

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

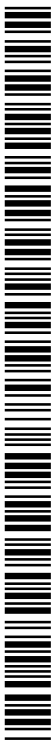
Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2013 (27.12.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/189779 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08L 67/00 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01) *C08K 3/02* (2006.01)
C08L 33/20 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/061996
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
11. Juni 2013 (11.06.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
12172386.0 18. Juni 2012 (18.06.2012) EP
- (71) **Anmelder:** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (71) **Anmelder (nur für CY):** BASF SCHWEIZ AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).
- (72) **Erfinder:** KRÄMER, Roland, Helmut; Schumannstr. 5, 68165 Mannheim (DE). KÖNIG, Alexander; Unterer Pflüger 1, 76646 Bruchsal (DE). DEGLMANN, Peter; Lindenhofstr. 118, 68163 Mannheim (DE). EBENAU, Axel; Preussenstraße 35, 67105 Schifferstadt (DE). ROTH, Michael; Falltorweg 5, 64686 Lautertal (DE). USKE, Klaus; Hausener Weg 8a, 67098 Bad Dürkheim (DE). KLATT, Martin; Beethovenstr.5, 68165 Mannheim (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2013/189779 A1

(54) **Title:** FLAME-PROOF POLYESTER COMPRISING POLYACRYLONITRILE HOMOPOLYMERISATES

(54) **Bezeichnung:** FLAMMGESCHÜTZTE POLYESTER MIT POLYACRYLNITRILHOMOPOLYMERISATEN

(57) **Abstract:** The invention relates to thermoplastic moulding materials containing A) 10 to 97 wt.% of a thermoplastic polyester, B) 0.1 to 60 wt.% of red phosphorus, C) 1 to 25 wt.% of a polyacrylonitrile homopolymerisate, D) 0 to 50 wt.% of a fibre or particle-shaped filler, and E) 0 to 60 wt.% of further additives, the sum of the weight percentages A) to E) equalling 100%.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 10 bis 97 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters, B) 0,1 bis 60 Gew.-% roter Phosphor, C) 1 bis 25 Gew.-% eines Polyacrylnitrilhomonpolymerisates, D) 0 bis 50 Gew.-% eines faser-oder teilchenförmigen Füllstoffes, E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente A) bis E) 100 % ergibt.

FLAMMGESCHÜTZTE POLYESTER MIT POLYACRYLNITRILHOMOPOLYMERISATEN

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 10 bis 97 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters,

B) 0,1 bis 60 Gew.-% roter Phosphor,

C) 1 bis 25 Gew.-% eines Polyacrylnitrilhomopolymerisates,

10 D) 0 bis 50 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes,

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

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

15 Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung derartiger Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern und die hierbei erhältlichen Formkörper, Fasern und Folien jeglicher Art.

20 Es ist bekannt, dass der Zusatz von rotem Phosphor zu thermoplastischen Kunststoffen, vor allem zu verstärkten oder gefüllten Polyestern, zu einem wirksamen Brandschutz führt (z.B. JP-A- 2001/226570, JP-A- 2000/328065). Roter Phosphor neigt jedoch unter ungünstigen Bedingungen, wie z.B. erhöhter Temperatur, Feuchtigkeit, Gegenwart von Alkali oder Sauerstoff, zur Bildung von Zersetzungsprodukten, wie Phosphorwasserstoff und Säuren des 1- bis 5-wertigen Phosphors.

25

So kann eine stabilisierende Wirkung durch Zugabe von Oxiden oder Hydroxiden des Zinks, Magnesiums oder Kupfers erreicht werden. Gemäß der DE-A-2625691 werden zusätzlich zu dieser Stabilisierung durch Metalloxide die Phosphorpartikel aufwendig, außerdem ist die stabilisierende Wirkung des Systems nicht in allen Fällen befriedigend.

30

Aus der JP-A-2005/126633 sind Polyolefine bekannt, welche Polyacrylnitril in Kombination mit rotem Phosphor und Metallhydroxid enthalten.

35 Bei den bekannten Formmassen sind die Rauchgasdichte, sowie Wärmefreisetzungsrate verbesserungswürdig. Außerdem ist eine erhöhte Rückstandsmenge nach Verbrennung erstrebenswert, weil durch die gebildete Kohleschicht die Brandentwicklung verzögert wird und somit die totale Wärmefreisetzung als auch totale Rauchbildung verringert werden.

40 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Polyester Formmassen zu entwickeln, die roten Phosphor als Flammenschutzmittel enthalten und eine reduzierte Rauchgasdichte und Wärmefreisetzungsrate sowie eine erhöhte Rückstandsmenge nach Verbrennung aufweisen.

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 97, bevorzugt 20 bis 95 und insbesondere 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters.

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

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

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

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

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

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

30 Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten
35 enthalten.

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

40

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige

Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

5 Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

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

Unter Rezyklaten versteht man im Allgemeinen:

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

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

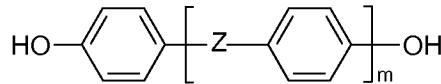
30 Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 10 mm, vorzugsweise kleiner 8 mm betragen sollte.

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

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

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

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



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

10

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

Dihydroxydiphenyl,

Di-(hydroxyphenyl)alkan,

- 15 Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,

Di-(hydroxyphenyl)sulfid,

Di-(hydroxyphenyl)ether,

Di-(hydroxyphenyl)keton,

di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,

- 20 α,α' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,

Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol

Resorcin und Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

25

4,4'-Dihydroxydiphenyl,

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

α,α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,

2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und

- 30 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

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

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

- 35 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,

3,4'-Dihydroxybenzophenon,

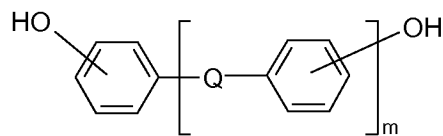
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und

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

- 40 oder deren Mischungen bevorzugt.

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

- 5 Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymeren wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytre® (DuPont).
- 10 Als Polyester sollen erfindungsgemäß auch halogenfreie Polycarbonate verstanden werden. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel



- 15 worin Q eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₈-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkylyden-, eine C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, eine C₆- bis C₁₂-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO₂- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

- 20 Die Diphenole können an den Phenylresten auch Substituenten haben wie C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁- bis C₆-Alkoxy.

- Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-
- 25 methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

- Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A geeignet, be-
- 30 vorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

- Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugs-
- wise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten
- Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder
- 35 mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

- Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von
- 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekular-
- gewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis
- 40 80 000 g/mol.

Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

10

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

15

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

20

Als weitere geeignete Komponenten A) seien amorphe Polyestercarbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

25

Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

30

Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

35

Erfindungsgemäßes Flammenschutzmittel B) ist elementarer roter Phosphor, insbesondere in Kombination mit glasfaserverstärkten Formmassen, der in unbehandelter Form eingesetzt werden kann.

40

Besonders eignen sich jedoch Zubereitungen, in denen der Phosphor oberflächlich mit niedermolekularen flüssigen Substanzen wie Silikonöl, Paraffinöl oder Estern der Phthalsäure (insbesondere Dioctylphthalat, s. EP 176 836) oder Adipinsäure oder mit polymeren oder oligomeren

Verbindungen, z.B. mit Phenolharzen oder Aminoplasten sowie Polyurethanen beschichtet sind (s. EP-A 384 232, DE-A 196 48 503). Derartige sogenannte Phlegmatisierungsmittel sind in der Regel in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% B) enthalten.

- 5 Außerdem sind Konzentrate von rotem Phosphor, z.B. in einem Polyamid oder Elastomeren als Flammenschutzmittel geeignet. Insbesondere eignen sich Polyolefinhomo- und -copolymere als Konzentratpolymere. Jedoch sollte der Anteil des Konzentratpolymeren nicht mehr als 35 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Komponenten A) und B) in den erfindungsgemäßen Formmassen betragen.

10

Bevorzugte Konzentratzusammensetzungen sind

- B₁) 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 45 bis 70 Gew.-% eines Polyamids oder Elastomeren,
 15 B₂) 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 55 Gew.-% roter Phosphor.

Das eingesetzte Polyamid für den Batch ist vorzugsweise PA6 und/oder PA66, damit Unverträglichkeiten oder Schmelzpunktdifferenzen keine negative Auswirkung auf die Formmasse aufweisen.

20

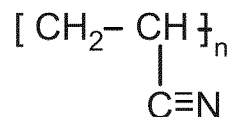
Die mittlere Teilchengröße (d_{50}) der in den Formmassen verteilten Phosphorpartikel liegt bevorzugt im Bereich von 0,0001 bis 0,5 mm; insbesondere von 0,001 bis 0,2 mm.

- Der Gehalt der Komponente B) in den erfindungsgemäßen Formmassen beträgt 0,1 bis 60, bevorzugt 0,5 bis 40 und insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A) bis E).

25

- Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 15 und insbesondere 1 bis 11 Gew.-% eines Polyacrylnitrilhomopolymerisates. Dies ist die Bezeichnung für Polymere der Struktur

30



- Derartige Polymere können durch radikalische Polymerisation von Acrylnitril hergestellt werden, wobei die technisch übliche Polymerisation im Wasser mit Initiatoren im allgemeinen erfolgt.

35

Bevorzugte Polyacrylnitrile weisen ein mittleres Molekulargewicht M_w von 10 000 bis 400 000, insbesondere von 50 000 bis 350 000 gemäß DIN 55672-2:2008-06 mittels GPC, Teil 2 PMMA als Elutionsmittel (Standard).

40

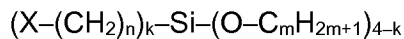
Besonders bevorzugt werden Polyacrylnitrile als Pulver, Granulat, Chips oder Tabletten mit den übrigen Komponenten A) und B) sowie gegebenenfalls D) und E) gemischt und konfektioniert.

5 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe D) (verschieden von E)) seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 45, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% eingesetzt werden können.

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

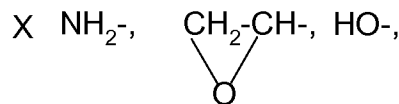
15 Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit den Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



20

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



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

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

35 Die Silanverbindungen werden im Allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,025 bis 1,0 und insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-% (bezogen auf D)) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

40 Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-(Länge Durchmesser)-

Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

- 5 Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt sowie zusätzlich plättchen- oder nadelförmige Nanofüllstoffe bevorzugt in Mengen zwischen 0,1 und 10 %. Bevorzugt werden hierfür Böhmit, Bentonit, Montmorillonit, Vermiculit, Hektorit und Laponit eingesetzt. Um eine gute Verträglichkeit der plättchenförmigen Nanofüllstoffe mit dem organischen Bindemittel zu erhalten, werden die plättchenförmigen Nanofüllstoffe nach dem
- 10 Stand der Technik organisch modifiziert. Der Zusatz der plättchen- oder nadelförmigen Nanofüllstoffe zu den erfindungsgemäßen Nanokompositen führt zu einer weiteren Steigerung der mechanischen Festigkeit.

- Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu
- 15 50, insbesondere bis zu 30 Gew.- % weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten.

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

- Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.
- 25

- Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Ethylenglykol, Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.
- 30

- Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetrastearat.
- 35

- Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amidin in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.
- 40

Weitere übliche Zusatzstoffe E) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

- 5 Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.
- 10 Derartige Polymere werden z.B. in Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme–Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

15

Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

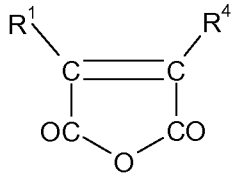
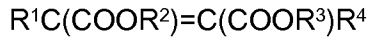
- 20 EPM-Kautschuke haben im Allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

- 25 Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.
- 30

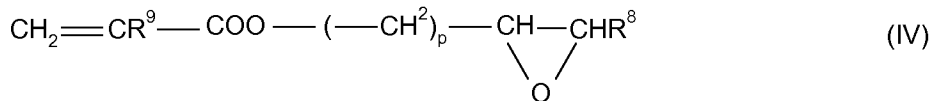
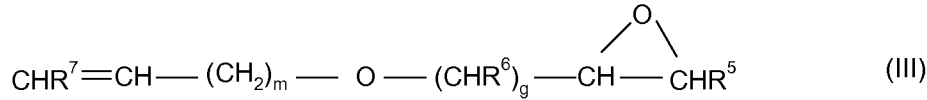
EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gefropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

35

- Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomeregemisch in den Kautschuk eingebaut
- 40



(II)



5

wobei R¹ bis R⁹ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist

Vorzugsweise bedeuten die Reste R¹ bis R⁹ Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht.

10 Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

15

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis

20

20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

25

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

30

1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

5

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalysatoren sind an sich bekannt.

10

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalen-
aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

15

Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

20

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0° C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

25

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20° C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im Allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

30

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel

35

40

Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Ppropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Ppropfgrundlage verknüpft.

Beispiele für solche ppropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter ppropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im Allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Ppropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

Diese Pffropfpolymerisate, insbesondere ABS- und/oder ASA-Polymere in Mengen bis zu 40 Gew.-%, werden vorzugsweise zur Schlagzähmodifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende Blend-
5 Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®S (ehemals Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich.

Anstelle von Pffropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copoly-
10 meren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzen- den Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure- Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat- Copolymere, Pffropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadien-
15 basis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Sus-
20 pensionspolymerisation, hergestellt werden.

Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen ein-
25 gesetzt werden.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezerset-
30 zung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

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

Als UV-Stabilisatoren, die im Allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Form-
40 masse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazo- le und Benzophenone genannt.

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

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

Weitere Gleit- und Entformungsmittel werden üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt. Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren
10 Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie Ca- oder Na-Montanat sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

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

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

20

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

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50} (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wässrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze erzielen.

30

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

40

Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) und C) sowie gegebenenfalls D) und E) mit einem Präpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden.

Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

- 5 Die erfindungsgemäßen Polyesterformmassen zeichnen sich durch hervorragendes Flamm-schutzverhalten, geringere Rauchgasdichte und Wärmefreisetzungsrate aus. Die Rückstands-menge nach Verbrennung ist erhöht.

- 10 Die erfindungsgemäß aus den thermoplastischen Formmassen herzustellenden Formteile oder Halbzeuge können beispielsweise in der Kraftfahrzeug-, Elektro-, Elektronik-, Telekommunikati-ons-, Informations-technologie-, Unterhaltungs-, Computerindustrie, in Fahrzeugen und anderen Fortbewegungsmitteln, in Schiffen, Raumschiffen, im Haushalt, in Büroausstattungen, Sport, in der Medizin sowie allgemein in Gegenständen und Gebäudeteilen die einen erhöhten Brand-schutz erfordern angewandt werden.

15

Nachfolgend sind einige Beispiele genannt: Steckverbinder, Stecker, Steckerteile, Kabelbaum-komponenten, Schaltungsträger, Schaltungsträgerkomponenten, dreidimensional spritzgegos-sene Schaltungsträger, elektrische Verbindungselemente und mechatronische Komponenten.

- 20 Beispiele

Es wurden folgende Komponenten verwendet:

- 25 Komponente A: Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 107 ml/g, bestimmt in einer 0.5 gew.-%igen Lösung in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1) bei 25° C gemäß DIN 53728/ISO (Es wurde Ultradur® B2550 der BASF SE verwendet).

Komponente B): 50 %iger Batch von rotem Phosphor in PBT.

- 30 Komponente C1): Polyacrylnitrilhomopolymerisat

M_w : 313 400g/mol gemäß DIN 55672-2:2008-06 mittels GPC, Teil 2, Standard PMMA

Komponente C2): Polyacrylnitrilhomopolymerisat

35

M_w : 156 100 g/mol gemäß DIN 55672-2:2008-06 mittels GPC, Teil 2, Standard PMMA

Komponente C3): Polyacrylnitrilcopolymerisat (zum Vergleich)

40

Poly(vinyliden chlorid-co-acrylnitril), 80/20, CAS: 9010-76-8

Komponente C4): Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat (zum Vergleich)

Statistisches Copolymerisat aus 24 % Acrylnitril und 76% Styrol

5

Komponente D1: Standard Schnittglasfaser für Polyester einer mittleren Dicke von 10 µm

Komponente E): Pentaerythrittrastearat

10 Herstellung der Formmassen und Formkörpern

Es wurden durch Compoundierung entsprechende Kunststoff-Formmassen angefertigt. Die einzelnen Komponenten wurden hierzu in einem Zweiwellenextruder ZSK 26 bei einem Durchsatz von 20 kg/h und ca. 270° C bei flachem Temperaturprofil gemischt, als Strang ausgetragen, bis
15 zur Granulierungsfähigkeit abgekühlt und granuliert. Die Prüfkörper für die in den Tabellen aufgeführten Untersuchungen wurden auf einer Spritzgießmaschine des Typs Arburg 420° C bei einer Massetemperatur von ca. 260° C und einer Werkzeugtemperatur von ca. 80° C verspritzt.

Die mechanischen Eigenschaften wurden gemäß ISO 527-2/1A/5 und die Charpy Schlagzähigkeit (ungekerbt) gemäß ISO 179-2/1eU bestimmt.
20

Der Brandschutz wurde gemäß UL94 an 0,8 mm Stäben gemessen.

Die Bestimmung der Rauchgasdichte, Wärmefreisetzung und Rückstand nach Verbrennung erfolgte gemäß ISO 5660 -1 : 2002.
25

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind den Tabellen zu entnehmen.

30

Tabelle 1

Zusammensetzung	1V	2V	3	4	5	6*V	7	8V	9V
[Gew.-%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
A)	74,7	61,7	59,2	56,7	51,7	57,4	53,7	56,7	51,7
B)	-	13,0	13,0	13,0	13,0	12,0	13,0	13,0	13,0
C1)	-	-	2,5	5,0	10,0	-	-	-	-
C2)	-	-	-	-	-	-	8,0	-	-
C3)	-	-	-	-	-	6,0	-	-	-
C4)	-	-	-	-	-	-	-	5,0	10
D)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	24,6	25,0	25,0	25,0
E)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	-	0,3	0,3	0,3

*Material zersetzt sich bei Extrusion, kein Produkt erhalten

5 Tabellen 2-4

Mechanische Eigenschaften	Norm	1V	2V	3	4	5	6V	7	8V	9V
E-Modul [MPa]	ISO 527-2/1A/5	8585	8880	9177	9058	9406	-	-	9156	9192
Bruchspannung (σ_B) [MPa]	ISO 527-2/1A/5	140,9	139,2	137	131,02	124	-	-	139,34	139,62
Bruchdehnung (ϵ_B) [MPa]	ISO 527-2/1A/5	3,18	2,92	2,53	2,32	1,89	-	-	2,73	2,57
Charpy ung. 23°C [kJ/m ²]	ISO 179-2/1eU	71,5	65,0	60,7	55,6	50,1	-	-	61,5	58,2

UL94 0,8mm	1V	2V	3	4	5	6V	7	8V	9V
Gesamtnachbrenndauer	>90	>30	96	125	25	-	126	60	68
Entzündung Bodenwatte	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	-	Nein	Ja	Ja
UL 94-Einstufung	V-	V-	V2	V2	V0	-	V1	V2	V2

Cone calorimeter 50 kW m ⁻²	Norm	1V	2V	3	4	5
Mittlere Wärmefreisetzung bei 180 s nach Zündung	ISO 5660-1:2002	284	154	137	131	125
Masse bei Versuchsende (%)	ISO 5660-1:2002	25	29	30	34	43
Spec. Extinction Area [m ² /kg] (Rauchgasdichte)	ISO 5660-1:2002	700	1522	1235	959	1003

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend
 - 5 A) 10 bis 97 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters,
 - B) 0,1 bis 60 Gew.-% roter Phosphor,
 - C) 1 bis 25 Gew.-% eines Polyacrylnitrilhomopolymerisates,
 - D) 0 bis 50 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes,
 - 10 E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,wobei die Summe der Gewichtsprozentante A) bis E) 100 % ergibt.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend
 - 15 A) 10 bis 97 Gew.-%
 - B) 0,5 bis 40 Gew.- %
 - C) 1 bis 15 Gew.- %
 - D) 1 bis 50 Gew.-%
 - 20 E) 0 bis 50 Gew.- %
3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend
 - A) 20 bis 95 Gew.- %
 - B) 0,5 bis 40 Gew.- %
 - 25 C) 1 bis 15 Gew.- %
 - D) 5 bis 45 Gew.- %
 - E) 0 bis 30 Gew.- %
4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente C) ein mittleres Molekulargewicht M_w von 10 000 bis 400 000 gemäß DIN 55672-2 : 2008-06, Teil 2 aufweist (GPC Standard PMMA).
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Komponente C) als Granulat, Pulver, Chips oder Tabletten mit den anderen Komponenten A) und B) so-
wie gegebenenfalls D) und E) gemischt und konfektioniert wird.
6. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
7. Fasern, Folien und Formkörper erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/061996

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L67/00 C08L69/00
 ADD. C08L33/20 C08K7/14 C08K3/02

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)
 C08L C08K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2001/007888 A1 (ASANO TAKAYUKI [JP]) 12 July 2001 (2001-07-12) Ansprüche 1, 5 und 10-11; Absatz 5; Absätze 21-32; Absatz 57; Beispiele; Tabellen 1-2	1-7
Y	JP 2005 126633 A (CCI CORP) 19 May 2005 (2005-05-19) Zusammenfassung; Ansprüche 1-5; Beispiele; Absätze 18-37	1-7
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 16 July 2013	Date of mailing of the international search report 22/07/2013
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/061996

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>RYBINSKI P ET AL: "Flammability of butadiene-acrylonitrile rubbers", JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DORDRECHT, NL, vol. 75, no. 1, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 249-256, XP019254876, ISSN: 1572-8943 the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-7
Y	<p>LAOUTID F ET AL: "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING R: REPORTS, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 63, no. 3, 29 January 2009 (2009-01-29), pages 100-125, XP025893657, ISSN: 0927-796X, DOI: 10.1016/J.MSER.2008.09.002 [retrieved on 2008-11-05] Tabelle 1 auf Seite 104; Absätze 2.3 (laboratory fire testing); 3.1.1 (metal hydroxides) and 3.3.1 (red phosphorous)</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/061996

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2001007888	A1	12-07-2001	JP 2001247751 A	11-09-2001
			US 2001007888 A1	12-07-2001

JP 2005126633	A	19-05-2005	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/061996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L67/00 C08L69/00 ADD. C08L33/20 C08K7/14 C08K3/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L C08K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2001/007888 A1 (ASANO TAKAYUKI [JP]) 12. Juli 2001 (2001-07-12) Ansprüche 1, 5 und 10-11; Absatz 5; Absätze 21-32; Absatz 57; Beispiele; Tabellen 1-2	1-7
Y	JP 2005 126633 A (CCI CORP) 19. Mai 2005 (2005-05-19) Zusammenfassung; Ansprüche 1-5; Beispiele; Absätze 18-37	1-7
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. Juli 2013		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 22/07/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Okunowski, Françoise

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>RYBINSKI P ET AL: "Flammability of butadiene-acrylonitrile rubbers", JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DORDRECHT, NL, Bd. 75, Nr. 1, 1. Januar 2004 (2004-01-01), Seiten 249-256, XP019254876, ISSN: 1572-8943 das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-7
Y	<p>LAOUTID F ET AL: "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING R: REPORTS, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, Bd. 63, Nr. 3, 29. Januar 2009 (2009-01-29), Seiten 100-125, XP025893657, ISSN: 0927-796X, DOI: 10.1016/J.MSER.2008.09.002 [gefunden am 2008-11-05] Tabelle 1 auf Seite 104; Absätze 2.3 (laboratory fire testing); 3.1.1 (metal hydroxides) and 3.3.1 (red phosphorous)</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/061996

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2001007888 A1	12-07-2001	JP 2001247751 A	11-09-2001
		US 2001007888 A1	12-07-2001

JP 2005126633 A	19-05-2005	KEINE	
