

(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  
19. Januar 2012 (19.01.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/007269 AI**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 25/12 (2006.01) C08K 5/3435 (2006.01)  
C08L 55/02 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01)  
C08K 5/3415 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen : PCT/EP201 1/060725

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Juni 2011 (27.06.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10169245.7	12. Juli 2010 (12.07.2010)	EP
10169243.2	12. Juli 2010 (12.07.2010)	EP
10169250.7	12. Juli 2010 (12.07.2010)	EP
10169257.2	12. Juli 2010 (12.07.2010)	EP
1115 1249.7	18. Januar 2011 (18.01.2011)	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): **MINKWITZ, Rolf** [DE/DE]; Arndtstr. 73, 44135 Dortmund (DE).

(74) Anwälte: **JACOBI, Markus** et al; Isenbruck Bösl Hörschier LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstrasse 4, 68163 Mannheim (DE).

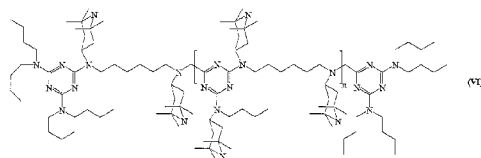
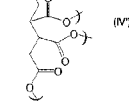
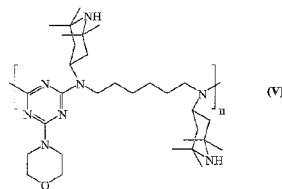
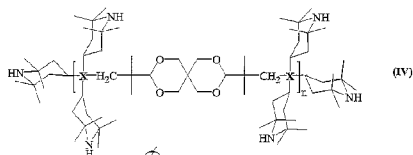
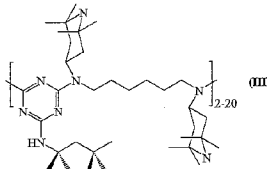
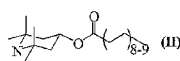
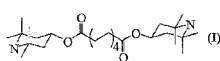
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: STABILIZED ACRYLONITRILE/STYRENE/BUTADIENE MOLDING COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung : STABILISIERTE ACRYLNITRIL/STYROL/BUTADIEN FORMMASSEN



(57) Abstract: The present invention relates to thermoplastic molding compositions comprising: a) 3 to 94.6% by weight of one or more styrene copolymers as component A, b) 5 to 95.2% by weight of one or more impact-modifying graft rubbers with olefinic double bonds in the rubber phase as component B, c) 0.2 to 0.9% by weight of a Compound of the formula (I) as component C, d) 0 to 0.9% by weight of a mixture of the formula (II) as component D, e) 0 to 0.5% by weight of a Compound of the formula (III) as component E, or 0 to 0.5% by weight of a Compound of the formula (IV), where X = formula (IV), or 0 to 0.5% by weight of a Compound of the formula (V), or 0 to 0.5% by weight of a Compound of the formula (VI), f) 0 to 10% by weight of one or more additives other than components C, D and E, as component F, and g) 0 to 40% by weight of fibrous or particulate fillers as component G, with the proviso that, when component D is 0% by weight (i.e. no component D is present), component E is 0.01 to 0.5% by weight of one of Compounds III, IV, V and VI, where the percentages by weight are each based on the total weight of components A to G and together add up to 100% by weight.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2012/007269 AI

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

---

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmasse, enthaltend: a) 3 bis 94,6 Gew.-% eines oder mehrerer Styrolcopolymeren als Komponente A b) 5 bis 95,2 Gew.-% eines oder mehrerer schlagzäh-modifizierender Propfkautschuke mit olefinischer Doppelbindung in der Kautschukphase als Komponente B c) 0,2 bis 0,9 Gew.-% einer Verbindung der Formel (I) als Komponente C; d) 0 bis 0,9 Gew.-% einem Gemisch der Formel (II) als Komponente D; e) 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (III) als Komponente E; oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (IV) wobei X = Formel (IV); oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (V); oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (VI); f) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Zusatzstoffe, die von den Komponenten C,D und E verschieden sind, als Komponente F, und g) 0 bis 40 Gew.-% faser- oder teilchenförmiger Füllstoffe als Komponente G, mit der Maßgabe, wenn Komponente D 0 Gew.-% beträgt (also keine Komponente D vorhanden ist), die Komponente E 0,01 bis 0,5 Gew.-% einer der Verbindungen III, IV, V oder VI beträgt, wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis G bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

## Stabilisierte Acrylnitril/Styrol/Butadien Formmassen

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend Styrolcopolymerer und schlagzäh-modifizierender Propfkautschuke mit olefinischer Doppelbindung in der Kautschukphase.

10 Stabilisierte thermoplastische Formmassen unterschiedlichster Art sind bekannt und aufgrund ihres für viele Anwendungen günstigen Eigenschaftsprofils, insbesondere ihrer guten Schlagzähigkeit, breit einsetzbar.

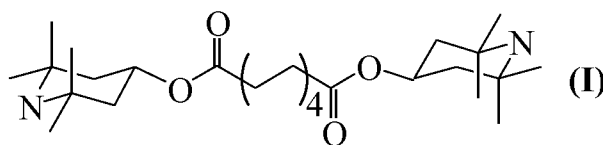
15 Aus der US-A-4,692,486 sind Stabilisatormischungen enthaltend Verbindungen der Formeln (I) und (III) der vorliegenden Anmeldung für Polypropylen, Polyurethan und Polystyrol bekannt, wobei die eingesetzten Mengen der einzelnen Stabilisatorkomponenten kleiner oder gleich 0,1 Gew.-% ist.

20 Die DE-A-103 16 198 offenbart Stabilisatorgemische für die unterschiedlichsten Arten von thermoplastischen Polymeren, exemplarisch hervorgehoben wird Polypropylen. Bei den Stabilisatorgemischen handelt es sich um Dreistoffgemische. Für die drei Komponenten dieses Stabilisatorgemischs werden jeweils eine Vielzahl möglicher generischer und spezieller Verbindungen beschrieben. Als lediglich eine von vielen Möglichkeiten werden auch Stabilisatorgemische beschrieben, die auch Verbindungen der Formeln (VI), (VII) und (VIII) der vorliegenden Anmeldung enthalten. Jede der drei Stabilisatorkomponenten kann dabei bevorzugt in Mengen von  
25 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das organische Material, vorliegen. Nachteilig an dieser Ausführungsform ist die starke Abnahme der mult-axialen Zähigkeit während der Bewitterung.

30 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, verbesserte Formmassen auf der Basis von Acrylnitril/Butadien/Styrol Formmassen bereitzustellen.

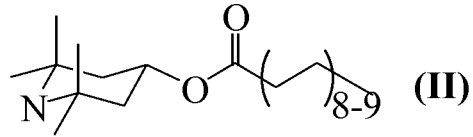
Demgemäß wurden neue und verbesserte Thermoplastische Formmasse, enthaltend:

- a) 3 bis 94,6 Gew.-% eines oder mehrerer Styrolcopolymerer als Komponente A
- 35 b) 5 bis 95,2 Gew.-% eines oder mehrerer schlagzäh-modifizierender Propfkautschuke mit olefinischer Doppelbindung in der Kautschukphase als Komponente B
- c) 0,2 bis 0,9 Gew.-% einer Verbindung der Formel (I) als Komponente C:



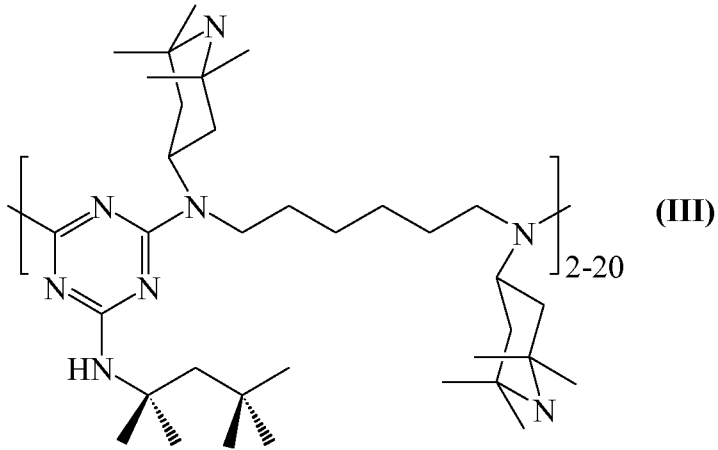
40

- d) 0 bis 0,9 Gew.-% einem Gemisch der Formel (II) als Komponente D:

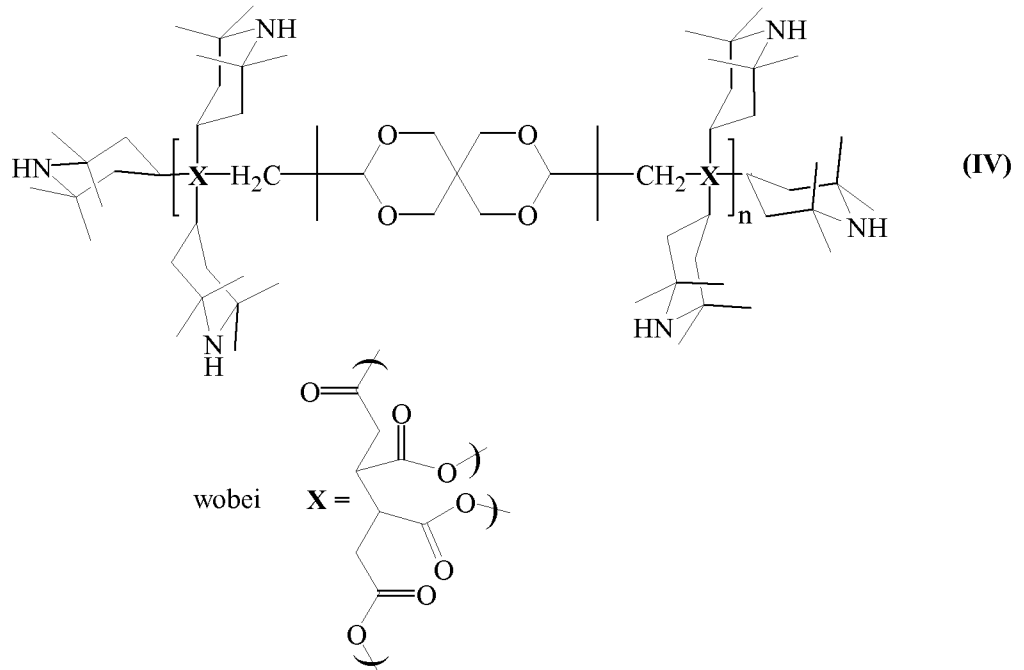


5

e) 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (III) als Komponente E:

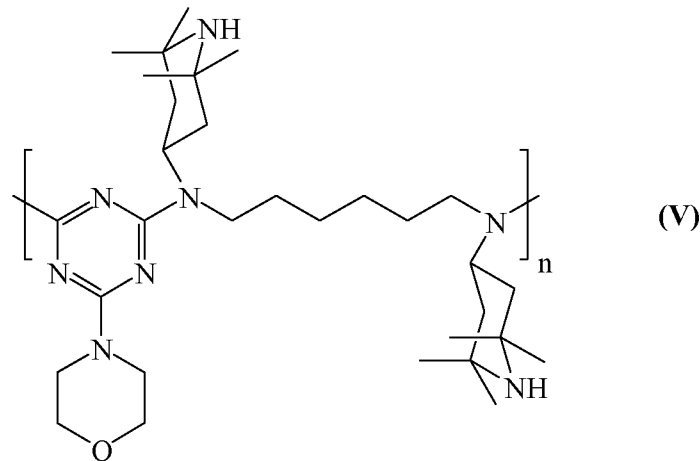


oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (IV):



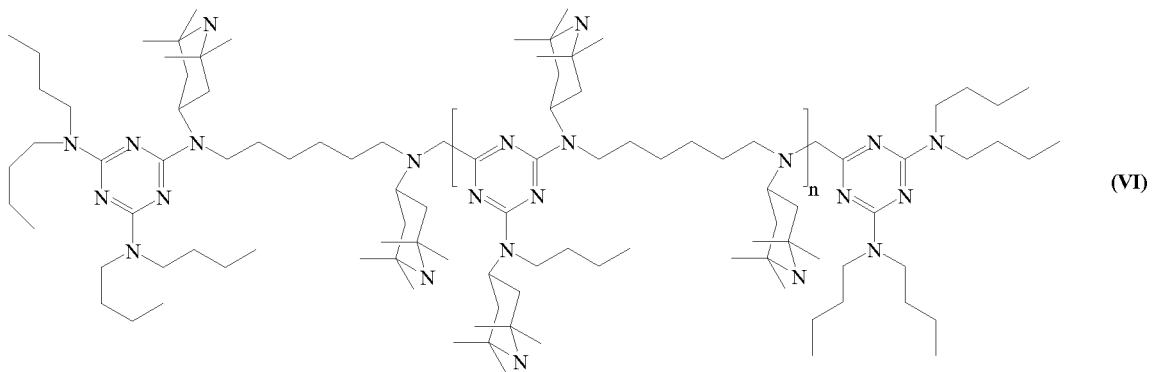
10

oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (V):



oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (VI):

5



f) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Zusatzstoffe, die von den Komponenten C,D und E verschieden sind, als Komponente F, und

10

g) 0 bis 40 Gew.-% faser- oder teilchenförmiger Füllstoffe als Komponente G,

mit der Maßgabe, wenn Komponente D 0 Gew.-% beträgt (also keine Komponente D vorhanden ist), die Komponente E 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-% einer der Verbindungen III, IV, V oder VI beträgt, wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis G bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben, gefunden.

Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen, deren Verwendung zur Herstellung von Folien, Formkörpern oder Fasern sowie diese Folien, Formkörper oder Fasern erfunden.

Durch die erfindungswesentliche spezielle Auswahl jeder einzelnen Komponente und ihrer speziellen Mengenanteile weisen die erfindungsgemäßen Formmassen gegenüber den bekannten stabilisierten Formmassen eine nochmals verbesserte Witterungsbeständigkeit, d.h. eine nochmals verbesserte Wärme-, Licht- und/oder Sauerstoffbeständigkeit, auf.

Die erfindungsgemäßen Gegenstände, Verfahren und Verwendungen werden im Folgenden beschrieben.

- 5 Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C, D, E, F und G welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
- a) 3 bis 94,6 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-% der Komponente A,
- 10 b) 5 bis 95,2 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% der Komponente B,
- c) 0,2 bis 0,9 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,6 Gew.-% der Komponente C,
- 15 d) 0 bis 0,9 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,4 Gew.-% der Komponente D, mit der Maßgabe, wenn Komponente D 0 Gew.-% beträgt (also keine Komponente D vorhanden ist), die Komponente E 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-% einer der Verbindungen III, IV, V oder VI beträgt,
- 20 e) 0 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,4 Gew.-% der Komponente E
- f) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% der Komponente F, und
- g) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 15 Gew.-% der Komponente G.

25

Das Gewichtsverhältnis Komponente C zu Komponente D liegt in der Regel im Bereich von 4:1 bis 0,25:1, bevorzugt 4:1 bis 1:1, besonders bevorzugt 3:1 bis 1:1.

30

Das Gewichtsverhältnis Komponente D zu E liegt in der Regel im Bereich von 2:1 bis 0,5:1.

Komponente A:

35 Als Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ein oder mehrere Styrolcopolymeren. Dabei können in den Copolymeren neben Styrol beliebige geeignete Comonomere vorliegen. Bevorzugt handelt es sich um ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer, alpha-Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymer oder N-Phenylmaleinimid-Acrylnitril-Copolymer.

40

Als Komponente A sind grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten und in der Literatur beschriebenen Styrol-Acrylnitril-Copolymere,  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymere, N-Phenylmaleinimid-Acrylnitril-Copolymer oder deren Mischungen einsetzbar, sofern deren Mischungen eine Viskositätszahl VZ (gemessen nach DIN 53727 bei 25 °C als 0,5 gew.-%ige Lösung in Dimethylformamid; diese Messmethode gilt auch für alle im folgenden genannten Viskositätszahlen VZ) gleich oder kleiner als 85 ml/g haben.

Bevorzugte Komponenten A sind aufgebaut aus 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, insbesondere 65 bis 78 Gew.-%, Styrol und 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 22 bis 35 Gew.-%, Acrylnitril sowie 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0 bis 3 Gew.-%, weitere Monomere, wobei die Gew.-% jeweils bezogen sind auf das Gewicht der Komponente A und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Weiterhin bevorzugte Komponenten A sind aufgebaut aus 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, insbesondere 65 bis 78 Gew.-%,  $\alpha$ -Methylstyrol und 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 22 bis 35 Gew.-%, Acrylnitril sowie 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0 bis 3 Gew.-%, weitere Monomere, wobei die Gew.-% jeweils bezogen sind auf das Gewicht der Komponente A und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Ebenfalls bevorzugte Komponenten A sind aufgebaut aus 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, insbesondere 65 bis 78 Gew.-%, N-Phenylmaleinimid und 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 22 bis 35 Gew.-%, Acrylnitril sowie 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0 bis 3 Gew.-%, weitere Monomere, wobei die Gew.-% jeweils bezogen sind auf das Gewicht der Komponente A und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Ebenfalls bevorzugte Komponenten A sind Mischungen dieser Styrol-Acrylnitril-Copolymere,  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymere und N-Phenylmaleinimid-Acrylnitril-Copolymere.

Als oben genannte weitere Monomere sind alle copolymerisierbaren Monomere einsetzbar wie beispielsweise p-Methylstyrol, t-Butylstyrol, Vinylnaphthalin, Alkylacrylate und/oder Alkylmethacrylate, beispielsweise solche mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>s</sub>-Alkylresten, N-Phenylmaleinimid oder deren Mischungen.

Die Copolymere der Komponente A lassen sich nach bekannten Methoden herstellen. Sie lassen sich z. B. durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen.

Komponente B:

Die Komponente B besteht bevorzugt aus einen oder mehreren schlagzäh-modifizierenden Pfropfkautschuken mit olefinischer Doppelbindung in der Kautschukphase. Die Komponente B ist ein Pfropfcopolymerisat mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und ist in den erfindungsgemäßen Formmassen mit einem Anteil von 5 bis 80, bevorzugt 10 bis 70 und besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% enthalten, bezogen auf die Summe der Komponenten A, B, C, D und/oder E, sowie falls vorhanden F und G. Das Pfropfpolymerisat B ist aufgebaut aus einer "weichen" kautschukelastischen, teilchenförmigen Pfropfgrundlage b<sub>1</sub>, und einer "harten" Pfropfaufgabe b<sub>2</sub>. Die Komponente B hat in der Regel einen Quellungsindex von 5 bis 20, bevorzugt von 6 bis 15 und besonders bevorzugt von 7 bis 13.

- Die Pfropfgrundlage  $b_1$  ist mit einem Anteil von 40 bis 90, bevorzugt 45 bis 85 und besonders bevorzugt 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B, enthalten. Man erhält die Pfropfgrundlage  $b_1$  durch Polymerisation von, bezogen auf  $b_1$ , 70 bis 100, bevorzugt 75 bis 100 und besonders bevorzugt 80 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens  $b_{11}$ , und 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 und besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren. Als konjugierte Diene  $b_{11}$  kommen Butadien, Isopren, Chloropren oder deren Mischungen in Betracht. Bevorzugt verwendet man Butadien oder Isopren oder deren Mischungen, ganz besonders Butadien.
- Der Bestandteil  $b_1$  der Formmassen kann außerdem auf Kosten der Monomeren  $b_{11}$  weitere Monomere  $b_{12}$  enthalten, welche die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Kerns in einem gewissen Bereich variieren. Als Beispiele für solche monoethylenisch ungesättigten Comonomere seien genannt: Styrol, alpha-Methylstyrol, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.
- Bevorzugt werden Styrol, alpha-Methylstyrol, n-Butylacrylat oder deren Mischungen als Monomere  $b_{12}$  verwendet, besonders bevorzugt Styrol und n-Butylacrylat oder deren Mischungen und ganz besonders bevorzugt Styrol. Styrol oder n-Butylacrylat oder deren Mischungen verwendet man insbesondere in Mengen von zusammengekommen bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf  $b_1$ .
- In einer besonderen Ausführungsform verwendet man eine Pfropfgrundlage aus, bezogen auf  $b_1$ :
- $b_{11}$  70 bis 99,9, bevorzugt 90 bis 99 Gew.-% Butadien, und
- $b_{12}$  0,1 bis 30, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% Styrol.
- Die Pfropfaufgabe  $b_2$  ist mit einem Anteil von 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55 und besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B enthalten.
- Man erhält die Pfropfaufgabe  $b_2$  durch Polymerisation von, bezogen auf  $b_2$ :
- $b_{21}$  65 bis 95, bevorzugt 70 bis 90 und besonders bevorzugt 72 bis 85 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren,
- $b_{22}$  5 bis 35, bevorzugt 10 bis 30 und besonders bevorzugt 15 bis 28 Gew.-% Acrylnitril,
- $b_{23}$  0 bis 30, bevorzugt 0 bis 20 und besonders bevorzugt 0 bis 15 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren.
- Als vinylaromatische Monomere kann Styrol und/oder alpha-Methylstyrol verwenden. Als weitere Monomere  $b_{23}$  kommen die weiter oben für die Komponente  $b_2$  genannten Monomere in Betracht. Insbesondere Methacrylate und Acrylate wie n-Butylacrylat sind geeignet. Ganz besonders geeignet als Monomeres  $b_{23}$  ist Methacrylat MMA, wobei eine Menge von bis zu 20 Gew.-% MMA, bezogen auf  $b_2$ , bevorzugt ist.

Die Pfropfpolymerisate werden nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation hergestellt. Üblicherweise polymerisiert man bei 20 bis 100, bevorzugt 30 bis 90°. In der Regel werden übliche Emulgatoren mitverwendet, beispielsweise Alkalimetallsalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, Sulfosuccinate, Ethersulfonate oder Harzseifen. Vorzugsweise nimmt man die Alkalimetallsalze, insbesondere die Na- und K-Salze, von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen.

In der Regel werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage b1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt.

Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung der Dispersion soviel Wasser, daß die fertige Dispersion einen Feststoffgehalt von 20 bis 50 Gew.-% hat. Üblicherweise wird bei einem Wasser/Monomeren-Verhältnis von 2:1 bis 0,7:1 gearbeitet.

Zum Starten der Polymerisationsreaktion sind alle Radikalbildner geeignet, die bei der gewählten Reaktionstemperatur zerfallen, also sowohl solche, die allein thermisch zerfallen, als auch solche, die dies in Gegenwart eines Redox-Systems tun. Als Polymerisationsinitiatoren kommen vorzugsweise Radikalbildner, beispielsweise Peroxide wie bevorzugt Peroxosulfate (etwa Natrium- oder Kaliumpersulfat) und Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril in Betracht. Es können jedoch auch Redox-Systeme, insbesondere solche auf Basis von Hydroperoxiden wie Cumolhydroperoxid, eingesetzt werden.

In der Regel werden die Polymerisationsinitiatoren in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage-Monomeren b11 und b12, eingesetzt.

Die Radikalbildner und auch die Emulgatoren werden dem Reaktionsansatz beispielsweise diskontinuierlich als Gesamtmenge zu Beginn der Reaktion, oder aufgeteilt in mehrere Portionen absatzweise zu Beginn und zu einem oder mehreren späteren Zeitpunkten zugefügt, oder kontinuierlich während eines bestimmten Zeitintervalls zugefügt. Die kontinuierliche Zugabe kann auch entlang eines Gradienten erfolgen, der z.B. auf- oder absteigend, linear oder exponentiell, oder auch stufenweise (Treppenfunktion) sein kann.

Ferner kann man Molekulargewichtsregler wie z.B. Ethylhexylthioglycolat, n- oder t-Dodecylmercaptan oder andere Mercaptane, Terpinole und dimeres  $\alpha$ -Methylstyrol oder andere, zur Regelung des Molekulargewichts geeigneten Verbindungen, mitverwenden. Die Molekulargewichtsregler werden dem Reaktionsansatz diskontinuierlich oder kontinuierlich zugefügt, wie dies für die Radikalbildner und Emulgatoren zuvor beschrieben wurde.

Zur Einhaltung eines konstant bleibenden pH-Wertes, der vorzugsweise bei 6 bis 9 liegt, kann man Puffersubstanzen wie Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Natriumhydrogencarbonat oder Puffer auf

Basis Citronensäure/Citrat, mitverwenden. Regler und Puffersubstanzen werden in den üblichen Mengen eingesetzt, so daß sich nähere Angaben hierzu erübrigen.

5 In einer besonderen bevorzugten Ausführungsform fügt man während der Pfropfung der Pfropfgrundlage b1 mit den Monomeren b21 bis b23 ein Reduktionsmittel zu.

10 Man kann die Pfropfgrundlage in einer besonderen Ausführungsform auch durch Polymerisation der Monomeren b1 in Gegenwart eines feinteiligen Latex herstellen (sog. "Saatlatex-Fahrweise" der Polymerisation). Dieser Latex wird vorgelegt und kann aus kautschukelastische Polymere bildenden Monomeren, oder auch aus anderen Monomeren, wie sie bereits genannt wurden, bestehen. Geeignete Saatlatexes bestehen beispielsweise aus Polybutadien oder Polystyrol.

15 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann man die Pfropfgrundlage b1 im sogenannten Zulaufverfahren herstellen. Bei diesem Verfahren wird ein bestimmter Anteil der Monomeren b1 vorgelegt und die Polymerisation gestartet, wonach man den Rest der Monomeren ("Zulaufanteil") a1) als Zulauf während der Polymerisation zufügt. Die Zulaufparameter (Gestalt des Gradienten, Menge, Dauer, etc.) hängen von den anderen Polymerisationsbedingungen ab. Sinngemäß gelten auch hier die zur Zugabeweise des Radikalstartes bzw. Emulgators gemachten Ausführungen. Bevorzugt beträgt beim Zulaufverfahren der vorgelegte Anteil der Monomeren b1 5 bis 50, besonders bevorzugt 8 bis 40 Gew.-%, bezogen auf b1. Bevorzugt läßt man den Zulaufanteil von a1) innerhalb 1 - 18 Stunden, insbesondere 2 - 16 Stunden, ganz besonders 4 bis 12 Stunden, zulaufen.

25 Weiterhin eignen sich auch Pfropfpolymerisate mit mehreren "weichen" und "harten" Schalen, z.B. des Aufbaus b1-b2-b1-b2, oder b2-b1-b2, vor allem im Falle größerer Teilchen.

30 Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Menge und Dosierung des Emulgators und der anderen Polymerisationshilfsstoffe werden bevorzugt so gewählt, daß der erhaltene Latex des Pfropfpolymerisates B, eine mittlere Teilchengröße, definiert durch den d50-Wert der Teilchengrößenverteilung, von 80 bis 800, bevorzugt 80 bis 600 und besonders bevorzugt 85 bis 400 aufweist gemessen mit Hilfe der HDC (W. Wohlleben and H. Schuch in Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes, 2010, Editors: Luis M. Gugliotta and Jorge R. Vega, p. 130 - 153).

35 Man stimmt die Reaktionsbedingungen so aufeinander ab, daß die Polymerisat-Teilchen von B eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen, also eine Größenverteilung mit zwei mehr oder weniger ausgeprägten Maxima. Das erste Maximum ist deutlicher ausgeprägt (vergleichsweise schmaler Peak) als das zweite und liegt in der Regel bei 25 bis 200, bevorzugt 60 bis 170  
40 besonders bevorzugt 70 bis 150 nm. Das zweite Maximum liegt in der Regel bei 150 bis 800, bevorzugt 180 bis 700, besonders bevorzugt 200 bis 600 nm. Dabei liegt das zweite Maximum (150 bis 800 nm) bei größeren Teilchengrößen als das erste Maximum (25 bis 200 nm).

- Bevorzugt wird die bimodale Teilchengrößenverteilung durch eine (teilweise) Agglomeration der Polymerteilchen erzielt. Dazu kann beispielsweise wie folgt vorgegangen werden: Man polymerisiert die Monomeren  $b_1$ , welche den Kern aufbauen, bis zu einem Umsatz von üblicherweise mindestens 90, bevorzugt größer 95 %, bezogen auf die eingesetzten Monomeren. Dieser Umsatz ist in der Regel nach 4 bis 20 Stunden erreicht. Der erhaltene Kautschuklatex hat eine mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  von maximal 200 nm und eine enge Teilchengrößenverteilung (nahezu monodisperses System).
- 5 In der zweiten Stufe wird der Kautschuklatex agglomeriert. Dies geschieht in der Regel durch Zugabe einer Dispersion eines Acrylesterpolymerisates. Vorzugsweise werden Dispersionen von Copolymerisaten von (C1-C4-Alkyl)estern der Acrylsäure, vorzugsweise von Ethylacrylat, mit 0,1 bis 10 Gew.-% polare Polymerisate bildenden Monomeren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid, N-Methylolmethacrylamid oder N-Vinylpyrrolidon, eingesetzt. Bevorzugt ist eine Zusammensetzung aus 80-98 % Ethylacrylat und 2-20 % Methacrylamid, besonders bevorzugt ist eine Zusammensetzung aus 90-98 % Ethylacrylat und 2-10 % Methacrylamid. Die Agglomerierdispersion kann gegebenenfalls auch mehrere der genannten Acrylesterpolymerisate enthalten.
- 10
- 15
- 20 Die Konzentration der Acrylesterpolymerisate in der zur Agglomeration verwendeten Dispersion soll im allgemeinen zwischen 3 und 40 Gew.-% liegen. Bei der Agglomeration werden 0,2 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-Teile der Agglomerierdispersion auf 100 Teile des Kautschuklatex, jeweils berechnet auf Feststoffe, eingesetzt. Die Agglomeration wird durch Zugabe der Agglomerierdispersion zum Kautschuk durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Zugabe ist normalerweise nicht kritisch, im allgemeinen dauert sie etwa 1 bis 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen 20 und 90°C, vorzugsweise zwischen 30 und 75°C.
- 25
- Außer mittels einer Acrylesterpolymerisat-Dispersion kann der Kautschuklatex auch durch andere Agglomeriermittel wie z.B. Essigsäureanhydrid, agglomeriert werden. Auch eine Agglomeration durch Druck oder Einfrieren (Druck- bzw. Gefrieragglomeration) ist möglich. Die genannten Methoden sind dem Fachmann bekannt.
- 30
- Unter den genannten Bedingungen wird nur ein Teil der Kautschukteilchen agglomeriert, so daß eine bimodale Verteilung entsteht. Dabei liegen nach der Agglomeration im allgemeinen mehr als 50, vorzugsweise zwischen 75 und 95 % der Teilchen (Zahlen-Verteilung) im nicht agglomerierten Zustand vor. Der erhaltene teilagglomerierte Kautschuklatex ist verhältnismäßig stabil, so daß er ohne weiteres gelagert und transportiert werden kann, ohne daß Koagulation eintritt.
- 35
- Um eine bimodale Teilchengrößenverteilung des Pfropfpolymerisates B zu erzielen, ist es auch möglich, zwei verschiedene Pfropfpolymerisate B' und B'', die sich in ihrer mittleren Teilchengröße unterscheiden, getrennt voneinander in üblicher Weise herzustellen und die Pfropfpolymerisate B' und B'' im gewünschten Mengenverhältnis zusammenzugeben.
- 40

Üblicherweise wird die Polymerisation der Pfropfgrundlage b<sub>1</sub> durch Wahl der Reaktionsbedingungen so geführt, daß eine Pfropfgrundlage mit einem bestimmten Vernetzungszustand resultiert.

5 Als hierfür wesentliche Parameter sind beispielhaft anzuführen die Reaktionstemperatur und -dauer, das Verhältnis von Monomeren, Regler, Radikalstarter und beispielsweise beim Zulaufverfahren, die Zulaufgeschwindigkeit und die Menge und der Zugabezeitpunkt von Regler und Initiator.

10 Eine Methode zur Charakterisierung des Vernetzungszustandes von vernetzten Polymerteilchen ist die Messung des Quellungsindex QI, der ein Maß für die Quellbarkeit eines mehr oder weniger stark vernetzten Polymeren durch ein Lösemittel ist. Übliche Quellungsmittel sind beispielsweise Methyläthylketon oder Toluol. Üblicherweise liegt der QI der ungeproften erfindungsgemäßen Formmassen b<sub>1</sub> im Bereich QI = 10 bis 60, bevorzugt bei 15 bis 55 und besonders bevorzugt bei 20 bis 50 in Toluol.

15 Eine andere Methode zur Charakterisierung des Vernetzungszustandes ist die Messung von NMR-Relaxationszeiten der beweglichen Protonen, die sog. T<sub>2</sub>-Zeiten. Je stärker vernetzt ein bestimmtes Netzwerk ist, desto niedriger liegen seine T<sub>2</sub>-Zeiten. Übliche T<sub>2</sub>-Zeiten für die erfindungsgemäßen Pfropfgrundlagen b<sub>1</sub> sind mittlere T<sub>2</sub>-Zeiten im Bereich 2,0 bis 4,5 ms, bevorzugt 2,5 bis 4,0 ms und besonders bevorzugt 2,5 bis 3,8 ms, gemessen an verfilmten Proben bei 80°C.

25 Ein weiteres Maß für die Charakterisierung der Pfropfgrundlage und deren Vernetzungszustand ist der Gelgehalt, d.h. derjenige Produktanteil, der vernetzt und damit in einem bestimmten Lösemittel nicht löslich ist. Sinnvollerweise wird der Gelgehalt im gleichen Lösemittel wie der Quellungsindex bestimmt. Übliche Gelgehalte der erfindungsgemäßen Pfropfgrundlagen b<sub>1</sub> liegen im Bereich 50 bis 90 %, bevorzugt 55 bis 85 % und besonders bevorzugt 60 bis 80 %.

30 Die Bestimmung des Quellungsindex geschieht beispielsweise nach folgendem Verfahren: ca. 0,2 g des Feststoffes einer durch Verdampfen des Wassers verfilmten Pfropfgrundlagendispersion werden in einer genügend großen Menge (z.B. 50 g) Toluol angequollen. Nach z.B. 24 h wird das Toluol abgesaugt und die Probe ausgewogen. Nach Trocknen der Probe im Vakuum wird erneut ausgewogen. Der Quellungsindex ist das Verhältnis der Auswaage nach dem Quellungsvorgang zu der Auswaage trocken nach der erneuten Trocknung. Dementsprechend er-  
35 rechnet sich der Gelanteil aus dem Verhältnis der Trokenauswaage nach dem Quellschritt zur Einwaage vor dem Quellschritt (x 100 %)

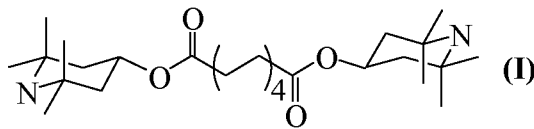
40 Die Bestimmung der T<sub>2</sub>-Zeit geschieht durch Messen der NMR-Relaxation einer entwässerten und verfilmten Probe der Pfropfgrundlagendispersion. Hierzu wird beispielsweise die Probe nach Ablüften über Nacht bei z.B. 60°C 3 h im Vakuum getrocknet und dann mit einem geeigneten Meßgerät, z.B. minispec-Gerät der Fa. Bruker, bei 80°C vermessen. Vergleichbar sind nur Proben, die nach der gleichen Methode vermessen wurden, da die Relaxation deutlich temperaturabhängig ist.

- Die Herstellung der Pfpfauflage b2 kann unter den gleichen Bedingungen wie die Herstellung der Pfpfgrundlage b1 erfolgen, wobei man die Auflage b2 in einem oder mehreren Verfahrensschritten herstellen kann. Beispielsweise kann man bei einer zweistufigen Pfpfung zunächst Styrol bzw.  $\alpha$ -Methylstyrol alleine und danach Styrol und Acrylnitril in zwei aufeinanderfolgenden Schritten polymerisieren. Diese zweistufige Pfpfung (zunächst Styrol, dann Styrol/Acrylnitril) ist eine bevorzugte Ausführungsform. Weitere Einzelheiten zur Herstellung der Pfpfpolymerisate B sind in den DE-OS 12 60 135 und 3 1 49 358 beschrieben.
- 5
- 10 Es ist vorteilhaft, die Pfpfpolymerisation auf die Pfpfgrundlage b1 wiederum in wässriger Emulsion durchzuführen. Sie kann im gleichen System wie die Polymerisation der Pfpfgrundlage vorgenommen werden, wobei weiter Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Diese müssen mit den zur Herstellung der Pfpfgrundlage a1) verwendeten Emulgatoren bzw. Initiatoren nicht identisch sein. So kann z.B. zweckmäßig sein, als Initiator für die Herstellung
- 15 der Pfpfgrundlage b1 ein Persulfat zu verwenden, zur Polymerisation der Pfpfhülle b2 jedoch ein Redoxinitiatorsystem einzusetzen. Im übrigen gilt für die Wahl von Emulgator, Initiator und Polymerisationshilfsstoffen das bei der Herstellung der Pfpfgrundlage b1 gesagte. Das aufzupfpfende Monomergemisch kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben
- 20 werden.
- Soweit bei der Pfpfung der Pfpfgrundlage b1 nicht gepfpfte Polymere aus den Monomeren b2 entstehen, werden die Mengen, die in der Regel unter 10 Gew.-% von b2 liegen, der Masse der Komponente B zugeordnet.
- 25
- Die erfindungsgemäßen Pfpfcopolymerisate B können so weiterverwendet werden, wie sie in der Reaktionsmischung anfallen, beispielsweise als Latexemulsion oder -dispersion. Alternativ und wie es für die meisten Anwendungen bevorzugt ist, können sie aber auch in einem weiteren Schritt aufgearbeitet werden. Maßnahmen zur Aufarbeitung sind dem Fachmann bekannt. Dazu
- 30 zählt z.B., dass die Pfpfcopolymerisate B aus der Reaktionsmischung isoliert werden, z.B. durch Sprühtrocknung, Scherung oder durch Fällen mit starken Säuren oder mittels Nukelierungsmitteln wie anorganischen Verbindungen z.B. Magnesiumsulfat. Die in der Reaktionsmischung vorliegenden Pfpfcopolymerisate B können aber auch dadurch aufgearbeitet werden, dass sie ganz oder teilweise entwässert werden. Ebenso ist es möglich, die Aufarbeitung mittels
- 35 einer Kombination der genannten Maßnahmen vorzunehmen.
- Üblicherweise liegt der QI der Propfpolymerisate im Bereich  $QI = 5$  bis 20, bevorzugt bei 6 bis 15 und besonders bevorzugt bei 7 bis 13
- 40
- Das Mischen der Komponenten A und B zur Herstellung der Formmasse kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn diese Komponenten beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen

und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen dieser Komponenten durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wässrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wässriger Dispersion erhaltenen Produkte B der Pfropfcopolymerisation können auch nur teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Hartmatrix A vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pfropfcopolymerisate B erfolgt.

Komponente C:

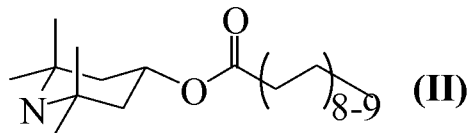
Als Komponente C der erfindungsgemäßen Formmassen wird eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt:



Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 52829-07-9) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise US-A-4 396 769 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von BASF SE unter der Bezeichnung Tinuvin® 770.

Komponente D:

Als Komponente D der erfindungsgemäßen Formmassen wird eine Verbindung der Formel (II) eingesetzt:

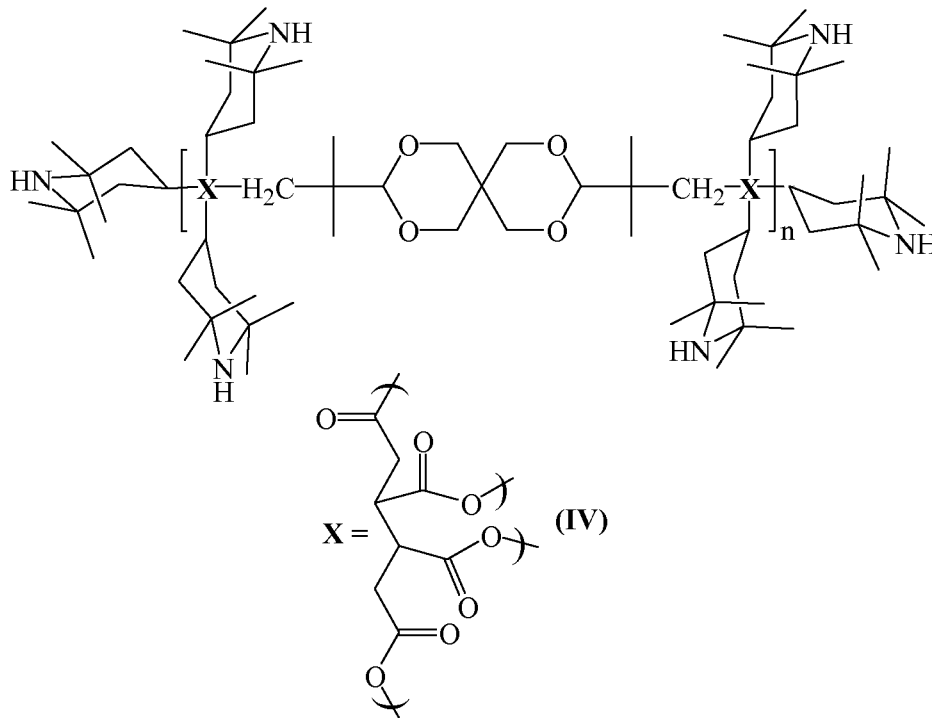


Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 167078-06-0) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (Carlsson et al., Can. Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition (1982), 20(2), 575-82). Vertrieben wird es von Cytec Industries unter der Bezeichnung Cyasorb® 3853.

Komponente E:

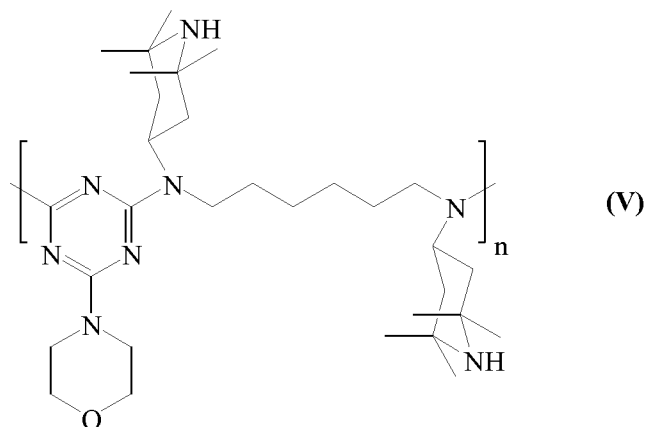
Als Komponente E der erfindungsgemäßen Formmassen kann eine Verbindung der Formel (III) eingesetzt werden:





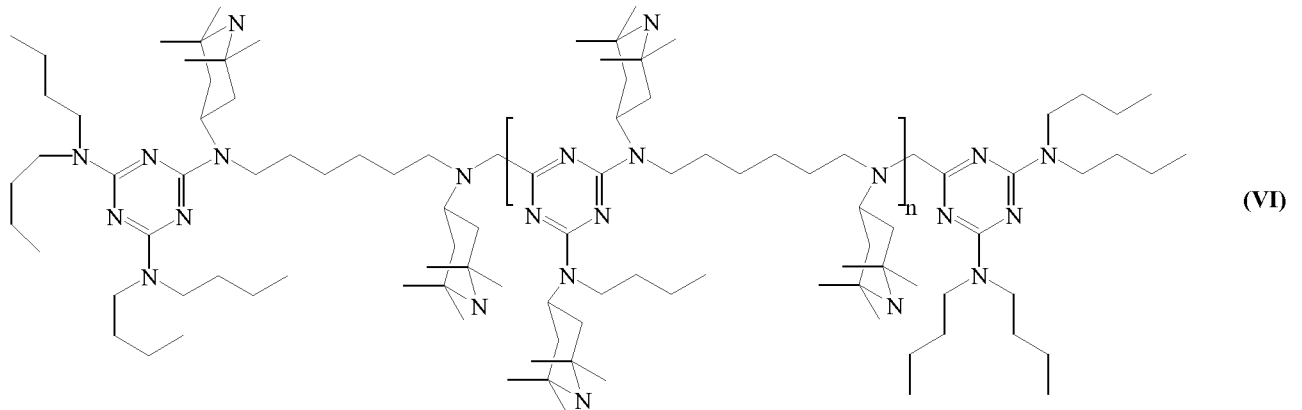
5 Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 101357-37-3) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise US-A-5 208 132 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von ADEKA unter der Bezeichnung Adeka Stab® LA-68.

10 Als weitere Komponente E der erfindungsgemäßen Formmassen kann eine Verbindung der Formel (V) eingesetzt werden:



15 Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 82451-48-7) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise US-A-4 331 586 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von der Cytec Industries unter der Bezeichnung Cyasorb® UV-3346.

Als weitere Komponente E der erfindungsgemäßen Formmassen kann eine Verbindung der Formel (VI) eingesetzt werden:



5

Dieses sterisch gehinderte Amin (CAS Nummer 192268-64-7) und seine Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise EP-A-782 994 und den darin zitierten Literaturstellen). Vertrieben wird es von BASF. unter der Bezeichnung Chimasorb® 2020.

10

Komponente F:

Neben den Komponenten A, B, C, D und E können die erfindungsgemäßen Formmassen einen oder mehrere, von den Komponenten C, D und E verschiedene Zusatzstoffe bzw. Additive, die für Kunststoffmischungen typisch und gebräuchlich sind, enthalten.

15

Als solche Zusatzstoffe bzw. Additive seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Färbemittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere die Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer sind üblicherweise Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

20

25

Als Komponente E geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch „Vitamin E“ bzw. analog aufgebaute Verbindungen. Auch Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und andere Verbindungen sind geeignet. Diese werden üblicherweise in Mengen von 0 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Formmassen) verwendet.

30

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen -sofern vorhanden - im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Formmassen).

Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylene oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage, die üblichen Mengen betragen - sofern vorhanden - 0,05 bis 5 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Formmassen). Pigmente, Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titandioxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind ebenfalls verwendbar.

Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 4 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Formmassen) verwendet.

#### Komponente G:

Als Komponente G enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen von den Komponenten C, D, E und F verschiedene faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen. Dabei handelt es sich vorzugsweise um kommerziell erhältliche Produkte, beispielsweise Kohlenstofffasern und Glasfasern. Verwendbare Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20  $\mu\text{m}$ . Es können sowohl Endlosfasern als auch Schnittglasfasern (staple) oder Rovings mit einer Länge von 1 bis 10 mm, vorzugsweise 3 bis 6 mm, eingesetzt werden.

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

Neben den Komponenten A, B, C, D und ggf. E und F können die erfindungsgemäßen Formmassen weitere Polymere enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen aus den Komponenten kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten durch Schmelzevermischung, beispielsweise gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, z. B. bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 400°C, bevorzugt von 180 bis 280°C, wobei die Komponenten, in einer bevorzugten Ausführungsform, zuvor aus den bei den jeweiligen Herstellschritten erhaltenen Reaktionsmischungen teilweise oder vollständig isoliert worden sind. Beispielsweise können die Pfcopolymerisate B als feuchte Krümel mit einem Granulat des vinylaromatischen Copolymers A vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung zu den beschriebenen Pfcopolymerisaten erfolgt. Die Komponenten können in jeweils reiner Form

geeigneten Mischvorrichtungen, insbesondere Extrudern, bevorzugt Doppelschneckenextrudern, zugeführt werden. Es können aber auch einzelne Komponenten, beispielsweise A und B, zuerst vorgemischt und anschließend mit weiteren Komponenten A oder B oder anderen Komponenten, beispielsweise C und D, vermischt werden. Die Komponente A kann dabei als vorab  
5 separat hergestellte Komponente eingesetzt werden; es ist aber auch möglich, den Acrylatkautschuk und das vinylaromatische Copolymer unabhängig voneinander zu dosieren. In einer Ausführungsform wird zuerst ein Konzentrat, beispielsweise der Komponenten B und C in der Komponente A hergestellt (sogenannte Additiv-Batches oder Masterbatches) und anschließend mit den gewünschten Mengen der restlichen Komponenten vermischt. Die Formmassen können  
10 nach dem Fachmann bekannten Verfahren beispielsweise zu Granulaten, oder aber auch direkt zu beispielsweise Formkörpern verarbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zu Folien, Formkörpern oder Fasern verarbeitet werden. Diese Folien, Formkörpern oder Fasern sind insbesondere für den Einsatz im Außenbereich, d.h. unter Witterungseinfluß, geeignet.  
15

Diese Folien, Formkörpern oder Fasern können nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt werden. Insbesondere kann die Herstellung durch Thermoformen, Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen, Preßsintern, Tiefziehen oder Sintern, vorzugsweise durch Spritzgießen, erfolgen.  
20

Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen gegenüber den bekannten stabilisierten Formmassen eine nochmals verbesserte Witterungsbeständigkeit, d.h. eine nochmals verbesserte Wärme-, Licht- und/oder Sauerstoffbeständigkeit, auf.  
25

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele:

30

Meßmethoden:

Als ein Maß für die Witterungsbeständigkeit wurde an Prüfkörpern (60 x 60 x 2mm, hergestellt nach ISO 294 in einem Familienwerkzeug, bei einer Massetemperatur von 260°C und einer  
35 Werkzeugtemperatur von 60°C) eine Bewitterung gemäß Xenontest nach ISO 4892/2, Verfahren A, außen, durchgeführt. Nach den in Tabelle 1 genannten Bewitterungszeiten erfolgten die Messung des Oberflächenglanzes aller Proben nach DIN 67530 bei 60° Betrachtungswinkel.

Als weiteres Maß für die Witterungsbeständigkeit wurde die Änderung im Farbraum  $\Delta E$  nach  
40 DIN 52 336 aus  $\Delta L$ ,  $\Delta A$  und  $\Delta B$  nach DIN 6 174 berechnet.

## Einsatzstoffe

5 Komponenten oder Produkte mit vorangestelltem "V-" sind nicht erfindungsgemäß und dienen zum Vergleich.

Als Komponenten A und B (bzw. V-A zum Vergleich) wurden eingesetzt:

10 AB-i: ein butadienkautschukmodifiziertes Styrol-Acrylnitril-Copolymer (ABS) mit Quellungsindex 9 in Toluol für A6 beim Nachstellen des Beispiels 11 aus der DE 197 28 629 A 1. Anstelle von Komponente B 1 wurde ein Styrol-Acrylnitril Copolymer mit einer Viskositätszahl von 81 mit einem Molekulargewicht von 141 .000, gemessen mit Hilfe von SEC-MALLS, (Chi-san Wu, Handbook of size exclusion chromatography and related techniques, Page 19) verwendet.

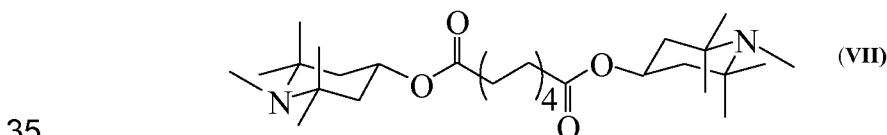
15 V-AB-ii: ein butadienkautschukmodifiziertes Styrol-Acrylnitril-Copolymer (ABS) mit einem Quellungsindex von 23.1 in Toluol in Abwandlung des Beispiels 11 aus der DE 197 28 629 A 1 präpariert mit 40% mehr tert.-Dodecylmercaptan in K4. Anstelle von Komponente B 1 wurde ein Styrol-Acrylnitril Copolymer mit einer Viskositätszahl von 81 mit einem Molekulargewicht von 141 .000, gemessen mit Hilfe von SEC-MALLS, (Chi-san Wu, Handbook of size exclusion chromatography and related techniques, Page 19) verwendet.

25 V-AB-iii: ein von der BASF SE unter der Bezeichnung Polystyrol® 158K kommerziell vertriebenes Polystyrol.

Als Komponente C (bzw. V-C zum Vergleich) wurde eingesetzt:

30 C-i: eine Verbindung der Formel (I), kommerziell vertrieben von BASF SE unter der Bezeichnung Tinuvin® 770.

V-C-ii: eine Verbindung der Formel (VII), kommerziell vertrieben von BASF SE unter der Bezeichnung Tinuvin® 765.

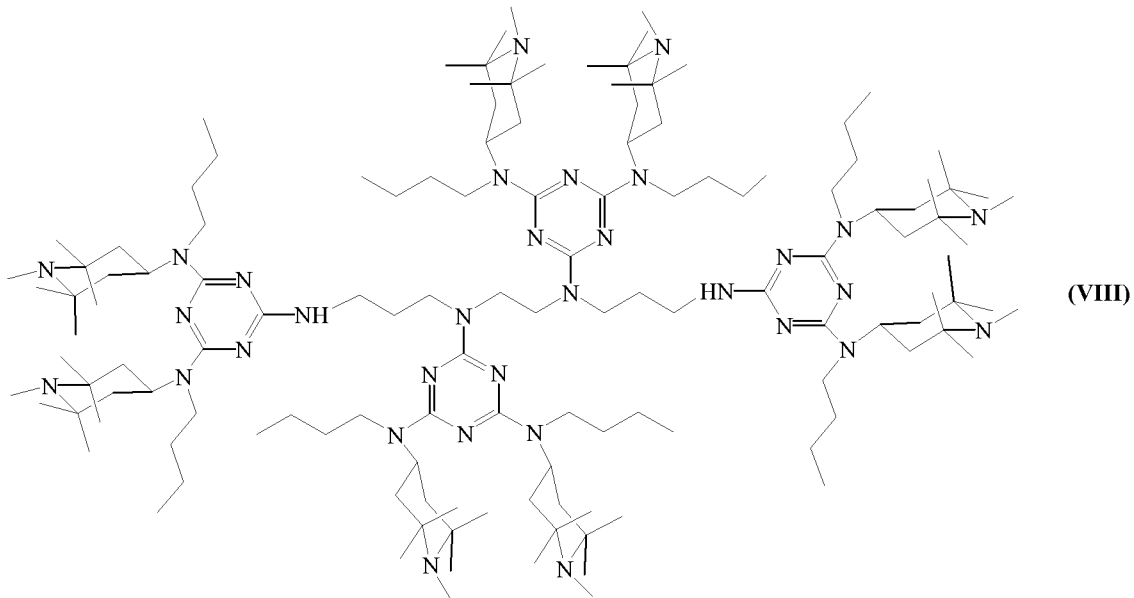


Als Komponente D wurde eingesetzt:

40 D-i: eine Verbindung der Formel (II), kommerziell vertrieben von Cytec Industries unter der Bezeichnung Cyasorb® 3853.

Als Komponente E (bzw. V-E zum Vergleich) wurde eingesetzt:

- E-i: eine Verbindung der Formel (III), kommerziell vertrieben von BASF SE unter der Bezeichnung Chimassorb® 944.
- 5 E-ii: eine Verbindung der Formel (IV), kommerziell vertrieben von Adeka unter der Bezeichnung Adeka Stab® LA-68.
- E-iii: eine Verbindung der Formel (V), kommerziell vertrieben von Cytec industries unter der Bezeichnung Cyasorb® UV-3346.
- 10 V-E-iii: ein hochmolekulares sterisch gehindertes Amin, CAS-Nummer 106990-43-6, kommerziell vertrieben von SABO S.p.A. unter der Bezeichnung Sabostab® 119.



Als Komponente F (bzw. V-F zum Vergleich) wurde eingesetzt:

- 15 F-i: Ruß Typ Black Pearls 880, kommerziell vertrieben von Cabot Corporation

Herstellung der Formmassen und Formkörper:

- 20 Die Komponenten A, B, C und D (jeweilige Gewichtsteile siehe Tabelle 1) wurden in einem Zweischnellenextruder ZSK30 von Fa. Werner & Pfleiderer bei 250°C homogenisiert und in ein Wasserbad extrudiert. Die Extrudate wurden granuliert und getrocknet. Aus den Granulaten
- 25 stellte man auf einer Spritzgussmaschine bei 260°C Schmelzetemperatur und 60°C Werkzeugoberflächentemperatur Prüfkörper her und bestimmte die in Tabelle 1 genannten Eigenschaften.

Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen  
(vorangestelltes V: zum Vergleich)

Beispiel	1	2	3	4	V-5	V-6	V-7	V-8	V-9
Zusammen- setzung									
AB-i	97	97	97	97	-	-	-	97	97
V-AB-ii	-	-	-	-	97	99,75	-	-	-
V-AB-iii	-	-	-	-	-	-	99,8	-	-
C-i	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,05	0,1		0,5
V-C-ii	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-
D-i	0,5	0,25	0,25	0,25	0,25	0,05	-	0,25	-
E-i	-	0,25	-	-	0,25	0,1	0,1	0,25	-
E-ii	-	-	0,25	-	-	-	-	-	-
E-iii	-	-	-	0,25	-	-	-	-	-
V-E-iv	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
F-i	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Eigenschaften									
Glanz nach									
0 h BWZ	97	96	98	96	83	89	102	98	96
500 h BWZ	83	88	87	87	71	65	101	78	74
1000 h BWZ	27	32	35	33	11	5	7	3	2
$\Delta E$ nach									
0 h BWZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0
500 h BWZ	0,3	0,2	0,3	0,3	1,1	1,4	1,2	1,4	1,8
1000 h BWZ	0,8	0,6	0,7	0,6	1,7	2,3	3,8	3,8	4,2

5

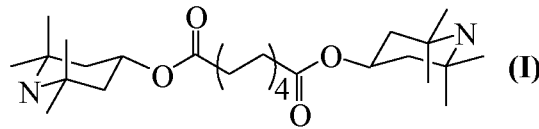
Die Beispiele belegen, daß die erfindungsgemäßen Formmassen gegenüber den bekannten stabilisierten Formmassen eine nochmals verbesserte Witterungsbeständigkeit, d.h. eine nochmals verbesserte Wärme-, Licht-, und/oder Sauerstoffbeständigkeit, aufweisen. Die Zusammensetzung ist in Gewichtsanteilen gegeben und die Abkürzung BWZ steht für Bewitterungszeit.

10

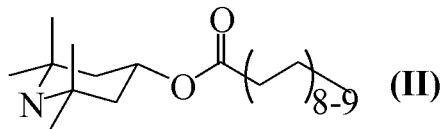
Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse, enthaltend:

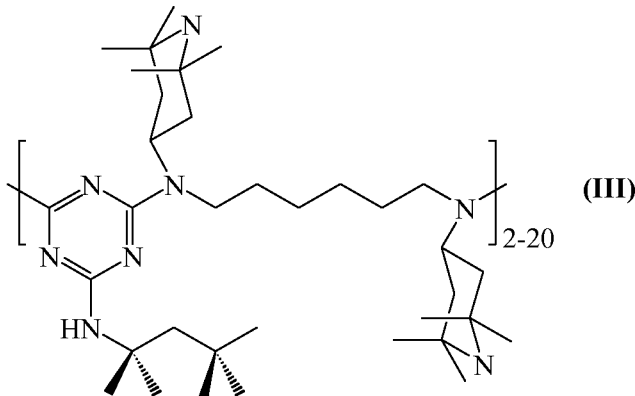
- 5 a) 3 bis 94,6 Gew.-% eines oder mehrerer Styrolcopolymeren als Komponente A
- b) 5 bis 95,2 Gew.-% eines oder mehrerer schlagzäh-modifizierender Propfkautschuke mit olefinischer Doppelbindung in der Kautschukphase als Komponente B
- 10 c) 0,2 bis 0,9 Gew.-% einer Verbindung der Formel (I) als Komponente C:



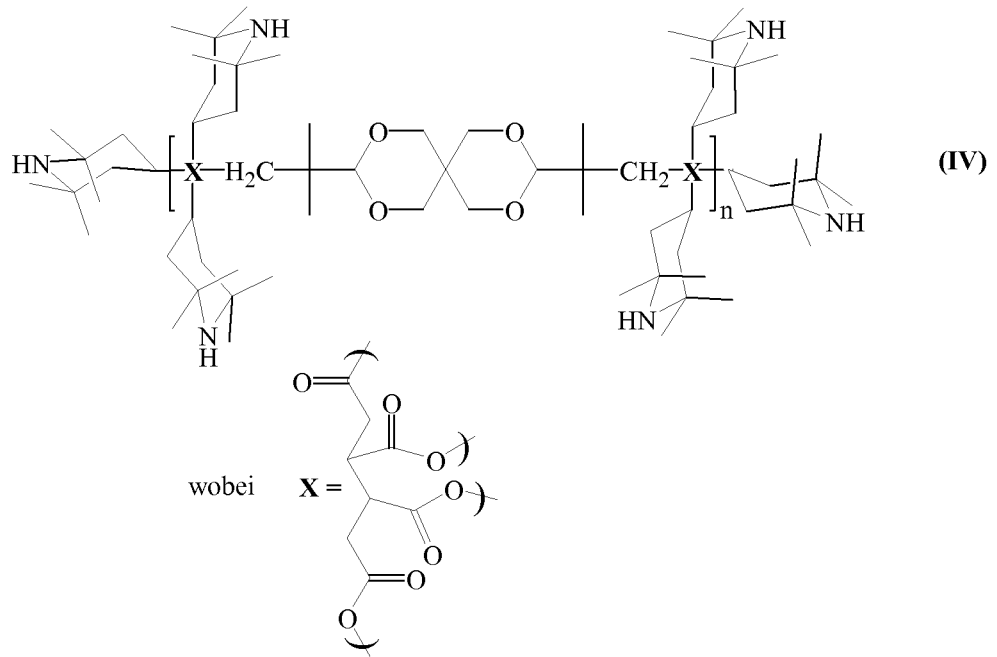
- 15 d) 0 bis 0,9 Gew.-% eines Gemisches der Formel (II) als Komponente D:



- e) 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (III) als Komponente E:

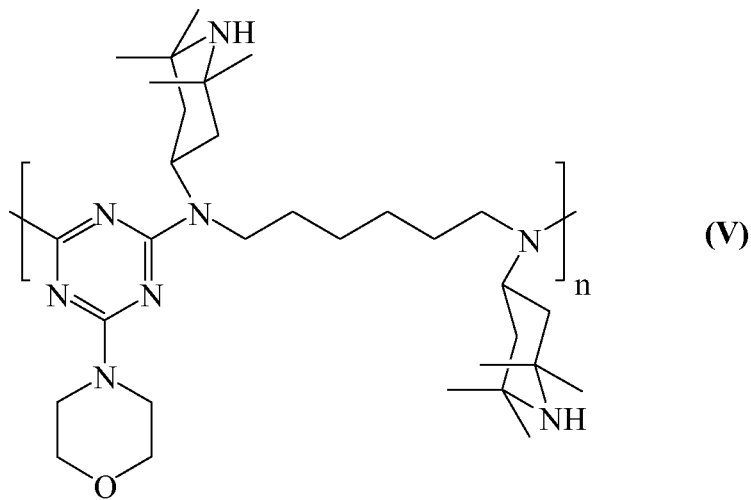


20 oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (IV):

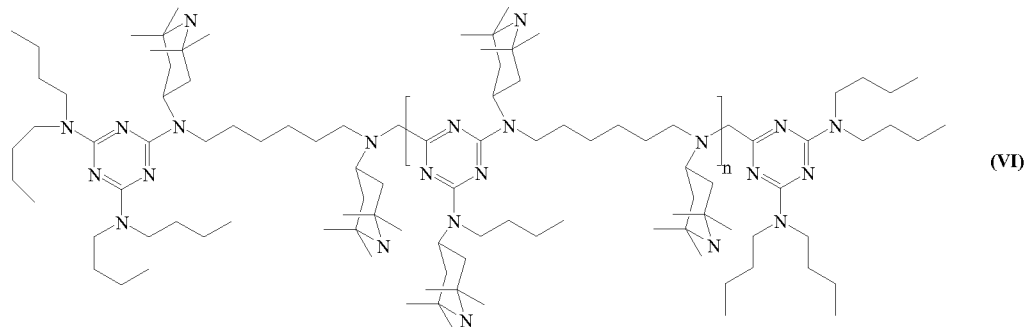


oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (V):

5



oder 0 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung der Formel (VI):



10

f) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Zusatzstoffe, die von den Komponenten C,D und E verschieden sind, als Komponente F, und

g) 0 bis 40 Gew.-% faser- oder teilchenförmiger Füllstoffe als Komponente G,

5

mit der Maßgabe, wenn Komponente D 0 Gew.-% beträgt, die Komponente E 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-% eine oder mehre der Verbindungen III, IV, V oder VI beträgt, wobei die Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis G bezogen sind und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

10

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Quellungsindex der Komponente B 5 bis 20 beträgt.

15

3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente A ein Copolymerisat aus Acrylnitril, Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol, Phenylmaleinimid, Methacrylsäuremethylester oder deren Mischungen einsetzt.

20

4. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente B ein Gemisch aus einem Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Pfropfpolymerisat einsetzt, das

25

50 bis 80 Gew.-% bezogen auf B eines elastomer vernetzten Butadien-Polymerisat B1 und 50 bis 20 Gew.-% bezogen auf B einer Propfhülle B2 aus einem vinylaromatischen Monomeren und einem oder mehreren polaren, copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls einem weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomer im Gewichtsverhältnis 85:15 bis 75:25 enthält.

30

5. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Teilchendurchmesser von Komponente B zwischen 50 bis 800 nm liegt.

35

6. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten C zu D im Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:1 und Komponenten D zu E im Gewichtsverhältnis von 2:1 bis 0,5:1 einsetzt.

40

7. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als vinylaromatische Komponente in B2 Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol einsetzt.

8. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als ethylenisch ungesättigte Komponente in B2 Acrylnitril und/oder Alkylmethacrylate und/oder Alkylacrylate mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>s</sub>-Alkylresten einsetzt.

9. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponente B bimodal einsetzt.
- 5 10. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten A bis F bei Temperaturen von 100 bis 300°C und einem Druck von 1 bis 50 bar in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt, anschließend knetet und extrudiert.
- 10 11. Verwendung von thermoplastischen Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern.
12. Verwendung der thermoplastischen Formmassen nach Anspruch 11 zur Herstellung von Formkörpern für KFZ-Bauteile oder Teile von Elektronikgeräten.
- 15 13. Formkörper, Fasern oder Folien aus einer thermoplastischen Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2011/060725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C08L25/12 C08L55/02 C08K5/3415 C08K5/3435 C08K5/3492  
 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 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
 EPO-Internal , WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	US 4 957 953 A (KI KKAWA KAZUMI [JP] ET AL) 18 September 1990 (1990-09-18) Claims ; example 4 -----	1-13
X	DATABASE WPI Week 201037 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-F96426 XP002661790, - & CN 101 709 133 A (SUZHOU XUGUANG POLYMER CO LTD) 19 May 2010 (2010-05-19) abstract -----	1-13
X	DE 103 16 198 AI (CIBA SC HOLDING AG [CH] ) 30 October 2003 (2003-10-30) cited in the application Claims ; examples -----	1-13

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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search <b>27 October 2011</b>	Date of mailing of the international search report <b>08/11/2011</b>
---	---

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  <b>Enrique de Los Arcos</b>
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/060725

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	<p>DATABASE WPI  Week 200508  Thomson Scientific, London, GB;  AN 2005-068390  XP002661791 ,  -&amp; JP 2004 346237 A (UMG ABS KK)  9 December 2004 (2004-12-09)  abstract</p>	1-13
A	<p>-----  wo 2008/031719 AI (BASF AG [DE] ; DEARMITT  CHRIS [DE] ; MC KEE GRAHAM EDMUND [DE] ;  EHRENSTE) 20 March 2008 (2008-03-20)  cited in the application  Claims ; examples  -----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/060725

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4957953	A	18-09-1990	JP 1153749 A
			JP 2582385 B2
-----			
CN 101709133	A	19-05-2010	NONE
-----			
DE 10316198	AI	30-10-2003	AR 039281 AI
			AU 2003203667 AI
			BE 1016277 A5
			BR 0300968 A
			CA 2425095 AI
			CN 1451684 A
			ES 2203344 AI
			FR 2838446 AI
			GB 2387387 A
			IL 155336 A
			JP 4210991 B2
			JP 2004002808 A
			MX PA03002962 A
			NL 1023157 C2
			NL 1023157 AI
			SE 526436 C2
			SE 0300956 A
			US 2006124904 AI
			US 2003225191 AI
			ZA 200302724 A
-----			
JP 2004346237	A	09-12-2004	NONE
-----			
Wo 2008031719	AI	20-03-2008	NONE
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/060725

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L25/12 C08L55/02 C08K5/3415 C08K5/3435 C08K5/3492 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L C08K		
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, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 957 953 A (KI KKAWA KAZUMI [JP] ET AL) 18. September 1990 (1990-09-18) Ansprüche; Bei spi el 4 -----	1-13
X	DATABASE WPI Week 201037 Thomson Sci enti f i c, London, GB; AN 2010-F96426 XP002661790, - & CN 101 709 133 A (SUZHOU XUGUANG POLYMER CO LTD) 19. Mai 2010 (2010-05-19) Zusammenfassung -----	1-13
X	DE 103 16 198 AI (CIBA SC HOLDING AG [CH] ) 30. Oktober 2003 (2003-10-30) i n der Anmel dung erwähnt Ansprüche; Bei spi el e ----- -/- .	1-13
<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" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. Oktober 2011		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 08/11/2011
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 Enri que de Los Arcos

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI  Week 200508  Thomson Sci enti f ic, London , GB;  AN 2005-068390  XP002661791 ,  - &amp; JP 2004 346237 A (UMG ABS KK)  9. Dezember 2004 (2004-12-09)  Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13
A	<p>wo 2008/031719 AI (BASF AG [DE] ; DEARMITT  CHRIS [DE] ; MC KEE GRAHAM EDMUND [DE] ;  EHRENSTE) 20. März 2008 (2008-03-20)  in der Anmel dung erwähnt  Ansprüche; Bei spi ele</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/060725

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4957953	A	18-09-1990	JP 1153749 A
			JP 2582385 B2
			15-06-1989
			19-02-1997
-----			
CN 101709133	A	19-05-2010	KEINE
-----			
DE 10316198	AI	30-10-2003	AR 039281 AI
			AU 2003203667 AI
			BE 1016277 A5
			BR 0300968 A
			CA 2425095 AI
			CN 1451684 A
			ES 2203344 AI
			FR 2838446 AI
			GB 2387387 A
			IL 155336 A
			JP 4210991 B2
			JP 2004002808 A
			MX PA03002962 A
			NL 1023157 C2
			NL 1023157 AI
			SE 526436 C2
			SE 0300956 A
			US 2006124904 AI
			US 2003225191 AI
			ZA 200302724 A
			16-02 -2005
			30-10 -2003
			04-07 -2006
			22-06 -2004
			12-10 -2003
			29-10 -2003
			01-04 -2004
			17-10 -2003
			15-10 -2003
			10-12 -2006
			21-01 -2009
			08-01 -2004
			17-10 -2003
			05-07 -2004
			14-10 -2003
			13-09 -2005
			13-10 -2003
			15-06 -2006
			04-12 -2003
			13-10 -2003
-----			
JP 2004346237	A	09-12-2004	KEINE
-----			
Wo 2008031719	AI	20-03-2008	KEINE
-----			