

(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  
14. August 2014 (14.08.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/122177 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08F 2/22* (2006.01)      *C08K 3/00* (2006.01)  
*C08J 5/00* (2006.01)      *C08L 55/02* (2006.01)  
*C08F 6/00* (2006.01)      *C08L 67/00* (2006.01)  
*C08F 6/28* (2006.01)      *C08L 69/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/052257

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Februar 2014 (05.02.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
13154459.5      7. Februar 2013 (07.02.2013)      EP

(71) Anmelder: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**  
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **THIEM, Hans-Jürgen**; Königsberger Str.11,  
41539 Dormagen (DE). **HERMSDORFER, Ingmar**;  
Arndtstr. 92, 47829 Krefeld (DE). **MANNEL, Birgit**;  
Pirohring 15, 45472 Mülheim an der Ruhr (DE). **SEIDEL,**  
**Andreas**; Sürther Str. 274b, 50999 Köln (DE). **WENZ,**  
**Eckhard**; c/o Bayer MaterialScience AG, 51368  
Leverkusen (DE). **KLANKERS, Hans-Jürgen**; c/o Bayer  
MaterialScience AG, 51368 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: **BIP PATENTS**; c/o Bayer Intellectual Property  
GmbH, Creative Campus Monheim, Alfred-Nobel-Str. 10,  
40789 Monheim am Rhein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ABS COMPOSITIONS HAVING AN IMPROVED SURFACE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ABS-ZUSAMMENSETZUNGEN MIT VERBESSERTER  
OBERFLÄCHE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing compositions containing vinyl-aromatic copolymers which are obtained in an emulsion polymerization process and comprise production-related salt inclusions. Said compositions are characterized by an improved surface quality once the extruded polymer, before being granulated, or the granulate, after being granulated, has been moistened by bringing the polymer in contact with liquid water in a water bath, a tube system filled with water, or a dipping tank, thus making the compositions suitable for producing molded articles having a class A surface that remains flawless over time.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen enthaltend im Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellte vinylaromatische Copolymere mit herstellungsbedingten Salzinclusionen, die sich durch eine verbesserte Oberflächenqualität nachdem die Polymerstränge vor der Granulierung oder das Granulat nach der Granulierung durch Kontakt mit flüssigem Wasser in einem Wasserbad, einem mit Wasser gefüllten Rohrsystem oder einem Tauchbecken angefeuchtet wurden auszeichnen und insofern zur Herstellung von Formkörpern mit alterungsstabil defekt-freier Class A-Oberfläche eignen.



WO 2014/122177 A1

### Verfahren zur Herstellung von ABS-Zusammensetzungen mit verbesserter Oberfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen enthaltend im Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellte vinylaromatische Copolymere mit herstellungsbedingten Salzinclusionen, die sich durch eine verbesserte Oberflächenqualität auszeichnen, nachdem die Polymerstränge vor der Granulierung oder das Granulat nach der Granulierung durch Kontakt mit flüssigem Wasser in einem Wasserbad, einem mit Wasser gefüllten Rohrsystem oder einem Tauchbecken angefeuchtet wurden und nach Abtrennung von nicht an der Granulatoberfläche anhaftendem Wasser für einen definierten Zeitraum oberflächenfeucht gelagert und nachfolgend aufgeschmolzen und geknetet wurden. Diese Zusammensetzungen eignen sich insbesondere zur Herstellung von Formkörpern mit alterungsstabil defekt-freier Class A-Oberfläche . Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zusammensetzungen und ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern mit Class-A-Oberflächen-Anforderung und partiellem oder vollständigem Hochglanz-Finish, welche gegebenenfalls partiell oder vollständig einem weiteren Oberflächenbehandlungsschritt durch beispielsweise Lackierung, Folienhinterspritzung, Metallisierung durch Vakuumbedampfung oder Galvanisierung unterzogen sein können.

Im Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellte vinylaromatische Copolymere enthaltende Zusammensetzungen, die herstellungsbedingt Salzinclusionen enthalten, sind literaturbekannt. Quellen für solche herstellungsbedingten Salzinclusionen sind mannigfaltig, beispielsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren als Hilfsstoffe eingesetzte Emulgatorlösungen, Polymerisationsinitiatorlösungen, Pufferlösungen und Fällmittellösungen, welche bei der Aufarbeitung des Polymerisats je nach Verfahren im Material verbleiben oder aber nur unvollständig aus dem Material wieder entfernt werden. Insbesondere die in traditionellen Verfahren, wie sie zum Beispiel in EP 459 161 B1, DE 2 021 398 und DE 28 15 098 in der Regel durchgeführte Fällung von in Emulsionspolymerisation hergestellten Vinylpolymerisatlatices mittels Zugabe von Säuren und/oder Salzen trägt in erheblichem Ausmaß zu der Salzfracht des finalen Polymers bei, da diese Salze im Allgemeinen durch nachgeschaltete Verfahrensschritte (Wäschen) nur unzureichend beziehungsweise mit hohem Aufwand (Energie und Wasser/Abwasser) wieder aus dem Produkt entfernt werden können. Als Koagulantien werden beispielsweise und bevorzugt wässrige Lösungen von wasserlöslichen Salzen wie beispielsweise Alkali-, Erdalkali- oder Aluminiumchloride, -sulfate, -nitrate, -phosphate, -acetate, -formiate, -aluminat oder -carbonate, besonders bevorzugt Aluminiumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat-Lösungen, gegebenenfalls in Kombination mit anorganischen oder organischen

Säuren wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Zitronensäure verwendet.

In der Literatur wird beschrieben, dass solche Salzinclusionen in vinylaromatische Copolymere enthaltenden Zusammensetzungen zu unerwünschten Effekten führen können.

5 WO 2009/071537 beispielsweise offenbart, dass Magnesium- und/oder Calciumverbindungen in schlagzähmodifizierten vinylaromatischen Copolymeren ausgewählt aus der Gruppe der Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Copolymere (ASA) und Methacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (MABS), optional enthaltend Polycarbonat und Zusatzstoffe, bei der thermoplastischen Formgebung durch Spritzguss oder Extrusion zu unerwünschter  
10 Belagsbildung am Formgebungswerkzeug führen und beansprucht insofern solche Zusammensetzungen mit einem Gehalt an Magnesium- und/oder Calciumverbindungen von 0 mg/kg bis 100 mg/kg. Die in diesen Zusammensetzungen zum Einsatz kommenden Emulsionspolymerisate werden statt durch Zugabe von Magnesiumsulfatlösung wie traditionell üblich durch Gefrierfällung auf einer Scherbeneismaschine gefällt.

15 WO 98/28344 offenbart ein Verfahren zur kontinuierlichen Koagulation von wässrigen Dispersionen von Pfropfkautschuken durch Scherung, welches den bekannten Nachteil der Fällung mittels Säuren und/oder Salzen als Koagulantien, dass oft Verunreinigungen in den aufgearbeiteten Polymeren verbleiben, die zu einer Beeinträchtigung der Produkteigenschaften führen können, überwindet.

Ein Problem von thermoplastischen Zusammensetzungen enthaltend im Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellte vinylaromatische Copolymere mit herstellungsbedingten Salzinclusionen ist es, dass aus ihnen hergestellte Formteile bei Exposition gegenüber Feuchtigkeit (beispielsweise Kondenswasser oder Luftfeuchte), insbesondere bei erhöhten Temperaturen, zur unerwünschten Ausbildung von Oberflächendefekten (Bläschenbildung) neigen, welche den Einsatz solcher Zusammensetzungen in Formteilen mit Hochglanz-Finish und Class A-Oberflächenanforderung  
20 einschränken.

EP 2 398 842 A1 offenbart ein Compoundierungsverfahren zur Herstellung schlagzähmodifizierter Polycarbonatzusammensetzungen mit reduziertem Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen, in welchem dem als Schlagzähmodifikator eingesetzten pulverförmigen Pfropfpolymerisat 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Schlagzähmodifikator und Wasser, an flüssigem Wasser zugesetzt wird  
30 und die so hergestellte Vormischung bei der Compoundierung der schlagzähmodifizierter

Polycarbonatzusammensetzungen zum Einsatz kommt. Dieses Verfahren entspricht einem Vergleichsbeispiel in dieser Anmeldung.

5 In JP2010110935 werden Granulate mit Wasser gemischt mit dem Ziel, Staub-/ oder Feinanteile von den Granulaten zu entfernen. Über einen porösen Körper wird das Wasser im Anschluss wieder entfernt. WO2010052872 beschreibt ebenfalls die Vermischung von Granulaten zur oberflächlichen  
Reinigung der Granulate. Diese Verfahrensweisen ermöglichen jedoch nicht eine erfindungsgemäße  
Behandlung.

10 EP2072203 beschreibt die Behandlung von Granulaten mit Wasser zu dem Zweck, Restmonomere zu entfernen. Dazu werden die Granulate für 15 min bis 6 h in Wasser oder anderen Flüssigkeiten gekocht, um Restmonomere zu entfernen.

WO2008090674 offenbart eine Methode zur Abkühlung von PC Granulaten nach Stranggranulierung. Nach dem Granulator gibt es einen zweiten Abkühlschritt in Wasser mit vorgegebenem Temperaturprofil.

15 DE102004053929 und DE 202004017275 beschreibt die Thermische Behandlung nach Unterwassergranulierung. Granulat wird nach Granulierung und Zentrifuge erneut mit Kühlwasser vermischt und dann in einem Trockner getrocknet.

20 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, ein verbessertes Verfahren bereitzustellen, welches die Herstellung thermoplastischen Zusammensetzungen erlaubt, enthaltend im Emulsionspolymersiationsverfahren hergestellte vinylaromatische Copolymere mit herstellungsbedingten Salzinclusionen, die sich durch eine verbesserte Oberflächenqualität nach Wärme-Feucht-Lagerung auszeichnen und insofern zur Herstellung von Formkörpern mit alterungsstabil visuell Defekt-freier Class A-Oberfläche eignen.

25 Unter „visuell Defekt-freie Class A-Oberflächen“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind dabei Oberflächen zu verstehen, die keine Bläschen mit einer mit bloßem Auge als störend empfundenen Anzahl und Durchmesser aufweisen. Vorzugsweise weisen solche „visuell Defekt-freie Class A-Oberflächen“ eine relative Fläche an Defekten mit Blasentopographie bezogen auf die untersuchte  
Oberflächengröße ( $A_{rel}$ ) von kleiner als 50 ppm, bevorzugt von kleiner als 30 ppm, besonders bevorzugt von kleiner als 20 ppm auf.

30 Weiterhin weisen diese Oberflächen in bevorzugter Ausführungsform nach einer Wärme-Feucht-Behandlung (Schwitzwassertest gemäß DIN EN ISO 6270-2, Prüfdauer 72 h) keine Bläschen mit einem Durchmesser von größer als 300  $\mu\text{m}$  auf.

Solche visuell Defekt-freien Class A-Oberflächen weisen jedoch dennoch häufig Bläschen auf, die mit optischen Hilfsmitteln, z. B. Lupe oder Mikroskop, sichtbar sind. Die relative Fläche an Defekten mit Blasentopographie bezogen auf die untersuchte Oberflächengröße ( $A_{rel}$ ) beträgt bevorzugt 0,1 bis 50 ppm, besonders bevorzugt 1 bis 30 ppm, besonders bevorzugt 3 bis 20 ppm. Die maximale Defektgröße, das heißt der Durchmesser der größten auf solchen visuell Defekt-freien Class-A-Oberflächen gefundenen Defekte mit Bläschentopografie, liegt vorzugsweise in einem Bereich von 10 µm bis 300 µm.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe erfüllt wird durch ein Verfahren, zur Herstellung von Zusammensetzungen enthaltend

- 10 A) 0 bis 98 Gew.-Teile, bevorzugt 1 bis 95 Gew.-Teile, insbesondere 30 bis 85 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe aus A und B, eines oder eine Mischung mehrerer thermoplastischer Polymere verschieden von B und
- B) 2 bis 100 Gew.-Teile, bevorzugt 5 bis 99 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 15 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe aus A und B, aus
- 15 B1) mindestens einem im Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellten Pffropfpolymerisat,  
 B2) optional mindestens einem im Masse-, Suspensions- oder Lösungspolymerisationsverfahren hergestellten Pffropfpolymerisat,  
 B3) optional mindestens einem kautschukfreien Vinyl(co)polymerisat, und
- 20 C) 0 bis 30 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-Teile, insbesondere 0,3 bis 7 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe auf A und B, mindestens eines handelsüblichen Polymeradditivs,

wobei sich die Summe der Gewichtsteile A und B zu 100 addiert, und

die Komponente B, bevorzugt die Komponente B1 oder ein Präcompound aus Komponente B1 mit mindestens einer der Komponenten B2 und B3 oder mit einer Teilmenge mindestens einer der Komponenten B2 und B3, besonders bevorzugt ein Präcompound aus Komponente B1 und der Gesamt- oder einer Teilmenge der Komponente B3, mindestens ein anorganisches Salz, bestehend aus

25 einem Kation ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Aluminium und einem Anion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chlorid, Sulfat, Nitrat, Phosphat, Acetat und Formiat, in einer Konzentration des Salzes oder der Salzmischung von 100 bis 5000 mg/kg, bevorzugt von 150 bis 2000 mg/kg, besonders bevorzugt von 200 bis 1000 mg/kg, bezogen auf die

30 Zusammensetzung, enthält, dadurch gekennzeichnet, dass

- 5 -

- 5 a) in einem ersten Verfahrensschritt die gesamte(n) das Salz enthaltende(n) Komponente(n) aus B, optional mit einem Teil oder der Gesamtmenge der restlichen Komponenten aus B, A und C in einem Compoundieraggregat, bevorzugt einem Extruder, zu einer Polymerblendschmelze verarbeitet wird, nachfolgend diese Polymerschmelze aus dem Extruder ausgetragen wird und in Form von Polymersträngen vor der Granulierung oder alternativ in Form von Granulat nach der Granulierung vollständig durch Kontakt mit flüssigem Wasser in einem Wasserbad, einem mit Wasser gefüllten Rohrsystem oder einem Tauchbecken mit Wasser beaufschlagt wird,
- 10 b) in einem zweiten Verfahrensschritt das so mit Wasser beaufschlagte Granulat von nicht an der Oberfläche des Granulates anhaftendem Wasser getrennt wird und anschließend oberflächenfeucht gelagert wird,
- c) in einem dritten Verfahrensschritt die so feucht gelagerte Granulat aufgeschmolzen und im aufgeschmolzenen Zustand geknetet wird und/oder
- 15 d) in einem vierten Verfahrensschritt die so präparierte Komponente mit den restlichen Komponenten der Zusammensetzung gemischt, die Mischung erneut aufgeschmolzen, geknetet und die Komponenten der Mischung dadurch ineinander dispergiert werden.

Die Bestimmung der inneren Feuchte erfolgt nach oberflächiger Granulattrocknung mittels Karl-Fischer Titration. Das Granulat wird mit einer IR-Waage bis zur Gewichtskonstanz auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt, um die oberflächlich anhaftende Feuchte zu entfernen. Die auf diese Art und Weise entfernte Wassermenge bezogen auf das Granulatgewicht wird als Oberflächenfeuchte bezeichnet. Im Anschluss wird das oberflächlich getrocknete Granulat einer Karl-Fischer Titration unterzogen. Als innere Feuchte wird die Wassermenge bezeichnet, die, bezogen auf das Granulatgewicht, mittels Karl-Fischer Titration ermittelt wird. Die Gesamtfeuchte eines Granulats entspricht der Summe aus innerer Feuchte und Oberflächenfeuchte.

20

Die Lagerung des oberflächenfeuchten Granulats im Verfahrensschritt b) kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

25

Die Beaufschlagung mit flüssigem Wasser im Verfahrensschritt a) erfolgt im Temperaturbereich von 5 bis 95 °C, bevorzugt, von 10 bis 90 °C, besonders bevorzugt von 20 bis 85 °C.

Dabei sind die Vorzugsbereiche für die Prozesstemperaturen in den Verfahrensschritten a) und b) nach oben dadurch begrenzt, dass oberhalb 85°C die Granulate mit zunehmender Temperatur in zunehmendem Maße zur Erweichung und dadurch zur Verklebung neigen und dadurch ihre

30

Dosierfähigkeit in den weiteren Verfahrensschritten b) und gegebenenfalls c) nachteilig beeinflusst wird oder aber weitere Verfahrensschritte notwendig sind, um die Granulate wieder in eine dosierfähige Form zu bringen.

Die Verweilzeit der Stränge oder des Granulats im Wasserbad im Verfahrensschritt a) beträgt  
5 bevorzugt zwischen 1 Sekunde und 60 Minuten, besonders bevorzugt zwischen 2 Sekunden und 10 Minuten, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 Sekunden und 60 Sekunden.

Die Befeuchtung kann in einem Wasserbad erfolgen, wie es für Stranggranulierung in der Extrusion oder anderen Compoundierungsaggregaten zur Verfestigung der Polymerschmelzen vor der Granulierung üblicherweise eingesetzt wird. Die Befeuchtung kann in einem wassergefüllten  
10 Rohrsystem erfolgen, wie es bei der Unterwassergranulierung üblicherweise eingesetzt wird. Die Befeuchtung kann in anderen Apparaturen erfolgen, die für die Granulierung in Kontakt mit Wasser eingesetzt werden. Die Befeuchtung kann in einer alternativen Ausführungsform auch an dem separat hergestellten Granulat in einer Mischapparatur, beispielsweise einem Taumelmischer erfolgen. Die Befeuchtung kann, muss aber nicht, direkt nach der Herstellung oder Verarbeitung im  
15 schmelzflüssigen Zustand, beispielsweise in einem Extruder erfolgen. Nach der Befeuchtung kann eine Granulierung der Polymer-Stränge erfolgen, die so durchgeführt wird, dass die Stränge dabei feucht bleiben.

Nach der Befeuchtung schließt sich ein Prozessschritt an, bei dem nicht oberflächlich anhaftendes Wasser von dem Granulat getrennt wird. Das kann beispielsweise durch Absieben erfolgen. Die  
20 Erhaltung eines oberflächenbenetzten Zustands ist dabei essentiell.

Die Wassermenge des oberflächenfeuchten Granulats beträgt in bevorzugter Ausführungsform mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 2 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Wasser und Granulat, und maximal 30 Gew.-%, bevorzugt maximal 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Wasser und Granulat.

Der Befeuchtung ist im Verfahrensschritt b) eine Lagerzeit im oberflächenfeuchten Zustand nachgeschaltet. Die Granulate dürfen vor oder während dieser Lagerzeit nicht oberflächlich getrocknet werden. Die Lagerung kann in einem Silo oder in einem beliebigen Behältnis durchgeführt werden.

Die mittlere Lagerzeit der feuchten Granulate im Verfahrensschritt b) beträgt mindestens 24h, bevorzugt mindestens 48h, besonders bevorzugt mindestens 72 h. Hierbei sollen besonders bevorzugt  
30 maximal 10 % der Granulate eine Lagerzeit von weniger als 72 h erfahren und maximal 1 % der Granulate eine Lagerzeit von weniger als 24 h erfahren. In der bevorzugten Ausführungsform beträgt

die mittlere Lagerzeit nicht mehr als 1000 h, bevorzugt nicht mehr als 700 h, besonders bevorzugt nicht mehr als 500 h, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 200h.

5 Bevorzugt wird die das Salz enthaltende Komponente(n) B, oder nur die das Salz enthaltende Komponente B1, oder der das Salz enthaltende Präcompound aus Komponente B1 mit mindestens einer der Komponenten B2 und B3 oder mit einer Teilmenge mindestens einer der Komponenten B2 und B3 als Granulat eingesetzt.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Lagerung eine Apparatur zur Abtrennung des oberflächlichen Wassers von den gelagerten Granulaten nachgeschaltet. Eine solche Apparatur kann beispielsweise ein Bandtrockner, ein Zentrifugaltrockner, ein Fließbettrockner oder ein Stromtrockner, ein Trockenschrank oder ein Schachttrockner sein. Eine bevorzugte Ausführungsform ist ein Zentrifugaltrockner. Weiterhin kann eine Förderung, beispielsweise eine Flugförderung mit trockener und/ oder beheizter Luft zur Oberflächentrocknung nachgeschaltet sein. Dieser Schritt sichert eine einfache Transportfähigkeit, Lagerfähigkeit und Dosierbarkeit der Granulate in nachfolgenden Verarbeitungsschritten.

15 Weiter bevorzugt beträgt der Wassergehalt der im Verfahrensschritt c) eingesetzten Granulate 0,3 bis 2,0 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 0,5 bis 1,8 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,6 bis 1,6 Gew.-% bezogen auf die Komponente(n) B, bzw. die jeweilige(n) der Wasserbeaufschlagung unterzogenen Teilkomponente(n). Diese Feuchte wird nach einer oberflächlichen Trocknung der Granulate gemessen und bezieht sich demnach auf die Feuchte im Inneren des Granulats.

20 Unter „Granulat“ im Sinne der Erfindung wird eine Komponente oder eine Mischung aus mehreren Komponenten verstanden, die im festen Aggregatzustand vorliegt. Die Größe der Granulate beträgt 2-5mm, besonders bevorzugt 2,5-4mm. Die Granulatkörner können beliebige Form aufweisen, beispielsweise Linsenform, Kugelform oder Zylinderform.

25 Unter „Pulver“ oder „pulverförmig“ im Sinne der Erfindung wird eine Komponente oder eine Mischung aus mehreren Komponenten verstanden, die im festen Aggregatzustand vorliegt und bei denen die Partikel Teilchengrößen von kleiner als 2 mm, bevorzugt von kleiner als 1 mm, insbesondere von kleiner als 0,5 mm aufweisen.

Optional können zwischen der Anfeuchtung und der Compoundierung weitere Schritte beispielsweise zur Lagerung, Abfüllung, Transport oder Ähnlichem erfolgen.

In einer alternativen und bevorzugten Ausführungsform wird die Gesamtheit oder eine Teilmenge, besonders bevorzugt die Gesamtmenge der Komponenten A und C sowie die Restmengen der Komponente B der Zusammensetzung bereits im Verfahrensschritt (c) zugesetzt, durch den Knetvorgang ineinander dispergiert und das im Verfahrensschritt a) in das Verfahren eingebrachte Wasser durch Anlegen eines Unterdrucks von bevorzugt von mindestens 200 mbar, weiter bevorzugt von mindestens 500 mbar, besonders bevorzugt von mindestens 800 mbar wieder aus dem Produkt entfernt wird.

In einem letzten Schritt e) wird die Zusammensetzung generell anschließend wieder abgekühlt und granuliert.

Erfindungsgemäß enthält die Komponente B, vorzugsweise die Komponente B1, mindestens ein anorganisches Salz bestehend aus einem Kation ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Aluminium und einem Anion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chlorid, Sulfat, Nitrat, Phosphat, Acetat und Formiat.

Bevorzugt ist das Salz ein Alkali-, Erdalkali- oder Aluminiumchlorid oder ein Alkali-, Erdalkali- oder Aluminiumsulfat, oder eine Mischung daraus, besonders bevorzugt ist das Salz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat, oder Mischungen daraus, ganz besonders bevorzugt ist das Salz Magnesiumsulfat.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Zusammensetzung nur aus den Komponenten A, B und C.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente B aus mindestens zwei Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B1, B2 und B3, weiter bevorzugt aus den Komponenten B1 und B3, besonders bevorzugt aus B1, B2 und B3.

Das anorganische Salz wird bevorzugt über die Komponente B1 in die Zusammensetzung eingebracht, welches das Salz bevorzugt als herstellungsbedingte Verunreinigung enthält. Besonders bevorzugt liegt das Salz in Form von herstellungsbedingten Salzinclusionen in der Komponente B1 vor.

Die Komponente B, vorzugsweise die Komponente B1, enthält das Salz in einer Konzentration von 100 bis 5000 mg/kg, bevorzugt von 150 bis 3000 mg/kg, besonders bevorzugt von 200 bis 1500 mg/kg, bezogen auf die Zusammensetzung.

Der Gehalt an anorganischem Salz wird über die Anionengehalte an Chlorid, Sulfate, Nitrat, Phosphat, Acetat, oder Formiat, bevorzugt Chlorid oder Sulfat, besonders bevorzugt Sulfat ermittelt. Eine solche Bestimmung erfolgt nach geeignetem Materialaufschluss ionenchromatographisch über Leitfähigkeitsmessung gemäß dem in den Beispielen beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Magnesiumsulfatgehaltes.

Vorteilhaft bei diesem Verfahren ist einerseits die einfachere weitgehende, in bevorzugter Ausführungsform ausschließliche Handhabung der Komponente B und deren Bestandteile in Form von Granulaten gegenüber Pulvern, die zu Verklebungen neigen und auch Explosionsneigung aufweisen, andererseits auch die Möglichkeit, ABS in Granulatform mit hoher herstellungsbedingter Salzfracht ohne weitere aufwendige Reinigungsschritte wie Waschen oder Schmelzefiltration zur Herstellung von Class A-Oberflächenbauteilen zu verwenden.

#### **Komponente A**

Als Komponente A kommen grundsätzlich alle Arten von Komponente B verschiedener thermoplastischer Polymere oder Mischungen aus zwei oder mehr als zwei solcher thermoplastischer Polymere in Frage.

Beispielhaft seien hier genannt Polyolefine (wie Polyethylen und Polypropylen), thermoplastische Polyurethane, Polyacetale (wie Polyoxymethylen und Polyphenylenether), Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate, Polysulfone, Polyarylate, Polyarylether, Polyphenylenether, Polyarylsulfone, Polyarylsulfide, Polyethersulfone, Polyphenylensulfid, Polyetherketone, Polyamidimide, Polyetherimide und Polyesterimide.

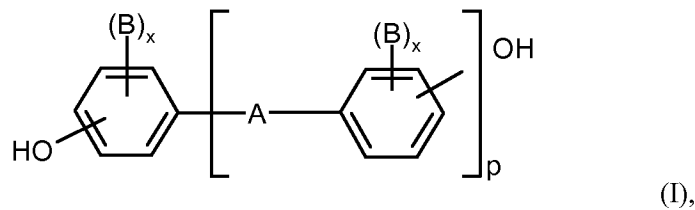
Besonders bevorzugt kommt als Komponente A mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polyestercarbonat und Polyester, besonders bevorzugt mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischem Polycarbonat, aromatischem Polyestercarbonat und aromatischem Polyester, ganz besonders bevorzugt ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischem Polycarbonat und aromatischem Polyestercarbonat zum Einsatz.

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2

703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate, z. B. DE-A 3 077 934).

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

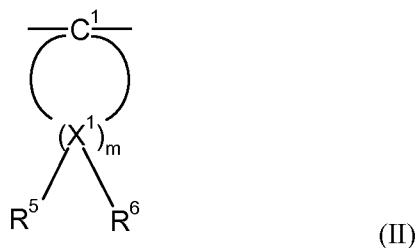
Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



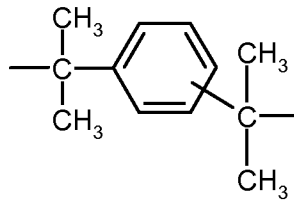
wobei

A eine Einfachbindung, C1 bis C5-Alkylen, C2 bis C5-Alkyliden, C5 bis C6-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO2-, C6 bis C12-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



- 11 -



(III)

- B jeweils C1 bis C12-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom
- x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- p 1 oder 0 sind, und
- 5 R5 und R6 für jedes X1 individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C1 bis C6-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- X1 Kohlenstoff und
- m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X1, R5 und R6 gleichzeitig Alkyl sind.
- 10 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C1-C5-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C5-C6-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und  $\alpha,\alpha$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.
- Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).
- 15
- 20 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrécher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-[2-(2,4,4-Trimethylpentyl)]-phenol, 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol

gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol%,  
5 und 10 Mol%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben bevorzugt mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte ( $M_w$ , gemessen durch Gelpermeationschromatographie in Methylenchlorid bei 25°C mit Polycarbonat als Standard) von 20.000 bis 40.000 g/mol, vorzugsweise 22.000 bis 35.000 g/mol, besonders bevorzugt 24.000 bis 32.000 g/mol.

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

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

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

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

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

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

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

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

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

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

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise drei- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretetrachlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretetrachlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder drei- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hept-2-en, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

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

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

### **Komponente B1**

Bei der Komponente B1 handelt es sich um Pffropfpolymerisate, hergestellt im Emulsionspolymersiationsverfahren, von in bevorzugter Ausführungsform,

B1.1) 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B1, einer Mischung aus

B1.1.1) 65 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, bezogen auf B1.1, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol), kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und Methacrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

B1.1.2) 15 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf B1.1, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylcyanide (wie beispielsweise ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril), (Meth)Acrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie beispielsweise Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat) und Derivate (wie beispielsweise Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid)

auf

B1.2) 95 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B1, wenigstens einer elastomeren Pffropfgrundlage.

Die Pffropfgrundlage hat bevorzugt eine Glasübergangstemperatur  $< 0^{\circ}\text{C}$ , weiter bevorzugt  $< -20^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $< -60^{\circ}\text{C}$ .

Glasübergangstemperaturen werden, soweit in der vorliegenden Erfindung nicht anders angegeben, mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) gemäß der Norm DIN EN 61006 bei einer Heizrate von 10 K/min mit Definition der Tg als Mittelpunkttemperatur (Tangentenmethode) und Stickstoff als Schutzgas bestimmt.

Die Pffropfpartikel in der Komponente B1 weisen bevorzugt eine mittlere Teilchengröße (D50-Wert) von 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,5  $\mu\text{m}$  auf.

Die mittlere Teilchengröße D50 ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Sie wird, soweit in der vorliegenden Anmeldung nicht explizit anders angegeben, mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt.

- 5 Bevorzugte Monomere B1.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B1.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B1.1.1 Styrol und B1.1.2 Acrylnitril.

- 10 Für die Pfropfpolymerisate B1 geeignete Pfropfgrundlagen B1.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, Dien-Vinyl-Blockcopolymer-Kautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke sowie Mischungen aus solchen Kautschuken bzw. Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke, in denen die Silikon- und die Acrylatkomponenten chemisch miteinander (z.B. durch Pfropfung) miteinander verknüpft sind.

- 15 Bevorzugte Pfropfgrundlagen B1.2 sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis von Butadien oder Isopren), Dien-Vinyl-Blockcopolymer-Kautschuke (z.B. auf Basis von Butadien- und Styrolblöcken), Copolymerisate von Dienkautschuken mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B1.1.1 und B1.1.2) und Mischungen aus den zuvor genannten Kautschuktypen. Besonders bevorzugt sind reiner Polybutadienkautschuk und Styrol-Butadien-Blockcopolymerkautschuk.

- 20 Der Gelanteil der Pfropfpolymerisate beträgt mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-% (gemessen in Aceton).

Der Gelgehalt der Pfropfpolymerisate wird, soweit in der vorliegenden Erfindung nicht anders angegeben, bei 25°C als in Aceton als Lösungsmittel unlöslicher Anteil bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

- 25 Die Pfropfpolymerisate B1 werden hergestellt durch radikalische Polymerisation.

Das Pfropfpolymerisat B1 umfasst herstellungsbedingt im Allgemeinen freies, d.h. nicht chemisch an die Kautschukgrundlage gebundenes Copolymerisat aus B1.1.1 und B1.1.2, welches sich dadurch auszeichnet, dass es in geeigneten Lösungsmitteln (z.B. Aceton) gelöst werden kann.

Bevorzugt enthält die Komponente B1 ein freies Copolymerisat aus B1.1.1 und B1.1.2, welches ein gewichtsgemittelt Molekulargewicht ( $M_w$ ), bestimmt per Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard, von bevorzugt 30000 bis 150000 g/mol, besonders bevorzugt von 40000 bis 120000 g/mol aufweist.

5 **Komponente B2**

Als Komponente B2 können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen optional Pfropfpolymerisate, hergestellt im Masse-, Lösungs- oder Suspensionspolymerisationsverfahren enthalten. Hierbei handelt es sich in bevorzugter Ausführungsform um Pfropfpolymerisate von

10 B2.1) 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 93 Gew.-%, besonders bevorzugt 85 bis 92 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 87 bis 93 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B2, einer Mischung aus

15 B2.1.1) 65 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Mischung B.2.1, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol), kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und Methacrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

20 B2.1.2) 15 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Mischung B2.1, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylcyanide (wie beispielsweise ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril), (Meth)Acrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie beispielsweise Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat) und Derivate (wie beispielsweise Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid) auf

B2.2) 95 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 13 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B2,

wenigstens einer Pfropfgrundlage.

25 Die Pfropfgrundlage hat vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur  $< 0^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $< -20^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt  $< -60^\circ\text{C}$ .

Die Pfropfpartikel in der Komponente B2 weisen bevorzugt eine mittlere Teilchengröße (D50-Wert) von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise von 0,2 bis 2 µm, besonders bevorzugt von 0,3 bis 1,0 µm, ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 0,6 µm auf.

5 Bevorzugte Monomere B2.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B2.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B2.1.1 Styrol und B2.1.2 Acrylnitril.

10 Für die Pfropfpolymerisate B2 geeignete Pfropfgrundlagen B2.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, Dien-Vinyl-Blockcopolymer-Kautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen-/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke sowie Mischungen aus solchen Kautschuken bzw. Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke, in denen die Silikon- und die Acrylatkomponenten chemisch miteinander (z.B. durch Pfropfung) miteinander verknüpft sind .

15 Bevorzugte Pfropfgrundlagen B2.2 sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis von Butadien oder Isopren), Dien-Vinyl-Blockcopolymer-Kautschuke (z.B. auf Basis von Butadien- und Styrolblöcken), Copolymerisate von Dienkautschuken mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B2.1.1 und B2.1.2) und Mischungen aus den zuvor genannten Kautschuktypen. Besonders bevorzugt als Pfropfgrundlage B2.2 sind Styrol-Butadien-Blockcopolymerkautschuke und Mischungen von Styrol-Butadien-Blockcopolymerkautschuken mit reinem Polybutadienkautschuk.

20 Der Gelanteil der Pfropfpolymerisate B2 beträgt vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 17 bis 23 Gew.-% (gemessen in Aceton).

25 Besonders bevorzugte Polymerisate B2 sind z.B. ABS-Polymerisate hergestellt durch radikalische Polymerisation, welche in bevorzugter Ausführungsform bis zu 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Pfropfpolymerisat B2, an n-Butylacrylat enthalten.

Das Pfropfpolymerisat B2 umfasst im Allgemeinen herstellungsbedingt freies, d.h. nicht chemisch an die Kautschukgrundlage gebundenes Copolymerisat aus B2.1.1 und B2.1.2, welches sich dadurch auszeichnet, dass es in geeigneten Lösungsmittel (z.B. Aceton) gelöst werden kann.

Bevorzugt enthält die Komponente B2 freies Copolymerisat aus B2.1.1 und B2.1.2, welches ein gewichtsgemittelt Molekulargewicht (Mw), bestimmt per Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard, von bevorzugt 50000 bis 200000 g/mol, besonders bevorzugt von 70000 bis 150000 g/mol, besonders bevorzugt von 80000 bis 120000 g/mol aufweist.

### 5 **Komponente B3**

Die Zusammensetzung kann als weitere Komponente B3 optional (Co)Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C1 bis C8)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren enthalten.

10 Insbesondere geeignet sind als Komponente B3 (Co)Polymerisate aus

B3.1 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 65 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% bezogen auf das (Co)Polymerisat B3 mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol), kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und (Meth)Acrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie  
15 beispielsweise Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat) und

B3.2 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% bezogen auf das (Co)Polymerisat B3 mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylcyanide (wie beispielsweise ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril), (Meth)Acrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie beispielsweise Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-  
20 Butylacrylat), ungesättigte Carbonsäuren und Derivate ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Diese (Co)Polymerisate B3 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus B3.1 Styrol und B3.2 Acrylnitril.

25 Derartige (Co)Polymerisate B3 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen.

Die (Co)Polymerisate B3 besitzen ein gewichtsgemittelt Molekulargewicht (Mw), bestimmt per Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard, von bevorzugt 50000 bis 200000 g/mol, besonders bevorzugt von 70000 bis 150000 g/mol, besonders bevorzugt von 80000 bis 130000 g/mol.

### Komponente C

Die Zusammensetzung kann als Komponente C optional weiterhin handelsübliche Polymeradditive enthalten.

Als handelsübliche Polymeradditive gemäß Komponente C kommen Additive wie beispielsweise  
5 Flammenschutzmittel (beispielsweise Phosphor- oder Halogenverbindungen), Flammschutzsynergisten  
(beispielsweise nanoskalige Metalloxide), rauchhemmende Additive (beispielsweise Borsäure oder  
Borate), Antidrippingmittel (beispielsweise Verbindungen der Substanzklassen der fluorierten  
Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern), interne und externe Gleit- und Entformungsmittel  
(beispielsweise Pentaerythrittrastearat, Montanwachs oder Polyethylenwax),  
10 Fließfähigkeitshilfsmittel (beispielsweise niedermolekulare Vinyl(co)polymerisate), Antistatika  
(beispielsweise Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, andere Polyether oder  
Polyhydroxyether, Poletheramide, Polyesteramide oder Sulfonsäuresalze), Leitfähigkeitsadditive  
(beispielsweise Leitruß oder Carbon Nanotubes), Stabilisatoren (beispielsweise UV/Licht-  
Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Antioxidantien, Umesterungsinhibitoren, Hydrolyseschutzmittel),  
15 antibakteriell wirkende Additive (beispielsweise Silber oder Silbersalze), kratzfestigkeitsverbessernde  
Additive (beispielsweise Silikonöle oder harte Füllstoffe wie Keramik(hohl)kugeln oder Quarzpulver),  
IR-Absorbentien, optische Aufheller, fluoreszierende Additive, Füll- und Verstärkungsstoffe (z.B.  
Talk, gemahlene Glas- oder Karbonfasern, Glas- oder Keramik(hohl)kugeln, Glimmer, Kaolin, CaCO<sub>3</sub>  
und Glasschuppen), Säuren sowie Farbstoffe und Pigmente (beispielsweise Ruß, Titandioxid oder  
20 Eisenoxid), oder aber Mischungen mehrerer der genannten Additive in Frage.

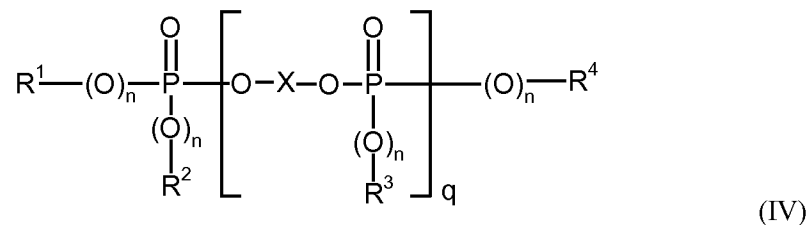
In bevorzugter Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als  
Komponente C mindestens je eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe der Entformungsmittel und  
Stabilisatoren. In besonders bevorzugter Ausführungsform kommt als Entformungsmittel  
Pentaerythrittrastearat zum Einsatz. In besonders bevorzugter Ausführungsform kommt als  
25 Stabilisator mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der sterisch gehinderten Phenole,  
der organischen Phosphite und der Brönstedt-sauren Verbindungen zum Einsatz.

Als Komponente C können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen insbesondere auch  
Flammenschutzmittel, beispielsweise halogenierte organische Verbindungen bzw. phosphorhaltige  
Flammenschutzmittel enthalten. Letztgenannte kommen bevorzugt zum Einsatz.

30 Phosphorhaltige Flammenschutzmittel im erfindungsgemäßen Sinne sind bevorzugt ausgewählt aus den  
Gruppen der mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und

Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Verbindungen ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

- 5 Bevorzugte mono- und oligomere Phosphor- bzw. Phosphonsäureester sind Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IV)



worin

- 10 R1, R2, R3 und R4, unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C1 bis C8-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C1 bis C4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C5 bis C6-Cycloalkyl, C6 bis C20-Aryl oder C7 bis C12-Aralkyl,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1

q 0 bis 30 und

- 15 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

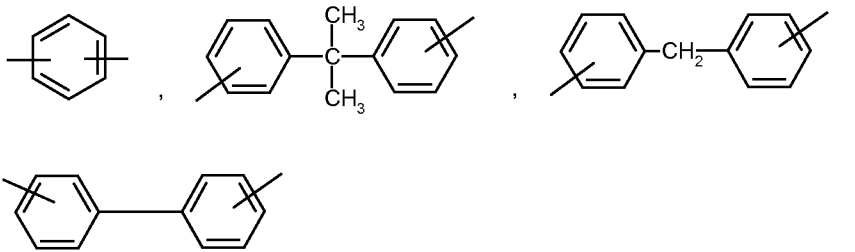
- 20 Bevorzugt stehen R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander für C1 bis C4-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl-C1-C4-alkyl. Die aromatischen Gruppen R1, R2, R3 und R4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C1 bis C4-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (IV) bedeutet bevorzugt einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich bevorzugt von Diphenolen der Formel (I) ab.

n in der Formel (IV) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q steht für Werte von 0 bis 30. Bei Einsatz von Mischungen verschiedener Komponenten der Formel (IV) können Mischungen vorzugsweise zahlengemittelte q-Werte von 0,3 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 1,05 bis 1,4 verwendet werden.

X steht besonders bevorzugt für



oder deren chlorierte oder bromierte Derivate, insbesondere leitet sich X von Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A oder Diphenylphenol ab. Besonders bevorzugt leitet sich X von Bisphenol A ab.

10 Der Einsatz von oligomeren Phosphorsäureestern der Formel (IV), die sich vom Bisphenol A ableiten, ist besonders vorteilhaft, da die mit dieser Phosphorverbindung ausgerüsteten Zusammensetzungen eine besonders hohe Spannungsriss- und Hydrolysebeständigkeit sowie eine besonders geringe Neigung zur Belagsbildung bei der Spritzgussverarbeitung aufweisen. Des Weiteren lässt sich mit diesen Flammschutzmitteln eine besonders hohe Wärmeformbeständigkeit erzielen.

15 Als erfindungsgemäße Komponente C können Monophosphate (q=0), Oligophosphate (q=1-30) oder Mischungen aus Mono- und Oligophosphaten eingesetzt werden.

20 Monophosphorverbindungen der Formel (IV) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

25 Die Phosphorverbindungen gemäß Formel (IV) sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

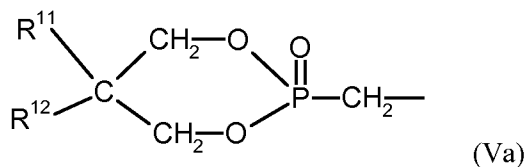
Die mittleren q-Werte können bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für q berechnet werden.

5 Phosphonatamine sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (V)



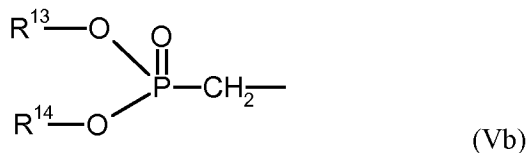
in welcher

A für einen Rest der Formel (Va)



10

oder (Vb)



steht,

15 R11 und R12 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C1-C10-Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes C6 bis C10-Aryl, stehen,

R13 und R14 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C1 bis C10-Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes C6 bis C10-Aryl stehen oder

R13 und R14 zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes C3 bis C10-Alkylen stehen,

y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

20 B1 unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes C2 bis C8-Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes C6 bis C10-Aryl steht.

B1 steht vorzugsweise unabhängig für Wasserstoff, für Ethyl, n- oder iso-Propyl, welche durch Halogen substituiert sein können, unsubstituiertes oder durch C1 bis C4-Alkyl und/oder Halogen substituiertes C6 bis C10-Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl.

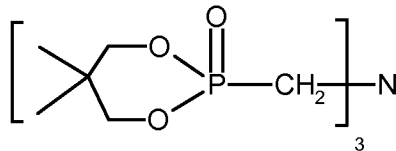
5 Alkyl in R11, R12, R13 und R14 steht unabhängig vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sek. oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

Substituiertes Alkyl in R11, R12, R13 und R14 steht unabhängig vorzugsweise für durch Halogen substituiertes C1 bis C10-Alkyl, insbesondere für ein- oder zweifach substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sek. oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

10 C6 bis C10-Aryl steht in R11, R12, R13 und R14 unabhängig vorzugsweise für Phenyl, Naphthyl oder Binaphthyl, insbesondere o-Phenyl, o-Naphthyl, o-Binaphthyl, welche durch Halogen (im allgemeinen ein-, zwei- oder dreifach) substituiert sein können.

R13 und R14 können zusammen mit den Sauerstoffatomen, an die sie direkt gebunden sind, und dem Phosphoratom eine Ringstruktur bilden.

15 Beispielhaft und vorzugsweise werden genannt: 5,5,5',5',5'',5'''-Hexamethyltris(1,3,2-dioxaphosphorinan-methan)amino-2,2',2'',-trioxid der Formel (Va-1)

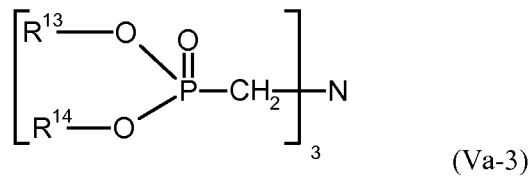
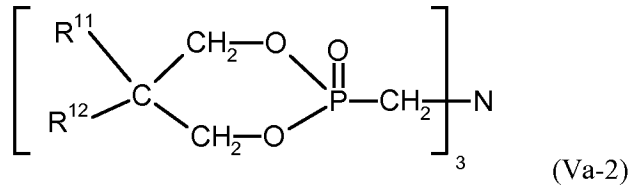


(Va-1)

1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinane-2-methanamin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-dichloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dichloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P2-dioxid.

Bevorzugt sind weiterhin:

Verbindungen der Formel (Va-2) oder (Va-3)

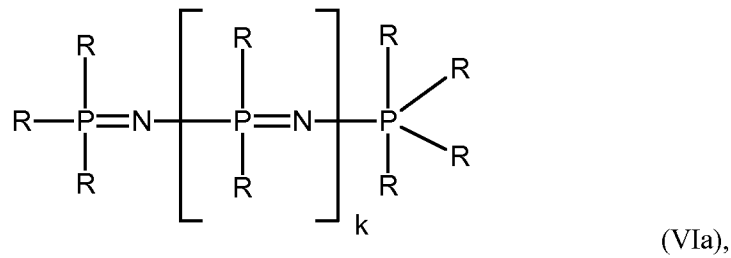


5 wobei

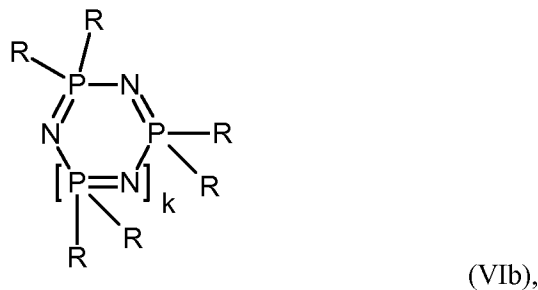
R11, R12, R13 und R14 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Va-2) und (Va-1). Die Herstellung der Phosphonatamine ist beispielsweise in US-PS 5 844 028 beschrieben.

Phosphazene sind Verbindungen der Formeln (VIa) und (VIb)



10



worin

R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C1 bis C8-Alkyl, oder C1 bis C8-Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C1 bis C4-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C5 bis C6-Cycloalkyl, C6 bis C20-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, C6 bis  
5 C20-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C7 bis C12-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C1-C4-alkyl, steht,

k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Beispielhaft seien Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene genannt. Bevorzugt ist Phenoxyphosphazen.

10 Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehrere Reste in den Formeln (VIa) und (VIb) können verschieden sein. Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728 811, DE-A 1 961 668 und WO 97/40092 beschrieben.

15 Die Flammenschutzmittel können allein oder in beliebiger Mischung untereinander oder in Mischung mit anderen Flammenschutzmitteln eingesetzt werden.

Darüber hinaus enthalten flammgeschützte Zusammensetzungen in bevorzugter Ausführungsform die zuvor genannten Flammenschutzmittel in Kombination mit mindestens einem Antidrippingmittel ausgewählt aus den Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern. Besonders bevorzugt kommen Polytetrafluorethylen-Polymere als Antidrippingmittel zum Einsatz.

20 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formmassen können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Diese können durch Spritzguss, Extrusion und Blasformverfahren hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien.

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

Insbesondere können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formmassen beispielsweise auch zur Herstellung von folgenden Formkörpern oder Formteilen verwendet werden: Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge, Busse und andere Kraftfahrzeuge, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverarbeitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung von medizinischen Geräten, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, wärmeisolierte Transportbehältnisse, Formteile für Sanitär- und Badausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen und Gehäuse für Gartengeräte.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formmassen eignen sich besonders auch zur Herstellung von Formkörpern oder Formteilen mit Class-A-Oberflächen-Anforderung und Hochglanz-Finish, welche gegebenenfalls partiell oder vollständig einem weiteren Oberflächenbehandlungsschritt durch beispielsweise Lackierung, Folienhinterspritzung, Metallisierung durch Vakuumbedampfung oder Galvanisierung unterzogen wurden.

Unter „hochglänzend“ verstanden wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Glanzgrad ermittelt in Reflexion gemäß DIN 67530 bei einem Messwinkel von  $60^\circ$  von mindestens 95, bevorzugt von mindestens 97, besonders bevorzugt von mindestens 99. Gegenstand der Erfindung sind somit auch Formkörper oder Formteile aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit vollständigem oder partiellen Hochglanz-Finish, welche gegebenenfalls partiell oder vollständig einem weiteren Oberflächenbehandlungsschritt durch beispielsweise Lackierung, Folienhinterspritzung, Metallisierung durch Vakuumbedampfung oder Galvanisierung unterzogen wurden.

Gegenstand der Erfindung sind somit auch Formkörper oder Formteile aus den Zusammensetzungen hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit vollständigem oder partiellen Hochglanz-Finish, welche gegebenenfalls partiell oder vollständig einem weiteren Oberflächenbehandlungsschritt durch beispielsweise Lackierung, Folienhinterspritzung, Metallisierung durch Vakuumbedampfung oder Galvanisierung unterzogen wurden.

## Beispiele

### **Komponente A1**

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol-A mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht  $M_w$  von 28 kg/mol (bestimmt durch GPC in Methylenchlorid bei 25°C mit Polycarbonat als Standard).

### 5 **Komponente B1**

Präcompound, vorliegend als Granulat, aus 50 Gew.-% eines Ppropfpolymerisats vom ABS-Typ, hergestellt im Emulsionspolymerisationsverfahren, mit einem A:B:S-Verhältnis von 12:50:38 Gew.-% und 50 Gew.-% eines Styrol-Acrylnitril-Copolymerisats, hergestellt im Massepolymerisationsverfahren, mit einem Styrol-Acrylnitril-Verhältnis von 76:24 Gew.-% und mit einem per GPC mit Polystyrol als Standard in Dimethylformamid bei 20°C gemessenen gewichtsgemittelten Molekulargewicht  $M_w$  von 100 kg/mol. Die Komponente B1 enthält herstellungsbedingt 900 mg/kg des in der Koagulation des Ppropfpolymerisats eingesetzten Fällmittels Magnesiumsulfat. Dieses Magnesiumsulfat liegt gemäß Nachweis durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) in kristallinen Domänen mit einer Dimension von zum Teil bis über 100 µm vor.

Die Bestimmung des Magnesiumsulfatgehaltes in Komponente B1 erfolgte über eine quantitative Bestimmung des Sulfationengehaltes und dessen Umrechnung auf Magnesiumsulfat, da eine Ermittlung aus dem Magnesiumgehalt aufgrund fehlender Selektivität auf  $MgSO_4$  nicht möglich ist. Hierzu wurde ca. 1 g der Komponente B1 genau eingewogen, mit 25 ml Aceton, p.A. versetzt und das Gemisch für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die entstandene Suspension wurde mit Milliporewasser auf 200 ml aufgefüllt und durchgeschüttelt. Die so behandelte Suspension wurde membranfiltriert. Die Bestimmung des Sulfationen-Gehaltes erfolgte im Filtrat ionenchromatographisch unter Verwendung eines Ionenchromatographen DIONEX DX 600 (Fa. DIONEX) (Trennsäule: IonPac AS 11, 4x250mm (Fa.DIONEX); mobile Phase: Gradient NaOH, c= 0,004/0,076 mol/L; Flußrate: 1,8 ml/min; Autosamplertemperatur: 23°C; Säulentemperatur: 35°C; Suppression: elektrochemisch, ASRS 300, 4mm; Detektion: Leitfähigkeit).

**Komponente B2**

n-Butylacrylat-modifiziertes Pffropfpolymerisat vom ABS-Typ, hergestellt im Massepolymerisationsverfahren, mit einem A:B:S-Verhältnis von 21:10:65 Gew.-% und mit einem n-Butylacrylatgehalt von 4 Gew.-%. Der D50-Wert der Pffropfpartikeldurchmesser bestimmt durch  
5 Ultrazentrifugation beträgt 0,5 µm. Die dem Pffropfpolymerisat zugrunde liegende Pffropfgrundlage ist ein Styrol-Butadien-Blockcopolymer-Kautschuk (SBR). Der Gelgehalt des Pffropfpolymerisats gemessen in Aceton liegt bei 20 Gew.-%. Das per GPC mit Polystyrol als Standard in Dimethylformamid bei 20°C gemessene gewichtsgemittelte Molekulargewicht  $M_w$  des freien, d.h.  
10 unlöslicher Form inkludierten n-Butylacrylat-modifizierten SANs beträgt 110 kg/mol.

**Komponente B3**

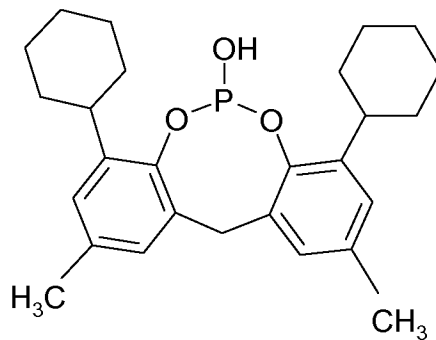
Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat, hergestellt im Massepolymerisationsverfahren, mit einem Styrol-Acrylnitril-Verhältnis von 76:24 Gew.-% und mit einem per GPC mit Polystyrol als Standard in Dimethylformamid bei 20°C gemessenen gewichtsgemittelten Molekulargewicht  $M_w$  von 100 kg/mol.

**15 Komponente C1**

Pentaerythrittetrastearat als Gleit-/Entformungsmittel

**Komponente C2**

Phosphorigsäureester des Bis-(2-hydroxy-3-cyclohexyl-5-methyl-phenyl)-methans mit der Formel



**Komponente C3**

Thermostabilisator, Irganox 1076, BASF (Ludwigshafen, Deutschland)

Die Zusammensetzungen der in Tabelle 1 aufgeführten Beispiele und Vergleichsbeispiele V1, 2,3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 enthalten alle

5 60,35 Gew.-Teile der Komponente A1

23,16 .-Teile der Komponente B1

8,90 Gew.-Teile der Komponente B2

6,53.-Teile der Komponente B3

0,74 Gew.-Teile der Komponente C1

10 0,12 Gew.-Teile der Komponente C2

0,20 Gew.-Teile der Komponente C3

und unterscheiden sich ausschließlich im zur Herstellung verwendeten Verfahren.

**15 Herstellung der Zusammensetzungen und Prüfung**

Die Herstellung der Zusammensetzungen V1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 erfolgte auf einem Zweiwellenextruder ZSK25WLE der Firma Coperion mit Verhältnis Länge zu Durchmesser L/D=48 bei einer Massetemperatur von 260 bis 270°C und unter Vakuumentgasung bei einem Druck von 70 mbar (absolut).

20

Die Komponente B1 wurde zum einen unbehandelt eingesetzt (V1), zum anderen für 30 Sekunden durch Einlegen in Wasser befeuchtet (2-10). Die Befeuchtung fand in einem mit Wasser gefüllten Gefäß bei 25 °C statt. Die befeuchteten Granulate wurden im Anschluss abgeseibt und oberflächenfeucht für eine vorgegebene Zeit in einer Tüte gelagert. In den Beispielen 2 und 6 wurden die Granulate nach der Lagerung oberflächenbenetzt im finalen Compoundierungsschritt eingesetzt. In 25 den Beispielen 3,4,7, 8, 9 und 10 wurden die Granulate im Anschluss in einem Umlufttrockenschrank für eine bestimmte Zeit bei 50 °C getrocknet. Im Beispiel 5 wurden die Granulate im Anschluss an die

Lagerung noch für 72 h auf einem Blech bei 25 °C getrocknet. Details zur Lagerung und zur Nachbehandlung der Granulate können Tabelle 1 entnommen werden. In den Fällen, in denen das Granulat nach der Lagerung getrocknet wurde, war das Granulat oberflächentrocken und wurde auch so im finalen Compoundierungsschritt eingesetzt.

5

Die aus der jeweiligen Compoundierung resultierenden Granulate wurden auf einer Spritzgussmaschine (Fa. Arburg) bei Schmelzetemperaturen von 260°C und einer Werkzeugtemperatur von 80°C zu Platten der Abmessung 150 mm x 105 mm x 2 mm verarbeitet. Hierbei kam ein hochglanzpoliertes Werkzeug zum Einsatz. Diese Platten wurden für 3 Tage bei 40°C einer Luftatmosphäre mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95% ausgesetzt. Danach erfolgte eine visuelle Begutachtung durch 3 unabhängige Gutachter gemäß folgender Bewertungsgrundlage:

10

++ keinerlei Blasen oder nur vereinzelte sehr kleine Blasen

15

+ einige sehr kleine, noch nicht störende Blasen

- viele sehr kleine Blasen und/oder nur vereinzelte größere Blasen

-- viele größere Blasen

Tabelle 1: Beispiele

<u>Verfahren</u>	<u>V1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
<u>Erfindungsgemäß</u>	-	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄
<u>Kurze Befeuchtung im Wasser (30 s bei 25°C)</u>	=	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄
<u>Lagerung der feuchten Granulate</u>	-	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄	x̄
<u>Temperatur bei der Lagerung [°C]</u>	=	25	25	25	25	25	25	25	25	25
<u>Dauer der Lagerung [h]</u>	=	24	24	24	24	72	72	72	72	72
<u>Nachbehandlung im Umlufschrank</u>	=	=	x̄	x̄	=	=	x̄	x̄	x̄	x̄
<u>Nachbehandlung Trocknung auf Blech</u>	=	=	=	=	x̄	=	=	=	=	=
<u>Temperatur bei der Nachbehandlung [°C]</u>	=	=	50	50	25	=	50	50	50	50
<u>Dauer der Nachbehandlung [h]</u>	=	=	0,25	4	72	=	0,08	0,25	1	4
<u>Eigenschaften</u>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>visuelle Bewertung</u>	-/+-	=	=	+	+	+	+	+	+	+

**Patentansprüche**

1. Verfahren, zur Herstellung von Zusammensetzungen enthaltend
- A) 0 bis 98 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe aus A und B, eines oder eine Mischung mehrerer thermoplastischer Polymere verschieden von B und
- 5 B) 2 bis 100 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe aus A und B, aus
- B1) mindestens einem im Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellten Pffropfpolymerisat,
- B2) optional mindestens einem im Masse-, Suspensions- oder Lösungspolymerisationsverfahren hergestellten Pffropfpolymerisat,
- 10 B3) optional mindestens einem kautschukfreien Vinyl(co)polymerisat, und
- C) 0 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe aus A und B, mindestens eines handelsüblichen Polymeradditivs,
- wobei sich die Summe der Gewichtsteile A und B zu 100 addiert,
- 15 die Komponente B, bevorzugt die Komponente B1 oder ein Präcompound aus Komponente B1 mit mindestens einer der Komponenten B2 und B3 oder mit einer Teilmenge mindestens einer der Komponenten B2 und B3, besonders bevorzugt ein Präcompound aus Komponente B1 und der Gesamt- oder einer Teilmenge der Komponente B3, mindestens ein anorganisches Salz, bestehend aus einem Kation ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und
- 20 Aluminium und einem Anion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chlorid, Sulfat, Nitrat, Phosphat, Acetat und Formiat, in einer Konzentration des Salzes oder der Salzmischung von 100 bis 5000 mg/kg, bevorzugt von 150 bis 2000 mg/kg, besonders bevorzugt von 200 bis 1000 mg/kg, bezogen auf die Zusammensetzung, enthält und
- dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 a) in einem ersten Verfahrensschritt die gesamte(n) das Salz enthaltende(n) Komponente(n) aus B, optional mit einem Teil oder der Gesamtmenge der restlichen Komponenten aus

- 5 B, A und C in einem Compoundieraggregat, bevorzugt einem Extruder, zu einer Polymerblendschmelze verarbeitet wird, nachfolgend diese Polymerschmelze aus dem Extruder ausgetragen wird und in Form von Polymersträngen vor der Granulierung oder alternativ in Form von Granulat nach der Granulierung vollständig durch Kontakt mit flüssigem Wasser in einem Wasserbad, einem mit Wasser gefüllten Rohrsystem oder einem Tauchbecken mit Wasser beaufschlagt wird,
- b) in einem zweiten Verfahrensschritt das so mit Wasser beaufschlagte Granulat von nicht an der Oberfläche des Granulates anhaftendem Wasser getrennt wird und anschließend oberflächenfeucht gelagert wird,
- 10 c) in einem dritten Verfahrensschritt die so feucht gelagerte Granulataufgeschmolzen und im aufgeschmolzenen Zustand geknetet wird und/oder
- d) in einem vierten Verfahrensschritt die so präparierte Komponente mit den restlichen Komponenten der Zusammensetzung gemischt, die Mischung erneut aufgeschmolzen, geknetet und die Komponenten der Mischung dadurch ineinander dispergiert werden,
- 15 wobei mindestens in einem der Schritte c) oder d) ein Unterdruck von bevorzugt mindestens 200 mbar, weiter bevorzugt von mindestens 500 mbar, besonders bevorzugt von mindestens 800 mbar angelegt wird und dadurch das im Verfahrensschritt a) in das Verfahren eingebrachte Wasser wieder aus dem Produkt entfernt wird,
- und wobei die mittlere Lagerzeit des oberflächenfeuchten Granulats in Schritt b) vorzugsweise
- 20 mindestens 24 h beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B1
- B1.1) 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B1, einer Mischung aus
- B1.1.1) 65 bis 85 Gew.-%, bezogen auf B1.1, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, und
- 25 B1.1.2) 15 bis 35 Gew.-%, bezogen auf B1.1, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat,

und

B1.2) 95 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B1, wenigstens einer elastomeren Pfropfgrundlage, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polybutadienkautschuk und Styrol-Butadien-Blockcopolymerkautschuk, enthält.

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B1 das anorganische Salz als herstellungsbedingte Verunreinigung enthält.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit der Stränge oder des Granulats im Wasserbad im Verfahrensschritt a) zwischen 1 Sekunde und 60 Minuten, bevorzugt zwischen 2 Sekunden und 10 Minuten, besonders bevorzugt  
10 zwischen 3 Sekunden und 60 Sekunden beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beaufschlagung mit flüssigem Wasser im Verfahrensschritt a) im Temperaturbereich von 5 bis 95 °C, bevorzugt von 10 bis 90 °C, besonders bevorzugt von 20 bis 85 °C erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die  
15 Wassermenge des oberflächenfeuchten Granulats mindestens 1 Gew.-% und maximal 30 Gew.-% bezogen auf die Summe aus Wasser und Granulat.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritt b) kontinuierlich betrieben wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der  
20 Verfahrensschritt b) diskontinuierlich betrieben wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lagerzeit im Verfahrensschritt b) mindestens 24h, bevorzugt 48h, besonders bevorzugt 72 h beträgt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der  
25 Lagerung gemäß Verfahrensschritt b) ein weiterer Verfahrensschritt zur Abtrennung des oberflächlichen Wassers von den ausgetragenen Granulaten nachgeschaltet ist.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beaufschlagung mit flüssigem Wasser im Verfahrensschritt a) und Lagerung der feuchten Granulate im Verfahrensschritt b) im Temperaturbereich von 5 bis 95 °C, bevorzugt von 10 bis 90 °C, besonders bevorzugt von 20 bis 85 °C erfolgt.
- 5 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die das Salz enthaltende(n) Komponente(n) B als Granulat vorliegen.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzungen enthalten
  - A) 30 bis 85 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe aus A und B,
  - 10 B) 15 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe aus A und B,
  - C) 0,3 bis 7 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe aus A und B.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz ein Alkali-, Erdalkali- oder Aluminiumchlorid oder ein Alkali-, Erdalkali- oder Aluminiumsulfat, bevorzugt Magnesiumsulfat, oder eine Mischung daraus ist.
- 15 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung als Komponente C mindestens einen Vertreter ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Flammenschutzmitteln, Flammschutzsynergisten, rauchhemmenden Additiven, Antidrippingmitteln, internen und externen Gleit- und Entformungsmitteln, Fließfähigkeitshilfsmitteln, Antistatika, Leitfähigkeitsadditiven, UV-Stabilisatoren, Licht-Stabilisatoren, 20 Thermostabilisatoren, Antioxidantien, Umesterungsinhibitoren, Hydrolyseschutzmittel, antibakteriell wirkenden Additiven, kratzfestigkeitsverbessernden Additiven, IR-Absorbentien, optischen Aufhellern, fluoreszierenden Additiven, Füll- und Verstärkungsstoffen, Säuren sowie Farbstoffen und Pigmenten enthält.
16. Zusammensetzung hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15.
- 25 17. Formkörper oder Formteile aus einer Polymerzusammensetzung hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 15 mit Class-A-Oberfläche und partiellem oder vollständigem Hochglanz-Finish, gekennzeichnet durch einen Glanzgrad in diesen Hochglanzbereichen von

mindestens 95 ermittelt in Reflexion gemäß DIN 67530 bei einem Messwinkel von 60°, welche gegebenenfalls partiell oder vollständig einem weiteren Oberflächenbehandlungsschritt durch beispielsweise Lackierung, Folienhinterspritzung, Metallisierung durch Vakuumbedampfung oder Galvanisierung unterzogen sein können.

- 5 18. Formkörper oder Formteile gemäß Anspruch 17, der nach einer Feucht-Wärme-Behandlung keine Bläschen mit einem Durchmesser von größer als 300 µm aufweist und mit einer relativen Fläche an Defekten mit Blasentopographie bezogen auf die untersuchte Oberflächengröße ( $A_{rel}$ ) von kleiner als 50 ppm.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2014/052257

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08F2/22 C08J5/00 C08F6/00 C08F6/28 C08K3/00  
 C08L55/02 C08L67/00 C08L69/00  
 ADD.  
 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)  
 C08F C08J 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 practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/66640 A1 (BAYER AG [DE]; EICHENAUER HERBERT [DE]; ECKEL THOMAS [DE]; WARTH HOLGE) 13 September 2001 (2001-09-13)	1-17
A	page 11, line 9 - line 19; claims 1,17-19 page 19, line 1 - page 20, line 10	18
X	DE 10 2005 022632 A1 (BASF AG [DE]) 16 November 2006 (2006-11-16)	1-17
A	paragraph [0122] - paragraph [0133]	18
X	WO 2008/020012 A2 (BASF AG [DE]; PEPERS MICHEL [DE]; MUEHLBACH KLAUS [DE]; HAEHNLEIN MARC) 21 February 2008 (2008-02-21)	1-17
A	examples 7,8	18
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent 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  19 May 2014	Date of mailing of the international search report  27/05/2014
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Gold, Josef
--	---------------------------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/052257

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2006 011074 A1 (BASF AG [DE]) 13 September 2007 (2007-09-13) paragraph [0031] - paragraph [0034] paragraph [0074] - paragraph [0081]; claims 1-7; examples 1-13; table 1 -----	1-18
X A	EP 0 893 479 A1 (BASF AG [DE]) 27 January 1999 (1999-01-27) example 4B -----	16 1-15,17, 18
X A	DE 10 2006 056523 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 5 June 2008 (2008-06-05) paragraph [0039]; claims 1-12; table 1 -----	16 1-15,17, 18
X,P A,P	EP 2 657 259 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30 October 2013 (2013-10-30) paragraph [0105] - paragraph [0124]; claims 1-16; examples 1-4; table 1 paragraph [0008] - paragraph [0021] -----	16,17 1-15,18
X,P	EP 2 657 258 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30 October 2013 (2013-10-30) paragraph [0128] - paragraph [0137]; claims 1-15; examples 1,2,7; tables 1,2 paragraph [0011] - paragraph [0013] paragraph [0113] - paragraph [0118] -----	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2014/052257

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0166640	A1	13-09-2001	AR 027623 A1 02-04-2003
			AU 4648001 A 17-09-2001
			BR 0109053 A 03-06-2003
			CA 2402404 A1 13-09-2001
			CN 1411490 A 16-04-2003
			EP 1274795 A1 15-01-2003
			ES 2428351 T3 07-11-2013
			HK 1054959 A1 27-05-2005
			JP 5007010 B2 22-08-2012
			JP 2003525991 A 02-09-2003
			JP 2012097286 A 24-05-2012
			MX PA02008732 A 14-04-2003
			TW I301136 B 21-09-2008
			US 2003060565 A1 27-03-2003
			WO 0166640 A1 13-09-2001
-----			
DE 102005022632	A1	16-11-2006	NONE
-----			
WO 2008020012	A2	21-02-2008	CN 101970570 A 09-02-2011
			EP 2054472 A2 06-05-2009
			KR 20090052364 A 25-05-2009
			WO 2008020012 A2 21-02-2008
-----			
DE 102006011074	A1	13-09-2007	NONE
-----			
EP 0893479	A1	27-01-1999	DE 19731230 A1 28-01-1999
			EP 0893479 A1 27-01-1999
			US 6284830 B1 04-09-2001
-----			
DE 102006056523	A1	05-06-2008	DE 102006056523 A1 05-06-2008
			EP 2094785 A1 02-09-2009
			WO 2008064933 A1 05-06-2008
-----			
EP 2657259	A1	30-10-2013	EP 2657259 A1 30-10-2013
			TW 201404826 A 01-02-2014
			US 2013281595 A1 24-10-2013
			WO 2013160029 A1 31-10-2013
			WO 2013160249 A1 31-10-2013
-----			
EP 2657258	A1	30-10-2013	EP 2657258 A1 30-10-2013
			US 2013281567 A1 24-10-2013
			WO 2013160245 A1 31-10-2013
-----			

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/052257

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C08F2/22 C08J5/00 C08F6/00 C08F6/28 C08K3/00 C08L55/02 C08L67/00 C08L69/00 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTER GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C08F C08J 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, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/66640 A1 (BAYER AG [DE]; EICHENAUER HERBERT [DE]; ECKEL THOMAS [DE]; WARTH HOLGE) 13. September 2001 (2001-09-13)	1-17
A	Seite 11, Zeile 9 - Zeile 19; Ansprüche 1,17-19 Seite 19, Zeile 1 - Seite 20, Zeile 10 -----	18
X	DE 10 2005 022632 A1 (BASF AG [DE]) 16. November 2006 (2006-11-16)	1-17
A	Absatz [0122] - Absatz [0133] -----	18
X	WO 2008/020012 A2 (BASF AG [DE]; PEPERS MICHEL [DE]; MUEHLBACH KLAUS [DE]; HAEHNLEIN MARC) 21. Februar 2008 (2008-02-21)	1-17
A	Beispiele 7,8 ----- -/--	18
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
19. Mai 2014		27/05/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Gold, Josef

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2006 011074 A1 (BASF AG [DE]) 13. September 2007 (2007-09-13) Absatz [0031] - Absatz [0034] Absatz [0074] - Absatz [0081]; Ansprüche 1-7; Beispiele 1-13; Tabelle 1 -----	1-18
X	EP 0 893 479 A1 (BASF AG [DE]) 27. Januar 1999 (1999-01-27)	16
A	Beispiel 4B -----	1-15,17, 18
X	DE 10 2006 056523 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 5. Juni 2008 (2008-06-05)	16
A	Absatz [0039]; Ansprüche 1-12; Tabelle 1 -----	1-15,17, 18
X,P	EP 2 657 259 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30. Oktober 2013 (2013-10-30)	16,17
A,P	Absatz [0105] - Absatz [0124]; Ansprüche 1-16; Beispiele 1-4; Tabelle 1 Absatz [0008] - Absatz [0021] -----	1-15,18
X,P	EP 2 657 258 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30. Oktober 2013 (2013-10-30) Absatz [0128] - Absatz [0137]; Ansprüche 1-15; Beispiele 1,2,7; Tabellen 1,2 Absatz [0011] - Absatz [0013] Absatz [0113] - Absatz [0118] -----	1-18

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/052257

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0166640	A1	13-09-2001	AR 027623 A1 02-04-2003
			AU 4648001 A 17-09-2001
			BR 0109053 A 03-06-2003
			CA 2402404 A1 13-09-2001
			CN 1411490 A 16-04-2003
			EP 1274795 A1 15-01-2003
			ES 2428351 T3 07-11-2013
			HK 1054959 A1 27-05-2005
			JP 5007010 B2 22-08-2012
			JP 2003525991 A 02-09-2003
			JP 2012097286 A 24-05-2012
			MX PA02008732 A 14-04-2003
			TW I301136 B 21-09-2008
			US 2003060565 A1 27-03-2003
			WO 0166640 A1 13-09-2001
-----			
DE 102005022632	A1	16-11-2006	KEINE
-----			
WO 2008020012	A2	21-02-2008	CN 101970570 A 09-02-2011
			EP 2054472 A2 06-05-2009
			KR 20090052364 A 25-05-2009
			WO 2008020012 A2 21-02-2008
-----			
DE 102006011074	A1	13-09-2007	KEINE
-----			
EP 0893479	A1	27-01-1999	DE 19731230 A1 28-01-1999
			EP 0893479 A1 27-01-1999
			US 6284830 B1 04-09-2001
-----			
DE 102006056523	A1	05-06-2008	DE 102006056523 A1 05-06-2008
			EP 2094785 A1 02-09-2009
			WO 2008064933 A1 05-06-2008
-----			
EP 2657259	A1	30-10-2013	EP 2657259 A1 30-10-2013
			TW 201404826 A 01-02-2014
			US 2013281595 A1 24-10-2013
			WO 2013160029 A1 31-10-2013
			WO 2013160249 A1 31-10-2013
-----			
EP 2657258	A1	30-10-2013	EP 2657258 A1 30-10-2013
			US 2013281567 A1 24-10-2013
			WO 2013160245 A1 31-10-2013
-----			