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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Dezember 2008 (31.12.2008)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/000741 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 5/09 (2006.01) *C08L 81/06* (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/057793

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Juni 2008 (19.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07110844.3 22. Juni 2007 (22.06.2007) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **WEBER, Martin** [DE/DE]; Diedesfelder Str. 26, 67487 Maikammer (DE). **BLUHM, Rüdiger** [DE/DE]; Paul-Münch-Str. 4, 67117 Limburgerhof (DE). **MALETZKO, Christian** [DE/DE]; Rudolf-Virchow-Str. 8, 67122 Altrip (DE). **LANGE, Gerhard** [DE/DE]; Dreissig-Morgen-Weg 35, 69198 Schriesheim (DE). **ERBES, Jörg** [DE/DE]; Jollystr. 33, 76137 Karlsruhe (DE).

(74) Anwalt: **HUHN, Michael**; ISENBRUCK BÖSL HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, Patentanwälte, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

WO 2009/000741 A1

(54) Title: MOLDING MATERIALS COMPRISING POLYARYL ETHERS WITH IMPROVED SURFACE QUALITY

(54) Bezeichnung: FORMMASSEN ENTHALTEND POLYARYLETHER MIT VERBESSERTER OBERFLÄCHENQUALITÄT

(57) Abstract: A thermoplastic molding material comprising: A) from 40 to 97.9% by weight of at least one polyether sulfone, B) from 2 to 59.9% by weight of at least one polysulfone, C) from 0.1 to 2% by weight of stearic acid, and optionally further additives and assistants, has an improved flowability, surface quality and notched impact resistance, and can be used to construct floodlights.

(57) Zusammenfassung: Eine thermoplastische Formmasse, enthaltend: A)40 bis 97,9Gew.-% mindestens eines Polyethersulfons, B)2 bis 59,9 Gew.-% mindestens eines Polysulfons, C)0,1bis 2Gew.-% Stearinsäure, sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe und Hilfsstoffe, weist eine verbesserte Fließfähigkeit, Oberflächenqualität und Kerbschlagzähigkeit auf und lässt sich zum Bau von Scheinwerfern verwenden.

Formmassen enthaltend Polyarylether mit verbesserter Oberflächenqualität

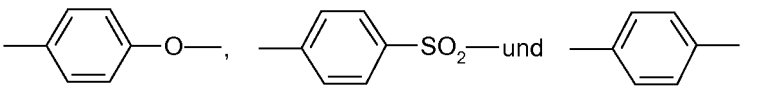
Kunststoffe aus Polyarylether bzw. mit einer Polyarylether-Komponente sind seit Jahren bekannt und gehören zur Gruppe der Hochleistungsthermoplaste. Sie finden aufgrund ihrer hohen Wärmeformbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit Verwendung in hochbeanspruchten Anwendungen (siehe z. B. G. Blinne et al., Kunststoffe 75, 219 (1985); E.M. Koch, Kunststoffe 80, 1146 (1990); E. Döring, Kunststoffe 80, 1149 (1990)). Aufgrund der hohen Glastemperatur und der damit verbundenen Dimensionsbeständigkeit der Formteile werden Polyarylether auch zur Herstellung von Scheinwerferreflektoren, zum Beispiel im Automobilbau verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Formmassen, die Polyarylether enthalten und die sich durch hohe Zähigkeit, verbesserte Fließfähigkeit, gute Schmelzestabilität und durch eine hohe Oberflächenqualität auszeichnen.

Die Verwendung von Polyethersulfon als Material zur Herstellung von Scheinwerferreflektoren ist seit langem bekannt. Diese Anwendung stellt besondere Anforderungen bezüglich der Fließfähigkeit und Zähigkeit der thermoplastischen Zusammensetzungen, insbesondere beim Entformen der Bauteile.

Formmassen aus verschiedenen Polyarylethern sind aus der Literatur bekannt.

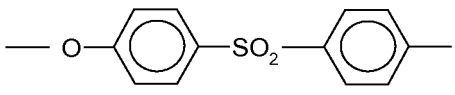
In EP-A 215 580 werden mischbare, d. h. einphasige Blends aus zwei oder mehr Polyarylenethersulfonen mit wiederkehrenden Einheiten aus den folgenden Bausteinen beschrieben:



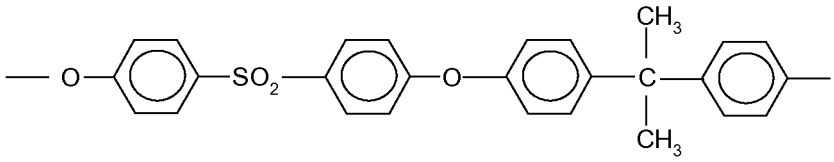
.

Diese Blends eignen sich insbesondere für die Herstellung von Leiterplatten.

Aus DE-A 2 917 903 sind Zusammensetzungen zur Herstellung von semipermeablen Membranen bekannt, die durch Mischen von zwei pulverförmigen Polyarylenethersulfonen erhalten werden, wobei das eine im Wesentlichen aus den Struktureinheiten (I) und das andere im Wesentlichen aus Struktureinheiten (II) besteht.

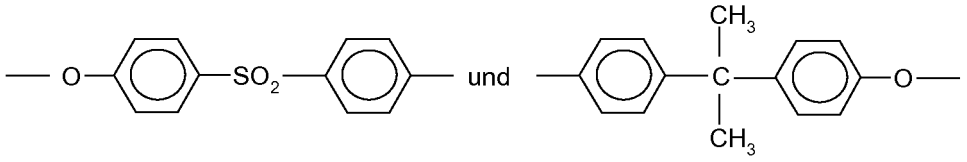


(I)



(II)

Aus EP-A 127 852 ist ein Kochgeschirr aus einer Mischung aus Polyarylenethersulfonen mit den nachfolgend genannten, wiederkehrenden Einheiten (III)



(III)

und solchen, die die oben genannten Struktureinheiten (I) und (II) enthalten, bekannt.

Aus EP-A 663 426 sind ferner Blends bekannt auf Basis eines Copolyarylethers A, bestehend aus 91 bis 97 mol-% Struktureinheiten (I) und 3 bis 9 Gew.-% Struktureinheiten (II) mit einer dispersen Phase bestehend aus einem Copolyarylether B, welcher 91 bis 97 mol-% Struktureinheiten (II) und 3 bis 9 mol-% Struktureinheiten (I) aufweist. Diese Blends zeichnen sich durch eine verbesserte Fließfähigkeit, reduzierte Blisterneigung und verbesserte Chemikalienbeständigkeit aus.

Für Anwendungen im Bereich der Scheinwerferreflektoren sind die Fließfähigkeit und die Zähigkeit der im Stand der Technik beschriebenen Formmassen jedoch nicht ausreichend.

Aus der Patentanmeldung JP 06-200157 ist die Verwendung von Stearinsäure-Amiden zur Verbesserung der Entformbarkeit und Biegefestigkeit von Polyethersulfon bekannt.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, kostengünstig herstellbare Formmassen mit verbesserter Fließfähigkeit und guter Zähigkeit zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung einer Formmasse, enthaltend die Komponenten A, B und C, sowie gegebenenfalls die weiteren Komponenten D und E, deren Summe insgesamt 100 Gew.-% ergibt, wobei die Formmasse enthält:

A) 40 bis 97,9 Gew.-% mindestens eines Polyethersulfons,

B) 2 bis 59,9 Gew.-% mindestens eines Polysulfons,

C) 0,1 bis 2 Gew.-% an Stearinsäure und/oder Stearinsäurederivaten, sowie gegebenenfalls

D) 0 bis 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

E) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Hilfsstoffe.

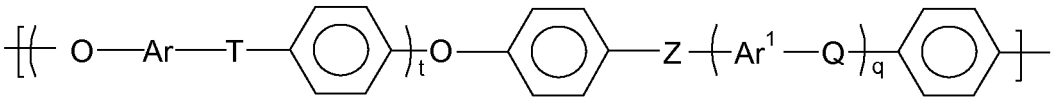
In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann die Formmasse auch 0,1 bis 2,5 Gew.-% an Stearinsäure bzw. Stearinsäurederivaten enthalten.

Die Erfindung betrifft auch eine Formmasse, die enthält:

A) 42,5 bis 89,85 Gew.-% mindestens eines Polyethersulfons,
B) 10 bis 57,35 Gew.-% mindestens eines Polysulfons,
C) 0,1 bis 1,75 Gew.-% an Stearinsäure und/oder Stearaten, sowie gegebenenfalls
D) 0 bis 20 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,
E) 0 bis 15 Gew.-% weiterer Hilfsstoffe.

Die Erfindung betrifft ferner eine Formmasse, die enthält:

als Komponente A gerade 40 bis 97,9 Gew.-% mindestens eines Polyethersulfons, welches eine Glastemperatur von größer 200° C aufweist. Diese Komponente ist vorzugsweise aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der Formel (I)



(I)

worin

t und q unabhängig voneinander für 0, 1, 2 oder 3 stehen,

Q, T, Z unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder eine Gruppe, ausgewählt aus –O-, -S-, -SO_2-, S=O, C=O, -N=N- bedeuten,

mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen T, Q und Z für –SO_2 steht und, wenn t und q für 0 stehen, Z für –SO_2 steht,

Ar und Ar^1 unabhängig voneinander jeweils für eine C_6-C_{18}-Arylengruppe steht, wobei diese mit C_1-C_{12}-Alkyl-, C_6-C_{18}-Aryl-, C_1-C_{12}-Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiert sein kann.

Die Erfindung betrifft auch eine Formmasse, die enthält:

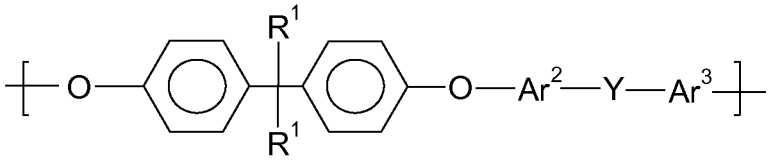
als Komponente A gerade 42,5 bis 89,85 Gew.-% mindestens eines Polyethersulfons, aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der Formel (I), worin

t und q unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 stehen,

Q, T, Z unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder eine Gruppe, ausgewählt aus –O- und $-SO_2-$ bedeuten,
mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen T, Q und Z für $–SO_2$ steht und, wenn t und q für 0 stehen, Z für $–SO_2$ steht, und

Ar und Ar^1 unabhängig voneinander jeweils für eine C_6-C_{12}-Arylengruppe stehen.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Formmasse, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente B gerade 2 bis 59,9 Gew.-% mindestens eines Polysulfons enthält, aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der Formel (II)



(II),

worin

R^1 für H, C_1-C_6-Alkyl, oder $–(CH_2)_n$-COOH steht,

n für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,

Ar^2 und Ar^3 unabhängig voneinander jeweils für eine C_6-C_{18}-Arylengruppe stehen, wobei diese mit einer oder mehreren C_1-C_{12}-Alkyl-, C_6-C_{18}-Aryl-, C_1-C_{12}-Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiert sein können, und

Y $-SO_2-$ bedeutet.

Die Erfindung betrifft auch eine Formmasse, die enthält:

als Komponente B gerade 10 bis 57,35 Gew.-% mindestens eines Polysulfons, aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der Formel (II), worin

R^1	für H oder C_1-C_4-Alkyl steht,
n	für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht,
Ar^2 und Ar^3	unabhängig voneinander jeweils für eine C_6-C_{12}-Arylengruppe stehen, und
Y	$-SO_2-$ bedeutet.

Die Komponente B enthält häufig gerade 10 bis 57,35 Gew.-% mindestens eines Polysulfons, welches eine Glastemperatur von 170 bis 195° C, insbesondere 175 bis 190°C, aufweist. Dieses Polymer ist z. B. aufgebaut aus Bisphenol A und Dichlordiphenylsulfon.

Die Erfindung betrifft auch eine Formmasse, die enthält:

als Komponente C gerade 0,1 bis 1,75 Gew.% an Stearinsäure, Stearinsäurederivaten und/oder Stearaten, wobei als Stearate die üblichen Salze der Stearinsäure, z. B. mit Metallen wie Na, Ca, Mg, Al bevorzugt sind.

Von den Derivaten der Stearinsäure sind die Salze bevorzugt.

Bevorzugt enthält die Formmasse als Komponente C gerade 0,1 bis 0,9 Gew.% an Stearinsäure und/oder Stearaten. Auch eine Kombination von geringen Mengen an Stearinsäure mit geringen Mengen an Stearaten, insbesondere des Aluminiums, sind geeignet. Als Komponente C setzt man gerne gerade 0,1 bis 0,7 Gew.% an Stearinsäure und/oder Aluminiumtristearat ein. Bevorzugt wird auch reine Stearinsäure verwendet.

Die Erfindung betrifft auch eine Formmasse, die enthält:

als Komponente D gerade 1 bis 40 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen aus der Gruppe der Füllstoffe, Verstärkungsstoffe und schlagzähmodifizierte Kautschuke.

Die Erfindung betrifft auch eine Formmasse, die enthält:

als Komponente D gerade 5 bis 40 Gew.-% an faser- und/oder teilchenförmigen Füllstoffen enthält.

Die Erfindung betrifft auch eine Formmasse, die enthält:

als Komponente E gerade 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe aus der Gruppe der Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Stabilisatoren und Flammschutzmittel enthält.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen durch Mischen der Komponenten A bis C und gegebenenfalls der Komponenten D und E.

Auch die Verwendung von Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern ist Gegenstand der Erfindung, wobei die Verwendung von Formmassen z. B. zur Herstellung von Haushaltsartikeln, elektronischen Bauteilen, Haushaltsgeräten, Gartengeräten, medizinisch-technische Geräten, Kfz-Bauteilen und Karosserieteilen erfolgt.

Die Formmassen eignen sich insbesondere zur Herstellung von Scheinwerfern für Kraftfahrzeuge.

Die Erfindung betrifft auch einen Formkörper, Fasern und Folien aus einer Formmasse, beispielsweise ein Gehäuse für einen Scheinwerfer (z. B. für ein Fahrzeug).

Besonders bevorzugt sind solche Formmassen, die zwei Glastemperaturen aufweisen, die sich mindestens um 10 K unterscheiden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen verbesserte Fließfähigkeit, bessere Kerbschlagzähigkeit und überraschenderweise auch eine verbesserte Oberflächenqualität auf. Des Weiteren zeigen die erfindungsgemäßen Formmassen eine gute Verarbeitungsstabilität. Die Formmassen enthalten bevorzugt mindestens zwei polymere Phasen und sind opaque Mischungen.

Als Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen mindestens ein Polyethersulfon. Bevorzugt wird ein Polyethersulfon entsprechend Strukturformel (I) insbesondere mit einer Glastemperatur von über 210° C, z. B. von 225 °C verwendet.

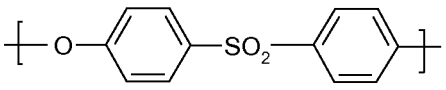
Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten die Komponente A in Mengen von 40 bis 97,9, insbesondere von 42,5 bis 89,85 Gew.-% und besonders bevorzugt von 45 bis 84,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E.

Als Komponente A wird erfindungsgemäß ein Polyethersulfon eingesetzt. Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Poly(arylen)ethersulfonen als Komponente A eingesetzt werden.

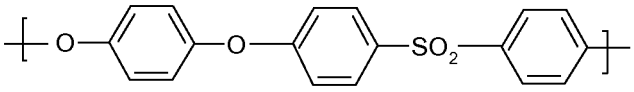
Die Arylengruppen der Polyarylenethersulfone A können dabei gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander einen aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen bedeuten. Beispiele geeigneter Arylenreste sind Phenylen, Bisphenylen, Terphenylen, 1,5-Naphthylen, 1,6-Naphthylen, 1,5-Anthrylen, 9,10-Anthrylen oder 2,6-Anthrylen. Darunter werden 1,4-Phenylen und 4,4'-Biphenylen bevorzugt. Vorzugsweise sind diese aromatischen Reste nicht substituiert. Sie können jedoch einen oder mehrere Substituenten tragen. Geeignete Substituenten sind beispielsweise Alkyl-, Arylalkyl-, Aryl-, Nitro-, Cyano- oder Alkoxygruppen sowie Heteroaromaten, wie Pyridin und Halogenatome. Zu den bevorzugten Substituenten zählen Alkylreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Hexyl iso-Hexyl, C_1- bis C_{10}-Alkoxyreste, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl oder Naphthyl, sowie Fluor und Chlor.

Als Komponente A können auch verschiedene Einheiten der Formel (I) statistisch oder in Blöcken verteilt im Polyarylenethersulfon vorliegen.

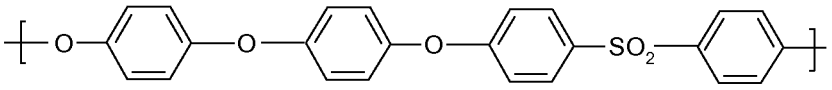
Die Herstellung erfindungsgemäß brauchbarer Polyethersulfone A kann beispielsweise in Anlehnung an GB 1 152 035 und US 4,870,153 erfolgen. Geeignete Verfahrensbedingungen zur Synthese von Polyarylenethersulfonen sind beispielsweise in EP-A 0 113 112 und EP-A 0 135 130 beschrieben. Besonders geeignet ist die Umsetzung der Monomeren in aprotischen polaren Lösungsmitteln in Gegenwart von wasserfreiem Alkalicarbonat. Eine besonders bevorzugte Kombination ist N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Katalysator. Die Umsetzung in der Schmelze ist ebenfalls möglich. Beispiele für geeignete Polyarylenethersulfone A sind solche, mit mindestens einer der folgenden wiederkehrenden Struktureinheiten (I_1) bis (I_{13}):



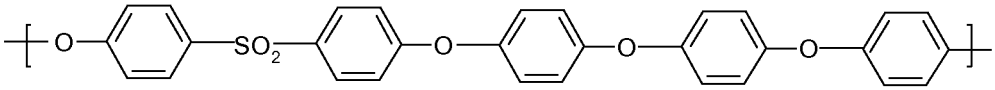
(I1)



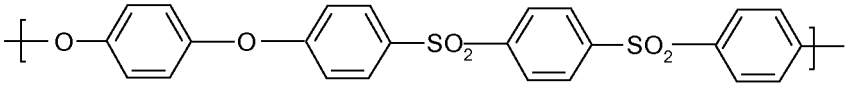
(I3)



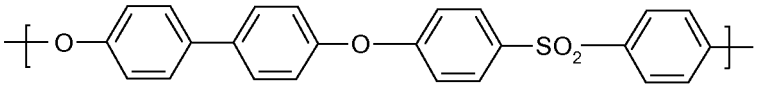
(I4)



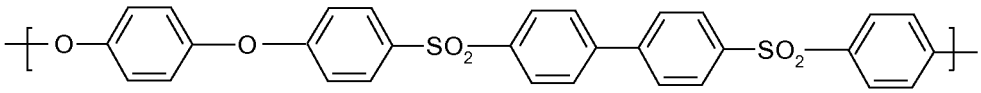
(I6)



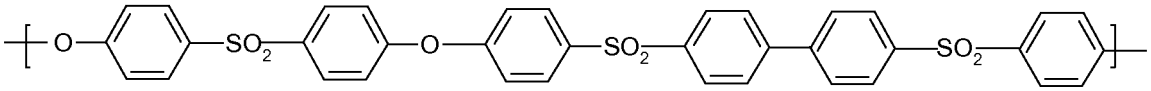
(I7)



(I8)

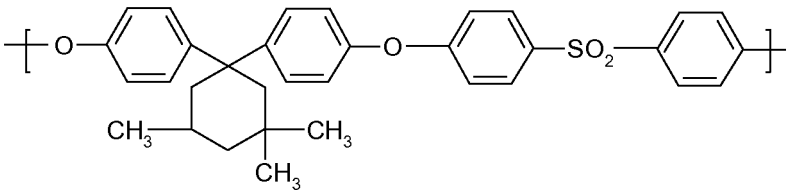


(I9)



(I13).

Auch die Verwendung eines Polyarylenethersulfons A, enthaltend die Struktureinheit (I_{15}), ist möglich.



(I15)

Besonders bevorzugt werden Polyarylethersulfone der Formel (I1) verwendet.

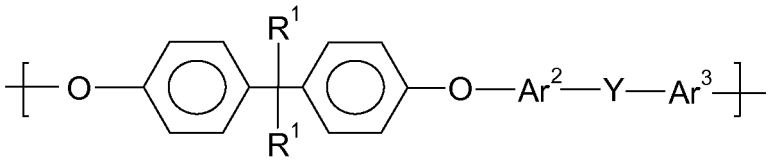
Je nach Synthesebedingungen können die Polyarylenethersulfone unterschiedliche Gruppen aufweisen. Diese Gruppen können an Atome der Polymerkette gebunden sein oder als Endgruppen der Polymerkette vorliegen.

Unter den Gruppen sind solche, die sich gegenüber den weiteren Komponenten der thermoplastischen Zusammensetzung inert verhalten und solche, die mit den Komponenten reagieren können.

Zu den inerten Gruppen zählen Halogen-, insbesondere Chlor-, Alkoxy-, vor allem Methoxy- oder Ethoxy-, Aryloxy-, bevorzugt Phenoxy oder Benzyloxygruppen.

Im Allgemeinen weisen die Polyarylenethersulfone mittlere Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) im Bereich von 5000 bis 60000 g/mol und relative Viskositäten von 0,20 bis 0,95 dl/g auf. Die relativen Viskositäten werden je nach Löslichkeit der Polyarylenethersulfone entweder in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung, in Mischungen aus Phenol und Dichlorbenzol oder in 96-%iger Schwefelsäure bei jeweils 20 °C bzw. 25 °C gemessen.

Als Komponente B enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen ein Polyarylensulfon. Bevorzugt wird ein Polyarylensulfon entsprechend Strukturformel (II) eingesetzt:



(II),

wobei

R^1	für H, C_1-C_6-Alkyl, oder $-(CH_2)_n$-COOH steht,
n	für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,
Ar^2 und Ar^3	unabhängig voneinander jeweils für eine C_6-C_{18}-Arylengruppe steht, wobei diese mit einer oder mehreren C_1-C_{12}-Alkyl-, C_6-C_{18}-Aryl-, C_1-C_{12}-Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiert sein kann, und
Y	$-SO_2-$ bedeutet.

Bevorzugt hat das Polyarylensulfon eine Glastemperatur von 180 °C bis 190 °C, insbesondere 187 °C, und leitet sich von Bisphenol A und Dihalogendiphenylsulfon ab.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten die Komponente B in Mengen von 2 bis 59,9, bevorzugt 10 bis 57,35 und besonders bevorzugt von 15 bis 54,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E.

Im Allgemeinen weisen die Polyarylenethersulfone mittlere Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) im Bereich von 5000 bis 60000 g/mol und relative Viskositäten von 0,20 bis 0,95 dl/g auf. Die relativen Viskositäten werden je nach Löslichkeit der Polyaryle-

nethersulfone entweder in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung, in Mischungen aus Phenol und Dichlorbenzol oder in 96-%iger Schwefelsäure bei jeweils 20 °C bzw. 25 °C gemessen.

Als Komponente C enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,1 bis 2, bevorzugt 0,1 bis 1,75, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 0,9 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Formmasse) an Stearinsäure und/oder Stearaten.
Im Prinzip können auch andere Stearinsäurederivate wie Ester der Stearinsäure eingesetzt werden.

Stearinsäure wird bevorzugt durch Hydrolyse von Fetten hergestellt. Die dabei erhaltenen Produkte stellen üblicherweise Mischungen aus Stearinsäure und Palmitinsäure dar. Daher haben solche Produkte einen breiten Erweichungsbereich, zum Beispiel von 50 bis 70 °C, je nach Zusammensetzung des Produkts. Bevorzugt werden Produkte mit einem Anteil an Stearinsäure von mehr als 20, besonders bevorzugt mehr als 25 Gew.-% verwendet. Es kann auch reine Stearinsäure (> 98 %) verwendet werden.

Des Weiteren können auch Stearate als Komponente C verwendet werden. Stearate können entweder durch Umsetzung entsprechender Natriumsalze mit Metallsalzlösungen (zum Beispiel $CaCl_2$, $MgCl_2$, Aluminiumsalzen ...) oder durch direkte Umsetzung der Fettsäure mit Metallhydroxid hergestellt werden (siehe zum Beispiel Baerlocher Additives, 2005). Bevorzugt wird Aluminiumtristearat verwendet.

Als Komponente D enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 45 und insbesondere 0 bis 40 Gew.-% an Zusatzstoffen, wie Füll- und Verstärkungsstoffe oder schlagzähmodifizierte Kautschuke.

Die Formmassen können auch Hilfsstoffe enthalten, wie zum Beispiel Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Stabilisatoren oder Mischungen verschiedener Zusätze.

Vorzugsweise sind in den Formmassen 0 bis 45, insbesondere 0 bis 40 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder Verstärkungsstoffe oder deren Mischungen enthalten. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf die Gesamtmasse der Komponenten A bis E.

Bevorzugte faserförmige Füll- oder Verstärkungsstoffe sind Kohlenstofffasern, Kaliumtitanatwhisker, Aramidfasern und besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Matrixmaterial mit einer Schlichte, bevorzugt einer Polyurethanschlichte, und einem Haftvermittler ausgerüstet sein.

Im Allgemeinen haben die verwendeten Kohlenstoff- und Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 µm.

Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Im fertigen Spritzgussteil liegt die mittlere Länge der Glasfasern vorzugsweise im Bereich von 0,08 bis 0,5 mm. Kohlenstoff- oder Glasfasern können auch in Form von Geweben, Matten oder Glasseidenrovings eingesetzt werden.

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich amorphe Kieselsäure, Carbonate, wie Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, unterschiedlichste Silikate, wie Tone, Muskovit, Biotit, Suzoit, Zinnmaletit, Talkum, Chlorit, Phlogopit, Feldspat, Calciumsilikate, wie Wollastonit oder Aluminiumsilikate, wie Kaolin, besonders kalzinierter Kaolin.

Nach einer weiteren Ausführungsform werden teilchenförmige Füllstoffe verwendet, von denen mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, der Teilchen einen Durchmesser (größte Ausdehnung), bestimmt am fertigen Produkt, von weniger als 45 µm, bevorzugt weniger als 40 µm, aufweisen und deren so genanntes Aspektverhältnis im Bereich von 1 bis 25, bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 liegt, bestimmt am fertigen Produkt.

Die Teilchendurchmesser können dabei zum Beispiel dadurch bestimmt werden, dass elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Polymermischung aufgenommen und mindestens 25, bevorzugt mindestens 50 Füllstoffteilchen für die Auswertung herangezogen werden. Ebenso kann die Bestimmung der Teilchendurchmesser über Sedimentationsanalyse erfolgen, gemäß Transactions of ASAE, Seite 491 (1983). Der Gewichtsanteil der Füllstoffe, die weniger als 40 µm beträgt, kann auch mittels Siebanalyse gemessen werden. Das Aspektverhältnis ist das Verhältnis von Teilchendurchmesser zu Dicke (größter Ausdehnung zu kleinster Ausdehnung).

Besonders bevorzugt werden als teilchenförmige Füllstoffe Talkum, Kaolin, wie calcinierter Kaolin oder Wollastonit oder Mischungen aus zwei oder allen dieser Füllstoffe. Darunter wird Talkum mit einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 40 µm und einem Aspektverhältnis von 1,5 bis 25, jeweils bestimmt am fertigen Produkt, besonders bevorzugt. Kaolin hat bevorzugt einen Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 20 µm und ein Aspektverhältnis von 1,2 bis 20, jeweils bestimmt am fertigen Produkt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als weitere Komponente E auch Hilfsstoffe, wie Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Stabilisatoren, Flammschutzmittel oder Mischungen unterschiedlicher Additive enthalten. Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise auch Oxida-

tionsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe und Weichmacher.

Deren Anteil beträgt erfindungsgemäß von 0 bis zu 30, vorzugsweise von 0 bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E. Im Fall, dass es sich bei der Komponente E um Stabilisatoren handelt, beträgt der Anteil dieser Stabilisatoren üblicherweise bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis E.

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 6, bevorzugt 0,05 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A bis E, enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe zum Beispiel R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, Seiten 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen, wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß [2 $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$], Llithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet. Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz [$Cu(Cr, Fe)_2O_4$], Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird [siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), Seiten 78 ff.].

Zur Einstellung bestimmter Farbtöne können anorganische Buntpigmente, wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente, wie Azopigmente oder Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind zum Beispiel Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, zum Beispiel Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, zum Beispiel Chloride, Bromide oder Iodide. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung A bis F, einsetzbar.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benophenone, die im Allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und-amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Dialkylketone, zum Beispiel Distearylketon, eingesetzt werden.

Als weitere Zusatzstoffe kommen auch so genannte Nukleierungsmittel, wie beispielsweise Talkum, in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise mittels Extrusion hergestellt werden. Die Formmassen können zum Beispiel hergestellt werden, indem man die Ausgangskomponenten A, B und C, sowie gegebenenfalls D und E in üblichen Mischvorrichtungen, wie Schneckenextrudern, vorzugsweise Zweischneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen sowie Knetern mischt und anschließend extrudiert. Üblicherweise wird das Extrudat nach der Extrusion abgekühlt und zerkleinert.

Die erfindungsgemäßen Formmassen lassen sich vorzugsweise auch dadurch herstellen, dass aus einer Lösung enthaltend die Komponenten A und B in einem Lösungsmittel (L) (wie zum Beispiel N-Methylpyrrolidon) die Komponenten ausgefällt werden und anschließend ggf. extrahiert werden und man erst anschließend mit der Komponente C sowie gegebenenfalls D und E in üblichen Mischvorrichtungen mischt und anschließend extrudiert.

Die Reihenfolge der Mischung der Komponenten kann variiert werden, so können zwei oder gegebenenfalls drei Komponenten vorgemischt werden, es können aber auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.

Komponenten A und B können auch bereits in der Lösung vorgemischt werden. Der Zusatz der Komponenten C und gegebenenfalls D und E erfolgt über den Zustand der Schmelze.

Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung vorteilhaft. Dazu sind im Allgemeinen mittlere Mischzeiten von 0,2 bis 30 Minuten, insbesondere 1 bis 20 Minuten bei Temperaturen von 280° bis 420°, bevorzugt 290° bis 380 °C, erforderlich.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch gute Fließfähigkeit, verbesserte Zähigkeit, vor allem Reißdehnung und Kerbschlagzähigkeit und durch eine verbesserte

Oberflächenqualität aus. Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich daher zur Herstellung von Formteilen für Haushaltsartikel, elektrische oder elektronische Bauteile sowie für Formteile für den Fahrzeugsektor.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

Beispiele

Die Eigenschaften der Formmassen

Die Viskositätszahl der Polyarylethersulfone wird in 1 %-iger Lösung von N-Methylpyrrolidon bei 25 °C bestimmt.

Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde nach ISO 306 (Vicat B) ermittelt (Belastung 50 N, Temperatursteigerung von 50 K je Stunde, an ISO-Stäben).

Die Kerbschlagzähigkeit der Produkte wurde nach ISO 179 1 eB bestimmt.

Die Reißdehnung der Materialien wurde nach der ISO 527 ermittelt. Die Fließfähigkeit der Produkte wurde durch Messung im Kapillarrheometer bei 370 °C bestimmt.

Die Oberflächenqualität wurde visuell an Platten der Größe 60 auf 60 auf 2 mm bestimmt und nach dem Schulnotensystem zwischen 1 (sehr gut) und 6 (ungenügend) eingeteilt.

Die Schmelzstabilität der Produkte wurde durch Messung der Schmelzviskosität in einem Kapillarrheometer bei 400 °C bestimmt. Dabei wird die Änderung der bei 55 Hz ermittelten Viskosität über einen Zeitraum von 60 Minuten betrachtet.

$$\Delta = \frac{\eta_{60'} - \eta_{5'}}{\eta_{5'}}$$

$\eta_{60'}$: Viskosität nach 60 min

$\eta_{5'}$: Viskosität nach 5 min

Komponente A1

Als Polyarylethersulfon wird zum Beispiel Ultrason® E 2010 (der BASF Aktiengesellschaft, charakterisiert durch eine Glastemperatur von 225 °C und eine Viskositätszahl von 55 ml/g) eingesetzt.

Komponente B1

Als Polysulfon wird zum Beispiel Ultrason®S 2010 (der BASF Aktiengesellschaft, charakterisiert durch eine Glastemperatur von 187 °C und eine Viskositätszahl von 63 ml/g) eingesetzt.

Komponente C1

Als Komponente C1 wird handelsübliche Stearinsäure, charakterisiert durch einen Erweichungsbereich von 55 bis 60 °C und eine Säurezahl von 200 bis 212 mg KOH/g eingesetzt.

Komponente C2

Als Komponente C2 wird Aluminiumtristearat eingesetzt. Es wurden auch Versuche mit Calzium- und Magnesiumstearat durchgeführt, wobei sich Aluminiumstearat besonders bewährt hat.

Komponente D

Als Komponente D wird ein feinteiliger Talk verwendet. Das verwendete Produkt zeichnet sich durch X_{10}=1,7 µm und X_{90}=10,8 µm (ermittelt durch Laserbeugung, wobei das Mineral in einer Suspensionszelle in VE-Wasser / 1 % CV-K8-Tensid-Gemisch homogenisiert wurde, Magnetrührer, Drehzahl 60 min^{-1}) aus.

Herstellung der Formmassen

Die Komponenten A1, B1 und C wurden in einem Zweiwellenextruder (ZSK 30 der Fa. Coperion) bei einer Gehäusetemperatur von 350 °C gemischt und granuliert.

Aus den Granulaten wurde durch Spritzguss Probekörper für mechanische Prüfungen hergestellt. Als Massetemperatur wurden 350 °C verwendet, die Werkzeugoberflächentemperatur lag bei 140 °C.

Tabelle 1

Versuch	**V1**	**V2**	**V3**	**V4**	**V5**	**V6**	**V7**	**V8**
Komponente A1	100	80	79,8	70	69,8	60	59,8	99,8
Komponente B1	-	20	20	30	30	40	40	-
Komponente C1	-	-	0,2	-	0,2	-	0,2	0,2
Vicat B [°C]	224	220	219	218	218	217	215	223
Viskosität bei 1000 Hz [Pa*s]	335	287	284	263	259	246	245	331
Reißdehnung [%]	14,2	27,2	47	28,6	51,0	28,6	45,1	16,1
Schmelzestabililtät	1,27	1,44	1,40	1,51	1,41	1,52	1,42	1,30
ISO 179 1eB [kJ/m²]	46	120	150	94	127	78	108	47
Oberflächenqualität	2	3	2	3	2	3,5	2,5	2

Tabelle 2

Versuch	V9	V10	V11	V12	V13	V14	V15	V16
Komponente A1	75	74,95	74,9	74,8	72,5	69,8	60	60
Komponente B1	25	25	25	25	25	30	30	30
Komponente C1	-	0,05	0,1	0,2	2,5	-	-	0,2
Komponente C2	-	-	-	-	-	0,2	-	-
Komponente D	-	-	-	-	-	-	10	10
Vicat B [°C]	219	219	219	219	214	218	218	218
Viskosität bei 1000 Hz [Pa*s]	275	275	273	271	214	259	310	305
Reißdehnung [%]	32,0	30,4	36,0	44,5	33,4	56,5	13,5	35,2
Schmelzestabililtät	1,44	1,46	1,38	1,37	0,16	1,39	1,56	1,47
ISO 179 1eB [kJ/m²]	112	114	145	151	87	165	67	98
Oberflächenqualität	3	3	2	2	3	2	3,5	2,5

5

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse, enthaltend die Komponenten A, B und C, sowie gegebenenfalls die weiteren Komponenten D und E, deren Summe insgesamt 100 Gew.-% ergibt, wobei die Formmasse enthält:

   A) 40 bis 97,9 Gew.-% mindestens eines Polyethersulfons,

   B) 2 bis 59,9 Gew.-% mindestens eines Polysulfons,

   C) 0,1 bis 2 Gew.-% an Stearinsäure und/oder Stearinsäurederivaten, sowie gegebenenfalls

   D) 0 bis 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

   E) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Hilfsstoffe.

2. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthält:

   A) 42,5 bis 89,85 Gew.-% mindestens eines Polyethersulfons,

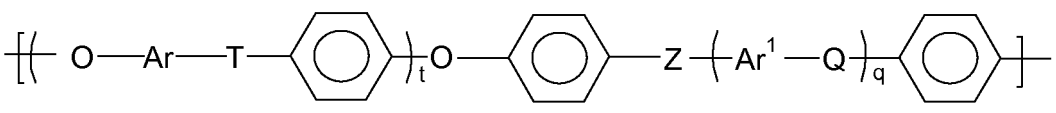
   B) 10 bis 57,35 Gew.-% mindestens eines Polysulfons,

   C) 0,1 bis 1,75 Gew.-% an Stearinsäure und/oder Stearaten, sowie gegebenenfalls

   D) 0 bis 20 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

   E) 0 bis 15 Gew.-% weiterer Hilfsstoffe.

3. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente A gerade 40 bis 97,9 Gew.-% mindestens eines Polyethersulfons enthält, welches eine Glastemperatur von größer 200° C aufweist und aufgebaut ist aus wiederkehrenden Einheiten der Formel (I)



(I)

worin

t und q unabhängig voneinander für 0, 1, 2 oder 3 stehen,

Q, T, Z unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder eine Gruppe, ausgewählt aus –O-, -S-, -SO_2-, S=O, C=O, -N=N- bedeuten,

mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen T, Q und Z für –SO_2 steht und, wenn t und q für 0 stehen, Z für –SO_2 steht,

Ar und Ar^1 unabhängig voneinander jeweils für eine C_6-C_{18}-Arylengruppe steht, wobei diese mit C_1-C_{12}-Alkyl-, C_6-C_{18}-Aryl-, C_1-C_{12}-Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiert sein kann.

4. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente A gerade 42,5 bis 89,85 Gew.-% mindestens eines Polyethersulfons enthält, aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der Formel (I), worin

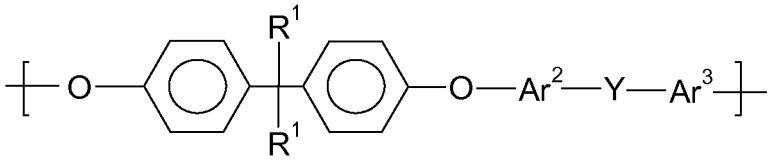
t und q unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 stehen,

Q, T, Z unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder eine Gruppe, ausgewählt aus –O- und -SO_2- bedeuten,

mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen T, Q und Z für –SO_2 steht und, wenn t und q für 0 stehen, Z für –SO_2 steht, und

Ar und Ar^1 unabhängig voneinander jeweils für eine C_6-C_{12}-Arylengruppe stehen.

5. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente B gerade 2 bis 59,9 Gew.-% mindestens eines Polysulfons enthält, aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der Formel (II)



(II),

worin

R^1 für H, C_1-C_6-Alkyl, oder –$(CH_2)_n$-COOH steht,

n für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,

Ar^2 und Ar^3 unabhängig voneinander jeweils für eine C_6-C_{18}-Arylengruppe

stehen, wobei diese mit einer oder mehreren C_1-C_{12}-Alkyl-, C_6-C_{18}-Aryl-, C_1-C_{12}-Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiert sein können, und

Y -SO_2- bedeutet.

6. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente B gerade 10 bis 57,35 Gew.-% mindestens eines Polysulfons enthält, aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der Formel (II), worin

R^1 für H oder C_1-C_4-Alkyl steht,

n für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht,

Ar^2 und Ar^3 unabhängig voneinander jeweils für eine C_6-C_{12}-Arylengruppe stehen, und

Y -SO_2- bedeutet.

7. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente B gerade 10 bis 57,35 Gew.-% mindestens eines Polysulfons enthält, welches eine Glastemperatur von 170 bis 195° C aufweist und aufgebaut ist aus Bisphenol A und Dichlordiphenylsulfon.

8. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente C gerade 0,1 bis 1,75 Gew.% an Stearinsäure und/oder Stearaten enthält.

9. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente C gerade 0,1 bis 0,9 Gew.% an Stearinsäure und/oder Stearaten enthält.

10. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente C gerade 0,1 bis 0,7 Gew.% an Stearinsäure und/oder Aluminiumtristearat enthält.

11. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente D gerade 1 bis 40 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen aus der Gruppe der Füllstoffe, Verstärkungsstoffe und schlagzähmodifizierte Kautschuke enthält.

12. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente D gerade 5 bis 40 Gew.-% an faser- und/oder teilchenförmigen Füllstoffen enthält.

13. Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente E gerade 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe aus der Gruppe der Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Stabilisatoren und Flammschutzmittel enthält.

14. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 durch Mischen der Komponenten A bis C und gegebenenfalls der Komponenten D und E.

15. Verfahren zur Herstellung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass aus einer Lösung enthaltend die Komponenten A und B in einem Lösungsmittel (L) die Komponenten ausgefällt werden und man erst anschließend mit der Komponente C sowie gegebenenfalls den Komponenten D und E in üblichen Mischvorrichtungen mischt und anschließend extrudiert.

16. Verwendung von Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

17. Verwendung von Formmassen nach Anspruch 16 zur Herstellung von Haushaltsartikeln, elektronischen Bauteilen, Haushaltsgeräten, Gartengeräten, medizinisch-technische Geräten, Kfz-Bauteilen und Karosserieteilen.

18. Verwendung von Formmassen nach Anspruch 16 zur Herstellung von Scheinwerfern für Kraftfahrzeuge.

19. Formkörper, Fasern und Folien aus einer Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.

20. Formkörper gemäß Anspruch 19, wobei es sich um ein Gehäuse für einen Scheinwerfer handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/057793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/09 C08K5/098 C08L81/06

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)
C08K 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/139494 A1 (WEBER MARTIN [DE] ET AL) 24 July 2003 (2003-07-24) paragraphs [0154], [0168], [0195] - [0200]; claims; examples 2,3c,4	1-20
A	WO 2006/037773 A (SOLVAY ADVANCED POLYMERS LLC [US]; EL-HIBRI MOHAMMAD JAMAL [US]; REICH) 13 April 2006 (2006-04-13) page 10, lines 11,12,29; examples	1-20
A	EP 0 382 409 A (HOECHST CELANESE CORP [US]) 16 August 1990 (1990-08-16) page 6, lines 40,41; claim 1; table 1	1-20
A	US 4 957 978 A (HARRIS JAMES E [US]) 18 September 1990 (1990-09-18) column 3, lines 31-45; examples	1-20

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 September 2008	10/10/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
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	Frison, Céline

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/057793

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 289 668 A (LI GEORGE S) 15 September 1981 (1981-09-15) column 5, lines 40-55 column 4, line 36 - column 5, line 8	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/057793

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003139494 A1	24-07-2003	AT 252618 T	15-11-2003
		DE 10020785 A1	31-10-2001
		WO 0183618 A1	08-11-2001
		EP 1276816 A1	22-01-2003
		ES 2210158 T3	01-07-2004
		JP 2003531945 T	28-10-2003
WO 2006037773 A	13-04-2006	CN 101035846 A	12-09-2007
		EP 1695994 A1	30-08-2006
		EP 1799757 A1	27-06-2007
		KR 20070058587 A	08-06-2007
		US 2008064801 A1	13-03-2008
EP 0382409 A	16-08-1990	CA 2007316 A1	07-08-1990
		JP 2245059 A	28-09-1990
US 4957978 A	18-09-1990	DE 3884373 D1	28-10-1993
		DE 3884373 T2	20-01-1994
		EP 0327634 A1	16-08-1989
		JP 2500849 T	22-03-1990
		US 4818803 A	04-04-1989
		WO 8901003 A1	09-02-1989
US 4289668 A	15-09-1981	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/057793

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08K5/09 C08K5/098 C08L81/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08K 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/139494 A1 (WEBER MARTIN [DE] ET AL) 24. Juli 2003 (2003-07-24) Absätze [0154], [0168], [0195] - [0200]; Ansprüche; Beispiele 2,3c,4	1-20
A	WO 2006/037773 A (SOLVAY ADVANCED POLYMERS LLC [US]; EL-HIBRI MOHAMMAD JAMAL [US]; REICH) 13. April 2006 (2006-04-13) Seite 10, Zeilen 11,12,29; Beispiele	1-20
A	EP 0 382 409 A (HOECHST CELANESE CORP [US]) 16. August 1990 (1990-08-16) Seite 6, Zeilen 40,41; Anspruch 1; Tabelle 1	1-20
A	US 4 957 978 A (HARRIS JAMES E [US]) 18. September 1990 (1990-09-18) Spalte 3, Zeilen 31-45; Beispiele	1-20

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. September 2008	10/10/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Frison, Céline

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/057793

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 289 668 A (LI GEORGE S) 15. September 1981 (1981-09-15) Spalte 5, Zeilen 40-55 Spalte 4, Zeile 36 - Spalte 5, Zeile 8 -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/057793

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003139494	A1	24-07-2003	AT	252618 T	15-11-2003
			DE	10020785 A1	31-10-2001
			WO	0183618 A1	08-11-2001
			EP	1276816 A1	22-01-2003
			ES	2210158 T3	01-07-2004
			JP	2003531945 T	28-10-2003
WO 2006037773	A	13-04-2006	CN	101035846 A	12-09-2007
			EP	1695994 A1	30-08-2006
			EP	1799757 A1	27-06-2007
			KR	20070058587 A	08-06-2007
			US	2008064801 A1	13-03-2008
EP 0382409	A	16-08-1990	CA	2007316 A1	07-08-1990
			JP	2245059 A	28-09-1990
US 4957978	A	18-09-1990	DE	3884373 D1	28-10-1993
			DE	3884373 T2	20-01-1994
			EP	0327634 A1	16-08-1989
			JP	2500849 T	22-03-1990
			US	4818803 A	04-04-1989
			WO	8901003 A1	09-02-1989
US 4289668	A	15-09-1981	KEINE		