

(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
2. Februar 2006 (02.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/010543 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 77/00**,
C08K 5/092, 5/098, 3/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/007890

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juli 2005 (20.07.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 036 199.1 26. Juli 2004 (26.07.2004) 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): **ASSMANN, Jens**
[DE/DE]; Augartenstr. 95, 68165 Mannheim (DE).
EIBECK, Peter [DE/DE]; Pranckstr.18, 67061 Lud-
wigshafen (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,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, 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.

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 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

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

(54) Title: HEAT-STABILIZED POLYAMIDES

(54) Bezeichnung: WÄRMESTABILISIERTE POLYAMIDE

(57) Abstract: Disclosed are thermoplastic molding compounds containing A) 25 to 99 percent by weight of a thermoplastic polyamide, B) 0.05 to 3 percent by weight of an aluminum salt, zinc salt, alkaline earth salt, or alkali salt of an aliphatic carboxylic acid comprising 10 to 44 C atoms, C) 0.01 to 3 percent by weight of an aliphatic or aromatic dicarboxylic acid comprising 2 to 40 C atoms, D) 1 to 5000 ppm of a Cu(I) salt, and E) 0 to 60 percent by weight of other additives, the sum of the percentages by weight of components A) to E) amounting to 100 percent.

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 25 bis 99 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids B) 0,05 bis 3 Gew.-% eines Aluminium-, Zink-, Erdalkali- oder Alkalisalzes einer aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 44 C-Atomen, C) 0,01 bis 3 Gew.-% einer aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 40 C-Atomen D) 1 bis 5000 ppm eines Cu(I)-Salzes, E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.



WO 2006/010543 A1

Wärmestabilisierte Polyamide

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend

- 10 A) 25 bis 99 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids
- B) 0,05 bis 3 Gew.-% eines Aluminium-, Zink-, Erdalkali- oder Alkalisalzes einer aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 44 C-Atomen, oder deren Mischungen
- 15 C) 0,01 bis 3 Gew.-% einer aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 40 C-Atomen
- D) 1 bis 5000 ppm eines Cu-(I)-Salzes,
- E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe

20 wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art sowie die hierbei erhältlichen Formkörper jeglicher Art.

25

Aus dem Kunststoff-Handbuch 3. Technische Thermoplaste, 4. Polyamide, 1998 Carl Hanser Verlag München Wien, Herausgeber L. Bottenbruch, R. Binsack geht in den Kapiteln

- 30 i) Kapitel 2.3.1.1 „Stabilisierung gegen Hitze“, S. 77-82 eine Beschreibung verschiedener Stabilisatorkonzepte hervor sowie in
- ii) Kapitel 2.3.7 „Gleit- und Entformungsmittel“, S. 99 eine Beschreibung fettsaurer Salze als Schmiermittel für Polyamide.

35

Weiterhin findet man in den Lehren der DE-A 1142696, DE-A 1170639 sowie EP-A 23635 geeignete Schmiermittel- und Stabilisatorsysteme.

Die Wirkung der bekannten Schmiermittel- und Stabilisatorsysteme ist verbesserungswürdig.

40

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, thermoplastische Formmassen zur Verfügung zu stellen, welche eine verbesserte Wärmestabilisierung bei gleichzeitig guter Verarbeitung und mechanischen Eigenschaften aufweist.

- 5 Demgemäss wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemässen Formmassen 25 bis 99, vorzugsweise 30 bis 98 und insbesondere 40 bis 95 Gew.% mindestens eines Polyamides.
10

Die Polyamide der erfindungsgemässen Formmassen weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl von 90 bis 350, vorzugsweise 110 bis 240 ml/g auf bestimmt in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C gemäß ISO 307.
15

Halbkristalline oder amorphe Harze mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von mindestens 5.000, wie sie z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben werden, sind bevorzugt.
20

Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Polylaurinlactam sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

- 25 Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien nur Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Terephthal- und/oder Isophthalsäure als Säuren genannt.

- 30 Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan.

- 35 Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylen-sebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten.

Weiterhin geeignete Polyamide sind erhältlich aus ω -Aminoalkylnitrilen wie beispielsweise Aminocapronitril (PA 6) und Adipodinitril mit Hexamethyldiamin (PA 66) durch sog. Direktpolymerisation in Anwesenheit von Wasser, wie beispielsweise in der DE-A 10313681, EP-A 1198491 und EP 922065 beschrieben.
40

Außerdem seien auch noch Polyamide erwähnt, die z.B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid 4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z.B. in den EP-A 38 094,
 5 EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben.

Weiterhin sind Polyamide, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vor-
 genannten Monomeren erhältlich sind, oder Mischungen mehrerer Polyamide geeignet,
 wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

10

Weiterhin haben sich solche teilaromatischen Copolyamide wie PA 6/6T und PA 66/6T
 als besonders vorteilhaft erwiesen, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise
 weniger als 0,3 Gew.-% beträgt (siehe EP-A 299 444).

15 Die Herstellung der bevorzugten teilaromatischen Copolyamide mit niedrigem Triamin-
 gehalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren
 erfolgen.

20 Die nachfolgende nicht abschließende Aufstellung enthält die genannten, sowie weite-
 re Polyamide A) im Sinne der Erfindung und die enthaltenen Monomeren.

AB-Polymere:

PA 4	Pyrrolidon
PA 6	ϵ -Caprolactam
PA 7	Ethanolactam
PA 8	Capryllactam
PA 9	9-Aminopelargonsäure
PA 11	11-Aminoundecansäure
PA 12	Laurinlactam

AA/BB-Polymere

PA 46	Tetramethyldiamin, Adipinsäure
PA 66	Hexamethyldiamin, Adipinsäure
PA 69	Hexamethyldiamin, Azelainsäure
PA 610	Hexamethyldiamin, Sebacinsäure
PA 612	Hexamethyldiamin, Decandicarbonsäure
PA 613	Hexamethyldiamin, Undecandicarbonsäure
PA 1212	1,12-Dodecandiamin, Decandicarbonsäure
PA 1313	1,13-Diaminotridecan, Undecandicarbonsäure
PA 6T	Hexamethyldiamin, Terephthalsäure
PA MXD6	m-Xylyldiamin, Adipinsäure

AA/BB-Polymere

PA 61	Hexamethyldiamin, Isophthalsäure
PA 6-3-T	Trimethylhexamethyldiamin, Terephthalsäure
PA 6/6T	(siehe PA 6 und PA 6T)
PA 6/66	(siehe PA 6 und PA 66)
PA 6/12	(siehe PA 6 und PA 12)
PA 66/6/610	(siehe PA 66, PA 6 und PA 610)
PA 6I/6T	(siehe PA 6I und PA 6T)
PA PACM 12	Diaminodicyclohexylmethan, Laurinlactam
PA 6I/6T/PACM	wie PA 6I/6T + Diaminodicyclohexylmethan
PA 12/MACMI	Laurinlactam, Dimethyl-diaminodicyclohexylmethan, Isophthalsäure
PA 12/MACMT	Laurinlactam, Dimethyl-diaminodicyclohexylmethan, Terephthalsäure
PA PDA-T	Phenylendiamin, Terephthalsäure

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1 und insbesondere 0,01 bis 0,05 eines Zink-, Erdalkali- oder Alkali oder Aluminiumsalzes einer aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 44 C-Atomen, vorzugsweise 16 bis 40 C-Atomen oder deren Mischungen.

Die 1-wertigen Carbonsäuren können gesättigt oder ungesättigt sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Myristinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Behensäure, Linolsäure, Linolensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die Metallionen sind vorzugsweise Erdalkali, Zn, Al, wobei Zn, Ca oder Mg besonders bevorzugt sind.

Bevorzugte Metallsalze sind Ca-Stearat und Ca-Montanat sowie Zn-Stearat und Al-Stearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Salze eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,01 bis 1 und insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew:5 einer aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 15 C-Atomen. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren mit einem Molgewicht ≤ 200 g/mol, insbesondere ≤ 150 g/mol.

Geeignete Dicarbonsäuren sind Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, wobei Oxalsäure besonders bevorzugt ist.

- 5 Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 5000, vorzugsweise 10 bis 1000 und insbesondere 50 bis 500 ppm eines Cu-(I)-Salzes, vorzugsweise eines Cu-(I)-Halogenids, insbesondere in Mischung mit einem Alkalihalogenid, vorzugsweise KJ.

- 10 Als Salze des einwertigen Kupfers kommen vorzugsweise Kupfer(I)-Acetat, Kupfer(I)-Chlorid, -Bromid und -Jodid in Frage. Sie sind in Mengen von 5 bis 500 ppm Kupfer, vorzugsweise 10 bis 250 ppm, bezogen auf Polyamid, enthalten.

- Die vorteilhaften Eigenschaften werden insbesondere erhalten, wenn das Kupfer in molekularer Verteilung im Polyamid vorliegt. Dies wird erreicht, wenn man der Form-
15 masse ein Konzentrat zusetzt, das Polyamid, ein Salz des einwertigen Kupfers und ein Alkalihalogenid in Form einer festen, homogenen Lösung enthält. Ein typisches Konzentrat besteht z.B. aus 79 bis 95 Gew.% Polyamid und 21 bis 5 Gew.% eines Ge-
20 misches aus Kupferjodid oder -bromid und Kaliumjodid. Die Konzentration der festen homogenen Lösung an Kupfer liegt bevorzugt zwischen 0,3 und 3, insbesondere zwischen 0,5 und 2 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung und das molare Verhältnis von Kupfer(I)-Jodid zu Kaliumjodid liegt zwischen 1 und 11,5, vorzugsweise zwischen 1 und 5.

- 25 Geeignete Polyamide für das Konzentrat sind Homopolyamide und Copolyamide, insbesondere Polyamid 6 und Polyamid 6.6.

- Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten,
30 welche verschieden von B) bis D) sind.

- Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevor-
35 zugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

- Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und beson-
40 ders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

- 5 Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetrastearat.
- 10

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

- 15 Weitere übliche Zusatzstoffe E) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

- Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.
- 20

- Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.
- 25

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

- 30 Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

- EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.
- 35

- Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-
- 40

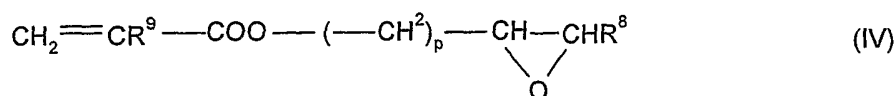
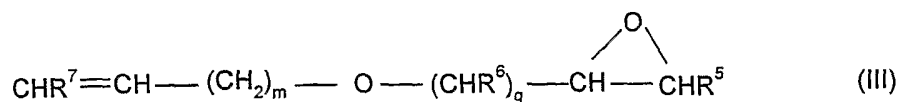
tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

5

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

- 10 Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut

20



- 25 wobei R¹ bis R⁹ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist

- 30 Vorzugsweise bedeuten die Reste R¹ bis R⁹ Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

5

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

10

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

15

0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

20

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

25

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

30

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

35

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

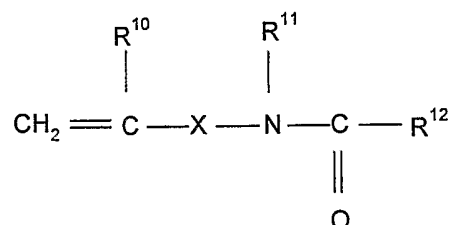
40

Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Mono-

meren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

- 5 Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.
- 10 Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt.
- 15 Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

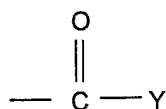
- In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen
- 20 sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



- eingeführt werden können,
- 25 wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

- R^{10} Wasserstoff oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe,
- 30 R^{11} Wasserstoff, eine C₁- bis C₈-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,
- R^{12} Wasserstoff, eine C₁- bis C₁₀-Alkyl-, eine C₆- bis C₁₂-Arylgruppe oder -OR¹³
- 35 R^{13} eine C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₁₂-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

X eine chemische Bindung, eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆-C₁₂-Arylengruppe oder



Y O-Z oder NH-Z und

5

Z eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylengruppe.

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

10

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

15

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

20

Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

35 Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten
40 sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

5

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

10

Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

15

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

20

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

25

Silikonkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

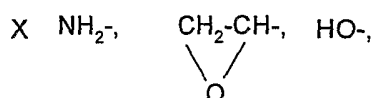
Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

- 5 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe C) seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 % eingesetzt werden.
- 10 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.
- 15 Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



- 25 n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4
 m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2
 k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

- Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.
- 30

- Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf C) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.
- 35

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

- Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als
- 40 Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein

L/D–(Länge Durchmesser)–Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

5

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt sowie zusätzlich plättchen- oder nadelförmige Nanofüllstoffe bevorzugt in Mengen zwischen 0,1 und 10 % . Bevorzugt werden hierfür Böhmit, Bentonit, Montmorillonit, Vermiculit, Hektorit und Laponit eingesetzt. Um eine gute Verträglichkeit der plättchenförmigen Nanofüllstoffe mit dem organischen Bindemittel zu erhalten, werden die plättchenförmigen Nanofüllstoffe nach dem Stand der Technik organisch modifiziert. Der Zusatz der plättchen- oder nadelförmigen Nanofüllstoffe zu den erfindungsgemäßen Nanokompositen führt zu einer weiteren Steigerung der mechanischen Festigkeit.

15

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher, Flammenschutzmittel usw. enthalten.

20

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite und Amine (z.B. TAD), Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

25

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

30

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

35

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Weitere Gleit- und Entformungsmittel werden üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt. Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen)

40

sowie Ca- oder Na-Montanat sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 320°C.

Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis D) sowie gegebenenfalls E) mit einem Präpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine verbesserte Wärmestabilisierung und sehr gute Mechanik aus. Daher eignen sich diese zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art, insbesondere für Anwendungen im Spritzguss für Bauteile wie z.B. Elektro-Anwendungen wie Kabelbäume, Kabelbaumelemente, Scharniere, Stecker, Steckerteile, Steckerverbinder, Schaltungsträger, elektrische Verbindungselemente, mechatronische Komponenten, optoelektronische Bauelemente, insbesondere Anwendungen im Automobilbereich und unter der Motorhaube.

Beispiele

Es wurden folgende Komponenten verwendet

30

Komponente A:

Polyamid 6 (Polycaprolactam) mit einer Viskositätszahl VZ von 150 ml/g, gemessen als 0,5 Gew.-%ige Lösung in 96 Gew.-%iger Schwefelsäure bei 25 °C nach ISO 307 (Es wurde Ultramid® B 3 der BASF AG verwendet).

35

Komponente B/1:

Calciumstearat

Komponente B/2:

40 Calciummontanat

Komponente C:
Oxalsäure

Komponente D:

- 5 Ein Konzentrat (Batch) aus 80 Gew.% PA 6 (Ultramid® B3)
 15,5 Gew.% KJ
 4,5 Gew.% Cu-I-J

Komponente E:

- 10 Glasfasern des mittleren Durchmessers: 10 µm

Herstellung der Formmassen

2-Schnecken-Compounder (ZSK 30/3 Voarb. 35 B)

15

Drehzahl 200 min⁻¹

Durchsatz 15 kg/h

- 20 horizontales T-Profil von 270 °C

Die Stränge wurden ins Wasserbad geleitet, granuliert und getrocknet auf ca. 1 % Restfeuchte.

- 25 Herstellung von Prüfkörpern und Eigenschaftsprüfung

Das Granulat wurde auf einer Spritzgussanlage zu Prüfkörpern verarbeitet, deren mechanische Eigenschaften in einem Schlagzähigkeitsversuch gemäß ISO 527-2 bestimmt wurden.

30

Die Charpy-Schlagzähigkeit wurde nach Lagerung bei 140 °C (Umlufttrockenschrank) nach 50, 100, 250, 500 und 1000 Stunden Lagerungsdauer gemessen.

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind
35 den Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 1:

Nr.		Komponenten [Gew.%]				
1 V	68,95 A	0,35 B1	0,7 D	30 E		
2 V	68,95 A	0,35 B2	0,7 D	30 E		
3	18,75 A	0,35 B1	0,7 D	30 E	0,2 C	

Tabelle 2:

Lagerdauer / Stunden.	1 V	2 V	3
0	87,2	97,4	100
50	84	100	106
100	86,5	96,1	108
250	81,3	92,4	100
500	80,7	94,8	103
1000	74,4	88,7	98,5

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend
 - 5 A) 25 bis 99 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids
 - B) 0,05 bis 3 Gew.-% eines Aluminium-, Zink-, Erdalkali- oder Alkalisalzes einer
10 aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 44 C-Atomen, oder deren Mischungen
 - C) 0,01 bis 3 Gew.-% einer aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 40 C-Atomen
 - 15 D) 1 bis 5000 ppm eines Cu-(I)-Salzes,
 - E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe

20 wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente B) aus einem Salz einer Carbonsäure mit 16 bis 40 C-Atomen aufgebaut ist.
- 25 3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Metallionen der Carbonsäuresalze aus Mg, Zn, Al oder Ca- aufgebaut sind.
4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die
30 Komponente C) aus Dicarbonsäuren mit einem Molgewicht ≤ 200 g/mol aufgebaut ist.
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente D) aus einem Cu-(I)-Halogenid aufgebaut ist.
- 35 6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die Komponente D) aus einer Mischung eines Cu-(I)-Halogenids mit einem Alkalihalogenid aufgebaut ist.
- 40 7. Verwendung der Thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art.
8. Fasern, Folien und Formkörper erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No
PCT/EP2005/007890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L77/00 C08K5/092 C08K5/098 C08K3/16

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 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)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 747 436 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 11 December 1996 (1996-12-11) page 2, lines 3,4,25-33 page 3, line 94 - page 4, line 20 page 5, line 25 - page 7, line 7; claims; examples	1-8
X	US 2003/130406 A1 (VAN BENNEKOM ANTOINETTE C. M ET AL) 10 July 2003 (2003-07-10) paragraphs '0004!', '0005!', '0010!', '0019!' - '0021!', '0055!', '0070!' - '0079!', '0086!', '0130!; claims; examples	1-8
Y	GB 1 562 898 A (TBA INDUSTRIAL PRODUCTS LTD) 19 March 1980 (1980-03-19) page 1, line 11 - page 2, line 41; claims; example 4	1-8
	----- -/--	

☒ 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 2005

Date of mailing of the international search report

30/09/2005

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

Otegui Rebollo, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte

I Application No

PCT/EP2005/007890

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 179 568 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 13 February 2002 (2002-02-13) paragraphs '0001!, '0007! - '0021!, '0039! - '0047!, '0093! - '0095!; claims; examples	1-8
Y	WO 85/05372 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 5 December 1985 (1985-12-05) page 1, lines 1-10 page 2, line 34 - page 4, line 31 page 8, lines 1-14 page 9, line 31 - page 13, line 30 page 18, lines 3-28; claims; examples 1-10,22,31,33-79	1-8
Y	EP 0 395 994 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 7 November 1990 (1990-11-07) page 2, lines 1-3 page 2, lines 21-40 page 3, line 45 - page 4, line 31 page 4, line 54 - page 5, line 6 page 6, lines 6-12	1-8
Y	EP 0 936 237 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 18 August 1999 (1999-08-18) paragraphs '0001!, '0005! - '0007!, '0013! - '0030!; claims; examples	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter

Application No

PCT/EP2005/007890

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0747436	A	11-12-1996	CN	1140185 A	15-01-1997
			JP	9124930 A	13-05-1997
			SG	45409 A1	16-01-1998
US 2003130406	A1	10-07-2003	AU	5581301 A	12-11-2001
			EP	1280858 A1	05-02-2003
			JP	2003531944 T	28-10-2003
			WO	0183617 A1	08-11-2001
GB 1562898	A	19-03-1980	DE	2625256 A1	23-12-1976
			NL	7606067 A	09-12-1976
			US	4056505 A	01-11-1977
EP 1179568	A	13-02-2002	AU	3229901 A	27-08-2001
			CN	1362980 A	07-08-2002
			WO	0160918 A1	23-08-2001
			TW	539724 B	01-07-2003
			US	2003045621 A1	06-03-2003
WO 8505372	A	05-12-1985	AU	576370 B2	25-08-1988
			AU	4409985 A	13-12-1985
			DE	3565277 D1	03-11-1988
			EP	0185054 A1	25-06-1986
			JP	6068071 B	31-08-1994
EP 0395994	A	07-11-1990	DE	69015872 D1	23-02-1995
			DE	69015872 T2	10-08-1995
			ES	2067587 T3	01-04-1995
			JP	2009339 C	11-01-1996
			JP	3033155 A	13-02-1991
			JP	7037566 B	26-04-1995
			US	4997612 A	05-03-1991
EP 0936237	A	18-08-1999	AU	1009799 A	26-08-1999
			CN	1225932 A	18-08-1999
			JP	11310697 A	09-11-1999
			SG	76588 A1	21-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte es Aktenzeichen
PCT/EP2005/007890

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L77/00 C08K5/092 C08K5/098 C08K3/16

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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)

EP0-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 747 436 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 11. Dezember 1996 (1996-12-11) Seite 2, Zeilen 3,4,25-33 Seite 3, Zeile 94 - Seite 4, Zeile 20 Seite 5, Zeile 25 - Seite 7, Zeile 7; Ansprüche; Beispiele	1-8
X	US 2003/130406 A1 (VAN BENNEKOM ANTOINETTE C. M ET AL) 10. Juli 2003 (2003-07-10) Absätze '0004!, '0005!, '0010!, '0019! - '0021!, '0055!, '0070! - '0079!, '0086!, '0130!; Ansprüche; Beispiele	1-8
Y	GB 1 562 898 A (TBA INDUSTRIAL PRODUCTS LTD) 19. März 1980 (1980-03-19) Seite 1, Zeile 11 - Seite 2, Zeile 41; Ansprüche; Beispiel 4	1-8
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. September 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/09/2005

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Otegui Rebollo, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte es Aktenzeichen
PCT/EP2005/007890

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 179 568 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 13. Februar 2002 (2002-02-13) Absätze '0001!, '0007! - '0021!, '0039! - '0047!, '0093! - '0095!; Ansprüche; Beispiele	1-8
Y	WO 85/05372 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 5. Dezember 1985 (1985-12-05) Seite 1, Zeilen 1-10 Seite 2, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 31 Seite 8, Zeilen 1-14 Seite 9, Zeile 31 - Seite 13, Zeile 30 Seite 18, Zeilen 3-28; Ansprüche; Beispiele 1-10,22,31,33-79	1-8
Y	EP 0 395 994 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 7. November 1990 (1990-11-07) Seite 2, Zeilen 1-3 Seite 2, Zeilen 21-40 Seite 3, Zeile 45 - Seite 4, Zeile 31 Seite 4, Zeile 54 - Seite 5, Zeile 6 Seite 6, Zeilen 6-12	1-8
Y	EP 0 936 237 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 18. August 1999 (1999-08-18) Absätze '0001!, '0005! - '0007!, '0013! - '0030!; Ansprüche; Beispiele	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP2005/007890

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0747436 A	11-12-1996	CN 1140185 A JP 9124930 A SG 45409 A1	15-01-1997 13-05-1997 16-01-1998
US 2003130406 A1	10-07-2003	AU 5581301 A EP 1280858 A1 JP 2003531944 T WO 0183617 A1	12-11-2001 05-02-2003 28-10-2003 08-11-2001
GB 1562898 A	19-03-1980	DE 2625256 A1 NL 7606067 A US 4056505 A	23-12-1976 09-12-1976 01-11-1977
EP 1179568 A	13-02-2002	AU 3229901 A CN 1362980 A WO 0160918 A1 TW 539724 B US 2003045621 A1	27-08-2001 07-08-2002 23-08-2001 01-07-2003 06-03-2003
WO 8505372 A	05-12-1985	AU 576370 B2 AU 4409985 A DE 3565277 D1 EP 0185054 A1 JP 6068071 B	25-08-1988 13-12-1985 03-11-1988 25-06-1986 31-08-1994
EP 0395994 A	07-11-1990	DE 69015872 D1 DE 69015872 T2 ES 2067587 T3 JP 2009339 C JP 3033155 A JP 7037566 B US 4997612 A	23-02-1995 10-08-1995 01-04-1995 11-01-1996 13-02-1991 26-04-1995 05-03-1991
EP 0936237 A	18-08-1999	AU 1009799 A CN 1225932 A JP 11310697 A SG 76588 A1	26-08-1999 18-08-1999 09-11-1999 21-11-2000