

(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
3. November 2005 (03.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/103153 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 69/00**,
51/00, 51/04, 51/02, B32B 27/28, 27/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/004004

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. April 2005 (15.04.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 019 932.9 21. April 2004 (21.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GREFENSTEIN, Achim** [DE/DE]; Wachtenburgstr.14, 67122 Altrip (DE).
EFFEN, Norbert [DE/DE]; Maulbeerweg 3, 67245
Lambsheim (DE). **FISCH, Herbert** [DE/DE]; In der Es-
elsweide 8, 67157 Wachenheim (DE). **FUNKHAUSER, Steffen** [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Allee 82 A, 68519
Viernheim (DE).

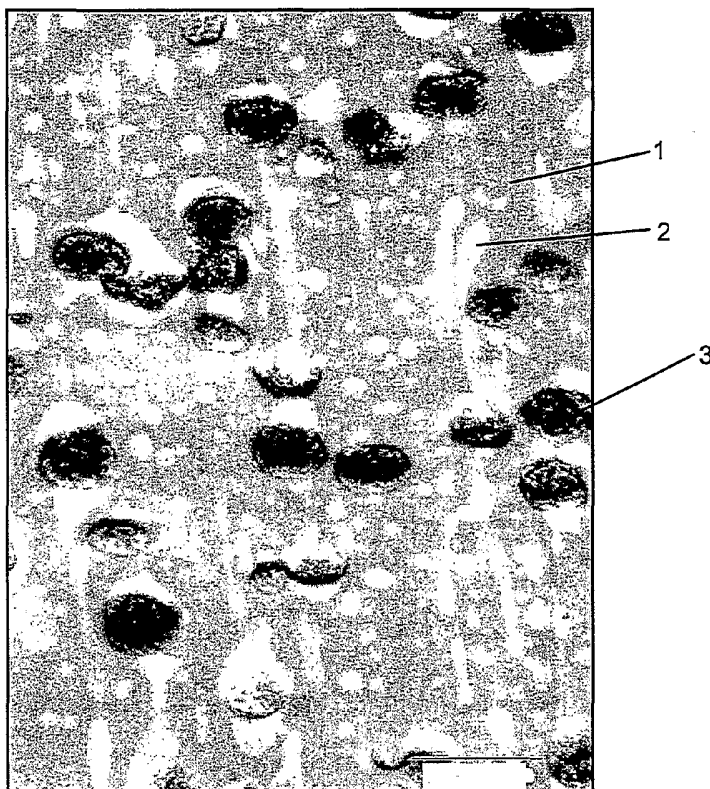
(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**;
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: EXTRUDED FILM OR SHEET HAVING IMPROVED TOUGHNESS

(54) Bezeichnung: EXTRUDIERTE FOLIE ODER PLATTE MIT VERBESSERTER ZÄHIGKEIT



(57) Abstract: The invention relates to extruded films or sheets that contain a plastic mixture which comprises, based on the entire weight of components A, B, C and D, which add up to 100 % by weight, a) 10 to 89 % by weight of a rubber-elastic graft copolymer as component A, b) 10 to 89 % of a hard copolymer, containing units that are derived from vinylaromatic monomers, as component B, c) 1 to 80 % by weight of a polycarbonate as component C, and d) 0 to 50 % by weight of fibrous or particulate fillers or the mixtures thereof as component D; whereby component C forms the continuous phase of the plastic mixture; component B forms domains in the continuous phase of component C; and component A forms particles that are distributed in component B and/or C. The invention is characterized in that, based on the total of all domains formed by component B, the number of domains formed by component B and having a maximum size of smaller 2 µm ranges between 80 % and 100 %. The invention also relates to methods for producing the inventive extruded films and sheets and to laminar sheets or films, molded parts and exterior automotive parts comprising the inventive extruded films or sheets.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/103153 A1



KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, 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

(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,

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

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft extrudierte Folien oder Platten enthaltend eine Kunststoffmischung umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C und D, welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt, a 10 bis 89 Gew.-% eines kautschukelastischen Pfropfcopolymerisats als Komponente A, b 10 bis 89 Gew.-% eines harten Copolymerisats, enthaltend Einheiten, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als Komponente B, c 1 bis 80 Gew.-% eines Polycarbonats als Komponente C, und d 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D, wobei - Komponente C die kontinuierliche Phase der Kunststoffmischung bildet, - Komponente B Domänen in der kontinuierlichen Phase der Komponente C ausbildet und - Komponente A in Komponenten B und/oder C verteilte Partikel ausbildet, wobei erfindungswesentlich ist, dass bezogen auf die Gesamtanzahl aller von Komponente B gebildeten Domänen, die Anzahl der von Komponente B gebildeten Domänen mit einer maximalen räumlichen Ausdehnung von kleiner als 2 μm im Bereich von 80% bis 100% liegt. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten sowie Verbundschichtplatten oder -folien, Formteile und Kraftfahrzeugaußenteile umfassend diese erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten.

Extrudierte Folie oder Platte mit verbesserter Zähigkeit

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft extrudierte Folien oder Platten enthaltend eine Kunststoffmischung umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C und D, welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
- 10 a 10 bis 89 Gew.-% eines kautschukelastischen Pfropfcopolymerisats als Komponente A,
- b 10 bis 89 Gew.-% eines harten Copolymerisats, enthaltend Einheiten, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als Komponente B,
- c 1 bis 80 Gew.-% eines Polycarbonats als Komponente C, und
- 15 d 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D, wobei
- Komponente C die kontinuierliche Phase der Kunststoffmischung bildet,
 - Komponente B Domänen in der kontinuierlichen Phase der Komponente C ausbildet und
 - 20 - Komponente A in Komponenten B und/oder C verteilte Partikel ausbildet.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser extrudierten Folien oder Platten sowie Verbundschichtplatten oder -folien, Formteile und Kraftfahrzeugaußenteile umfassend diese extrudierten Folien oder Platten.

- 25 Beim Einsatz von Kunststoffen im Außenbereich, bei dem sie Umwelteinflüssen wie Witterung, Temperaturschwankungen oder Verschmutzung ausgesetzt sind, werden hohe Anforderungen beispielsweise an mechanische und optische Eigenschaften gestellt. Formteile aus Kunststoff, die diese Anforderungen zumindest für bestimmte An-
- 30 wendungen oder Nutzungszeiträume erfüllen, sind bekannt.

- Beispielsweise beschreibt WO 04/00935 Formteile, umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie und eine hintspritzte, hinterschäumte oder hintergossene Trägerschicht aus Kunststoff, die auch bei hohen Temperaturen eine gute Oberflächenqualität, insbesondere eine geringe Welligkeit, aufweisen. Die Verbundschichtplatte oder -
- 35 folie dieser Formteile weist eine Substratschicht auf, die als harte Copolymerisatkomponente Polymere mit einem hohen α -Methylstyrolgehalt und als optionale weitere Komponente Polycarbonate enthält.

- 40 Die in WO 04/00935 beschriebenen Substratschichten, aber auch andere extrudierte Folien oder Platten enthaltend Polymere auf Basis vinylaromatischer Verbindungen und Polycarbonat weisen aber im Hinblick auf manche Anwendung im Außenbereich,

2

bei dem sie Umwelteinflüssen wie Witterung, Temperaturschwankungen oder Verschmutzung ausgesetzt sind, eine nicht immer zufriedenstellende Zähigkeit auf.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von extrudierten Folien oder Platten enthaltend Polymere auf Basis vinylaromatischer Verbindungen und Polycarbonat mit verbesserter Zähigkeit, beispielsweise verbesserter Durchstoßfestigkeit.

10 Demgemäß wurden die eingangs genannten extrudierten Folien oder Platten enthaltend eine Kunststoffmischung umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C und D, welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

- 15 a 10 bis 89 Gew.-% eines kautschukelastischen Ppropfcopolymerisats als Komponente A,
b 10 bis 89 Gew.-% eines harten Copolymerisats, enthaltend Einheiten, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als Komponente B,
c 1 bis 80 Gew.-% eines Polycarbonats als Komponente C, und
d 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D, wobei

- 20 - Komponente C die kontinuierliche Phase der Kunststoffmischung bildet,
- Komponente B Domänen in der kontinuierlichen Phase der Komponente C ausbildet und
- Komponente A in Komponenten B und/oder C verteilte Partikel ausbildet,

25 gefunden, wobei erfindungswesentlich ist, dass bezogen auf die Gesamtanzahl aller von Komponente B gebildeten Domänen, die Anzahl der von Komponente B gebildeten Domänen mit einer maximalen räumlichen Ausdehnung von kleiner als 2 µm im Bereich von 80% bis 100% liegt (wobei die jeweilige Anzahl der gebildeten Domänen und deren maximale räumliche Ausdehnung anhand transmissionselektronenmikroskopischer Dünnschnittaufnahmen eines beliebigen, mindestens 20 µm² großen Bereichs der extrudierten Folie oder Platte mit Transmissionsrichtung senkrecht zur Extrusionsrichtung der Folie oder Platte in 20000-facher Vergrößerung durch Auszählen und Ausmessen bestimmt werden).

35 Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten sowie Verbundschichtplatten oder -folien, Formteile und Kraftfahrzeugaußenteile umfassend diese erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten gefunden.

40 Die erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten enthaltend Polymere auf Basis vinylaromatischer Verbindungen und Polycarbonat weisen eine verbesserte Zähigkeit, beispielsweise verbesserte Durchstoßfestigkeit, auf.

Die erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten, Verfahren, Verbundschichtplatten oder -folien, Formteile und Kraftfahrzeugaussenteile werden im folgenden beschrieben.

5

Extrudierte Folien oder Platten:

Die erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten basieren auf einer Kunststoffmischung umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C und D, welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

10

- a 10 bis 89 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 45 Gew.-% eines kautschukelastischen Pfcopolymerisats als Komponente A,
- b 10 bis 89 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 45 Gew.-% eines harten Copolymerisats, enthaltend Einheiten, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als Komponente B,
- c 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-% eines Polycarbonats als Komponente C, und
- d 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D.

15

20

Die Morphologie der Kunststoffmischung, auf der die erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten basieren, ist dergestalt, dass Komponente C die kontinuierliche Phase der Kunststoffmischung bildet. In dieser von Komponente C gebildeten kontinuierlichen Phase bildet Komponente B Domänen aus, die bevorzugt kugelförmig sind oder eine in Extrusionsrichtung exlongierte Form aufweisen. Komponente A liegt in partikulärer Form vor, wobei diese Partikel dispers in der kontinuierlichen Phase der Komponente C oder in den Domänen der Komponente B verteilt sind, bevorzugt sind diese Partikel dispers sowohl in der kontinuierlichen Phase der Komponente C als auch in den Domänen der Komponente B verteilt.

25

30

Wesentliches morphologisches Merkmal der Kunststoffmischung ist, dass, bezogen auf die Gesamtanzahl aller von Komponente B gebildeten Domänen, die Anzahl der von Komponente B gebildeten Domänen mit einer maximalen räumlichen Ausdehnung von kleiner als 2 µm, bevorzugt kleiner als 1,8 µm, besonders bevorzugt kleiner als 1,5 µm, im Bereich von 80% bis 100%, bevorzugt von 90% bis 100%, besonders bevorzugt von 95% bis 100% liegt. Unter maximaler räumlicher Ausdehnung einer Domäne ist die größte aller Entfernungen zwischen je zwei auf dem Außenrand dieser Domäne liegenden Punkte zu verstehen.

35

40

Die jeweilige Anzahl der gebildeten Domänen und deren maximale räumliche Ausdehnung wird anhand transmissionselektronenmikroskopischer Dünnschnittaufnahmen eines beliebigen, mindestens 20 μm^2 großen Bereichs der erfindungsgemäßen extrudierten Folie oder Platte mit Transmissionsrichtung senkrecht zur Extrusionsrichtung der Folie oder Platte in 20000-facher Vergrößerung durch Auszählen und Ausmessen bestimmt.

Die erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten haben in der Regel eine Gesamtdicke von 50 μm bis 5 mm, bevorzugt von 70 μm bis 3 mm, besonders bevorzugt 100 μm bis 1,5 mm.

Die erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten basieren in einer Ausführungsform auf einer Kunststoffmischung enthaltend schlagzäh modifizierte Copolymerisate aus vinylaromatischen Monomeren und Vinylcyaniden (SAN), Polycarbonat und darüberhinaus gegebenenfalls weiteren Komponenten.

Bevorzugt werden als schlagzähmodifiziertes SAN ASA-Polymerisate und/oder ABS-Polymerisate eingesetzt.

Unter ASA-Polymerisaten werden im allgemeinen schlagzähmodifizierte SAN-Polymerisate verstanden, bei denen Pfcopolymerisate von vinylaromatischen Verbindungen, insbesondere Styrol, und Vinylcyaniden, insbesondere Acrylnitril, auf Polyalkylacrylatkautschuken in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und/oder α -Methylstyrol und Acrylnitril vorliegen.

Komponente A

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die extrudierten Folien oder Platten ASA-Polymerisate umfassen, ist Komponente A ein kautschukelastisches Pfcopolymerisat aus

a1 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 - 80 Gew.-%, insbesondere 55 - 65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Pfcopolymerisatgrundlage A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,

35 a2 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 45 Gew.-%, insbesondere 35 - 45 Gew.-%, einer Pfcopolymerisatgrundlage A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,

a21 40 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 - 85 Gew.-%, Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente A21 und

40 a22 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 35 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A22.

5

Die Pfropfaufgabe A2 besteht dabei aus mindestens einer Pfropfhülle, wobei das Pfropfcopolymerisat A insgesamt eine mittlere Teilchengröße von 50 - 1000 nm aufweist.

5 Komponente A1 besteht dabei aus den Monomeren

a11 80 - 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 95 - 99,9 Gew.-%, mindestens eines C1-8-Alkylesters der Acrylsäure, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat als Komponente A11,

10 a12 0,01 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5,0 Gew.-%, mindestens eines polyfunktionalen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Diallylphthalat und/oder DCPA als Komponente A12.

15 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente A 50 - 800 nm, vorzugsweise 50 - 600 nm.

20 Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente A bimodal, wobei 60 - 90 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 - 200 nm und 10 - 40 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 - 400 nm aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.

Als mittlere Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der
25 Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 - 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus lässt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer be-
30 stimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, dem d_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert. Zur Charakterisierung der Breite der
35 Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d_{50} -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d_{10} - und d_{90} -Werte herangezogen. Der d_{10} - bzw. d_{90} -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, dass sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

40

$$(d_{90} - d_{10})/d_{50} = Q$$

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Als Komponente A erfindungsgemäß verwendbare Emulsionspolymerisate A weisen vorzugsweise Q-Werte kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35 auf.

- 5 Bei den Acrylatkautschuken A1 handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylat-Kautschuke aus einem oder mehreren C_{1-8} -Alkylacrylaten, vorzugsweise C_{4-8} -Alkylacrylaten, wobei bevorzugt mindestens teilweise Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat, verwendet wird. Diese Alkylacrylat-Kautschuke können bis zu 30 Gew.-% harte Polymere bildende Mono-
- 10 mere, wie Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat, Vinylether, einpolymerisiert enthalten.

- Die Acrylatkautschuke enthalten weiterhin 0,01 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 – 5 Gew.-%, an vernetzend wirkenden, polyfunktionellen Monomeren (Vernetzungsmonomere). Beispiele hierfür sind Monomere, die 2 oder mehr zur Copolymerisation befähigte Doppelbindungen enthalten, die vorzugsweise nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind.
- 15

- Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Diethylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodeceny lacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Triallylphosphat, Allylacrylat, Allylmethacrylat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomer hat sich Dicyclopentadienylacrylat (DCPA) erwiesen (vgl. DE-PC 12 60 135).
- 20

- Bei der Komponente A handelt es sich um ein Pfropfcopolymerisat. Die Pfropfcopolymerisate A haben dabei eine mittlere Teilchengröße d_{50} von 50 - 1000 nm, bevorzugt von 50 - 800 nm und besonders bevorzugt von 50 - 600 nm. Diese Teilchengrößen können erzielt werden, wenn man als Pfropfgrundlage A1 dieser Komponente A Teilchengrößen von 50 - 350 nm, bevorzugt von 50 - 300 nm und besonders bevorzugt von 50 - 250 nm verwendet.
- 25
- 30

- Das Pfropfcopolymerisat A ist im allgemeinen ein- oder mehrstufig, d.h. ein aus einem Kern und einer oder mehreren Hüllen aufgebautes Polymerisat. Das Polymerisat besteht aus einer Grundstufe (Pfropfkern) A1 und einer oder - bevorzugt - mehreren darauf gepfropften Stufen A2 (Pfropfaufträge), den sogenannten Pfropfstufen oder Pfropfhüllen.
- 35

- Durch einfache Pfropfung oder mehrfache schrittweise Pfropfung können eine oder mehrere Pfropfhüllen auf die Kautschukteilchen aufgebracht werden, wobei jede Pfropfhülle eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich zu den pfropfenden Monomeren können polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende
- 40

Monomere mit aufgepfropft werden (s. z.B. EP-A 230 282, DE-AS 36 01 419, EP-A 269 861).

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente A aus einem mehrstufig aufgebauten Pfropfcopolymerisat, wobei die Pfropfstufen im allgemeinen aus harzbildenden Monomeren hergestellt sind und eine Glasübergangstemperatur T_g oberhalb von 30°C vorzugsweise oberhalb von 50°C haben. Der mehrstufige Aufbau dient u.a. dazu, eine (Teil-)Verträglichkeit der Kautschukteilchen A mit dem Thermoplasten B zu erzielen.
- 10 Pfropfcopolymerisate A werden hergestellt beispielsweise durch Pfropfung von mindestens einem der im folgenden aufgeführten Monomeren A2 auf mindestens eine der vorstehend aufgeführten Pfropfgrundlagen bzw. Pfropfkernmaterialien A1.

- 15 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Pfropfgrundlage A1 aus 15 – 99 Gew.-% Acrylatkautschuk, 0,1 – 5 Gew.-% Vernetzer und 0 – 49,9 Gew.-% eines der angegebenen weiteren Monomere oder Kautschuke zusammengesetzt.

- 20 Geeignete Monomere zur Bildung der Pfropfaufgabe A2 sind Styrol, α -Methylstyrol, (Meth)acrylsäureester, Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril.

- 25 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfropfgrundlage A1 vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Die vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20°C, insbesondere unter -30°C, besitzen.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Pfropfaufgabe A2 aus mindestens einer Pfropfhülle und die äußerste Pfropfhülle davon hat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C, wobei ein aus den Monomeren der Pfropfaufgabe A2 gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.

- 35 Geeignete Herstellverfahren für Pfropfcopolymerisate A sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pfropfcopolymerisate A durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt in Gegenwart von Latices der Komponente A1 bei Temperaturen von 20°C – 90°C unter Verwendung wasserlöslicher oder öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzylperoxid, oder mit Hilfe von Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren eignen sich auch zur Polymerisation unterhalb von 20°C.

- 40 Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind beschrieben in den DE-A 28 26 925, 31 49 358 und in der DE-C 12 60 135.

Der Aufbau der Pfropfhüllen erfolgt vorzugsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie es beschrieben ist in DE-A 32 27 555, 31 49 357, 31 49 358, 34 14 118. Das definierte Einstellen der erfindungsgemäßen Teilchengrößen von 50 - 1000 nm erfolgt bevorzugt nach den Verfahren, die beschrieben sind in der DE-C 12 60 135 und

5 DE-A 28 26 925, bzw. Applied Polymer Science, Band 9 (1965), Seite 2929. Das Verwenden von Polymerisaten mit unterschiedlichen Teilchengrößen ist beispielsweise bekannt aus DE-A 28 26 925 und US-A 5 196 480.

Gemäß dem in der DE-C 12 60 135 beschriebenen Verfahren wird zunächst die

10 Pfropfgrundlage A1 hergestellt, indem der oder die gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendeten Acrylsäureester und das multifunktionelle, die Vernetzung bewirkende Monomere, ggf. zusammen mit den weiteren Comonomeren, in wässriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 80°C, polymerisiert werden. Es können die üblichen

15 Emulgatoren, wie beispielsweise Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man die Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer Ausführungsform werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 - 5 Gew.-%, insbesondere von 1 - 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1

20 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Im allgemeinen wird bei einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Monomeren von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie beispielsweise Kaliumpersulfat. Es können jedoch auch Redoxsysteme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 - 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 - 9 eingestellt werden, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie 0 - 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane,

30 Terpinole oder dimeres α -Methylstyrol, bei der Polymerisation verwendet werden.

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so bestimmt, dass der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäureesterpolymerisats einen

35 d_{50} -Wert im Bereich von etwa 50 - 1000 nm, vorzugsweise 50 - 600 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 80 - 500 nm, besitzt. Die Teilchengrößenverteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein.

Zur Herstellung des Pfropfpolymerisats A wird sodann in einem nächsten Schritt in

40 Gegenwart des so erhaltenen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Styrol zu Acrylnitril in dem Mo-

nomerengemisch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung im Bereich von 100 : 0 bis 40 : 60, vorzugsweise im Bereich von 65 : 35 bis 85 : 15, liegen soll. Es ist vorteilhaft, diese Pffropfcopolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf das als Pffropfgrundlage dienende vernetzte Polyacrylsäureesterpolymerisat wieder in wäßriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durchzuführen. Die Pffropfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pffropfgrundlage A1, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aufzupfropfende Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pffropfcopolymerisation des Gemisches von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des vernetzenden Acrylsäureesterpolymerisats wird so geführt, dass ein Pffropfgrad von 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 45 Gew.-%, insbesondere 35 - 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, im Pffropfcopolymerisat A resultiert. Da die Pffropfausbeute bei der Pffropfcopolymerisation nicht 100% beträgt, muß eine etwas größere Menge des Monomerengemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Pffropfcopolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pffropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pffropfausbeute bei der Pffropfcopolymerisation und somit des Pffropfgrades des fertigen Pffropfcopolymerisats A ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise u.a. durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff.). Bei der Emulsions-Pffropfcopolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das Pffropfcopolymerisat, an freiem, ungepfropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Pffropfcopolymerisats A in dem bei der Pffropfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode ermittelt.

Bei der Herstellung der Pffropfcopolymerisate A nach dem Emulsionsverfahren sind neben den gegebenen verfahrenstechnischen Vorteilen auch reproduzierbare Teilchengrößenveränderungen möglich, beispielsweise durch zumindest teilweise Agglomeration der Teilchen zu größeren Teilchen. Dies bedeutet, dass in den Pffropfcopolymerisaten A auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können.

Vor allem die Komponente A aus Pffropfgrundlage und Pffropfhülle(n) kann für den jeweiligen Verwendungszweck optimal angepasst werden, insbesondere in bezug auf die Teilchengröße.

Die Pffropfcopolymerisate A enthalten im allgemeinen 1 - 99 Gew.-%, bevorzugt 55 - 80 und besonders bevorzugt 55 - 65 Gew.-% Pffropfgrundlage A1 und 1 - 99 Gew.-%, bevorzugt 20 - 45, besonders bevorzugt 35 - 45 Gew.-% der Pffropfaufgabe A2, jeweils bezogen auf das gesamte Pffropfcopolymerisat.

10

Unter ABS-Polymerisaten werden im allgemeinen schlagzähmodifizierte SAN-Polymerisate verstanden, bei denen Dien-Polymerisate, insbesondere 1,3-Butadien, in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und/oder α -Methylstyrol und Acrylnitril vorliegen.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die extrudierten Folien oder Platten ABS-Polymerisate umfassen, ist Komponente A ein kautschukelastisches Pfropfcopolymerisat aus

- 10 a1' 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C, erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A1',
- 15 a11' 60 bis 100, bevorzugt 70 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens und/oder C₁- bis C₁₀-Alkylacrylats, insbesondere Butadien, Isopren, n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat,
- 20 a12' 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenischen ungesättigten Monomeren, insbesondere Styrol, α -Methylstyrol, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat oder deren Mischungen, unter letztgenannten insbesondere Butadien/Styrol- und n-Butylacrylat/Styrol-Copolymere, und
- 25 a13' 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Allylester der (Meth)acrylsäure, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Divinylester von Dicarbonsäuren wie Bernstein- und Adipinsäure sowie Diallyl- und Divinylether bifunktioneller Alkohole wie Ethylenglykol oder Butan-1,4-diol,
- 30 a2' 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-% einer Pfropfaufgabe A2' aus, bezogen auf A2',
- a21' 50 bis 100, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol und/oder α -Methylstyrol,
- 35 a22' 5 bis 35, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, bevorzugt Acrylnitril,
- a23' 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Methylmethacrylat und n-Butylacrylat.

40

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform, in der die extrudierten Folien oder Platten ABS enthalten, ist Komponente A ein Pfropfkautschuk mit bimodaler Teilchengrößenverteilung aus, bezogen auf A,

- 5 a1" 40 bis 90, bevorzugt 45 bis 85 Gew.-% einer kautschukelastischen teilchenförmigen Pfropfgrundlage A1", erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A1",
- 10 a11" 70 bis 100, bevorzugt 75 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens, insbesondere Butadien und/oder Isopren,
- 15 a12" 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenischen ungesättigten Monomeren, insbesondere Styrol, α -Methylstyrol, n-Butylacrylat oder deren Mischungen,
- a2" 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-% einer Pfropfaufgabe A2" aus, bezogen auf A2",
- 20 a21" 65 bis 95, bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol,
- a22" 5 bis 35, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% Acrylnitril,
- 25 a23" 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Methylmethacrylat und n-Butylacrylat.

Komponente B

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die extrudierten Folien oder Platten ASA-Polymerisate umfassen, ist Komponente B mindestens ein hartes Copolymerisat, welches Einheiten enthält, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, und wobei, bezogen auf das Gesamtgewicht sich von vinylaromatischen Monomeren ableitender Einheiten, 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 40 - 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60
- 35 bis 100 Gew.-% sich von α -Methylstyrol und 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 0 - 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 - 40 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus
- 40 b1 40 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 - 85 Gew.-%, vinylaromatischen Einheiten als Komponente B1,
- b2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 40 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente B2.

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die extrudierten Folien oder Platten ABS-Polymerisate umfassen, ist Komponente B mindestens ein hartes Copolymerisat, welches Einheiten enthält, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, und wobei, bezogen auf das Gesamtgewicht sich von vinylaromatischen Monomeren ableitender Einheiten, 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 40 - 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% sich von α -Methylstyrol und 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 0 - 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0-40 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus, bezogen auf B,

10

- b1' 50 bis 100, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren,
- b2' 0 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,
- b3' 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, beispielsweise Methylmethacrylat und N-Alkyl- oder N-Arylmaleinimide wie N-Phenylmaleinimid.

15

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform, in der die extrudierten Folien oder Platten ABS enthalten, ist Komponente B mindestens ein hartes Copolymerisat mit einer Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53726 bei 25°C in 0,5 Gew.-%-iger Lösung in Dimethylformamid) von 50 bis 120 ml/g, welches Einheiten enthält, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, und wobei, bezogen auf das Gesamtgewicht sich von vinylaromatischen Monomeren ableitender Einheiten, 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 40 - 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% sich von α -Methylstyrol und 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 0 - 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 - 40 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus, bezogen auf B

20

25

- b1'' 69 bis 81, bevorzugt 70 bis 78 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren,
- b2'' 19 bis 31, bevorzugt 22 bis 30 Gew.-% Acrylnitril,
- b3'' 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 28 Gew.-% mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren, beispielsweise Methylmethacrylat oder N-Alkyl- oder N-Arylmaleinimide wie N-Phenylmaleinimid.

30

In einer Ausführungsform liegen in den ABS-Polymerisaten Komponenten B nebeneinander vor, die sich in ihren Viskositätszahlen VZ um mindestens fünf Einheiten (ml/g) und/oder in ihren Acrylnitril-Gehalten um fünf Einheiten (Gew.-%) voneinander unterscheiden. Schließlich können auch neben der Komponente B und den weiteren Ausführungsformen Copolymere aus (α -Methyl)Styrol und Maleinsäureanhydrid oder Maleinimiden, aus (α -Methyl)Styrol, Maleinimiden und Methylmethacrylat oder Acrylnitril, oder aus (α -Methyl)Styrol, Maleinimiden, Methylmethacrylat und Acrylnitril zugegen sein.

40

Bei diesen ABS-Polymerisaten werden die Ppropfpolymerisate A bevorzugt mittels Emulsionspolymerisation erhalten. Das Vermischen der Ppropfpolymerisate A mit den Komponenten B und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen erfolgt in einer Mischvorrichtung, wobei eine im wesentlichen schmelze-flüssige Polymermischung entsteht. Es ist vorteilhaft, die schmelze-flüssige Polymermischung möglichst schnell abzukühlen.

Im übrigen finden sich Herstellung und allgemeine wie besondere Ausführungsformen der vorgehend genannten ABS-Polymerisate in der deutschen Patentanmeldung DE-A 19728629 eingehend beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die genannten ABS-Polymerisate können weitere übliche Hilfs- und Füllstoffe aufweisen. Derartige Stoffe sind beispielsweise Gleit- oder Entformungsmittel, Wachse, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung oder Antistatika.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Viskositätszahl der Komponente B 50 - 90, vorzugsweise 60 - 80.

Vorzugsweise ist Komponente B ein amorphes Polymerisat. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente B ein Gemisch eines Copolymerisats von Styrol mit Acrylnitril und eines Copolymerisats aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente B beträgt dabei 0 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 15- 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Zur Komponente B zählen auch die bei der Ppropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente A entstehenden freien, nicht gepfropften (α -Methyl)-Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei der Ppropfcopolymerisation für die Herstellung des Ppropfcopolymerisats A gewählten Bedingungen kann es möglich sein, dass bei der Ppropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Komponente B gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei der Ppropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Komponente B abzumischen.

Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B kann es sich vorzugsweise um ein Gemisch aus Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder um ein α -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch als Gemisch für die Komponente B eingesetzt werden, so dass es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Komponente B aus einem Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat besteht, sollte vorzugsweise der Acryl-

nitrilgehalt der beiden Copolymerisate um nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, voneinander abweichen.

- 5 Die zusätzliche, separat hergestellte Komponente B kann nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Copolymerisation des Styrols und/oder α -Methylstyrols mit dem Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wäßriger Emulsion durchgeführt werden. Die Komponente B hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 100, bevorzugt 50 bis 90, insbesondere 60 bis 80. Die Bestimmung des Viskositätszahl erfolgt dabei nach DIN 53 726, dabei werden 0,5 g Material in 100 ml Dimethylformamid gelöst.

- Das Mischen der Komponenten A und B und gegebenenfalls D, kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn die Komponenten A und B beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten A und B durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wässrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wässriger Dispersion erhaltenen Produkte der Ppropfcopolymerisation (Komponente A) können auch nur teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Komponente B vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Ppropfcopolymerisate erfolgt.

Komponente C

- Als geeignete Komponente C sind prinzipiell alle an sich bekannten oder kommerziell erhältlichen Polycarbonate geeignet. Die als Komponente C geeigneten Polycarbonate haben vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol. Sie sind z.B. entsprechend den Verfahren der DE-B-1 300 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-1 495 730 durch Umsetzung von Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bervorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen - wie auch im folgenden - als Bisphenol A bezeichnet.

- Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfan, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan, 4,4-Di-

hydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylcycloalkane, bevorzugt Dihydroxydiphenylcyclohexane oder Dihydroxycyclopentane, insbesondere 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

- 5 Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 Mol-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

- 10 Besonders gut als Komponente C geeignete Polycarbonate sind solche, die Einheiten enthalten, welche sich von Resorcinol- oder Alkylresorcinolestern ableiten, wie sie beispielsweise in WO 00/61664, WO 00/15718 oder WO 00/26274 beschrieben werden; solche Polycarbonate werden beispielsweise von General Electric Company unter der Marke SoliX[®] vertrieben.

- 15 Es können auch Copolycarbonate gemäß der US-A 3 737 409 verwendet werden; von besonderem Interesse sind dabei Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und Di-(3,5-dimethyl-dihydroxyphenyl)sulfon, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen. Ferner ist es möglich, Mischungen unterschiedlicher Polycarbonate einzusetzen.

- 20 Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) der Polycarbonate C liegen erfindungsgemäß im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol. Bevorzugt liegen sie im Bereich von 15 000 bis 63 000, insbesondere im Bereich von 15 000 bis
25 60 000 g/mol. Dies bedeutet, dass die Polycarbonate C relative Lösungsviskositäten im Bereich von 1,1 bis 1,3, gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dichlormethan bei 25°C, bevorzugt von 1,15 bis 1,33, haben. Vorzugsweise unterscheiden sich die relativen Lösungsviskositäten der eingesetzten Polycarbonate um nicht mehr als 0,05, insbesondere nicht mehr als 0,04.

- 30 Die Polycarbonate C können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden.

Komponente D

- 35 Als Komponente D enthalten die extrudierten Folien oder Platten faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen. Dabei handelt es sich vorzugsweise um kommerziell erhältliche Produkte, beispielsweise Kohlenstofffasern und Glasfasern.

- 40 Verwendbare Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20 μm . Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch

Schnittglasfasern (staple) mit einer Länge von 1 - 10 mm, vorzugsweise 3 - 6 mm, eingesetzt werden.

- 5 Weitherhin können Füll- oder Verstärkungsstoffe, wie Glaskugeln, Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Quarzmehl und Wollastonit zugesetzt werden.

- 10 Außerdem können Metallflocken (z.B. Aluminiumflocken der Fa. Transmet Corp.), Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe z.B. nickelbeschichtete Glasfasern sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, beige-
misch werden. Insbesondere kommen Aluminiumflocken (K 102 der Fa. Transmet) für EMI-Zwecke (electro-magnetic interference) in Betracht. Ferner können die Massen mit
zusätzlichen Kohlenstoffasern, Ruß, insbesondere Leitfähigkeitsruß, oder nickelbe-
schichteten C-Fasern vermischt werden.

- 15 Die Kunststoffmischung, auf denen die erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten basieren, können ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Pfcopolymerisate oder deren Mischungen typisch und ge-
bräuchlich sind. Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Farbstoffe,
20 Pigmente, Färbemittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebestän-
digkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezersetzung und ins-
besondere die Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw.
Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in
25 jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem
frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Ef-
fekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer
sind üblicherweise Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen
der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

- 30 Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E
bzw. analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine
Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole wie TinuvinRP
(UV-Absorber 2 - (2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol der CIBA) und andere Verbin-
35 dungen sind geeignet. Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-% (bezo-
gen auf das Gesamtgemisch der Kunststoffmischung) verwendet.

- 40 Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearin-
säureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fett-
säuregemische mit 12 - 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im
Bereich von 0,05 - 1 Gew.-%.

Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylen oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage, die üblichen Mengen betragen 0,05 - 5 Gew.-%. Pigmente, Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titandioxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind ebenfalls verwendbar.

5

Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01 - 5 Gew.-% verwendet.

Verfahren zur Herstellung extrudierter Folien oder Platten

10

Die Herstellung der erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten und die Ausbildung der eingangs beschriebenen Morphologie, erfolgt erfindungsgemäß durch Mischung und Extrusion der Komponenten A, B, C und, falls vorhanden, D mittels eines Schneckenextruders, wobei wesentlich ist, dass die Komponenten B und C ohne vor
15 der Folien- oder Plattenextrusion durchgeführte Schmelzemischung miteinander - das heißt, ohne die Komponenten B und C aufzuschmelzen, in der Schmelze zu vermischen und durch Abkühlen wieder zu verfestigen - dem Schneckenextruder zugeführt werden, so dass das Aufschmelzen und Mischen der Komponenten B und C miteinander erst während der Extrusion erfolgt. Die Komponenten B und C können dem Schneckenextruder durch getrennte Dosierungseinheiten zugeführt werden, es ist aber auch
20 möglich, beispielsweise ein Granulat der Komponente B und ein Granulat der Komponente C zu mischen und diese Granulatmischung mithilfe nur einer Dosiereinheit dem Schneckenextruder zuzuführen. Die Komponenten A und, falls vorhanden, D können ebenfalls separat, aber auch in jeder beliebigen Mischung - einschließlich vorher und
25 separat durchgeführter Schmelzemischung - mit der Komponente B oder der Komponente C oder sowohl Komponente B als auch Komponente C dem Schneckenextruder zugeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren ist der
30 Schneckenextruder als Einschneckenextruder mit mindestens einem distributiv mischenden Schneckenelement ausgeführt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren ist der Schneckenextruder als Doppelschneckenextruder mit mindestens einem distributiv
35 mischenden Schneckenelement ausgeführt.

Mit Ausnahme der oben beschriebenen erfindungswesentlichen Merkmale können die erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten nach dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik be-
40 schriebenen Methoden, z.B. Breitschlitzextrusion als Adapter- oder Düsencoextrusion, bzw. Aufeinanderkaschieren der Schichten, und mit dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik beschriebenen Vorrichtungen durchgeführt werden.

Verbundschichtplatten oder -folien, Formteile und Kraftfahrzeugaussenteile

Die erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten eignen sich insbesondere als
5 Substratschicht von Verbundschichtplatten oder -folien, die außer der Substratschicht
mindestens noch eine Deckschicht aus transparenten und witterungsbeständigen
Kunststoffen, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Polymethylmethacrylat, SAN,
Polycarbonat und thermoplastischem Polyurethan, aufweisen. In weiteren Ausführ-
10 rungsformen können die Verbundschichtplatten oder -folien zusätzliche Schichten,
beispielsweise Farb-, Haftvermittler- oder Zwischenschichten umfassen.

Die genannten Verbundschichtplatten oder -folien sowie deren Herstellverfahren sind
dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 04/00935, DE 102004004694.8
(Aktenzeichen) sowie dem in diesen Dokumenten zitierten Stand der Technik ausführ-
15 lich beschrieben, weshalb an dieser Stelle ausdrücklich auf diesen Stand der Technik
verwiesen wird.

Die Verbundschichtplatten oder -folien umfassend die erfindungsgemäßen extrudierten
Folien oder Platten können zur Herstellung von Formteilen verwendet werden. Dabei
20 sind beliebige Formteile zugänglich. Besonders bevorzugt werden diese Verbund-
schichtplatten oder -folien zur Herstellung von Formteilen verwendet, bei denen es auf
sehr gute Zähigkeiten, insbesondere Durchstoßfestigkeiten, ankommt. Besonders be-
vorzugte Formteile weisen Verbundschichtplatten oder -folien umfassend die erfin-
dungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten und eine hinterspritzte, hinterschäum-
25 te, hintergossene oder hinterpreßte Trägerschicht aus Kunststoff auf. Somit sind Form-
körper zur Verwendung im Außenbereich, beispielsweise außerhalb von Gebäuden,
ein bevorzugtes Anwendungsgebiet. Insbesondere werden die Verbundschichtplatten
oder -folien umfassend die erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten zur
Herstellung von Kraftfahrzeugteilen, speziell Kraftfahrzeugteilen für Außenanwendun-
30 gen im Fahrzeugbereich eingesetzt. Hierbei kommen beispielsweise die Herstellung
von Dachmodulen, Motorhauben, Kotflügeln, Türblätter, Stoßfänger, Heckblenden, wie
auch sonstige großflächige Außenteile in Betracht.

Die genannten Formteile und Kraftfahrzeugaußenteile sowie deren Herstellverfahren
35 sind ebenfalls dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 04/00935, DE
102004004694.8 (Aktenzeichen) sowie dem in diesen Dokumenten zitierten Stand der
Technik ausführlich beschrieben, weshalb an dieser Stelle ausdrücklich auf diesen
Stand der Technik verwiesen wird.

40 Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

- Ein ASA (Komponenten A und B) in Granulatform und ein Polycarbonat in Granulatform wurden gemischt. Die Granulatmischung wurde auf einem Schneckenextruder zu Folien F1 extrudiert. Diese Folien F1 wiesen eine hohe Durchstoßfestigkeit auf.

Fig. 1 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Dünnschnittaufnahme der extrudierten Folie F1 mit Transmissionsrichtung senkrecht zur Extrusionsrichtung der Folie in 20000-facher Vergrößerung.

Die hellgrauen Bereiche (1) stellen die von Polycarbonat gebildete kontinuierliche Phase dar, die weißen Bereiche (2) stellen die SAN-Domänen dar, die dunklen Partikel (3) stellen den Pfropfkautschuk dar. Die Länge des im Bild als Maßstab wiedergegebenen Balkens beträgt 1 μm .

Beispiel 2 (zum Vergleich):

Das Beispiel 2 wurde mit den ansonsten gleichen Stoffen, Vorrichtungen und unter den gleichen Bedingungen wie Beispiel 1 durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass das ASA (Komponenten A und B) in Granulatform und das Polycarbonat in Granulatform zusammen aufgeschmolzen, vermischt und unter Abkühlen granuliert wurden, und die so erhaltene Granulatmischung auf dem Schneckenextruder zu Folien F1-V extrudiert wurden. Diese Folien F1-V wiesen eine niedrigere Durchstoßfestigkeit auf.

Fig. 2 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Dünnschnittaufnahme der extrudierten Folie F1-V mit Transmissionsrichtung senkrecht zur Extrusionsrichtung der Folie in 20000-facher Vergrößerung.

Die hellgrauen Bereiche (1) stellen die von Polycarbonat gebildete kontinuierliche Phase dar, die weißen Bereiche (2) stellen die SAN-Domänen dar, die dunklen Partikel (3) stellen den Pfropfkautschuk dar. Die Länge des im Bild als Maßstab wiedergegebenen Balkens beträgt 1 μm .

	Beispiel 1 F1 (1,3 mm)	Vergleichsbeispiel 2 F1-V (1,3 mm)
Wärmeformbeständigkeit Vicat B-Temperatur gemessen nach ISO 306 [°C]	127,1	124,8
Durchstoßfestigkeit gemessen nach ISO 6603-2 [Nm]	19,6	13,2

Die Beispiele belegen, dass die erfindungsgemäßen extrudierten Folien oder Platten gegenüber bekannten eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit, insbesondere verbesserte Durchstoßfestigkeit, aufweisen.

Patentansprüche

1. Extrudierte Folie oder Platte enthaltend eine Kunststoffmischung umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C und D, welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
- a 10 bis 89 Gew.-% eines kautschukelastischen Pfropfcopolymerisats als Komponente A,
- b 10 bis 89 Gew.-% eines harten Copolymerisats, enthaltend Einheiten, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als Komponente B,
- c 1 bis 80 Gew.-% eines Polycarbonats als Komponente C, und
- d 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D, wobei
- Komponente C die kontinuierliche Phase der Kunststoffmischung bildet,
 - Komponente B Domänen in der kontinuierlichen Phase der Komponente C ausbildet und
 - Komponente A in Komponenten B und/oder C verteilte Partikel ausbildet,
- dadurch gekennzeichnet, dass, bezogen auf die Gesamtanzahl aller von Komponente B gebildeten Domänen, die Anzahl der von Komponente B gebildeten Domänen mit einer maximalen räumlichen Ausdehnung von kleiner als 2 µm im Bereich von 80% bis 100% liegt (wobei die jeweilige Anzahl der gebildeten Domänen und deren maximale räumliche Ausdehnung anhand transmissionselektronenmikroskopischer Dünnschnittaufnahmen eines beliebigen, mindestens 20 µm² großen Bereichs der extrudierten Folie oder Platte mit Transmissionsrichtung senkrecht zur Extrusionsrichtung der Folie oder Platte in 20000-facher Vergrößerung durch Auszählen und Ausmessen bestimmt werden).
2. Extrudierte Folie oder Platte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A umfasst
- a1 1 - 99 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage als Komponente A1, erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A1,
- a11 80 - 99,99 Gew.-%, mindestens eines C₁₋₈-Alkylesters der Acrylsäure als Komponente A11,
- a12 0,01 - 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren als Komponente A12,

22

a2 1 - 99 Gew.-% einer Pfropfauflage A2 erhältlich durch Polymerisation von,
bezogen auf A2,

a21 40 - 100 Gew.-% Styrol, einem substituierten Styrol oder einem
(Meth)acrylsäureester oder deren Gemisch als Komponente A21 und

a22 bis 60 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril als Komponente A22,

wobei die Pfropfauflage A2 aus mindestens einer Pfropfhülle besteht und das
Pfropfcopolymerisat eine mittlere Teilchengröße von 50 - 1000 nm hat,

und Komponente B Copolymerisate umfasst aus

b1 40 - 100 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren als Komponente B1,

b2 bis 60 Gew.-% des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente B2.

3. Extrudierte Folie oder Platte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
Komponente A umfasst

a1' 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen Pfropfgrundlage
mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C als Komponente A1', erhältlich
durch Polymerisation von, bezogen auf A1',

a11' 60 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens als Kompo-
nente A11',

a12' 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten
Monomeren als Komponente A12', und

a13' 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren mit
nicht-konjugierten Doppelbindungen als Komponente A13',

a2' 10 bis 60 Gew.-% einer Pfropfauflage als Komponente A2' aus, bezogen auf
A2',

a21' 50 bis 100 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren
als Komponente A21'

a22' 5 bis 35 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als Komponente
A22',

a23' 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch unge-
sättigten Monomeren als Komponente A23',

und Komponente B Copolymerisate umfasst aus

b1' 50 bis 100 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren als Komponente B1',

b2' 0 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen als Komponente B2',

b3' 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren als Komponente B3'.

5

4. Extrudierte Folie oder Platte nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B bezogen auf das Gesamtgewicht sich von vinylaromatischen Monomeren ableitender Einheiten 40 - 100 Gew.-% sich von α -Methylstyrol und 0 - 60 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthält.

10

5. Verfahren zur Herstellung einer extrudierten Folie oder Platte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 durch Mischung und Extrusion der Komponenten A, B, C und, falls vorhanden, D mittels eines Schneckenextruders, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten B und C ohne vorherige Schmelzemischung miteinander dem Schneckenextruder zugeführt werden, wobei die Komponenten A und, falls vorhanden, D separat oder in jeder beliebigen Mischung mit den Komponenten B und/oder C dem Schneckenextruder zugeführt werden, und das Aufschmelzen und Mischen in der Schmelze der Komponenten B und C erst während der Extrusion erfolgt.

20

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Schneckenextruder als Einschneckenextruder mit mindestens einem distributiv mischenden Schneckenelement ausgeführt ist.

25

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Schneckenextruder als Doppelschneckenextruder mit mindestens einem distributiv mischenden Schneckenelement ausgeführt ist.

30

8. Verbundschichtplatte oder -folie umfassend eine extrudierte Folie oder Platte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Substratschicht und eine Deckschicht aus einem oder mehreren Kunststoffen ausgewählt aus der Gruppe Polymethylmethacrylat, Styrol-Acrylnitril-Copolymer, Polycarbonat und thermoplastischem Polyurethan.

35

9. Formteil umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 8 und eine hinterspritzte, hinterschäumte, hintergossene oder hinterpresste Trägerschicht aus Kunststoff.

40

10. Kraftfahrzeugaussenteile, insbesondere Dachmodule, Motorhauben, Kotflügel, Stoßfänger, Türblätter und Heckblenden, enthaltend eine extrudierte Folie oder Platte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, eine Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 8 und/oder ein Formteil gemäß Anspruch 9.

Fig. 1

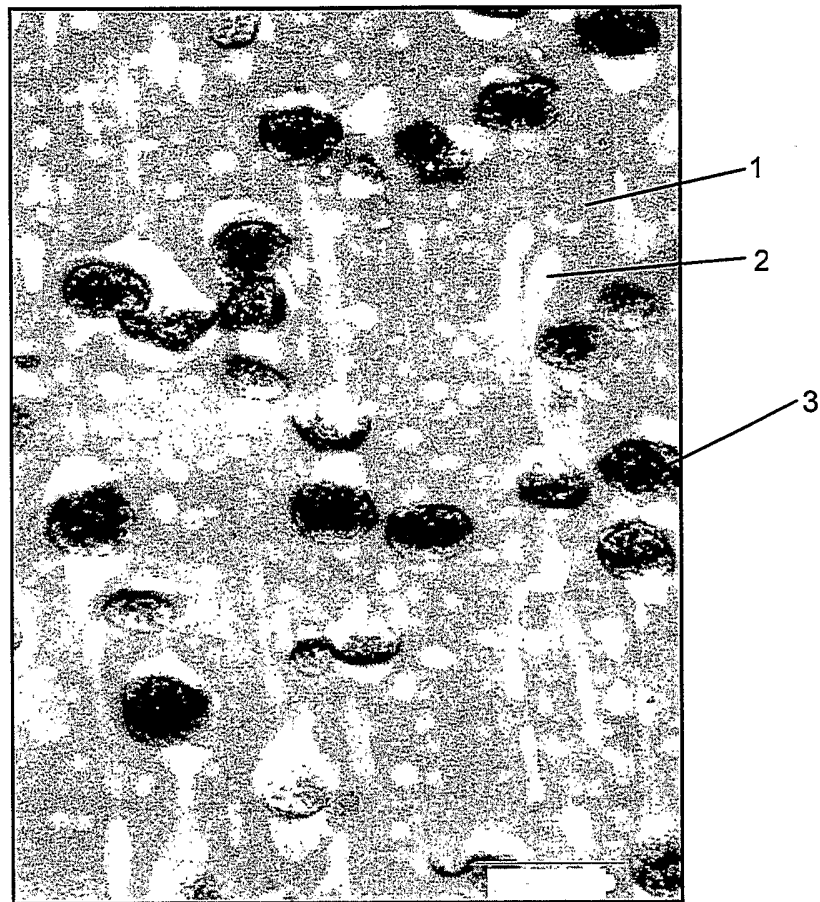
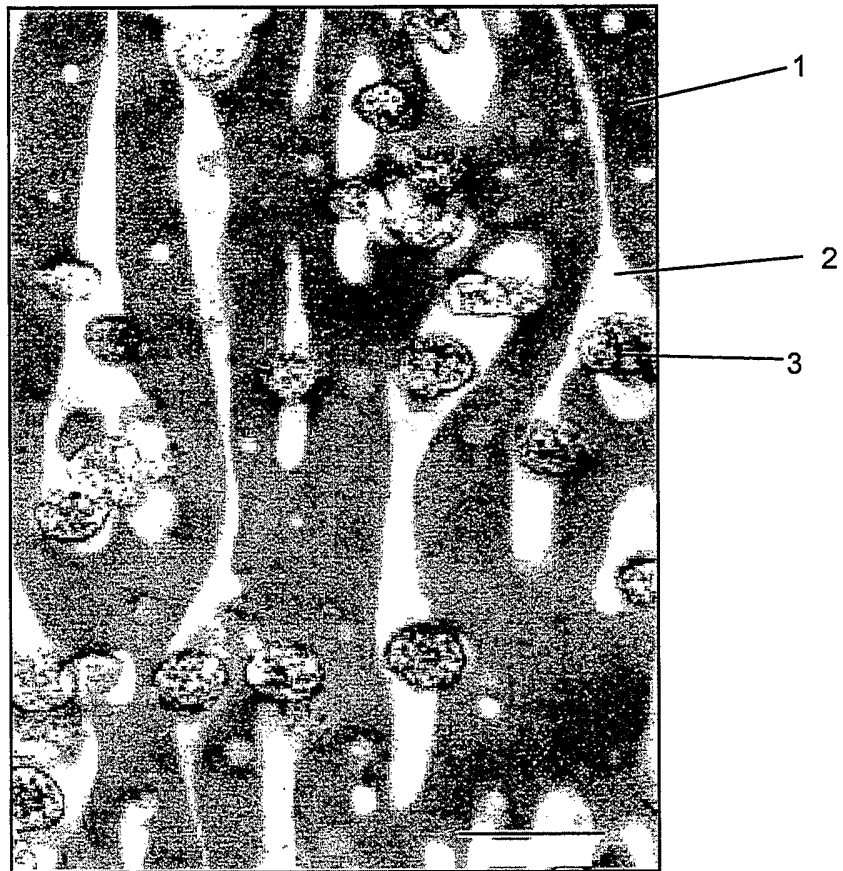


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/004004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L69/00 C08L51/00 C08L51/04 C08L51/02 B32B27/28
B32B27/30

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L B32B

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 380 303 B1 (OGOE SAMUEL A ET AL) 30 April 2002 (2002-04-30) column 8, lines 3-6; claims 1,10-12,23 column 10, lines 28-34 column 16, lines 51-58 column 17, lines 15-28 column 17, line 65 - column 18, lines 6,14-16	1,5,8,10
A	DE 198 28 536 A1 (BAYER AG) 30 December 1999 (1999-12-30) page 8, lines 48-55,60-63; claim 1 page 10, lines 7-9	1-10
A	DE 42 23 983 A1 (ROEHM GMBH, 64293 DARMSTADT, DE) 27 January 1994 (1994-01-27) claims 1-3 page 6, lines 6-22	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July 2005

Date of mailing of the international search report

04/08/2005

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

Clement, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/004004

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6380303	B1	30-04-2002	AU	2266501 A	03-09-2001
			BR	0017116 A	14-01-2003
			CA	2398807 A1	30-08-2001
			CN	1434842 A ,C	06-08-2003
			DE	60009573 D1	06-05-2004
			DE	60009573 T2	30-12-2004
			EP	1268666 A1	02-01-2003
			JP	2003524053 T	12-08-2003
			MX	PA02008269 A	29-06-2004
			WO	0162851 A1	30-08-2001
DE 19828536	A1	30-12-1999	AU	4771799 A	17-01-2000
			BR	9911576 A	20-03-2001
			CA	2335948 A1	06-01-2000
			CN	1307611 A ,C	08-08-2001
			DE	59906882 D1	09-10-2003
			DK	1095100 T3	22-12-2003
			WO	0000541 A1	06-01-2000
			EP	1095100 A1	02-05-2001
			ES	2203154 T3	01-04-2004
			JP	2002519461 T	02-07-2002
DE 4223983	A1	27-01-1994	DE	4243588 A1	27-01-1994
			EP	0580045 A1	26-01-1994
			EP	0580046 A1	26-01-1994
			JP	6157890 A	07-06-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L69/00 C08L51/00 C08L51/04 C08L51/02 B32B27/28
B32B27/30

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L B32B

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

X	US 6 380 303 B1 (OGOE SAMUEL A ET AL) 30. April 2002 (2002-04-30) Spalte 8, Zeilen 3-6; Ansprüche 1,10-12,23 Spalte 10, Zeilen 28-34 Spalte 16, Zeilen 51-58 Spalte 17, Zeilen 15-28 Spalte 17, Zeile 65 - Spalte 18, Zeilen 6,14-16	1,5,8,10
---	--	----------

A	DE 198 28 536 A1 (BAYER AG) 30. Dezember 1999 (1999-12-30) Seite 8, Zeilen 48-55,60-63; Anspruch 1 Seite 10, Zeilen 7-9	1-10
---	--	------

A	DE 42 23 983 A1 (ROEHM GMBH, 64293 DARMSTADT, DE) 27. Januar 1994 (1994-01-27) Ansprüche 1-3 Seite 6, Zeilen 6-22	1-10
---	--	------

☐ 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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juli 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/08/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6380303	B1	30-04-2002	AU 2266501 A 03-09-2001
			BR 0017116 A 14-01-2003
			CA 2398807 A1 30-08-2001
			CN 1434842 A ,C 06-08-2003
			DE 60009573 D1 06-05-2004
			DE 60009573 T2 30-12-2004
			EP 1268666 A1 02-01-2003
			JP 2003524053 T 12-08-2003
			MX PA02008269 A 29-06-2004
			WO 0162851 A1 30-08-2001
DE 19828536	A1	30-12-1999	AU 4771799 A 17-01-2000
			BR 9911576 A 20-03-2001
			CA 2335948 A1 06-01-2000
			CN 1307611 A ,C 08-08-2001
			DE 59906882 D1 09-10-2003
			DK 1095100 T3 22-12-2003
			WO 0000541 A1 06-01-2000
			EP 1095100 A1 02-05-2001
			ES 2203154 T3 01-04-2004
			JP 2002519461 T 02-07-2002
DE 4223983	A1	27-01-1994	DE 4243588 A1 27-01-1994
			EP 0580045 A1 26-01-1994
			EP 0580046 A1 26-01-1994
			JP 6157890 A 07-06-1994