

(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
23. Dezember 2009 (23.12.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/152955 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 25/12 (2006.01) **C08L 69/00** (2006.01)
C08L 51/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/003982

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juni 2009 (04.06.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 028 571.4 16. Juni 2008 (16.06.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG**
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FELDERMANN,**
Achim [DE/DE]; Venloer Strasse 11a, 40477 Düsseldorf
(DE). **SEIDEL, Andreas** [DE/DE]; Birnenweg 5, 41542
Dormagen (DE). **WENZ, Eckard** [DE/DE]; Suevenstras-
se 5, 50679 Köln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALS-**
CIENCE AG; Law and Patents, Patents and Licensing,
51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (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, SE, SI,
SK, 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)

(54) Title: IMPACT-RESISTANT MODIFIED POLYCARBONATE COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: SCHLAGZÄHMODIFIZIERTE POLYCARBONAT-ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to aging-resistant, impact-resistant modified polycarbonate compositions and molding compounds, comprising A) 60 – 86 wt.-% (in relation to the sum of the components A + B + C) aromatic polycarbonate and/or aromatic polyester carbonate, B) 4 - 12 wt.-% (in relation to the sum of the components A + B + C) graft polymer with B.1 10 to 50 wt.-% (in relation to the graft polymer B) of a shell of at least one vinyl monomer and B.2 90 to 50 wt.-% (in relation to the graft polymer B) of a graft basis made of silicon acrylate composite rubber, C) 10 – 30 wt.-% (in relation to the sum of the components A + B + C) of a vinyl monomer-based polymer or copolymer, and D) 0 – 20 parts by weight polymer additives, wherein the components B and C are present at a ratio of the parts by weight of B:C in the range of 1:1.3 to 1:3.5, and wherein the composition is free of inorganic fillers that are characterized by an improved balance of multi-axial low-temperature stability and flowability, good dyeing properties and high dimensional stability under heat.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft alterungsstabile, schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Zusammensetzungen und Formmassen, enthaltend A) 60 - 86 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B + C) aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyester碳酸, B) 4 - 12 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B + C) Pfropfpolymerisat mit B.1 10 bis 50 Gew.-% (bezogen auf das Pfropfpolymerisat B) einer Hülle aus mindestens einem Vinylmonomeren und B.2 90 bis 50 Gew.-% (bezogen auf das Pfropfpolymerisat B) einer Pfropfgrundlage aus Silikon-Acrylat-Kompositkautschuk, C) 10 - 30 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B + C) eines Vinylmonomer-basierenden Polymerisats oder Copolymerisats, und D) 0 - 20 Gew.-Teile Polymeradditive, wobei die Komponenten B und C in einem Verhältnis der Gew.-Teile von B : C im Bereich von 1 : 1,3 bis 1 : 3,5 vorliegen, und wobei die Zusammensetzung frei von anorganischen Füllstoffen ist, die sich durch eine verbesserte Balance aus multiaxialer Tieftemperaturzähigkeit und Fließfähigkeit, gute Einfärbbarkeit und eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen.

WO 2009/152955 A1

Schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Zusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft alterungsstabile, schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Zusammensetzungen und Formmassen, die sich durch eine verbesserte Balance aus multiaxialer
5 Tieftemperaturzähigkeit und Fließfähigkeit, gute Einfärbbarkeit und eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen.

Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat, Pfpfopolymer auf Basis kautschukelastischer, alterungsstabiler Pfpfgrundlage und vinylaromatisches Copolymer sind grundsätzlich bekannt.

10

DE-A 4434965 beispielsweise offenbart solche Zusammensetzungen mit verbesserter Balance aus Kältezähigkeit, Steifigkeit und Fließverhalten enthaltend Polycarbonat (A), Pfpfopolymerisat mit kautschukelastischen Pfpfgrundlagen spezieller Teilchengröße (B) und thermoplastisches Vinylaromat(co)polymerisat (C), wobei die Mengenverhältnisse B zu C eingeschränkt sind.
15 Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke werden als kautschukelastische Pfpfgrundlage in dieser Anmeldung nicht offenbart.

EP-A 0537014 offenbart Zusammensetzungen mit verbesserter Tieftemperaturzähigkeit enthaltend ein thermoplastisches Harz, z.B. ein Polycarbonat, ein Vinylpolymer oder eine Mischung daraus,
20 und eine schlagzähmodifizierende Menge eines speziellen multiphasigen, auf Polyorganosiloxan/Polyvinyl-Grundlage basierenden Pfpfpolymers. Zusammensetzungen aus Polycarbonat, Vinylpolymer und Pfpfopolymer, in welchem das Vinyl- und das Pfpfopolymer im bestimmten Mengenverhältnis eingesetzt werden, werden nicht offenbart.

25 EP-A 0486853 offenbart Zusammensetzungen mit verbesserter Einfärbbarkeit durch Verwendung von Pigmenten umfassend ein spezielles Pfpfopolymer auf Basis eines Polyorganosiloxan-Polyalkyl(meth)acrylat-Compoundkautschuks und optional weitere Thermoplaste wie beispielsweise Polycarbonat .

30 EP-A 0430134 offenbart Zusammensetzungen mit exzellenter Schlagzähigkeit, Oberflächenhärte und Oberflächenqualität enthaltend Polycarbonat und ein spezielles Polyorganosiloxan-Pfpfopolymer auf Basis eines Kompositkautschuks als Pfpfgrundlage, welcher 1-10 Gew.-% Polyorganosiloxankautschuk und 99-90 Gew.-% Polyalkyl(meth)acrylatkautschuk in nicht separierbarer Form enthält. Es wird offenbart, dass die Zusammensetzungen darüber hinaus auch
35 Vinylmonomer-basierende Homo- oder Copolymere enthalten können. Über besondere

Eigenschaftsvorteile, die sich bei Verwendung der drei Komponenten im speziellen Mischungsverhältnis ergeben, schweigt diese Anmeldung.

5 EP-A 0307963 offenbart Zusammensetzungen mit guter Chemikalien-, Witterungs- und Wärmebeständigkeit sowie Schlagzähigkeit enthaltend Polycarbonat, Pfropfpolymer auf Basis einer Silikon-Butylacrylat-Kompositkautschukgrundlage und Vinylcopolymer. Die offenbarten Zusammensetzungen weisen jedoch ein ungünstiges Verhältnis von Pfropfpolymer- zu Vinylcopolymer-Gehalt auf. Die Einfärbung solcher Zusammensetzungen in dunkle und brillante Farben erfordert hohe Mengen an Pigmenten, welche zu einer Verschlechterung der mechanischen
10 Eigenschaften der Zusammensetzung führen.

EP-A 1334153 offenbart Zusammensetzungen mit verbesserter Wärmealterungsstabilität, hoher Oberflächengüte und guter Verarbeitbarkeit enthaltend Polycarbonat, Silikonacrylat-Kompositkautschuk-basierendes Pfropfpolymerisat, Vinylcopolymer und mineralischen Füllstoff
15 (Glasfasern). Diese Zusammensetzungen weisen eine für viele Anwendungsbereiche unzureichende Zähigkeit – insbesondere bei tiefen Temperaturen auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von alterungsstabilen Polycarbonat-Zusammensetzungen und -Formmassen, die sich durch eine verbesserte Balance aus multiaxialer
20 Tieftemperaturzähigkeit und Schmelzefließfähigkeit, durch gute Einfärbbarkeit und eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen.

Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung alterungsstabile und auch in dunkle und brillante Farben einfärbbare Polycarbonat-Zusammensetzungen für unlackierte
25 Automobilinnenbauteile und Automobilkarosserieteile bereitzustellen, die bis herab zu -10°C kein splitterndes Bruchversagen in anwendungsrelevanten Duktilitätstests zeigen, eine Schmelzeviskosität gemessen bei 260°C und einer Scherrate von 1000 s⁻¹ von maximal 250 Pas sowie eine Wärmeformbeständigkeit gemessen als Vicat B120 von mindestens 125°C aufweisen.

30 Es wurde überraschend gefunden, dass Zusammensetzungen enthaltend

A) 60 - 86 Gew.-Teile, bevorzugt 65 - 80 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 70 - 80 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B + C) aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,

B) 4 - 12 Gew.-Teile, bevorzugt 5 - 10 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 6 - 10 Gew.-Teile
35 (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B + C) Pfropfpolymerisat mit

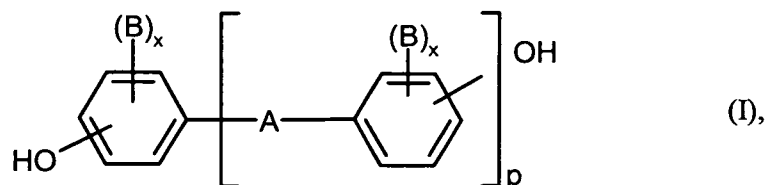
- B.1 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Pffropfpolymerisat B) einer Hülle aus mindestens einem Vinylmonomeren und
- B.2 90 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 60 Gew.-%, (jeweils bezogen auf das Pffropfpolymerisat B) einer oder mehrerer Pffropfgrundlagen aus Silikon-Acrylat-
- 5 Kompositkautschuk,
- C) 10 – 30 Gew.-Teile, bevorzugt 12 - 25 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 14 - 20 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B+ C) eines Vinylmonomer-basierenden Polymerisats oder Copolymersats, und
- D) 0 – 20 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 - 10 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,2 - 5 Gew.-Teile
- 10 (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B+ C) Polymeradditive,
- wobei die Komponenten B und C in einem Verhältnis der Gew.-Teile von B : C im Bereich 1 : 1,3 bis 1 : 3,5, bevorzugt im Bereich 1 : 1,5 bis 1 : 3,0, besonders bevorzugt im Bereich 1 : 1,6 bis 1 : 2,7 vorliegen,
- wobei die Zusammensetzung frei von anorganischen Füllstoffen ist, und
- 15 wobei alle Gewichtsteilangaben in der vorliegenden Anmeldung so normiert sind, dass die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C in der Zusammensetzung 100 ergeben, das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen.

Komponente A

- 20 Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromati-
- 25 scher Polyestercarbonate, z. B. DE-A 3 077 934).

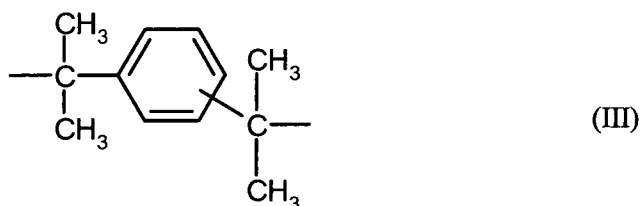
- Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem
- 30 Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen. Ebenso ist eine Herstellung über ein Schmelzepolymerisationsverfahren durch Umsetzung von Diphenolen mit beispielsweise Diphenylcarbonat möglich.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyester carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



wobei

- 5 A eine Einfachbindung, C₁ bis C₅-Alkylen, C₂ bis C₅-Alkyliden, C₅ bis C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ bis C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



- 10 B jeweils C₁ bis C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom
- x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- p 1 oder 0 sind, und
- 15 R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁ bis C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- X¹ Kohlenstoff und
- m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di-
5 und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

10

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-[2-(2,4,4-Trimethylpentyl)]-phenol, 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol oder Dialkylphenole mit insgesamt 8
15 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 mol-%, und 10 mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

20

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

25

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen, Polydiorganosiloxane mit Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (US
30 3 419 634) und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate ist in der DE-A 3 334 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als
35 bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

5

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mit verwendet.

10

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁ bis C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂ bis C₂₂-Monocarbonsäurechloride in

15 Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mol Diphenol und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mol Dicarbonsäuredichlorid.

20 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu DE-A 2 940 024 und DE-A 3 007 934).

25

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise drei- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder drei- oder

30 mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hept-2-en, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-% bezogen auf eingesetzte

35

Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

- 5 In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 mol-%, insbesondere bis zu 80 mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch
10 verteilt im Polykondensat vorliegen.

- Die aromatischen Polycarbonate und die aromatischen Polyestercarbonate haben in einer bevorzugter Ausführungsform der Erfindung ein gewichtsgemittelt Molekulargewicht (M_w , gemessen z. B. durch GPC, Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 22.000 bis 32.000 g/mol,
15 besonders bevorzugt 24.000 bis 28.000 g/mol.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden.

20 **Komponente B**

Die Pfcopolymerisate B werden im allgemeinen durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

- 25 Geeignete Monomere B.1 sind Vinylmonomere wie Vinylaromaten und/oder kernsubstituierte Vinylaromaten (wie Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol), Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Allylmethacrylat), Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat), organische Säuren (wie Acrylsäure, Methacrylsäure), und/oder Vinylcyanide (wie
30 Acrylnitril und Methacrylnitril), und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid). Diese Vinylmonomere können alleine oder in Mischungen von mindestens zwei Monomeren verwendet werden.

Bevorzugte Monomere B.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und Acrylnitril. Besonders bevorzugt wird als Monomer B.1 Methylmethacrylat oder eine Mischung aus Styrol und Acrylnitril eingesetzt.

5 Die Glasübergangstemperatur der Pfropfgrundlage B.2 beträgt $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$. Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 10 μm , vorzugsweise 0,06 bis 5 μm , besonders bevorzugt 0,1 bis 1 μm .

10 Die mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Die Pfropfgrundlage B.2) sind Kompositkautschuke aus Silikonkautschuk und Acrylatkautschuk, wobei beispielsweise diese beiden Kautschuktypen als physikalisches Gemisch vorliegen oder wobei beispielsweise der Silikonkautschuk und Acrylatkautschuk herstellungsbedingt ein interpenetrierendes Netzwerk ausbilden oder beispielsweise der Silikonkautschuk und Acrylatkautschuk eine Pfropfgrundlage ausbilden, die eine Kern-Schale-Struktur aufweist. Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2) sind Kompositkautschuke von 10 bis 70 Gew.-%, besonders
15 bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% Silikonkautschuk und 90 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 40 Gew.-% Butylacrylatkautschuk (die Angabe der Gew.-% ist hier jeweils bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2).

Die Silikonacrylat-Kautschuke sind vorzugsweise Komposit-Kautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wobei sich der Silikonkautschuk und Acrylatkautschuk im Komposit-Kautschuk gegenseitig durchdringen, so dass sie sich nicht wesentlich voneinander trennen lassen.
25

Silikonacrylat-Kautschuke sind bekannt und beispielsweise beschrieben in US 5,807,914, EP 430134 und US 4888388.

30

Bevorzugt werden Silikonkautschuk-Komponenten des Silikonacrylat-Kautschuks gemäß B.2 durch Emulsionspolymerisation hergestellt, bei der der Siloxan-Monomerbausteine, Vernetzungs- oder Verzweigungsmittel (IV) und gegebenenfalls Pfropfmittel (V) eingesetzt werden.

35 Als Siloxan-Monomerbausteine werden beispielsweise und bevorzugt Dimethylsiloxan oder cyclische Organosiloxane mit wenigstens 3 Ringgliedern, vorzugsweise 3 bis 6 Ringgliedern, wie

beispielsweise und bevorzugt Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Dodecamethylcyclohexasiloxan, Trimethyl-triphenyl-cyclotrisiloxane, Tetramethyl-tetraphenyl-cyclotetrasiloxane, Octaphenylcyclotetrasiloxan eingesetzt.

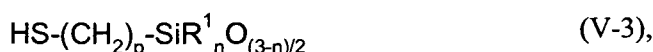
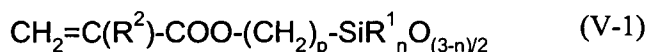
- 5 Die Organosiloxan-Monomere können allein oder in Form von Mischungen mit 2 oder mehr Monomeren eingesetzt werden. Der Silikonkautschuk enthält vorzugsweise nicht weniger als 50 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht weniger als 60 Gew.-% Organosiloxan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Silikonkautschuk-Komponente.
- 10 Als Vernetzungs- oder Verzweigungsmittel (IV) werden vorzugsweise silanbasierende Vernetzungsmittel mit einer Funktionalität von 3 oder 4, besonders bevorzugt 4, verwendet. Beispielhaft und vorzugsweise seien genannt: Trimethoxymethylsilan, Triethoxyphenylsilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan und Tetrabutoxysilan. Das Vernetzungsmittel kann allein oder in Mischung von zwei oder mehreren eingesetzt werden.
- 15 Besonders bevorzugt ist Tetraethoxysilan.

- Das Vernetzungsmittel wird in einem Mengenbereich zwischen 0,1 und 40 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Silikonkautschuk-Komponente, eingesetzt. Die Menge an Vernetzungsmittel wird so gewählt, dass der Quellungsgrad des Silikonkautschuks, gemessen in
- 20 Toluol, zwischen 3 und 30 liegt, bevorzugt zwischen 3 und 25, und besonders bevorzugt zwischen 3 und 15. Der Quellungsgrad ist definiert als das Gewichtsverhältnis zwischen der Menge Toluol, die durch den Silikonkautschuk absorbiert wird, wenn er mit Toluol bei 25°C gesättigt wird, und der Menge an Silikonkautschuk im getrockneten Zustand. Die Ermittlung des Quellungsgrades ist im Detail in EP 249964 beschrieben.

25

Tetrafunktionelle Vernetzungsmittel sind bevorzugt gegenüber trifunktionellen, weil dann der Quellungsgrad einfacher kontrollierbarer innerhalb der oben beschriebenen Grenzen ist.

- Als Pfropfmittel (V) geeignet sind Verbindungen, die fähig sind, Strukturen der folgenden
- 30 Formeln zu bilden:



wobei

- R¹ für C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Propyl, oder Phenyl,
R² für Wasserstoff oder Methyl stehen,
n 0, 1 oder 2 und
p eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeuten.

5

Acryloyl- oder Methacryloyloxysilane sind besonders geeignet, die o.g. Struktur (V-1) zu bilden, und haben eine hohe Pfropfeffizienz. Dadurch wird eine effektive Bildung der Pfropfketten gewährleistet, und somit die Schlagzähigkeit der resultierenden Harzzusammensetzung begünstigt.

Beispielhaft und bevorzugt seien genannt: β -Methacryloyloxy-ethyldimethoxymethyl-silan, γ -

- 10 Methacryloyloxy-propylmethoxydimethyl-silan, γ -Methacryloyloxy-propyldimethoxymethyl-silan, γ -Methacryloyloxy-propyltrimethoxy-silan, γ -Methacryloyloxy-propylethoxydiethyl-silan, γ -Methacryloyloxy-propyldiethoxymethyl-silan, δ -Methacryloyl-oxy-butyldiethoxymethyl-silane oder Mischungen hieraus.

- 15 Bevorzugt werden 0 bis 20 Gew.-% Pfropfmittel bezogen auf das Gesamtgewicht des Silikonkautschuks eingesetzt.

Der Silikonkautschuk kann durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden, wie beispielsweise in US 2891920 und US 3294725 beschrieben. Der Silikonkautschuk fällt dabei in Form eines

- 20 wäßrigen Latex an. Dafür wird ein Gemisch enthaltend Organosiloxan, Vernetzungsmittel und gegebenenfalls Pfropfmittel unter Scherung mit Wasser vermischt, beispielsweise durch einen Homogenisator, in Gegenwart eines Emulgators auf in bevorzugter Ausführungsform Sulfonsäurebasis wie z.B. Alkylbenzolsulfonsäure oder Alkylsulfonsäure, wobei die Mischung zum Silikonkautschuklatex auspolymerisiert. Besonders geeignet ist eine Alkylbenzolsulfonsäure, da sie nicht nur als Emulgator, sondern auch als Polymerisationsinitiator wirkt. In diesem Fall ist eine Kombination der Sulfonsäure mit einem Metallsalz einer Alkylbenzolsulfonsäure oder mit einem Metallsalz einer Alkylsulfonsäure günstig, weil dadurch das Polymer während der späteren Pfropfpolymerisation stabilisiert wird.

- 30 Nach der Polymerisation wird die Reaktion beendet, indem die Reaktionsmischung durch Zugabe einer wäßrigen alkalischen Lösung neutralisiert wird, z.B. durch Zugabe einer wäßrigen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Natriumcarbonat-Lösung.

Geeignete Polyalkyl(meth)acrylatkautschuk-Komponenten der Silikonacrylat-Kautschuke gemäß

- 35 B.2 können hergestellt werden aus Methacrylsäurealkylestern und/oder Acrylsäurealkylestern, einem Vernetzungsmittel (VI) und einem Pfropfmittel (VII). Hierbei sind beispielhafte und

bevorzugte Methacrylsäurealkylester und/oder Acrylsäurealkylester die C₁ bis C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, t-Butyl-, n-Propyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, n-Lauryl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren. Besonders bevorzugt ist n-Butylacrylat.

5

Als Vernetzungsmittel (VI) für die Polyalkyl(meth)acrylatkautschuk-Komponente des Silikonacrylat-Kautschuks können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung eingesetzt werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat und 1,4-Butylenglykoldimethacrylat. Die Vernetzungsmittel können alleine oder in Gemischen aus mindestens zwei Vernetzungsmitteln verwendet werden.

15 Beispielhafte und bevorzugte Pfpfsmittel (VII) sind Allylmethacrylat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat oder Mischungen hieraus. Allylmethacrylat kann auch als Vernetzungsmittel (VI) eingesetzt werden. Die Pfpfsmittel können alleine oder in Gemischen aus mindestens zwei Pfpfsmitteln verwendet werden.

20 Die Menge an Vernetzungsmittel (VI) und Pfpfsmittel (VII) beträgt 0,1 bis 20 Gew.%, bezogen auf das gesamte Gewicht der Polyalkyl(meth)acrylatkautschuk-Komponente des Silikonacrylat-Kautschuks.

Der Silikonacrylat-Kautschuk wird hergestellt, indem zunächst der Silikonkautschuk gemäß B.2.1 als wäßriger Latex hergestellt wird. Dieser Latex wird anschließend mit den zu verwendenden Methacrylsäurealkylestern und/oder Acrylsäurealkylestern, dem Vernetzungsmittel (VI) und dem Pfpfsmittel (VII) angereichert, und eine Polymerisation wird durchgeführt. Bevorzugt ist eine radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation, beispielsweise durch einen Peroxid-, einen Azo- oder Redoxinitiator. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Redoxinitiatorsystems, speziell eines Sulfoxylat-Initiatorsystems hergestellt durch Kombination von Eisensulfat, Dinatriummethylen-diamintetraacetat, Rongalit und Hydroperoxid.

Das Pfpfsmittel (V), das bei der Herstellung des Silikonkautschuks verwendet wird, führt dabei dazu, daß der Polyalkyl(meth)acrylatkautschuk-Anteil kovalent an den Silikonkautschuk-Anteil angebunden wird. Bei der Polymerisation durchdringen sich die beiden Kautschuk-Komponenten gegenseitig und bilden so den Komposit-Kautschuk, der sich nach der Polymerisation nicht mehr

35

in seine Bestandteile aus Silikonkautschuk-Komponente und Polyalkyl(meth)acrylatkautschuk-Komponente trennen läßt.

Zur Herstellung der als Komponente B) genannten Silikonacrylat-Pfropfpolymeren B werden die
5 Monomere B.1 auf die Kautschuk-Grundlage B.2. aufgepfropft.

Dabei können die beispielsweise in EP 249964, EP 430134 und US 4888388 beschriebenen Polymerisationsmethoden angewendet werden.

10 Beispielsweise erfolgt die Pfropfpolymerisation nach folgender Polymerisationsmethode: In einer ein- oder mehrstufigen radikalisch initiierten Emulsionspolymerisation werden die gewünschten Vinylmonomere B.1 auf die Pfropfgrundlage, die als wässriger Latex vorliegt, aufpolymerisiert. Die Pfropfeffizienz soll dabei möglichst hoch sein und beträgt bevorzugt größer oder gleich 10%. Die Pfropfeffizienz hängt maßgeblich vom verwendeten Pfropfmittel (V) bzw. (VII) ab. Nach der
15 Polymerisation zum Silikon(acrylat)-Pfropfkautschuk wird der wäßrige Latex in heißes Wasser gegeben, in dem zuvor Metallsalze gelöst wurden, wie z.B. Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat. Dabei koagulierte der Silikon(acrylat)-Pfropfkautschuk und kann anschließend separiert werden.

Komponente C

20 Geeignet sind als Vinyl(Co)Polymerisate C Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

25 C.1 50 bis 99 Gew.-Teilen, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen, insbesondere 72 bis 78 Gew.-Teilen (bezogen auf Komponente C) Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, und
C.2 1 bis 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen, insbesondere 22 bis 28 Gew.-
30 Teilen (bezogen auf Komponente C) Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, und/oder ungesättigte Carbonsäuren, wie Maleinsäure, und/oder Derivate, wie Anhydride und Imide, ungesättigter Carbonsäuren, beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleinimid).

Die Vinyl(co)polymerisate C sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugt wird als Komponente C Polymethylmethacrylat (PMMA) oder ein Vinylcopolymerisat enthaltend mindestens 70 Gew.-Teile (bezogen auf Komponente C) Methylmethacrylat und bis zu 30 Gew.-Teile (bezogen auf Komponente C) mindestens eines Comonomers ausgewählt aus der Gruppe Styrol, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und Ethylacrylat eingesetzt. Ein bevorzugtes Vinylcopolymerisat C ist auch ein Copolymer aus C.1 Styrol und C.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

Komponente D

Die Zusammensetzung kann weitere handelsübliche Polymeradditive wie Flammschutzmittel, Flammschutzsynergisten, Antidrippingmittel (beispielsweise Verbindungen der Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern), Gleit- und Entformungsmittel (beispielsweise Pentaerythrittrastearat), Nukleiermittel, Stabilisatoren, Antistatika (beispielsweise Leitruße, Carbonfasern, Carbon Nanotubes sowie organische Antistatika wie Polyalkylenether, Alkylsulfonate oder Polyamid-haltige Polymere), sowie Farbstoffe und Pigmente in solchen Mengen enthalten, die die mechanischen Eigenschaften der Zusammensetzung nicht insoweit schädigen, dass das Zieleigenschaftsprofil (kein splitterndes Bruchversagen bei -10°C) nicht mehr erfüllt wird.

Als Flammschutzmittel werden vorzugsweise phosphorhaltige Flammschutzmittel eingesetzt, insbesondere ausgewählt aus den Gruppen der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte, vorzugsweise halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen vorzugsweise halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden. Beispielsweise sind als Phosphorverbindungen geeignet: Tributylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, Resorcin verbrücktes Di- bzw. Oligophosphat und Bisphenol A verbrücktes Di- bzw. Oligophosphat. Der Einsatz von oligomeren Phosphorsäureestern, die sich vom Bisphenol A ableiten, ist insbesondere bevorzugt. Als Flammschutzmittel geeignete Phosphorverbindungen sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) oder lassen sich

nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

5 **Herstellung der Formmassen und Formkörper**

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 340°C, bevorzugt bei 240 bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert.

10

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

15 Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Formmassen und die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von Formkörpern.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Diese können zum Beispiel durch Spritzguss, Extrusion und Blasformverfahren

20 hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien.

Beispiele für solche Formkörper sind Folien, Profile, Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer; für Büromaschinen wie Monitore, Flatscreens, Notebooks, Drucker, Kopierer; Platten, Rohre, Elektroinstallationskanäle, Fenster, Türen und weitere Profile für den Bausektor (Innenausbau und Außenanwendungen) sowie Elektro- und Elektronikteile wie Schalter, Stecker und Steckdosen sowie Karosserie- bzw. Innenbauteile für Nutzfahrzeuge, insbesondere für den Automobilbereich.

30 Die erfindungsgemäßen Formmassen können beispielsweise auch zur Herstellung von folgenden Formkörpern oder Formteilen verwendet werden: Innenausbauanteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge, Busse und andere Kraftfahrzeuge, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverarbeitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung von medizinischen Geräten, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für
35 Kinder, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, wärmeisolierte

Transportbehältnisse, Formteile für Sanitär- und Badausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen und Gehäuse für Gartengeräte.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Formmassen für die Herstellung von
5 (unlackierten) Automobilinnenbauteilen und Karosserieteilen, welche dem Einfluss von Licht, Wärme und ggf. Witterung widerstehen müssen.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele**Komponente A1**

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol-A mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht \bar{M}_w von 25.000 g/mol (bestimmt durch GPC).

5

Komponente B1

Pfropfpolymerisat bestehend aus 28 Gew.-% Styrol-Acrylnitril Copolymer als Hülle mit einem Verhältnis von Styrol zu Acrylnitril von 71:29 auf 72 Gew.-% einer Pfropfgrundlage als Kern bestehend aus 46 Gew.-% Silikonkautschuk und 54 Gew.-% Butylacrylatkautschuk, hergestellt in Emulsionspolymerisation.

10

Komponente B2 (Vergleich)

Pfropfpolymerisat bestehend aus 40 Gew.-% Styrol-Acrylnitril Copolymer mit einem Verhältnis von Styrol zu Acrylnitril von 72 : 28 Gew.-% als Hülle auf 60 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage als Kern bestehend aus reinem Polybutadienkautschuk, hergestellt in Emulsionspolymerisation.

15

Komponente B3 (Vergleich)

Pfropfpolymerisat bestehend aus 39 Gew.-% Styrol-Acrylnitril Copolymer als Hülle auf 61 Gew.-% einer Pfropfgrundlage als Kern bestehend aus Butylacrylatkautschuk, hergestellt in Emulsionspolymerisation.

20

Komponente B4 (Vergleich)

Pfropfpolymerisat bestehend aus 40 Gew.-% Styrol-Acrylnitril Copolymer mit einem Verhältnis von Styrol zu Acrylnitril von 76 : 24 Gew.-% als Hülle auf 60 Gew.-% einer Silikonkautschuk-Pfropfgrundlage als Kern, hergestellt in Emulsionspolymerisation.

25

Komponente C

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 76:24 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_w von 100.000 g/mol (Messung per GPC in Dimethylformamid bei 20°C).

30

Komponente D

D1: Pentaerythrittrastearat als Gleit-/Entformungsmittel

35 **D2:** Thermostabilisator, Irganox® B 900, Fa. Ciba Speciality Chemicals

D3: UV-Schutzmittel Tinuvin 329, Fa. Ciba Speciality Chemicals

D4: Black Pearls 800, Fa. Cabot Europa G.I.E., Suresnes, Frankreich

Herstellung und Prüfung der Formmassen

- 5 Auf einem Zweischnellenextruder (ZSK-25) (Fa. Werner und Pfleiderer) werden die in Tabelle 1 aufgeführten Einsatzstoffe bei einer Drehzahl von 225 Upm und einem Durchsatz von 20 kg/h bei einer Masstemperatur von 260°C und mit einem Entgasungsvakuum von 100 mbar compounding und nachfolgend granuliert. Die fertigen Granulate werden auf einer Spritzgussmaschine zu den entsprechenden Probekörpern verarbeitet (Masstemperatur 260 °C, Werkzeugtemperatur 80°C).

10

Zur Charakterisierung der Eigenschaften der Probekörper werden folgende Methoden angewandt:

Als Maß für die Tieftemperaturduktilität im praxisrelevanten Schlag-/Crashversuch dient das Verhalten im multiaxialen Durchstoßversuch. Der Durchstoßversuch in Anlehnung an ISO 6603-2
15 bei einer Temperatur von -10°C an Prüfkörpern der Abmessung 60 mm x 60 mm x 2 mm durchgeführt. Dabei wird zum einen die maximale Energieaufnahme bestimmt, zum anderen werden insbesondere die Bruchbilder von insgesamt zehn Prüfkörpern dahingehend beurteilt, ob im überwiegenden Anteil (mind. 90 %) der Prüfungen, d.h. bei mindestens 9 von 10 Experimenten ein splitterfreies Versagen auftritt.

20

Als Maß für die Wärmeformbeständigkeit dient der Vicat B120-Wert gemessen gemäß ISO 306 an Prüfkörpern der Abmessung 80 mm x 10 mm x 4 mm.

- 25 Als Maß für die Schmelzefließfähigkeit im Spritzguss dient die Schmelzeviskosität bei 260°C und einer Scherrate von 1000 s⁻¹ gemessen in Anlehnung an ISO 11443.

Als Maß für die Einfärbbarkeit dient der an Zusammensetzungen enthaltend 0,75 Gew.-Teile Ruß in Reflexion gemäß DIN 6174 gemessene L-Wert.

Tabelle 1: Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften

Zusammensetzung	1	2	3	4	5	6	7	8
[Gew.-Teile]	(Vgl.)			(Vgl.)	(Vgl.)	(Vgl.)	(Vgl.)	(Vgl.)
A-1	75	75	75	75	75	75	75	75
B-1	4	7	9	12				
B-2					7			
B-3						7		3,5
B-4							7	3,5
C-1	21	18	16	13	18	18	18	18
D-1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
D-2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
D-3	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
D-4	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Gew.-Verhältnis von B : C	1 : 5,25	1 : 2,57	1 : 1,78	1 : 1,08	1 : 2,57	1 : 2,57	1 : 2,57	1 : 2,57
Doppelbindungsfreier Kautschuk	ja	ja	ja	ja	nein	ja	ja	ja
Eigenschaften								
splitterndes Bruchverhalten bei -10°C	ja	nein	nein	nein	nein	ja	nein	ja
Energieaufnahme bei -10°C [J]	39	42	38	39	38	28	41	41
Schmelzeviskosität (260°C/1000s ⁻¹) [Pas]	214	227	230	260	230	210	228	228
Vicat B120 [°C]	132	132	132	132	132	131	132	132
Reflexion L	28,6	29,8	29,8	30,3	27,9	27,4	31,6	29,2

Die Beispiele in Tabelle 1 zeigen, dass die Eigenschaftsvorteile gemäß der Aufgabe dieser Erfindung nur bei solchen Zusammensetzungen resultieren, in denen Pfropfpolymerisat B und Vinyl(co)polymerisat C in dem erfindungsgemäß bestimmten Verhältnis zueinander vorliegen und als Pfropfpolymerisat B ein solches basierend auf einem Silikon-Acrylat-Kompositkautschuk als
5 Pfropfgrundlage zum Einsatz kommt (siehe die erfindungsgemäßen Beispiele 2 und 3). Übersteigt das Pfropfpolymerisat B den erlaubten Anteil, so resultieren Formmassen mit schlechter Einfärbbarkeit und hoher Schmelzeviskosität, d.h. mangelhaftem Verarbeitungsverhalten (Vergleichsbeispiel 4). Wird zu wenig Pfropfpolymerisat B eingesetzt, so resultiert eine unzureichende multiaxiale Tieftemperaturduktilität (Vergleichsbeispiel 1).

10

Bei Verwendung von auf reinem Acrylatkautschuk basierendem Pfropfpolymer resultiert ebenfalls eine unzureichende multiaxiale Tieftemperaturduktilität (Vergleichsbeispiel 6). Verwendung von auf reinem Silikonkautschuk basierendem Pfropfpolymer resultiert in mangelhafter Einfärbbarkeit (Vergleichsbeispiel 7). Kommt eine Mischung aus zwei Pfropfpolymerisaten auf Basis von a)
15 reinem Acrylatkautschuk und b) reinem Silikonkautschuk zum Einsatz, so resultiert wiederum eine unzureichende multiaxiale Tieftemperaturduktilität (Vergleichsbeispiel 8). Bei Verwendung von Butadienkautschuk-basierenden Pfropfpolymerisaten werden zwar gute Duktilitäten, Fließfähigkeiten und Einfärbbarkeiten realisiert (Vergleichsbeispiel 5), allerdings zeigen solche Zusammensetzungen naturgemäß aufgrund der oxidationsempfindlichen, weil ungesättigten
20 Kautschukgrundlage eine für viele Anwendungsbereiche unzureichende Alterungsbeständigkeit gegenüber Wärme-, Licht- und Witterungseinflüssen.

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend

- 5 A) 60 - 86 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B + C)
aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,
B) 4 - 12 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B+ C)
Pffropfpolymerisat mit
B.1 10 bis 50 Gew.-% (bezogen auf das Pffropfpolymerisat B) einer Hülle aus
mindestens einem Vinylmonomeren und
10 B.2 90 bis 50 Gew.-% (bezogen auf das Pffropfpolymerisat B) einer Pffropfgrund-
lage aus Silikon-Acrylat-Kompositkautschuk,
C) 10 - 30 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B+ C) eines
Vinylmonomer-basierenden Polymerisats oder Copolymersiats, und
D) 0 - 20 Gew.-Teile Polymeradditive,
15 wobei die Komponenten B und C in einem Verhältnis der Gew.-Teile von B : C im
Bereich von 1 : 1,3 bis 1 : 3,5 vorliegen, und wobei die Zusammensetzung frei von
anorganischen Füllstoffen ist.

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend

- 20 A) 70 - 80 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B + C)
aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,
B) 6 - 10 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B+ C)
Pffropfpolymerisat,
C) 14 - 20 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B+ C) eines
25 Vinylmonomer-basierenden Polymerisats oder Copolymersiats, und
D) 0,2 - 5 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Komponenten A + B+ C)
Polymeradditive.
wobei die Komponenten B und C in einem Verhältnis der Gew.-Teile von B : C im
Bereich von 1 : 1,6 bis 1 : 2,7 vorliegen.

30

3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 oder 2 enthaltend als Pffropfgrundlage B.2) einen
Kompositkautschuk aus 10 bis 70 Gew.-% Silikonkautschuk und 90 bis 30 Gew.-%
Butylacrylatkautschuk (die Angabe der Gew.-% ist hier jeweils bezogen auf die
Pffropfgrundlage B.2).

35

4. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 3 enthaltend als Pfropfgrundlage B.2) einen Kompositkautschuk aus 20 bis 60 Gew.-% Silikonkautschuk und 80 bis 40 Gew.-% Butylacrylatkautschuk (die Angabe der Gew.-% ist hier jeweils bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2).
- 5
5. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 4 enthaltend als Komponente A aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht (M_w , gemessen z. B. durch GPC, Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 22.000 bis 32.000 g/mol.
- 10
6. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 5 enthaltend als Komponente A aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 24.000 bis 28.000 g/mol
- 15
7. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 6 enthaltend als Pfropfgrundlage B.2 einen Silikonacrylat- Kompositkautschuk mit pfropfaktiven Stellen, wobei sich der Silikonkautschuk und Acrylatkautschuk im Komposit-Kautschuk gegenseitig durchdringen, so dass sie sich nicht wesentlich voneinander trennen lassen.
- 20
8. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 7 enthaltend als Pfropfhülle B.1 Methylmethacrylat oder eine Mischung aus Styrol und Acrylnitril.
9. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 8 enthaltend als Komponente C (Co)-Polymerisate aus
- 25
- C.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester und
- C.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester, und/oder ungesättigte Carbonsäuren und/oder Anhydride ungesättigter Carbonsäuren und Imide ungesättigter Carbonsäuren.
- 30
10. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 9 enthaltend als Komponente C ein Copolymerisat aus C.1 Styrol und C.2 Acrylnitril.
11. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 9 enthaltend als Komponente C
- 35
- Polymethylmethacrylat (PMMA) oder ein Vinylcopolymerisat enthaltend mindestens 70 Gew.-Teile (bezogen auf Komponente C) Methylmethacrylat und bis zu 30 Gew.-Teile

(bezogen auf Komponente C) mindestens eines Comonomers ausgewählt aus der Gruppe Styrol, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und Ethylacrylat.

- 5 12. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 11 enthaltend als Komponente D mindestens ein Polymeradditiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Flammschutzmittel, Flammschutzsynergisten, Antidrippingmittel, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Stabilisatoren, Antistatika, Farbstoffe und Pigmente.
- 10 13. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 12 zur Herstellung von Formteilen.
14. Formteile, enthaltend eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/003982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L25/12 C08L51/08 C08L69/00

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 35 078 A1 (BASF AG [DE]) 5 March 1998 (1998-03-05) examples 1-5, V3; table 1	1-14
X	EP 0 663 425 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 19 July 1995 (1995-07-19) example 1; table 1	1-10, 12-14
X,P	WO 2008/086961 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; SEIDEL ANDREAS [DE]; FELDERMANN ACHIM []) 24 July 2008 (2008-07-24) examples 2,3,11-14; table	1-10, 12-14

☐ 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 document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 September 2009

Date of mailing of the international search report

23/09/2009

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

Lohner, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/003982

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19635078	A1	05-03-1998	AT 190639 T 15-04-2000
		AU 4380497 A 19-03-1998	
		BR 9711239 A 17-08-1999	
		CA 2263103 A1 05-03-1998	
		CN 1228799 A 15-09-1999	
		WO 9808900 A1 05-03-1998	
		EP 0922073 A1 16-06-1999	
		ES 2144879 T3 16-06-2000	
		HU 9904126 A2 28-04-2000	
		JP 2001501227 T 30-01-2001	
		KR 20000035951 A 26-06-2000	
		PL 331890 A1 16-08-1999	
		SK 22799 A3 10-04-2000	
		US 6232397 B1 15-05-2001	
EP 0663425	A2	19-07-1995	CN 1110695 A 25-10-1995
			DE 69516552 D1 08-06-2000
			DE 69516552 T2 04-01-2001
			ES 2145211 T3 01-07-2000
			JP 7207085 A 08-08-1995
			US 5602201 A 11-02-1997
WO 2008086961	A1	24-07-2008	DE 102007002925 A1 24-07-2008
			US 2008176988 A1 24-07-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/003982

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08L25/12 C08L51/08 C08L69/00

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 35 078 A1 (BASF AG [DE]) 5. März 1998 (1998-03-05) Beispiele 1-5, V3; Tabelle 1	1-14
X	EP 0 663 425 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 19. Juli 1995 (1995-07-19) Beispiel 1; Tabelle 1	1-10, 12-14
X,P	WO 2008/086961 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; SEIDEL ANDREAS [DE]; FELDERMANN ACHIM []) 24. Juli 2008 (2008-07-24) Beispiele 2,3,11-14; Tabelle	1-10, 12-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

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

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

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

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

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

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

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

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. September 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/09/2009

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

Lohner, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/003982

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19635078	A1	05-03-1998	AT 190639 T 15-04-2000
		AU 4380497 A 19-03-1998	
		BR 9711239 A 17-08-1999	
		CA 2263103 A1 05-03-1998	
		CN 1228799 A 15-09-1999	
		WO 9808900 A1 05-03-1998	
		EP 0922073 A1 16-06-1999	
		ES 2144879 T3 16-06-2000	
		HU 9904126 A2 28-04-2000	
		JP 2001501227 T 30-01-2001	
		KR 20000035951 A 26-06-2000	
		PL 331890 A1 16-08-1999	
		SK 22799 A3 10-04-2000	
		US 6232397 B1 15-05-2001	
EP 0663425	A2	19-07-1995	CN 1110695 A 25-10-1995
		DE 69516552 D1 08-06-2000	
		DE 69516552 T2 04-01-2001	
		ES 2145211 T3 01-07-2000	
		JP 7207085 A 08-08-1995	
		US 5602201 A 11-02-1997	
WO 2008086961	A1	24-07-2008	DE 102007002925 A1 24-07-2008
		US 2008176988 A1 24-07-2008	