

(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  
23. Oktober 2014 (23.10.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/170406 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*C08F 2/24* (2006.01)    *C08F 285/00* (2006.01)  
*C08F 265/04* (2006.01)    *C08L 25/12* (2006.01)  
*C08F 279/02* (2006.01)    *C08L 55/02* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2014/057823
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
16. April 2014 (16.04.2014)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
13164275.3    18. April 2013 (18.04.2013)    EP
- (71) **Anmelder:** STYROLUTION GROUP GMBH [DE/DE];  
Erlenstrasse 2, 60325 Frankfurt (DE).
- (72) **Erfinder:** NIESSNER, Norbert; Im Haag 17, 67159  
Friedelsheim (DE). AHN, SangJun; Okeum-dong 44,  
Hyundai Apt 21, Soongpa-gu, Seoul 204 (KR).  
BANASZAK, Brian J.; N 3, 3, 68161 Mannheim (DE).  
WALKER, Roland; Lenaustr. 4, 67063 Ludwigshafen  
(DE). PEPERS, Michel; Dorperveldstraat 64, NL-5941  
DB Velden (NL). BARTH, Johannes; Goethestr. 15,  
67063 Ludwigshafen (DE). MICHELS, Gisbert;  
Kuhlmannweg 8, 51375 Leverkusen (DE). PATCAS,  
Florian; Lausitzerstr. 5, 67065 Ludwigshafen (DE).  
HWANG, YoungHwa; c/o Styrolution Korea Ltd., 472-9  
Sangge-dong, Nam-gu, Ulsan, Ulsan 680-180 (KR).  
VERSTRAETEN, Rudy; Oudstrijdersstraat 15, B-2340  
Beerse (BE).
- (74) **Anwalt:** JACOBI, Markus; Isenbruck Bösl Hörschler  
LLP Patentanwälte, 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, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) **Title:** THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS BASED ON ACRYLONITRILE, STYRENE AND BUTADIENE

(54) **Bezeichnung :** THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF BASIS VON ACRYLONITRIL, STYROL UND BUTADIEN

(57) **Abstract:** The invention relates to thermoplastic moulding materials based on acrylonitrile-butadiene-styrene, comprising a SAN-polymer matrix and a graft copolymer, structured from an agglomerated rubber-graft base and a SAN-graft envelope. The basis of the graft base is a diene rubber having a vinyl-aromatic ratio of 10.5 to 24.5 wt%. The agglomerated graft base has a bimodal particle size distribution of a fraction x) of non-agglomerated particles having a  $d_{50}$ -value in the range from 80 to 120 nm and a fraction y) of agglomerated particles having a  $d_{50}$ -value in the range of 350 to 550 nm and a polydispersity U of less than 0.28. The invention further relates to a method for producing the graft copolymer, wherein an acrylate copolymer having a polydispersity U of less than 0.27 and a  $d_{50}$ -value of 100 to 150 nm is used for agglomeration. The invention further relates to the use of thermoplastic moulding materials for producing moulded parts.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen auf Basis von Acrylnitril-Butadien- Styrol enthaltend eine SAN-Polymermatrix und ein Pfropfcopolymer, aufgebaut aus einer agglomerierten Kautschuk-Pfropfgrundlage und einer SAN-Pfropfhülle. Basis der Pfropfgrundlage ist ein Dienkautschuk mit einem Vinylaromatanteil von 10,5 bis 24,5 Gew.-%. Die agglomerierte Pfropfgrundlage weist eine bimodale Teilchengrößenverteilung von einer Fraktion x) nicht agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 80 bis 120 nm und einer Fraktion y) agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 350 bis 550 nm und einer Polydispersität U von kleiner 0,28 auf. Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung des Pfropfcopolymers beschrieben, worin zur Agglomeration wird ein Acrylat-Copolymer eingesetzt, welches eine Polydispersität U von kleiner 0,27 und einen  $d_{50}$ -Wert von 100 bis 150 nm aufweist. Weiterhin wird die Verwendung der thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formteilen beschrieben.



WO 2014/170406 A1

## Thermoplastische Formmassen auf Basis von Acrylnitril, Styrol und Butadien

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen auf Basis von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) mit verbesserten mechanischen und optischen Eigenschaften, darin enthaltene Pfropfcopolymere und ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

10

Es ist seit Jahrzehnten bekannt, thermoplastische Formmassen herzustellen, indem man Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate durch Einarbeiten von Kautschuken modifiziert. Dies geschieht zum Beispiel durch Pfropfmischpolymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart eines Kautschuks sowie durch nachträgliches Abmischen dieses Pfropfcopolymerisats mit einer separat hergestellten polymeren Matrix, die zum Beispiel aus einem Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat oder einem Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymerisat bestehen kann.

15

Aus EP-A 0 022 200 ist es bekannt, thermoplastische Formmassen herzustellen, die eine Copolymer-Matrix aus Styrol und Acrylnitril sowie ein Pfropfcopolymerisat aus einem Kautschuklatex, Styrol und Acrylnitril enthalten. Dabei wird zunächst ein Polybutadien-Latex durch radikalische Polymerisation unter Einsatz von Kaliumperoxodisulfat als Initiator hergestellt. Dieser Kautschuklatex wird dann einer Agglomeration unterzogen, die dazu dient, die Kautschukpartikel zu vergrößern. Diese Agglomeration kann beispielsweise durch eine Umsetzung des Kautschuklatex mit einer Emulsion eines Copolymeren aus Ethylacrylat und Methacrylsäureamid erfolgen. Anschließend erfolgt die Herstellung des Pfropfkautschuks dann durch Umsetzung des agglomerierten Kautschuklatex mit Styrol und Acrylnitril unter Einsatz eines Initiators.

20

25

Dem Fachmann ist ferner bekannt, dass die Größe der Kautschukpartikel einen wesentlichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen hat. Aus produktionstechnischen Gründen kann es sich als vorteilhaft erweisen, zunächst einen Kautschuklatex mit einer kleinen Partikelgröße der Kautschukteilchen herzustellen und in einem anschließenden Schritt durch ein Verfahren der Agglomeration die Partikelgröße der Kautschukteilchen zu vergrößern. Eine Schwierigkeit bei dem Schritt der Agglomeration besteht jedoch darin, dass die entstehende Dispersion oftmals neben den erwünschten Agglomerationsprodukten auch nicht agglomerierte Teilchen sowie ein Koagulat, gegebenenfalls mit sehr großen Teilchen enthält.

30

35

Dieses Koagulat kann die mechanischen Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen negativ beeinflussen. Bei einer Abtrennung des Koagulats ergibt sich ein gegebenenfalls deutlicher Substanzverlust. Darüber hinaus ist man an einer möglichst hohen Ausbeute an Partikeln mit der gewünschten Teilchengröße interessiert, was insbesondere bei großtechnischen Anlagen von besonderer Bedeutung ist.

In EP-A 0 077 038 wird die Agglomeration eines dispergierten Kautschuks in Gegenwart einer Dispersion eines Säuregruppen enthaltenden Latex sowie in Gegenwart eines neutralen Elektrolyten beschrieben. Da der Agglomerationslatex freie Säuregruppen enthält, muss die Agglomeration bei einem nicht-sauren pH-Wert ausgeführt werden. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die Effektivität der Agglomeration stark durch Schwankungen des pH-Werts beeinflusst wird, so dass der pH-Wert sehr genau eingehalten werden muss, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Aus EP-A 1 305 345 kennt der Fachmann ein weiteres Verfahren zur Agglomeration eines Butadien-Kautschuks, bei dem die Agglomeration in Gegenwart eines basischen Elektrolyten durchgeführt wird, beispielsweise in Gegenwart von Kaliumhydroxid.

WO 2008/020012 beschreibt einen Butadien-Kautschuklatex, enthaltend 0 bis 10 Gew.-% Styrol, als Pflopfgrundlage, der mit Hilfe eines Acrylesterpolymers, insbesondere einem Copolymer aus Ethylacrylat und Methacrylamid, agglomeriert wird. Ferner werden daraus hergestelltes Pflopfpolymere, gepflöpft mit Styrol und Acrylnitril (SAN), und thermoplastische Formmassen mit verbesserter Schlagzähigkeit, enthaltend ein solches Pflopfpolymere und Poly(styrol-co-acrylnitril) PSAN als Matrixpolymer beschrieben. Die agglomerierte Pflopfgrundlage kann eine bimodale Teilchengrößenverteilung mit  $d_{50}$ -Werten von 80 bis 120 nm und 350 bis 550 nm aufweisen. Die Polydispersität  $U$  der Teilchen wird nicht thematisiert.

Die DE 10 2005 022 632 A1 beschreibt einen teilchenförmigen Agglolatex, eine damit agglomerierte Polybutadienkautschukdispersion und einen entsprechenden SAN-Pflopfkauschuk, sowie eine thermoplastische Formmasse aus PSAN enthaltend den Pflopfkauschuk. Als Agglolatex wird vorzugsweise ein Copolymer aus Ethylacrylat und Methacrylamid eingesetzt. Besonders bevorzugt weist der Agglolatex eine Uneinheitlichkeit  $U$  von  $\leq 0,35$  und einen  $d_{50}$ -Wert von 65 bis 150 nm auf. Weiterhin werden mit Hilfe des Agglolatex hergestellte teilchenförmige Kautschuke mit einer bimodalen Teilchengrößenverteilung enthaltend nicht agglomerierte Teilchen und eine Fraktion agglomerierter Teilchen beschrieben. Die Fraktion agglomerierter Teilchen weist ganz besonders bevorzugt eine Uneinheitlichkeit  $U$  von  $\leq 0,7$  und besonders bevorzugt ei-

nen  $d_{50}$ -Wert von  $> 400$  nm auf. Beispielhaft eingesetzt werden Kautschuke auf Basis von Butadien und 7 Gew.-% Styrol.

Die DE 10 2005 022 635 A1 beschreibt einen Agglolatex, insbesondere ein Copolymer aus Ethylacrylat und Methacrylamid, mit einer Uneinheitlichkeit  $U$  von  $\leq 0,35$  und einem  $d_{50}$ -Wert von 80 bis 190 nm. Ein damit agglomerierter Emulsionskautschuk weist mindestens eine Fraktion agglomerierter Teilchen mit einer Uneinheitlichkeit  $U$  von  $< 0,35$  auf, besonders bevorzugt  $< 0,30$ , und einen  $d_{50}$ -Wert von  $> 300$  nm, bevorzugt  $> 400$  nm, auf. Ferner wird ein Kautschuk auf Basis von Butadien und 7 Gew.-% Styrol mit einer SAN-Pfropfaufgabe, enthaltend eine agglomerierte Kautschukfraktion mit einer Uneinheitlichkeit von 0,33 und einem  $d_{50}$ -Wert von 630, beschrieben, sowie eine diesen enthaltende thermoplastische Formmasse aus PSAN.

Die mechanischen Eigenschaften wie Charpy-Kerbschlagzähigkeit gemäß des vorgenannten Standes der Technik hergestellter Formmassen mit Styrol-Acrylnitril-Copolymeren sind weiterhin verbesserungsbedürftig.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, thermoplastische ABS-Formmassen mit verbesserter Schlagzähigkeit bereitzustellen, die sich durch ein technisch einfach durchzuführendes Verfahren herstellen lassen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Pfropfcopolymer B, aufgebaut aus:

B1: 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pfropfcopolymers B, einer Pfropfgrundlage (B1), erhältlich durch (a) Polymerisation von:

(B11): 10,5 bis 24,5 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B1, mindestens eines Vinylaromats, insbesondere Styrol, und

(B12): 75,5 bis 89,5 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B1, mindestens eines Diens, insbesondere Butadien,

wobei (B11) und (B12) 100 Gew.-% ergeben;

und (b) Agglomeration der erhaltenen Pfropfgrundlage B1 durch Zugabe von (C): 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Pfropfgrundlage B1, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt, eines agglomerierend wirkenden Copolymers (C) aus:

(C1): 80 bis 99,9 Gew.-% ein oder mehreren hydrophoben  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylacrylaten oder  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylmethacrylaten und

(C2): 0,1 bis 20 Gew.-% ein oder mehreren hydrophilen Comonomeren bestehend aus der Gruppe Acrylamid, Methacrylamid, Ethylacrylamid und n-Butylacrylamid,

wobei (C1) und (C2) 100 Gew.-% ergeben; und

B2: 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pfcopolymer B, einer Pfcopmhülle erhältlich durch Umsetzung der agglomerierten Pfcopgrundlage B1 mit einer Mischung von:

(B21) 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Pfcopmhulle (B2), Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol, insbesondere Styrol, und

(B22) 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Pfcopmhulle (B2), Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat, insbesondere Acrylnitril,

wobei die Gesamtsumme aus Pfcopgrundlage B1 und Pfcopmhulle B2 100 Gew.-% ergibt;

dadurch gekennzeichnet, dass

- (i) das agglomerierend wirkende Copolymer (C) eine Polydispersität U von kleiner 0,27 und einen  $d_{50}$ -Wert von 100 bis 150 nm aufweist, und
- (ii) die agglomerierte Pfcopgrundlage B1 eine bimodale Teilchengrößenverteilung von einer Fraktion x) nicht agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 80 bis 120 nm und einer Fraktion y) agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 350 bis 550 nm und einer Polydispersität U von kleiner 0,28 aufweist.

Der Teilchendurchmesser  $d_{50}$ , der auch als  $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Wert definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren und 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der  $d_{50}$ -Wert aufweisen.

In der vorliegenden Anmeldung wird der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser  $d_w$  mit einer Scheibenzentrifuge (z.B.: DC 24000 von CPS Instruments Inc. mit einer Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe von 24000 UpM) bestimmt. Der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser  $d_w$  ist gemäß folgender Formel (siehe G. Lagaly, O. Schulz und R. Ziemehl, Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale, Darmstadt: Steinkopf-Verlag 1997, ISBN 3-7985-1087-3, Seite 282, Formel 8.3b) definiert:

$$d_w = \text{Summe} ( n_i * d_i^4 ) / \text{Summe} ( n_i * d_i^3 )$$

$n_i$ : Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser  $d_i$

Die Uneinheitlichkeit U im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist ein Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung innerhalb eines teilchenförmigen (Co)polymers bzw. ei-

ner Fraktion eines teilchenförmigen (Co)polymers. Die Uneinheitlichkeit wird im Sinne der vorliegenden Anmeldung definiert als  $U = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ . Je kleiner der Wert U ist, desto enger ist die Verteilung.

#### 5 Pfropfgrundlage (B1)

Als Dien-Komponente (B12) kann beispielsweise Isopren und/oder Butadien eingesetzt werden, bevorzugt wird Butadien eingesetzt.

- 10 Als Komponente (B11) kann alpha-Methylstyrol und/oder Styrol eingesetzt werden, bevorzugt wird nur Styrol eingesetzt.

- Für die Pfropfgrundlage B1 wird im Allgemeinen die Dien-Komponente (B12) in einer Menge von 75,5 bis 89,5 Gew.-%, insbesondere 76 bis 89 Gew.-%, bevorzugt 78 bis  
15 88 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 79 bis 86 Gew.-%, und die Vinylaromatkomponente (B11) in einer Menge von 10,5 bis 24,5, insbesondere 11 bis 24 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 22 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 14 bis 21 Gew.-% eingesetzt.

- Bevorzugt ist eine Pfropfgrundlage B1 aus Butadien und Styrol in der vorgenannten  
20 Zusammensetzung.

- Zur Herstellung der Pfropfgrundlage (B1) werden die Komponenten (B12) und (B11) in wässriger Emulsion nach dem Fachmann bekannten Verfahren bei Temperaturen von im Allgemeinen 20 bis 100 °C, bevorzugt 50 bis 90 °C polymerisiert.  
25

- Nach einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Monomerzugabe so, dass zunächst nur Vinylaromat (B11), insbesondere Styrol, in einer Menge von 3 bis 10 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamt-Monomer-Menge (B11) und (B12), zugegeben und polymerisiert wird. Danach erfolgt die Zugabe und Polymerisation einer Mischung aus Dien  
30 (B12) und restlichem Vinylaromat (B11).

- Bei der Polymerisation können die üblichen Emulgatoren wie Alkalisalze von Alkyl- oder Arylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Bevorzugt setzt man  
35 die Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen ein. Es ist günstig, die Emulgatoren in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Pfropfgrundlage (B1) verwendeten Monomeren, einzusetzen. Im Allgemeinen wird bei einem Wasser/Monomer-Verhältnis von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet.

Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate wie Kaliumperoxodisulfat, geeignet sind jedoch auch Redoxsysteme.

Die Mengen an Initiatoren, zum Beispiel 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung der Pfropfgrundlage (B1) eingesetzten Monomeren, richtet  
5 sich nach dem gewünschten Molgewicht.

Als Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von bevorzugt 6 bis 10 eingestellt werden, zum Beispiel Natriumbicarbonat und  
10 Natriumpyrophosphat, sowie im Allgemeinen 0,1 bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers wie Mercaptan, Terpinol oder dimeres  $\alpha$ -Methylstyrol verwendet werden.

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche so gewählt, dass  
15 die Pfropfgrundlage (B1) einen wie nachstehend definierten  $d_{50}$ -Wert aufweist, wie zum Beispiel in DE-A-2427960 beschrieben.

Die Pfropfgrundlage B1 weist im Allgemeinen einen  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 80 bis 120 nm, besonders bevorzugt 80 bis 110 nm, auf.  
20

Die Polydispersität U der Pfropfgrundlage B1 ist vorzugsweise kleiner 0,35, insbesondere kleiner 0,33.

Bevorzugt ist eine Pfropfgrundlage mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 80 bis 120 nm und einer Polydispersität U von kleiner 0,35, insbesondere kleiner 0,33.  
25

Wie bereits oben erwähnt wird in der vorliegenden Anmeldung die Bestimmung des gewichtsmittleren Teilchendurchmessers  $d_w$  mit Hilfe einer Scheibenzentrifuge (z.B.: DC 24000 von CPS Instruments Inc. mit einer Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe  
30 von 24000 UpM) durchgeführt. Der gewichtsmittlere durchschnittliche Teilchendurchmesser  $d_w$  ist gemäß folgender Formel (siehe G. Lagaly, O. Schulz und R. Ziemehl, Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale, Darmstadt: Steinkopf-Verlag 1997, ISBN 3-7985 -1087-3, Seite 282, Formel 8.3b) definiert:

35  $d_w = \text{Summe} ( n_i * d_i^4 ) / \text{Summe}( n_i * d_i^3 )$

$n_i$ : Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser  $d_i$

Die Summation wird vom kleinsten bis zum größten Durchmesser der Teilchengrößenverteilung durchgeführt. Es sollte erwähnt werden, dass für eine Teilchengrößenverteilung von Teilchen mit der gleichen Dichte, der volumenmittlere Teilchendurchmesser  $d_v$  gleich dem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser  $d_w$  ist.

5

Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als  $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Wert definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren und 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der  $d_{50}$ -Wert aufweisen.

10

$d_{10}$  und  $d_{90}$ -Werte werden wie folgt definiert:  $d_{10}$  ist der Durchmesser, bei welchem 10 Gew.-% der Partikel kleiner sind als dieser Wert und  $d_{90}$  ist der Durchmesser, bei dem 90 Gew.-% der Partikel kleiner sind als dieser Wert.

15

Die Uneinheitlichkeit oder Polydispersität  $U$  im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist ein Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung innerhalb eines teilchenförmigen (Co)polymers bzw. einer Fraktion eines teilchenförmigen (Co)polymers. Die Polydispersität  $U$  wird im Sinne der vorliegenden Anmeldung definiert als  $U = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ . Je kleiner der Wert  $U$  ist, desto enger ist die Verteilung.

20

#### Agglomerierend wirkende Komponente (C)

Zur Agglomeration der Pflopfgrundlage (B1) wird eine agglomerierend wirkende Komponente (C), ein Copolymer aus (C1) ein- oder mehreren hydrophoben  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylacrylaten oder  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylmethacrylaten und (C2) ein- oder mehreren hydrophilen Comonomeren aus der Gruppe bestehend aus Acrylamid, Methylacrylamid, Ethylacrylamid und n-Butylacrylamid, eingesetzt. Die agglomerierend wirkende Komponente (C) weist erfindungsgemäß eine Polydispersität  $U$  von kleiner 0,27 und einen  $d_{50}$ -Wert von 100 bis 150 nm auf.

30

Die Zusammensetzung des Copolymers (C) ist im Allgemeinen folgendermaßen:

(C1) 80 bis 99,9, bevorzugt 90 bis 99,9 Gew.-% der Komponente (C1) und  
(C2) 0,1 bis 20, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% der Komponente (C2),

35

wobei die Summe der Monomeren (C1) und (C2) gerade 100 Gew.-% beträgt.

Als Monomere (C1) werden vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylacrylate oder auch deren Mischungen verwendet. Ethylacrylat wird als Monomer (C1) bevorzugt.

Als Monomer (C2) bevorzugt ist Methacrylamid.

5

Bevorzugt ist dabei ein Copolymer (C) aus Ethylacrylat und Methacrylamid. Besonders bevorzugt ist ein Copolymer (C) aus 92 bis 98 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in (C), Ethylacrylat und 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in (C), Methacrylamid.

10

Ganz besonders bevorzugt ist ein Copolymer (C) aus 93 bis 97 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in (C), Ethylacrylat und 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in (C), Methacrylamid.

15 Bevorzugt sind Copolymere (C) mit einem Molekulargewicht ( $M_w$ ) von 30.000 bis 300.000 g/mol.

Besonders bevorzugt ist ein vorstehend beschriebenes Copolymer (C), das einen Kern aufweist, der aus mindestens einem der als Komponente (C1) genannten hydrophoben Monomere aufgebaut ist, bevorzugt aus Ethylacrylat, wobei dieser Kern mit einem Copolymer gefropft ist, das aus den Komponenten (C1) und (C2) aufgebaut ist.

20

Besonders bevorzugt ist das Copolymer C aufgebaut aus

25 (c<sub>11</sub>) 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Copolymers C, eines oder mehrerer hydrophober Monomere (C1), bevorzugt Ethylacrylat, als Kern;

(c<sub>12</sub>) 80 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Copolymers C, einer auf den Kern aufgepfropften Schale, aufgebaut aus

30

(c<sub>121</sub>) 93 bis 97 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der die Schale bildenden Monomeren, mindestens eines hydrophoben Monomeren (C1), bevorzugt Ethylacrylat;

(c<sub>122</sub>) 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der die Schale bildenden Monomeren, mindestens eines hydrophilen Monomeren (C2), bevorzugt Methacrylamid.

35

Ganz besonders bevorzugt ist das Copolymer C aufgebaut aus

(C<sub>11</sub>) 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Copolymers C, Ethylacrylat als Kern, und

(C<sub>12</sub>) 88 bis 92 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Copolymers C, einer auf den Kern aufgepfropften Schale aufgebaut aus

5

(C<sub>121</sub>) 93 bis 97 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der die Schale bildenden Monomere, Ethylacrylat und

(C<sub>122</sub>) 3 bis 7 % bezogen auf die Gesamtmenge der die Schale bildenden Monomere, Methacrylamid.

10

Bevorzugt ist entsprechend ein Verfahren zur Herstellung der agglomerierend wirkenden Komponente (C), enthaltend Monomerkomponenten (C1) und (C2), insbesondere Ethylacrylat und Methacrylamid, bei dem man zunächst eine Teilmenge an (C1), insbesondere Ethylacrylat, polymerisiert (Bildung der Grundlage) sowie anschließend die

15 restliche Teilmenge an (C1), insbesondere Ethylacrylat, und (C2), insbesondere Methacrylamid, als Mischung zugibt. Die Teilmengen entsprechen den vorstehend beschriebenen Mengenverhältnissen.

20

Die Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten agglomerierend wirkenden Copolymers C kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen, besonders vorteilhaft durch Emulsionspolymerisation, wobei die vorstehend für die Pfropfgrundlage B1 genannten Emulgatoren eingesetzt werden können.

25

Dabei werden erfindungsgemäß bevorzugt die Natrium- und Kaliumsalze von Alkylsulfonaten mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Es ist günstig, die Emulgatoren in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtmonomergehalt des Copolymers (C).

30

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Kern/Schale-Copolymere (C) durch eine Emulsionspolymerisation umfassend die Schritte:

(x) Emulsionspolymerisation mindestens eines Monomeren (C1) wie vorstehend definiert in einem ersten Schritt und

35

(y) Zugabe eines Monomerenmischungs umfassend Monomere (C1 + C2) in einem weiteren Schritt,

wobei die Schritte (x) und (y) in Gegenwart mindestens eines Emulgators erfolgen, der in Schritt (x) in einer Menge von 0,05 bis 0,50 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,20 Gew.-%,

und in Schritt (y) in einer Menge von 0,45 bis 4,50 Gew.-%, bevorzugt 0,45 bis 1,80 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtmonomergehalt, eingesetzt wird.

5 Als Emulgator in dem vorgenannten erfindungsgemäßen Verfahren haben sich ebenfalls die Natrium- und Kaliumsalze von Alkylsulfonaten mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen als vorteilhaft erwiesen.

10 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind durch das vorgenannte Verfahren erhältliche Kern/Schale-Copolymere (C).

Bevorzugt wird das Copolymer (C) als wässrige Dispersion, als so genannter Agglomerationslatex, eingesetzt.

15 Bevorzugt weist das agglomerierend wirkende Copolymer (C) eine Polydispersität U von kleiner 0,26, besonders bevorzugt von kleiner 0,25 auf.

20 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Polydispersität U des agglomerierend wirkenden Copolymers (C) im Bereich von 0,26 bis 0,20, insbesondere im Bereich von 0,25 bis 0,21.

Bevorzugt weist das agglomerierend wirkende Copolymer (C) einen  $d_{50}$ -Wert von 110 bis 140 nm, besonders bevorzugt von 115 bis 140 nm, ganz besonders bevorzugt 120 bis 135 nm auf.

25 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein agglomerierend wirkendes Copolymer (C) mit einer Polydispersität U von kleiner 0,26, insbesondere von kleiner 0,25, und einem  $d_{50}$ -Wert von 110 bis 140 nm, insbesondere von 115 bis 140 nm, ganz besonders bevorzugt von 120 bis 135 nm, eingesetzt.

30 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein agglomerierend wirkendes Copolymer (C) mit einer Polydispersität U im Bereich von 0,26 bis 0,20, insbesondere im Bereich von 0,25 bis 0,21 und einem  $d_{50}$ -Wert von 100 bis 150, vorzugsweise 110 bis 140 nm, insbesondere von 115 bis 140 nm, ganz besonders bevorzugt von 120 bis 135 nm, eingesetzt.

35 Im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind die vorgenannten Ausführungsformen miteinander kombinierbar.

Besonders bevorzugt eingesetzt wird ein Copolymer (C) aus 92 bis 98 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in (C), Ethylacrylat und 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in (C), Methacrylamid mit einer Polydispersität U von kleiner 0,26, insbesondere von kleiner 0,25, und einem  $d_{50}$ -Wert von 110 bis 140 nm, insbesondere von 115 bis 140 nm, ganz besonders bevorzugt von 120 bis 135 nm.

Weiterhin besonders bevorzugt eingesetzt wird ein Copolymer (C) aus 92 bis 98 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in (C), Ethylacrylat und 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in (C), Methacrylamid mit einer Polydispersität U im Bereich von 0,26 bis 0,20, insbesondere im Bereich von 0,25 bis 0,21, und einem  $d_{50}$ -Wert von 110 bis 140 nm, insbesondere von 115 bis 140 nm, ganz besonders bevorzugt von 120 bis 135 nm.

Ganz besonders bevorzugt eingesetzt wird ein Copolymer (C) aus 93 bis 97 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in (C), Ethylacrylat und 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in (C), Methacrylamid mit einer Polydispersität U von kleiner 0,26, insbesondere von kleiner 0,25, und einem  $d_{50}$ -Wert von 110 bis 140 nm, insbesondere von 115 bis 140 nm, ganz besonders bevorzugt von 120 bis 135 nm.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt eingesetzt wird ein Copolymer C aufgebaut aus

(c<sub>11</sub>) 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Copolymers C, Ethylacrylat als Kern, und

(c<sub>12</sub>) 88 bis 92 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Copolymers C, einer auf den Kern aufgepfropften Schale aufgebaut aus

(c<sub>121</sub>) 93 bis 97 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der die Schale bildenden Monomere, Ethylacrylat und

(c<sub>122</sub>) 3 bis 7 % bezogen auf die Gesamtmenge der die Schale bildenden Monomere, Methacrylamid,

das eine Polydispersität U im Bereich von 0,26 bis 0,20, insbesondere im Bereich von 0,25 bis 0,21 und einen  $d_{50}$ -Wert von 110 bis 140 nm, insbesondere von 115 bis 140 nm, ganz besonders bevorzugt von 120 bis 135 nm, aufweist.

Agglomeration der Pflropfgrundlage (B1)

Die Agglomeration der Pfropfgrundlage (B1) geschieht in der Regel durch Zugabe einer Dispersion des zuvor beschriebenen Copolymers (C). Die Konzentration des Copolymers (C) in der zur Agglomeration verwendeten Dispersion soll im allgemeinen zwischen 3 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 bis 40 Gew.-%, liegen.

5

Bei der Agglomeration werden in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-Teile, der Dispersion des Copolymers C auf 100 Teile der Pfropfgrundlage B1, jeweils berechnet auf Feststoffe, eingesetzt.

10 Die Agglomeration wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 20 bis 120°C, bevorzugt von 30 bis 100°C, besonders bevorzugt von 30 bis 75°C, durchgeführt. Die Zugabe von C kann auf einmal oder portionsweise, kontinuierlich oder mit einem Zulaufprofil über einen bestimmten Zeitraum erfolgen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Zugabe von C derart, dass pro  
15 Minute 1/1 bis 1/100 der Gesamtmenge von C eingetragen werden. Die Agglomerierzeit, d.h. die Zeit ab Beginn der Zugabe von C bis zum Start der nachfolgenden Pfropfcopolymerisation, beträgt bevorzugt von einer Minute bis mehrere Stunden, beispielsweise bis 2 Stunden, besonders bevorzugt von 10 bis 60 Minuten.

20 Gegebenenfalls können zur Agglomeration basische Elektrolyte in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% (bezogen auf 100 Gew.-% des Feststoffgehalts des Copolymers C), zugesetzt werden. Als basische Elektrolyte kommen organische oder anorganische Hydroxide in Betracht. Anorganische Hydroxide kommen vor allem in Betracht. Besonders bevorzugt werden Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, eingesetzt.  
25 Nach einer der besonders bevorzugten Ausführungsformen wird KOH als basischer Elektrolyt verwendet. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird NaOH als basischer Elektrolyt eingesetzt.

Es können aber auch Mischungen aus zwei oder mehr basischen Elektrolyten eingesetzt werden. Dies kann beispielsweise dann vorteilhaft sein, wenn das Wachstum der  
30 Kautschukpartikel genau gesteuert werden soll. So kann es zum Beispiel günstig sein, Mischungen aus LiOH mit KOH oder Mischungen aus LiOH mit NaOH einzusetzen. Mischungen aus KOH und NaOH zu verwenden ist ebenfalls möglich und zählt zu einer weiteren bevorzugten Ausführungsform. Im Allgemeinen werden die Elektrolyte vor  
35 der Zugabe gelöst. Bevorzugtes Lösungsmittel ist die wässrige Phase.

Bevorzugt werden verdünnte Lösungen verwendet, zum Beispiel Lösungen einer Konzentration im Bereich von 0,001 bis 0,1, insbesondere von 0,001 bis 0,05, bevorzugt weniger als 0,03, beispielsweise weniger als 0,025 g basischer Elektrolyt/ml Lösungsmittel.

5

Die Zugabe der basischen Elektrolyte kann vor der Zugabe des Copolymers C, gleichzeitig zusammen oder getrennt von diesem oder nach Zugabe von B1 erfolgen. Es ist auch möglich die basischen Elektrolyten in der Dispersion von C vorzumischen.

- 10 Nach einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Zugabe der basischen Elektrolyten vor der Zugabe des Agglomerationspolymerisates. In der Regel wird der basische Elektrolyt in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5, insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf den Kautschuk B (Feststoff), eingesetzt.
- 15 Der pH-Wert während der Agglomeration beträgt im Allgemeinen von 6 bis 13. Nach einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der pH-Wert von 8 bis 13.

#### Agglomerierte Pflropfgrundlage B1

- 20 Die nach der Agglomeration erhaltene agglomerierte Pflropfgrundlage B1 weist eine bimodale Teilchengrößenverteilung von Fraktionen x) und y) auf, wobei x) eine Fraktion nicht agglomerierter Teilchen und y) eine Fraktion agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 350 bis 550 nm und einer Polydispersität U von kleiner 0,28 ist. Die nicht agglomerierten Teilchen der Fraktion x) weisen im Allgemeinen einen
- 25  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 80 bis 120 nm auf.

- Der Gewichtsanteil der Teilchen der Fraktion x) der agglomerierten Pflropfgrundlage B1 beträgt im Allgemeinen 15 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%, und der Anteil der Teilchen der Fraktion y) 60 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, in Bezug
- 30 auf die Gesamtmasse der Teilchen, x) und y) ergeben zusammen 100 Gew.-%.

- Bevorzugt weist die agglomerierte Pflropfgrundlage B1 eine y) Fraktion agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 350 bis 500 nm, besonders bevorzugt 350 bis 450 nm, ganz besonders bevorzugt 350 bis 400 nm, und/oder eine Polydispersität
- 35 U von kleiner 0,27, insbesondere kleiner 0,26 auf.

Die erhaltene Dispersion der agglomerierten Pflropfgrundlage B1 ist verhältnismäßig stabil und kann ohne weiteres gelagert und transportiert werden, ohne dass Koagulation eintritt.

- 5 Aus der agglomerierten Pflropfgrundlage B1 werden erfindungsgemäße Pflropfcopolymere B hergestellt.

#### Pflropfcopolymer B

10

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pflropfcopolymere B wird die agglomerierte Pflropfgrundlage B1 mit den Monomeren B21 und B22 gepflropft.

- 15 Das Pflropfcopolymer B enthält im Allgemeinen 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pflropfcopolymers B, einer Pflropfgrundlage (B1) und 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pflropfcopolymers B, einer Pflropfhülle (B2). Die Summe aus B1 und B2 ergibt 100 Gew.-%.

- 20 Die Pflropfhülle (B2) kann erhalten werden durch Umsetzung von (B21) 70 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 85 Gew.-%, an Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol, insbesondere Styrol, und 10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat, insbesondere Acrylnitril, in Gegenwart der agglomerierten Pflropfgrundlage (B1). Die Summe aus B21 und B22 ergibt 100 Gew.-%.

- 25 Bevorzugte Pflropfhüllen B2 sind aufgebaut aus: B2-1 Copolymeren von Styrol und Acrylnitril, B2-2 Copolymeren von  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril. Besonders bevorzugt sind B2-1 Copolymere aus Styrol und Acrylnitril.

- 30 Besonders bevorzugte Pflropfhüllen B2 werden erhalten durch Umsetzung von 75 bis 85 Gew.-% Styrol und von 15 bis 25 Gew.-% Acrylnitril.

- 35 Die Pflropfhülle (B2) wird nach Durchführung der vorstehend beschriebenen Agglomeration der Pflropfgrundlage (B1) vorzugsweise durch ein Emulsionspolymerisationsverfahren erzeugt.

Die Pflropfcopolymerisation zur Erzeugung der Pflropfhülle (B2) kann im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pflropfgrundlage

(B1), wobei, falls nötig, weitere Emulgatoren sowie Hilfsstoffe zugegeben werden können. Das gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aufzupfropfende Monomergemisch kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, verteilt auf mehreren Stufen - beispielsweise zum Aufbau mehrerer Pfropfauflagen - oder kontinuierlich während der  
5 Polymerisation zugegeben werden. Vorzugsweise können die Monomere B21 und B22 (insbesondere Styrol und Acrylnitril) gleichzeitig zugegeben werden.

Die Pfropfhülle (B2) wird gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in Gegenwart der nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen agglomerierten Pfropfgrundlage (B1) aus einem Monomergemisch bestehend aus den Komponenten B21 und B22, insbesondere Styrol und Acrylnitril, polymerisiert. Dabei können die Monomere  
10 einzeln oder in Mischungen miteinander zugefügt werden. Beispielsweise kann man zunächst B21 allein und danach eine Mischung aus B21 und B22 aufpfropfen. Es ist vorteilhaft, diese Pfropfcopolymerisation wieder in wässriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend für die Pfropfgrundlage beschriebenen, Bedingungen durchzuführen.  
15

Einzelheiten zur Durchführung der Pfropfreaktion sind dem Fachmann bekannt und werden zum Beispiel in DE-A 24 27 960 und EP-A 0 062 901 offenbart.

20 Bevorzugt sind Pfropfcopolymere B, aufgebaut aus:

B1: 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pfropfcopolymers B, einer Pfropfgrundlage (B1), erhältlich durch (a) Polymerisation von:  
25 (B11): 10,5 bis 24,5 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B1, Styrol, und  
(B12): 75,5 bis 89,5 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B1, Butadien,

wobei (B11) und (B12) 100 Gew.-% ergeben;  
30 und (b) Agglomeration der erhaltenen Pfropfgrundlage B1 durch Zugabe von (C): 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Pfropfgrundlage B1, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt, eines agglomerierend wirkenden Copolymers (C) aus:

(C1): 80 bis 99,9 Gew.-% Ethylacrylat und  
35 (C2): 0,1 bis 20 Gew.-% Methylacrylamid,  
wobei (C1) und (C2) 100 Gew.-% ergeben; und

B2: 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pfropfcopolymers B, einer Pfropfhülle erhältlich durch Umsetzung der agglomerierten Pfropfgrundlage B1 mit einer Mischung von:

- 5
- (B21) 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfhülle B2, Styrol, und
  - (B22) 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfhülle B2, Acrylnitril, wobei die Gesamtsumme aus Pfropfgrundlage B1 und Pfropfhülle B2 100 Gew.-% ergibt;

dadurch gekennzeichnet, dass

10

- (iii) das agglomerierend wirkende Copolymer (C) eine Polydispersität U von kleiner 0,27 und einen  $d_{50}$ -Wert von 100 bis 150 nm aufweist, und
- (iv) die agglomerierte Pfropfgrundlage B1 eine bimodale Teilchengrößenverteilung von einer Fraktion x) nicht agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 80 bis 120 nm und einer Fraktion y) agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 350 bis 550 nm und einer Polydispersität U von kleiner 0,28 aufweist.

15

Die erfindungsgemäßen Pfropfcopolymere B können so weiter verwendet werden, wie sie in der Reaktionsmischung anfallen, beispielsweise als Latexemulsion oder Latexdispersion.

20

Alternativ können sie aber auch in einem weiteren Schritt aufgearbeitet werden. Maßnahmen zur Aufarbeitung sind dem Fachmann im Prinzip bekannt. Zu den Aufarbeitungsschritten zählt zum Beispiel die Isolierung der Pfropfcopolymerisate B aus der Reaktionsmischung, zum Beispiel durch Sprühtrocknung, Scherung oder durch Fällern mit starken Säuren oder mittels anderer Fällungsmittel, z.B. aus anorganischen Verbindungen wie Magnesiumsulfat. Zu den Aufarbeitungsschritten zählt auch das Trocknen des isolierten Kautschuks. Der Feststoffgehalt der Dispersion des Pfropfkautschuks beträgt ca. 40 Gew.-%.

25

30

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfcopolymere B durch:

35

- (i) Polymerisieren der Monomeren B12 und B11 in wässriger Emulsion zu einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage B1,
- (ii) Agglomeration der in einer Emulsion vorliegenden teilchenförmigen Pfropfgrundlage B1 mittels eines agglomerierend wirkenden Copolymers (C), wo-

bei das Copolymer (C) eine Polydispersität U von kleiner 0,27 und einen  $d_{50}$ -Wert von 100 bis 150 nm aufweist, zu einer agglomerierten teilchenförmigen Pfropfgrundlage B1, und nachfolgend

- 5 (iii) Polymerisieren der Monomeren B21 und B22 der Pfropfhülle in wässriger Emulsion in Gegenwart der agglomerierten teilchenförmigen Pfropfgrundlage B1.

B, B12, B11, B1, C, B21 und B22 haben die für das erfindungsgemäße Pfropfcopolymer angegebene Bedeutung.

- 10 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weist die erhaltene teilchenförmige Pfropfgrundlage B1 im Allgemeinen einen  $d_{50}$ -Wert von 80 bis 120 nm auf.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Schritt (i) ausgeführt wie nachfolgend beschrieben:

15

- (i) Polymerisieren der Monomeren B12 und B11 in wässriger Emulsion zu einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage B1, die einen  $d_{50}$ -Wert von 80 bis 120 nm aufweist, wobei

- 20 (i-I) zunächst nur Monomer (B11) in einer Menge von 3 bis 10 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamtmonomermenge (B11) und (B12), polymerisiert wird, und danach

- (i-II) eine Mischung aus Monomer (B12) und dem restlichen Monomer (B11) polymerisiert wird.

- 25 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist Schritt (i) wie zuvor beschrieben, wobei Schritt (i-II) gekennzeichnet ist durch:

- 30 (i-IIa) Polymerisation einer ersten Mischung aus Monomeren (B12) und (B11) von 4 bis 10 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamtmonomermenge (B11) und (B12),

- (i-IIb) und nachfolgender Polymerisation einer weiteren Mischung aus restlichen Monomeren (B12) und (B11) von 80 bis 93 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamtmonomermenge (B11) und (B12),

- 35 wobei die Summe der Monomeren (B11) und (B12) in (i-I), (i-IIa) und (i-IIb) 100 Gew.-% ergibt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist Schritt (i) wie zuvor beschrieben, wobei Schritt (i-II) gekennzeichnet ist durch:

5 (i-IIa) Polymerisation einer ersten Mischung aus Monomeren (B12) und (B11) von 4 bis 10 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamtmonomermenge (B11) und (B12),

(i-IIb) und nachfolgender Polymerisation einer weiteren Mischung aus restlichen Monomeren (B12) und (B11) von 80 bis 93 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamtmonomermenge (B11) und (B12),

10 wobei die Summe der Monomeren (B11) und (B12) in (i-I), (i-IIa) und (i-IIb) 100 Gew.-% ergibt,

und dadurch, dass das Verhältnis der Monomeren (B12) und (B11) in den Teilschritten (i-IIa) und (i-IIb) unterschiedlich ist.

15

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist Schritt (i) wie zuvor beschrieben, wobei Schritt (i-II) gekennzeichnet ist durch:

20 (i-IIa) Polymerisation einer ersten Mischung aus Monomeren (B12) und (B11) von 4 bis 10 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamtmonomermenge (B11) und (B12),

(i-IIb) und nachfolgender Polymerisation einer weiteren Mischung aus restlichen Monomeren (B12) und (B11) von 80 bis 93 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamtmonomermenge (B11) und (B12),

25

wobei die Summe der Monomeren (B11) und (B12) in (i-I), (i-IIa) und (i-IIb) 100 Gew.-% ergibt,

und dadurch, dass das Verhältnis der Monomeren (B12) und (B11) in den Teilschritten (i-IIa) und (i-IIb) konstant ist.

30

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine thermoplastische Formmasse enthaltend das erfindungsgemäße Pfcopolymer B und ein thermoplastisches Copolymer A, sowie gegebenenfalls weitere Komponenten K.

35 Gegenstand der Erfindung ist eine thermoplastische Formmasse, enthaltend ein thermoplastisches Copolymer A und ein Pfcopolymer B sowie gegebenenfalls weitere Komponenten K, wobei die Formmasse enthält:

- A: 40 bis 80 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymers A erhältlich aus:
- 5 A1: 20 bis 31 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer A, Acrylnitril, und  
A2: 69 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer A, Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol oder einer Mischung aus Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol,
- B: 20 bis 60 Gew.-% des erfindungsgemäßen Pfcopolymers B;  
und
- 10 K: 0 bis 5 Gew.-% weitere Komponenten K,
- wobei die Summe aus A, B und K 100 Gew.-% ergibt.

#### Copolymer A

- 15 Das Copolymer A wird vorzugsweise aus den Komponenten Acrylnitril und Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol durch Massepolymerisation oder in Gegenwart eines oder mehrerer Lösungsmittel hergestellt. Bevorzugt sind dabei Copolymere A mit Molmassen  $M_w$  von 50.000 bis 300.000 g/mol, wobei die Molmassen z.B. durch Lichtstreuung in Tetrahydrofuran bestimmt werden können (GPC mit UV-Detektion). Das Copolymer
- 20 A bildet die Matrix der thermoplastischen Formmasse.

Das Copolymer A kann insbesondere enthalten oder bestehen aus:

- 25 (Aa) Polystyrol-Acrylnitril, hergestellt aus, bezogen auf (Aa), 69 bis 80 Gew.-% Styrol und 20 bis 31 Gew.-% Acrylnitril, oder  
(Ab) Poly- $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril, hergestellt aus, bezogen auf (Ab), 69 bis 80 Gew.-%  $\alpha$ -Methylstyrol und 20 bis 31 Gew.-% Acrylnitril, oder  
(Ac) eine Mischung der Copolymer-Matrix (Aa) und der Copolymer-Matrix (Ab).

30

Das Copolymer A kann auch durch Copolymerisation von Acrylnitril, Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol gewonnen werden. Im Prinzip sind jedoch auch Polymer-Matrices verwendbar, die weitere Monomerbausteine enthalten.

- 35 Das zahlengemittelte Molekulargewicht ( $M_n$ ) der Copolymer-Matrix A beträgt vorzugsweise von 15.000 bis 100.000 g/mol (bestimmt mittels GPC mit UV-Detektion).

Die Viskosität ( $\eta$ ) der copolymeren Matrix A beträgt (gemessen nach DIN 53726 bei 25°C in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in DMF) z.B. von 50 bis 120 ml/g. Durch Massepolymerisation bzw. Lösungspolymerisation in z.B. Toluol oder Ethylbenzol kann die Copolymer-Matrix A hergestellt werden nach einem Verfahren, wie es beispielsweise  
5 im Kunststoff-Handbuch, Vieweg-Daumiller, Band V, (Polystyrol), Carl-Hanser-Verlag, München 1969, Seiten 122 f., Zeilen 12 ff. beschrieben wird.

Wie bereits oben beschrieben ist die bevorzugte Copolymer-Matrix Komponente A ein Polystyrol-Acrylnitril, Poly- $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril oder deren Mischungen. In einer  
10 bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Komponente A nach der Herstellung nach dem Fachmann bekannten Verfahren isoliert und vorzugsweise zu einem Granulat verarbeitet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine thermoplastische Formmasse, die zusätzlich mindestens ein weiteres thermoplastisches Polymer (TP), ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyester und Polyamide enthält.  
15

Die in der Formmasse erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere A können auch z.B. mit weiteren thermoplastischen Polymeren (TP) gemischt werden. Dabei kommen insbesondere teilkristalline Polyamide, teilaromatische Copolyamide, Polyester, Polyoxyalkylen, Polyarylsulfide, Polyetherketone, Polyvinylchloride und/oder Polycarbonate in Frage.  
20

Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate können linear oder verzweigt sein. Verzweigte Produkte werden vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei - oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen, erhalten. Die Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate können aromatisch gebundenes Halogen, vorzugsweise Brom und/oder Chlor enthalten. Vorzugsweise sind sie jedoch halogenfrei. Sie haben mittlere Molekulargewichte ( $M_w$ , Gewichtsmittel; bestimmt z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von  
25 10000 bis 200000, vorzugsweise von 20000 bis 80000.  
30

Geeignete thermoplastische Polyester sind vorzugsweise Polyalkylenterephthalate, d.h. Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Diolen und Mischungen solcher Reaktionsprodukte.  
35

- Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (siehe Kunststoff-Handbuch, Band VIII. S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973). In bevorzugten Polyalkylenterephthalaten sind 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Dicarbonsäurereste, Terephthalsäurereste und 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Diolreste, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste. Die Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten 0 bis 20 Mol-% Reste anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten (siehe z.B. DE 2 407 647, DE 2 407 776 sowie DE 2715 932). Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basiger Carbonsäuren, wie sie in DE 1 900 270 und der US 3,692,744 beschrieben sind, verzweigt werden.
- Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit. Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden. Bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate. Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der oben genannten Alkoholkomponenten hergestellt sind: besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol-butandiol-1,4)-terephthalate.
- Geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein. Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung bekannt ist. Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7-12

C-Atomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

5 Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden, die erhalten werden durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylendiamin, Hexamethylendi-  
amin, Decamethylendiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, m- und/oder p-Xylylendiamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclo-  
hexyl)-propan, 3,3'-Di-methyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl,3,5,5-  
10 trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Aze-  
lainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-  
Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten wer-  
15 den, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure,  $\omega$ -Aminoundecansäure oder  $\omega$ -Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden. Besonders geeignete amorphe Polyamide sind Po-  
lyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethylendiamin und weiteren Diami-  
nen wie 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-  
20 Tri-methylhexamethylendiamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und  $\epsilon$ -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-  
Trimethylhexamethylendiamin.

25 Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Polymere (TP) eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können, bezogen auf die Menge Copolymer A plus Ppropfcopolymer B, 0 bis 90 Gew.-%, bevor-  
zugt 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% der oben genannten  
30 Polymere (TP) enthalten.

Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse bestehend aus Copolymer A und Ppropfcopolymer B sowie gegebenenfalls weiteren Komponenten K.

35 Als weitere Komponenten (K) kann die thermoplastische Formmasse eine oder mehre-  
re Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dispergiermitteln (DM), Füllstoffen (F) und Zusatzstoffen (D) enthalten.

Als Komponente K können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ferner auch 0 bis 5 Gew.-% an faser- oder teilchenförmigen Füllstoffen (F) oder deren Mischungen enthalten, jeweils bezogen auf die Menge der Komponenten A plus B plus  
5 K. Beispielsweise können als Füll- oder Verstärkungsstoffe Glasfasern, die mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein können, Glaskugeln, Mineralfasern, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Quarzmehl oder Wollastonit zugesetzt werden. Außerdem können Metallflocken, Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe, z.B. nickelbeschichtete Glasfasern sowie andere Zuschlagstoffe, die elektro-  
10 magnetische Wellen abschirmen, den erfindungsgemäßen Formmassen beigemischt werden. Zusätzlich können Kohlenstofffasern, Ruß, insbesondere Leitfähigkeitsruß oder nickelbeschichtete C-Fasern zugesetzt werden.

Den erfindungsgemäßen Formmassen können als Hilfs- und Verarbeitungszusatzstoffe  
15 verschiedene Additive (D) in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% zugesetzt werden. Als Zusatzstoffe (D) kommen alle solche Substanzen in Betracht, die üblicherweise zur Verarbeitung oder Ausrüstung der Polymere zum Einsatz kommen.

Genannt seien beispielsweise Farbstoffe, Pigmente, Färbemittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, Stabilisatoren zur Erhöhung der Lichtstabilität, Stabilisatoren zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des  
25 Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Hinsichtlich weiterer üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe wird z.B. auf "Plastics Additives Handbook", Ed. Gächter and Müller, 4th edition, Hanser Publ., Munich, 1996, verwiesen.

30 Geeignete Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, Phthalocyanine, Ultramarinblau, Eisenoxide oder Ruß, sowie die gesamte Klasse der organischen Pigmente.

Geeignete Färbemittel sind z.B. alle Farbstoffe, die zur transparenten, halbtransparenten oder nichttransparenten Einfärbung von Polymeren verwendet  
35 werden können, insbesondere solche, die zur Einfärbung von Styrolcopolymeren geeignet sind.

Als geeignete Flammschutzmittel können z.B. die dem Fachmann bekannten halogenhaltigen oder phosphorhaltigen Verbindungen, Magnesiumhydroxid, sowie andere gebräuchliche Verbindungen, oder deren Mischungen verwendet werden.

5

Geeignete Antioxidantien sind z.B. sterisch gehinderte einkernige oder mehrkernige phenolische Antioxidantien, die auf verschiedene Weise substituiert und auch über Substituenten verbrückt sein können. Hierzu zählen neben monomeren auch oligomere Verbindungen, die aus mehreren phenolischen Grundkörpern aufgebaut sein können.

10

Ferner kommen Hydrochinone und Hydrochinon-analoga, substituierte Verbindungen in Betracht, ebenso Antioxidantien auf Basis von Tocopherolen und deren Derivaten.

Auch Mischungen verschiedener Antioxidantien können verwendet werden. Prinzipiell können alle handelsüblichen oder für Styrolcopolymere geeigneten Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Antioxidantien aus der Irganox-Reihe. Zusammen mit den

15

zuvor beispielhaft genannten phenolischen Antioxidantien können sogenannte Co-Stabilisatoren mitverwendet werden, insbesondere Phosphor- oder Schwefelhaltige Co-Stabilisatoren. Solche P- oder S-haltigen Co-Stabilisatoren sind dem Fachmann bekannt.

20

Geeignete Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung sind z.B. verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone. Als Mattierungsmittel kommen sowohl anorganische Stoffe wie Talkum, Glaskugeln oder Metallcarbonate (wie z.B.  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ) in Betracht, als auch Polymerpartikel – insbesondere

25

sphärische Partikel mit Durchmessern  $d_{50}$  über 1  $\mu m$  – auf Basis von z.B. Methylmethacrylat, Styrolverbindungen, Acrylnitril oder deren Mischungen. Ferner kann man auch Polymere verwenden, die saure und/oder basische Monomere einpolymerisiert enthalten.

30

Geeignete Anti-Tropfmittel sind beispielsweise Polytetrafluorethylen (Teflon)-Polymere und ultrahochmolekulares Polystyrol (Molmasse  $M_w$  über 2000000).

Als Beispiele für faserförmige bzw. pulverförmige Füllstoffe seien Kohlenstoff- oder Glasfasern in Form von Glasgeweben, Glasmatten oder Glasseidenrovings, Schnittglas, Glaskugeln sowie Wollastonit genannt, besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit den Blendkomponenten mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein.

35

Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen.

- 5 Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich z.B. Ruß, amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat, gepulverter Quarz, Glimmer, Mica, Bentonite, Talkum, Feldspat oder insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit und Kaolin.

10 Geeignete Antistatika sind beispielsweise Aminderivate wie N,N-Bis(hydroxy-alkyl)alkylamine oder -alkylenamine, Polyethylenglycolester, Copolymere aus Ethylenoxidglycol und Propylenoxidglycol (insbesondere Zweiblock- oder Dreiblock-copolymere aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Blöcken) und Glycerinmono- und -distearate, sowie deren Mischungen.

15 Geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise gehinderte Phenole, aber auch Vitamin E bzw. analog dazu aufgebaute Verbindungen, wie auch butylierte Kondensationsprodukte von p-Kresol und Dicyclopentadien. Auch HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole sind geeignet. Andere geeignete Verbindungen sind zum Beispiel Thiocarbonsäureester. Einsetzbar  
20 sind auch C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylester der Thiopropionsäure, besonders die Stearylester und Laurylester. Man kann auch Thiodipropionsäuredilaurylester (Dilaurylthiodipropionat), Thiodipropionsäuredisterarylester (Distearylthiodipropionat) oder deren Mischungen verwenden. Weitere Additive sind beispielsweise HALS-Absorber, wie Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebazat oder UV-Absorber wie 2H-Benzotriazol-2-yl-(4-methylphenol).  
25 Derartige Additive werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis zu 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgemisch) verwendet.

30 Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester, Amidwachse (Bisstearylamid), Polyolefinwachse bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen. Auch Ethylen-bis-stearamid (z. B. Irgawax, Hersteller Ciba, Schweiz) ist besonders geeignet.

Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%.

35

Auch Silikonöle, oligomeres Isobutylene oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Betracht. Die üblichen Mengen, falls verwendet, betragen von 0,001 bis 3 Gew.-%

bezogen auf die Menge der Komponenten A plus B plus K. Auch Pigmente, Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titandioxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind verwendbar. Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Wärmestabilisatoren (z.B. butylierte Reaktionsprodukte von p-Cresol und Dicyclopentadien; Wingstay L; Hersteller: Omnova; oder aber Thiodipropionsäuredilaurylester, Irganox PS 800, Hersteller: BASF), Schmiermittel und Antistatika (z.B. Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere wie Pluronic (Hersteller: BASF) werden, falls eingesetzt, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% verwendet, bezogen auf die gesamte Formmasse.

10

Die einzelnen Zusatzstoffe werden in der Regel in den jeweils üblichen Mengen verwendet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen aus den Komponenten A und B (und gegebenenfalls weiteren Polymeren (TP), und Komponenten K wie Füllstoffen (F) sowie üblichen Zusatzstoffen (D)) kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten durch Schmelzevermischung, beispielsweise gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten. Dies wird bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 400°C, bevorzugt von 180 bis 280°C durchgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Komponente (B) zuvor aus der bei den jeweiligen Herstellungsschritten erhaltenen wässrigen Dispersion teilweise oder vollständig isoliert. Beispielsweise können die Pfcopolymere B als feuchte oder trockene Krümel/Pulver (beispielsweise mit einer Restfeuchte von 1 bis 40 %, insbesondere 20 bis 40 %) mit den Matrix-Polymeren vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pfcopolymere erfolgt. Die Trocknung der Partikel kann auch gemäß DE-A 19907136 erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der beschriebenen Formmassen zur Herstellung von Formteilen wie Platten oder Halbzeugen, Folien, Fasern oder auch von Schäumen sowie die entsprechenden Formteile wie Platten, Halbzeuge, Folien, Fasern oder Schäume.

Die Verarbeitung kann mittels der bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung durchgeführt werden, insbesondere kann die Herstellung durch Thermoformen, Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen, Presssintern, Tiefziehen oder Sintern, vorzugsweise durch Spritzgießen erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen hervorragende mechanische Eigenschaften wie Zähigkeit und Steifigkeit auf.

- 5 Des Weiteren wurde für die erfindungsgemäßen Formmassen ein verbesserter Oberflächenglanz gefunden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele und die Patentansprüche näher erläutert:

10

Zunächst werden die zur Charakterisierung der Polymere eingesetzten Untersuchungsmethoden kurz zusammengefasst:

- a) Charpy-Kerbschlagzähigkeit [ $\text{kJ/m}^2$ ]:

15

Die Kerbschlagzähigkeit wird ermittelt an Probekörpern (80 x 10 x 4 mm, hergestellt durch Spritzguss bei einer Massetemperatur von 240°C und einer Werkzeugtemperatur von 70°C), bei 23°C nach ISO 179-1A

- 20 b) Fließfähigkeit (MVR [ $\text{ml}/10 \text{ min}$ ]):

Die Fließfähigkeit wird ermittelt an einer Polymerschmelze bei 220°C und 10 kg Belastung nach ISO 1133.

- 25 c) Teilchengröße [nm]:

Zur Messung der gewichtsmittleren Teilchengröße  $d_w$  der Kautschukdispersionen der Pfropfgrundlage B1 und der agglomerierten Pfropfgrundlage B1 wurde eine Scheibenzentrifuge DC 24000 von CPS Instruments Inc. verwendet. Die Messung erfolgte in  
30 17,1 ml einer wässrigen Zuckerlösung mit einem Saccharose-Dichtegradienten von 8 bis 20 Gew.-%, um ein stabiles Flotationsverhalten der Partikel zu erreichen. Ein Polybutadienlatex mit einer engen Verteilung und einer mittleren Teilchengröße von 405 nm wurde für die Kalibrierung verwendet. Die Messungen wurden bei einer Drehzahl der Scheibe von 24000 UpM durch Einspritzen von 0,1 ml einer verdünnten Kautschukdispersion (wässrige 24 Gew.-% Saccharose-Lösung, enthaltend ca. 0,2 - 2  
35 Gew.-% Kautschukteilchen) in die Scheibenzentrifuge, enthaltend die wässrige Zuckerlösung mit einem Saccharose Dichtegradienten von 8 bis 20 Gew.-%, durchgeführt.

Zur Messung der gewichtsmittleren Teilchengröße  $d_w$  des agglomerierend wirkenden Copolymers (C) mit der Scheibenzentrifuge DC 24000 von CPS Instruments Inc. wurden 17,1 ml einer wässrigen Zuckerlösung mit einem Saccharose-Dichtegradienten von 3,5 bis 15,5 Gew.-% verwendet, um ein stabiles Sedimentationsverhalten der Teilchen zu erreichen. Ein Polyurethan-Latex (Teilchendichte 1,098 g / ml) mit einer engen Verteilung und einer mittleren Teilchengröße von 155 nm wurde für die Kalibrierung verwendet. Die Messungen wurden bei einer Drehzahl der Scheibe von 24000 UpM durchgeführt durch Einspritzen von 0,1 ml einer verdünnten Dispersion des Copolymers C (hergestellt durch Verdünnen mit Wasser bis zu einem Gehalt von 1- 2 Gew.%) in die Scheibenzentrifuge, enthaltend die wässrige Zuckerlösung mit einem Saccharose Dichtegradienten von 3,5 bis 15,5 Gew.%, durchgeführt.

Die Berechnung gewichtsmittleren Teilchengröße  $d_w$  und der gewichtsmittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$  sowie  $d_{10}$  und  $d_{90}$  erfolgte mittels der Formel:

$$d_w = \text{Summe} ( n_i * d_i^4 ) / \text{Summe}( n_i * d_i^3 )$$

$n_i$ : Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser  $d_i$ )

Die Feststoffgehalte wurden nach Trocknung der Proben bei 180 °C für 25 min in einem Trockenschrank gemessen.

d) Quellungsindex QI und Gelgehalt [%]

Die Werte für den Gelgehalt wurden mit dem Drahtkäfigverfahren in Toluol (siehe Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, Seite 307 (1961) Thieme Verlag Stuttgart) ermittelt.

Aus der wässrigen Dispersion der Pfropfgrundlage wurde durch Verdampfen des Wassers ein Film hergestellt. 0,2 g dieses Films wurden mit 50 g Toluol versetzt. Nach 24 Stunden wurde das Toluol von der aufgequollenen Probe abgetrennt und die Probe ausgewogen. Nach 16 Stunden Trocknen der Probe im Vakuum bei 110 °C wurde erneut ausgewogen.

Der Quellungsindex wird bestimmt durch:

$$\text{Quellungsindex QI} = \frac{\text{Gequollenes Gel mit Toluol vor dem Trocknen}}{\text{Gel nach dem Trocknen}}$$

Der Gelgehalt wird bestimmt durch:

$$\text{Gelgehalt} = \frac{\text{Masse der im Vakuum getrockneten Probe}}{\text{Einwaage der Probe vor der Quellung}} \times 100\%$$

e) Glanzverhalten

5

Zur Bestimmung des Glanzverhaltens werden mittels einer Spritzgussmaschine bei einer Massetemperatur von 240°C und einer Werkzeugtemperatur von 70°C rechteckige Plättchen mit den Abmessungen 60 mm x 40 mm x 2 mm aus der Polymerschmelze hergestellt. Der Oberflächenglanz wird durch Reflektionsmessung nach DIN 67530 bei einem Winkel von 20° gemessen.

10

f) Yellowness Index YI

Die Bestimmung des YI-Wertes erfolgte an Plättchen mit den Abmessungen 60 x 40 x 2 mm, hergestellt durch Spritzguss bei einer Massetemperatur von 240°C und einer Werkzeugtemperatur von 70°C nach ASTM-Methode E313-96 (Lichtart / Beobachter-Kombination C / 2 °).

15

Beispiele

20

#### Pfropfgrundlage B1

Die Herstellung der Pfropfgrundlage B1-1 erfolgt durch Emulsionspolymerisation nach dem Zulaufverfahren. Als Comonomer werden 7 Gew.-% Styrol verwendet.

25

Die Emulsionspolymerisation wird in einem 150 L- Reaktor bei einer Temperatur von 67 °C durchgeführt. 43120 g der Monomermischung (Butadien und Styrol) werden bei 67 °C in Anwesenheit von 431,2 g tert.-Dodecylmercaptan (TDM), 311 g Kaliumstearat, 82 g Kaliumpersulfat, 147 g Natriumhydrogencarbonat und 58400 g Wasser polymerisiert, wobei ein Latex der Pfropfgrundlage mit einem Feststoffgehalt von 42,1 Gew.-% erhalten wird.

30

Die Monomere werden in der im Folgenden aufgeführten Reihenfolge in den Reaktor gegeben:

35

Zunächst erfolgt die Zugabe von Styrol in einer Menge von 7 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Monomermenge, innerhalb von 20 Minuten. Im Anschluss an die Styrolzuga-

be erfolgt die Zugabe eines ersten Teils des Butadiens in einer Menge von 7 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Monomermenge, innerhalb von 25 Minuten.

- Der restliche Teil des Butadiens, der 86 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Monomermenge, entspricht, wird anschließend innerhalb von 8,5 Stunden zugegeben. TDM wird zu Beginn der Reaktion auf einmal zugegeben. Der Umsatz beträgt  $\geq 95\%$ .

Die Herstellung der Pfropfgrundlage B1-2 erfolgt wie zuvor für B1-1 beschrieben, aber mit folgenden Änderungen:

- Der erste Teil von 7 Gew.-% Butadien (bezogen auf die gesamte Monomermenge) wird durch eine Mischung aus 0,527 Gew.-% Styrol und 6,473 Gew.-% Butadien ersetzt, und der restliche Teil an Butadien von 86 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Monomermenge), wird durch eine Mischung aus 6,473 Gew.-% Styrol und 79,527 Gew.-% Butadien ersetzt.

- Die Herstellung der Pfropfgrundlage B1-3 erfolgt wie zuvor für B1-1 beschrieben, aber mit folgenden Änderungen:

- Der erste Teil von 7 Gew.-% Butadien (bezogen auf die gesamte Monomermenge) wird durch eine Mischung aus 1,054 Gew.-% Styrol und 5,946 Gew.-% Butadien ersetzt, und der restliche Teil an Butadien von 86 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Monomermenge), wird durch eine Mischung aus 12,946 Gew.-% Styrol und 73,054 Gew.-% Butadien ersetzt.

- Die Herstellung der Pfropfgrundlage B1-4 erfolgt wie zuvor für B1-1 beschrieben, aber mit folgenden Änderungen:

- Der erste Teil von 7 Gew.-% Butadien (bezogen auf die gesamte Monomermenge) wird durch eine Mischung aus 1,581 Gew.-% Styrol und 5,419 Gew.-% Butadien ersetzt, und der restliche Teil an Butadien von 86 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Monomermenge), wird durch eine Mischung aus 19,419 Gew.-% Styrol und 66,581 Gew.-% Butadien ersetzt.

- Weitere Daten der Pfropfgrundlage B1-1 bis B1-4 sind Tabelle 1 zu entnehmen. Der Gesamtstyrolgehalt ist die gesamte Styrolmenge, bezogen auf die gesamte Monomermenge; der Kernstyrolgehalt bezieht sich auf das zuerst polymerisierte Styrol, er beträgt in allen Versuchen 7 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Monomermenge.

Tabelle 1

Pfropfgrundlage		B1-1	B1-2	B1-3	B1-4
Gesamtstyrolgehalt	Gew.-%	7	14	21	28
Kernstyrolgehalt	Gew.-%	7	7	7	7
Gelgehalt	Gew.-%	78,9	72,2	75,9	76,7
QI		22	29	20	26
d <sub>w</sub>	nm	88,4	104,0	87,9	82,2
d <sub>10</sub>	nm	72,3	90,5	72,6	69,9
d <sub>50</sub>	nm	90,0	105,8	88,1	84,3
d <sub>90</sub>	nm	101,1	114,8	98,8	93,4
U		0,32	0,23	0,30	0,28

5

Agglomerierend wirkendes Copolymer C-1 (erfindungsgemäß)

Die Herstellung des Copolymers C-1 erfolgt mittels Emulsionspolymerisation.

10 In 1177,2 g entmineralisiertem Wasser werden zuerst 6,29 g Mersolat H95 (Lanxess Deutschland GmbH, Emulgator, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> K<sup>+</sup>) gelöst und in einer Stickstoffatmosphäre auf 60°C unter Rühren erhitzt.

15 Unter fortgesetztem Rühren werden 4,87 g Kaliumpersulfat, gelöst in 209,2 g entmineralisiertem Wasser, zu dieser Lösung gegeben. Nach 15 Minuten werden 211,2 g Ethylacrylat innerhalb von 18 Minuten zugeführt, während sich gleichzeitig die Temperatur von 60 auf 80°C erhöht. Dann erfolgt die Zufuhr der folgenden 3 Zuläufe in 405 Minuten:

- 20 a) 1691,3 g Ethylacrylat  
 b) 3,98 g Kaliumpersulfat, in 170,9 g entmineralisiertem Wasser gelöst,  
 c) Lösung von 32,95 g Mersolat H95 (Lanxess Deutschland GmbH) und 90,6 g Methacrylamid in 1248,8 g entmineralisiertem Wasser.

25 Nach Beendigung der Zuläufe a-c) wird die Polymerisation für 60 Minuten bei 80°C unter Rühren fortgesetzt. Danach erfolgt Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von 150,9 g entmineralisiertem Wasser.

Der Feststoffgehalt des Latex des agglomerierend wirkenden Copolymers C1 beträgt 40,8 Gew.-%.

Weitere Daten des Copolymers C-1:

5

Copolymer		C-1
d <sub>w</sub>	nm	127,0
d <sub>10</sub>	nm	110,6
d <sub>50</sub>	nm	128,9
d <sub>90</sub>	nm	140,8
U		0.238

Agglomerierend wirkendes Copolymer C-2 (Vergleichsbeispiel):

10

Die Herstellung des Copolymers C-2 erfolgt mittels Emulsionspolymerisation.

In 1177,2 g entmineralisiertem Wasser werden zuerst 17,83 g Mersolat H95 (Lanxess Deutschland GmbH, Emulgator, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> K<sup>+</sup>) gelöst und in einer Stickstoffatmosphäre auf 60°C unter Rühren erhitzt. Unter fortgesetztem Rühren werden 4,87 g Kaliumpersulfat, gelöst in 209,2 g entmineralisiertem Wasser, zu dieser Lösung gegeben. Nach 15 Minuten werden 211,2 g Ethylacrylat innerhalb von 18 Minuten zugeführt, während sich gleichzeitig die Temperatur von 60 auf 80 ° C erhöht. Dann erfolgt die Zufuhr der folgenden 3 Zuläufe in 405 Minuten:

15

20

- a) 1691,3 g Ethylacrylat
- b) 3,98 g Kaliumpersulfat, in 170,9 g entmineralisiertem Wasser gelöst
- c) Lösung von 21,38 g Mersolat H95 (Lanxess Deutschland GmbH) und 90,6 g Methacrylamid in 1248,8 g entmineralisiertem Wasser.

25

Nach Beendigung der Zuläufe a-c) wird die Polymerisation für 60 Minuten bei 80°C unter Rühren fortgesetzt. Danach erfolgt Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von 150,9 g entmineralisiertem Wasser. Der Feststoffgehalt des Latex des agglomerierend wirkenden Copolymers C-2 beträgt 40,0 Gew.-%.

30

Weitere Daten des Copolymers C-2 (Vergleichsbeispiel):

Copolymer		C-2
$d_w$	nm	99,2
$d_{10}$	nm	64,8
$d_{50}$	nm	101,4
$d_{90}$	nm	127,9
U		0,622

5

#### Agglomerierte Pfropfgrundlage B1

Allgemeine Vorgehensweise:

- 10 Zuerst werden 59 Gew.-Teile des Latex der Pfropfgrundlage B1, bezogen auf den Feststoffgehalt des Latex, bei einer Temperatur von 68°C vorgelegt und gerührt. 1,357 Gew.-Teile des Latex des agglomerierend wirkenden Copolymers C (bezogen auf Feststoffe des Latex), werden mit 10,24 Gew.-Teilen entmineralisiertem Wasser verdünnt. Dann wird dieser verdünnte Latex zur Agglomeration der Pfropfgrundlage B1
- 15 innerhalb von 25 Minuten unter Rühren zugegeben. Nach 5 Minuten werden 0,56 Gew.-Teile Kaliumstearat, gelöst in 40,98 Gew.-Teilen entmineralisiertem Wasser von 68°C, dem agglomerierten Latex der Pfropfgrundlage B1 unter fortgesetztem Rühren zugesetzt.
- 20 Die Teilchengrößenverteilung der agglomerierten Pfropfgrundlage B1 wird gemessen. Nur ein Bruchteil der Teilchen in dem Latex der Pfropfgrundlage B1 wird zu größeren Partikeln agglomeriert. Die Agglomerationsausbeute ist der Anteil der agglomerierten Teilchen in Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Teilchen. Die Agglomerationsausbeute wird bestimmt aus der kumulativen Verteilungskurve der Teilchengrößen-
- 25 messung. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  und die Polydispersität U der Teilchengrößenverteilung des Anteils der agglomerierten Teilchen (= Fraktion y) in dem erhaltenen agglomerierten Latex der Pfropfgrundlage B wird bestimmt.

Tabelle 2 zeigt die ermittelten Werte.

30

Tabelle 2

Agglomerierte Pflropfgrundlage	1	2	3	4	5	6	7	8
Beispiel (erfindungsgemäß)			x		x			
Vergleichsbeispiel	x	x		x		x	x	x
Pflropfgrundlage B1	B1-1	B1-1	B1-2	B1-2	B1-3	B1-3	B1-4	B1-4
Copolymer C	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2
Agglomerationsausbeute (Gew.-%)	65,8	65,7	64,3	67,8	61,8	65,0	67,6	70,9
d <sub>50</sub> -Wert (nm) Fraktion y	386	293	390	290	385	289	380	291
U Fraktion y	0,23	0,66	0,24	0,82	0,22	0,64	0,26	0,64

5

Pflropfcopolymer B

Allgemeine Vorgehensweise:

- 10 Nach Beendigung des Agglomerationsschrittes werden 0,074 Gew.-Teile Kaliumpersulfat, gelöst in 3,13 Gew.-Teilen entmineralisiertem Wasser, dem agglomerierten Latex der Pflropfgrundlage B1 bei 68°C unter fortgesetztem Rühren zugesetzt. Ein Monomergemisch von 32,8 Gew.-Teilen Styrol und 8,2 Gew.-Teilen Acrylnitril wird innerhalb von 2 Stunden und 44 Minuten zugegeben, während das Rühren fortgesetzt wird. Innerhalb
- 15 dieses Zeitraums der Zuführung des Styrol/Acrylnitril-Gemisches wird die Temperatur auf 80°C erhöht. Nach Beendigung der Zuführung des Styrol/Acrylnitril-Gemisches werden 0,074 Gew.-Teile Kaliumpersulfat, gelöst in 3,13 Gew.-Teilen entmineralisiertem Wasser, unter fortgesetztem Rühren zugesetzt. Die Polymerisation wird 80 Minuten bei 80°C fortgesetzt und der erhaltene Latex des Pflropfcopolymers B wird auf Um-
- 20 gebungstemperatur abgekühlt.

- Zu dem erhaltenen Pflropflatex werden 0,37 Gew.-Teile einer Dispersion eines Stabilisators (bezogen auf Feststoffe der Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 60 Gew.%) zugegeben und anschließend mit 313 Gew.-Teilen einer Magnesiumsulfatlösung mit einem Feststoffgehalt von 1,0 Gew.-% bei einer Temperatur von 80 bis 95°C
- 25 ausgefällt. Nach dem Filtrieren des Pflropfcopolymers, wird der Niederschlag zweimal mit 550 Gew.-Teilen entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 70°C im Trockenschrank bis zu einer Restfeuchte von weniger als 1 Gew.-% getrocknet.

In der Tabelle 3 werden die Pffropfgrundlage B1 und das agglomerierend wirkende Copolymer C genannt, die zur Herstellung des Pffropfcopolymers B verwendet werden.

5 Tabelle 3

Pffropfcopolymer B	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
Beispiel (erfindungsgemäß)			x		x			
Vergleichsbeispiel	x	x		x		x	x	x
Pffropfgrundlage	B1-1	B1-1	B1-2	B1-2	B1-3	B1-3	B1-4	B1-4
agglomerierend wirkendes Copolymer C	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2

Thermoplastisches Copolymer A

- 10 SAN Polymer: Statistisches Copolymer aus Styrol und Acrylnitril mit einem Verhältnis von Styrol zu Acrylnitril von 75:25 mit einer Viskositätszahl von 64 ml/g (Konzentration 5 g/l in Dimethylformamid bei 20°C gemessen) und einer Schmelzflussrate MVR von 64 [ml/10 min], gemessen bei 220°C und 10 kg Belastung nach ISO 1133, hergestellt durch radikalische Lösungspolymerisation.

15

Zusatzstoffe D

Silikonöl: Polydimethylsiloxan mit einer kinematischen Viskosität von 30.000 mm<sup>2</sup>/s

Thermoplastische Formmassen aus SAN-Polymer und einem der Pffropfcopolymere B-1 bis B-8

20

Das SAN-Polymer und ein Pffropfcopolymer der Pffropfcopolymeren B-1 bis B-8 werden in einem Doppelschneckenextruder mit einem Wellendurchmesser von 25 mm gemischt. In der Extrusionszone wurde die Temperatur auf 200 bis 250°C eingestellt und die Verarbeitung erfolgte bei 700 UpM des Doppelschneckenextruders. Die Batch-Größe für alle Beispiele war 4 kg.

25

Mit den erhaltenen ABS-Formmassen wurden Tests zur Bestimmung der Fließfähigkeit (MVR), der Charpy-Kerbschlagzähigkeit, des Yellowness Index (YI), und des Oberflächenglanzes durchgeführt. Dabei wurden die oben aufgeführten Testmethoden angewandt.

30

In Tabelle 4 sind die Testergebnisse zusammengefasst. Die Zusammensetzungen sind in Gewichtsteilen angegeben.

5

Tabelle 4

Beispiel		1	2	3	4	5	6	7	8
Erfindungsgemäßes Beispiel				x		x			
Vergleichsbeispiel		x	x		x		x	x	x
Pfropfcopolymer B-1		34							
Pfropfcopolymer B-2			34						
Pfropfcopolymer B-3				34					
Pfropfcopolymer B-4					34				
Pfropfcopolymer B-5						34			
Pfropfcopolymer B-6							34		
Pfropfcopolymer B-7								34	
Pfropfcopolymer B-8									34
SAN Polymer		66	66	66	66	66	66	66	66
Silikonöl		0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Charpy-Kerbschlagzähigkeit, 23°C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	31,0	27,8	34,0	22,5	37,4	20,3	19,1	18,8
MVR (220/10)	[ccm/10 min]	11,6	10,6	12,0	12,2	12,3	9,9	13,4	19,0
YI		22,4	21,1	26,6	22,5	24,5	22,6	23,0	29,3
Glanz, 20°		96	96	94	95	96	97	97	98

10 Tabelle 4 zeigt, dass die erfindungsgemäßen ABS-Formmassen gemäß Beispiel 3 und 5 eine deutlich verbesserte Kerbschlagzähigkeit bei gleichbleibendem Oberflächen-  
glanz aufweisen.

## Patentansprüche

1. Pfcopolymer B, aufgebaut aus:

5

B1: 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pfcopolymers B, einer Pfcopfundlage (B1), erhältlich durch (a) Polymerisation von:

(B11): 10,5 bis 24,5 Gew.-%, bezogen auf die Pfcopfundlage B1, mindestens eines Vinylaromats, insbesondere Styrol, und

10 (B12): 75,5 bis 89,5 Gew.-%, bezogen auf die Pfcopfundlage B1, mindestens eines Diens, insbesondere Butadien,

wobei (B11) und (B12) 100 Gew.-% ergeben;

und (b) Agglomeration der erhaltenen Pfcopfundlage B1 durch Zugabe von

(C): 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Pfcopfundlage

15 B1, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt, eines agglomerierend wirkenden Copolymers (C) aus:

(C1): 80 bis 99,9 Gew.-% ein oder mehreren C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>- Alkylacrylaten oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylmethacrylaten und

20 (C2): 0,1 bis 20 Gew.-% ein oder mehreren Comonomeren aus der Gruppe bestehend aus Acrylamid, Methylacrylamid, Ethylacrylamid und n-Butylacrylamid,

wobei (C1) und (C2) 100 Gew.-% ergeben; und

B2: 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pfcopolymers B,

25 einer Pfcophülle erhältlich durch Umsetzung der agglomerierten Pfcopfundlage B1 mit einer Mischung von:

(B21) 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Pfcophülle (B2), Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol, insbesondere Styrol, und

30 (B22) 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Pfcophülle (B2), Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat, insbesondere Acrylnitril,

wobei die Gesamtsumme aus Pfcopfundlage B1 und Pfcophülle B2 100 Gew.-% ergibt;

dadurch gekennzeichnet, dass

35

(i) das agglomerierend wirkende Copolymer (C) eine Polydispersität U von kleiner 0,27 und einen d<sub>50</sub>-Wert von 100 bis 150 nm aufweist, und

- (ii) die agglomerierte Pfropfgrundlage B1 eine bimodale Teilchengrößenverteilung von einer Fraktion x) nicht agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 80 bis 120 nm und einer Fraktion y) agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 350 bis 550 nm und einer Polydispersität U von kleiner 0,28 aufweist.
- 5
2. Pfropfcopolymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer (C) eine Polydispersität U im Bereich von 0,26 bis 0,20 aufweist.
- 10 3. Pfropfcopolymer gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer (C) einen  $d_{50}$ -Wert von 110 bis 140 nm, insbesondere 115 bis 140 nm, aufweist.
- 15 4. Pfropfcopolymer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer (C) ein Copolymer aus 92 bis 98 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in (C), Ethylacrylat und 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in (C), Methylacrylamid mit einer Polydispersität U im Bereich von 0,26 bis 0,20, und einem  $d_{50}$ -Wert von 110 bis 140 nm ist.
- 20 5. Pfropfcopolymer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die agglomerierte Pfropfgrundlage B1 eine y) Fraktion agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 350 bis 450 nm und eine Polydispersität U im Bereich von 0,27 bis 0,20 aufweist.
- 25 6. Pfropfcopolymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfcopolymer B, aufgebaut ist aus:
- B1: 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pfropfcopolymers B, einer Pflropfgrundlage (B1), erhältlich durch (a) Polymerisation von:
- 30 (B11): 10,5 bis 24,5 Gew.-%, bezogen auf die Pflropfgrundlage B1, Styrol, und  
(B12): 75,5 bis 89,5 Gew.-%, bezogen auf die Pflropfgrundlage B1, Butadien,
- wobei (B11) und (B12) 100 Gew.-% ergeben;
- 35 und (b) Agglomeration der erhaltenen Pflropfgrundlage B1 durch Zugabe von

- (C): 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Pfropfgrundlage B1, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt, eines agglomerierend wirkenden Copolymers (C) aus:
- 5 (C1): 80 bis 99,9 Gew.-% Ethylacrylat und  
(C2): 0,1 bis 20 Gew.-% Methylacrylamid,  
wobei (C1) und (C2) 100 Gew.-% ergeben; und
- B2: 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Pfropfcopolymers B, einer Pfropfhülle erhältlich durch Umsetzung der agglomerierten Pfropfgrundlage B1 mit einer Mischung von:
- 10 (B21) 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfhülle B2, Styrol, und  
(B22) 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfhülle B2, Acrylnitril,  
wobei die Gesamtsumme aus Pfropfgrundlage B1 und Pfropfhülle B2 100 Gew.-% ergibt;
- 15 dadurch gekennzeichnet, dass
- (i) das agglomerierend wirkende Copolymer (C) eine Polydispersität U von kleiner 0,27 und einen  $d_{50}$ -Wert von 100 bis 150 nm aufweist, und
- (ii) die agglomerierte Pfropfgrundlage B1 eine bimodale Teilchengrößenverteilung von einer Fraktion x) nicht agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 80 bis 120 nm und einer Fraktion y) agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 350 bis 550 nm und einer Polydispersität U von kleiner 0,28 aufweist.
- 20
- 25 7. Pfropfcopolymer gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer (C) eine Polydispersität U im Bereich von 0,26 bis 0,20 und einen  $d_{50}$ -Wert von 110 bis 140 nm, insbesondere 115 bis 140 nm, aufweist.
8. Pfropfcopolymer gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die
- 30 agglomerierte Pfropfgrundlage B1 eine y) Fraktion agglomerierter Teilchen mit einem  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 350 bis 450 nm und eine Polydispersität U im Bereich von 0,27 bis 0,20 aufweist.
9. Verfahren zur Herstellung eines Pfropfcopolymers B gemäß einem der Ansprüche
- 35 1 bis 8 durch:
- (i) Polymerisieren der Monomeren B12 und B11 in wässriger Emulsion zu einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage B1,

- 5 (ii) Agglomeration der in einer Emulsion vorliegenden teilchenförmigen Pflropfgrundlage B1 mittels eines agglomerierend wirkenden Copolymers (C), wobei das Copolymer (C) eine Polydispersität U von kleiner 0,27 und einen  $d_{50}$ -Wert von 100 bis 150 nm aufweist, zu einer agglomerierten teilchenförmigen Pflropfgrundlage B1, und nachfolgend
- (iii) Polymerisieren der Monomeren B21 und B22 der Pflropfhülle in wässriger Emulsion in Gegenwart der agglomerierten teilchenförmigen Pflropfgrundlage B1.
- 10 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei Schritt (i) gekennzeichnet ist durch:
- (i) Polymerisieren der Monomeren B12 und B11 in wässriger Emulsion zu einer teilchenförmigen Pflropfgrundlage B1, wobei
- (i-I) zunächst nur Monomer (B11) in einer Menge von 3 bis 10 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamtmonomermenge (B11) und (B12), polymerisiert wird, und
- 15 (i-II) danach eine Mischung aus Monomer (B12) und dem restlichen Monomer (B11) polymerisiert wird.
11. Thermoplastische Formmasse, enthaltend
- ein thermoplastisches Copolymer A und ein Pflropfcopolymer B gemäß einem der
- 20 Ansprüche 1 bis 8 sowie gegebenenfalls weitere Komponenten K, wobei die Formmasse enthält:
- A: 40 bis 80 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymers A erhältlich aus:
- 25 A1: 20 bis 31 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer A, Acrylnitril, und  
A2: 69 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer A, Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol oder einer Mischung aus Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol,
- B: 20 bis 60 Gew.-% des Pflropfcopolymers B;
- 30 und
- K: 0 bis 5 Gew.-% weitere Komponenten K,  
wobei die Summe aus A, B und K 100 Gew.-% ergibt.
12. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
- 35 dass das Copolymer A aus den Monomeren Styrol und Acrylnitril aufgebaut ist.

13. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens ein weiteres thermoplastisches Polymer (TP), ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyester und Polyamide enthält.
- 5
14. Verwendung einer thermoplastischen Formmasse gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13 zur Herstellung von Formteilen.
- 10
15. Verfahren zur Herstellung von Copolymeren (C) gemäß Anspruch 1, die einen Kern aufweisen, der aus mindestens einem der als Komponente (C1) genannten Monomere aufgebaut ist, wobei dieser Kern mit einem Copolymer gepropft ist, das aus den Komponenten (C1) und (C2) aufgebaut ist, durch eine Emulsionspolymerisation umfassend die Schritte:
- 15
- (x) Emulsionspolymerisation mindestens eines Monomeren (C1) in einem ersten Schritt und
- (y) Zugabe eines Monomerengemisches umfassend Monomere (C1 + C2) in einem weiteren Schritt,
- 20
- dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte (x) und (y) in Gegenwart mindestens eines Emulgators erfolgen, der in Schritt (x) in einer Menge von 0,05 bis 0,50 Gew.-%,
- und in Schritt (y) in einer Menge von 0,45 bis 4,50 Gew, jeweils bezogen auf den Gesamtmonomergehalt, eingesetzt wird.
- 25
16. Copolymer (C), erhältlich durch das Verfahren gemäß Anspruch 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/057823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C08F2/24 C08F265/04 C08F279/02 C08F285/00 C08L25/12  
 C08L55/02  
 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)  
 C08F 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	DE 10 2005 022632 A1 (BASF AG [DE]) 16 November 2006 (2006-11-16) cited in the application paragraphs [0015], [0021], [0031], [0034], [0036], [0051], [0055]; claims 1-26; tables 1, 4-6, 12 -----	1-16
X	DE 10 2005 022635 A1 (BASF AG [DE]) 16 November 2006 (2006-11-16) cited in the application paragraphs [0038], [0048], [0051], [0052], [0056], [0070]; claims 1-13; table 6 -----	1-16
A	EP 0 579 140 A2 (BASF AG [DE] BASF AG [IT]) 19 January 1994 (1994-01-19) claims 1, 2; example 1 ----- -/--	1-16

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  30 June 2014	Date of mailing of the international search report  07/07/2014
---	--

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/057823

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 197 52 394 A1 (BASF AG [DE]) 20 May 1999 (1999-05-20) claims 1-9; examples 1, 2 -----	1-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2014/057823
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005022632 A1	16-11-2006	NONE	
-----			
DE 102005022635 A1	16-11-2006	NONE	
-----			
EP 0579140	A2	19-01-1994	
		DE 4223202 A1	20-01-1994
		EP 0579140 A2	19-01-1994
		JP H06157688 A	07-06-1994
		US 5373060 A	13-12-1994
-----			
DE 19752394	A1	20-05-1999	
		DE 19752394 A1	20-05-1999
		EP 1034201 A1	13-09-2000
		WO 9925749 A1	27-05-1999
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08F2/24	C08F265/04
	C08L55/02	C08F279/02
		C08F285/00
		C08L25/12
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08F 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	DE 10 2005 022632 A1 (BASF AG [DE]) 16. November 2006 (2006-11-16) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0015], [0021], [0031], [0034], [0036], [0051], [0055]; Ansprüche 1-26; Tabellen 1, 4-6, 12 -----	1-16
X	DE 10 2005 022635 A1 (BASF AG [DE]) 16. November 2006 (2006-11-16) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0038], [0048], [0051], [0052], [0056], [0070]; Ansprüche 1-13; Tabelle 6 -----	1-16
A	EP 0 579 140 A2 (BASF AG [DE] BASF AG [IT]) 19. Januar 1994 (1994-01-19) Ansprüche 1, 2; Beispiel 1 ----- -/--	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
30. Juni 2014		07/07/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Madalinski, Maciej

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 52 394 A1 (BASF AG [DE]) 20. Mai 1999 (1999-05-20) Ansprüche 1-9; Beispiele 1, 2 -----	1-16

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/057823

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005022632 A1	16-11-2006	KEINE	
-----			
DE 102005022635 A1	16-11-2006	KEINE	
-----			
EP 0579140	A2	19-01-1994	
		DE 4223202 A1	20-01-1994
		EP 0579140 A2	19-01-1994
		JP H06157688 A	07-06-1994
		US 5373060 A	13-12-1994
-----			
DE 19752394	A1	20-05-1999	
		DE 19752394 A1	20-05-1999
		EP 1034201 A1	13-09-2000
		WO 9925749 A1	27-05-1999
-----			