

(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  
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/018559 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08L 59/02**,  
59/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009075

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. August 2003 (16.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 38 518.1 21. August 2002 (21.08.2002) DE

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US*): **TICONA GMBH** [DE/DE]; Professor-Staudinger-  
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **SCHLEITH, Oskar**  
[DE/DE]; Habelstrasse 20, 65719 Hofheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ABRASION-RESISTANT POLYOXYMETHYLENE MOULDING COMPOUNDS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERSCHLEISSFESTE POLYOXYMETHYLEN FORMMASSEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to polyoxymethylene moulding compounds containing at least one graft polymer having one olefin polymer as a graft base and at least one vinyl polymer or an ether polymer grafted thereon, and/or a graft copolymer having a rubber-elastic core based on polydiene and a hard graft shell made of(meth)acrylates and/or (meth)acrylnitrile or styrene and at least one (meth)acrylate and/or (meth)acrylnitrile, and at least one lubricant selected from the group consisting of silicon oils having a molecular weight (weight average) of at least 20.000, oils derived from alpha olefins, polyolefin waxes, alkyl esters of carboxylic acids with ten to one hundred carbon atoms or combinations of said lubricants. The compounds are particularly suitable for use as a thermoplastic moulding compound for injection moulding and extrusion in the production of moulded bodies of every type, especially for functional components requiring low abrasion and low coefficients of friction.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Polyoxymethylen-Formmassen enthaltend mindestens ein Pfropf-Copolymer, das ein Olefinpolymer als Pfropfgrundlage und darauf gepfropft mindestens ein Vinylpolymer oder ein Etherpolymer aufweist, und/oder ein Pfropf-Copolymer, das einen kautschukelastischen Kern auf Basis von Polydien und eine harte Pfropfhülle aus (Meth)acrylaten und/oder (Meth)acrylnitril oder aus Styrol und mindestens einem (Meth)acrylat und/oder (Meth)acrylnitril aufweist, und mindestens ein Gleitmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikonölen mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von mindestens 20.000, von alpha-Olefinen abgeleitete Ölen, von Polyolefin-Wachsen, von Alkylestern von Carbonsäuren mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen oder von Kombinationen dieser Gleitmittel. Die Zusammensetzungen eignen sich insbesondere als thermoplastische Formmasse für Spritzguss und Extrusion zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere für Funktionsbauteile, für die geringer Abrieb und niedrige Reibungszahlen gefordert werden.

WO 2004/018559 A1

## Beschreibung

### Verschleißfeste Polyoxymethylen Formmassen und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyoxymethylen-Formmassen sowie deren Verwendung, insbesondere als Formmasse für Spritzguss und Extrusion zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere für Funktionsteile, für die geringer Abrieb und niedrige Reibungszahlen gefordert werden.

Polyoxymethylen (nachstehend auch als „POM“ bezeichnet) besitzt gute tribologische Eigenschaften. Bei Abmischungen unterschiedlicher POM-Typen ist in der Regel aufgrund des stark polaren Charakters der Polymeren eine Gleitmodifizierung erforderlich. Dabei ist es wichtig, dass Modifizierungsmittel ausgewählt werden, welche die stark polaren Eigenschaften von POM abschwächen. Für diese Zwecke sind bereits eine Reihe von unpolaren Polymeren eingesetzt worden, wie beispielsweise Polytetrafluorethylen, Polyethylen oder Polyethylen ultrahohen Molekulargewichts.

Es sind auch bereits gepropfte Polymere eingesetzt worden, die neben unpolaren auch polare Polymersegmente aufweisen. Ein bevorzugter Vertreter dieses Typs ist ein auf Polyethylen gepropftes Styrol-Acrylnitril Copolymer, z.B. LDPE-SAN. Zusammensetzungen enthaltend POM und derartige Zusätze sind in der EP-A-354,802 und in der EP-A-420,564 beschrieben. Dort wird auch bereits der Zusatz von Gleitmitteln und anderer Stoffe offenbart.

Ein weiterer Typ gepropfter Polymerer, die als Zusatz in POM-Formmassen eingesetzt werden, sind Polymere mit Kern-Mantel-Struktur, die einen gummielastischen Kern auf Polybutadien-Basis und einen harten Mantel aufweisen. Derartige Zusätze werden in der EP-A-156,285 und der EP-A-668,317 beschrieben.

Es ist auch bereits bekannt, dass die Abriebfestigkeit von schlagzäh modifizierten POM-Formmassen durch den Zusatz Gleitmitteln grundsätzlich weiter verbessert werden kann. Versuche haben allerdings ergeben, dass diese Aussage nicht verallgemeinert werden darf, sondern dass es auf die jeweils eingesetzte Kombination von Zusätzen ankommt. So hat sich beispielsweise herausgestellt, dass Kombinationen von POM mit LDPE-SAN und Mineralölen, sowie fluorierten synthetischen Ölen nicht oder nur schlecht miteinander verträglich sind und keine Verbesserung des Verschleißwiderstandes der aus der Formmasse gebildeten Formteile im Vergleich zu unmodifiziertem POM festzustellen ist.

Es wurden jetzt POM-Formmassen gefunden, die ausgewählte Kombinationen von Zusätzen enthalten und die eine signifikante Verbesserung des Verschleißwiderstandes der daraus gebildeten Formteile aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend

- a) mindestens ein Polyoxymethylenhomo- und/oder -copolymerisat,
- b) mindestens ein Pfropf-Copolymer, das ein Olefinpolymer als Pfropfgrundlage und darauf gepfropft mindestens ein Vinylpolymer oder ein Etherpolymer aufweist, und/oder ein Pfropf-Copolymer, das einen kautschukelastischen Kern auf Basis von Polydien und eine harte Pfropfhülle aus (Meth)acrylaten und/oder (Meth)acrylnitril oder aus Styrol und mindestens einem (Meth)acrylat und/oder (Meth)acrylnitril aufweist, und
- c) mindestens ein Gleitmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikonölen mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von mindestens 20.000, von alpha-Olefinen abgeleitete Ölen, von Polyolefin-Wachsen, von Alkylestern von Carbonsäuren mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen oder von Kombinationen dieser Gleitmittel.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen als Komponente a) Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisate auf.

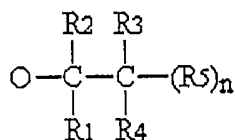
Bei den Polyoxymethylenen („POM“), wie sie beispielsweise in der DE-A-2,947,490 beschrieben sind, handelt es sich im Allgemeinen um unverzweigte lineare

Polymere, die in der Regel mindestens 80 %, vorzugsweise mindestens 90 %, Oxymethyleneinheiten (-CH<sub>2</sub>-O-) enthalten. Der Begriff Polyoxymethylene umfasst dabei sowohl Homopolymere des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren, wie Trioxan oder Tetroxan als auch entsprechende Copolymere.

Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z. B. durch Veresterung oder durch Veretherung. Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen.

Derartige POM-Homo- oder Copolymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

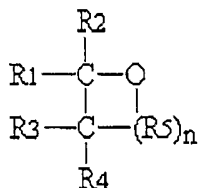
Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten -CH<sub>2</sub>-O- in der Polymerhauptkette auf. Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren. In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden POM-Copolymere bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten -CH<sub>2</sub>-O- noch bis zu 50, vorzugsweise von 0,1 bis 20 und insbesondere 0,5 bis 10 Mol-% an wiederkehrenden Einheiten der nachstehenden Formel enthalten,



wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R<sup>5</sup> eine -CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-4-Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe

darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat.

Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymeren eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der nachstehenden Formel

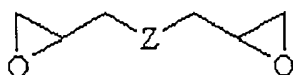


wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> und n die obengenannte Bedeutung haben.

Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder Polyformale, wie Polydioxolan oder Polydioxepan, als Comonomere genannt.

Besonders vorteilhaft werden Copolymere aus 99,5 - 95 Mol-% Trioxan und 0,5 bis 5 mol-% eines der vorgenannten Comonomere eingesetzt.

Als Polyoxymethylene ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether und mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel



wobei Z eine chemische Bindung, -O- oder -O-R<sup>6</sup>-O- (R<sup>6</sup> = C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether

aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1, sowie Diether aus 2 Mol Glycidylverbindung und 1 Mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen, wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen POM-Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

Die bevorzugten POM-Copolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert)  $M_w$  im Bereich von 5.000 bis 200.000, vorzugsweise von 7.000 bis 150.000.

Endgruppenstabilisierte POM-Polymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

Die eingesetzten POM-Polymere haben im allgemeinen einen Schmelzindex (MVR Wert 190/2,16, ISO 1133) von 1 bis 50 cm<sup>3</sup>/10 min.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten üblicherweise 40 bis 98 Gew. %, vorzugsweise 60 bis 95 Gew. % an POM-Homo- oder Copolymerisat und 2 bis 60 Gew. %, vorzugsweise 5 bis 40 Gew. % an Verbindungen der Formeln I, wobei diese Angaben sich jeweils auf die Gesamtzusammensetzung beziehen.

Die Pfropf-Copolymeren der Komponente b) sind in den EP-A-354,802 und EP-A-420,564 bzw. in den EP-A-156,285 und EP-A-668,317 beschrieben, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Als Pfropf-Grundlage für die Pfropf-Copolymeren des ersten Typs eignen sich grundsätzlich alle Olefin-Polymeren oder Olefin-Copolymeren.

Beispiele dafür sind Homopolymere von alpha-Olefinen, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polybutylen, wobei Polyethylen als Low-Density-Polyethylen

(LDPE), als Linear-Low-Density-Polyethylen (LLDPE) oder als High-Density-Polyethylen (HDPE) vorliegen kann.

Weitere Beispiele dafür sind Copolymere, die hauptsächlich von alpha-Olefinen und weiteren damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, wie z.B. mit weiteren alpha-Olefinen, alpha-beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten, wie deren Glycidylestern. Beispiele für derartige Copolymere sind Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-1-Buten-Copolymere, Copolymere abgeleitet von Ethylen und Glycidyl-acrylat oder Glycidyl-methacrylat.

Als Pfropf-Monomere eignen sich im Prinzip alle ethylenisch ungesättigten Monomeren mit polaren Gruppen oder andere ppropfbare Monomeren mit polaren Gruppen, welche die Polarität der im wesentlichen unpolaren Ppropfgrundlage modifizieren.

Beispiele für Ppropf-Monomere sind ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, und deren Derivate, wie deren Ester, Nitrile oder Amide, vorzugsweise deren Alkylester oder Nitrile, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren polaren oder unpolaren Comonomeren, wie Acrylnitril oder die Kombination von Styrol mit Acrylnitril; oder Polyether, wie Polyalkylenglykole.

Besonders bevorzugt ist ein Ppropf-Copolymeres auf der Basis von Polyethylen oder Polypropylen gepropft mit Acrylnitril oder mit Styrol / Acrylnitril.

Derartige Produkte sind an sich bekannt und im Handel erhältlich. Ein Beispiel dafür ist das Produkt Modiper A 1401 der Firma NOF Corporation, Tokio, Japan.

Als Ppropf-Grundlage für die Ppropf-Copolymeren des zweiten Typs eignen sich grundsätzlich alle Elastomeren, die den kautschukelastischen Kern ausbilden.

Unter dem Begriff „Elastomer“ ist im Rahmen dieser Beschreibung ein Polymer mit gummielastischem Verhalten zu verstehen.

Beispiele für Elastomere sind Acrylat-Kautschuk (ACM), Polyester-Urethan-Kautschuk (AU), bromierter Butyl-Kautschuk (BIIR), Polybutadien (BR), Polyisopren, chlorierter Butyl-Kautschuk (CIIR), chloriertes Polyethylen (CM), Epichlorhydrin-Homopolymer (CO), Polychloropren (CR), sulfuriertes Polyethylen (CSM), Ethylen-Acrylat-Kautschuk (EAM), Epichlorhydrin-Copolymere (ECO), Ethylen-Propylen-Copolymere, schwefelvernetzt oder peroxid-vernetzt (EPDM/S, EPDM/P und EPM/P), Polyether-Urethan-Kautschuk (EU), Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVM), Fluor-Kautschuk (FKM), Fluorsilikon-Kautschuk (FVMQ), hydrierter Nitril-Kautschuk (H-NBR), Butyl-Kautschuk (IIR), vinyl-haltiges Dimethylpolysiloxan (MVQ), Nitril-Kautschuk (NBR) Naturkautschuk (NR, IR), Thioplaste (OT), Polyfluorosphazene (PNF), Polynorboren (PNR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und carboxygruppen-haltiger Nitril-Kautschuk (X-NBR).

Bevorzugte Pfropf-Grundlagen für die Pfropf-Copolymeren des zweiten Typs zur Ausbildung des kautschukelastischen Kerns sind Polybutadien, Polyisopren und/oder Polybutadien/Polystyrol.

Als Pfropf-Monomere eignen sich im Prinzip alle ethylenisch ungesättigten Monomeren, welche den kautschukelastischen Kern mit einer nicht-kautschukelastischen Hülle modifizieren. Vorzugsweise handelt es sich dabei um ethylenisch ungesättigte Monomere mit polaren Gruppen, wie bereits weiter oben für die Herstellung der Komponente b) des ersten Typs aufgezählt und/oder um unpolare ethylenisch ungesättigte Monomere, wie Styrol.

Bevorzugte Beispiele für Propf-Monomere sind ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, und deren Derivate, wie deren Alkylester mit einwertigen Alkoholen mit ein bis zehn Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl-, Ethyl- Propyl- oder Butylacrylat oder das entsprechende Methacrylat; oder Vinylester, wie Vinylacetat; oder Vinylether, wie Vinylmethylether; oder N-Vinylpyrrolidon; oder unpolare ethylenisch ungesättigte Monomere, wie Styrol.

Besonders bevorzugt sind Pfropf-Copolymere auf der Basis von Polybutadien und einer zweischaligen Pfropfhülle aus Polystyrol und Polymethacrylat.

Derartige Produkte sind an sich bekannt und im Handel erhältlich. Ein Beispiel dafür ist das Produkt Paraloid EXL 2600 der Firma Rohm und Haas Deutschland GmbH, Frankfurt am Main.

Der Anteil der Komponente b) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt üblicherweise 5 bis 50 Gew. %, vorzugsweise 8 bis 30 Gew. %, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Als Gleitmittel oder Gleitmittel Kombinationen der Komponente c) eignen sich Silikonöle mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von mindestens 20.000, von alpha-Olefinen abgeleitete Öle, Polyolefin-Wachse, Alkylester von Carbonsäuren mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen oder Kombinationen dieser Gleitmittel.

Bei den Silikonölen können alle bei Raumtemperatur (25°C) flüssigen Polysiloxane zum Einsatz kommen, sofern diese ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 20.000, vorzugsweise mindestens 25.000 und ganz besonders bevorzugt von 25.000 bis 300.000 aufweisen. Bei den Molekulargewichtsangaben für die Silikonöle im Sinne dieser Beschreibung handelt es sich um Werte, die durch Gelpermeationschromatographie gewonnen worden sind.

Typische Viskositäten dieser Öle bei 25°C liegen im Bereich von 500 bis 300.000 mm<sup>2</sup>/s.

Besonders bevorzugt handelt es sich um Dialkylpolysiloxane, insbesondere um Dimethylpolysiloxane. Produkte dieses Typs sind beispielsweise unter der Bezeichnung Silikonöle AK (Wacker Chemie) im Handel.

Als von alpha-Olefinen abgeleitete Öle können alle bei Raumtemperatur (25°C) flüssigen Polyolefinhomo- oder -copolymere bzw. Polyolefinhomo- oder -ooligomere zum Einsatz kommen.

Derartige Öle weisen in der Regel Molekulargewichte von weniger als 5.000 (Zahlenmittel), vorzugsweise von 100 bis 4.000 und ganz besonders bevorzugt von 500 bis 3.000 auf. Bei den Molekulargewichtsangaben für diese Öle im Sinne dieser Beschreibung handelt es sich um Werte, die durch Viskositätsmessungen nach Japanese Industry Standards JISK 2283 erhalten wurden. Typische Viskositäten dieser Öle bei 100°C liegen im Bereich von 10 bis 2.000 cSt.

Beispiele für derartige Öle sind Homopolymere bzw. -oligomere auf der Basis von alpha-Olefinen, wie z.B. abgeleitet von Ethylen, Propylen oder Butylen; oder insbesondere Copolymere bzw. -oligomere auf der Basis von unterschiedlichen alpha-Olefinen, wie z.B. abgeleitet von Ethylen und mindestens einem Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Propylen, Butylen, Pent-1-en, Hex-1-en, Oct-1-en, Dec-1-en oder Kombinationen von ein oder mehreren dieser Comonomeren.

Besonders bevorzugt handelt es sich um Co-oligomere abgeleitet von Ethylen und Propylen oder von Ethylen und Butylen mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 500 bis 4.000.

Produkte dieses Typs sind beispielsweise unter der Bezeichnung Lucant® (Mitsui Petrochemical) im Handel.

Der Einsatz von Polyolefin-Wachsen und/oder von Alkylestern von Carbonsäuren mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen oder von Kombinationen dieser Gleitmittel in POM-Formmassen ist bereits bekannt.

So beschreibt die WO-A-01/96,470 POM-Formmassen, die eine Kombination dieser Gleitmittel aufweisen. Auf die Offenbarung dieser Schrift wird ausdrücklich Bezug genommen.

Als Polyolefinwachse werden hauptsächlich Polyethylenwachse eingesetzt. Dabei kann es sich um unpolare, also unmodifizierte Polyethylenwachse handeln oder

vorzugsweise um oxidierte Polyethylenwachse, die polare Gruppen, wie Carboxylgruppen oder Alkoholgruppen aufweisen.

Üblicherweise eingesetzte Polyethylenwachse weisen eine Dichte von 0,92 bis 0,98 g/cm<sup>3</sup> und einen Tropfpunkt von 100 bis 145°C auf, sowie eine Viskositätszahl bei 140°C von 100 bis 100.000 mPa\*s (gemessen nach DGF-M-III 8).

Bevorzugt eingesetzte oxidierte Polyethylenwachse sind hochmolekulare, polare Wachse. Diese weisen üblicherweise eine Säurezahl von 5 bis 25 mg KOH/g und eine Viskosität bei 140°C von 3.000 bis 100.000 mPa\*s auf (gemessen nach DGF-M-III 8; DGF-Einheitsmethoden können von der Wissenschaftlichen Verlagsgesellschaft mbH in Stuttgart bezogen werden).

Als Alkylester von Carbonsäuren mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen können die Ester von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren zum Einsatz kommen.

Beispiele für Alkohole sind einwertige Alkohole mit ein bis zwanzig Kohlenstoffatomen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Nonanol, Decanol, Stearinalkohol oder Behenylalkohol; oder zweiwertige Alkohole mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol oder Butylenglykol; oder dreiwertige Alkohole, mit drei bis zehn Kohlenstoffatomen, wie Glycerin oder Trimethylolpropan; oder vierwertige Alkohole mit vier bis zehn Kohlenstoffatomen, wie Pentaerythrit; oder sechswertige Alkohole mit vier bis acht Kohlenstoffatomen, wie Sorbit oder Mannit.

Beispiele für einwertige Carbonsäuren sind Carbonsäuren mit zehn bis vierzig Kohlenstoffatomen, wie Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure oder Montansäuren.

Bevorzugt werden Esterwachse, Stearylstearat, Behenylbehenat, Isostearylstearat, Glycerinmonostearat, Glycerinmonoisostearat, Glycerindistearat, Pentaerythritteterastearat, Pentaerythrittetrabehenat, Montansäureester und

teilverseifte Montansäureester oder deren Kombinationen in beliebigen Mischungsverhältnissen eingesetzt.

Der Anteil der Komponente c) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt üblicherweise 0,1 bis 8 Gew. %, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew. %, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Bei Verwendung der Gleitmittel der Komponente c) hat sich, was bei dieser Kategorie von Produkten nicht selbstverständlich ist, überraschenderweise eine ausreichend gute Verträglichkeit zu den übrigen Komponenten der Zusammensetzung herausgestellt. Mit den Gleitmitteln der Komponente c) werden geringe Verschleißwerte und gute Gleiteigenschaften erzielt. Durch den Zusatz der Komponente b) ist das polare POM etwas weniger polar. Dies hat zur Folge, dass die sonst üblichen Adhäsionskräfte bei einer Paarung POM gegen POM reduziert werden und damit sich auch ein geringerer Verschleiß einstellt. Die Kombination der Komponenten b) und c) reduzieren nochmals den Abrieb der Formmasse und verbessern das bereits gute Gleitverhalten jeder einzelnen Komponente. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben deutliche Vorteile im Vergleich zu den mit tribologischen Füllstoffen, wie mit Calciumcarbonat oder mit PTFE-Pulver hoch gefüllten Produkten.

Bei Einsatz der bei Raumtemperatur flüssigen aber höhermolekularen Silikonöle hat sich darüber hinaus noch herausgestellt, dass bei der Verarbeitung und Anwendung der Formmassen bei erhöhten Temperaturen infolge des relativ hohen Dampfdruckes des Silikonöls nur eine geringe Flüchtigkeit des Gleitmittels festzustellen ist. So sind diese Öle bei Raumtemperatur nicht flüchtig und auch bei 200°C ist eine Flüchtigkeit von unterhalb 1 % festzustellen (Gewichtsverlust in % bei einer Einwaage von 5 g in einem Porzellantiegel nach zweistündigem Erhitzen auf 230°C).

Die Zusätze der Komponente c) weisen im allgemeinen eine mehr oder weniger schlechte Affinität zum POM auf, so dass an sich beim Spritzgießen mit einer Entmischung und/oder beim fertigen Bauteil mit einem Abspießen zu rechnen

gewesen wäre. Überraschenderweise hat sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine gute Verträglichkeit der Komponenten miteinander herausgestellt. Dieses Verhalten ist besonders gut beim Einsatz von Ölen ausgeprägt, die von alpha-Olefinen abgeleitet sind.

Bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin Komponente b) ein Pfropf-Copolymer ist, das ein Ethylenpolymer als Pfropfgrundlage und darauf gepfropft Styrol-Acrylnitril oder Styrol-Methacrylat aufweist.

Besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin Komponente b) ein Pfropf-Copolymer ist, das ein Ethylenpolymer als Pfropfgrundlage und darauf gepfropft Styrol-Acrylnitril oder Styrol-Methacrylat aufweist und worin Komponente c) ein von alpha-Olefinen abgeleitetes Öl ist oder worin Komponente c) eine Kombination eines Polyolefin-Wachses mit einem Alkylester einer Carbonsäure mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen ist.

Ganz besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin Komponente b) ein Pfropf-Copolymer ist, das ein Ethylenpolymer als Pfropfgrundlage und darauf gepfropft Styrol-Acrylnitril oder Styrol-Methacrylat aufweist und worin Komponente c) eine Kombination eines von alpha-Olefinen abgeleiteten Öls mit einem Polyolefin-Wachs und einem Alkylester einer Carbonsäure mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen ist. Diese Kombinationen zeichnen sich durch eine besonders hohe Abriebfestigkeit aus.

Weitere bevorzugte Zusammensetzungen enthalten als Komponente b) ein Pfropf-Copolymer, das einen kautschukelastischen Kern auf Basis von Polybutadien und/oder Polyisopren und/oder Polybutadien/Styrol besitzt und das und eine harte Pfropfhülle aus Styrol und Methacrylat aufweist.

Besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin Komponente b) ein Pfropf-Copolymer ist, das einen kautschukelastischen Kern auf Basis von Polybutadien und/oder Polyisopren und/oder Polybutadien/Styrol besitzt und das und eine harte Pfropfhülle aus Styrol und Methacrylat aufweist, und worin Komponente c)

ein Silikonöl mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von mindestens 20.000 ist oder eine Kombination eines Polyolefin-Wachses mit einem Alkylester einer Carbonsäure mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen ist oder ein von alpha-Olefinen abgeleitetes Öl ist.

Ganz besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin Komponente b) ein Pfropf-Copolymer ist, das einen kautschukelastischen Kern auf Basis von Polybutadien und/oder Polyisopren und/oder Polybutadien/Styrol besitzt und das und eine harte Pfropfhülle aus Styrol und Methacrylat aufweist, und worin Komponente c) eine Kombination eines von alpha-Olefinen abgeleiteten Öls mit einem Polyolefin-Wachs und einem Alkylester einer Carbonsäure mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen ist. Diese Kombinationen zeichnen sich ebenfalls durch eine besonders hohe Abriebfestigkeit aus. Durch die Komponente b) wird zusätzlich eine hohe Zähigkeit erzielt.

Neben den oben aufgezählten Bestandteilen enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Regel noch weitere an sich bekannte Zusatzstoffe.

Beispiele dafür sind Verarbeitungshilfen, wie Antioxidantien, Säurefänger, Formaldehydfänger, UV-Stabilisatoren, Haftvermittler, weitere Gleitmittel, Nukleierungsmittel oder Entformungsmittel, Füllstoffe, Verstärkungs-materialien oder Antistatika; oder Zusätze, die der Formmasse eine gewünschte Eigenschaft verleihen, wie Farbstoffe und/oder Pigmente und/oder weitere Schlagzähmodifiziermittel und/oder elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Zusätze; sowie Mischungen dieser Zusätze, ohne jedoch den Umfang auf die genannten Beispiele zu beschränken.

Der Anteil dieser Zusatzstoffe in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt üblicherweise 0,01 bis 60 Gew. %, vorzugsweise 0,01 bis 40 Gew. %, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Beispiele für Antioxidantien sind phenolische Verbindungen, wie N,N'-Bis-3-(3',5'-di-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionylhydrazin, 1,6-Hexandiol-bis-3-(3',5'-di-

tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat, 3,6-Dioxaocan-1,8-diol-bis-3-[3'-tert.butyl-4'-hydroxy-5'-(methylphenyl)]-propionat, N,N'-Hexamethylen-bis-3-(3', 5'-di-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionamid, Tetrakis-[methylen-3-(3', 5'-di-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionyl]methan und 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3', 5'-di-tert.butyl-4'-hydroxybenzyl)-benzol.

Beispiele für Säurefänger und/oder Formaldehydfänger sind Verbindungen unterschiedlichster Art, die abgespaltenen Formaldehyd chemisch binden können und so seine eventuelle Oxidation zu Ameisensäure verhindern und/oder die als Protonenakzeptoren wirken. Beispiele für solche Verbindungen sind Polyhydroxyverbindungen, Harnstoff und seine Substitutionsprodukte, Kondensationsprodukte von Harnstoffderivaten, Amide, niedrigschmelzende Polyamide, in einem Träger dispergierte hochschmelzende Polyamide, Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Amine und andere stickstoffhaltige Verbindungen, Salze von Carbonsäuren und Erdalkalioxide.

Beispiele für UV-Stabilisatoren, die POM gegen photooxidativen Abbau stabilisieren, sind UV-Absorber oder sterisch gehinderte Amine (HALS-Stabilisatoren). Beispiele für UV-Absorber sind Benzophenonderivate, wie 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-alkoxybenzophenone mit n-Octyl, iso-Octyl oder Dodecyl als Alkylgruppe; Benzotriazolderivate, wie 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-tert.octylphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3', 5'-di-tert. amylphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3', 5'-di-{2''-phenyl}-iso-propyl-phenyl)-benzotriazol, oder 2-(2'-Hydroxy-3', 5'-di-tert.butylphenyl)-5-chlorobenzotriazol; 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat; Benzoate, wie p-tert.-Butylphenylsalicylat, n-Hexadecyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzoat; Oxanilide, wie N-(2-Ethylphenyl)-N'-(2-ethoxy-5-tert.butylphenyl)-oxalamid, 2-Ethyl-2'-ethoxyoxanilid; UV-absorbierende Pigmente, wie Ruß oder Titandioxid; oder HALS-Stabilisatoren, wie 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-(Phenylcarbamoxyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylen-

1,6-dicarbamat, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-benzol-1,3,5-tricarboxylat sowie Polykondensate aus Dimethylsuccinat und 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

Beispiele für Haftvermittler sind Verbindungen, welche die Haftung der Phasen untereinander ermöglichen oder verbessern. Beispiele für solche Verbindungen sind in der EP-B-629,659 zu finden.

Beispiele für Gleitmittel sind Alkali- oder Erdalkalisalze von langkettigen Carbonsäuren, z.B. Calcium- oder Magnesiumstearat.

Beispiele für Nukleierungsmittel sind Verbindungen, welche die Erzeugung eines feinen und gleichmäßigeren Gefüges des POM fördern, wodurch die mechanischen Festigkeitseigenschaften der Formkörper ansteigen. Außerdem erlauben nukleierte POM-Formmassen häufig eine frühzeitigere Entformung, also eine Verkürzung der Zykluszeiten bei der Spritzgussverarbeitung. Beispiele für Nukleierungsmittel sind Talkum, Bornitrid, 2,3-Dioxychinoxalin, verzweigte und vernetzte Acetalcopolymere, Acetalblockcopolymere sowie spezielle Melamin-Formaldehyd-Harze.

Beispiele für weitere Gleit- und Formtrennmittel sind Salze der Montansäuren, Salze von Fettsäuren, Fettalkohole, N,N'-(Bis-stearyol)-ethylendiamin oder cis-Erucasäureamid.

Beispiele für Füllstoffe sind Glaskugeln, Calciumcarbonat, Talkum, Wollastonit, Zinkoxid oder Siliciumdioxid.

Beispiele für Verstärkungsmaterialien sind Carbonfasern, Aramidfasern oder Glasfasern.

Beispiele für Antistatika sind Bis-(2-hydroxyethyl)-kokosamin, Fettsäureester oder aliphatische Sulfonate.

Beispiele für Farbstoffe und/oder Pigmente sind Chromoxid, Eisenoxid, Titandioxid,

Ultramarinblau oder Ruß.

Beispiele für weitere Schlagzähmodifiziermittel sind Polyurethane mit elastomeren Eigenschaften oder andere Elastomere, wie die weiter oben aufgeführten Verbindungen.

Beispiele für elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Zusätze sind Ruß oder Metallpartikel, wie Aluminium- oder Kupferpulver, sowie Stahlfasern, Kohlefasern oder Graphit.

Beispiele für weitere polymere Gleitmittel sind ultrahochmolekulares Polyethylen (PE-UHMW), Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Aramidpulver bzw. -faser.

Die Herstellung und Verarbeitung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann durch Vermischen der feinteiligen, beispielsweise pulverförmigen oder granulierten Komponenten und anschließende thermoplastische Verarbeitung erfolgen oder durch Mischen der Komponenten in dafür geeigneten beheizbaren Mischaggregaten. Geeignete Mischaggregate und -verfahren sind beispielsweise beschrieben in: Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser Verlag, 27. Auflage 1998, auf den Seiten 202 bis 217, worauf Bezug genommen wird.

Die Mischung der Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann beispielsweise in Knetern durchgeführt werden, beispielsweise in Brabender-Knetern.

Vorzugsweise wird als Mischaggregat eine Schneckenmaschine eingesetzt, insbesondere ein Extruder, wie ein Zweisechneckenextruder. Die Verarbeitung erfolgt vorzugsweise im Spritzguß-Verfahren.

Die vorteilhaften Verarbeitungstemperaturen liegen üblicherweise im Bereich von 180 bis 230°C, vorteilhaft zwischen 190 bis 210°C.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich für Formteile jeglicher Art,

einschließlich der Folien und Profile, mit hohen tribologischen Anforderungen verwenden, beispielsweise für Führungs- und Gleitbuchsen, Zahnräder, Getriebe, Transportketten, Nocken- und Kurvenscheiben, Reißverschlüsse, Schalter, Roll- und Gleitführungen, Drehfallen für Autoschlösser, Scheibenwischerlager oder Führungen für Autofensterheber.

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der Zusammensetzungen für die oben genannten Zwecke.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen. Mengenangaben erfolgen dabei, sofern nichts anderes angegeben ist, immer in Gewichtsteilen.

Für die Beispiele wurde ein Copolymerisat aus Trioxan und Dioxolan mit einem Volumenschmelzindex MVR 190/2, 16 von  $8 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$  verwendet. Das Copolymerisat wurde mit den in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Komponenten versetzt. Die eingesetzten Mengen wurden als Gewichtsteile angegeben.

Tabelle 1

Rezeptur- bestandteile	Vergleichs- beispiel	Beispiel						
		1	2	3	4	5	6	7
POM-Copolymer <sup>1)</sup>	100	90	90	90	88	93	93	91
Paraloid ELX 2600	-	8	8	8	8	-	-	-
Modiper A 1401	-	-	-	-	-	5	5	5
Silconöl AK 30.000	-	-	2	-	-	-	-	-
Lucant HC 600	-	2	-	-	2	2	-	2
Polyethylenwachs, polar	-	-	-	1	1	-	1	1
Esterwachs	-	-	-	1	1	-	1	1

<sup>1)</sup> MVR 190/2, 16 =  $8 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$

Das POM-Copolymerisat mit den jeweiligen Zusätzen wurde in einem schnelllaufenden Fluidmischer, Diosna V100 (Fa. Dierk u. Söhne, Osnabrück, Bundesrepublik Deutschland) gemischt und in einem Doppelschnecken-extruder Megacompounder ZSK 25 WLE, Fa. Werner u. Pfeiderer, Stuttgart bei einer Massetemperatur von 200°C aufgeschmolzen und anschließend granuliert. Das Granulat wurde acht Stunden bei 120°C getrocknet und anschließend zu Probekörpern für mechanische und tribologische Prüfungen gespritzt. Als Spritzgußmaschine diente der Typ KM 90/210 B (Fa. Krauss Maffei, München, Bundesrepublik Deutschland). Die Verarbeitungsbedingungen wurden nach den Empfehlungen der ISO 9988-2, Stoff-Norm für POM, gewählt.

## Messungen

Rheologische Eigenschaften: MVR 190/2, 16 nach ISO 1133

Mechanische Eigenschaften: Zugversuch nach ISO 527 Teil 1 und 2  
Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eU

### Verschleißmessungen:

Der Abrieb wurde auf einer Verschleißwelle gemessen, einer rotierenden Welle, auf die zylindrische Probekörper mit 12 mm Durchmesser aus dem zu prüfenden Werkstoff gepresst wurden.

Das Verschleißvolumen wurde in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Das Testprinzip entsprach nach ISO/DIS 7148-2 dem „pin on ring“ Prinzip.

## Prüfbedingungen

Werkstoff Welle:	Stahl
Wellendurchmesser:	65 mm
Rauhtiefe Rz:	0,8 µm
Belastung:	3,1 N
Gleitgeschwindigkeit:	136 m/min

Versuchsdauer: 60 Stunden

Die Messergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Messergebnisse	Einheit	Norm	Vergleichs- beispiel	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
MVR 190/2, 16	cm <sup>3</sup> / 10 min	ISO 1133	8	7,5	7,2	6,8
Zug-E- Modul	MPa	ISO 527	2800	2200	2150	2250
Streck- spannung	MPa	ISO 527	64	46	45	50
Bruch- dehnung	%	ISO 527	30	42	41	43
Kerbschlag- zähigkeit	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eU	6,5	9,0	8,5	12
Verschleiß- volumen	cm <sup>3</sup>	-	8,0	3,0	3,5	4,5

Messergebnisse	Einheit	Norm	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
MVR 190/2, 16	cm <sup>3</sup> / 10 min	ISO 1133	7,7	9,0	8,6	8,9
Zug-E- Modul	MPa	ISO 527	2050	2650	2670	2550
Streck- spannung	MPa	ISO 527	43	52	53	49
Bruch- dehnung	%	ISO 527	40	20	21	19
Kerbschlag- zähigkeit	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eU	10	4,7	4,2	3,9
Verschleiß- volumen	cm <sup>3</sup>	-	0,9	0,8	0,95	0,6

## Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend a) mindestens ein Polyoxymethylenhomo- und/oder -copolymerisat, b) mindestens ein Pfropf-Copolymer, das ein Olefinpolymer als Pfropfgrundlage und darauf gepfropft mindestens ein Vinylpolymer oder ein Etherpolymer aufweist, und/oder ein Pfropf-Copolymer, das einen kautschukelastischen Kern auf Basis von Polydien und eine harte Pfropfhülle aus (Meth)acrylat und/oder (Meth)acrylnitril oder aus Styrol und mindestens einem (Meth)acrylat und/oder (Meth)acrylnitril aufweist, und c) mindestens ein Gleitmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikonölen mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von mindestens 20.000, von alpha-Olefinen abgeleitete Ölen, von Polyolefin-Wachsen, von Alkylestern von Carbonsäuren mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen oder von Kombinationen dieser Gleitmittel.
2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente b) ein Pfropf-Copolymer ist, das ein Ethylenpolymer als Pfropfgrundlage und darauf gepfropft Styrol-Acrylnitril oder Styrol-Methacrylat aufweist.
3. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente c) ein von alpha-Olefinen abgeleitetes Öl ist.
4. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente c) eine Kombination eines Polyolefin-Wachses mit einem Alkylester einer Carbonsäure mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen ist.
5. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente c) eine Kombination von alpha-Olefinen abgeleiteten Öls mit einem Polyolefin-Wachs und einem Alkylester einer Carbonsäure mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen ist.

6. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente b) ein Pfropf-Copolymer ist, das einen kautschukelastischen Kern auf Basis von Polybutadien und/oder Polyisopren und/oder Polybutadien/Styrol und eine harte Pfropfhülle aus Styrol und Methacrylat aufweist.
7. Zusammensetzungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente c) ein Silikonöl mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von mindestens 20.000 ist.
8. Zusammensetzungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente c) ein von alpha-Olefinen abgeleitetes Öl ist.
9. Zusammensetzungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente c) eine Kombination eines Polyolefin-Wachses mit einem Alkylester einer Carbonsäure mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen ist.
10. Zusammensetzungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente c) eine Kombination eines von alpha-Olefinen abgeleiteten Öls mit einem Polyolefin-Wachs und einem Alkylester einer Carbonsäure mit zehn bis einhundert Kohlenstoffatomen ist.
11. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen.
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Formteilen um Führungs- und Gleitbuchsen, Zahnräder, Getriebe, Transportketten, Nocken- und Kurvenscheiben, Reißverschlüsse, Schalter, Röll- und Gleitführungen, Drehfallen für Autoschlösser, Scheibenwischerlager und Führungen für Autofensterheber handelt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/09075

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08L59/02 C08L59/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 354 802 A (POLYPLASTICS CO) 14 February 1990 (1990-02-14) cited in the application example 16 column 2, line 47 - line 48 ---	1-12
X	DE 100 29 533 A (TICONA GMBH) 20 December 2001 (2001-12-20) cited in the application page 2, line 31 - line 32 page 3, line 45 - line 46 page 4, line 4 - line 5 ---	1-12
X	WO 02 26885 A (HOFMANN ERNST ;TICONA GMBH (DE); DISCH STEFAN (DE); KURZ KLAUS (DE) 4 April 2002 (2002-04-04) claim 20 --- -/--	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span>		
° 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. "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
3 December 2003	23/01/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Müller, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/09075

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 919 849 A (ZIEGLER URSULA ELISABETH ET AL) 6 July 1999 (1999-07-06) column 2, line 56 - line 61 column 4, line 60 - line 62 column 5, line 26 - line 28 -----	1-12
X	US 5 173 532 A (ENDO TOSHIHIKO ET AL) 22 December 1992 (1992-12-22) examples 4-6 -----	1-12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09075

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0354802	A	14-02-1990	AT 91496 T	15-07-1993
			BR 8904042 A	20-03-1990
			CA 1334550 C	21-02-1995
			CN 1040807 A , B	28-03-1990
			DE 68907532 D1	19-08-1993
			DE 68907532 T2	11-11-1993
			EP 0354802 A1	14-02-1990
			ES 2058539 T3	01-11-1994
			HK 195096 A	01-11-1996
			JP 2986723 B2	06-12-1999
			JP 8259766 A	08-10-1996
			JP 2138357 A	28-05-1990
			JP 3210656 B2	17-09-2001
			KR 9304058 B1	19-05-1993
-----				
DE 10029533	A	20-12-2001	DE 10029533 A1	20-12-2001
			AU 6233301 A	24-12-2001
			WO 0196470 A1	20-12-2001
			EP 1309660 A1	14-05-2003
-----				
WO 0226885	A	04-04-2002	DE 10047488 A1	25-04-2002
			DE 10126787 A1	05-12-2002
			AU 8988801 A	08-04-2002
			AU 9186801 A	08-04-2002
			WO 0226884 A1	04-04-2002
			WO 0226885 A1	04-04-2002
			EP 1325078 A1	09-07-2003
			EP 1339794 A1	03-09-2003
			US 2003162912 A1	28-08-2003
			US 2003195280 A1	16-10-2003
-----				
US 5919849	A	06-07-1999	US 5599860 A	04-02-1997
			BR 9500638 A	31-10-1995
			CA 2141752 A1	16-08-1995
			EP 0668317 A1	23-08-1995
			JP 7316393 A	05-12-1995
			TW 378228 B	01-01-2000
-----				
US 5173532	A	22-12-1992	JP 3043344 B2	22-05-2000
			JP 3111446 A	13-05-1991
			AT 112583 T	15-10-1994
			BR 9004795 A	10-09-1991
			CA 2026072 A1	26-03-1991
			CN 1051046 A , B	01-05-1991
			DE 69013110 D1	10-11-1994
			DE 69013110 T2	26-01-1995
			DK 420564 T3	31-10-1994
			EP 0420564 A2	03-04-1991
			ES 2062396 T3	16-12-1994

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09075

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08L59/02 C08L59/04

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 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, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 354 802 A (POLYPLASTICS CO) 14. Februar 1990 (1990-02-14) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 16 Spalte 2, Zeile 47 - Zeile 48 ---	1-12
X	DE 100 29 533 A (TICONA GMBH) 20. Dezember 2001 (2001-12-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 31 - Zeile 32 Seite 3, Zeile 45 - Zeile 46 Seite 4, Zeile 4 - Zeile 5 ---	1-12
X	WO 02 26885 A (HOFMANN ERNST ;TICONA GMBH (DE); DISCH STEFAN (DE); KURZ KLAUS (DE) 4. April 2002 (2002-04-04) Anspruch 20 ---	1-12
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/01/2004

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 919 849 A (ZIEGLER URSULA ELISABETH ET AL) 6. Juli 1999 (1999-07-06) Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 61 Spalte 4, Zeile 60 - Zeile 62 Spalte 5, Zeile 26 - Zeile 28 -----	1-12
X	US 5 173 532 A (ENDO TOSHIHIKO ET AL) 22. Dezember 1992 (1992-12-22) Beispiele 4-6 -----	1-12

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09075

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0354802	A	14-02-1990	AT 91496 T	15-07-1993
			BR 8904042 A	20-03-1990
			CA 1334550 C	21-02-1995
			CN 1040807 A ,B	28-03-1990
			DE 68907532 D1	19-08-1993
			DE 68907532 T2	11-11-1993
			EP 0354802 A1	14-02-1990
			ES 2058539 T3	01-11-1994
			HK 195096 A	01-11-1996
			JP 2986723 B2	06-12-1999
			JP 8259766 A	08-10-1996
			JP 2138357 A	28-05-1990
			JP 3210656 B2	17-09-2001
			KR 9304058 B1	19-05-1993
DE 10029533	A	20-12-2001	DE 10029533 A1	20-12-2001
			AU 6233301 A	24-12-2001
			WO 0196470 A1	20-12-2001
			EP 1309660 A1	14-05-2003
WO 0226885	A	04-04-2002	DE 10047488 A1	25-04-2002
			DE 10126787 A1	05-12-2002
			AU 8988801 A	08-04-2002
			AU 9186801 A	08-04-2002
			WO 0226884 A1	04-04-2002
			WO 0226885 A1	04-04-2002
			EP 1325078 A1	09-07-2003
			EP 1339794 A1	03-09-2003
			US 2003162912 A1	28-08-2003
			US 2003195280 A1	16-10-2003
US 5919849	A	06-07-1999	US 5599860 A	04-02-1997
			BR 9500638 A	31-10-1995
			CA 2141752 A1	16-08-1995
			EP 0668317 A1	23-08-1995
			JP 7316393 A	05-12-1995
			TW 378228 B	01-01-2000
US 5173532	A	22-12-1992	JP 3043344 B2	22-05-2000
			JP 3111446 A	13-05-1991
			AT 112583 T	15-10-1994
			BR 9004795 A	10-09-1991
			CA 2026072 A1	26-03-1991
			CN 1051046 A ,B	01-05-1991
			DE 69013110 D1	10-11-1994
			DE 69013110 T2	26-01-1995
			DK 420564 T3	31-10-1994
			EP 0420564 A2	03-04-1991
			ES 2062396 T3	16-12-1994