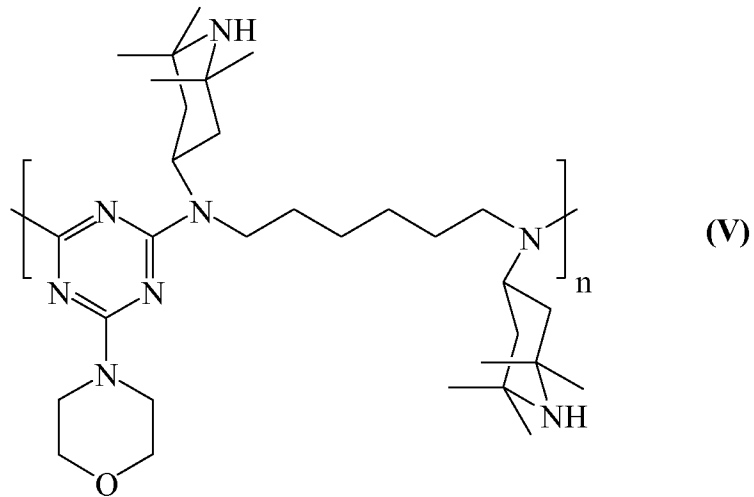
oder 0 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (IV)



n = 2 bis 20

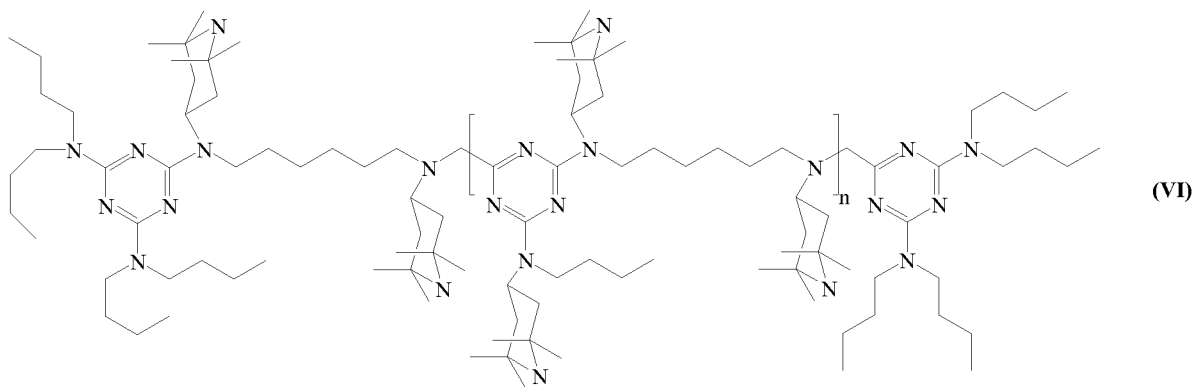
10

oder 0 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (V):



$n = 2 \text{ bis } 20$

5 oder 0 bis 1 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen der Formel (VI)



$n = 2 \text{ bis } 20$

10

oder deren Mischungen,

G) 0 bis 30 Gew.-% eines Copolymeren aus

15

g₁) 49,5 bis 99,5 Gew.-% sich von einem oder mehreren vinylaromatischen Monomeren ableitende Struktureinheiten,

g₂) 0 bis 50 Gew.-% sich von einem oder mehreren Vinylcyaniden ableitende Struktureinheiten,

20

g₃) 0,5 bis 40 Gew.-% sich von einem oder mehreren Dicarbonsäureanhydriden ableitende Struktureinheiten und

g₄) 0 bis 25 Gew.-% sich von weiteren copolymerisierbaren Monomeren ableitende Struktureinheiten,

5 wobei die Gew.-% der Komponente G) jeweils auf das Gesamtgewicht der sich von den Komponenten g₁, g₂, g₃ und g₄ ableitenden Struktureinheiten bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben,

H) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

10 wobei die Summe der Gewichtsprozente A) bis H) 100 % ergibt.

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend

- 15 A) 2 bis 98,8 Gew.-%
B) 0 bis 49,9 Gew.-%
C) 1 bis 49,9 Gew.-%
D) 0,1 bis 1 Gew.-%
E) 0,1 bis 1 Gew.-%
F) 0 bis 1 Gew.-%
20 G) 0 bis 30 Gew.-%
H) 0 bis 60 Gew.-%,

wobei A) bis H) 100 % ergibt.

25 3. Thermoplastische Formmassen nach Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend

- A) 20 bis 97 Gew.-%
B) 1 bis 49,9 Gew.-%
C) 1 bis 40 Gew.-%
30 D) 0,2 bis 0,9 Gew.-%
E) 0,2 bis 0,9 Gew.-%
F) 0 bis 1 Gew.-%
G) 0 bis 30 Gew.-%
H) 0 bis 50 Gew.-%

35 wobei A) bis H) 100 % ergibt.

4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 3, enthaltend

- 40 A) 20 bis 97 Gew.-%
B) 1 bis 49,9 Gew.-%
C) 1 bis 40 Gew.-%

- 5
- D) 0,2 bis 0,9 Gew.-%
 - E) 0,2 bis 0,9 Gew.-%
 - F) 0,1 bis 0,5 Gew.-%
 - G) 0 bis 30 Gew.-%
 - H) 0 bis 50 Gew.-%

wobei A) bis H) 100 % ergibt.

- 10
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend

- A) 20 bis 97 Gew.-%
- B) 1 bis 49,9 Gew.-%
- C) 1 bis 40 Gew.-%
- D) 0,2 bis 0,9 Gew.-%
- 15 E) 0,2 bis 0,9 Gew.-%
- F) 0,1 bis 0,5 Gew.-%
- G) 0,5 bis 20 Gew.-%
- H) 0 bis 50 Gew.-%

20 wobei A) bis H) 100 % ergibt.

- 25
6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5 enthaltend als Komponente C) eines oder mehrerer Pfropfkautschuke mit einem Quellungsindex von 6 bis 60 (in Toluol).

7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend als Komponente C) ein Pfropfpolymerisat aufgebaut aus

30 C₁) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C,

C₂) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus

35 C₂₁) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Forme 1a oder deren Mischungen,

C₂₂) 15 bis 35 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils.

- 40
8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, enthaltend als Komponente G) ein Terpolymerisat aus

Komponente g₁) Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, t-Butylstyrol, Vinylnaphthalin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Monomeren,

Komponente g₂) Acrylnitril, Methacrylnitril oder ein Gemisch dieser Monomeren und

5

Komponente g₃) Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Monomeren.

10 9. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art.

10. Formkörper jeglicher Art, Fasern und Folien erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/061540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L67/02 C08K5/00 C08K5/17
ADD.

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 C08K

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 practicable, 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	DE 103 16 198 A1 (CIBA SC HOLDING AG [CH]) 30 October 2003 (2003-10-30) page 15, lines 1-20 paragraph [0061] page 22, lines 29,30,32 page 24, lines 26-28 page 26, lines 15-19 paragraph [0100]	1-10
A	----- WO 2010/132535 A1 (DU PONT [US]; ARPIN THIERRY [FR]) 18 November 2010 (2010-11-18) claims 1-3 page 14, line 33 - page 18, line 12	1-10
A	----- US 2004/180997 A1 (PEARSON JASON CLAY [US] ET AL) 16 September 2004 (2004-09-16) claim 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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 September 2012	Date of mailing of the international search report 19/09/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schlicke, Benedikt
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/061540

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10316198	A1	30-10-2003	AR 039281 A1 16-02-2005
			AU 2003203667 A1 30-10-2003
			BE 1016277 A5 04-07-2006
			BR 0300968 A 22-06-2004
			CA 2425095 A1 12-10-2003
			CN 1451684 A 29-10-2003
			DE 10316198 A1 30-10-2003
			ES 2203344 A1 01-04-2004
			FR 2838446 A1 17-10-2003
			GB 2387387 A 15-10-2003
			IL 155336 A 10-12-2006
			JP 4210991 B2 21-01-2009
			JP 2004002808 A 08-01-2004
			MX PA03002962 A 17-10-2003
			NL 1023157 A1 14-10-2003
			NL 1023157 C2 05-07-2004
			SE 526436 C2 13-09-2005
			SE 0300956 A 13-10-2003
			TW I311999 B 11-07-2009
			US 2003225191 A1 04-12-2003
			US 2006124904 A1 15-06-2006
			ZA 200302724 A 13-10-2003

WO 2010132535	A1	18-11-2010	US 2010292367 A1 18-11-2010
			WO 2010132535 A1 18-11-2010

US 2004180997	A1	16-09-2004	AT 390460 T 15-04-2008
			CN 1894336 A 10-01-2007
			DE 60320035 T2 14-05-2009
			US 2004180997 A1 16-09-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/061540

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08L67/02 C08K5/00 C08K5/17
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08L C08K

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	DE 103 16 198 A1 (CIBA SC HOLDING AG [CH]) 30. Oktober 2003 (2003-10-30) Seite 15, Zeilen 1-20 Absatz [0061] Seite 22, Zeilen 29,30,32 Seite 24, Zeilen 26-28 Seite 26, Zeilen 15-19 Absatz [0100]	1-10
A	----- WO 2010/132535 A1 (DU PONT [US]; ARPIN THIERRY [FR]) 18. November 2010 (2010-11-18) Ansprüche 1-3 Seite 14, Zeile 33 - Seite 18, Zeile 12	1-10
A	----- US 2004/180997 A1 (PEARSON JASON CLAY [US] ET AL) 16. September 2004 (2004-09-16) Anspruch 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. September 2012	19/09/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Schlicke, Benedikt
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/061540

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10316198	A1	30-10-2003	AR 039281 A1 16-02-2005
			AU 2003203667 A1 30-10-2003
			BE 1016277 A5 04-07-2006
			BR 0300968 A 22-06-2004
			CA 2425095 A1 12-10-2003
			CN 1451684 A 29-10-2003
			DE 10316198 A1 30-10-2003
			ES 2203344 A1 01-04-2004
			FR 2838446 A1 17-10-2003
			GB 2387387 A 15-10-2003
			IL 155336 A 10-12-2006
			JP 4210991 B2 21-01-2009
			JP 2004002808 A 08-01-2004
			MX PA03002962 A 17-10-2003
			NL 1023157 A1 14-10-2003
			NL 1023157 C2 05-07-2004
			SE 526436 C2 13-09-2005
			SE 0300956 A 13-10-2003
			TW I311999 B 11-07-2009
			US 2003225191 A1 04-12-2003
			US 2006124904 A1 15-06-2006
			ZA 200302724 A 13-10-2003

WO 2010132535	A1	18-11-2010	US 2010292367 A1 18-11-2010
			WO 2010132535 A1 18-11-2010

US 2004180997	A1	16-09-2004	AT 390460 T 15-04-2008
			CN 1894336 A 10-01-2007
			DE 60320035 T2 14-05-2009
			US 2004180997 A1 16-09-2004
