

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 279/04, C08L 51/06, 55/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/01489 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Januar 1999 (14.01.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03836 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juni 1998 (23.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 28 629.1 4. Juli 1997 (04.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÜNTHERBERG, Norbert [DE/DE]; Nachtigallenweg 44, D-67346 Speyer (DE). KOCH, Jürgen [DE/DE]; Mainstrasse 5, D-67141 Neuhofen (DE). ITTEMANN, Peter [DE/DE]; Sandtorferweg 34, D-68623 Lampertheim (DE). SEIBRING, Joachim [DE/DE]; Johannes-Brahms-Weg 3, D-67251 Freinsheim (DE). GRABOWSKI, Sven [DE/DE]; Pfalzgrafenstrasse 53, D-67061 Ludwigshafen (DE). MC KEE, Graham, Edmund [GB/DE]; Heinrich-Strieffler-Strasse 68, D-67433 Neustadt (DE). MOSBACH, Norbert [DE/DE]; Zweibrücker Strasse 6, D-67133 Maxdorf (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: LOW INDIVIDUAL COLOR THERMOPLASTIC MOLDING MATERIAL (54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN MIT GERINGER EIGENFARBE (57) Abstract The invention relates to thermoplastic molding material containing the constituents A) to F), 5 to 80 wt. % of a graft polymer A) with a bimodal particle size distribution, 20 to 95 wt. % of a thermoplastic polymer B) with a viscosity VZ of 50 to 120 ml/g and optionally other thermoplastic polymers C), D) and/or E) based on at least one vinyl-aromatic monomer, and optionally additives F). The inventive material can be obtained by 1) producing the graft polymers A) according to the emulsion polymerization method, 2) mixing the graft polymer A) with polymer B) and, insofar as they are available, the other constituents C), D), E) and/or F) in a mixing device, whereby a substantially molten polymer mixture arises and 3) rapidly cooling the substantially molten polymer mixture. (57) Zusammenfassung Thermoplastische Formmassen, enthaltend als Komponenten A) bis F), 5 bis 80 Gew.-% eines Pfropfpolymerisates A) mit bimodaler Teilchengrößenverteilung. 20 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Polymerisates B) mit einer Viskositätszahl VZ von 50 bis 120 ml/g. Sowie gegebenenfalls weitere thermoplastische Polymerisate C), D) und/oder E) auf Basis mindestens eines vinylaromatischen Monomeren, und gegebenenfalls Zusatzstoffe F), erhältlich durch 1) Herstellen der Pfropfpolymerisate A) nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation, 2) Vermischen des Pfropfpolymerisates A) mit dem Polymerisat B), und, sofern enthalten, den weiteren Komponenten C), D), E) und/oder F), in einer Mischvorrichtung, wobei eine im wesentlichen schmelzflüssige Polymermischung entsteht, 3) schnelles Abkühlen der im wesentlichen schmelzflüssigen Polymermischung.		

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	Aserbaidshan	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 mit geringer Eigenfarbe

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend als Komponenten A) bis F), bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse,

- 10 A) 5 bis 80 Gew.-% eines Pfropfpolymerisates A) mit bimodaler Teilchengrößenverteilung aus, bezogen auf A),
- 15 a1) 40 bis 90 Gew.-% einer kautschukelastischen teilchenförmigen Pfropfgrundlage a1), erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf a1),
- a11) 70 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens,
- 20 a12) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenischen ungesättigten Monomeren und
- a13) 0 bis 10, bevorzugt 0,01 bis 5 und besonders bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-% mindestens eines polyfunktio-
- 25 nellen, vernetzenden Monomeren,
- a2) 10 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe a2) aus, bezogen auf a2),
- 30 a21) 65 bis 95 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,
- a22) 5 bis 35 Gew.-% Acrylnitril,
- 35 a23) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und
- a24) 0 bis 10, bevorzugt 0,01 bis 5 und besonders bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-% mindestens eines polyfunktio-
- 40 nellen, vernetzenden Monomeren,
- B) 20 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Polymerisates B) mit einer Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53726 bei 25°C, 0,5 Gew.-% in Dimethylformamid) von 50 bis 120 ml/g, aus,
- 45 bezogen auf B),

2

- b1) 69 bis 81 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren
- 5
b2) 19 bis 31 Gew.-% Acrylnitril,
- 10
b3) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- C) 0 bis 50 Gew.-% eines thermoplastischen Polymerisates C) mit einer Viskositätszahl VZ von 50 bis 120 ml/g, aus, bezogen auf C),
- 15
c1) 69 bis 81 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,
- 20
c2) 19 bis 31 Gew.-% Acrylnitril
- c3) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- 25
wobei sich die Komponenten B) und C) in ihren Viskositätszahlen VZ um mindestens 5 Einheiten [ml/g] unterscheiden, oder sich in ihrem Acrylnitril-Gehalt um mindestens 5 Einheiten [Gew.-%] unterscheiden, oder sich in beiden Merkmalen Viskositätszahl VZ und Acrylnitril-Gehalt um mindestens 5 Einheiten unterscheiden,
- D) 0 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Polymerisates D) aus, bezogen auf D),
- 30
d1) 63 bis unter 69 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,
- 35
d2) über 31 bis 37 Gew.-% Acrylnitril,
- d3) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- E) 0 bis 50 Gew.-% eines thermoplastischen Polymerisates E) aus, bezogen auf E),
- 40
e1) 4 bis 96 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,

3

- e2) 4 bis 96 Gew.-% mindestens eines Monomeren, ausgewählt aus Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und Maleinimiden,
- 5 e3) 0 bis 50 Gew.-% Acrylnitril,
- wobei das Polymerisat E) von den Polymerisaten B) und, sofern enthalten, C) und D) verschieden ist,
- 10 F) 0 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffe F),
- erhältlich durch
- 1) Herstellen der Pfropfpolymerisate A) nach dem Verfahren der
15 Emulsionspolymerisation,
 - 2) Vermischen des Pfropfpolymerisates A) mit dem Polymerisat B) und, sofern enthalten, den weiteren Komponenten C), D), E) und/oder F), in einer Mischvorrichtung, wobei eine im wesentlichen schmelzflüssige Polymermischung entsteht,
20
 - 3) schnelles Abkühlen der im wesentlichen schmelzflüssigen Polymermischung.
- 25 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Formmassen, die Verwendung der thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, und schließlich die aus den thermoplastischen Formmassen hergestellten Formkörper.
- 30 Formteile aus ABS (Polybutadienkautschuk-Partikel, gepfropft mit Polystyrolacrylnitril, in Polystyrolacrylnitril-Matrix) zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften aus, beispielsweise hohe Festigkeit und Zähigkeit, insbesondere - bedingt durch die
- 35 niedrige Glasübergangstemperatur T_g des Polybutadiens - durch gute Schlagzähigkeiten auch bei tiefen Temperaturen.
- Jedoch haben ABS-Polymere, besonders solche, die durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden, oftmals eine Eigenfarbe,
- 40 beispielsweise gelblich bis bräunlich. Diese Eigenfarbe kann z.B. durch den Gelbindex (Yellowness Index YI) ausgedrückt werden, der für derartige ABS-Polymere mit deutlicher Eigenfarbe bei größer
- 30 bis weit über 50 liegt. Dabei hängt der Gelbindex YI von mehreren Faktoren, u. a. auch vom Kautschukgehalt des ABS, ab. Weiterhin können bei der Herstellung der Formmassen, deren Weiterverarbeitung zu Formteilen und beim Gebrauch der Formteile häufig
- 45 z.B. gelblich-bräunliche Verfärbungen auftreten. Die Vergilbung

bzw. Braunfärbung wird durch hohe Temperaturen begünstigt, wie sie z.B. bei der Spritzgußverarbeitung oder der Abmischung mit Zusatzstoffen auf einem Extruder auftreten, und ist umso deutlicher, je stärker die Eigenfarbe des unverarbeiteten ABS-Granulats vor dem Spritzguß bzw. vor der Extrusion ist. Insbesondere die Einfärbung der vergilbungsgefährdeten Polymere ist problematisch, da der Gelbstich den gewünschten Farbton verfälscht (mangelnde Farbtreue) oder die Verwendung größerer Mengen teurer Farbmittel erfordert (höhere Einfärbekosten). Weiterhin beobachtet man bei eingefärbten ABS-Formmassen oftmals eine geringe Farbtiefe, hervorgerufen durch eine hohe Lichtstreuung der Formmassen. Da für den Farbeindruck des Formteils das Ausgangsniveau der Eigenfarbe und die Farbtiefe des eingefärbten Formteils verantwortlich sind, wird durch die Eigenfarbe und die Vergilbung der Gebrauchswert der Formmassen vielfach gemindert.

Die EP-A 6341 lehrt die Verarbeitung eines Acrylnitril-Kautschuks in einem mit Inertgasen wie N_2 oder CO_2 gespülten Extruder, wodurch der Gelbstich des Polymeren vermindert wird. Der Betrieb eines Extruders unter Inertbedingungen ist nachteilig, da er das Verfahren aufwendig und kostengünstig macht.

Die DE-AS 2503966 lehrt ABS-Formmassen, deren Farbstabilität durch die Mitverwendung eine C_1 - C_8 -Alkohols während der Emulsionspolymerisation des Butadiens verbessert wird. Das Ausmaß der Gelbstich-Verminderung ist jedoch nicht immer zufriedenstellend. Weiterhin kann der Alkohol bestimmte Eigenschaften der Formmassen nachteilig beeinflussen.

In der DE-AS 2427960 werden ABS-Formmassen offenbart, deren Kautschukteilchen durch Zugabe einer Agglomerierdispersion zum kleinteiligen Polybutadienlatex partiell agglomeriert wurden und dadurch eine breite oder bimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen.

Die DE-OS 3505749 lehrt die Ausfällung von mit Styrol und Acrylnitril gepropftem Polybutadienkautschuk aus seinem Latex durch Zufügen eines schwefelhaltigen Pfropfprodukts auf Basis von Polybutadien, wodurch die Thermostabilität des ausgefällten und zu Formmassen verarbeiteten Polybutadienkautschuks verbessert wird. Jedoch führen die hohen Gehalte an Schwefel-Verbindungen oftmals zu einem unangenehmen Geruch der Formmassen.

In der EP-A 678531 werden ABS-Formmassen mit einem Polybutadien-Pfropfkautschuk mit bimodaler Teilchengrößenverteilung beschrieben, wobei die auf die Polybutadienteilchen aufgepfropften Monomere Styrol und Acrylnitril überwiegend während der ersten Hälfte

der Monomerzulaufrzeit zudosiert werden. Derartige ABS-Massen haben zwar eine hohe Zähigkeit und gute Verarbeitbarkeit, zeigen jedoch einen deutlichen Gelbstich.

- 5 Die WO 95/22570 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines ABS-Polymeren, bei dem ein kleinteiliger Kautschuklatex in Emulsion hergestellt, partiell agglomeriert, und der nunmehr bimodale Latex in Emulsion mit SAN gepfropft wird. Danach wird das Pfropfpolymerere von der wässrigen Phase abgetrennt und mit einem SAN-
- 10 Matrixpolymeren schmelzvermischt, wobei sich SAN-Pfropfhülle und SAN-Matrix in ihrem AN-Gehalt um nicht mehr als 6 Gew.-% unterscheiden. Bei der Entwässerung bzw. der Schmelzvermischung von Pfropfpolymeren und SAN-Matrix findet eine weitere, partielle Agglomeration der Pfropfpartikel statt. Auch derartige Formmassen
- 15 zeigen eine nachteilige gelbliche Eigenfarbe.

Die Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen. Insbesondere sollten Formmassen bereitgestellt werden, die eine geringe Eigenfarbe haben, also ein geringes Ausgangsniveau des Gelbstiches, und außerdem eine geringe Vergilbungsneigung aufweisen. Insbesondere sollen die Formmassen auch nach längerer Wärmelagerung oder durch eine Verarbeitung in der Wärme (z.B. beim Spitzguß oder bei der Abmischung auf einem Extruder) kaum vergilben.

- 25 Außerdem bestand die Aufgabe, Formmassen mit guter Einfärbbarkeit bereitzustellen, die nach Einfärbung eine kleinstmögliche Abweichung des Ist-Farbtons von gewünschten Soll-Farbton aufweisen, und zu deren Einfärbung geringe Mengen an Farbmitteln ausreichen.
- 30 Die eingefärbten Formmassen sollen eine hohe Farbtiefe aufweisen, weshalb die nicht eingefärbte Formmasse eine möglichst geringe Lichtstreuung haben soll.

Die aufgabengemäß gewünschte geringe Eigenfarbe ist durch einen Gelbwert (Yellowness Index YI) von ≤ 25 , bzw. durch eine Absorption von $< 0,1\%$ charakterisierbar. Die aufgabengemäß gewünschte hohe Farbtiefe, also geringe Lichtstreuung, ist durch Streuwerte $< 4,9$ charakterisierbar. Die genannten Zahlenwerte beziehen sich naturgemäß auf die nicht eingefärbte Formmasse und werden er-

40 telt, wie es in den Beispielen beschrieben ist.

Weiterhin bestand die Aufgabe, Formmassen bereitzustellen, deren geringe Eigenfarbe nicht auf Kosten ihrer anderen vorteilhaften Eigenschaften, beispielsweise mechanische Eigenschaften wie

45 Zähigkeit und Steifigkeit, und ihrem Oberflächenglanzgrad, erzielt wird. Insbesondere bestand die Aufgabe, Formmassen bereitzustellen, deren mechanische Eigenschaften wie Zähigkeit,

auch Kältezähigkeit, und Steifigkeit gegenüber den Formmassen des Standes der Technik sogar verbessert sind.

Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gefunden. Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Formmassen, die Verwendung der thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, und schließlich die aus den thermoplastischen Formmassen hergestellten Formkörper gefunden.

10

Es versteht sich, daß sich die Summe der Komponenten A) bis F), bzw. die Summe der Monomeren a1) bis a3), bzw. die Summe der Monomeren a21) bis a24), bzw. die Summe der Monomeren b1) bis b3), bzw. die Summe der Monomeren c1) bis c3), bzw. die Summe der Monomeren d1) bis d3), bzw. die Summe der Monomeren e1) bis e3), jeweils zu 100 Gew.-% ergänzt.

Die Komponente A) ist ein Pfcropfcopolymerisat mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und ist in den erfindungsgemäßen Formmassen mit einem Anteil von 5 bis 80, bevorzugt 10 bis 70 und besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% enthalten, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und B), und - sofern enthalten - C), D), E) und F). Das Pfcropfcopolymerisat A) ist aufgebaut aus einer "weichen" kautschukelastischen, teilchenförmigen Pfcropfgrundlage a1), und einer "harten" Pfcropfauflage a2).

Die Pfcropfgrundlage a1) ist mit einem Anteil von 40 bis 90, bevorzugt 45 bis 85 und besonders bevorzugt 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A), enthalten.

30

Man erhält die Pfcropfgrundlage a1) durch Polymerisation von, bezogen auf a1),

a11) 70 bis 100, bevorzugt 75 bis 100 und besonders bevorzugt 80 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens,

35

a12) 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

40

a13) 0 bis 10, bevorzugt 0,01 bis 5 und besonders bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen, vernetzenden Monomeren.

45

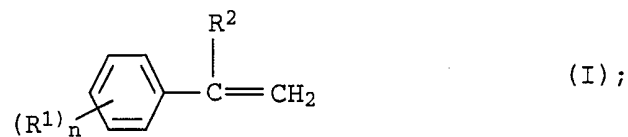
Als konjugierte Diene a11) kommen Butadien, Isopren, Chloropren oder deren Mischungen in Betracht. Bevorzugt verwendet man Butadien oder Isopren oder deren Mischungen, ganz besonders Butadien.

5 Der Bestandteil a1) der Formmassen kann außerdem auf Kosten der Monomeren a11) weitere Monomere a12) enthalten, welche die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Kerns in einem gewissen Bereich variieren. Als Beispiele für solche monoethylenisch ungesättigten Comonomere seien genannt:

10

vinylaromatische Monomere wie Styrol, Styrolerivate der allgemeinen Formel I

15



in der R^1 und R^2 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl stehen und n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist;

20

Methacrylnitril, Acrylnitril;

Acrylsäure, Methacrylsäure, weiterhin Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure sowie deren Anhydride wie Maleinsäureanhydrid;

25

Stickstoff-funktionelle Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylcarbazol, Vinylanilin, Acrylamid;

30

C_1 - C_{10} -Alkylester der Acrylsäure wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, i-Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, sek.-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, und die entsprechenden C_1 - C_{10} -Alkylester der Methacrylsäure, sowie

35

Hydroxyethylacrylat; aromatische und araliphatische Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat und 2-Phenoxyethylmethacrylat;

40

N-substituierte Maleinimide wie N-Methyl-, N-Phenyl- und N-Cyclohexylmaleinimid;

45

ungesättigte Ether wie Vinylmethylether

sowie Mischungen dieser Monomeren.

Bevorzugt werden Styrol, α -Methylstyrol, n-Butylacrylat oder deren Mischungen als Monomere a12) verwendet, besonders bevorzugt
5 Styrol und n-Butylacrylat oder deren Mischungen und ganz besonders bevorzugt Styrol. Styrol oder n-Butylacrylat oder deren Mischungen verwendet man insbesondere in Mengen von zusammenge-
nommen bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf a1).

10 Die Pfropfgrundlage a1) kann vernetzende Monomere a13) enthalten. Als polyfunktionelle, vernetzende Monomere a13) kommen Monomere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht in 1,3-Stellung konjugierten Doppelbindungen in Betracht. Beispielhaft seien
15 wie Diallylcyanurat, Divinylbenzol, Divinylester von Dicarbonsäuren wie Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, ebenso Allylacrylat und -methacrylat, Dihydrodicyclopentadienacrylat,
Diallylether und Divinylether bifunktionaler Alkohole wie des Ethylenglycols und des 1,4-Butandiols, Diester mehrwertiger Alkohole mit Acryl- und Methacrylsäure wie beispielsweise Butandiol-
20 diacrylat, Ethylenglycoldiacrylat, Hexandioldimethacrylat genannt.

In einer besonderen Ausführungsform verwendet man eine Pfropfgrundlage aus, bezogen auf a1),

25

a11) 70 bis 99,9, bevorzugt 90 bis 99 Gew.-% Butadien, und

a12) 0,1 bis 30, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% Styrol.

30 Die Pfropfaufgabe a2) ist mit einem Anteil von 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55 und besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A), enthalten.

Man erhält die Pfropfaufgabe a2) durch Polymerisation von,
35 bezogen auf a2),

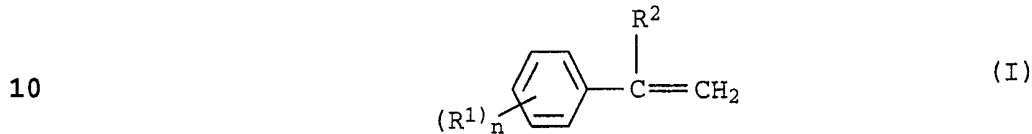
a21) 65 bis 95, bevorzugt 70 bis 90 und besonders bevorzugt 75 bis 85 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,
40

a22) 5 bis 35, bevorzugt 10 bis 30 und besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% Acrylnitril,

a23) 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 20 und besonders bevorzugt
45 0 bis 15 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

a24) 0 bis 10, bevorzugt 0,01 bis 5 und besonders bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen, vernetzenden Monomeren.

5 Als vinylaromatische Monomere a21) kommen Styrol und Styrol-derivate der allgemeinen Formel (I)



in der R¹ und R² für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl stehen und n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, in Betracht. Bevorzugt verwendet man
15 Styrol.

Als weitere Monomere a23) kommen die weiter oben für die Komponente a12) genannten Monomere in Betracht. Insbesondere Methylmethacrylat und Acrylate wie n-Butylacrylat sind geeignet. Ganz
20 besonders geeignet als Monomeres a23) ist Methylmethacrylat MMA, wobei eine Menge von bis zu 20 Gew.-% MMA, bezogen auf a2), bevorzugt ist.

Die Pfropfaufgabe a2) kann vernetzende Monomere a24) enthalten.
25 Als polyfunktionelle, vernetzende Monomere a24) kommen die weiter oben für a13) genannten Monomere in Betracht.

Die Pfropfpolymerisate werden nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation hergestellt. Üblicherweise polymerisiert man bei
30 20 bis 100, bevorzugt 30 bis 80°C. In der Regel werden übliche Emulgatoren mitverwendet, beispielsweise Alkalimetallsalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, Sulfosuccinate, Ethersulfonate oder Harzseifen. Vorzugsweise
35 nimmt man die Alkalimetallsalze, insbesondere die Na- und K-Salze, von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen.

In der Regel werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis
40 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage a1) eingesetzten Monomeren, eingesetzt.

Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung der Dispersion soviel Wasser, daß die fertige Dispersion einen Feststoffgehalt von 20 bis 50 Gew.-% hat. Üblicherweise wird bei einem Wasser/Monomeren-Verhältnis von 2:1 bis 0,7:1 gearbeitet.

5

Zum Starten der Polymerisationsreaktion sind alle Radikalbildner geeignet, die bei der gewählten Reaktionstemperatur zerfallen, also sowohl solche, die allein thermisch zerfallen, als auch solche, die dies in Gegenwart eines Redox-Systems tun. Als Polymerisationsinitiatoren kommen vorzugsweise Radikalbildner, beispielsweise Peroxide wie bevorzugt Peroxosulfate (etwa Natrium- oder Kaliumpersulfat) und Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril in Betracht. Es können jedoch auch Redox-Systeme, insbesondere solche auf Basis von Hydroperoxiden wie Cumolhydroperoxid, eingesetzt werden.

In der Regel werden die Polymerisationsinitiatoren in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Pflropfgrundlage-Monomeren a1) und a2), eingesetzt.

20

Die Radikalbildner und auch die Emulgatoren sowie ggf. die Molekulargewichtsregler (siehe nächster Absatz) werden dem Reaktionsansatz beispielsweise diskontinuierlich als Gesamtmenge zu Beginn der Reaktion, oder aufgeteilt in mehrere Portionen absatzweise zu Beginn und zu einem oder mehreren späteren Zeitpunkten zugefügt, oder kontinuierlich während eines bestimmten Zeitintervalls zugefügt. Die kontinuierliche Zugabe kann auch entlang eines Gradienten erfolgen, der z.B. auf- oder absteigend, linear oder exponentiell, oder auch stufenweise (Treppenfunktion) sein kann.

Ferner werden bevorzugt Molekulargewichtsregler wie z.B. Ethylhexylthioglycolat, n- oder t-Dodecylmercaptan oder andere Mercaptane, Terpinole und dimeres α -Methylstyrol oder andere, zur Regelung des Molekulargewichts geeigneten Verbindungen, mitverwendet. Die Molekulargewichtsregler werden dem Reaktionsansatz diskontinuierlich oder kontinuierlich zugefügt, wie dies für die Radikalbildner und Emulgatoren zuvor beschrieben wurde.

Falls Molekulargewichtsregler bei der Polymerisation verwendet werden, so können sie bei der Herstellung der Pflropfgrundlage a1) oder bei der Herstellung der Pflropfaufgabe a2) oder bei der Herstellung von a1) und a2) in der zuvor beschriebenen Weise zugefügt werden. Bezüglich der Pflropfaufgabe werden weiter unten Einzelheiten genannt.

Zur Einhaltung eines konstant bleibenden pH-Wertes, der vorzugsweise bei 6 bis 9 liegt, kann man Puffersubstanzen wie $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, Natriumhydrogencarbonat oder Puffer auf Basis Citronensäure/Citrat, mitverwenden. Regler und Puffersubstanzen
5 werden in den üblichen Mengen eingesetzt, so daß sich nähere Angaben hierzu erübrigen.

In einer besonderen bevorzugten Ausführungsform fügt man während der Pfropfung der Pfropfgrundlage a1) mit den Monomeren a21) bis
10 a23) ein Reduktionsmittel zu.

Man kann die Pfropfgrundlage in einer besonderen Ausführungsform auch durch Polymerisation der Monomeren a1) in Gegenwart eines feinteiligen Latex herstellen (sog. "Saatlatex-Fahrweise" der
15 Polymerisation). Dieser Latex wird vorgelegt und kann aus kautschukelastische Polymere bildenden Monomeren, oder auch aus anderen Monomeren, wie sie bereits genannt wurden, bestehen. Geeignete Saatlatices bestehen beispielsweise aus Polybutadien oder Polystyrol. Besonders bevorzugt ist der Polystyrol-Saatlatex.

20

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann man die Pfropfgrundlage a1) im sogenannten Zulaufverfahren herstellen. Bei diesem Verfahren wird ein bestimmter Anteil der Monomeren a1) vorgelegt und die Polymerisation gestartet, wonach man den Rest der
25 Monomeren ("Zulaufanteil") a1) als Zulauf während der Polymerisation zufügt. Die Zulaufparameter (Gestalt des Gradienten, Menge, Dauer, etc.) hängen von den anderen Polymerisationsbedingungen ab. Sinngemäß gelten auch hier die zur Zugabeweise des Radikalstartes bzw. Emulgators gemachten Ausführungen. Bevorzugt
30 beträgt beim Zulaufverfahren der vorgelegte Anteil der Monomeren a1) 5 bis 50, besonders bevorzugt 8 bis 40 Gew.-%, bezogen auf a1). Bevorzugt läßt man den Zulaufanteil von a1) innerhalb 1 - 18 Stunden, insbesondere 2 - 16 Stunden, ganz besonders 4 bis 12 Stunden, zulaufen.

35

Weiterhin eignen sich auch Pfropfpolymerisate mit mehreren "weichen" und "harten" Schalen, z.B. des Aufbaus a1)-a2)-a1)-a2), oder a2)-a1)-a2), vor allem im Falle größerer Teilchen.

40 Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Menge und Dosierung des Emulgators und der anderen Polymerisationshilfsstoffe werden bevorzugt so gewählt, daß der erhaltene Latex des Pfropfpolymerisates A, eine mittlere Teilchengröße, definiert durch den d_{50} -Wert der Teilchengrößenverteilung, von 80 bis 800,
45 bevorzugt 80 bis 600 und besonders bevorzugt 85 bis 400 aufweist.

Man stimmt die Reaktionsbedingungen so aufeinander ab, daß die Polymerisat-Teilchen eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen, also eine Größenverteilung mit zwei mehr oder weniger ausgeprägten Maxima. Das erste Maximum ist deutlicher ausgeprägt
5 (vergleichsweise schmaler Peak) als das zweite und liegt in der Regel bei 25 bis 200, bevorzugt 60 bis 170 besonders bevorzugt 70 bis unter 150 nm. Das zweite Maximum ist vergleichsweise breit und liegt in der Regel bei 150 bis 800, bevorzugt 180 bis 700, besonders bevorzugt 200 bis 600 nm. Dabei liegt das zweite Maxi-
10 mum (150 bis 800 nm) bei größeren Teilchengrößen als das erste Maximum (25 bis 200 nm).

Bevorzugt wird die bimodale Teilchengrößenverteilung durch eine (teilweise) Agglomeration der Polymerteilchen erzielt. Dazu kann
15 beispielsweise wie folgt vorgegangen werden: Man polymerisiert die Monomeren a1), welche den Kern aufbauen, bis zu einem Umsatz von üblicherweise mindestens 90, bevorzugt größer 95 %, bezogen auf die eingesetzten Monomeren. Dieser Umsatz ist in der Regel nach 4 bis 20 Stunden erreicht. Der erhaltene Kautschuklatex hat
20 eine mittlere Teilchengröße d_{50} von maximal 200 nm, bevorzugt unter 150 nm, und eine enge Teilchengrößenverteilung (nahezu monodisperses System).

In der zweiten Stufe wird der Kautschuklatex agglomeriert. Dies
25 geschieht in der Regel durch Zugabe einer Dispersion eines Acrylesterpolymerisates. Vorzugsweise werden Dispersionen von Copolymerisaten von (C_1 - C_4 -Alkyl)estern der Acrylsäure, vorzugsweise von Ethylacrylat, mit 0,1 bis 10 Gew.-% polare Polymerisate bildenden Monomeren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder
30 Methacrylamid, N-Methylolmethacrylamid oder N-Vinylpyrrolidon, eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein Copolymerisat aus 90 bis 96 Gew.-% Ethylacrylat und 4 bis 10 Gew.-% Methacrylamid. Die Agglomerierdispersion kann gegebenenfalls auch mehrere der genannten Acrylesterpolymerisate enthalten.

35 Die Konzentration der Acrylesterpolymerisate in der zur Agglomeration verwendeten Dispersion soll im allgemeinen zwischen 3 und 40 Gew.-% liegen. Bei der Agglomeration werden 0,2 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-Teile der Agglomerierdispersion auf
40 100 Teile des Kautschuklatex, jeweils berechnet auf Feststoffe, eingesetzt. Die Agglomeration wird durch Zugabe der Agglomerierdispersion zum Kautschuk durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Zugabe ist normalerweise nicht kritisch, im allgemeinen dauert sie etwa 1 bis 60 Minuten bei einer Temperatur zwischen 20 und
45 90°C, vorzugsweise zwischen 30 und 75°C.

Außer mittels einer Acrylesterpolymerisat-Dispersion kann der Kautschuklatex auch durch andere Agglomeriermittel wie z.B. Essigsäureanhydrid, agglomeriert werden. Auch eine Agglomeration durch Druck oder Einfrieren (Druck- bzw. Gefrieragglomeration) ist möglich. Die genannten Methoden sind dem Fachmann bekannt.

Unter den genannten Bedingungen wird nur ein Teil der Kautschukteilchen agglomeriert, so daß eine bimodale Verteilung entsteht. Dabei liegen nach der Agglomeration im allgemeinen mehr als 40, vorzugsweise zwischen 45 und 95 % der Teilchen (Zahlen-Verteilung) im nicht agglomerierten Zustand vor. Der erhaltene teilagglomerierte Kautschuklatex ist verhältnismäßig stabil, so daß er ohne weiteres gelagert und transportiert werden kann, ohne daß Koagulation eintritt.

Um eine bimodale Teilchengrößenverteilung des Pflropfpolymerisates A) zu erzielen, ist es auch möglich, zwei verschiedene Pflropfpolymerisate A') und A''), die sich in ihrer mittleren Teilchengröße unterscheiden, getrennt voneinander in üblicher Weise herzustellen und die Pflropfpolymerisate A') und A'') im gewünschten Mengenverhältnis zusammenzugeben.

Üblicherweise wird die Polymerisation der Pflropfgrundlage a1) durch Wahl der Reaktionsbedingungen so geführt, daß eine Pflropfgrundlage mit einem bestimmten Vernetzungszustand resultiert. Als hierfür wesentliche Parameter sind beispielhaft anzuführen die Reaktionstemperatur und -dauer, das Verhältnis von Monomeren, Regler, Radikalstarter und beispielsweise beim Zulaufverfahren, die Zulaufgeschwindigkeit und die Menge und der Zugabezeitpunkt von Regler und Initiator.

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 Methyläthylketon oder Toluol. Üblicherweise liegt der QI der erfindungsgemäßen Formmassen im Bereich QI = 10 bis 60, bevorzugt bei 15 bis 55 und besonders bevorzugt bei 20 bis 50.

Eine andere Methode zur Charakterisierung des Vernetzungszustandes ist die Messung von NMR-Relaxationszeiten der beweglichen Protonen, die sog. T_2 -Zeiten. Je stärker vernetzt ein bestimmtes Netzwerk ist, desto niedriger liegen seine T_2 -Zeiten. Übliche T_2 -Zeiten für die erfindungsgemäßen Pflropfgrundlagen a1) sind T_2 -Zeiten im Bereich 2,0 bis 5,0 ms, bevorzugt 2,5 bis 4,5 ms und

besonders bevorzugt 2,5 bis 4,0 ms, gemessen an verfilmten Proben bei 80°C.

Ein weiteres Maß für die Charakterisierung der Pfropfgrundlage und deren Vernetzungszustand ist der Gelgehalt, d.h. derjenige Produktanteil, der vernetzt und damit in einem bestimmten Lösemittel nicht löslich ist. Sinnvollerweise wird der Gelgehalt im gleichen Lösemittel wie der Quellungsindex bestimmt. Übliche Gelgehalte der erfindungsgemäßen Pfropfgrundlagen a1) liegen im Bereich 50 bis 90 %, bevorzugt 55 bis 90 % und besonders bevorzugt 60 bis 85 %.

Die Bestimmung des Quellungsindex geschieht beispielsweise nach folgendem Verfahren: ca. 0,2 g des Feststoffes einer durch Verdampfen des Wassers verfilmten Pfropfgrundlagendispersion werden in einer genügend großen Menge (z.B. 50 g) Toluol angequollen. Nach z.B. 24 h wird das Toluol abgesaugt und die Probe ausgewogen. Nach Trocknen der Probe im Vakuum wird erneut ausgewogen. Der Quellungsindex ist das Verhältnis der Auswaage nach dem Quellvorgang zu der Auswaage trocken nach der erneuten Trocknung. Dementsprechend errechnet sich der Gelanteil aus dem Verhältnis der Trockenauswaage nach dem Quellschritt zur Einwaage vor dem Quellschritt ($\times 100 \%$)

Die Bestimmung der T_2 -Zeit geschieht durch Messen der NMR-Relaxation einer entwässerten und verfilmten Probe der Pfropfgrundlagendispersion. Hierzu wird beispielsweise die Probe nach Ablüften über Nacht bei z.B. 60°C 3 h im Vakuum getrocknet und dann mit einem geeigneten Meßgerät, z.B. minispec-Gerät der Fa. Bruker, bei 80°C vermessen. Vergleichbar sind nur Proben, die nach der gleichen Methode vermessen wurden, da die Relaxation deutlich temperaturabhängig ist.

Die Herstellung der Pfropfaufgabe a2) kann unter den gleichen Bedingungen wie die Herstellung der Pfropfgrundlage a1) erfolgen, wobei man die Aufgabe a2) in einem oder mehreren Verfahrensschritten herstellen kann. Beispielsweise kann man bei einer zweistufigen Pfropfung zunächst Styrol bzw. α -Methylstyrol alleine und danach Styrol und Acrylnitril in zwei aufeinander folgenden Schritten polymerisieren. Diese zweistufige Pfropfung (zunächst Styrol, dann Styrol/Acrylnitril) ist eine bevorzugte Ausführungsform. Weitere Einzelheiten zur Herstellung der Pfropfpolymerisate A) sind in der DE-OS 12 60 135 und DE-OS 31 49 358 beschrieben.

Es ist vorteilhaft, die Pffropfpolymerisation auf die Pffropfgrundlage a1) wiederum in wäßriger Emulsion durchzuführen. Sie kann im gleichen System wie die Polymerisation der Pffropfgrundlage vorgenommen werden, wobei weiter Emulgator und Initiator zugegeben
5 werden kann. Diese müssen mit den zur Herstellung der Pffropfgrundlage a1) verwendeten Emulgatoren bzw. Initiatoren nicht identisch sein. So kann z.B. zweckmäßig sein, als Initiator für die Herstellung der Pffropfgrundlage a1) ein Persulfat zu verwenden, zur Polymerisation der Pffropfhülle a2) jedoch ein Redox-
10 initiatorsystem einzusetzen. Im übrigen gilt für die Wahl von Emulgator, Initiator und Polymerisationshilfsstoffen das bei der Herstellung der Pffropfgrundlage a1) gesagte. Das aufzupffropfende Monomeregemisch kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während
15 der Polymerisation zugegeben werden.

Zur Einstellung der gewünschten Eigenschaften kann es vorteilhaft sein, bei der Polymerisation der Pffropfaufgabe a2) vernetzende Monomere a24) und Molekulargewichtsregler, wie sie bereits beschrieben wurden, zuzufügen.
20

Falls für die Pffropfaufgabe a2) Molekulargewichtsregler mitverwendet werden, betragen die Mengen 0,001 bis 5, bevorzugt 0,005 bis 2 und besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen
25 auf die Monomeren a21) bis a24). Die Regler werden entweder zu Beginn der Pffropfreaktion oder zu einem späteren Zeitpunkt auf einmal, oder in mehreren Stufen zu gleichen oder verschiedenen Teilen gleichmäßig über die Zulaufdauer verteilt, oder gemeinsam mit den Pffropfmonomeren a21) bis a24) über die gesamte Zulauf-
30 dauer oder während eines bestimmten Zeitabschnittes der Zulaufdauer zugegeben. Näheres zur Zugabeweise wurde bereits bei a1) gesagt.

In der weiter oben beschriebenen Ausführungsform der Herstellung
35 der Pffropfaufgabe a2) in zwei Stufen kann man beispielsweise in der ersten Stufe einen Regler zufügen, und in der zweiten Stufe einen Vernetzer a24), oder umgekehrt. Man kann ebenso in beiden Stufen sowohl Regler als auch Vernetzer mitverwenden, wobei das Mengenverhältnis Regler/Vernetzer a24) in den Stufen gleich oder
40 verschieden sein kann.

Für die Zugabeweise von Regler und Vernetzer bei der Herstellung von Pffropfgrundlage a1) und -aufgabe a2) gilt das weiter oben Gesagte, wobei beide Stoffe gleichartig oder auf verschiedene Weise
45 dosiert werden können.

Soweit bei der Pfropfung der Pfropfgrundlage a1) nicht gepfropfte Polymere aus den Monomeren a2) entstehen, werden die Mengen, die in der Regel unter 20, bevorzugt unter 15 Gew.-% von a2) liegen, der Masse der Komponente A) zugeordnet.

5

Die Komponente B) ist ein thermoplastisches Polymerisat und ist in den erfindungsgemäßen Formmassen mit einem Anteil von 20 bis 95, bevorzugt 30 bis 90 und besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-% enthalten, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und B), und

10 - sofern enthalten - C), D), E) und F).

Man erhält die Komponente B) durch Polymerisation von, bezogen auf B),

15 b1) 69 bis 81, bevorzugt 70 bis 78 und besonders bevorzugt 70 bis 77 Gew.-%, mindestens eines vinylaromatischen Monomeren

20 b2) 19 bis 31, bevorzugt 22 bis 30 und besonders bevorzugt 23 bis 30 Gew.-% Acrylnitril

b3) 0 bis 30 bevorzugt 0 bis 28 mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

25 Als vinylaromatische Monomere b1) kommen Styrol und Styrolerivate der allgemeinen Formel (I), wie sie für die Komponente a21) beschrieben ist, in Betracht. Bevorzugt verwendet man Styrol und/oder α -Methylstyrol.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Pfropfaufgabe a2) des Pfropfpolymerisats A) im wesentlichen aus, bezogen auf A2,

a21) 75 bis 85 Gew.-% Styrol und/oder α -Methylstyrol

35 a22) 15 bis 25 Gew.-% Acrylnitril, und das thermoplastische Polymerisat B) im wesentlichen aus, bezogen auf B),

b1) 71 bis 78 Gew.-% Styrol, und

b2) 22 bis 29 Gew.-% Acrylnitril.

40

In einer besonderen Ausführungsform besteht die Komponente B) aus zwei Polymerisaten B') und B''). Dabei entspricht das Polymerisat B') dem zuvor beschriebenen Polymerisat B), wobei als vinylaromatische Monomere b1') nur solche der Formel (I) mit R¹ und R²

45 gleich Wasserstoff verwendet werden, also nicht-alkylierte Vinyl-

aromaten. Bevorzugt wird als Monomer b1') in B') Styrol verwendet.

Das Polymerisat B") entspricht dem zuvor beschriebenen Polymerisat B), wobei als vinylaromatische Polymere b1") nur solche der Formel (I) mit R¹ und R² gleich C₁-C₈-Alkylrest verwendet werden, also alkylierte Vinylaromaten. Bevorzugt wird als Monomeres b1") in B") α -Methylstyrol verwendet.

10 Bevorzugt handelt es sich beim Polymeren B") um eine α -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymeres. Besonders bevorzugt besteht die Komponente B), falls sie zwei Komponenten B') und B'') enthält, aus einem Styrol-Acrylnitril-Copolymeren B') und einem α -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymeren B'').

15

Falls B) aus B') und B'') besteht, liegt das Verhältnis B') / B'') zwischen 99:1 und 1:99, bevorzugt 95:5 und 5:95.

Als weitere Monomere b3) können die weiter oben für die Komponente a12) genannten Monomere verwendet werden. Insbesondere sind 20 Methylmethacrylat und N-Alkyl- bzw. N-Arylmaleinimide, wie z.B. N-Phenylmaleinimid geeignet.

Die Polymeren B), die wegen ihrer Hauptkomponenten Styrol und 25 Acrylnitril allgemein auch als SAN-Polymere bezeichnet werden, sind bekannt und z.T. auch handelsüblich.

Die Komponente B) hat eine Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53 726 bei 25°C, an einer 0,5 Gew.-%igen Lösung der Komponente 30 B) in Dimethylformamid) von 50 bis 120, bevorzugt 52 bis 110 und besonders bevorzugt 55 bis 105 ml/g. Man erhält sie in bekannter Weise durch Masse-, Lösungs-, Suspensions-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation, wobei Masse- und Lösungspolymerisation bevorzugt sind. Einzelheiten dieser Verfahren sind z.B. im Kunststoffhandbuch, Hrg. R. Vieweg und G. Daumiller, Bd. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag München 1969, S. 118 ff beschrieben. 35

Die Komponente C) ist ebenfalls ein thermoplastisches Polymerisat und ist in den erfindungsgemäßen Formmassen mit einem Anteil von 40 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 48 und besonders bevorzugt 0 bis 45 Gew.-% enthalten, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und B), und - sofern enthalten - C), D), E) und F).

Man erhält die Komponente C) durch Polymerisation von, bezogen 45 auf C),

- c1) 69 bis 81, bevorzugt 71 bis 78 und besonders bevorzugt 72 bis 77 Gew.-%, mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,
- c2) 19 bis 31, bevorzugt 22 bis 29 und besonders bevorzugt 23 bis 28 Gew.-% Acrylnitril, und
- c3) 0 bis 40 bevorzugt 0 bis 30 mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

10 Als vinylaromatische Monomere c1) kommen Styrol und Styrol-derivate der allgemeinen Formel (I), wie sie für die Komponente a21) beschrieben ist, in Betracht. Bevorzugt verwendet man Styrol. Als weitere Monomere c3) können die weiter oben für die Komponente a12) genannten Monomere verwendet werden. Insbesondere

15 sind Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleinimid geeignet.

Die Komponente C) hat eine Viskositätszahl VZ von 50 bis 120, bevorzugt 52 bis 110 und besonders bevorzugt 55 bis 105 ml/g.

20 Man erhält sie in bekannter Weise durch Masse-, Lösungs-, Suspensions-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation wobei Masse- und Lösungspolymerisation bevorzugt sind. Einzelheiten dieser Verfahren sind z.B. im Kunststoffhandbuch, Hrg. R. Vieweg und G. Daumiller, Bd. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag

25 München 1969, S. 118 ff beschrieben.

Bei den Komponenten B) und C) handelt es sich demnach um Polymere vom SAN-Typ, die vergleichsweise wenig Acrylnitril (maximal 31 Gew.-%) einpolymerisiert enthalten. Erfindungsgemäß unter-

30 scheiden sich B) und C)

- entweder darin, daß sich die Viskositätszahlen VZ von B) und C) um mindestens 5 Einheiten [ml/g] unterscheiden (in diesem Fall sind die mittleren Molmassen \bar{M} von B) und C) voneinander verschieden),
- 35
- oder darin, daß sich die Acrylnitril-Gehalte von B) und C) (Monomere b2) bzw. c2)) um mindestens 5 Einheiten [Gew.-%] unterscheiden,
- 40
- oder in beiden vorgenannten Merkmalen Viskositätszahl VZ und Acrylnitril-Gehalt um mindestens 5 Einheiten.

Die Komponente D) ist gleichfalls ein thermoplastisches Polymerisat und ist in den erfindungsgemäßen Formmassen mit einem Anteil von 0 bis 95, bevorzugt 0 bis 80 und besonders 0 bis 70 Gew.-% enthalten, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und B), und

45

- sofern enthalten - C), D), E) und F). Man erhält die Komponente D) durch Polymerisation von, bezogen auf D),

5 d1) 63 bis unter 69, bevorzugt 64 bis 68 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,

d2) über 31 bis 37, bevorzugt 32 bis 36 Gew.-% Acrylnitril,

10 d3) 0 bis 40, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

Als vinylaromatische Monomere d1) kommen Styrol und Styrol-derivate der allgemeinen Formel (I), wie sie für die Komponente a21) beschrieben ist, in Betracht. Bevorzugt verwendet man Styrol und/oder α -Methylstyrol, insbesondere Styrol. Als weitere Monomere d3) können die weiter oben für die Komponente a21) genannten Monomere verwendet werden. Insbesondere sind Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinimid und andere N-substituierte Maleinimide geeignet.

20

Die Komponente D) ist demnach ebenso wie die Komponenten B) und C) ein SAN-Polymeres, unterscheidet sich jedoch von B) und C) durch einen geringen Gehalt an vinylaromatischen Monomeren d1) bzw. einen höheren Gehalt an Acrylnitril d2) (über 31 Gew.-%).

25

Die Komponente D) hat in der Regel eine Viskositätszahl VZ von 55 bis 110, bevorzugt 56 bis 105 und besonders bevorzugt 58 bis 103 ml/g. Man erhält die Komponente D) in bekannter Weise durch Masse-, Lösungs-, Suspensions-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation. Einzelheiten dieser Verfahren sind z.B. im Kunststoffhandbuch, Hrg. R. Vieweg und G. Daumiller, Bd. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag München 1969, S. 118 ff beschrieben.

30

Die Komponente E) ist ebenfalls ein thermoplastisches Polymerisat und ist in den erfindungsgemäßen Formmassen mit einem Anteil von 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 40 und besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% enthalten, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und B), und - sofern enthalten - C), D), E) und F). Man erhält die Komponente E) durch Polymerisation von, bezogen auf E),

40

e1) 4 bis 96, bevorzugt 8 bis 92 und besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,

45

e2) 4 bis 96, bevorzugt 8 bis 92 und besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, mindestens eines Monomeren, ausgewählt aus Maleinsäureanhydrid, Maleinimiden, (C₁-C₂₀-Alkyl)acrylaten und (C₁-C₂₀-Alkyl)methacrylaten,

5

e3) 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 40 und besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% Acrylnitril.

Als vinylaromatische Monomere e1) kommen Styrol und Styrol-derivate der allgemeinen Formel (I), wie für a21) beschrieben, in Betracht. Bevorzugt verwendet man Styrol und/oder α -Methylstyrol. Bei den (C₁-C₂₀-Alkyl)methacrylaten (eines der Monomere e2)) ist Methylmethacrylat MMA bevorzugt. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Komponente E) um Copolymere aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, oder aus Styrol und Maleinimiden, oder aus Styrol, Maleinimiden und MMA, oder aus Styrol, Maleinimiden und Acrylnitril, oder aus Styrol, Maleinimiden, MMA und Acrylnitril.

Erfindungsgemäß werden die Monomere e1) bis e3) so ausgewählt, daß das Polymerisat E) von den Polymerisaten B) und, sofern in den Formmassen gleichfalls enthalten, C) und D), verschieden ist. Die Polymere E) können dazu dienen, die Wärmeformbeständigkeit der thermoplastischen Formmassen zu erhöhen.

Die Komponente E) hat in der Regel eine Viskositätszahl VZ von 50 bis 120, bevorzugt 55 bis 110 ml/g. Man erhält die Komponente E) in bekannter Weise durch Masse-, Lösungs-, Suspensions-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation. Einzelheiten dieser Verfahren sind z.B. im Kunststoffhandbuch, Hrg. R. Vieweg und G. Daumiller, Bd. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag München 1969, S. 118 ff beschrieben.

Die Komponente F) sind Zusatzstoffe, die mit einem Anteil von 0 bis 50, bevorzugt 0,1 bis 45 und besonders bevorzugt 0,2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und B), und - sofern enthalten - C), D), E) und F), in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten sind.

Die Komponente F) umfaßt Gleit- oder Entformungsmittel, Wachse, Pigmente, Farbstoffe, Flammschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung und Hitze einwirkung, Mattierungsmittel zur Erzielung einer matten Formteilerfläche, Antitropfmittel, faser- und pulverförmige Füll- oder Verstärkungsmittel oder Antistatika, sowie andere übliche Zusatzstoffe, wie sie z.B. im "Plastics Additives Handbook", Ed. Gächter and Müller, 4th

edition, Hanser Publ., Munich, 1996, beschrieben sind, oder deren Mischungen. Nachstehend werden einige Beispiele genannt:

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind z.B. Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester oder -amide sowie Siliconöle, Montanwachse und solche auf Basis von Polyethylen und Polypropylen.

Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, Phthalocyanine, Ultramarinblau, Eisenoxide oder Ruß, sowie die gesamte Klasse der organischen Pigmente.

Unter Farbstoffen sind alle Farbstoffe zu verstehen, die zur transparenten, halbtransparenten oder nichttransparenten Einfärbung von Polymeren verwendet werden können, insbesondere solche, die zur Einfärbung von Styrolcopolymeren geeignet sind. Derartige Farbstoffe sind dem Fachmann bekannt.

Als Flammenschutzmittel können z.B. die dem Fachmann bekannten halogenhaltigen oder phosphorhaltigen Verbindungen, Magnesiumhydroxid, sowie andere gebräuchliche Verbindungen, oder deren Mischungen verwendet werden. Ebenso ist roter Phosphor geeignet.

Geeignete Antioxidantien sind insbesondere sterisch gehinderte einkernige oder mehrkernige phenolische Antioxidantien, die auf verschieden Weise substituiert und auch über Substituenten verbrückt sein können. Hierzu zählen neben monomeren auch oligomere Verbindungen, die aus mehreren phenolischen Grundkörpern aufgebaut sein können. Ferner kommen Hydrochinone und Hydrochinonanaloga, substituierte Verbindungen in Betracht, ebenso Antioxidantien auf Basis von Tocopherolen und deren Derivaten. Auch Mischungen verschiedener Antioxidantien können verwendet werden. Prinzipiell können alle handelsüblichen oder für Styrolcopolymeren geeigneten Verbindungen eingesetzt werden, etwa Topanol® oder Irganox®.

Zusammen mit den zuvor beispielhaft genannten phenolischen Antioxidantien können sogenannte Costabilisatoren mitverwendet werden, insbesondere phosphor- oder schwefelhaltige Costabilisatoren. Solche P- oder S-haltigen Costabilisatoren sind dem Fachmann bekannt und handelsüblich.

Geeignete Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung sind z.B. verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole, Benzophenone, HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), wie sie z.B. als Tinuvin® kommerziell erhältlich sind.

Als Mattierungsmittel kommen sowohl anorganische Stoffe wie Talkum, Glaskugeln oder Metallcarbonate (wie $MgCO_3$, $CaCO_3$) in Betracht, als auch Polymer-Partikel - insbesondere sphärische Partikel mit Durchmessern d_{50} (Gewichtsmittel) über $1 \mu m$ - auf
5 Basis von z.B. Methylmethacrylat, Styrolverbindungen, Acrylnitril oder deren Mischungen. Ferner kann man auch Polymere verwenden, die saure und/oder basische Monomere einpolymerisiert enthalten.

Geeignete Antitropfmittel sind beispielsweise Polytetrafluor-
10 ethylen (Teflon®)-Polymere und ultrahochmolekulares Polystyrol (Molmasse M_w über 2 000 000).

Als Beispiele für faserförmige bzw. pulverförmige Füllstoffe seien Kohlenstoff- oder Glasfasern in Form von Glasgeweben,
15 Glasmatten oder Glasseidenrovings, Schnittglas, Glaskugeln sowie Wollastonit genannt, besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit den Blendkomponenten mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Die Einarbeitung der Glasfasern kann
20 sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen.

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich Ruß, amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer,
25 Mica, Bentonite, Talkum, Feldspat oder insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit und Kaolin.

Geeignete Antistatika sind beispielsweise Aminderivate wie N,N-Bis(hydroxyalkyl)alkylamine oder -alkylenamine, Polyethylen-
30 glycolester, Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid (insbesondere Zweiblock- oder Dreiblockcopolymere aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Blöcken) und Glycerinmono- und -distearate, sowie deren Mischungen.

35 Die einzelnen Zusatzstoffe werden in den jeweils üblichen Mengen verwendet, so daß sich nähere Angaben hierzu erübrigen.

Zur Herstellung der thermoplastischen Formmassen ist im einzelnen das Folgende zu sagen:

40

Die Pfropfpolymerisate mit bimodaler Teilchengrößenverteilung werden nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation hergestellt, wie es bereits bei der Komponente A) beschrieben wurde. Die bimodale Teilchengrößenverteilung wird, wie bereits beschrieben,
45 ben, durch geeignete Maßnahmen eingestellt. Dabei ist die erwähnte (Teil)Agglomeration der Polymerteilchen, durch Zugabe einer agglomerierend wirkenden Dispersion eines Acrylesterpoly-

merisates, bevorzugt. Es können stattdessen oder in Kombination mit der (Teil)Agglomeration andere geeignete, dem Fachmann geläufige Maßnahmen ergriffen werden, um die bimodale Teilchengrößenverteilung einzustellen.

5

Die erhaltene Dispersion des Ppropfpolymerisates A) kann entweder direkt mit den Komponenten B) bis F) vermischt werden, oder sie kann zuvor aufgearbeitet werden. Letzteres Vorgehen ist bevorzugt.

10

Die Aufarbeitung der Dispersion des Ppropfpolymerisates A) erfolgt in an sich bekannter Weise. Üblicherweise wird zunächst das Ppropfpolymerisat A) aus der Dispersion ausgefällt, beispielsweise durch Zugabe von fällend wirkenden Salzlösungen

15 (wie Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Alaun) oder Säuren (wie Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure) oder auch durch Einfrieren (Gefrierkoagulation). Auch eine Ausfällung durch hohe Scherkräfte, die sog. Scherfällung, ist möglich, wobei die hohen Scherkräfte beispielsweise durch Rotor/Stator-Systeme oder Hin-
20 durchpressen der Dispersion durch einen engen Spalt erzeugt werden. Die wäßrige Phase kann in üblicher Weise, etwa durch Sieben, Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren, abgetrennt werden. Man erhält durch diese vorherige Abtrennung des Dispersionswassers wasserfeuchte Ppropfpolymerisate A) mit einem Restwasser-
25 gehalt von bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf A), wobei das Restwasser z.B. sowohl am Ppropfpolymerisat äußerlich anhaften als auch darin eingeschlossen sein kann.

Das Ppropfpolymerisat kann danach erforderlichenfalls in bekannter
30 ter Weise weiter getrocknet werden, z.B. durch Warmluft oder mittels eines Stromtrockners. Ebenso ist es möglich, die Dispersion durch Sprühtrocknung aufzuarbeiten.

Die Ppropfpolymerisate A) werden erfindungsgemäß mit dem Polymerisat B) und, sofern enthalten, den weiteren Komponenten C), D),
35 E) und/oder F), in einer Mischvorrichtung vermischt, wobei eine im wesentlichen schmelzflüssige Polymermischung entsteht.

"Im wesentlichen schmelzflüssig" bedeutet, daß die Polymer-
40 mischung neben dem überwiegenden, schmelzflüssigen (erweichten) Anteil noch einen gewissen Anteil fester Bestandteile enthalten kann, beispielsweise ungeschmolzene Füll- und Verstärkungsstoffe wie Glasfasern, Metallflocken, oder auch ungeschmolzene Pigmente, Farbstoffe etc. "Schmelzflüssig" bedeutet, daß die Polymer-
45 mischung zumindest zähflüssig ist, sie also zumindest in dem Maß erweicht ist, daß sie plastische Eigenschaften hat.

Als Mischvorrichtungen werden solche verwendet, die dem Fachmann bekannt sind. Man kann die Komponenten A) und B), und - sofern enthalten - C), D), E) und F) beispielsweise durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen vermischen, wobei die Komponenten A) bis F) notwendigenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wäßrigen Dispersion isoliert worden sind.

Im Falle des Einmischens einer oder mehrerer Komponenten in Form einer wäßrigen Dispersion bzw. einer wäßrigen oder nichtwäßrigen Lösung, wird das Wasser bzw. das Lösungsmittel über eine Entgasungseinheit aus der Mischvorrichtung, bevorzugt einem Extruder, entfernt.

Als Mischvorrichtungen für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind beispielsweise diskontinuierlich arbeitende, beheizte Innenknetter mit oder ohne Stempel, kontinuierlich arbeitende Knetter wie z.B. kontinuierliche Innenknetter, Schneckenknetter mit axial oszillierenden Schnecken, Banbury-Knetter, weiterhin Extruder sowie Walzenstühle, Mischwalzwerke mit beheizten Walzen und Kalander, zu nennen.

Bevorzugt wird als Mischvorrichtung ein Extruder verwendet. Für die Schmelzextrusion sind beispielsweise Ein- oder Zweiwellenextruder besonders geeignet. Ein Zweiwellenextruder ist bevorzugt.

In manchen Fällen bewirkt die beim Vermischen durch die Mischvorrichtung eingebrachte mechanische Energie bereits ein Schmelzen der Mischung, sodaß die Mischvorrichtung nicht beheizt werden muß. Ansonsten wird die Mischvorrichtung in der Regel beheizt. Die Temperatur richtet sich nach den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten A) und B), und - sofern enthalten - C), D), E) und F), und ist so zu wählen, daß eine im wesentlichen schmelzflüssige Polymermischung entsteht. Andererseits soll die Temperatur nicht unnötig hoch sein, um eine thermische Schädigung der Polymermischung zu vermeiden. Die eingebrachte mechanische Energie kann jedoch auch so hoch sein, daß die Mischvorrichtung sogar gekühlt werden muß. Üblicherweise betreibt man die Mischvorrichtung bei 150 bis 300, bevorzugt 180 bis 300°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Vermischen des Pfropfpolymerisates A) mit dem Polymerisat B) und, sofern enthalten, den weiteren Komponenten C), D), E) und/oder F), in einem Extruder, wobei die Dispersion des Pfropfpolymerisates A) ohne vorherige Abtrennung des Dispersionswassers direkt in den Extruder

der eindosiert wird. Das Wasser wird üblicherweise entlang des Extruders über geeignete Entgasungsvorrichtungen entfernt. Als Entgasungsvorrichtungen können beispielsweise Entgasungsöffnungen, die mit Rückhalteschnecken versehen sind (welche das Austreten der Polymermischung verhindern), eingesetzt werden.

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Vermischen des Ppropfpolymerisates A) mit dem Polymerisat B) und, sofern enthalten, den weiteren Komponenten C), D), E) und/oder F), in einem Extruder, wobei das Ppropfpolymerisat A) zuvor z.B. durch Sieben, Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren vom Dispersionswasser abgetrennt wird. Man erhält durch diese vorherige Abtrennung des Dispersionswassers wasserfeuchte Ppropfpolymerisate A) mit einem Restwassergehalt von bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf A), wobei das Restwasser z.B. sowohl am Ppropfpolymerisat äußerlich anhaften als auch darin eingeschlossen sein kann. Das vorhandene Restwasser kann dann, wie zuvor beschrieben, über Entgasungseinrichtungen des Extruders als Dampf entfernt werden.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird jedoch das Restwasser im Extruder nicht allein als Dampf entfernt, sondern es wird ein Teil des Restwassers mechanisch im Extruder entfernt und verlässt den Extruder in flüssiger Phase. Dem gleichen Extruder werden das Polymerisat B) und, sofern enthalten, die Komponenten C), D), E) und/oder F), zugeführt, sodaß als Produkt des Verfahrens die fertige Formmasse extrudiert wird. Dieses Verfahren (Abquetschverfahren) sei nachfolgend näher beschrieben:

Dazu wird das Ppropfpolymerisat zuvor vom Dispersionswasser z.B. durch Sieben, Auspressen, Filtrieren, Dekantieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, oder durch eine teilweise thermische Trocknung, abgetrennt. Das auf diese Weise teilentwässerte, bis zu 60 Gew.-% Restwasser enthaltende Ppropfpolymerisat wird in den Extruder eindosiert.

Das eindosierte Material wird von der Schnecke gegen ein als Hindernis wirkendes Staulement gefördert, welches sich in der Regel am Ende eines "Abquetschabschnitts" befindet. Durch diese Stauzone wird ein Druck aufgebaut, der das Wasser aus dem Ppropfpolymerisat auspreßt ("abquetscht"). Man kann den Druck je nach dem rheologischen Verhalten des Kautschuks durch unterschiedliche Anordnung von Schnecken-, Knetelementen oder anderen Staulementen aufbauen. Grundsätzlich sind alle handelsüblichen, dem Druckaufbau dienenden Vorrichtungselemente geeignet.

Beispielsweise seien als mögliche Staulemente

- überschobene, fördernde Schneckenelemente
- Schneckenelemente mit Steigung entgegen der Förderrichtung, wozu auch Schneckenelemente mit Fördergewinden großer Steigung (Steigung größer ein Schneckendurchmesser) entgegen der Förderrichtung (sog. LGS-Elemente)
- Knetblöcke mit nichtfördernden Knetscheiben in unterschiedlicher Breite
- 10 - Knetblöcke mit rückfördernder Steigung
- Knetblöcke mit fördernder Steigung
- Zylinderscheiben, Exzentrerscheiben und daraus konfigurierte Blöcke
- neutrale Stauscheiben ("Drosselscheiben")
- 15 - mechanisch verstellbare Drosseln (Schiebegehäuse, Radialdrosseln, Zentralsdrosseln)

genannt.

- 20 Es können auch zwei oder mehrere der Staulemente miteinander kombiniert werden. Gleichfalls kann die Stauwirkung der Stauzone durch die Länge und die Intensität der einzelnen Staulemente dem jeweiligen Pfropfkautschuk angepaßt werden.
- 25 Im beschriebenen "Abquetschabschnitt" sind die Schneckenelemente, die sich vor der Stauzone (vor dem ersten Staulement) befinden, in der Regel als übliche Förderschnecken ausgebildet. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Förderschnecken verwendet, deren Steigung in Richtung auf die Stauzone zunimmt, also steiler
- 30 wird. Diese Ausgestaltung bewirkt einen vergleichsweise langsamen Druckaufbau - man spricht von einer Kompressionszone -, wie er zur Entwässerung bestimmter Kautschuke vorteilhaft sein kann.

- In einer anderen bevorzugten Ausführungsform erfolgt der Druckaufbau ohne vorherige Kompressionszone (d.h. die Förderschnecke im Abquetschabschnitt hat eine konstante Steigung), also unmittelbar vor bzw. in der Stauzone.
- 35

- Im Abquetschabschnitt sind bevorzugt sämtliche konstruktiven
- 40 Merkmale und alle Betriebsparameter des Extruders derart aufeinander abgestimmt, daß bei der gewählten Schneckendrehzahl das Elastomermaterial zwar gefördert und komprimiert, jedoch nicht oder lediglich in untergeordnetem Maße plastifiziert oder angeschmolzen und nicht aufgeschmolzen wird.

Bevorzugt enthält der Abquetschabschnitt des Extruders zum Druckaufbau Schneckenelemente mit einer Steigung entgegen der Förderrichtung und/oder entsprechende Knetblöcke.

5 Das im Abquetschabschnitt aus dem Ppropfpolymerisat ausgepreßte Wasser verläßt den Extruder in flüssiger Phase und nicht als Dampf. In einer weniger bevorzugten Ausführungsform treten bis zu 20 Gew.-% des in diesem Abschnitt entfernten Wassers als Dampf aus.

10

Der Abquetschabschnitt ist mit einer oder mehreren, im Regelfall unter Normaldruck stehenden Entwässerungsöffnungen versehen. "Unter Normaldruck stehend" bedeutet, daß das Wasser unter Atmosphärendruck aus der Entwässerungsöffnung austritt. Die Entwässerungsöffnungen befinden sich bevorzugt an der Oberseite des Extruders, jedoch sind auch seitliche oder nach unten weisende Anordnungen möglich. Weiterhin sind die Entwässerungsöffnungen bevorzugt mit einer Vorrichtung versehen, die das Austreten des geförderten Ppropfpolymerisates A) verhindern. Besonders bevorzugt werden dazu sog. Rückhalteschnecken verwendet.

Die Entwässerungsöffnungen sind in an sich bekannter Weise ausgestaltet. Bevorzugt werden Entwässerungsöffnungen verwendet, deren Dimensionierung so gewählt ist, daß die Öffnungen durch den Extruderinhalt nicht verstopft werden können. Besonders bevorzugt werden als Entwässerungsöffnungen Aussparungen oder Bohrungen im Extruderzylinder (Gehäuse) verwendet.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Entwässerungsöffnungen keine Seihergehäuse oder ähnliche, schnell verstopfende Bauteile wie etwa Siebe, verwendet. Seihergehäuse sind nämlich, wie bereits beschrieben, anfällig für Verstopfungen.

35 Die zu den Staulementen zugehörige Entwässerungsöffnung befindet sich üblicherweise in einem Abstand von mindestens einem Schneckendurchmesser D_{Schnecke} , bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 4 D_{Schnecke} , und ganz besonders bevorzugt 1 bis 2 D_{Schnecke} , vor dem Staulement, bzw. im Falle mehrerer Staulemente, vor dem ersten Staulement (stromaufwärts). Unter "Abstand" soll dabei die Strecke zwischen der Mitte der Entwässerungsöffnung und dem Beginn des ersten Staulementes verstanden werden.

Die Temperatur des austretenden Wassers beträgt im allgemeinen 45 20 bis 95°C und bevorzugt 25 bis 70°C, gemessen an der Austrittsöffnung. Im ersten Abquetschabschnitt werden, abhängig von der Elastomerkomponente und dem anfangs vorhandenen Restwassergehalt,

üblicherweise 10 bis 90, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% des anfänglich enthaltenen Restwassers entfernt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Extruder in den 5 Dosierabschnitten und in den Abquetschabschnitten nicht beheizt. In einer Ausführungsform wird der Extruder in diesen genannten Abschnitten gekühlt.

Die partiell entwässerte Pfropfpolymerisat A) wird über die Stau- 10 zonen hinweggefördert und gelangt in den nächsten Extruderabschnitt.

In einer für die Herstellung mancher schlagzäher Thermoplasten bevorzugten Ausführungsform folgt auf den soeben beschriebenen 15 ersten Abquetschabschnitt ein zweiter Abquetschabschnitt, der wiederum aus einem fördernden Abschnitt und einer als Hindernis wirksamen Stauzone besteht. Hinsichtlich dieses Abschnittes gelten im wesentlichen die gleichen Ausführungen wie zum ersten Abquetschabschnitt, insbesondere auch zum Abstand der Entwässerungsöffnung von der nachfolgenden Stauzone. 20

Das ausgepresste Wasser verlässt den Extruder in der Regel durch alle angebrachten Entwässerungsöffnungen. Je nach den Eigenschaften der Elastomerkomponente und ihrem Restwassergehalt ist es 25 jedoch auch möglich, daß das abgequetschte Wasser nur aus einer oder einigen der verfügbaren Entwässerungsöffnungen austritt, und die anderen Entwässerungsöffnungen "trocken" sind, also kein oder nahezu kein Wasser ausleiten. Dies hat sich in keiner Weise als nachteilig erwiesen.

30 Derjenige Anteil des Restwassers, der nicht mechanisch durch Auspressen ("Abquetschen") entfernt wird, kann auf übliche Weise über Entgasungseinrichtungen des Extruders als Dampf entfernt werden.

35 Bevorzugt werden mindestens 30 Gew.-% des Restwassers (welches z.B. am Pfropfpolymerisat A) äußerlich anhaften und/oder darin eingeschlossen sein kann) im Extruder als flüssiges Wasser ausgepresst. In der Regel werden 30 bis 90 Gew.-% des Restwassers in 40 flüssiger Form durch Abquetschen und 10 bis 70 Gew.-% über Entgasungseinrichtungen als Dampf entfernt.

Im beschriebenen Abquetschverfahren wird das Polymerisat B) und, sofern enthalten, die Polymerisate C), D) und/oder E), in Form 45 einer Polymerschmelze zugeführt. Die Zufuhr der Polymerschmelze

kann mittels eines Extruders oder technisch einfacherer Förder-
einrichtungen wie Schmelzepumpen oder Dosierschnecken erfolgen.

Die Polymerschmelze von B) wird dem Extruder nach den Abquet-
5 schabschnitten zugeführt. Die Mischung aus ausgepresstem, noch
nicht aufgeschmolzenem Pfropfpolymerisat A) und Polymerschmelze
B) wird in nachfolgenden Abschnitten, die Durchmischungs-, Knet-
und/oder andere Plastifizierungselemente enthalten, aufgeschmol-
zen und homogenisiert.

10

Näheres zum Abquetschverfahren ist beispielsweise der
WO-A 98/13412 zu entnehmen.

Wird ein Extruder als Mischvorrichtung für die Komponenten A) und
15 B), und - sofern enthalten - C), D), E) und F) verwendet, so kön-
nen wie allgemein bekannt ist, die verschiedenen Zonen eines
Extruders individuell geheizt oder gekühlt werden, um entlang
der Schneckenachse ein optimales Temperaturprofil einzustellen.
Weiterhin ist dem Fachmann geläufig, daß üblicherweise die ein-
20 zeln Abschnitte des Extruders verschieden lang sein können.

Die im Einzelfall zu wählenden Temperaturen und Längen der ein-
zelnen Abschnitte unterscheiden sich in Abhängigkeit der chemi-
schen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten A) und B),
25 und - sofern enthalten - C), D), E) und F) und deren Mengenver-
hältnissen. Gleiches gilt auch für die Schneckendrehzahl, die
innerhalb eines weiten Bereiches variieren kann. Nur beispielhaft
sei eine Drehzahl der Extruderschnecken im Bereich von 100 bis
350 min^{-1} genannt.

30

Die in der Mischvorrichtung aus den Komponenten A) und B), und
- sofern enthalten - C), D), E) und F), hergestellte im wesentli-
chen schmelzflüssige Polymermischung wird erfindungsgemäß einem
schnellen Abkühlen unterworfen.

35

Das schnelle Abkühlen erfolgt üblicherweise durch Inkontakt-
bringen der im wesentlichen schmelzflüssigen Polymermischung
(nachfolgend kurz als "Polymerschmelze" bezeichnet) mit einem
kalten Medium oder mit einer kalten Oberfläche.

40

Dabei bedeutet "kalt" eine Temperatur, die soweit unter der
Temperatur der Polymerschmelze liegt, daß die Polymerschmelze
beim Inkontaktbringen schnell abkühlt. "Kalt" bedeutet demnach
nicht in jedem Fall gekühlt. Beispielsweise kann eine 200°C heiße
45 Polymerschmelze durch Wasser einem schnellem Abkühlen unterworfen
werden, welches zuvor auf z.B. 30 bis 90°C erwärmt wurde. Ent-
scheidend ist, daß die Differenz zwischen der Polymerschmelzetem-

peratur und der Temperatur des kalten Mediums bzw. der kalten Oberfläche, zum schnellen Abkühlen der Schmelze ausreicht.

"Schnell" bedeutet, daß die Polymerschmelze in einem Zeitraum von 5 0 bis 10 sec, bevorzugt 0 bis 5 sec und besonders bevorzugt 0 bis 3 sec vom schmelzflüssigen in den festen Zustand überführt und abgekühlt wird.

Bevorzugt wird die Polymerschmelze mit einem kalten Medium 10 schnell abgekühlt. Solche Medien können Gase oder Flüssigkeiten sein.

Beispielhaft seien für gasförmige kalte Medien (nachfolgend als "Kühlgas" bezeichnet) gekühlte oder ungekühlte Luft oder, ins- 15 besondere bei oxidationsempfindlichen Polymerschmelzen, Gase wie Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgase genannt. Bevorzugt wird als Kühlgas Luft oder Stickstoff verwendet. Das Kühlgas wird in der Regel auf die aus der Mischvorrichtung austretende Polymer- schmelze geblasen.

20

Als flüssige kalte Medien (nachfolgend als "Kühlflüssigkeit" bezeichnet) können organische und anorganische Kühlflüssigkeiten, eingesetzt werden. Geeignete organische Kühlflüssigkeiten sind beispielsweise Öle und andere hochsiedende organische flüssige 25 Stoffe die mit der abzukühlenden Polymerschmelze weder chemische noch physikalische Wechselwirkungen (z.B. Quellen, Anlösen, etc.) eingehen, also gegenüber der Polymerschmelze chemisch und physikalisch inert sind.

30 Bevorzugt werden anorganische Kühlflüssigkeiten verwendet, insbesondere wäßrige Lösungen und Wasser. Besonders bevorzugt ist Wasser, das gekühlt (Gefrierpunkt bis Raumtemperatur), ungekühlt oder temperiert (Raumtemperatur bis Siedepunkt) eingesetzt werden kann.

35

Die Kühlflüssigkeit wird in der Regel auf die austretende Polymerschmelze gesprüht; oder die Polymerschmelze tritt aus der Mischvorrichtung direkt in ein Bad aus der Kühlflüssigkeit aus. Man kann die Kühlflüssigkeit auch als breiten Flüssigkeitsstrahl 40 (Schwall) auf die austretende Polymerschmelze aufbringen.

Ein Besprühen der Polymerschmelze mit Kühlflüssigkeit ist insbesondere bei der Verwendung von Mischvorrichtungen vorteilhaft, die Folien erzeugen (etwa Walzenstühlen, Mischwalzwerken und 45 Kalandern). Die als Film austretende Polymerschmelze verfestigt sich durch das Besprühen mit Kühlflüssigkeit zu einer Folie.

Besonders bevorzugt tritt die Polymerschmelze aus der Mischvorrichtung direkt in ein Bad aus der Kühlflüssigkeit aus, ganz besonders bevorzugt in ein Bad aus Wasser.

5 Es ist auch möglich und in manchen Fällen bevorzugt, die aus der Mischvorrichtung austretende Polymerschmelze zunächst durch Inkontaktbringen mit einem Kühlgas, z.B. Aufblasen von temperierter Luft oder einem Schutzgas wie Stickstoffgas, nur geringfügig abzukühlen. Dadurch verfestigt sich lediglich die äußere
10 Oberfläche der Schmelze, wohingegen das Innere des Polymeren noch schmelzflüssig bleibt. Das eigentliche schnelle Abkühlen erfolgt dann durch Inkontaktbringen der zuvor an der Oberfläche verfestigten Schmelze mit einer Kühlflüssigkeit, z.B. Wasser, wobei auch das Innere der Schmelze aushärtet.

15 Beispielsweise können die aus dem Düsenkopf des Extruders austretenden Stränge der Polymerschmelze durch Aufblasen von Luft zunächst oberflächlich verfestigt werden und die Stränge dann in ein Wasserbad überführt werden, wo die eigentliche, schnelle
20 Abkühlung erfolgt.

Die durch das schnelle Abkühlen erstarrte Polymerschmelze kann in dem Fachmann bekannter Weise weiter verarbeitet werden. In der Regel wird das fest gewordene Polymere durch Mahlen, Schneiden,
25 Granulieren oder andere Verfahren zerkleinert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das schnelle Abkühlen und die Zerkleinerung nach dem Verfahren der Unterwassergranulierung vorgenommen. Bei der Unterwassergranulierung
30 tritt die Polymerschmelze aus der Mischvorrichtung durch eine Düsenplatte aus, deren Bohrungen (Düsen) bevorzugt rund sind und die bevorzugt kreisförmig angeordnet sind. Die Düsenplatte befindet sich unter Wasser (oder einer anderen Kühlflüssigkeit) oder die Düsenplatte wird mit Wasser (oder einer anderen Kühlflüssigkeit) besprüht, was unter Schutzgas geschehen kann. Unmittelbar
35 hinter der Düsenplatte an deren Außenseite befinden sich Schneidvorrichtungen, bevorzugt rotierende Messer, die das austretende Polymer abtrennen. Das Polymer wird demnach von rotierenden Messern abgetrennt und in Wasser (oder einer anderen Kühlflüssigkeit) schnell abgekühlt, wobei es zu in der Regel mehr oder weniger runden, perlförmigen Körnern erstarrt.
40

Bei der Düsenplatte sind jedoch auch andere als kreisförmige Anordnungen der Bohrungen und andere als runde Lochformen
45 gebräuchlich.

In einer anderen Ausführungsform wird eine sog. Unterwasser-Stranggranulierung eingesetzt. Dabei tritt die Schmelze als Strang aus einer Düsenplatte aus, und wird sofort durch einen Wasser- oder Kühlmittelschwall benetzt und dadurch schnell abgekühlt, wonach die Stränge über eine schiefe Ebene in ein Wasserbad oder Kühlmittelbad eingeführt und nach dem Abkühlen granuliert werden.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Extruder als Mischvorrichtung für die Komponenten A) und B), und - sofern enthalten - C), D), E) und F), mit der soeben beschriebenen Unterwassergranulierung verwendet. Die Austragsöffnung des Extruders ist in dieser Ausführungsform folglich eine unter Wasser befindliche (oder mit Wasser besprühte) Düsenplatte mit Schneidvorrichtungen, insbesondere rotierenden Messern.

Bevorzugt sind demnach thermoplastische Formmassen, enthaltend die zuvor beschriebenen Komponenten A) und B), und - sofern enthalten - C), D), E) und F), und Butadien als konjugiertes Dien all), erhältlich durch

- 1) Herstellen der Ppropfpolymerisate A) nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation, wobei ein wasserfeuchtes Polymerisat A) erhalten wird, das bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf A), Restwasser enthält,
- 2) Vermischen des wasserfeuchten Ppropfpolymerisates A) mit den weiteren Komponenten B) bis F) in einem Extruder, wobei eine im wesentlichen schmelzflüssige Polymermischung entsteht, und wobei mindestens 30 Gew.-% des Restwassers der wasserfeuchten Ppropfpolymerisates A) durch Druckaufbau im Extruder als flüssiges Wasser ausgepresst werden,
- 3) Schnelles Abkühlen der im wesentlichen schmelzflüssigen Polymermischung durch das Verfahren der Unterwassergranulierung.

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

Die erfindungsgemäßen Formmassen haben gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine gute Zähigkeit, auch eine gute Kältezähigkeit, und ein ausgewogenes Verhältnis von Zähigkeit und Steifigkeit. Sie zeigen einen verbesserten Zäh-Spröd-Übergang. Die Formmassen weisen eine geringe Eigenfarbe auf (Gelbwert YI ≤ 25), sowie eine nur geringe Vergilbungsneigung und vergilben

auch nach längere Wärmelagerung oder durch eine Verarbeitung in der Wärme nur wenig. Die Formmassen zeichnen sich weiterhin durch eine hohe Farbtiefe bei der Einfärbung aus (geringe Lichtstreuung mit Streuwerten $< 4,9$).

5

Beispiele

1. Herstellung des Pfropfpolymerisates A)

10 1.1. Herstellung der Pfropfgrundlage a1)

43120 g der in Tabelle 1 angegebenen Monomerenmischung werden in Gegenwart von tert.-Dodecylmercaptan (TDM), 311 g Kaliumsalz von C₁₂-C₂₀-Fettsäuren, 82 g Kaliumpersulfat, 147 g Natriumhydrogencarbonat und 58400 g Wasser bei 65°C zu einem Polybutadienlatex polymerisiert. Die Menge des TDM in Gew.-%, bezogen auf die Monomerenmischung, sowie die Fahrweise der Zugabe von Monomeren und TDM ist in Tabelle 1 bzw. nachfolgend unter "Fahrweise" angegeben. Ansonsten wurde verfahren wie in der EP-A 62901, Bsp. 1, S. 9, Z. 20 - S. 10, Z. 6 beschrieben. Der Umsatz betrug 95 % oder darüber. Die mittlere Teilchengröße d_{50} des Latex betrug 80 bis 120 nm, der Quellungsindex betrug mehr als 18. Die mittels NMR bestimmte T₂-Zeit betrug von 2,5 bis 3,8 ms. Der Feststoffgehalt betrug 41 Gew.-%.

25

Fahrweise:

Variante 0: Die Vorlage enthielt 1 Gew.-% TDM, die Gesamtmenge des Styrols bzw. des n-Butylacrylats (sofern diese Comonomeren verwendet wurden) und soviel Butadien, daß die Vorlage 16,6 Gew.-% der gesamten Monomermenge ausmachte. 1 Stunde nach Polymerisationsbeginn wurde das restliche Butadien innerhalb 5 Stunden zudosiert. Die Dosierung des TDM erfolgte in einer Portion bei Polymerisationsbeginn.

30

35

Variante 1: Die Gesamtmenge des Styrols und 20 Gew.-% des Butadiens und 20 Gew.-% des TDM wurden vorgelegt. Die restlichen 80 Gew.-% des Butadiens wurden innerhalb 5 Stunden zudosiert, wobei pro Stunde 20 Gew.-% des restlichen TDM zugefügt wurden.

40

45

- Variante 2: Wie Variante 0, wobei das TDM in 3 gleichgroßen Portionen zu Beginn, in der Mitte und am Ende der Restbutadienzulauf-Phase zudosiert wurde.
- 5 Variante 3: Wie Variante 0, jedoch mit 1,2 Gew.-% TDM.
- Variante 4: Wie Variante 0, wobei zusätzlich 0,5 Gew.-% TDM 10 min nach Start des Restbutadienzulaufs zudosiert wurden.
- 10 Variante 5: Wie Variante 4, jedoch enthielt die Vorlage nur soviel Butadien, daß die Vorlage 12,5 Gew.-% der gesamten Monomermenge ausmachte.
- 15 Variante 6: Wie Variante 3, jedoch enthielt die Vorlage nur soviel Butadien, daß die Vorlage 12,5 Gew.-% der gesamten Monomermenge ausmachte.
- Variante 7: Wie Variante 3, wobei die Vorlage zusätzlich
20 0,2 Gew.-% Butandiololdiacrylat enthielt.
- Variante 8: Ein Saatlatex enthaltend Polystyrol-Partikel einer d_{50} -Teilchengröße von 29 nm, Wasser, Puffersalze und Kaliumpersulfat (Feststoffgehalt 33 %) wurde in solcher Menge vorgelegt, daß ein Polystyrolgehalt von 1,9 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren der Pflropfgrundlage a1), resultierte. Innerhalb 80 min wurde eine Monomermischung zugetropft, die 0,33 Gew.-% TDM sowie die
25 Gesamtmenge des monomeren Styrols und soviel Butadien enthielt, daß sie 16,6 Gew.-% der gesamten Monomermenge ausmachte. Das restliche Butadien wurde anschließend innerhalb 6,5 Stunden zudosiert, wobei jeweils 0,33 Gew.-% TDM
30 nach 2,5 Stunden und nach 6,5 Stunden zugefügt wurden.
- 35
- Zur Agglomeration des Latex wurden 35000 g des erhaltenen Latex bei 65°C durch Zugabe von 2870 g einer Dispersion
40 (Feststoffgehalt 10 Gew.-%) aus 96 Gew.-% Ethylacrylat und 4 Gew.-% Methacrylsäureamid agglomeriert (partielle Agglomeration).
- 45

Tabelle 1: Ppropfgrundlage

Beispiel	K1	K2	K3	K4	K5a	K5b	K6	K7
Monomere [Gew.-%]								
● Butadien	100	97	95	97	95	95	93	90
● Styrol	0	0	0	3	5	5	7	10
● n-Butylacrylat	0	3	5	0	0	0	0	0
Regler TDM [Gew.-%]2)	1	1	1	1	1	1	1	1
Fahrweise: Variante Nr.	0	0	0	0	1	0	0	0
Eigenschaften								
● Quellungsindex	32	14	23	12	43	18	21	25
● Gelgehalt [%]	70	90	76	92	62	81	78	73
● Lichtstreuung	82	82	78	78	78	88	85	74

Fortsetzung Tabelle 1:

Beispiel	K8	K9	K10	K11	K12	K13	K14	K1a
Monomere [Gew.-%]								
● Butadien	93	93	93	93	93	93,1	100	100
● Styrol	7	7	7	7	7	1,9 +51)	0	0
● n-Butylacrylat	0	0	0	0	0	0	0	0
Regler TDM [Gew.-%]2)	1,2	1 + 0,5	1 + 0,5	1,2	1,2	1	1	1
Fahrweise: Variante Nr.	3	4	5	6	7	8	1	2
Eigenschaften								
● Quellungsindex	22	31	26	41	32	38	29	3)
● Gelgehalt [%]	79	66	74	66	74	-	72	-
● Lichtstreuung	85	85	86	86	87	-	77	-

- nicht bestimmt

- 1) 1,9 Gew.-% als Polystyrol-Saat (in Form eines Saatlatex), 5 Gew.-% als Monomere
- 2) Gew.-% TDM bezogen auf die Monomeren
- 3) Es wurden unterschiedliche Chargen hergestellt und weiterverarbeitet. Siehe Tabelle 5.

1.2. Herstellung der Pfropfaufgabe a2)

5 Dem agglomerierten Latex wurden 9300 g Wasser, 130 g Kaliumsalz von C₁₂-C₂₀-Fettsäuren und 17 g Kaliumperoxodisulfat zugefügt. Anschließend wurde nach einer der folgenden Varianten verfahren:

10 Pfropfvariante 1: 8970 g der in Tabelle 2 angegebenen Pfropfmonomermischung wurde bei 75°C innerhalb 4 Stunden unter Rühren zugefügt.

15 Pfropfvariante 2: Die Gesamtmenge der in Tabelle 2 angegebenen Pfropfmonomermischung betrug 8970 g. Zunächst wurde bei 75°C unter Rühren soviel Styrol zugefügt, daß die Styrolmenge 30 Gew.-% der Gesamtmenge der Pfropfmonomeren ausmachte. Nach 30 min Wartezeit wurde eine Monomermischung aus der Restmenge Styrol und der Gesamtmenge Acrylnitril bzw. Methylmethacrylat innerhalb 2
20 Stunden zugefügt.

25 Pfropfvariante 3: Wie Pfropfvariante 1, wobei der Monomermischung 0,5 Gew.-% TDM zugefügt wurden.

Der Umsatz, bezogen auf die Pfropfmonomeren, war nach weiteren 2 Stunden jeweils nahezu quantitativ.

30 Die erhaltene Pfropfpolymerisat-Dispersion mit bimodaler Teilchengrößenverteilung wies eine mittlere Teilchengröße d₅₀ von 150 bis 350 nm und einen d₉₀-Wert von 400 bis 600 nm auf. Ein erstes Maximum der Teilchengrößenverteilung lag im Bereich 50 bis unter 150 nm, ein zweites Maximum im Bereich 200
35 bis 600 nm. Die Dichte der kleineren Pfropfpolymerisat-Teilchen (erstes Maximum 50 bis unter 150 nm) lag bei 0,90 bis 0,93 g/cm³, die Dichte der großen Teilchen (zweites Maximum 200 bis 600 nm) bei 0,96 bis 0,98 g/cm³.

40 Die erhaltene Dispersion wurde mit einer wässrigen Dispersion eines Antioxidans versetzt und anschließend durch Zugabe einer Magnesiumsulfatlösung koaguliert. Der koagulierte Kautschuk wurde vom Dispersionswasser abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Man erhielt eine Kautschuk mit ca.
45 30 Gew.-% anhaftendem bzw. eingeschlossenem Restwasser.

Tabelle 2: Pffropfaufilage und fertiges Pffropfpolymerisat A)

Komponente:	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
Pffropfgrundlage aus Beispiel	K1	K1	K1	K1	K1	K4	K5a	K1a	K5b	K6
Monomere [Gew.-%]										
● Styrol	83	80	78	75	70	80	80	80	80	80
● Acrylnitril	17	20	22	25	30	20	20	20	20	20
● Methylmethacrylat	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pffropfvariante Nr.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Eigenschaften des Pffropfpol.										
● Gelbwert YI	9,0	9,3	-	-	19,9	13,6	15,7	-	-	-
● Quellungsindex	-	-	-	-	-	-	-	1)	8	8
● Gelgehalt [%]	-	-	-	-	-	-	-	1)	89	89

Fortsetzung Tabelle 2:

Komponente:	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20
Pfropfgrundlage aus Beispiel	K8	K9	K10	K11	K12	K13	K3	K14	K14	K14
Monomere [Gew.-%]										
● Styrol	86	80	80	80	80	80	86	80	84,6	72
● Acrylnitril	14	20	20	20	20	20	14	20	15,4	0
● Methylmethacrylat	0	0	0	0	0	0	0	0	0	28
Pfropfvariante Nr.	2	1	1	1	1	3	2	1	2	2
Eigenschaften des Pfropfpol.										
● Gelbwert YI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
● Quellungsindex	10	11	8	10	10	14	14	11	12	16
● Gelgehalt [%]	87	83	88	84	85	74	89	86	84	81

- nicht bestimmt

1) Es wurden unterschiedliche Chargen der Pfropfgrundlage K1a eingesetzt. Siehe Tabelle 5.

2. Herstellung der Polymerisate B), C), D) und E)

Die thermoplastischen Polymerisate B) bis E) wurden nach dem Verfahren der kontinuierlichen Lösungspolymerisation hergestellt, wie es im Kunststoff-Handbuch, Hrg. R. Vieweg und G. Daumiller, Band V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag München 1969, S 122 - 124, beschrieben ist. Tabelle 3 fasst die Zusammensetzungen und Eigenschaften zusammen.

10

Tabelle 3: Komponenten B) bis D)

Komponente	B1	B2	B3	C1	C2	D1
Monomeren [Gew.-%]						
15 Styrol	75	75	0	75	75	67
α -Methylstyrol	0	0	70	0	0	0
Acrylnitril	25	25	30	25	25	33
20 Viskositätszahl VZ [ml/g]	67	80	80	80	100	60

Komponente E1 ist ein Copolymeres aus 63 Gew.-% Styrol, 13 Gew.-% Acrylnitril und 25 Gew.-% N-Phenylmaleinimid mit einer Wärmeformbeständigkeit Vicat B von 144°C.

25

Komponente E2 ist ein Copolymeres aus 59 Gew.-% Styrol und 41 Gew.-% N-Phenylmaleinimid.

3. Herstellung der Komponente F)

30

Komponente F1

60 Gew.-% eines Pigments aus Titandioxid und 40 Gew.-% der Komponente B2 wurden auf einem Kneter bei 240°C innig vermischt, ausge-
35 tragen und nach Abkühlen granuliert.

4. Herstellung der Abmischungen

4.1. Abmischung nach vorheriger Trocknung des Pfropfkautschuks A),
40 Beispiele 1 und 2

Der Restwasser enthaltende Pfropfkautschuk A) wurde mit Warmluft im Vakuum getrocknet und mit den weiteren Komponenten B) bis F) in einem Extruder, Typ ZSK 30, Fa. Werner und
45 Pfeleiderer, bei 250°C und 250 min⁻¹ bei einem Durchsatz von 10 kg/h innig vermischt. Die Formmasse wurde extrudiert und die schmelzflüssige Polymermischung wurde einer schnellen Ab-

kühlung unterworfen, in dem sie in ein Wasserbad von 30°C eingeleitet wurde. Die erstarrte Formmasse wurde granuliert.

4.2. Abmischung ohne vorherige Trocknung des Pfropfkautschuks A),
5 Beispiele 3 bis 35V

Der Restwasser enthaltende Pfropfkautschuk A) wurde in einen Extruder Typ ZSK von Fa. Werner und Pfleiderer eindosiert, dessen zwei Förderschnecken im vorderen Teil mit druckaufbauenden Staelementen versehen waren. Ein erheblicher Teil des Restwassers wurde auf diese Weise mechanisch ausgepresst und verließ den Extruder in flüssiger Form durch Entwässerungsöffnungen. Die weiteren Komponenten B) bis F) wurden dem Extruder in Form ihrer Schmelzen stromabwärts hinter den Stauzonen zugeführt und mit der entwässerten Komponente A) innig vermischt. Das verbliebene Restwasser wurde über Entgasungsöffnungen im hinteren Teil des Extruders als Dampf entfernt. Der Extruder wurde bei einer Umdrehungszahl von 250 min⁻¹ und einem Durchsatz von 80 kg/h oder 250 kg/h betrieben, wobei der Durchmesser der verwendeten Extruderschnecken entsprechend gewählt wurde.

Die Formmasse wurde extrudiert und die schmelzflüssige Polymermischung wurde einer schnellen Abkühlung unterworfen. Das schnelle Abkühlen erfolgte in den Beispielen 7 bis 28 durch Unterwassergranulierung mit einem Unterwassergranulator der Firma GALA: die Düsenplatte des Extruders befand sich unter Wasser bei einer Wassertemperatur von 60°C. Das in das Wasserbad als Schmelzestränge austretende Polymere wurde von rotierenden Messern, die sich unmittelbar an der Außenseite der Düsenplatte befanden, abgetrennt. Man erhielt perlformige Polymerkörner.

In den Beispielen 3 bis 6 und 29 bis 35V erfolgte das schnelle Abkühlen wie folgt: die Düsenplatte des Extruders befand sich in unmittelbarer Nähe eines Wasserbades von 30°C. Die aus der Düsenplatte austretenden Schmelzestränge wurden kurz durch Luft geführt und direkt danach in das Wasserbad geleitet, wodurch sie schnell abkühlten. Die abgekühlten Stränge wurden auf einem üblichen Granulator granuliert.

Die verwendeten Komponenten und ihre Mengenanteile sind in Tabelle 4 bis 7 angegeben.

5. Durchgeführte Messungen

Quellungsindex der Pfropfgrundlage: aus der wässrigen Dispersion der Pfropfgrundlage wurde durch Verdampfen des Wassers ein Film hergestellt. 0,2 g dieses Films wurden mit 50 g Toluol versetzt. Nach 24 Stunden wurde das Toluol von der aufgequollenen Probe abgesaugt und die Probe ausgewogen. Nach 16 Stunden Trocknen der Probe im Vakuum bei 110°C wurde erneut ausgewogen. Es wurden berechnet:

10

$$\text{Quellungsindex } QI = \frac{\text{Masse der aufgequollenen, abgesaugten Probe}}{\text{Masse der im Vakuum getrockneten Probe}}$$

15

$$\text{Gelgehalt} = \frac{\text{Masse der im Vakuum getrockneten Probe}}{\text{Einwaage der Probe vor der Quellung}} \cdot 100 \%$$

Teilchengrößen des Kautschuklatex:

20

Bei der Angabe der mittleren Teilchengröße d handelt es sich um 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 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben.

30

Der d_{10} -Wert gibt denjenigen Teilchendurchmesser an, bei dem 10 Gew.-% aller Teilchen einen kleineren und 90 Gew.-% einen größeren Durchmesser haben. Umgekehrt gilt für den d_{90} -Wert, daß 90 Gew.-% aller Teilchen einen kleineren und 10 Gew.-% einen größeren Durchmesser haben als derjenige Durchmesser, der dem d_{90} -Wert entspricht. Der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser d_{50} bzw. volumenmittlere Teilchendurchmesser D_{50} gibt denjenigen Teilchendurchmesser an, bei dem 50 Gew.-% bzw. Vol.-% aller Teilchen einen größeren und 50 Gew.-% bzw. Vol.-% einen kleineren

40

Teilchendurchmesser aufweisen. d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Wert charakterisieren die Breite Q der Teilchengrößenverteilung, wobei $Q = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$. Je kleiner Q ist, desto enger ist die Verteilung.

45

T₂-Zeit: die T₂-Zeit wurde durch Messen der NMR-Relaxation einer entwässerten und verfilmten Probe gemessen. Dazu wurde die Probe, nach Ablüften über Nacht, bei 60°C 3 Stunden im Vakuum getrocknet und mit einem minispec-Gerät der Fa. Bruker bei 80°C vermessen.

5

Gelbwert YI: die Bestimmung des Yellowness-Index YI erfolgte durch Bestimmung der Farbkoordinaten X, Y, Z nach DIN 5033 bei Normlicht D 65 und 10°-Normalbeobachter nach folgender Definitionsgleichung:

10

$$YI = (131.48 X - 116.46 Z)/Y$$

Viskositätszahl VZ: sie wurde ermittelt nach DIN 53726 an einer 0,5 Gew.-%igen Lösung des Polymerisates in Dimethylformamid.

15

Schmelzindex MVR: er wurde bestimmt nach DIN 53735/30 bei 220°C Schmelztemperatur und 10 kg bzw. 21,6 kg Belastung.

Für die Bestimmung der folgenden mechanischen und Glanz-Werte wurden aus dem Granulat durch Spritzguß Probekörper hergestellt, und zwar Norm-Kleinstäbe (siehe DIN 53453), Schulterstäbe, Rundscheiben von 60 mm Durchmesser und 2 mm Dicke bzw. Rechteckscheiben von 2 mm Dicke. Die Schmelzetemperatur betrug jeweils 250°C und die Formtemperatur jeweils 60°C, sofern nicht anders angegeben.

25

Glanz: er wurde nach ISO 2813 an Rechteckscheiben 40 x 60 mm bei 45° Einstrahlwinkel mit dem Meßgerät micro-gloss von Fa. Byk bestimmt.

30

a_K: die Charpy-Kerbschlagzähigkeit a_K wurde an Norm-Kleinstäben durch Schlagbiegeversuch nach ISO 179-2/1eA (S) bei 23°C, 10°C und -30°C bestimmt.

35 a_n: die Charpy-Schlagzähigkeit a_n wurde an Norm-Kleinstäben nach ISO 179-2/1fU bei -30°C bestimmt.

Vicat: die Wärmeformbeständigkeit nach Vicat wurde an Preßplättchen nach ISO 306/B mit einer Belastung von 50 N und einer Aufheizrate von 50 K/h bestimmt.

40

a_D: die Durchstoßarbeit a_D wurde nach ISO 6603-2 an Rundscheiben oder Rechteckscheiben 40 x 40 mm durch den Plastechontest bei -30°C und 23°C bestimmt, wobei die Probekörper bei 220, 250 und 280°C Schmelzetemperatur hergestellt wurden.

45

Zugfestigkeit, Reißfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul: diese Werte wurden nach ISO 527 an Schulterstäben bei 23°C bestimmt.

Lichtstreuung und Absorption: aus dem Granulat wurden durch
5 Spritzguß bei 240°C Schmelzetemperatur und 80°C Formtemperatur
Stufenplättchen hergestellt, wobei die dünnere Stufe 1 mm und die
dickere Stufe 2 mm dick war. Die Stufenplättchen wurden zur
Bestimmung der Streuung und Absorption sowohl über weißem, als
auch schwarzem Untergrund mit einem VIS-Spektralphotometer
10 (Ultrascan der Fa. Hunter) vermessen. Mittels des BCS-Farbmeßsys-
tems wurde aus diesen Messungen die spezifische Absorption und
Streuung bei den Wellenlängen im Bereich von 400 bis 700 nm
errechnet.

15 6. Ergebnisse der Messungen

Die Meßergebnisse fassen Tabellen 4 bis 7 zusammen. Die Tabellen
4 und 6 enthalten Abmischungen aus verschiedenen Komponenten A
und verschiedenen Komponenten B. Tabelle 5 enthält Abmischungen
20 der Komponente A8 mit verschiedenen Komponenten B.

Tabelle 7 enthält eine erfindungsgemäße Abmischung und zum Ver-
gleich eine nicht erfindungsgemäße Formmasse mit gleichem
Kautschukgehalt.

25

30

35

40

45

Tabelle 4: Abmischungen und Meßergebnisse. Die angegebenen Mengen der Komponenten sind Gew.-Teile

	1	2	3	4	5	6
Beispiel:						
Komponente A	31 A1	32 A2	33 A1	33 A2	33 A3	30 A4
Komponente B	69 B2	68 B1	67 B2	67 B2	67 B2	70 B2
Gelbwert YI	19,7	20,5	23,8	24,1	24,2	25,3
Glanz [%]	74	73	73	73	72	72
$a_K(23^\circ\text{C})$ [kJ/m ²]	24	21	23	24	25	21
$a_K(-30^\circ\text{C})$ [kJ/m ²]	10	9	11	12	12	12
$a_n(-30^\circ\text{C})$ [kJ/m ²]	-	-	180	180	164	155
Vicat [°C]	98	98	99	99	100	101
MVR 220/10 ²) [ml/10 min]	12	11	5	5	5	5
$a_D(220^\circ\text{C}/23^\circ\text{C})^{1)}$ [Nm]	7	7	19	21	20	20
$a_D(220^\circ\text{C}/-40^\circ\text{C})^{1)}$ [Nm]	2	1	8	8	6	3
$a_D(250^\circ\text{C}/23^\circ\text{C})^{1)}$ [Nm]	14	7	22	22	23	20
$a_D(250^\circ\text{C}/-40^\circ\text{C})^{1)}$ [Nm]	5	3	13	15	16	15
$a_D(280^\circ\text{C}/23^\circ\text{C})^{1)}$ [Nm]	18	15	20	21	20	21
$a_D(280^\circ\text{C}/-40^\circ\text{C})^{1)}$ [Nm]	8	8	10	7	12	10

Fortsetzung Tabelle 4

	1	2	3	4	5	6
Beispiel:						
Zugfestigkeit (23°C) [MPa]	43	44	45	46	46	47
Reißfestigkeit (23°C) [MPa]	33	35	31	33	34	35
Bruchdehnung (23°C) [%]	8	8	7	7	7	6
E-Modul (23°C) [MPa]	2170	2200	2140	2120	2130	2170
Streuung	3,44	3,46	-	-	-	-
Absorption [%]	0,023	0,021	-	-	-	-

Fortsetzung Tabelle 4

Beispiel:	7	8	9	10	11	12	13	14
Komponente A	28,5 A1	23,5 A1	30 A1	43 A1	30 A6	30 A7	28 A1	26 A1
Komponente B	71,5 B1	76,5 B1	38 B1 32 B3	57 B2	70 B1	70 B1	72 B2	48 B1 26 B2
Komponente F							5 F1	
Gelbwert YI	19,8	15,5	24,5	20,8	22,3	22,4	-	-
Glanz [%]	-	-	-	-	-	-	-	-
$a_K(23^\circ\text{C})$ [kJ/m ²]	23	16	26	46	17	8	26	19
$a_K(-30^\circ\text{C})$ [kJ/m ²]	10	8	9	29	7	6	9	8
$a_n(-30^\circ\text{C})$ [kJ/m ²]	120	90	100	160	140	75	120	114
Vicat [°C]	97	99	101	93	97	95	-	98
MVR 220/10 ²) [ml/10 min]	19	24	9	4	17	19	10	15
$a_D(220^\circ\text{C}/23^\circ\text{C})^1)$ [Nm]	16	2	9	19	21	4	-	-
$a_D(220^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C})^1)$ [Nm]	5	-	0,5	11	7	2	-	-
$a_D(250^\circ\text{C}/23^\circ\text{C})^1)$ [Nm]	20	7	22	23	16	5	-	15
$a_D(250^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C})^1)$ [Nm]	7	8	4	18	8	3	-	5
$a_D(280^\circ\text{C}/23^\circ\text{C})^1)$ [Nm]	25	20	22	23	21	25	-	8
$a_D(280^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C})^1)$ [Nm]	11	8	8	15	10	9	-	4

Fortsetzung Tabelle 4

Beispiel:	7	8	9	10	11	12	13	14
Zugfestigkeit (23°C) [MPa]	47	51	48	39	50	46	47	48
Reißfestigkeit (23°C) [MPa]	40	40	38	28	39	38	40	38
Bruchdehnung (23°C) [%]	2,4	2,6	2,9	3,0	2,9	2,8	2,6	2,7
E-Modul (23°C) [MPa]	2270	2460	2210	1820	2340	2190	2400	2350
Streuung	3,30	3,15	3,18	3,67	3,14	3,12	-	-
Absorption [%]	0,023	0,023	0,033	0,029	0,026	0,026	-	-

- 1) Schmelztemperatur/Prüftemperatur
2) Schmelztemperatur [°C]/Belastung [Kg]
- nicht bestimmt

Tabelle 5: Abmischungen und Meßergebnisse. Die angegebenen Mengen der Komponenten sind Gew. -Teile

Beispiel	15	16	17	18	19	20	21
Komponente A8	25,5	33,0	38,4	49,3	41,0	31,1	40,0
• aus K1a-Charge Nr.	1	2	3	4	5	6	7
• Quellungsindex der K1a-Charge	31	36	28	35	27	28	39
• T ₂ -Zeit der K1a-Charge [ms]	3,15	3,53	3,25	3,29	3,26	3,28	-
• Quellungsindex von A8	10,7	11,7	11,0	11,1	10,7	10,6	-
Komponente B	75,5 B1	67,0 B1	61,6 B1	50,7 B1	59,0 B2	68,9 B2	15,0 B1 45,0 B3
Gelbwert YI	18,8	20,1	19,0	21,9	18,4	18,7	27,4
a _k (250°C/23°C) ¹⁾ [kJ/m ²]	13	20	31	34	33	21	37
a _k (250°C/-30°C) ¹⁾ [kJ/m ²]	7	9	12	18	-	-	13
Vicat [°C]	98	96	94	88	96	100	101
MVR 220/10 ²⁾ [ml/10 min]	21	16	10	-	3	6	-
MVR 220/21,6 ²⁾ [ml/10 min]	-	-	-	23	-	-	10
a _D (250°C/23°C) ¹⁾ [N/m]	7	36	32	40	33	35	29
Lichtstreuung	3,6	3,7	3,8	-	3,86	3,7	-
Absorption [%]	0,038	0,041	0,041	-	0,038	0,040	-

1) Schmelzetemperatur/Prüftemperatur
 2) Schmelzetemperatur [°C]/Belastung [kg]
 - nicht bestimmt

Tabelle 6: Abmischungen und Meßergebnisse. Die angegebenen Mengen der Komponenten sind Gew. - Teile

Beispiel	22	23	24	25	26	27
Komponente A	28,5 A1	28,6 A10	27,6 A11	27,5 A12	27,3 A13	26,3 A14
Komponente B	71,5 B2	71,4 B2	72,4 B2	72,5 B2	72,7 B2	73,7 B2
Gelbwert YI	23,5	19,6	17,7	22,4	22,6	23,2
a _K (250°C/23°C) ¹⁾ [kJ/m ²]	24	20	21	24	20	23
a _K (250°C/-30°C) ¹⁾ [kJ/m ²]	-	-	-	-	-	-
Vicat [°C]	99	101	99	99	99	100
MVR 220/102) [ml/10 min]	6	7	6	6	6	7
MVR 220/21,62) [ml/10 min]	-	-	-	-	-	-
a _D (250°C/23°C) ¹⁾ [N/m]	38	36	39	33	36	37
Lichtstreuung	3,06	2,99	2,86	3,03	3,03	3,14
Absorption [%]	0,047	0,040	0,036	0,045	0,047	0,046

Fortsetzung Tabelle 6

Beispiel	28	29	30	31	32	33
Komponente A	27,0 A15	29,5 A16	27,6 A17	44,0 A18	45,4 A19	42,5 A20
Komponente B	73,0 B2	70,5 B1	72,4 B1	56,0 B1	54,6 B1	57,5 B1
Gelbwert YI	22,8	22,1	22,0	24,6	23,2	19,0
a _K (250°C/23°C) ¹⁾ [kJ/M ₂]	23	22	22	37	30	11
a _K (250°C/-30°C) ¹⁾ [kJ/m ²]	-	-	8	-	-	-
Vicat [°C]	100	100	96	-	-	-
MVR 220/102) [ml/10 min]	7	12	12	-	-	-
MVR 220/21,62) [ml/10 min]	-	-	-	30	27	59
a _D (250°C/23°C) ¹⁾ [N/m]	38	43	22	29	28	25
Lichtstreuung	2,83	3,15	3,35	-	-	-
Absorption [%]	0,044	0,049	0,039	-	-	-

1) Schmelzetemperatur/Prüftemperatur

2) Schmelzetemperatur [°C]/Belastung [kg]

- nicht bestimmt

Tabelle 7: Abmischungen und Meßergebnisse. Die angegebenen Mengen der Komponenten sind Gew.-Teile

	Beispiel	34	35V (Vergleich)
5	Komponente A	29,9 A8	30,1 A5
	Komponente B	70,1 B1	0
	Komponente D	0	69,9 D1
10	Gelbwert YI	18,1	38,4
	a_K (250°C/23°C) ¹⁾ [kJ/m ²]	21	17
	a_K (250°C/10°C) ¹⁾ [kJ/m ²]	19	12
	a_K (250°C/-30°C) ¹⁾ [kJ/m ²]	8	6
15	Vicat [°C]	97	99
	MVR 220/10 ²⁾ [ml/10 min]	18	16
	a_D (250°C/23°C) ¹⁾ [N/m]	31	25
	Lichtstreuung	3,6	-
20	Absorption [%]	0,036	0,080

1) Schmelztemperatur/Prüftemperatur

2) Schmelztemperatur [°C] / Belastung [kg]

- nicht bestimmt

25

Die Tabellen zeigen, daß die erfindungsgemäßen Formmassen eine geringe Eigenfarbe aufweisen (kleiner Gelbwert von unter 25 und Absorption unter 0,1 %) und gut einfärbbar sind (Lichtstreuung unter 4,9). Zugleich sind die erfindungsgemäßen Formmassen schlagzäh, auch in der Kälte (hohe Werte für a_n , a_K und a_D), und lassen sich in ihrer Fließfähigkeit innerhalb eines weiten Bereiches einstellen (MVR-Werte).

30

35 Tabelle 7 gibt einen direkten Vergleich zweier Formmassen mit einem identischen Kautschukgehalt von 30 + 0,1 Gew.-%. Die erfindungsgemäße Formmasse des Beispiels 34 enthält als Matrixpolymer das SAN-Polymerisat B1 mit einem erfindungsgemäß niedrigen Acrylnitril-Gehalt von 25 Gew.-%. Die nicht erfindungsgemäße Formmasse des Beispiels 35V enthält anstelle des acrylnitrilarmen Polymeren B1 das acrylnitrilreiche Polymerisat D1 mit 33 Gew.-% Acrylnitril.

40

45

Die erfindungsgemäße Formmasse Beispiel 34 weist einen erheblich kleineren Gelbwert auf (18,1 statt 38,4) und hat zugleich eine deutlich bessere Schlagzähigkeit (a_K 21/19/8 kJ/m² statt 17/12/6 kJ/m² bei 23/10/-30°C, a_D 31 statt 25 N/m bei 23°C).

5

Verglichen mit den Formmassen des Standes der Technik ist die Schlagzähigkeit der erfindungsgemäßen Formmassen demnach nicht nur vergleichbar, sondern deutlich besser. Die erzielte Verminderung der Eigenfarbe geht also nicht einher mit einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, sondern im Gegenteil, mit deren Verbesserung.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als Komponenten A)
5 bis F),
- A) 5 bis 80 Gew.-% eines Pfropfpolymerisates A) mit bi-
modaler Teilchengrößenverteilung aus, bezogen auf A),
- 10 a1) 40 bis 90 Gew.-% einer kautschukelastischen teilchen-
förmigen Pfropfgrundlage a1), erhältlich durch
Polymerisation von, bezogen auf a1),
- a11) 70 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten
15 Diens,
- a12) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren mono-
ethylenischen ungesättigten Monomeren, und
- 20 a13) 0 bis 10, bevorzugt 0,01 bis 5 und besonders
bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-% mindestens eines
polyfunktionellen, vernetzenden Monomeren,
- a2) 10 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe a2) aus, bezogen
25 auf a2),
- a21) 65 bis 95 Gew.-% mindestens eines vinyl-
aromatischen Monomeren,
- 30 a22) 5 bis 35 Gew.-% Acrylnitril,
- a23) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren mono-
ethylenisch ungesättigten Monomeren, und
- 35 a24) 0 bis 10, bevorzugt 0,01 bis 5 und besonders
bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-% mindestens eines
polyfunktionellen, vernetzenden Monomeren,
- B) 20 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Polymerisates B)
40 mit einer Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53726
bei 25°C, 0,5 Gew.-% in Dimethylformamid) von 50 bis
120 ml/g, aus, bezogen auf B),
- b1) 69 bis 81 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen
45 Monomeren

- b2) 19 bis 31 Gew.-% Acrylnitril,
- b3) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- 5 C) 0 bis 50 Gew.-% eines thermoplastischen Polymerisates C) mit einer Viskositätszahl VZ von 50 bis 120 ml/g, aus, bezogen auf C),
- 10 c1) 69 bis 81 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,
- c2) 19 bis 31 Gew.-% Acrylnitril
- 15 c3) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- wobei sich die Komponenten B) und C) in ihren Viskositätszahlen VZ um mindestens 5 Einheiten [ml/g] unterscheiden, oder sich in ihrem Acrylnitril-Gehalt um mindestens 5 Einheiten [Gew.-%] unterscheiden, oder sich in beiden Merkmalen Viskositätszahl VZ und Acrylnitril-Gehalt um mindestens 5 Einheiten unterscheiden,
- 20 D) 0 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Polymerisates D) aus, bezogen auf D),
- d1) 63 bis unter 69 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,
- 30 d2) über 31 bis 37 Gew.-% Acrylnitril,
- d3) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- 35 E) 0 bis 50 Gew.-% eines thermoplastischen Polymerisates E) aus, bezogen auf E),
- e1) 4 bis 96 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,
- 40 e2) 4 bis 96 Gew.-% mindestens eines Monomeren, ausgewählt aus Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und Maleinimiden,
- 45 e3) 0 bis 50 Gew.-% Acrylnitril,

wobei das Polymerisat E) von den Polymerisaten B) und, sofern enthalten, C) und D) verschieden ist,

F) 0 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffe F),

5

erhältlich durch

1) Herstellen der Pfropfpolymerisate A) nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation,

10

2) Vermischen des Pfropfpolymerisates A) mit dem Polymerisat B), und, sofern enthalten, den weiteren Komponenten C), D), E) und/oder F), in einer Mischvorrichtung, wobei eine im wesentlichen schmelzflüssige Polymermischung entsteht,

15

3) schnelles Abkühlen der im wesentlichen schmelzflüssigen Polymermischung.

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen das konjugierte Dien a1) Butadien ist.

20

3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, in denen das vinylaromatische Monomer a21), und b1), sowie, sofern die Komponenten C), D) und/oder E) enthalten sind, c1), d1) und e1), Styrol oder α -Methylstyrol, oder eine Mischung von Styrol und α -Methylstyrol, ist.

25

4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in dem die Pfropfaufgabe a2) im wesentlichen aus, bezogen auf a2),

30

a21) 75 bis 85 Gew.-% Styrol und/oder α -Methylstyrol

a22) 15 bis 25 Gew.-% Acrylnitril

35

und das thermoplastische Polymerisat B) im wesentlichen aus, bezogen auf B),

b1) 71 bis 78 Gew.-% Styrol

40

b2) 22 bis 29 Gew.-% Acrylnitril

besteht.

45

5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen das monoethylenisch ungesättigte Monomer a12) Styrol oder n-Butylacrylat oder deren Mischung ist.
- 5 6. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 5, in denen ein Teil des Styrols in polymerisierter Form als Polystyrolsaat-latex vorliegt und ein anderer Teil des Styrols als monomeres Styrol einpolymerisiert wird.
- 10 7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei denen die bimodale Teilchengrößenverteilung des Pfropfpolymerisates A) zwei Maxima aufweist, die bei Teilchengrößen von 25 bis 200 nm einerseits bzw. 150 bis 800 nm andererseits liegen.
- 15 8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, bei denen die bimodale Teilchengrößenverteilung des Pfropfpolymerisates A) durch Agglomeration der Polymerteilchen erzielt wird.
- 20 9. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 8, bei denen im Verfahrensschritt 1) die Pfropfgrundlage a1) in Emulsion unter Verwendung mindestens eines Molekulargewichtsreglers hergestellt wird.
- 25 10. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 9, bei denen im Verfahrensschritt 1) die Pfropfaufgabe a2) in Emulsion unter Verwendung mindestens eines Molekulargewichtsreglers hergestellt wird.
- 30 11. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 10, bei denen die Pfropfaufgabe a2) polyfunktionelle vernetzende Monomere a24) enthält und in Emulsion unter Verwendung mindestens eines Molekulargewichtsreglers hergestellt wird.
- 35 12. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 11, in denen die Pfropfaufgabe a2) aus zwei Stufen unterschiedlicher Monomerzusammensetzung aufgebaut ist.
- 40 13. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 12, bei denen im Verfahrensschritt 1) ein wasserfeuchtes Pfropfpolymerisat A) erhalten wird, das bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf A), Restwasser enthält.
- 45 14. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 13, bei denen im Verfahrensschritt 2) ein Extruder als Mischvorrichtung verwendet wird, wobei mindestens 30 Gew.-% des Rest-

wassers des wasserfeuchten Propfpolymerisates A) im Extruder als flüssiges Wasser ausgepresst werden.

15. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 14, bei
5 denen im Verfahrensschritt 3) zum schnellen Abkühlen das Verfahren der Unterwassergranulierung unter Verwendung von Wasser oder einer anderen Kühlflüssigkeit eingesetzt wird.
16. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 14, bei
10 denen im Verfahrensschritt 3) die im wesentlichen schmelzflüssige Polymermischung unter Luft oder einem Schutzgas austritt und dann durch Inkontaktbringen mit Wasser oder einer anderen Kühlflüssigkeit schnell abgekühlt wird.
- 15 17. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 16, gekennzeichnet durch die Verfahrensbedingungen von Anspruch 1.
18. Verwendung von thermoplastischen Formmassen gemäß den An-
20 sprüchen 1 bis 16 zur Herstellung von Formkörpern.
19. Formkörper, hergestellt aus thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 16.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F279/04 C08L51/06 C08L55/02		
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 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 22570 A (DOW CHEMICAL CO) 24 August 1995 cited in the application see page 5, line 18 - page 6, line 3 see page 6, line 32 - line 37 see page 7, line 22 - line 30 see examples	1-3, 7, 8, 13-16, 18, 19
Y	see claims	1-8, 13-16, 18, 19
X	--- US 4 419 492 A (SIMON ROBERT H M) 6 December 1983 see claims see example 1 ---	1-3, 7, 10, 12, 14-16, 18, 19
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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		"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 document 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 <p style="text-align: center;">16 November 1998</p>		Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center;">25/11/1998</p>
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 <p style="text-align: center;">Pollio, M</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: International Application No
PCT/EP 98/03836

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 745 624 A (BAYER AG) 4 December 1996 see abstract see example 1 ---	1-3,7, 9-11, 13-16, 18,19
X	DD 71 615 A ((SCH-I) SCHNABEL H HAMANN B GRUNO) 5 March 1970 see claims see abstract ---	1-3,5-7, 9-11, 14-16, 18,19
A	EP 0 712 895 A (GEN ELECTRIC) 22 May 1996 see examples see claims 1,6 ---	1-8, 14-16, 18,19
Y	---	1-8, 13-16, 18,19
A	EP 0 665 095 A (BASF AG) 2 August 1995 see abstract -----	1,13-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03836

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	A	Publication date
WO 9522570	A	24-08-1995	AU 1836095	A	04-09-1995
			CA 2182392	A	24-08-1995
			EP 0746576	A	11-12-1996
			JP 9509209	T	16-09-1997
US 4419492	A	06-12-1983	NONE		
EP 0745624	A	04-12-1996	DE 19520286	A	05-12-1996
			JP 8333500	A	17-12-1996
			US 5741853	A	21-04-1998
DD 71615	A		NONE		
EP 0712895	A	22-05-1996	NONE		
EP 0665095	A	02-08-1995	DE 4402394	A	03-08-1995
			DE 59501796	D	14-05-1998
			ES 2114235	T	16-05-1998
			JP 7214553	A	15-08-1995
			US 5817266	A	06-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03836

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08F279/04 C08L51/06 C08L55/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C08L C08F

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 22570 A (DOW CHEMICAL CO) 24. August 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 18 - Seite 6, Zeile 3 siehe Seite 6, Zeile 32 - Zeile 37 siehe Seite 7, Zeile 22 - Zeile 30 siehe Beispiele	1-3,7,8, 13-16, 18,19
Y	siehe Ansprüche	1-8, 13-16, 18,19
X	US 4 419 492 A (SIMON ROBERT H M) 6. Dezember 1983 siehe Ansprüche siehe Beispiel 1	1-3,7, 10,12, 14-16, 18,19

	---	-/--

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/11/1998

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Pollio, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 745 624 A (BAYER AG) 4. Dezember 1996 siehe Zusammenfassung siehe Beispiel 1 ----	1-3,7, 9-11, 13-16, 18,19
X	DD 71 615 A ((SCH-I) SCHNABEL H HAMANN B GRUNO) 5. März 1970 siehe Ansprüche siehe Zusammenfassung ----	1-3,5-7, 9-11, 14-16, 18,19
A	EP 0 712 895 A (GEN ELECTRIC) 22. Mai 1996 siehe Beispiele	1-8, 14-16, 18,19
Y	siehe Ansprüche 1,6	1-8, 13-16, 18,19
A	EP 0 665 095 A (BASF AG) 2. August 1995 siehe Zusammenfassung -----	1,13-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03836

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9522570 A	24-08-1995	AU 1836095 A	04-09-1995
		CA 2182392 A	24-08-1995
		EP 0746576 A	11-12-1996
		JP 9509209 T	16-09-1997

US 4419492 A	06-12-1983	KEINE	

EP 0745624 A	04-12-1996	DE 19520286 A	05-12-1996
		JP 8333500 A	17-12-1996
		US 5741853 A	21-04-1998

DD 71615 A		KEINE	

EP 0712895 A	22-05-1996	KEINE	

EP 0665095 A	02-08-1995	DE 4402394 A	03-08-1995
		DE 59501796 D	14-05-1998
		ES 2114235 T	16-05-1998
		JP 7214553 A	15-08-1995
		US 5817266 A	06-10-1998
