

(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

18. Juli 2013 (18.07.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/104528 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 77/00 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)

C08L 25/08 (2006.01) C08L 25/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/077054

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Dezember 2012 (28.12.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

12150749.5 11. Januar 2012 (11.01.2012) EP

(71) Anmelder: STYROLUTION GMBH [DE/DE];
Erlenstraße 2, 60325 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: WEBER, Martin; Diedesfelder Str. 26, 67487
Maikammer (DE). BLINZLER, Marko; Rheindammstr.
54, 68163 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: JACOBI, Markus; Isenbruck Bösl Hörschler
LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163
Mannheim (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, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: WEATHER-PROOF THERMOPLASTIC MOULDING COMPOUNDS WITH IMPROVED TOUGHNESS ON THE
BASIS OF STYRENE COPOLYMERS AND POLYAMIDES

(54) Bezeichnung : WITTERUNGSSTABILE THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF BASIS VON
STYROL COPOLYMEREN UND POLYAMIDEN MIT VERBESSERTER ZÄHIGKEIT

(57) Abstract: A thermoplastic moulding compound that has proved to be extremely weather-resistant and low-emission containing
the following components: A) 3-77% by weight of one or more styrene copolymers, component A; B) 15-89% by weight of one or
more polyamides, component B; C) 5-50% by weight of two or more graft rubbers without olefinic double bonds in the rubber
phase, component C; D) 1-25% by weight of a terpolymer of styrene, acrylonitrile and maleic anhydride, component D; E) 2-30% by
weight of rubber based on olefinic monomers, component E; F) 0-50% by weight of fibrous or particulate filler or mixtures thereof,
component F; G) 0-40% by weight of further additives, component G.

(57) Zusammenfassung: Eine thermoplastische Formmasse, enthaltend folgende Komponenten: A) 3 bis 77 Gew.-% eines oder
mehrerer Styrolcopolymeren, Komponente A, B) 15 bis 89 Gew.-% eines oder mehrerer Polyamide, Komponente B, C) 5 bis 50 Gew.
% zweier oder mehrerer Pfropfkautschuke ohne olefinische Doppelbindungen in der Kautschukphase, Komponente C, D) 1 bis 25
Gew.% eines Terpolymeren aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid, Komponente D, E) 2 bis 30 Gew.-% Kautschuk auf
Basis von olefinischen Monomeren, Komponente E, F) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmigen Füllstoffs oder deren
Mischungen, Komponente F, G) 0 bis 40 % weiterer Zusätze, Komponente G, hat sich als sehr witterungsbeständig und
emissionsarm erwiesen.



WO 2013/104528 A1

Witterungsstabile thermoplastische Formmassen auf Basis von Styrolcopolymeren und Polyamiden mit verbesserter Zähigkeit

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend mindestens ein Polyamid, mindestens ein Styrolcopolymer, mindestens einen Pfropfkautschuk ohne olefinische Doppelbindungen in der Kautschukphase und mindestens ein Terpolymer aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid.

Stabilisierte thermoplastische Formmassen auf Basis von Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS) sind seit Jahren bekannt und aufgrund ihres für viele Anwendungen günstigen Eigenschaftsprofils breit einsetzbar. In der Literatur sind auch thermoplastische Formmassen bekannt, die Polyamide, Pfropfkautschuke und mindestens ein Copolymer auf Styrol-Basis enthalten (EP-A 0 202 214, EP-A 0 784 080, EP-A 0 402 528, WO 2005/071013). Solche thermoplastischen Formmassen finden insbesondere Verwendung bei der Herstellung von Formkörpern, Formteilen, Folien, Fasern und Schäumen, wobei beispielsweise die Formteile als Kraftfahrzeug-Bauteile eingesetzt werden können.

Binäre Blends aus Polyamiden und Styrol-Copolymeren weisen aufgrund der Unverträglichkeit zwischen Polyamid und SAN (Matrix Styrol-Acrylnitril-Copolymere) sehr schlechte Zähigkeit auf. Die Verwendung funktionalisierter SAN-Polymere ermöglicht eine signifikante Steigerung der Zähigkeit in Polyamid/Styrolcopolymer-Mischungen. Außerdem weisen solche Produkte interessante Eigenschaften, wie hohe Schlagzähigkeit, gute Fließfähigkeit und Chemikalienresistenz auf.

Untersuchungen zur in situ Verträglichkeitsvermittlung in Styrolcopolymer-Polyamid-Mischungen sind aus der Literatur bekannt (siehe V.J. Triacca, Polymer 32, 1401 (1991); B. Majundar, Polymer 35, 4263 (1994); C.W. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 64, 1595 (1997); R.A. Kudva, Polymer 39, 2447 (1998); C. Lacasse, Adv. Polym. Techn. 18, 255 (1999); R.A. Kudva, Polymer 41, 239, 2000).

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere eine thermoplastische Formmasse, die folgende Komponenten enthält (bzw. daraus besteht):

- A) 3 bis 77 Gew.-% eines oder mehrerer Styrolcopolymere, als Komponente A,
- B) 15 bis 89 Gew.-% eines oder mehrerer Polyamide, als Komponente B,
- C) 5 bis 50 Gew.% zweier oder mehrerer Pfropfkautschuke ohne olefinische Doppelbindungen in der Kautschukphase, als Komponente C,
- D) 1 bis 25 Gew.% eines Terpolymeren aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid, als Komponente D,

- E) 2 bis 30 Gew.-% Kautschuk auf Basis von olefinischen Monomeren, Komponente E,
F) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmigen Füllstoffs oder deren
Mischungen, als Komponente F,
G) 0 bis 40 % weiterer Zusätze, als Komponente G.

5

Die Summe der Komponenten A bis G ergibt dabei 100 Gewichtsprozent.

- Die als Komponente C) eingesetzte Mischung aus mindestens 2 verschiedenen Ppropfkautschuken besteht insbesondere aus mindestens zwei Kautschuken, die sich bezüglich ihrer Ppropfhüllen unterscheiden. Die als Komponente C) eingesetzte Mischung besteht häufig aus 2 oder 3 verschiedenen Ppropfkautschuken.

- Vorzugsweise enthält dabei der erste Ppropfkautschuk eine Ppropfhülle aus Styrol und Acrylnitril. Vorzugsweise enthält dabei der zweite Ppropfkautschuk eine Ppropfhülle, die Glycidylmethacrylat enthält. Insbesondere enthält der zweite Ppropfkautschuk eine Ppropfhülle, die aus Glycidylmethacrylat und Methylmethacrylat besteht.

Die Erfindung betrifft auch eine thermoplastische Formmasse, enthaltend:

- 20 A) 10 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Styrolcopolymere, Komponente A,
B) 20 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Polyamide, als Komponente B,
C) 14 bis 35 Gew.% zweier oder mehrerer Ppropfkautschuke ohne olefinische
Doppelbindungen in der Kautschukphase, als Komponente C,
D) 2 bis 10 Gew.% eines Terpolymeren aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäure-
25 anhydrid, als Komponente D,
E) 3 bis 30 Gew.-% Kautschuk auf Basis von olefinischen Monomeren, als
Komponente E,
F) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmigen Füllstoffs oder deren Mi-
schungen, als Komponente F,
30 G) 0 bis 40 % weiterer Zusätze, als Komponente G,
wobei die als Komponente C) eingesetzte Mischung aus mindestens zwei ver-
schiedenen Ppropfkautschuken besteht, die sich bezüglich ihrer Ppropfhüllen unter-
scheiden. Auf die obige Beschreibung der Ppropfkautschuke wird verwiesen.

- 35 Die Erfindung betrifft auch eine thermoplastische Formmasse, enthaltend:

- A) 10 bis 70 Gew.-% eines SAN-Copolymers, als Komponente A,
B) 20 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Polyamide, als Komponente B,
C) 14 bis 35 Gew.% zweier oder mehrerer Ppropfkautschuke ohne olefinische
40 Doppelbindungen in der Kautschukphase, als Komponente C,

- 5 D) 2 bis 10 Gew.% eines Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymers als Komponente D,
E) 3 bis 30 Gew.-% Kautschuk auf Basis von olefinischen Monomeren, als Komponente E,
F) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmigen Füllstoffs oder deren Mischungen, als Komponente F,
10 G) 0 bis 40 % weiterer Zusätze, als Komponente G,
wobei die als Komponente C) eingesetzte Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Pfropfkautschuken besteht, die sich nur bezüglich ihrer Pfropfhüllen unterscheiden.

Die Erfindung betrifft auch eine thermoplastische Formmassen, wobei der mittlere Teilchendurchmesser von Komponente C zwischen 50 bis 800 nm liegt.

- 15 Die Erfindung betrifft auch eine thermoplastische Formmassen, wobei man als Komponente C zwei verschiedenen Kautschuk-Komponenten einsetzt, wobei mindestens einer der Kautschuke eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweist.

20 Die Erfindung betrifft auch eine thermoplastische Formmasse, wobei man die Komponenten D zu E im Gewichtsverhältnis von 4:1 bis 0,25:1 einsetzt.

Die Erfindung betrifft auch eine thermoplastische Formmasse, wobei die Komponente B von 0,05 bis 0,5 Gew.-% Triacetondiamin (TAD)-Endgruppen aufweist.

- 25 Gegenstand ist auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten A, B, C, D und E, sowie ggf. F und G, bei Temperaturen von 100 bis 300°C und einem Druck von 1 bis 50 bar in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt, anschließend knetet und extrudiert.

30 Gegenstand ist auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, wobei man zunächst ein Teil der Komponente D mit einem Teil der Komponente B zu einem Masterbatch im Verhältnis 1:1 bis 1:2 vormischt und anschließend mit weiteren Komponenten A, B, C, D und E, sowie ggf. F und G, zu der thermoplastischen
35 Formmasse vermischt.

40 Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern. Die Verwendung der thermoplastischen Formmassen erfolgt oftmals zur Herstellung von Formkörpern für KFZ-Bauteile oder Teile von Elektronikgeräten.

Gegenstand sind auch Formkörper, Fasern oder Folien enthaltend bzw. bestehend aus einer thermoplastischen Formmasse wie oben beschrieben.

5

Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen, deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern (z.B. Haushaltsartikel, elektronischen Bauteilen, medizinische Geräte, Kfz-Bauteile), Folien oder Fasern sowie diese Formkörper
10 Folien und Fasern selbst. Durch die erfindungswesentliche spezielle Auswahl der einzelnen Komponenten und ihrer speziellen Mengenanteile weisen die erfindungsgemäßen Formmassen gegenüber den bekannten Formmassen eine verbesserte Witterungsbeständigkeit, d.h. eine verbesserte Wärme-, Licht- und/oder Sauerstoffbeständigkeit, auf. Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der Formmassen zur
15 Herstellung von Formkörpern, beispielsweise für Haushaltsartikel, elektronische Bauteile, medizinisch-technische Geräte, und Kfz-Bauteile. Die erfindungsgemäßen Gegenstände, Verfahren und Verwendungen werden im Folgenden näher beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten die Komponenten vorzugsweise, bezogen auf das Gesamtgewicht (Masse) der Komponenten A, B, C, D, E (notwendige
20 Komponenten) und ggf. F und G (optionale Komponenten), in solchen Mengen, dass das Gesamtgewicht insgesamt 100 Gewichtsprozent ergibt.

Die Erfindung betrifft insbesondere eine thermoplastische Formmasse,
25 die enthält:

- a) 3 bis 77 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 70 Gew.-% der Komponente A
- b) 15 bis 89 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% der Komponente B,
- c) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 14 bis 35 Gew.-% der Komponente C,
- 30 d) 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% der Komponente D,
- e) 2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% der Komponente E,
- f) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% der Komponente F,
- g) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% der Komponente G.

35 Eine erfindungsgemäße Formmasse besteht beispielsweise, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Komponenten, welche als Gesamtgewicht insgesamt 100 Gewichtsprozent ergeben:

- a) 15 bis 25 Gew.-% der Komponente A
- 40 b) 35 bis 45 Gew.-% der Komponente B,

- c) 14 bis 32 Gew.-% der Komponente C,
- d) 2 bis 6 Gew.-% der Komponente D,
- e) 2 bis 5 Gew.-% der Komponente E,
- f) 0 bis 20 Gew.-% der Komponente F,
- 5 g) 0 bis 20 Gew.-% der Komponente G.

Als Verträglichkeitsvermittler eignen sich Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid (MA)-Terpolymere, Styrol-N-Phenylmaleinimid-Maleinsäureanhydrid-Terpolymere, Methylmethacrylat-Maleinsäureanhydrid (EP-A 0 946 644). In der Regel reagieren die Amino- bzw. Carboxyl-Endgruppen der Polyamide mit den funktionellen Gruppen der genannten Co- und Terpolymere, wobei in situ Copolymere entstehen, welche die Verträglichkeit zwischen der Styrolcopolymer- und der Polyamidphase herstellen. Solche Polymermischungen mit modifizierter Grenzfläche werden im Allgemeinen als Polymerlegierungen bezeichnet (L.A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publishers, 10 Munich Vienna New York, 1989).

Für viele Anwendungen weisen die bisher bekannten Styrolcopolymer und Polyamid enthaltenden Formmassen ungenügende Witterungsbeständigkeit (UV-Stabilität und Wärmealterungsbeständigkeit) auf. Eine Verbesserung der Witterungsbeständigkeit kann beispielsweise durch Verwendung von Schlagzähmodifiern erreicht werden, die 20 keine olefinischen Doppelbindungen aufweisen. Ihre Verwendung kann neben höheren Stoffkosten auch zu einer signifikanten Verminderung der Kerbschlagzähigkeit bei niedrigen Temperaturen führen. Zudem können Polyamide mit sterisch gehinderten Piperidin-Endgruppen als HALS-Stabilisatoren eingesetzt werden. Die Verwendung der 25 beispielsweise Triacetondiamin (TAD)-haltigen Formmassen führt jedoch unter ungünstigen Verarbeitungsbedingungen zu einem Abfall der Schädigungsarbeit bei niedrigen Temperaturen.

Aus WO 2005/040281 sind thermoplastische Formmassen bekannt, die Polyamide mit TAD-Endgruppen, Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymere, Pfropfkautschuke und häufig Phthalsäureanhydrid enthalten. Die beschriebenen Formmassen weisen nicht für alle Anwendungen ein optimales Eigenschaftsprofil auf. 30

Aus WO 2010/089258 sind witterungsstabile Formmassen auf Basis von Polyamid und Styrolcopolymeren ohne olefinische Doppelbindungen enthaltende Kautschuke bekannt, bei denen eine Verbesserung der Witterungsstabilität und eine geringe Abhängigkeit der Schädigungsarbeit von der Verarbeitungstemperatur erreicht wurde. Die Formmassen weisen jedoch zum Teil niedrige Kerbschlagzähigkeit bei -30°C auf. 35

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, thermoplastische Formmassen auf Basis von Styrolcopolymeren und Polyamiden mit guter Witterungsbeständigkeit und guter Kerbschlagzähigkeit bei -30°C zur Verfügung zu stellen.

- 5 Diese Aufgabe wird durch die eingangs genannten Formmassen erfüllt. Überraschenderweise zeigen aus diesen Produkten hergestellte Bauteile auch gute Oberflächeneigenschaften und reduzierte Emissionsneigung.

Zur Komponente A:

10

Als Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 3 bis 77 Gew.% mindestens eines Styrolcopolymeren. Als Styrolcopolymeren sollen SAN oder andere kautschukfreie Styrolcopolymeren verstanden werden. Als Komponente A enthalten die thermoplastischen Formmassen insbesondere ein oder mehrere

15 Styrolcopolymeren, die keine von Maleinsäureanhydrid abgeleiteten Einheiten aufweisen. Dabei können in den Copolymeren neben Styrol beliebige geeignete Comonomere vorliegen. Bevorzugt handelt es sich um ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer oder α -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymer.

20

Als Komponente A der thermoplastischen Matrix M sind grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten und in der Literatur beschriebenen Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, α -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymeren oder deren Mischungen einsetzbar, sofern deren Mischungen eine Viskositätszahl VZ (gemessen nach DIN 53727 bei 25 °C als 0,5 gew.-%ige Lösung in Dimethylformamid; diese Messmethode gilt auch für alle im folgenden genannten Viskositätszahlen VZ) gleich oder kleiner als 105 ml/g, oftmals kleiner als 85 ml/g haben.

25

Bevorzugte Komponenten A sind aufgebaut aus 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, insbesondere 65 bis 78 Gew.-%, Styrol und 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt

30 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 22 bis 35 Gew.-%, Acrylnitril sowie 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0 bis 3 Gew.-%, weitere Monomere, wobei die Gew.-% jeweils bezogen sind auf das Gewicht der Komponente A und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

30

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

40 A und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

40

Ebenfalls bevorzugte Komponenten A sind Mischungen dieser Styrol-Acrylnitril-Copolymere und dieser α -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymere.

- 5 Als oben genannte weitere Monomere sind alle copolymerisierbaren und von Maleinsäureanhydrid verschiedene Monomere einsetzbar, beispielsweise p-Methylstyrol, t-Butylstyrol, Vinylnaphthalin, Alkylacrylate und/oder Alkylmethacrylate, beispielsweise solche mit C₁- bis C₈-Alkylresten, N-Phenylmaleinimid oder deren Mischungen.
- 10 Die Copolymere der Komponente A lassen sich nach an sich bekannten Methoden herstellen. Sie lassen sich z. B. durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen.

Die als Komponente A eingesetzten Styrolcopolymere sind bevorzugt kautschukfrei.

15

Zur Komponente B:

- Als Komponente B enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 15 bis 89 Gew.% mindestens eines thermoplastischen Polyamids. Diese Polyamide 20 enthalten häufig, bezogen auf die gesamte Komponente B, 0,05 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,2 Gew.-% Triacetondiamin (TAD)-Endgruppen.

- Bei Komponente B kann es sich um TAD-freie Polyamide, TAD-haltige Polyamide oder auch um Mischungen von Polyamiden mit TAD-Endgruppen mit Polyamiden ohne 25 TAD-Endgruppen handeln. Insgesamt können bevorzugt auf die Komponente B bezogen 0,1 bis 0,2 Gew.-% Triacetondiamin-Endgruppen vorliegen. Bevorzugt liegen 0,14 bis 0,18 Gew.-% TAD-Endgruppen vor, insbesondere 0,15 bis 0,17 Gew.-% TAD-Endgruppen.

- 30 Als Komponente B wird oftmals ein Polyamid eingesetzt, von dessen Endgruppen sich mindestens eine von der Piperidinverbindung TAD ableiten kann. Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Polyamiden als Komponente B eingesetzt werden. Beispielsweise können Polyamide unterschiedlicher Grundstruktur aber gleicher Endgruppe verwendet werden. Es ist aber auch möglich Polyamide mit 35 gleichem Grundgerüst und Endgruppen einzusetzen, die sich von unterschiedlichen Piperidinverbindungen ableiten.

Des Weiteren ist es möglich, Mischungen aus Polyamiden zu verwenden, die unterschiedliche Gehalte an Endgruppen aufweisen, die sich von den Piperidinverbindungen ableiten.

40

Unter Polyamiden werden Homopolymere oder Copolymere von synthetischen langket-
tigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-
Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon
6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetrame-
thylendipamid), Nylon 5,10 (Polypentamethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexame-
thylensebacamid), Nylon 7 (Polyanthrantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Ny-
lon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generi-
schen Namen Nylon.

- 10 Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymeri-
sation aus Aminosäuren reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Aus-
gangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-
Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt
werden. Bei der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und
Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter
Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der
Polymermasse entfernt werden.

20

Als Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere zur Herstellung von Polyamiden
eignen sich beispielsweise

- (1) C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminosäuren, wie 6-Aminocapronsäure,
11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere
oder Hexamere,
(2) C_2 - bis C_{20} - Aminosäureamide, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-
Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere
oder Hexamere,
(3) Umsetzungsprodukte von
(3a) C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} -Alkylendiaminen, wie Tetramethylen-
diamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,
mit
(3b) einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} -aliphatischen Dicarbonsäure,
wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,
sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
(4) Umsetzungsprodukte von (3a), mit
(4b) einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} -aromatischen Dicarbonsäure
oder deren Derivate beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure,
vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

- sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- (5) Umsetzungsprodukte von (3a), mit
- (5b) einer C₉- bis C₂₀-, vorzugsweise C₉- bis C₁₈-arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,
- 5 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- (6) Umsetzungsprodukte von
- (6a) C₆- bis C₂₀-, vorzugsweise C₆- bis C₁₀-aromatischen Diaminen, wie, m- o- oder p-Phenylendiamin, mit (3b)
- 10 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- (7) Umsetzungsprodukte von
- (7a), C₇- bis C₂₀-, vorzugsweise C₈- bis C₁₈- arylaliphatischen Diaminen, wie m- oder p-Xylylendiamin, mit (3b)
- sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 15 (8) Monomere oder Oligomere eines C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₂- bis C₁₈- arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

sowie Homopolymere, Copolymere oder Mischungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere.

20

Bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 5,10, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 66, führen.

25

Die gegebenenfalls vorhandenen Triacetondiamin (TAD)-Endgruppen leiten sich von 4-Amino-2,2, 6, 6-Tetramethylpiperidin ab. Das TAD kann über eine Amino- oder Carboxylgruppe an das Polyamid angebunden sein. Es kann sich so auch beispielsweise um 4-Carboxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperdin handeln.

30

Die Herstellung der Polyamide B ist an sich bekannt oder kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. So kann die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmonomere, beispielsweise in Gegenwart der Piperidin-Verbindungen, unter üblichen Verfahrensbedingungen vorgenommen werden, wobei die Umsetzung kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen kann.

35

Die Piperidin-Verbindungen können – sofern vorhanden – aber auch mit einem Kettenregler, wie er üblicherweise für die Herstellung von Polyamiden eingesetzt wird, kombiniert werden. Angaben zu geeigneten Verfahren finden sich z. B. in WO 1995/28443, WO 1999/41297 oder DE-A 198 12 135. Die TAD-Verbindung wird durch Reaktion

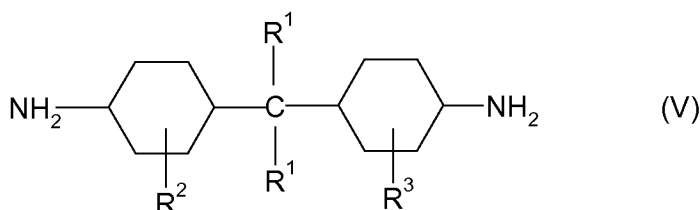
40 mindestens einer der amidbildenden Gruppen R⁷ an das Polyamid gebunden. Die se-

kundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme reagieren dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

Es ist auch möglich, Polyamide zu verwenden, die durch Copolykondensation von zwei oder mehr der oben genannten Monomeren oder ihrer Komponenten hergestellt worden sind, z. B. Copolymere aus Adipinsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure und Hexamethyldiamin oder Copolymere aus Caprolactam, Terephthalsäure und Hexamethyldiamin. Derartige teilaromatische Copolyamide enthalten 40 bis 90 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten. Ein geringer Anteil der Terephthalsäure, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-%, der gesamten eingesetzten aromatischen Dicarbonsäuren können durch Isophthalsäure oder andere aromatische Dicarbonsäuren, vorzugsweise solche, in denen die Carboxylgruppen in para-Stellung stehen, ersetzt werden.

Ein teilaromatisches Polyamid ist Nylon 9T, das sich von Nonandiamin und Terephthalsäure ableitet.

Als Monomere kommen auch cyclische Diamine wie die der allgemeinen Formel (V)



in der

R¹ Wasserstoff oder eine C₁ – C₄-Alkylgruppe,

R² eine C₁ – C₄-Alkylgruppe oder Wasserstoff und

R³ eine C₁ – C₄-Alkylgruppe oder Wasserstoff bedeutet, in Betracht.

Besonders bevorzugte Diamine V sind Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, Bis(4-aminocyclohexyl)-2,2-propan oder Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)-2,2-propan.

Als weitere Diamine V seien 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiamin oder Isophorondiamin genannt. Neben den Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten, enthalten die teilaromatischen Copolyamide Einheiten, die sich von ε-Caprolactam ableiten und/oder Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten.

Der Anteil an Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam ableiten, beträgt bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 40 Gew.-%, während der Anteil an Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten, bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% und insbesondere 35 bis 55 Gew.-% beträgt.

5

Die Copolyamide können auch sowohl Einheiten von ϵ -Caprolactam als auch Einheiten von Adipinsäure und Hexamethyldiamin enthalten; in diesem Fall ist darauf zu achten, dass der Anteil an Einheiten, die frei von aromatischen Gruppen sind, mindestens 10 Gew.-% beträgt, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%. Das Verhältnis der Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam und von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten, unterliegt dabei keiner besonderen Beschränkung.

10

Als besonders vorteilhaft für viele Anwendungszwecke haben sich Polyamide mit 50 bis 80, insbesondere 60 bis 75 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten und 20 bis 50, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam ableiten, erwiesen.

15

Die Herstellung der teilaromatischen Copolyamide kann z. B. nach dem in den EP-A-129 195 und EP-A-129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

20

Bevorzugte teilaromatische Polyamide sind solche, die einen Gehalt an Triamineinheiten, insbesondere Einheiten des Dihexamethylen-triamins von unter 0,555 Gew.-% aufweisen. Besonders bevorzugt werden solche teilaromatischen Polyamide mit Triamingehalten von 0,3 Gew.-% oder weniger.

25

Bevorzugt werden lineare Polyamide mit einem Schmelzpunkt über 200 °C.

Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylen-sebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Polyamid 6/6T und Polyamid 66/6T sowie Polyamide, die cyclische Diamine als Comonomere enthalten. Die Polyamide weisen im Allgemeinen eine relative Viskosität von 2,0 bis 5 auf, bestimmt an einer 1 Gew.-%igen Lösung in 96%iger Schwefelsäure bei 23 °C, was einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 15.000 bis 45.000 entspricht.

30

Polyamide mit einer relativen Viskosität von 2,4 bis 3,5, insbesondere 2,5 bis 3,4, werden bevorzugt verwendet.

35

Außerdem seien noch Polyamide erwähnt, die z. B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid 4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z. B. in den EP-A 038 094, EP-A 038 582 und EP-A 039 524 beschrieben.

40

Zur Komponente C

Als Komponente C enthalten die thermoplastischen Formmassen 5 bis 50 Gew.% mindestens zweier verschiedener Pfropfkautschuke ohne olefinische Doppelbindungen (C1 und C2), wobei sich diese Pfropfkautschuke C1 und C2 (zumindest) bezüglich des Aufbaus der Pfropfhülle unterscheiden. Die Komponente C ist in den erfindungsgemäßen Formmassen häufig in einer Menge von 14 bis 35, vorzugsweise 14 bis 32 Gew.% enthalten. Sie ist vorzugsweise halogenfrei.

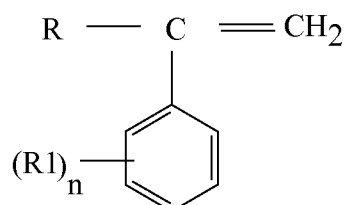
Unter Pfropfkautschuken im Sinne der Erfindung werden Kern-Schale-Kautschuke verstanden, die auch mehrschalig aufgebaut sein können. Bevorzugt werden Pfropfkautschuke als Komponenten C1 und C2, die als Kern (Pfropfgrundlage) eine Komponente mit einer Tg von weniger als -20°C , vorzugsweise weniger als -40°C aufweisen. Geeignet sind als C1 und C2 insbesondere Kautschuke auf Acrylat-, Siloxan- und EPDM-Basis. Die Pfropfhülle besteht vorzugsweise aus Styrol und Acrylnitril und/oder anderen copolymerisierbaren Monomeren. Das Verhältnis von Hart- zu Weichphase liegt bei den Pfropfkautschuken C1 und C2 zwischen 10 zu 90 und 70 zu 30 Gewichtsteilen. Die Herstellung dieser Pfropfkautschuke kann wie in WO 2001/42362 beschrieben erfolgen. Die Pfropfhülle (Pfropfauflage) der einen Pfropfkautschuk-Komponente besteht häufig aus Styrol/Acrylnitril, die Pfropfhülle des zweiten Pfropfkautschuks enthält vorzugsweise Glycidylmethacrylat.

Die ersten Pfropfkautschuke C1 sind häufig aufgebaut aus:

1) 40 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Ethylen/Propylen, Dienen oder Siloxanen und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C ,

2) 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer Pfropfauflage aus:

21) 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel



5

worin R ein C₁- bis C₈ Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl oder Wasserstoff bedeutet und R¹ einen C₁- bis C₈- Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellt und n den Wert 1, 2 oder 3 hat, oder deren Mischungen und

- 10 22) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

Für die Pfropfgrundlage kommen Polymere in Betracht, deren Glasübergangstemperatur unterhalb von -20 °C liegen. Dies sind z.B. Elastomere auf der Basis von C₁- bis C₈-Alkylestern der Acrylsäure, die gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten können, auf der Basis von Ethylen/Propylen, auf der Basis von Dienen wie Butadien oder auf der Basis von Siloxanen. Als Pfropfkautschuk ergeben sich dann ASA-, AES-, ABS- bzw. Polysiloxan-Kautschuke.

20

Bevorzugt sind Pfropfgrundlagen, die aufgebaut sind aus:

- 25 11) 70 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise von 69 bis 79 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder 2-Ethyl-hexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat

- 30 12) 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Vinylmethylether oder deren Mischungen

- 35 13) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi- oder tri-funktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren, wobei die Summe von den Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen
5 konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomeres hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenylalkohols erwiesen (vgl. DE-A 12 60 135). Diese Art von Pfropfgrundlagen ist aus DE-A 31 49 358 bekannt.

10

Von den Pfropfaufgaben des ersten Pfropfkautschuks sind diejenigen bevorzugt, in denen Styrol (oder α -Methylstyrol oder deren Mischungen) einerseits und Acrylnitril (oder Methacrylnitril) andererseits vorhanden sind. Als bevorzugte Monomeren-Gemische werden vor allem Styrol und Acrylnitril oder α -Methylstyrol und Acrylnitril eingesetzt.
15 Die Pfropfaufgaben sind erhältlich durch Copolymerisation der Komponenten.

Als Pfropfgrundlage werden auch ASA-Kautschuk bevorzugt. Ihre Herstellung ist an sich bekannt aus DE-A 28 26 925, DE-A 31 49 358 und DE-A 34 14 118. Die Herstellung der Propfpolymeren kann beispielsweise nach der in der DE-A 12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen.
20

Die Bedingungen der Pfropfpolymerisation werden vorzugsweise so gewählt, dass Teilchengrößen von 50 bis 800 nm (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in der DE-A 28 26 925 beschrieben.
25 Durch ein Saatlatex-Verfahren kann direkt eine grobteilige Kautschukdispersion hergestellt werden. Um möglichst zähe Produkte zu erzielen, ist es häufig von Vorteil, eine Mischung mindestens zweier Pfropfpolymerisate mit unterschiedlichen Teilchengrößen zu verwenden. Um dies zu erreichen, werden die Teilchen des Kautschuks z. B. in bekannter Weise, z.B. durch Agglomeration, so vergrößert, dass der Latex bimodal (50
30 bis 180 nm und 200 bis 800 nm) aufgebaut ist.

Bei der Polymerisation der Hartphase entstehen auch untergeordnete Mengen nicht-gepfropfter Anteile. Diese werden im allgemeinen der Hartphase zugerechnet.
35

Es werden häufig auch Mischungen verschiedener Kautschuke C1 verwendet werden. Das Mischungsverhältnis der zwei verschiedenen Kautschuke soll z.B. 10 zu 90 bis 90 zu 10 betragen, wobei sich die Kautschuke z.B. bezüglich der Partikelgröße unterscheiden können.

5

Komponente C2

Als Komponente C2 sollen ebenfalls Kern-Schale-Pfropfkautschuke verwendet werden, die jedoch im Gegensatz zur Komponente C gekennzeichnet sind durch:

10

- eine oder mehrere Pfropfhüllen auf Basis von Acrylaten oder Methacrylaten und
- einen Anteil von 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,15 bis 1,5 Gew.-% eines Epoxidgruppenhaltigen Monomeren in der äußeren Pfropfhülle.

15 Als Epoxidgruppenhaltiges Monomer wird Glycidylmethacrylat bevorzugt.

Bezogen auf die Komponenten C1 und C2 beträgt der Anteil von C2 in der Regel mindestens 20, vorzugsweise 25 Gew.-%.

20 Zur Komponente D

Als Komponente D enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 25 Gew.-% (oftmals 2 bis 10 Gew.-%) Terpolymer auf Basis Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid. Als Komponente D enthalten die thermoplastischen Formmassen bevorzugt ein

25 Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer und/oder ein Styrol-N-Phenylmaleinimid-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer.

Im Terpolymer beträgt der Anteil an Acrylnitril, bezogen auf das gesamte Terpolymer, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, insbesondere 20 bis 25 Gew.-%. Die Copolymere haben im allgemeinen Molekulargewichte M_w im Bereich von 30.000 bis 500.000 g/mol vorzugsweise von 50.000 bis 250.000 g/mol, insbesondere von 70.000 bis 200.000 g/mol, bestimmt durch GPC unter Verwendung von Tetrahydrofuran (THF) als Eluent und mit Polystyrol-Kalibrierung.

35 Die Copolymeren können durch radikalische Polymerisation der entsprechenden Monomere hergestellt werden. Die Herstellung ist beispielsweise in WO 2005/040281, Seite 10, Zeile 31 bis Seite 11, Zeile 8, näher erläutert. Ferner können auch Styrol-N-Phenylmaleinimid-Maleinsäureanhydrid-Terpolymere eingesetzt werden. Es kann ferner auf die Beschreibungen in EP-A-0 784 080 sowie DE-A-100 24 935 verwiesen

werden, wie auch auf DE-A-44 07 485, Beschreibung der dortigen Komponente B auf den Seiten 6 und 7.

Zur Komponente E

5

Als Komponente E enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 2 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren Kautschuks auf Basis olefinischer Bausteine, wobei diese Kautschuke dadurch gekennzeichnet sind, dass sie

10

- a) keinen Kern-Schale-Aufbau aufweisen
- b) mindestens 0,05 Gew.-% einer funktionellen Gruppe aufweisen.

15

Dies Komponente E ist z. B. ein Kautschuk basierend auf olefinischen Monomeren ohne Kern-Schale-Aufbau und weist mindestens 0,05 Gew.-% funktioneller Monomere auf. Der Ausdruck „auf Basis“ bedeutet, dass der größte Anteil des Kautschuks sich von olefinischen Monomeren ableitet (mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-%). Der Kautschuk weist oftmals mindestens 0,1 Gew.-% funktionelle Monomere auf. Hierbei handelt es sich um Monomere, die eine funktionelle Gruppe enthalten, die insbesondere zur Ausbildung von

20 Bindungen mit dem Polyamid der Komponente B befähigt sind. Dabei werden vorzugsweise kovalente Bindungen ausgebildet. Bevorzugt sind in den funktionellen Monomeren die darin enthaltenen funktionellen Gruppen, ausgewählt aus Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- oder Oxazolingruppen oder deren Mischungen.

25

Bevorzugt ist Komponente E ein Copolymerisat aus:

30

- e1) 35 bis 89,95 Gew.-% Ethylen als Komponente E1,
- e2) 10 bis 60 Gew.-% 1-Octen, 1-Buten, Propen oder Mischungen davon als Komponente E2 und
- e3) 0,05 bis 5 Gew.-% funktioneller Monomere, wobei die Monomere funktionelle Gruppen tragen, ausgewählt aus Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- oder Oxazolingruppen oder Mischungen davon als Komponente E3.

35

Der Anteil der funktionellen Gruppen E3 beträgt dabei 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 4 und insbesondere 0,3 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente E. Besonders bevorzugte Komponenten E3 sind aus einer ethylenisch ungesätt-

tigten Mono- oder Dicarbonsäure oder einem funktionellen Derivat einer solchen Säure aufgebaut.

5 Grundsätzlich eignen sich alle primären, sekundären und tertiären C₁-C₁₈-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, doch werden Ester mit 1 – 12 C-Atomen, insbesondere mit 2 – 10 C-Atomen bevorzugt. Beispiele hierfür sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-, i-Butyl- und t-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl- und Decylacrylate bzw. die entsprechenden Ester der Methacrylsäure. Von diesen werden n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat besonders bevorzugt.

10

Anstelle der Ester oder zusätzlich zu diesen können in den Olefinpolymerisaten auch säurefunktionelle und/oder latent säurefunktionelle Monomere ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren oder Epoxygruppen aufweisende Monomere enthalten sein.

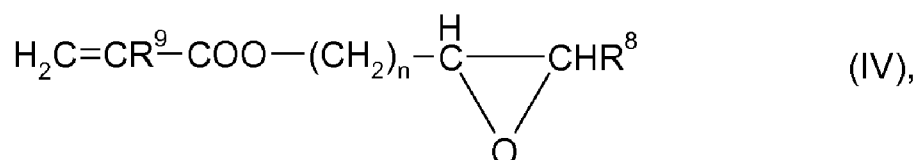
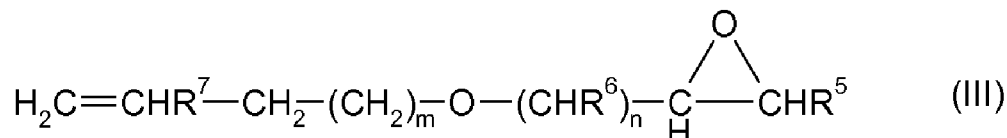
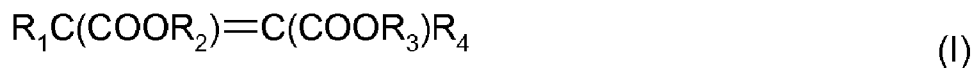
15

Als weitere Beispiele für Monomere E3 seien Acrylsäure, Methacrylsäure, tertiäre Alkylester dieser Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren sowie deren Monoester genannt.

20

Die säurefunktionellen bzw. latent säurefunktionellen Monomeren und die Epoxygruppen-enthaltenden Monomeren werden vorzugsweise durch radikalische Pfropfreaktion an der Polyolefin-Kette fixiert, beispielsweise durch Zugabe von Verbindungen der nachfolgenden allgemeinen Formeln (I), (II), (III) und/oder (IV).

25



- 5 wobei die Reste R_1 - R_4 , R^5 - R^9 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20 und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist. Bevorzugt für R_1 - R_4 , R^5 - R^7 ist Wasserstoff, für m der Wert 0 oder 1 und für n der Wert 1.

- 10 Die entsprechenden Verbindungen sind z. B. Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Alkenylglycidylether und Vinylglycidylether. Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II, III und IV sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid als Komponente E3 und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wobei Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat (als Komponente E3) besonders bevorzugt werden.

- 15 Besonders bevorzugt sind Olefinpolymerisate aus

	50 bis 89,8	Gew.-% Ethylen, vorzugsweise 55 bis 85,7,
	10 bis 50	Gew.-% 1-Buten, vorzugsweise 14 bis 44,
20	0,2 bis 2	Gew.-% Acrylsäure oder Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, bevorzugt von 0,3 bis 1 Gew.-%,

oder

40 bis 69,9 Gew.-% Ethylen, vorzugsweise 50 bis 64,9,
30 bis 60 Gew.-% 1-Octen, vorzugsweise 35 bis 49,
0,05 bis 2 Gew.-% Acrylsäure oder Maleinsäure
oder Maleinsäureanhydrid, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%.

5

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Das Molekulargewicht dieser Ethylen- α -Olefin-Copolymere liegt zwischen 10.000 und 500.000 g/mol, bevorzugt zwischen 15.000 und 10 400.000 g/mol (Mn, bestimmt mittels GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol mit PS-Eichung).

In einer besonderen Ausführungsform werden mittels sog. „single site catalysts“ hergestellte Ethylen- α -Olefin-Copolymere eingesetzt. Weitere Einzelheiten können der US 5,272,236 entnommen werden. In diesem Fall weisen die Ethylen- α -Olefin-Copolymere 15 eine für Polyolefine enge Molekulargewichtsverteilung kleiner 4, vorzugsweise kleiner 3,5 auf. Bevorzugt eingesetzte Handelsprodukte E sind Exxelor[®] VA 1801 oder 1803, Kraton[®] G 1901 FX oder Fusabond[®] N NM493 D der Firmen Exxon, Kraton und Du-Pont sowie Tafmer[®] MH 7010 der Firma Mitsui sowie Lupolen[®] KR 1270 der BASF. Es können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt 20 werden.

Die funktionalisierten Kautschuke der Komponente E reagieren in der Schmelze mit der Komponente B und werden darin fein dispergiert. Besonders bevorzugt sind EP-Kautschuke mit Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid gepfropft, Ethylen-Acrylsäure- 25 Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere mit Maleinsäureanhydrid gepfropft, SEBS-Kautschuke, welche mit Maleinsäureanhydrid gepfropft sind, sowie Ethylen-Buten-Copolymere, die mit Maleinsäureanhydrid oder Acrylsäure gepfropft sind.

30 Zur Komponente F

Als Komponente F können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen einen oder mehrere faser- oder teilchenförmige Füllstoffe bzw. Verstärkungsstoffe enthalten. Die Menge beträgt 0 bis 50 Gew.-%, oftmals von 0 bis 30 Gew.% an Kompo- 35 nente F. Bevorzugte faserförmige Füll- oder Verstärkungsstoffe sind Kohlenstofffasern, Kaliumtitanat-whisker, Aramid-Fasern und besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Matrixmaterial mit Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein.

Im Allgemeinen haben die verwendeten Kohlenstoff- und Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6 – 20 µm. Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Im fertigen Spritzgussteil liegt die mittlere Länge der Glasfasern vorzugsweise im Bereich von
5 0,08 – 0,5 mm. Kohlenstoff- oder Glasfasern können auch in Form von Geweben, Matten oder Glasseidenrovings eingesetzt werden.

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, Talcum, Feldspat, Glaskugeln und insbesondere
10 Calciumsilicate wie Wollastonit und Kaolin (insbesondere kalzinierter Kaolin).

Besonders bevorzugte Kombinationen von Füllstoffen sind solche aus Glasfasern und Wollastonit.

15

Zur Komponente G

Als weitere Komponente G kann die Formmasse weitere Zusätze enthalten, beispielsweise in einer Menge von 0 bis 40 Gew.-%, oftmals 0 bis 20 Gew.%. Beispiele hierfür
20 sind Flamschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente oder Stabilisatoren, beispielsweise Thermostabilisatoren oder UV-Stabilisatoren, sowie Gleitmittel oder Entformungshilfen. Thermostabilisatoren und UV-Stabilisatoren sind oftmals besonders wichtig.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten vorzugsweise weniger als 0,1 Gew.-%
25 Phthalsäureanhydrid. Besonders bevorzugt enthalten die Formmassen jedoch kein Phthalsäureanhydrid.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen thermoplastischen Formmassen, bei denen man die Komponenten A bis E und gegebenenfalls F und G in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt.
30

Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise Extrusion, hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Formmassen können z.B. hergestellt werden, indem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern vorzugsweise Zweischneckenextrudern, Brabender-Mischer oder Banbury-Mischer sowie Knetern mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat abgekühlt und zerkleinert. Die Reihenfolge der Mischung der Komponenten kann variiert werden, so können zwei oder ggf. drei Komponenten vorgemischt werden, es können aber auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.
35
40

Um eine möglichst homogene Durchmischung zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung vorteilhaft. Dazu sind im allgemeinen mittlere Mischzeiten von 0,2 bis 30 Minuten bei Temperaturen von 240 bis 300°C, bevorzugt 245 bis 290°C, erforderlich.

5 Nach der Extrusion wird das Extrudat in der Regel abgekühlt und zerkleinert.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch verbesserte Witterungsbeständigkeit, sehr gute Kerbschlagzähigkeit bei -30°C und durch geringe Neigung zur Bildung von Oberflächendefekten aus. Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäßen Formmassen auch geringeres Emissionsverhalten auf.

10

Die nachfolgenden Beispiele und Ansprüche erläutern die Erfindung.

Die Viskositätszahl der Polyamide wird nach DIN 53 727 an 0,5 Gew.-%-igen Lösungen in 96 Gew.-% Schwefelsäure ermittelt. Die Viskositätszahl der Styrolco- oder Terpolymere wird in 0,5 Gew.-%-iger DMF-Lösung bei 25°C bestimmt.

15

Zur Prüfung der Formmassen

Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde mittels der Vicat-Erweichungstemperatur ermittelt. Die Vicat-Erweichungstemperatur wurde nach DIN 53 460, mit einer Kraft von 49,05 N und einer Temperatursteigerung von 50 K je Stunde, an ISO-Stäben ermittelt. Die Kerbschlagzähigkeit der Produkte wurde an ISO-Stäben nach ISO 179 1eA bestimmt (bei -30°C und RT).

20
25

Die Fließfähigkeit wurde nach ISO 1133 bei 240°C und 5 kg Belastung bestimmt.

Die Schädigungsarbeit wurde nach ISO 6603 an Platten (60x60x3 mm³) bei -30°C ermittelt. Dabei wurde die Gesamtarbeit W_t verwendet. Die Platten wurden bei einer Massetemperatur von 250°C und einer Werkzeugtemperatur von 60°C gefertigt.

30

Die Qualität der Oberfläche wurde an Platten der Größe 330mm*120mm*2mm beurteilt, welche bei einer Massetemperatur von 250°C und einer Werkzeugtemperatur 60°C hergestellt wurden. Die Beurteilung der Oberfläche erfolgte nach dem Schulnotensystem (1: keine Tigerlines; 6: sehr viele Tigerlines). Das Emissionsverhalten wurde als Gesamt C-Emission nach VDA 277 bestimmt.

35

Eingesetzte Komponente A

Styrol-Acrylnitril-Copolymer mit 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril und einer Viskositätszahl von 80 ml/g (bestimmt in 0,5 Gew.-%-iger DMF-Lösung bei 25°C).

40

Eingesetzte Komponente B1

- 5 Als Polyamid B 1 wurde ein Polyamid 6, erhalten aus ϵ -Caprolactam, mit einer Viskositätszahl von 150 ml/g (gemessen 0,5 gew.-%ig in 96 %iger Schwefelsäure) verwendet, z.B. Ultramid® B 3.

Eingesetzte Komponente B2

- 10 Als Polyamid B 2 wurde ein Polyamid 6, erhalten aus ϵ -Caprolactam, mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g (gemessen 0,5 gew.-%ig in 96 %iger Schwefelsäure) und einem Anteil von Triacetondiamin von 0,16 Gew.% verwendet.

Eingesetzte Komponente C11

- 15 Ppropfkautschuk (feinteilig), hergestellt aus:

- 20 β 1) 16 g Butylacrylat und 0,4 g Tricyclodecenylacrylat, die in 150 g Wasser unter Zusatz von 1 g des Natriumsalzes einer C_{12} - C_{18} -Paraffinsulfonsäure, 0,3 g Kaliumpersulfat, 0,3 g Natriumhydrogencarbonat und 0,15 g Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 60°C erwärmt wurden. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurde innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 g Butylacrylat und 1,6 g Tricyclodecenylacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde gerührt. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu 76 nm ermittelt, und die Teilchengrößenverteilung war eng (Quotient $Q = 0,29$).

- 30 β 2) 150 g des nach β 1) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 40 g einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75 : 25) und 60 g Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der Ppropfmischpolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Ppropfgrad des Ppropfmischpolymerisats betrug 35 %, die Teilchengröße beträgt 91 nm.

Eingesetzte Komponente C12

- 40 Ppropfpolymer (grobteilig), das folgendermaßen hergestellt wurde:

5 β3) Zu einer Vorlage aus 1,5 g des nach β1 hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 g Wasser und 0,1 g Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 g Butylacrylat und 1 g Tricyclodecenyacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 g des Natriumsalzes einer C₁₂-C₁₈-Paraffinsulfonsäure in 25 g Wasser bei 60°C zugegeben. Anschließend wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 %. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) des Latex wurde zu 430 nm ermittelt, die Teilchengrößenverteilung war eng (Q = 0,1).

10

15 β4) 150 g des nach β3 hergestellten Latex wurden mit 20 g Styrol und 60 g Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 3 Stunden auf 65°C erhitzt. Die bei dieser Pfpf-mischpolymerisation erhaltene Dispersion wurde dann mit 20 g eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75 : 25 weitere 4 Stunden polymerisiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann mittels einer Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfpfgrad des Pfpfmischpolymerisats wurde zu 35 % ermittelt; die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen betrug 510 nm.

20

Eingesetzte Komponente C2

25 Kern-Schale-Pfpfkautschuk, bestehend aus einem Kern aus vernetztem n-Butylacrylat und einer Schale bestehend aus Methylmethacrylat und Glycidylmethacrylat, wobei das Gewichtsverhältnis von Kern zur Schale 70 zu 30 beträgt und der Anteil an Glycidylmethacrylat an der Hülle 0,5 Gew.-% beträgt.

30 Eingesetzte Komponente D

 Als Komponente D wurde ein Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer verwendet, welches eine Zusammensetzung von 74,4/23,5/2,1 (Gew.-%) hatte, Viskositätszahl: 66 ml/g

35

Eingesetzte Komponente E

 Ethylen-1-Buten-Copolymer mit 67,9% Ethylen, 31,6 Gew.-% Buten und 0,5 Gew.% Maleinsäure funktionalisiert; beispielsweise Tafmer® MH 7010 (von Mitsui, Japan).

40

Eingesetzte Komponente E*

Compound aus 80 Teilen Komponente B1 und 20 Teilen E, hergestellt durch Schmelze-Kompoundierung auf einer Vorrichtung ZSK 30 bei 250°C, 10 kg/h Durchsatz und
5 250 min⁻¹ Drehzahl.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen

Die Komponenten wurden in einem Zweiwellenextruder bei einer Masstemperatur von
10 240°C bis 260°C gemischt. Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

Formmasse	V1	V2	V3	V4	5	6	7	8
15 A	19	19	19	14	19	19	14	14
B1	41	41	-	-	41	-	-	-
B2	-	-	41	41	-	41	41	41
C11	-	31	31	24	21	21	14	-
20 C12	31	-	-	-	-	-	-	14
C2	-	-	-	-	10	10	10	10
D1	5	5	5	5	5	5	5	5
E	4	4	4	-	4	4	-	-
E*	-	-	-	16	-	-	16	16
25 Vicat B	103	103	102	115	102	102	115	115
[°C]								
MVI	28,6	26,9	48,7	69,4	25,6	47,6	68,7	70,2
[ml/10']								
30 ak, RT	34,1	43,5	51,1	66,2	56,1	68,2	67,5	61,6
[kJ/m ²]								
ak, -30°C	7,6	7,3	6,9	8,9	11,3	12,3	13,1	12,4
[kJ/m ²]								
Wt, -30°C								
35 [Nm]	56,1	46,2	49,2	66,1	66,1	69,5	65,2	67,1
Tiger-	2	2	1,5	1,5	2	1,5	1,5	1,5
Lines								
C-Emission	21	22	22	18	14	13	10	9
[mg/kg]								

40

Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen somit eine verbesserte Kerbschlagzähigkeit bei -30°C auf. Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäßen Produkte auch eine geringere Emissionsneigung auf.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse, enthaltend folgende Komponenten:
- 5 A) 3 bis 77 Gew.-% eines oder mehrerer Styrolcopolymere, als Komponente A,
 B) 15 bis 89 Gew.-% eines oder mehrerer Polyamide, als Komponente B,
 C) 5 bis 50 Gew.% zweier oder mehrerer Pfropfkautschuke ohne olefinische Doppelbindungen in der Kautschukphase, als Komponente C,
10 D) 1 bis 25 Gew.% eines Terpolymeren aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid, als Komponente D,
 E) 2 bis 30 Gew.-% Kautschuk auf Basis von olefinischen Monomeren, als Komponente E,
 F) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmigen Füllstoffs oder deren Mischungen, als Komponente F,
15 G) 0 bis 40 % weiterer Zusätze, als Komponente G,
wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis G bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben.
- 20 2. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, enthaltend:
- A) 10 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Styrolcopolymere, als Komponente A,
 B) 20 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Polyamide, als Komponente B,
25 C) 14 bis 35 Gew.% zweier oder mehrerer Pfropfkautschuke ohne olefinische Doppelbindungen in der Kautschukphase, als Komponente C,
 D) 2 bis 10 Gew.% eines Terpolymeren aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid, als Komponente D,
 E) 3 bis 30 Gew.-% Kautschuk auf Basis von olefinischen Monomeren, als
30 Komponente E,
 F) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmigen Füllstoffs oder deren Mischungen, als Komponente F,
 G) 0 bis 40 % weiterer Zusätze, als Komponente G,
- 35 wobei die als Komponente C) eingesetzte Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Pfropfkautschuken besteht, die sich bezüglich ihrer Pfropfhüllen unterscheiden, wobei der erste Pfropfkautschuk der Komponente C) eine Pfropfhülle aus Styrol und Acrylnitril aufweist und der zweite Pfropfkautschuk der Komponente C) eine Pfropfhülle aufweist, die Gylcidylmethacrylat enthält.
- 40

3. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend:
- A) 10 bis 70 Gew.-% eines SAN-Copolymers, als Komponente A,
 - B) 20 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Polyamide, als Komponente B,
 - 5 C) 14 bis 35 Gew.-% zweier oder mehrerer Ppropfkautschuke ohne olefinische Doppelbindungen in der Kautschukphase, als Komponente C,
 - D) 2 bis 10 Gew.-% eines Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymers als Komponente D,
 - E) 3 bis 30 Gew.-% Kautschuk auf Basis von olefinischen Monomeren, als
10 Komponente E,
 - F) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmigen Füllstoffs oder deren Mischungen, als Komponente F,
 - G) 0 bis 40 % weiterer Zusätze, als Komponente G,
 - 15 wobei die als Komponente C) eingesetzte Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Ppropfkautschuken besteht, die sich nur bezüglich ihrer Ppropfhüllen unterscheiden.
4. Thermoplastische Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Teilchendurchmesser von Komponente C zwischen 50 bis 800 nm liegt.
20
5. Thermoplastische Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente C zwei verschiedenen Kautschuk-Komponenten einsetzt, wobei mindestens einer der Kautschuke eine bimodale
25 Teilchengrößenverteilung aufweist.
6. Thermoplastische Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Ppropfkautschuk der Komponente C eine Ppropfhülle aus Styrol und Acrylnitril aufweist und der zweite Ppropfkautschuk der Komponente C eine Ppropfhülle aufweist, die Glycidylmethacrylat enthält.
30
7. Thermoplastische Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B von 0,05 bis 0,5 Gew.-% Triacetondiamin (TAD)-Endgruppen aufweist.
35
8. Thermoplastische Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente C) zwei Ppropfkautschuke enthält und der erste Ppropfkautschuk der Komponente C) eine Ppropfhülle aus Styrol und Acrylnitril aufweist und der zweite Ppropfkautschuk eine Ppropfhülle aufweist, die
40 aus Glycidylmethacrylat und Methylmethacrylat besteht.

- 5 9. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten A, B, C, D und E, sowie ggf. F und G, bei Temperaturen von 100 bis 300°C und einem Druck von 1 bis 50 bar in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt, anschließend knetet und extrudiert.
- 10 10. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst ein Teil der Komponente D mit einem Teil der Komponente B zu einem Masterbatch im Verhältnis 1:1 bis 1:2 vormischt und anschließend mit weiteren Komponenten A, B, C, D und E, sowie ggf. F und G, zu der thermoplastischen Formmasse vermischt.
- 15 11. Verwendung von thermoplastischen Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern.
- 20 12. Verwendung der thermoplastischen Formmassen nach Anspruch 11 zur Herstellung von Formkörpern für KFZ-Bauteile oder Teile von Elektronikgeräten.
13. Formkörper, Fasern oder Folien enthaltend bzw. bestehend aus einer thermoplastischen Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/077054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L77/00 C08L77/02 C08L25/08
ADD. C08L51/04 C08L21/00 C08L25/12

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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.
A	WO 2010/089258 A1 (BASF SE [DE]; WEBER MARTIN [DE]; BLINZLER MARKO [DE]; SCHWEIGER CHRIST) 12 August 2010 (2010-08-12) cited in the application page 1, line 6 - line 8 page 2, line 1 - page 3, line 3 page 9, line 22 - page 11, line 2 page 16, line 1 - line 36 examples claims 1, 6-8,10,12-15 ----- -/--	1-13



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

29 April 2013

Date of mailing of the international search report

17/05/2013

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

Binder, Rudolf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/077054

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/089245 A1 (BASF SE [DE]; WEBER MARTIN [DE]; SCHILLO SIMONE [DE]; BLINZLER MARKO []) 12 August 2010 (2010-08-12) page 1, line 5 - line 7 page 2, line 1 - page 3, line 35 page 9, line 11 - line 29 page 10, line 11 - page 11, line 7 page 11, line 21 - page 12, line 2 page 13, line 18 - line 29 examples claims 1,6-11 -----	1-13
A	WO 2005/071013 A1 (BASF AG [DE]; WEBER MARTIN [DE]; GOTTSCHALK AXEL [DE]; HAENSEL WERNER) 4 August 2005 (2005-08-04) cited in the application page 1, line 5 - line 39 page 2, line 28 - line 36 page 5, line 23 - page 6, line 16 page 17, line 10 - page 18, line 8 page 22, line 34 - page 23, line 9 examples claims 1,3,4,6,7,9,11 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/077054

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010089258 A1	12-08-2010	EP 2393878 A1 ES 2399189 T3 KR 20110120885 A US 2011306701 A1 WO 2010089258 A1	14-12-2011 26-03-2013 04-11-2011 15-12-2011 12-08-2010
WO 2010089245 A1	12-08-2010	EP 2393877 A1 KR 20110118657 A US 2011319550 A1 WO 2010089245 A1	14-12-2011 31-10-2011 29-12-2011 12-08-2010
WO 2005071013 A1	04-08-2005	AT 371704 T DE 102004004230 A1 EP 1711560 A1 ES 2289688 T3 KR 20070001966 A US 2007161746 A1 WO 2005071013 A1	15-09-2007 11-08-2005 18-10-2006 01-02-2008 04-01-2007 12-07-2007 04-08-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L77/00 C08L77/02 C08L25/08 ADD. C08L51/04 C08L21/00 C08L25/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/089258 A1 (BASF SE [DE]; WEBER MARTIN [DE]; BLINZLER MARKO [DE]; SCHWEIGER CHRIST) 12. August 2010 (2010-08-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 6 - Zeile 8 Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 3 Seite 9, Zeile 22 - Seite 11, Zeile 2 Seite 16, Zeile 1 - Zeile 36 Beispiele Ansprüche 1, 6-8,10,12-15 ----- -/-	1-13
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. April 2013		17/05/2013
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 Binder, Rudolf

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/089245 A1 (BASF SE [DE]; WEBER MARTIN [DE]; SCHILLO SIMONE [DE]; BLINZLER MARKO []) 12. August 2010 (2010-08-12) Seite 1, Zeile 5 - Zeile 7 Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 35 Seite 9, Zeile 11 - Zeile 29 Seite 10, Zeile 11 - Seite 11, Zeile 7 Seite 11, Zeile 21 - Seite 12, Zeile 2 Seite 13, Zeile 18 - Zeile 29 Beispiele Ansprüche 1,6-11 -----	1-13
A	WO 2005/071013 A1 (BASF AG [DE]; WEBER MARTIN [DE]; GOTTSCHALK AXEL [DE]; HAENSEL WERNER) 4. August 2005 (2005-08-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 5 - Zeile 39 Seite 2, Zeile 28 - Zeile 36 Seite 5, Zeile 23 - Seite 6, Zeile 16 Seite 17, Zeile 10 - Seite 18, Zeile 8 Seite 22, Zeile 34 - Seite 23, Zeile 9 Beispiele Ansprüche 1,3,4,6,7,9,11 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/077054

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010089258	A1	12-08-2010	EP 2393878 A1 14-12-2011
			ES 2399189 T3 26-03-2013
			KR 20110120885 A 04-11-2011
			US 2011306701 A1 15-12-2011
			WO 2010089258 A1 12-08-2010

WO 2010089245	A1	12-08-2010	EP 2393877 A1 14-12-2011
			KR 20110118657 A 31-10-2011
			US 2011319550 A1 29-12-2011
			WO 2010089245 A1 12-08-2010

WO 2005071013	A1	04-08-2005	AT 371704 T 15-09-2007
			DE 102004004230 A1 11-08-2005
			EP 1711560 A1 18-10-2006
			ES 2289688 T3 01-02-2008
			KR 20070001966 A 04-01-2007
			US 2007161746 A1 12-07-2007
			WO 2005071013 A1 04-08-2005
