

(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
6. Dezember 2012 (06.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/163822 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 67/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/059823

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Mai 2012 (25.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11168350.4 1. Juni 2011 (01.06.2011) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEBER, Martin**
[DE/DE]; Diedesfelder Str. 26, 67487 Maikammer (DE).
EIBECK, Peter [DE/DE]; Lichtenbergerstr. 2, 67346
Speyer (DE). **CHOI, Nok-young** [KR/DE]; Lisztstr. 168,
67061 Ludwigshafen (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
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.

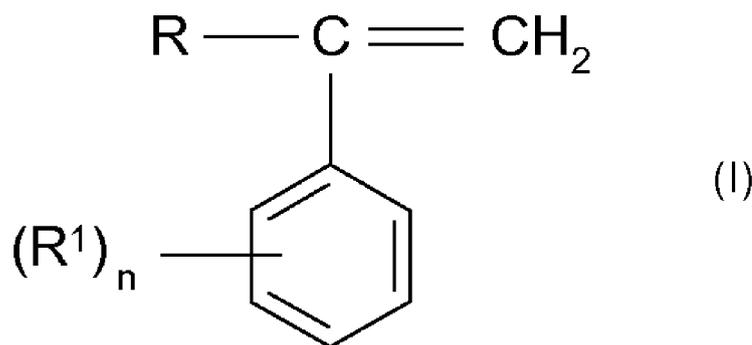
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: POLYESTER WITH STYRENE COPOLYMERS

(54) Bezeichnung : POLYESTER MIT STYROL COPOLYMEREN



(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic moulding materials which contain: A) between 2 and 98.5 wt.% of at least one polyester; B) between 0 and 70 wt.% of at least one polycarbonate; C) between 1 and 97.5 wt.% of a copolymerisate consisting of c₁) 60 to 95 wt.% of styrene or substituted styrenes of general formula (I) or mixtures thereof, R representing an alkyl group comprising between 1 and 8 C atoms or a hydrogen atom, R¹ representing an alkyl group comprising between 1 and 8 C atoms, and n being the value 1, 2 or 3, and c₂) 5 to 40 wt.% of at least one unsaturated nitrile; D) between 0.5 and 30 wt.% of a copolymer that consists of d₁) 49.5 to 93.5 wt.% structural units derived from one or more vinyl-aromatic monomers, d₂) 6 to 50 wt.% structural units derived from one or more vinyl cyanides, d₃) 0.5 to 2.4 wt.% structural units derived from one or more dicarboxylic acid hydrides, and d₄) 0 to 25 wt.% structural units derived from additional copolymerisable monomers, each of these weight per cents relating to the total weight of the structural units derived from components d₁, d₂, d₃ and d₄, and together producing 100 wt.%; E) between 0 and 50 wt.% of a diene-free rubber; and F) between 0 and 60 wt.% of additional additives, the sum of the weight per cents A) to F) equalling 100%.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/163822 A1



Thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 2 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines Polyesters B) 0 bis 70 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats C) 1 bis 97,5 Gew.-% eines Copolymerisates aus c₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (I) oder deren Mischungen worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und c₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, D) 0,5 bis 30 Gew.-% eines Copolymeren aus d₁) 49,5 bis 93,5 Gew.-% sich von einem oder mehreren vinylaromatischen Monomeren ableitende Struktureinheiten, d₂) 6 bis 50 Gew.-% sich von einem oder mehreren Vinylcyaniden ableitende Struktureinheiten, d₃) 0,5 bis 2,4 Gew.-% sich von einem oder mehreren Dicarbonsäureanhydriden ableitende Struktureinheiten und d₄) 0 bis 25 Gew.-% sich von weiteren copolymerisierbaren Monomeren ableitende Struktureinheiten, wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der sich von den Komponenten d₁, d₂, d₃ und d₄ ableitenden Struktureinheiten bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben, E) 0 bis 50 Gew.-% eines Kautschuks, welcher kein Dien enthält, F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozent A) bis F) 100 % ergibt.

Polyester mit Styrolcopolymeren

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 2 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines Polyesters

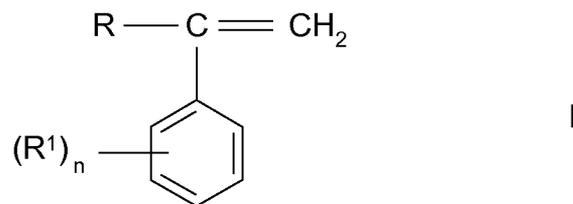
B) 0 bis 70 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats

10

C) 1 bis 97,5 Gew.-% eines Copolymerisates aus

c₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen

15



worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und

20

c₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

D) 0,5 bis 30 Gew.-% eines Copolymeren aus

25

d₁) 49,5 bis 93,5 Gew.-% sich von einem oder mehreren vinylaromatischen Monomeren ableitende Struktureinheiten,

d₂) 6 bis 50 Gew.-% sich von einem oder mehreren Vinylcyaniden ableitende Struktureinheiten,

30

d₃) 0,5 bis 2,4 Gew.-% sich von einem oder mehreren Dicarbonsäureanhydriden ableitende Struktureinheiten und

d₄) 0 bis 25 Gew.-% sich von weiteren copolymerisierbaren Monomeren ableitende Struktureinheiten,

35

wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der sich von den Komponenten d₁, d₂, d₃ und d₄ ableitenden Struktureinheiten bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben,

40

E) 0 bis 50 Gew.-% eines Kautschuks, welcher kein Dien enthält,

F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

5 wobei die Summe der Gewichtsprozent A) bis F) 100 % ergibt.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie Fasern, Folien und Formkörper, welche aus den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erhältlich sind.

10

Polymermischungen finden in der Technik zunehmendes Interesse, da sie maßgeschneiderte Eigenschaftskombinationen bieten. Von besonderem Interesse sind dabei Polymermischungen aus unverträglichen Polymeren, die ungewöhnliche Eigenschaftskombinationen aufweisen. Polymermischungen auf Basis von Polyestern und Styrolcopolymeren sind seit Jahren bekannt
15 (DE 33 36 499, US 4,485,212, EP 135 677). Aufgrund der Unverträglichkeit zwischen Polyestern und Styrolcopolymeren weisen diese Produkte jedoch ungenügende mechanische Eigenschaften auf.

20

In der Literatur werden daher verschiedene Ansätze diskutiert, die Verträglichkeit der Phasen zu verbessern, wobei vor allem funktionalisierte Styrolcopolymeren (EP 284 086, US 4,902,749, US 5,310,793, Lee P.-C., Kuo W.-F., Chang F.-C., Polymer 1994, 35, 5641,) und reaktive Acrylatcopolymeren (EP 573 680, US 4,352,904, Hage E., Hale W., Keskkula, Paul D.R. Polymer, 1997, 38, 3237) verwendet werden.

25

Gegenstand der DE 37 33 829 sind glasfaserverstärkte Formmassen auf Basis von Polyestern und Styrolcopolymeren, bei denen Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymere zur Verbesserung der Verträglichkeit eingesetzt werden. Der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften steht eine deutliche Verschlechterung der Verarbeitungsstabilität gegenüber.

30

Die US 2010/0152359 A1 beschreibt Mischungen aus Polyestern, Styrolcopolymeren und Pfcopolymeren, wobei als Polyester ein Recyclat verwendet wird. Die genannten Produkte weisen verbesserte Chemikalienbeständigkeit auf. Faserverstärkte Produkte werden jedoch nicht erwähnt.

35

Gegenstand der DE 10 2009 055 403 sind Formmassen auf Basis von Polyestern, Butadienhaltigen Styrolcopolymeren und reaktiven Styrolcopolymeren als Verträglichkeitsvermittler.

3

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Blends aus Polyester mit SAN und gegebenenfalls Kautschuken zur Verfügung zu stellen, welche gute Mechanik, insbesondere Zähigkeit, gute Dauergebrauchsbeständigkeit und eine hohe Verarbeitungsstabilität besonders bei den für faserverstärkten Formmassen erforderlichen Mischungstemperaturen aufweisen.

5

Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 2 bis 98,5, bevorzugt 10 20 bis 97,5 und insbesondere 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters.

Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

15 Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylterephthalate, insbesondere solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen 20 Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, 2,5 i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, 25 deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr 30 als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 3,5 Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, 35 insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylterephthalate, die sich von Alkandiolen 40 mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylterephthalat, Polypropylterephthalat und Polybutylterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise

bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628.

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.8. Potentiometrie) bestimmt.

Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 1,0-bis 35 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgussverarbeitung, Anfahware bei der Spritzgussverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
- 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 10 mm, vorzugsweise kleiner 8 mm betragen sollte.

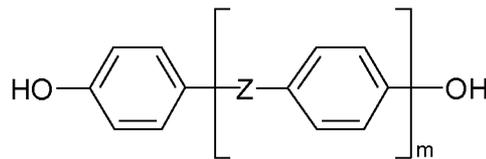
5

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise <0,2 %, insbesondere <0,05 %.

- 5 Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

- 10 Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



15

- 20 in der Z eine Alkyl- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

- 25 Dihydroxydiphenyl,
 Di-(hydroxyphenyl)alkan,
 Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,
 Di-(hydroxyphenyl)sulfid,
 Di-(hydroxyphenyl)ether,
 30 Di-(hydroxyphenyl)keton,
 di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,
 α,α' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,
 Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol
- 35 Resorcin und Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

4,4'-Dihydroxydiphenyl,

2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan

- 5 α,α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

10

2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan

2,2-Di-(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan,

1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,

3,4'-Dihydroxybenzophenon,

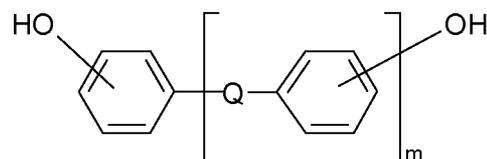
- 15 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

oder deren Mischungen bevorzugt.

- 20 Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

- 25 Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymeren wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

- 30 Als Komponente B) können erfindungsgemäß auch halogenfreie Polycarbonate eingesetzt werden in Mengen von 0 bis 70, bevorzugt bis zu 60 Gew.-%. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel



- 35 worin Q eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₈-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, eine C₆- bis C₁₂-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO₂- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

Die Diphenole können an den Phenylenresten auch Substituenten haben wie C₁ – bis C₆-Alkyl oder C₁ - bis C₆-Alkoxy.

5 Bevorzugte Diphenole der oben genannten Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

10 Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente B geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

Die geeigneten 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
15 Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis
20 80 000 g/mol.

Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren
25 herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten
30 Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 3506472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit

Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

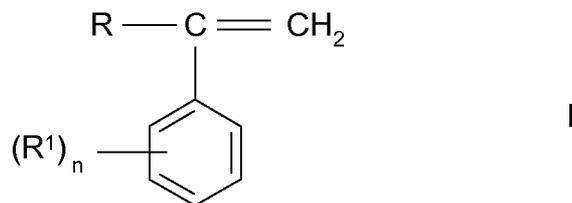
- 5 Als weitere geeignete Komponenten A) seien amorphe Polyestercarbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.
- 10 Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

15

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 97,5, vorzugsweise 1 bis 80 und insbesondere 1 bis 20 Gew.-% eines Copolymerisates aus

- 20 C₁) 60 bis 95, vorzugsweise 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen



- 25 worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und

C₂) 5 bis 40, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils.

Bevorzugte Reste R sind Methyl, Ethyl oder Wasserstoff und

30 Bevorzugte Reste R¹ sind Methyl, Ethyl .

Bevorzugte Komponenten C₁) sind Styrol oder α -Methylstyrol oder deren Mischungen.

Bevorzugte Komponenten C₂) sind Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

Die Copolymerisate C sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte

- 35 Copolymerisate C sind solche aus Styrol und Acrylnitril, aus α -Methylstyrol und Acrylnitril oder aus Styrol, α -Methylstyrol und Acrylnitril. Es können auch mehrere der beschriebenen Copolymerere gleichzeitig eingesetzt werden.

Die Copolimerisate C sind an sich bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- und Massepolymerisation herstellen. Sie weisen Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 160 auf, dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 40 000 bis 2 000 000.

5

Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,5 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% (bezogen auf A bis F) eines Copolymeren aus

- 10 d₁) 49,5 bis 93,5 Gew.-% sich von einem oder mehreren vinylaromatischen Monomeren ableitende Struktureinheiten,
 d₂) 6 bis 50 Gew.-% sich von einem oder mehreren Vinylcyaniden ableitende Struktureinheiten,
 d₃) 0,5 bis 2,4 Gew.-% sich von einem oder mehreren Dicarbonsäureanhydriden ableitende Struktureinheiten und
 15 d₄) 0 bis 25 Gew.-% sich von weiteren copolymerisierbaren Monomeren ableitende Struktureinheiten,

wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der sich von den Komponenten d₁), d₂), d₃) und d₄) ableitenden Struktureinheiten bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

20

Bevorzugte Komponenten D enthalten

- d₁) 49,2 bis 93,2 Gew.-%
 d₂) 6 bis 50 Gew.-%
 d₃) 0,8 bis 2,2 Gew.-%
 25 d₄) 0 bis 25 Gew.-%.

Als Komponente d₁) kommen alle dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik, beispielsweise DE 100 58 302 A1, beschriebenen vinylaromatischen Monomere in Betracht; bevorzugt werden Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, t-Butylstyrol, Vinylnaphthalin oder deren
 30 Mischungen eingesetzt; besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

Als Komponente d₂) kommen alle dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik, beispielsweise DE 25 40 517 A1, beschriebenen Vinylcyanide in Betracht; bevorzugt werden Acrylnitril, Methacrylnitril oder deren Mischungen eingesetzt; besonders bevorzugt wird Acrylnitril
 35 eingesetzt.

Als Komponente d₃) kommen alle dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik beschriebenen Dicarbonsäureanhydride in Betracht; bevorzugt werden Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder deren Mischungen eingesetzt; besonders
 40 bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

Als Komponente d₄) der erfindungsgemäßen Copolymere D) können weitere, mit den Komponenten d₁), d₂) und d₃) copolymerisierbare und von diesen verschiedene Monomere eingesetzt werden, welche dem Fachmann geläufig sind.

- 5 Besonders bevorzugt aufgebaut sind die Copolymeren D) aus Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren.

Die Herstellung der Copolymeren D) erfolgt durch Masse- oder Lösungspolymerisation, bevorzugt jedoch als Lösungspolymerisation in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels, beispielsweise Cyclohexan, Ethylbenzol, Toluol oder Dimethylsulfoxid, bevorzugt Ethylbenzol.

Sowohl bei der Lösungs- als auch bei der Massepolymerisation kann die Initiierung der Polymerisationsreaktion grundsätzlich durch Zugabe chemischer Polymerisationsinitiatoren erfolgen, wie beispielsweise in DE 100 58 302 A1 beschrieben; bevorzugt erfolgt die Initiierung aber rein thermisch, also ohne Zusatz eines Polymerisationsinitiators. Die Herstellung kann in einem Batch- oder Semibatch-Verfahren erfolgen, bevorzugt wird jedoch eine kontinuierliche Verfahrensführung durchgeführt.

In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Verfahrensführung kontinuierlich unter stationären Bedingungen; unter stationären Bedingungen bedeutet: die Konzentrationen sämtlicher Reaktionsteilnehmer und die Zusammensetzung der gebildeten Copolymere A) bleiben über die Zeitdauer der Reaktion praktisch konstant (Angaben zum Zusammenhang zwischen Monomer- und Polymerzusammensetzung sowie zur stationären Reaktionsführung können insbesondere EP 0 001 625 A1 und DE 25 40 517 A1 entnommen werden).

Geeignete Verfahrensparameter, wie Druck, Temperatur, Verweilzeiten etc., geeignete Apparate zur Durchführung der Verfahren sowie geeignete Mengenstromdosierungen der Monomere, falls vorhanden der Lösungsmittel, falls vorhanden der Initiatoren und ggf. weiterer Polymerisationszusätze sind dem Fachmann bekannt und im Stand der Technik beschrieben.

Die Aufarbeitung der Polymerisationsmischung und die Isolierung der Copolymere D) kann nach dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik beschriebenen Methoden erfolgen, beispielsweise durch Abtrennung niedermolekularer Verbindungen mittels Anlegen von Vakuum oder Strippen mit Inertgas.

Bevorzugte Komponenten D) weisen einen Unterschied des Nitrilgehaltes von weniger als 10 Gew.-% zum Nitrilgehalt der Komponente C) auf.

40 Ein oder eine Mischung unterschiedlicher Pfropfcopolymerisate werden als Komponente E) in den erfindungsgemäßen Formmassen in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F, eingesetzt. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthal-

ten von 1 bis 40, besonders bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, mindestens eines Pffropfcopolymerisates E.

Die Pffropfpolymerisate E sind aufgebaut aus

5

E₁) 40 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% einer Pffropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C

10 E₂) 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer Pffropfaufgabe aus

E₂₁) 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I

15 E₂₂) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

Für die Pffropfgrundlage E₁ kommen Polymerisate in Betracht, deren Glasübergangstemperatur unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb von 0°C, besonders bevorzugt unterhalb von -20°C liegt. Dies sind z.B. Elastomere auf der Basis von C1- bis C8-Alkylestern der Acrylsäure, die gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten können.

20

Bevorzugt sind Pffropfgrundlagen E₁, die aufgebaut sind aus

25 E₁₁) 69,9 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 99 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat

30

E₁₂) 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Vinylmethylether oder deren Mischungen

E₁₃) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi- oder tri-funktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren.

35

Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren E₁₃) eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomeres hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols erwiesen

40

(vgl. DE-A 12 60 135).

Diese Art von Pfropfgrundlagen ist an sich bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in der DE-A 31 49 358.

5

Von den Pfropfaufgaben E_2 sind diejenigen bevorzugt, in denen E_{21} Styrol oder α -Methylstyrol oder deren Mischungen und bei E_{22} Acrylnitril oder Methacrylnitril bedeutet. Als bevorzugte Monomeregemische werden vor allem Styrol und Acrylnitril oder α -Methylstyrol und Acrylnitril eingesetzt. Die Pfropfaufgaben sind erhältlich durch Copolymerisation der Komponenten E_{21} und

10

E_{22} .

Die Pfropfgrundlage E_1 der Pfropfpolymerisate E), die aus den Komponenten E_{11} , gegebenenfalls E_{12} , und E_{13} aufgebaut ist, wird auch als ASA-Kautschuk bezeichnet. Die Herstellung ist an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 28 26 925, der DE-A 31 49 358 und der

15

DE-A 3414 118 beschrieben.

Die Herstellung der Pfropfpolymerisate E kann beispielsweise nach der in der DE-PS 12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen.

20

Der Aufbau der Pfropfaufgabe (Pfropfhülle) der Pfropfpolymerisate kann ein- oder zweistufig erfolgen.

Im Falle des einstufigen Aufbaus der Pfropfhülle wird ein Gemisch der Monomeren E_{21} und E_{22} in dem gewünschten Gew.-Verhältnis im Bereich 95:5 bis 50:50, vorzugsweise von 90:10 bis

25

65:35 in Gegenwart des Elastomeren E_1 , in an sich bekannter Weise (vgl. z.B. DE-OS 28 26 925), vorzugsweise in Emulsion, polymerisiert.

Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Pfropfhülle E_2 macht die 1. Stufe im allgemeinen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf E_2 , aus. Zu ihrer Herstellung werden

30

vorzugsweise nur Styrol oder substituierte Styrole oder deren Mischungen (E_{21}) verwendet.

Die 2. Stufe der Pfropfhülle macht im allgemeinen 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf E_2 , aus. Zu ihrer Herstellung werden Mischungen aus den Monomeren E_{21} und den Nitrilen E_{22} im Gewichtsverhältnis E_{21}/E_{22} von im allgemeinen 90:10 bis

35

60:40, insbesondere 80:20 bis 70:30 angewendet.

Die Bedingungen der Pfropfpolymerisation werden vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen von 50 bis 700 nm (d₅₀-Wert der integralen Massenverteilung) resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in der DE-OS 2826925 beschrieben.

40

Durch das Saatlatex-Verfahren kann direkt eine grobteilige Kautschukdispersion hergestellt werden.

5 Um möglichst zähe Produkte zu erzielen, ist es häufig von Vorteil, eine Mischung mindestens zweier Pfropfpolymerisate mit unterschiedlicher Teilchengröße zu verwenden.

10 Um dies zu erreichen, werden die Teilchen des Kautschuks in bekannter Weise, z.B. durch Agglomeration, vergrößert, so dass der Latex bimodal (50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm) aufgebaut ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus zwei Pfropfpolymerisaten mit Teilchendurchmessern (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) von 50 bis 180 nm bzw. 200 bis 700 nm im Gewichtsverhältnis 70:30 bis 30:70 eingesetzt.

15 Der chemische Aufbau der beiden Pfropfpolymerisate ist vorzugsweise derselbe, obwohl die Hülle des grobteiligen Pfropfpolymerisates insbesondere auch zweistufig aufgebaut werden kann.

20 Als Komponente E) können auch Ethylencopolymere, Ethylen-Propylencopolymere, Polyesterelastomere oder thermoplastische Polyurethane eingesetzt werden.

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

30 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.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe enthalten.

35 Als Komponente F) 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, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

40 Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders 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-Aminoethyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinlaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittristearat.

10

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

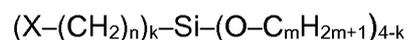
- 15 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe F) seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere bis zu 50 % eingesetzt werden.

- 20 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.

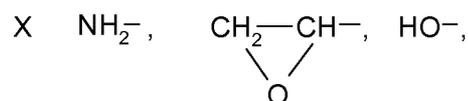
Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit den Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

25

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



- 30 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



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

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

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 F) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

- 5 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 Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D (Länge Durchmesser)-
10 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.

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Talkum und Kreide genannt.

- 15 Als Komponente F 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 usw. enthalten.
- 20 Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, 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 Als Umesterungsstabilisatoren seien Irgafos® PEPQ sowie Phosphate (z.B. Monozinkphosphat) genannt.

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.

- 40 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, gesättig-

ten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie Ca- oder Na-Montanat sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

5 Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

10

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylenhexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von

15

Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben. Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50} (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 1 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wässrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze erzielen.

20

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 290°C.

30

Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten C) und D) sowie gegebenenfalls E) und/oder F) mit einem Polyesterpräpolymeren 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

35

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Verarbeitung und gute thermische Stabilität bei gleichzeitig guter Mechanik aus. Insbesondere die Zähigkeit ist verbessert sowie die Verarbeitungsstabilität bei hohen Temperaturen.

40

Diese eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art, insbesondere für Anwendungen als Stecker, Schalter, Gehäuseteile, Gehäusedeckel, Scheinwerferhin-

tergrund (Bezel), Brausenkopf, Armaturen, Bügeleisen, Drehschalter, Herdknöpfe, Friteusendeckel, Türgriffe, (Rück-)spiegelgehäuse, (Heck-)scheibenwischer, Lichtwellenleiterummantelungen.

- 5 Im E/E-Bereich können mit den erfindungsgemäßen Polyestern Stecker, Steckerteile, Steckverbinder, Kabelbaumkomponenten, Schaltungsträger, Schaltungsträgerkomponenten, dreidimensional spritzgegossene Schaltungsträger, elektrische Verbindungselemente, mechatronische Komponenten oder optoelektronische Bauelemente hergestellt werden.
- 10 Im Auto-Innenraum ist eine Verwendung für Armaturentafeln, Lenkstockschalter, Sitzteile, Kopfstützen, Mittelkonsolen, Getriebe-Komponenten und Türmodule, im Auto-Außenraum für Türgriffe, Frontscheinwerferkomponenten, Außenspiegelkomponenten, Scheibenwischerkomponenten, Scheibenwischerschutzgehäuse, Ziergitter, Dachreling, Schiebedachrahmen sowie Karosserieaußenteile möglich.

15

Für den Küchen- und Haushaltsbereich ist der Einsatz der Polyester zur Herstellung von Komponenten für Küchengeräte, wie z.B. Friteusen, Bügeleisen, Knöpfe, sowie Anwendungen im Garten-Freizeitbereich, z.B. Komponenten für Bewässerungssysteme oder Gartengeräte möglich.

20 Beispiele

Komponente A:

Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4500 der BASF SE) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol, 1:1-Mischung bei 25°C).

25

Komponente C/1

SAN mit einem AN-Anteil von 19 Gew.% und einer Viskositätszahl von 70 ml/g (gemessen in DMF, 0,5 gew.-%ige Lösung).

30

Komponente C/2

SAN mit einem AN-Anteil von 35 Gew.% und einer Viskositätszahl vom 65 ml/g (gemessen in DMF, 0,5 gew.-%ige Lösung).

35

Komponente D/V1

Als Komponente D/V1 wurde ein Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer verwendet, welches eine Zusammensetzung von 75/24,6/0,4 (Gew.-%) hatte, Viskositätszahl: 66 ml/g.

40

Komponente D/1

Als Komponente D/1 wurde ein Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer verwendet, welches eine Zusammensetzung von 74,5/24,5/1,0 (Gew.-%) hatte, Viskositätszahl: 66 ml/g.

5

Komponente D/2

Als Komponente D/2 wurde ein Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer verwendet, welches eine Zusammensetzung von 74,1/23,9/2,0 (Gew.-%) hatte, Viskositätszahl: 67 ml/g.

10

Komponente D/V2

Als Komponente D/V2 wurde ein Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer verwendet, welches eine Zusammensetzung von 74/23,5/2,5 (Gew.-%) hatte, Viskositätszahl: 68 ml/g.

15

Herstellung des Pfcopolymerisates E

a) Herstellung des Polystyrol-Kerns

700 g Wasser, 3,4 g des Natriumsalzes einer C12- bis C18-Paraffinsulfonsäure, 1,75 g Kaliumperoxodisulfat, 2,5 g Natriumhydrogencarbonat, 1 g Natriumpyrophosphat und 50 g eines Polystyrol-Saatlatexes (Feststoffgehalt = 38,7 %, d_{50} = 85 nm) wurden auf 70 °C erwärmt. Anschließend wurde ein Gemisch aus 550 g Styrol, 11,5 g DCPA und 10 g Divinylbenzol innerhalb von 2 Stunden zugegeben.

20

25

Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde die Emulsion noch eine Stunde bei 65°C gehalten. Der Polystyrol-Kern hatte einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 250 nm. Die Emulsion hatte einen Feststoffgehalt von 38,5 %.

b) Herstellung der Polybutylacrylat-Schale

Zur erhaltenen Emulsion wurden 10 g des Natriumsalzes einer C12- bis C18-Paraffinsulfonsäure, 6,5 g Kaliumperoxodisulfat, 5 g Natriumhydrogencarbonat und 2 g Natriumpyrophosphat sowie 2490 g Wasser gegeben. Bei 65°C wurden 1730 g Butylacrylat und 35 g DCPA innerhalb von 3,5 h zugegeben und danach weitere 2 h bei 65°C gerührt. (d_{50} = 420 nm, Feststoffgehalt = 38,6 %).

30

35

c) Herstellung der Polystyrol/Acrylnitril-Pfcopfhülle

6070 g der so erhaltenen Emulsion wurden mit 2600 g Wasser verdünnt und 5 g des Natriumsalzes einer C12- bis C18-Paraffinsulfonsäure und 4,5 g Kaliumperoxodisulfat zugegeben. Bei 65°C wurde ein Gemisch aus 790 g Styrol und 260 g Acrylnitril innerhalb von 2 h zugetropft und weitere 2 h bei 65°C nachgerührt. (d_{50} = 500 nm, Feststoffgehalt = 34,8 %).

40

Das Pfropfpolymerisat E wurde mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Emulsion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet.

Komponente F

5

Glasfaser, die mit einer Epoxy-Schichte ausgerüstet war, Faserdurchmesser 10 µm.

Herstellung und Prüfung der Formmassen

- 10 Zum Mischen der Komponenten wurde ein Zweiwellenextruder verwendet, die Massetemperatur betrug 260°C. Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert. Des Weiteren wurden die mechanischen Eigenschaften an mittels Spritzguss hergestellten Proben (Massetemperatur: 250°C/Werkzeugtemp. 80°C) bestimmt. Die Schlagzähigkeit der Produkte wurde an ISO-Stäben nach ISO 179 1eU bestimmt.
- 15 Reißfestigkeit und Reißdehnung wurden nach ISO 527 bestimmt. Die thermische Beständigkeit der Produkte wurde durch Lagerung von Zugstäben bei 120°C/500h im Umluftschrank und nachfolgendem Zugversuch charakterisiert. Zur Beurteilung der Verarbeitungsstabilität wurden die Formmassen auch bei 300°C Massetemperatur/80°C Werkzeugtemperatur verarbeitet.
- 20 Die Zusammensetzung der verwendeten Styrolcopolymere wurde durch quantitative IR-Spektroskopie ermittelt. Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

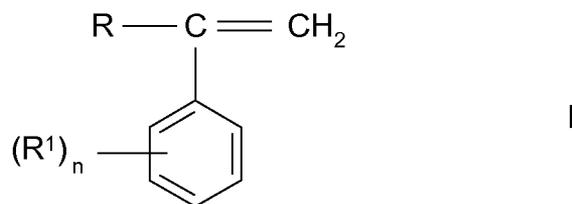
Tabelle 1:

Formmasse Nr.	V1	V2	V3	4	5	V6	V7
Komponente [Gew.-%]							
C/1	10,7	-	6,7	6,7	6,7	6,7	-
C/2	-	10,7	-	-	-	-	6,7
A	58,2	58,2	58,2	58,2	58,2	58,2	58,2
D/V1	-	-	4	-	-	-	-
D1	-	-	-	4	-	-	4
D2	-	-	-	-	4	-	-
D/V2	-	-	-	-	-	4	-
E	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1
F	20	20	20	20	20	20	20
a_n [kJ/m ²]	52,9	49,7	53,3	62,6	61,7	53,5	53,7
Reißfestigkeit [N/mm ²]	103	99	104	114	114	110	104
Reißdehnung [%]	2,7	2,6	2,7	3,1	3,0	2,9	2,5
Reißfestigkeit nach 500h/120°C [MPa]	100	97	102	113	112	101	100
a_n Verarbeitung bei 300°C/80°C [kJ/m ²]	42,3	40,4	41,4	58,7	56,7	37,4	45,3

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

- 5 A) 2 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines Polyesters
- B) 0 bis 70 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats
- 10 C) 1 bis 97,5 Gew.-% eines Copolymerisates aus
- c₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen



15

worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und

20

- c₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,
- D) 0,5 bis 30 Gew.-% eines Copolymeren aus
- d₁) 49,5 bis 93,5 Gew.-% sich von einem oder mehreren vinylaromatischen Monomeren ableitende Struktureinheiten,
- 25 d₂) 6 bis 50 Gew.-% sich von einem oder mehreren Vinylcyaniden ableitende Struktureinheiten,
- d₃) 0,5 bis 2,4 Gew.-% sich von einem oder mehreren Dicarbonsäureanhydriden ableitende Struktureinheiten und
- 30 d₄) 0 bis 25 Gew.-% sich von weiteren copolymerisierbaren Monomeren ableitende Struktureinheiten,

35

wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der sich von den Komponenten d₁, d₂, d₃ und d₄ ableitenden Struktureinheiten bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben,

40

- E) 0 bis 50 Gew.-% eines Kautschuks, welcher kein Dien enthält,

F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozent A) bis F) 100 % ergibt.

5 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend

A) 10 bis 97,5 Gew.-%

B) 0 bis 60 Gew.-%

C) 1 bis 97,5 Gew.-%

10 D) 0,5 bis 30 Gew.-%

E) 1 bis 40 Gew.-%

F) 0 bis 60 Gew.-%,

wobei die Summe der Gewichtsprozent A) bis F) 100 % ergibt.

15

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend als Komponente E) ein Pfropfpolymerisat aufgebaut aus

20 E₁) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C,

E₂) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus

25 E₂₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen,

E₂₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils.

30 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als Komponente D ein Copolymer aus

d₁) 49,2 bis 93,2 Gew.-%

d₂) 6 bis 50 Gew.-%

35 d₃) 0,8 bis 2,2 Gew.-%

d₄) 0 bis 25 Gew.-%

5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend als Komponente D) ein Terpolymerisat aus

40

d₁) Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, t-Butylstyrol, Vinylnaphthalin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Monomeren,

Komponente d₂) Acrylnitril, Methacrylnitril oder ein Gemisch dieser Monomeren und

Komponente d₃) Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Monomeren.

5

6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in welchen das Copolymer D) ein Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Copolymer ist.

10

7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, in denen die Komponente D) erhältlich ist durch Masse- oder Lösungspolymerisation.

8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen die Komponente D) durch thermische Polymerisation ohne Zusatz eines Polymerisationsinitiators hergestellt wird.

15

9. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei der Unterschied des Nitrilgehaltes der Komponenten C) und D) weniger als 10 Gew.-% beträgt.

20

10. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art.

11. Formkörper jeglicher Art, Fasern und Folien erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059823A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L67/02
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)
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 2004/055107 A1 (BASF AG [DE]; WEBER MARTIN [DE]; BRUCHMANN BERND [DE]; OYAMA HIDEKO [J] 1 July 2004 (2004-07-01) claim 1 page 4, lines 1-3 page 3, lines 19-29 page 4, lines 20,21 page 10, lines 15-17 page 17, lines 31-35 page 21, lines 3,4	1-11
X	WO 2010/130621 A1 (BASF SE [DE]; WEBER MARTIN [DE]; BLINZLER MARKO [DE]; VAN DER MEER ROE) 18 November 2010 (2010-11-18) claim 1 ----- -/--	1,2,5-11

 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

4 September 2012

Date of mailing of the international search report

11/09/2012

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

Schlicke, Benedikt

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059823

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 37 33 829 A1 (BASF AG [DE]) 20 April 1989 (1989-04-20) cited in the application example 2; table 1 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/059823

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004055107	A1	01-07-2004	
		AU 2003293875 A1	09-07-2004
		CN 1726255 A	25-01-2006
		DE 10259266 A1	01-07-2004
		EP 1576051 A1	21-09-2005
		JP 2006509875 A	23-03-2006
		KR 20050088185 A	02-09-2005
		US 2006036037 A1	16-02-2006
		WO 2004055107 A1	01-07-2004

WO 2010130621	A1	18-11-2010	
		AT 517149 T	15-08-2011
		EP 2251377 A1	17-11-2010
		EP 2430094 A1	21-03-2012
		US 2012059109 A1	08-03-2012
		WO 2010130621 A1	18-11-2010

DE 3733829	A1	20-04-1989	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08L67/02
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/055107 A1 (BASF AG [DE]; WEBER MARTIN [DE]; BRUCHMANN BERND [DE]; OYAMA HIDEKO [J] 1. Juli 2004 (2004-07-01) Anspruch 1 Seite 4, Zeilen 1-3 Seite 3, Zeilen 19-29 Seite 4, Zeilen 20,21 Seite 10, Zeilen 15-17 Seite 17, Zeilen 31-35 Seite 21, Zeilen 3,4	1-11
X	WO 2010/130621 A1 (BASF SE [DE]; WEBER MARTIN [DE]; BLINZLER MARKO [DE]; VAN DER MEER ROE) 18. November 2010 (2010-11-18) Anspruch 1 ----- -/--	1,2,5-11



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" 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

4. September 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/09/2012

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

Schlicke, Benedikt

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 37 33 829 A1 (BASF AG [DE]) 20. April 1989 (1989-04-20) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 2; Tabelle 1 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059823

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004055107 A1	01-07-2004	AU 2003293875 A1	09-07-2004
		CN 1726255 A	25-01-2006
		DE 10259266 A1	01-07-2004
		EP 1576051 A1	21-09-2005
		JP 2006509875 A	23-03-2006
		KR 20050088185 A	02-09-2005
		US 2006036037 A1	16-02-2006
		WO 2004055107 A1	01-07-2004

WO 2010130621 A1	18-11-2010	AT 517149 T	15-08-2011
		EP 2251377 A1	17-11-2010
		EP 2430094 A1	21-03-2012
		US 2012059109 A1	08-03-2012
		WO 2010130621 A1	18-11-2010

DE 3733829 A1	20-04-1989	KEINE	
