

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 53/02, 55/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/20249 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Juli 1996 (04.07.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/05094 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. December 1995 (22.12.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 46 896.2 27. December 1994 (27.12.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÜNTHERBERG, Norbert [DE/DE]; Nachtigallenweg 44, D-67346 Speyer (DE). WEBER, Martin [DE/DE]; Eckstrasse 19, D-67433 Neustadt (DE). KNOLL, Konrad [DE/DE]; Horst-Schork-Strasse 184, D-67069 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING MASSES BASED ON GRAFT COPOLYMERS AND BLOCK POLYMERS (54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF DER BASIS VON PFROPFCOPOLYMEREN UND BLOCKPOLYMEREN (57) Abstract <p>Thermoplastic moulding masses made of thermoplastic polymers obtained by mixed graft polymerisation and having a glass transition temperature above 20 °C, and of special rubber-elastic block copolymers, are characterised by a balanced spectrum of properties.</p> (57) Zusammenfassung <p>Thermoplastische Formmassen aus Pfropfmischpolymerisation, thermoplastischen Polymerisaten mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als 20 °C und speziellen kautschukelastischen Blockcopolymerisaten zeichnen sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aus.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF DER BASIS VON PROPFCOPOLYMEREN UND BLOCKPOLYMEREN

5 Beschreibung

Die Vorliegende Erfindung betrifft

- 10 A) 5 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, eines kautschukartigen Ppropfcopolymerisats aufgebaut aus

15 a₁₁) einem zumindest teilweise vernetzten Acrylester-Polymerisat gebildet aus

15 a₁₁₁) 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf a₁₁), mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest,

20 a₁₁₂) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf a₁₁), eines polyfunktionellen, vernetzend wirkenden Monomeren und

25 a₁₁₃) 0 bis 49,9 Gew.-%, bezogen auf a₁₁), eines weiteren mit a₁₁₁) copolymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat

30 und/oder

a₁₂) einem Dienpolymerisat, aufgebaut aus

35 a₁₂₁) 60 bis 100 Gew.-%, bezogen auf a₁₂) eines Diens und

40 a₁₂₂) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf a₁₂) weiterer copolymerisierbarer Monomeren aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkylgruppe, Alkylacrylaten mit 1 bis 10 C-Atomen in der Alkylgruppe, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat,

45

2

- a₂) 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf A), einer auf die Pfropfgrundlage aufgepfropften Hülle, aufgebaut aus
- 5 a₂₁) 50 bis 95 Gew.-%, bezogen auf a₂₁), eines vinylaromatischen Monomeren,
- 10 a₂₂) 5-50 Gew.-% polaren, copolymerisierbaren Comonomeren aus der Gruppe Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester der (Meth)acrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Maleinsäureanhydrid und deren Imide, (Meth)acrylamid und/oder Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest,
- 15 B) 1 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eines Copolymerisats aus
- b₁) 50 bis 99 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren
- 20 und
- b₂) 1 bis 50 Gew.-% Monomeren wie für a₂₂) beschrieben,
- 25 C) 1 bis 70 Gew.-% eines kautschukelastischen Blockcopolymerisates aus mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren aufweisenden, eine Hartphase bildenden Block C_A
- 30 und/oder eines Dienmonomere aufweisenden, eine erste kautschukelastische (Weich-)Phase bildenden Blocks C_B
- 35 und mindestens einem einpolymerisierte Einheiten sowohl eines vinylaromatischen Monomeren wie eines Diens aufweisenden elastomeren, eine (gegebenenfalls zweite oder weitere) Weichphase bildenden Block C_{B/A},
- 40 wobei die Glastemperatur T_g des Blocks C_A über 25°C und die des Blocks C_{B/A} unter 25°C liegt und das Phasenvolumen-Verhältnis von Block C_A zu Block C_{B/A} so gewählt ist, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Blockcopolymerisat 1 - 40 Volumen-% und der Gewichtsanteil des Diens weniger als 50 Gew.-% beträgt,
- D) 0-300 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten
- 45 A) bis C), eines aromatischen Polycarbonats,

3

- E) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.

Mischungen thermoplastischer Polymere auf der Basis vinylaromatischer Polymerer und Pfropfkautschuken sind als sogenannte ABS -oder ASA- Polymerisate dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich. Auch Blends solcher ASA bzw. ABS- Polymerisate mit anderen Thermoplasten, insbesondere Polycarbonaten sind bekannt.

- 10 Bedingt durch die Einführung immer schnellerer Verarbeitungsmaschinen wird von solchen Produkten insbesondere eine hohe Fließfähigkeit bei der Verarbeitung im Spritzguß und eine bruchlose Entformbarkeit gefordert. Bei der Formgebung durch Tiefziehen kommt es besonders auf eine hohe Bruchdehnung an.

- 15 Zur Optimierung dieser Eigenschaften werden in der Regel verschiedene Additive eingesetzt, die jedoch oft nur einen Parameter verbessern und dabei eine andere gewünschte Eigenschaft negativ beeinflussen. So führen Additive zur Verbesserung der Fließfähigkeit und der Tiefzieheigenschaften oft zu Einbußen bei den mechanischen Eigenschaften, während Additive zur Verbesserung der Entformbarkeit häufig die Fließfähigkeit beeinträchtigen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, thermoplastische Formmassen auf der Basis von ABS- oder ASA- Polymerisaten zur Verfügung zu stellen, die ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aufweisen.

- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

- 35 Als Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 5 bis 98, vorzugsweise 10 bis 90 und insbesondere 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, eines kautschukartigen Pfropfcopolymerisats.
- 40 Dieses Pfropfcopolymerisat ist aufgebaut aus einer Pfropfgrundlage a_1) mit einer Glasübergangstemperatur T_g von unter -10°C und einer Pfropfaufgabe a_2) mit einer Glasübergangstemperatur T_g von mehr als 50°C , wobei der Mengenanteil der Pfropfgrundlage a_1) + a_2) 30 bis 90, vorzugsweise 35-85 und insbesondere 40 bis 80 Gew.-%
- 45 und die Pfropfaufgabe entsprechend 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 65 und insbesondere 20 bis 60 Gew.-% ausmacht.

4

Der Aufbau des Pfropfpolymerisats A) wird nachfolgend näher erläutert.

Die Pfropfgrundlage a_1) ist aufgebaut aus

5

a_{11}) einem zumindest teilweise vernetzten Acrylester-Polymerisat gebildet aus

10

a_{111}) 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf a_{11}), mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest

a_{112}) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf a_{11}), eines polyfunktionellen, vernetzend wirkenden Monomeren und

15

a_{113}) 0 bis 49,9 Gew.-%, bezogen auf a_{11}), eines weiteren mit a_{111}) copolymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylemethacrylat

20

oder

a_{12}) einem Butadienpolymerisat, aufgebaut aus

25

a_{121}) 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf a_{12}) eines oder mehrerer Diene, und

30

a_{122}) 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf a_{12}) weiterer copolymerisierbarer Monomeren aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkylgruppe, Alkylacrylaten mit 1 bis 10 C-Atomen in der Alkylgruppe, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylemethacrylat

35 Erfindungsgemäß verwendbar sind dementsprechend Formmassen, welche in der Komponente A entweder nur ein Polymerisat a_{11}) oder a_{12}) oder eine Mischung zweier Polymerer a_{11}) und a_{12}) als Pfropfgrundlage enthalten.

40 Im Falle der Verwendung von Mischungen aus Polymeren a_{11}) und a_{12}) ist das Mischungsverhältnis nicht kritisch, liegt aber im allgemeinen Bereich von 4:1 bis 1:4, insbesondere von 1:2 bis 2:1.

45

5

Die Acrylester-Polymerisate a_{11}) sind aufgebaut aus

- 5 a_{111}) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 55-98 Gew.-%, und insbesondere 60-90 Gew.-%, eines Alkylacrylates mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest. Bevorzugte Acrylate sind solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere seien hier Ethylacrylat, tert.-, iso- und n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat genannt, wovon die beiden letztgenannten ganz besonders bevorzugt werden.
- 10 Als vernetzend wirkende Monomere a_{112}), die in Mengen von 0,1-5, vorzugsweise 0,25 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf a_{11}) eingesetzt werden, seien beispielhaft polyfunktionelle Monomere mit mindestens 2 olefinischen, nichtkonjugierten Doppelbindungen genannt, von denen Divinylbenzol, Dialkylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Trialkylisocyanurat, Tricyclodecenylnacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat namentlich genannt seien. Besonders bevorzugt werden Tricyclodecenylnacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat.
- 20 Als weitere Monomere a_{113}) können bis zu 49,9, vorzugsweise 5 bis 44,9 und insbesondere 10 bis 39,9 Gew.-% und a_{111}) copolymerisierbare Monomere aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1-8 C-Atomen im Alkylrest (z.B. Vinylmethylether, Vinylpropylether, Vinylethylether), Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methacrylnitril bei der Herstellung von a_{11}) verwendet werden.

30 Durch Verwendung solcher Comonomere läßt sich das Eigenschaftsprofil der Polymerisate a_{11}) z.B. hinsichtlich Vernetzungsgrad steuern, was in manchen Fällen wünschenswert sein kann.

Verfahren zur Herstellung von Polymeren a_{11}) sind dem Fachmann bekannt, und in der Literatur beschrieben. Entsprechende Produkte 35 sind auch kommerziell im Handel erhältlich.

Als besonders vorteilhaft hat sich in einigen Fällen die Herstellung durch Emulsionspolymerisation erwiesen.

- 40 Bei der Herstellung des Pfropfmischpolymerisats nach der in der DE-PS 12 60 135 beschriebenen Methode wird zunächst die Pfropfgrundlage A hergestellt; wenn die Pfropfgrundlage ein Acrylatkautschuk sein soll, wird der oder die Acrylsäureester a_{111}), das polyfunktionelle Monomere a_{112}) und gegebenenfalls das Monomer 45 a_{113}) in wäßriger Emulsion bei 20 bis 100°C, bevorzugt zwischen 50 und 80°C polymerisiert. Es können die üblichen Emulgatoren wie die Alkalisalze von Alkyl-Arylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettal-

6

koholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise nimmt man die Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylsulfonaten oder von Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Es ist günstig, die Emulgatoren in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung der Pfropfgrundlage 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 z.B. Kaliumperoxodisulfat; geeignet sind jedoch auch Redoxsysteme. Die Menge an Initiatoren (z.B. 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren) richtet sich in bekannter Weise nach dem gewünschten Molgewicht.

Als Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden, z.B. Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptan, Terpinol oder dimeres α -Methylstyrol verwendet werden.

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche so bestimmt, daß der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats einen d_{50} -Wert im Bereich von etwa 30 bis 1000 nm, bevorzugt im Bereich von 50 bis 800 nm besitzt. Der d_{50} -Wert der Teilchengröße wird wie üblich definiert als das Gewichtsmittel der Teilchengröße, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972) Seiten 782 bis 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder unter einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Masseverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Wert definiert, bei dem 50 Gewichtsprozent der Teilchen einen kleineren und 50 Gewichtsprozent der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert aufweisen.

Vorzugsweise hat der Latex eine enge Teilchengrößenverteilung, d.h. der Quotient

$$Q = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

5

ist vorzugsweise kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35.

An Stelle der Polymerisate a₁₁) können die Pfropfmischpolymerisate A) auch Dienpolymerisate a₁₂) als Pfropfgrundlage enthalten. Bei
10 den Polymerisaten a₁₂) handelt es sich um Butadiencopolymerisate, die neben 60 bis 100, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, eines oder mehrerer Diene, vorzugsweise Butadien oder Isopren noch bis zu 40, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomeren enthalten können. Als solche sind sowohl die unter a₁₁₁)
15 vorstehend beschriebenen Alkylacrylate als auch die Monomeren a₁₁₃) geeignet; wegen detaillierter Ausführungen sei auf die dortige Beschreibung verwiesen.

Wenn der Pfropfkern ein Dienkautschuk sein soll, wird zweckmäßig
20 wie folgt verfahren: Das Elastomer, die Pfropfgrundlage a₁) wird hergestellt, indem a₁₂₁) und a₁₂₂) in wäßriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise von 50 bis 80°C, polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen, verwendet werden. Vorzugsweise nimmt man die Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Es ist günstig, die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%,
25 insbesondere von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage a₁) eingesetzten Monomeren, einzusetzen. Im allgemeinen wird bei einem Wasser- und Monomeren-Verhältnis von 2:1 bis 0,7:1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie Kaliumpersulfat, es können jedoch auch Redox-Systeme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage a₁) eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche
35 pH-Werte von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden - z.B. Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphate dienen; ferner können in der Regel 0,1 bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers - wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α -Methylstyrol - bei der Polymerisation verwendet werden.

45

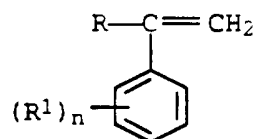
8

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so gewählt, daß der erhaltene Latex des Dienpolymerisats a_{12}) einen d_{50} -Wert (vgl.oben) im Bereich von 5 etwa 100 bis 750 nm, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 600 nm, besitzt. Alternativ kann auch ein Emulsionspolymerisat mit mittleren Teilchengrößen im Bereich von 60-150 nm agglomeriert werden, wie des z.B. in der DE-B 2427960 beschrieben ist.

10 Auf die Pfropfgrundlage a_{11}) und/oder a_{12}) ist eine Pfropfhülle a_2) aufgefropft, die durch Copolymerisation von

a_{21}) 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 90 und insbesondere 65 bis 80 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise
15 Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I

20



wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Wasserstoffatom oder Halogen und R^1 Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen
25 oder ein Halogenatom darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, bevorzugt Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol und tert.-Butylstyrol, und

a_{22}) 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 und insbesondere 20 bis
30 35 Gew.-% polaren copolymerisierbaren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester der Meth(acrylsäure) mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Maleinsäureanhydrid und deren Imide, (Meth)acrylamid und/oder Vinylalkylether mit 1-8 C-Atomen im
35 Alkylrest oder deren Mischungen

erhalten wird.

Die Pfropfhülle a_{22}) kann in einem oder in mehreren, z.B. zwei
40 oder drei, Verfahrensschritten hergestellt werden, die Bruttoszusammensetzung bleibt davon unberührt.

Vorzugsweise wird die Pfropfhülle in Emulsion hergestellt, wie dies z.B. in der DE-PS 1 260 135, DE-OS 32 27 555,
45 DE-OS 31 49 357, DE-OS 31 49 358 und der DE-OS 34 14 118 beschrieben ist.

9

Je nach den gewählten Bedingungen entsteht bei der Pffropfmischpolymerisation ein bestimmter Anteil an freien Copolymerisaten von Styrol und Acrylnitril.

- 5 Es ist vorteilhaft, die Pffropfmischpolymerisation auf das als Pffropfgrundlage a_1) dienende Polymerisat wiederum in wäßriger Emulsion durchzuführen. Sie kann im gleichen System wie die Polymerisation der Pffropfgrundlage vorgenommen werden, wobei weiter Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Diese müssen mit
- 10 den zur Herstellung der Pffropfgrundlage a_1) verwendeten Emulgatoren bzw. Initiatoren nicht identisch sein. So kann es z.B. zweckmäßig sein, als Initiator für die Herstellung der Pffropfgrundlage a_1) ein Persulfat zu verwenden, zur Polymerisation der Pffropfhülle a_2) jedoch ein Redoxinitiatorsystem einzusetzen. Im
- 15 übrigen gilt für die Wahl von Emulgator, Initiator und Polymerisationshilfsstoffen das bei der Herstellung der Pffropfgrundlage a_1) gesagte. Das aufzupffropfende Monomergemisch kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben
- 20 werden. Die Pffropfmischpolymerisation wird vorteilhaft so gesteuert, daß ein Pffropfgrad von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 45 Gew.-%, resultiert.

- Das Pffropfmischpolymerisat ($a_1 + a_2$) weist im allgemeinen eine
- 25 mittlere Teilchengröße von vorzugsweise 50 bis 1000 nm, insbesondere von 100 bis 700 nm (d_{50} -Gewichtsmittelwert) auf. Die Bedingungen bei der Herstellung des Elastomeren a_1) und bei der Pffropfung werden daher vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen in diesem Bereich resultieren. Maßnahmen hierzu sind be-
- 30 kannt und z.B. in der DE-PS 1 260 135 und der DE-OS 28 26 925 sowie in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), S. 2929 bis 2938, beschrieben. Die Teilchenvergrößerung des Latex des Elastomeren kann z.B. mittels Agglomeration bewerkstelligt werden.

- 35 In einigen Fällen haben sich auch Mischungen aus mehreren Acrylester-Polymerisaten bewährt, die unterschiedliche Teilchengrößen aufweisen. Entsprechende Produkte sind in der DE-OS 28 26 925 und dem US-Patent 5,196,480 beschrieben, auf die hier wegen näherer
- 40 Details verwiesen sei.

- Demzufolge werden als bevorzugte Mischungen von Acrylesterpolymerisaten solche eingesetzt, in denen ein erstes Polymer eine Teilchengröße d_{50} im Bereich von 50 bis 150 nm und ein zweites
- 45 Polymer eine Teilchengröße von 200 bis 700 nm aufweist, wie sie in der bereits erwähnten US-PS 5,196,480 beschrieben werden.

10

Gemäß einer weiteren bevorzugten Verwendung werden Mischungen aus Polymeren a_{11}) (wie sie in der DE-AS 11 64 080, der DE-PS 19 11 882 und der DE-OS 31 49 358 beschrieben werden) und Polymeren a_{12} eingesetzt, wobei die Polymeren a_{12}) im allgemeinen 5 eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 50 bis 1000, vorzugsweise von 100 bis 700 nm aufweisen.

Nachstehend seien einige bevorzugte Pfropfpolymerisate a_{11}) angeführt:

10

$a_2/1$: 60 Gew.-% Pfropfgrundlage a_{21}) aus
 a_{211}) 98 Gew.-% n-Butylacrylat und
 a_{212}) 2 Gew.-% Dihydrodicyclopentadienylacrylat und
 40 Gew.-% Pfropfhülle a_{22}) aus
15 a_{221}) 75 Gew.-% Styrol und
 a_{222}) 25 Gew.-% Acrylnitril

$a_2/2$: Pfropfgrundlage wie bei $a_2/1$ mit 5 Gew.-% einer Pfropfhülle aus

20

a_{221}) 12,5 Gew.-% Styrol (1. Pfropfstufe) und
 40 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus
 a_{221}) 75 Gew.-% Styrol und
 a_{222}) 25 Gew.-% Acrylnitril

25 $a_3/2$: Pfropfgrundlage wie bei $a_2/1$ mit 13 Gew.-% einer ersten Pfropfstufe aus Styrol und 27 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 3:1.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1
30 bis 90, vorzugsweise 5 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eines Copolymerisats aus

b_1) 50 bis 99, vorzugsweise 55 bis 90 und insbesondere 65 bis
35 85 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol und/oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I

und

40 b_2) 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% der für a_{22}) beschriebenen Monomeren.

Derartige Produkte können z.B. nach dem in den DE-AS 10 01 001 und DE-AS 10 03 436 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

45 Auch im Handel sind solche Copolymere erhältlich. Vorzugsweise liegt der durch Lichtstreuung bestimmte Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 40.000 bis 500.000, insbesondere

11

von 100.000 bis 250.000, was Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 200, vorzugsweise von 40 bis 160 ml/g, entspricht (gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dimethylformamid bei 25°C).

- 5 Das Polymere B) kann auch eine Mischung verschiedener Copolymere von Styrol bzw. α -Methylstyrol und Acrylnitril sein, die sich beispielsweise im Gehalt an Acrylnitril oder in der mittleren Molmasse unterscheiden.
- 10 Der Anteil der Komponente C) an den Formmassen beträgt, bezogen auf die Summe der Komponenten A), B), C) und gegebenenfalls D), 1 bis 70, bevorzugt 2 bis 50 und besonders bevorzugt 3 bis 40 Gew.-%. Komponente C) ist ein kautschukelastisches Blockcopolymerisat aus

15

- mindestens einem Block C_A , der einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren aufweist und eine sogenannte "Hartphase" bildet, und/oder
- 20 - einem Block C_B , der einpolymerisierte Dienmonomere aufweist, und eine (erste) kautschukelastische (Weich-)Phase bildet, und
- mindestens einem Block $C_{B/A}$, der einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren sowie eines Diens aufweist
- 25 und eine sogenannte "Weichphase" bildet,

- wobei die Glasstemperatur T_g des Blocks C_A über 25°C und die des Blocks $C_{B/A}$ unter 25°C liegt und das Phasenvolumen-Verhältnis von
- 30 Block C_A zu Block $C_{B/A}$ so gewählt ist, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Blockcopolymerisat 1 - 40 Gew.-% und der Gewichtsanteil des Diens weniger als 50 Gew.-% beträgt.

- Detaillierte Angaben zu Aufbau und Herstellung der Komponente C)
- 35 finden sich nachfolgend, und weiterhin in der DE-OS 44 20 952, auf die hier ausdrücklich verwiesen wird.

- Die Weichphase (Block $C_{B/A}$) wird durch statistische Copolymerisation von vinylaromatischen Monomeren und Dienen in Gegenwart
- 40 eines polaren Cosolvens erhalten.

Ein Blockcopolymerisat C) kann z.B. durch eine der allgemeinen Formeln 1 bis 11 dargestellt werden:

- 45 (1) $(C_A-C_{B/A})_n$;
 (2) $(C_A-C_{B/A})_n-C_A$, bevorzugt $C_A-C_{B/A}-C_A$;
 (3) $C_{B/A}-(C_A-C_{B/A})_n$;

12

- (4) $X-[(C_A-C_{B/A})_n]_{m+1}$;
 (5) $X-[(C_B/C_A-A)_n]_{m+1}$, bevorzugt $X-[-C_B/A-C_A]_2$;
 (6) $X-[(C_A-C_{B/A})_{n-A}]_{m+1}$;
 (7) $X-[(C_B/A-C_A)_{n-C_B/A}]_{m+1}$;
 5 (8) $Y-[(C_A-C_{B/A})_n]_{m+1}$;
 (9) $Y-[(C_B/A-C_A)_n]_{m+1}$; bevorzugt $Y-[-C_B/A-C_A]_2$;
 (10) $Y-[(C_A-C_{B/A})_{n-A}]_{m+1}$;
 (11) $Y-[(C_B/A-C_A)_{n-B/A}]_{m+1}$;

10 wobei C_A für den vinylaromatischen Block und $C_{B/A}$ für die Weichphase, also den statistisch aus Dien- und vinylaromatischen Einheiten aufgebauten Block steht, X den Rest eines n-funktionellen Initiators, Y den Rest eines m-funktionellen Kopplungsmittels und m und n natürliche Zahlen von 1 bis 10 bedeuten.

15

Besonders bevorzugt ist ein Blockcopolymerisat, dessen Weichphase unterteilt ist in Blöcke

- (12) $(C_{B/A})_1-(C_{B/A})_2$;
 20 (13) $(C_{B/A})_1-(C_{B/A})_2-(C_{B/A})_1$;
 (14) $(C_{B/A})_1-(C_{B/A})_2-(C_{B/A})_3$;

deren Vinylaromat/Dien-Verhältnis in den einzelnen Blöcken $C_{B/A}$ unterschiedlich ist oder sich innerhalb eines Blocks in den Gren-
 25 zen $(C_{B/A})_1 \rightarrow (C_{B/A})_3$ kontinuierlich ändert, wobei die Glasübergangstemperatur T_g jedes Teilblocks unter 25°C liegt.

Ein Blockcopolymerisat, das mehrere Blöcke $C_{B/A}$ und/oder C_A mit unterschiedlicher Molmasse je Molekül aufweist, ist ebenfalls
 30 bevorzugt, beispielsweise in der Kombination (3) mit (13) oder (14).

Ebenso kann an die Stelle eines ausschließlich aus vinylaromatischen Einheiten aufgebauten Blocks C_A ein Block C_B treten, da es
 35 insgesamt lediglich darauf ankommt, daß ein kautschukelastisches Blockcopolymerisat gebildet wird. Solche Copolymerisate können z.B. die Struktur (15) bis (18) haben

- (15) $C_B-(C_{B/A})$
 40 (16) $(C_{B/A})-C_B-(C_{B/A})$
 (17) $(C_{B/A})_1-C_B-(C_{B/A})_2$
 (18) $C_B-(C_{B/A})_1-(C_{B/A})_2$.

Bevorzugt als vinylaromatische Verbindung im Sinne der Erfindung
 45 ist Styrol und ferner α -Methylstyrol und Vinyltoluol sowie Mischungen dieser Verbindungen. Bevorzugte Diene sind Butadien

13

und Isopren, ferner Piperylen, 1-Phenylbutadien sowie Mischungen dieser Verbindungen.

Eine besonders bevorzugte Monomerkombination ist Butadien und
5 Styrol. Alle nachstehenden Gewichts- und Volumenangaben beziehen sich auf diese Kombination.

Der C_{B/A}-Block wird aus etwa 75 - 30 Gew.-% Styrol und
25 - 70 Gew.-% Butadien aufgebaut. Besonders bevorzugt hat ein
10 Weichblock einen Butadienanteil zwischen 35 und 70 % und einen Styrolanteil zwischen 65 und 30 %.

Der Gewichtsanteil des Diens im gesamten Blockcopolymer liegt im Falle der Monomerkombination Styrol/ Butadien bei 15 - 50 Gew.-%,
15 derjenige der vinylaromatischen Komponente entsprechend bei 85 - 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Butadien-Styrol-Block-copolymere mit einer Monomierzusammensetzung aus 25 - 50 Gew.% Dien und 75 - 50 Gew.% an vinylaromatischer Verbindung.

20 Die Blockcopolymeren werden durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel unter Zusatz eines aprotischen, polaren Cosolvens hergestellt. Als Lösungsmittel werden bevorzugt aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet. Als Cosolvens werden insbesondere Ether,
25 beispielsweise Tetrahydrofuran und aliphatische Polyether wie Diethylenglykoldimethylether, und tertiäre Amine, z.B. Tributylamin und Pyridin bevorzugt. Das polare Cosolvens wird dem dem unpolaren Lösungsmittel in einer geringen Menge, z.B. von 0.5 - 5 Vol.% zugesetzt. Besonders bevorzugt ist Tetrahydrofuran
30 in einer Menge von 0.1 - 0.3 Vol.-%. Erfahrungsgemäß kommt man mit einer Menge von etwa 0.2 Vol.-% in den meisten Fällen aus.

Die anionische Polymerisation wird mittels metallorganischer, insbesondere lithiumorganischer Verbindungen wie Methyllithium,
35 Ethyllithium, Propyllithium, n-Butyllithium, sek. Butyllithium und tert. Butyllithium initiiert. Die metallorganische Verbindung wird als Lösung in einem chemisch indifferenten (inerten) Kohlenwasserstoff in einer Menge von üblicherweise 0,002 bis 5 Mol.-%, bezogen auf die Monomeren, zugesetzt.

40

Die Polymerisationstemperatur kann zwischen 0 und 130°C betragen. Bevorzugt wird der Temperaturbereich zwischen 30 und 100°C.

Erfindungsgemäß liegt der Volumenanteil der aus Dien- und vinylaromatischen Sequenzen aufgebauten Weichphase an der Komponente C) bei 60 - 99, bevorzugt bei 70 - 95 und besonders bevorzugt bei 80 - 90 Vol.-%. Die aus den vinylaromatischen Monomeren

14

entstandenen Blöcke A bilden die Hartphase, deren Volumenanteil entsprechend 1 - 40, bevorzugt 5 - 30 und besonders bevorzugt 10 - 20 Vol.-% ausmacht.

- 5 Die Weichphase der Komponente C) hat üblicherweise eine Glas-
übergangstemperatur zwischen -50 und +25°C, bevorzugt
-50 bis +5°C.

Das Molekulargewicht des Blocks C_A liegt dabei i.a. bei 1000 bis
10 200.000, bevorzugt bei 3.000 bis 80.000 [g/mol]. Innerhalb eines
Moleküls können C_A -Blöcke unterschiedliche Molmassen haben.

Das Molekulargewicht des Blocks $C_{B/A}$ liegt üblicherweise bei 2.000
bis 250.000, bevorzugt 5.000 bis 150.000 [g/mol]. Auch Block $C_{B/A}$
15 kann wie Block C_A innerhalb eines Moleküls unterschiedliche Mole-
kulargewichtswerte einnehmen.

Das Kupplungszentrum X wird durch die Umsetzung der lebenden
anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kup-
plungsagens gebildet. Beispiel für derartige Verbindungen sind in
20 den US-PS 3 985 830, 3 280 084, 3 637 554 und 4 091 053 zu
finden. Bevorzugt werden z.B. epoxidierte Glyceride wie epoxi-
diertes Leinsamenöl oder Sojaöl eingesetzt; geeignet ist auch
Divinylbenzol. Speziell für die Dimerisierung sind Dichlordial-
25 kylsilane, Dialdehyde wie Terephthalaldehyd und Ester wie Ethyl-
formiat oder -benzoat geeignet.

Der statistische Block $C_{B/A}$ kann selbst wieder in Blöcke
 $C_{B1/A1}$ - $C_{B2/A2}$ - $C_{B3/A3}$ unterteilt sein. Bevorzugt besteht der stati-
30 stische Block aus 2 bis 15 statistischen Teilblöcken, besonders
bevorzugt aus 3 bis 10 Teilblöcken.

Die Polymerisation wird mehrstufig durchgeführt und bei mono-
funktioneller Initiierung z.B. mit der Herstellung des Hart-
35 blocks C_A begonnen. Ein Teil der Monomeren wird im Reaktor vorge-
legt und die Polymerisation durch Zugabe des Initiators ge-
startet. Um einen definierten, Kettenaufbau zu erzielen, ist es
empfehlenswert, jedoch nicht zwingend, den Prozeß bis zu einem
hohen Umsatz (über 99%) zu führen, bevor die zweite Monomerzugabe
40 erfolgt.

Die Abfolge der Monomerzugabe richtet sich nach dem gewählten
Blockaufbau. Bei monofunktioneller Initiierung wird z.B. zuerst
die vinylaromatische Verbindung entweder vorgelegt oder direkt
45 zudosiert. Danach sollten Dien und Vinylaromat möglichst gleich-
zeitig zugegeben werden. Durch das Mengenverhältnis von Dien zu
vinylaromatischer Verbindung, die Konzentration und chemische

15

Struktur der Lewis-Base sowie die Temperatur wird der statische Aufbau und die Zusammensetzung des Blocks $C_{B/A}$ bestimmt. Erfindungsgemäß nimmt das Dien relativ zur Gesamtmasse einschließlich vinylaromatischer Verbindung einen Gewichtsanteil von 25% bis 70% ein. Anschließend kann Block C_A durch Zugabe des Vinylaromaten anpolymerisiert werden. Stattdessen können benötigte Polymerblöcke auch durch die Kopplungsreaktion miteinander verbunden werden. Im Falle der bifunktionellen Initiierung wird zuerst der $C_{B/A}$ -Block aufgebaut, gefolgt vom C_A -Block.

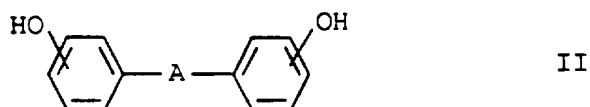
10

Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Verfahren. Es empfiehlt sich, dabei in einem Rührkessel zu arbeiten und mit einem Alkohol wie Isopropanol die Polymerisation abubrechen, vor der weiteren Aufarbeitung in üblicher Weise mit CO_2 /Wasser schwach sauer zu stellen, das Polymer mit einem Oxidationsinhibitor und einem Radikalfänger (handelsübliche Produkte wie Trisnonylphenylphosphit (TNPP) oder α -Tocopherol (Vitamin E) bzw. unter dem Handelsnamen Irganox 1076 oder Irganox 3052 erhältliche Produkte) zu stabilisieren, das Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren zu entfernen, zu extrudieren und zu granulieren.

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0 bis 300 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A), B) und C) vorzugsweise 0 bis 200 Gew.-%, mindestens eines Polycarbonats enthalten.

Geeignete Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel II

30



worin A eine Einfachbindung, eine C_1 - bis C_3 -Alkylen-, eine C_2 - bis C_3 -Alkyliden-, eine C_3 - bis C_6 -Cycloalkylidengruppe, sowie -S- oder $-SO_2$ - bedeutet.

Bevorzugte Diphenole der Formel II sind beispielsweise 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

45

16

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

- 5 Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

10

Weiterhin können die als Komponente D) geeigneten Polycarbonate an den aromatischen Einheiten ein- bis dreifach mit Halogenatomen, bevorzugt mit Chlor und/oder Brom, substituiert sein. Besonders bevorzugt sind jedoch halogenfreie Verbindungen.

15

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

20 weise von 20 000 bis 80 000.

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

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

- Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-tert.-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie beispielsweise p-Nonylphenyl, 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecyl-
40 phenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Weitere geeignete Polycarbonate sind solche auf Basis von Hydrochinon oder Resorcin.

45

17

Außer den Komponenten A), B), C) und D) können die thermoplastischen Formmassen noch Zusatzstoffe wie Gleit- und Entformungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, faser- und pulverförmige Füll- und Verstärkungsmittel und Antistatika in den für diese Mittel üblichen Mengen enthalten. Besonders im Falle der Herstellung von Folien aus den erfindungsgemäßen Formmassen verwendet man Weichmacher mit, beispielsweise Copolymere einer mittleren Molmasse von 2000 bis 8000 aus 30 bis 70 Gew.-% Ethylenoxid und 70 bis 30 Gew.-% 1,2-Propylenoxid in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A), B), C) und gegebenenfalls D).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen kann nach an sich bekannten Mischverfahren erfolgen, beispielsweise unter Aufschmelzen in einem Extruder, Banbury-Mischer, Knetter, Walzenstuhl oder Kalander. Die Komponenten können jedoch auch ohne Schmelzen "kalt" vermischt werden und das pulvrige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

Aus den Formmassen lassen sich Formkörper aller Art, insbesondere Folien und Flächengebilde, herstellen. Die Herstellung der Folien kann durch Extrudieren, Walzen, Kalandrieren und andere dem Fachmann bekannte Verfahren erfolgen. Die erfindungsgemäßen Formmassen werden dabei durch Erwärmen und/oder Friktion allein oder unter Mitverwendung von weichmachenden oder anderen Zusatzstoffen zu einer verarbeitungsfähigen Folie oder einem Flächengebilde (Platte) geformt.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen haben gegenüber vergleichbaren Formmassen eine bessere Fließfähigkeit bei gleichzeitig verbesserter Entformbarkeit, Tiefziehfestigkeit und nicht verschlechterter Farbhaltung und sind weitgehend frei von ausdunstenden und ausschwitzenden Bestandteilen.

Sie eignen sich zur Herstellung von Folien, Formkörpern (besonders Platten) die durch Thermoformen und Tiefziehen hervorragend weiterverarbeitet werden können, ebenso wie zur Herstellung von Spritzgußteilen, insbesondere für schnelle Verarbeitung mit kurzen Taktzeiten.

18

Beispiele

Es wurden folgende Bestandteile hergestellt (alle %-Angaben sind Gew.-%)

5

A: Herstellung der Komponenten A:

A1: Herstellung einer Komponente A-I:

10 Partikelförmiges Pfropfpolymerisat aus vernetztem Poly-n-Butylacrylat (Kern) und Styrol/Acrylnitril-Copolymer (Schale)

15 Zu einer Mischung aus 3 g eines Polybutylacrylat-Saatlatex, 100 g Wasser und 0,2 g Kaliumpersulfat wurden im Verlauf von 4 Stunden bei 60°C eine Mischung aus 98 g n-Butylacrylat und 2 g Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie getrennt davon eine Lösung von 1 g Na-C₁₂-C₁₈-Paraffinsulfonat in 50 g Wasser gegeben. Die Polymerisation wurde danach noch für 3 Stunden fortgesetzt. Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des entstandenen Latex betrug 430 nm bei enger Verteilung der Teilchengröße ($Q = 0,1$).

25 150 g dieses Latex wurden mit 60 g Wasser, 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid vermischt, wonach auf die Latexteilchen im Laufe von 3 Stunden bei 65°C zunächst 20 g Styrol und danach im Laufe von weiteren 4 Stunden ein Gemisch aus 15 g Styrol und 5 g Acrylnitril aufgepfropft wurden. Anschließend wurde das Polymerisat mit einer Calciumchloridlösung bei 95°C ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfropfgrad des

30 Polymerisates betrug 35 % und die Teilchen hatten einen mittleren Durchmesser d_{50} von 510 nm.

Das Pfropfpolymerisat setzte sich wie folgt zusammen (gerundete Werte):

35

60 Gew.-% eines Pfropfkerns aus Polybutylacrylat, vernetzt, 20 Gew.-% einer inneren Pfropfstufe aus Styrol-Polymer und 20 Gew.-% einer äußeren Pfropfstufe aus Styrol/Acrylnitril-Copolymer im Gewichtsverhältnis S/AN 3:1.

40

Das anfangs eingesetzte Saat-Polymere wurde nach dem Verfahren der EP-B 6503 (Spalte 12, Zeile 55, bis Spalte 13, Zeile 22) durch Polymerisation von n-Butylacrylat und Tricyclodecenylacrylat in wässriger Emulsion hergestellt und

45 hatte einen Feststoffgehalt von 40 %.

19

Die bei der Beschreibung der Komponente A) erwähnte mittlere Teilchengröße ist das Gewichtsmittel der Teilchengrößen.

Der mittlere Durchmesser entspricht dem d_{50} -Wert, demzufolge 50 Gew.-% aller Teilchen einen kleineren und 50 Gew.-% einen größeren Durchmesser haben als derjenige Durchmesser, der dem d_{50} -Wert entspricht. Um die Breite der Teilchengrößenverteilung zu charakterisieren, werden zusätzlich zum d_{50} -Wert oftmals der d_{10} - sowie der d_{90} -Wert angegeben. 10 Gew.-% aller Teilchen sind kleiner und 90 Gew.-% größer als der d_{10} -Durchmesser. Analog haben 90 Gew.-% aller Teilchen einen kleineren und 10 Gew.-% einen größeren Durchmesser als denjenigen, der dem d_{90} -Wert entspricht. Der Quotient $Q = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ ist ein Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung. Je kleiner Q ist, desto enger ist die Verteilung.

A2: Herstellung einer Komponente A-II:

a) Herstellung einer Pfropfgrundlage A-II-1:

Die Herstellung der jeweiligen Pfropfgrundlage auf Acryl-
esterbasis (a_{111} , und a_{112}) erfolgte nach folgender allge-
meiner Vorschrift:

160 g eines Gemisches aus 98 % Butylacrylat und 2 % Dihydro-
dicyclopentadienylacrylat (DCPA) wurden in 1500 g Wasser
unter Zusatz von 5 g des Natriumsalzes einer C_{12} -bis C_{18} -Pa-
raffinsulfonsäure, 3 g Kaliumperoxodisulfat, 3 g Natrium-
hydrogencarbonat und 1,5 g Natriumpyrophosphat unter Rühren
auf 60°C erwärmt. 10 Minuten nach dem Anspringen der Poly-
merisationsreaktion wurden innerhalb von 3 Stunden weitere
840 g der in der Tabelle angegebenen Mischung zugegeben. Nach
Beendigung der Monomerzugabe wurde die Emulsion noch eine
Stunde bei 60°C gehalten.

b) Herstellung eines teilchenförmigen Pfropfpolymerisats A-II:

2100 g der nach Vorschrift a) hergestellten Emulsion wurden
mit 1150 g Wasser und 2,7 g Kaliumperoxodisulfat gemischt und
unter Rühren auf 65°C erwärmt. Nach Erreichen der Reaktions-
temperatur wurden im Lauf von 3 Stunden 560 g Styrol/Acrylni-
tril in Verhältnis 75:25. Nach Beendigung der Zugabe wurde
die Emulsion noch 2 Stunden bei 65°C gehalten. Das Pfropf-
polymerisat wurde mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus
der Emulsion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen
Luftstrom getrocknet.

20

A3: Herstellung einer Komponente A-III:

- a) Die Herstellung der jeweiligen Pfropfgrundlage auf Butadienbasis (a_{121} , a_{122}) erfolgte nach folgender Vorschrift:

5

Durch Polymerisation von 600 g Butadien in Gegenwart von 6 g tert.-Dodecylmercaptan, 7 g C_{14} -Na-Alkylsulfonat als Emulgator, 2 g Kaliumperoxodisulfat und 2 g Natriumpyrophosphat in 800 ml Wasser wird bei 65°C ein Polybutadienlatex hergestellt. Der Umsatz beträgt 98 %. Es wird ein Latex erhalten, dessen mittlere Teilchengröße bei 100 nm liegt. Der erhaltene Latex wird durch Zusatz von 25 g einer Emulsion eines Copolymeren aus 96 Teilen Ethylacrylat und 4 Teilen Methacrylsäureamid mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% agglomeriert, wobei ein Polybutadienlatex mit einer mittleren Teilchengröße von 350 nm entsteht.

10

15

- b) Herstellung eines teilchenförmigen Pfropfpolymerisats A-III:

20

Nach Zusetzen von 400 g Wasser, 4 g Na- C_{14} -Alkylsulfonat und 2 g Kaliumperoxodisulfat zu der nach Vorschrift 3b hergestellten Pfropfgrundlage werden 400 g einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (70:30) innerhalb von 4 Stunden zugeführt. Die Polymerisation erfolgt unter Rühren des Ansatzes bei 75°C. Der Umsatz, bezogen auf Styrol-Acrylnitril ist praktisch quantitativ. Die erhaltene Pfropfkautschukdispersion wird mittels Magnesiumsulfatlösung gefällt und das abgetrennte Pfropfmischpolymerisat mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

25

30

B: Herstellung der Komponente B:

Die Herstellung der Komponente B erfolgte nach dem Verfahren der kontinuierlichen Lösungspolymerisation, wie es im Kunststoff-Handbuch, Hrg. R. Vieweg und G. Daumiller, Bd V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag, München 1969, Seite 122 bis 124, beschrieben ist.

35

B1: Komponente B1:

40

Copolymer aus Styrol und Acrylnitril mit 35 Gew.-%, Acrylnitril (AN) und einer Viskositätszahl von 60 ml/g, gemessen als 0,5 %ige Lösung in Dimethylformamid gemäß DIN 53726

45

21

B2: Komponente B2:

5 Copolymer aus α -Methylstyrol und Acrylnitril mit 30 Gew.-%, Acrylnitril und einer Viskositätszahl von 58 ml/g, gemessen als 0,5 %ige Lösung in Dimethylformamid gemäß DIN 53726

B3: Komponente B3:

10 Copolymer aus Styrol und Acrylnitril mit 35 Gew.-%, Acrylnitril (AN) und einer Viskositätszahl von 80 ml/g, gemessen als 0,5 %ige Lösung in Dimethylformamid gemäß DIN 53726

C: Herstellung der Komponente C:

15 Ein simultan heiz- und kühlbarer 50 l-Edelstahlautoklav mit Rührer wurde durch Spülen mit Stickstoff und Auskochen mit einer Lösung von sec.-Butyllithium und 1,1-Diphenylethylen in Cyclohexan und Trocknen vorbereitet. Es wurden 22,8 l Cyclohexan eingefüllt, wonach 42 ml sek.-Butyllithium und 65,8 ml
20 Tetrahydrofuran zugesetzt wurden. In der Tabelle 1 sind die einzelnen Stufen der Polymerisation zusammengefaßt.

In jeder Stufe war die Dauer des Monomerzulaufs klein gegenüber der Dauer der Polymerisation. Durch Heizung bzw. Kühlung
25 des Reaktormantels wurden die angegebenen Anfangs- bzw. Endtemperaturen eingestellt.

Nach Umsetzungsende (Verbrauch der Monomeren) wurde die Polymerisation abgebrochen, indem man mit Ethanol bis zur
30 Farblosigkeit titrierte, und die Mischung mit einem geringen Säureüberschuß angesäuert.

Die Lösung wurde auf einem Entgasungsextruder, welcher mit drei Entgasungsdomen sowie Vorwärts- und Rückwärtsentgasung
35 versehen war, bei 200°C aufgearbeitet. Das auf diese Weise erhaltene Granulat wurde zur Herstellung der Formmasse verwendet.

Tabelle 1

40

Stufe	1	2	3	4	5
Zulauf Butadien [g]	-	1120	1120	1120	-
Zulauf Styrol [g]	1008	1412	1412	1412	1008
45 T _{Anfang} [°C]	30	77	73	74	74

22

Stufe	1	2	3	4	5
T _{Ende} [°C]	77	102	95	88	85
Pol. dauer [min]	12	14	10	26	14

5

Das erhaltene Polymere hatte folgende mittlere Molmassen (in g/mol), wie durch Gelpermeationschromatographie (Kalibration gegen Polystyrol) ermittelt wurde: Zahlenmittel \bar{M}_n 119 000, Viskositätsmittel \bar{M}_v 158 000, Gewichtsmittel \bar{M}_w 176 000.

10

Die Glasübergangstemperaturen T_g wurden mittels DSC bestimmt und betrugen -16°C für die Weichphase und +75°C für die Hartphase. Die Breite der Glasstufe, ein Maß für die Homogenität der Phase, betrug 9°C für die Weichphase und 12°C für die Hartphase.

15

Der Schmelzvolumenindex MVI wurde bei 200°C und einer Belastung von 5 kg nach DIN 53 735 bestimmt und betrug 8,5 ml/10 min.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen und der Vergleichsmassen erfolgte auf einem ZSK-30 Extruder der Fa. Werner und Pfleiderer bei 250°C mit 200 UPM und 10 kg/h Durchsatz. Das Produkt wurde in einem Wasserbad abgekühlt, granuliert und auf einer Spritzgußmaschine (Arburg Allrounder) zu Zugstäben abgespritzt. Die Prüfung der Reißdehnung erfolgte nach DIN 53504

25

Die Messung der Fließfähigkeit (MVI) erfolgte nach DIN 53735 unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen.

30

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

35

40

45

Tabelle
Beispiel

Komponente	1 V	2	3	4	5	6	6 V	7	7 V
A	30 AIII	30 AIII	30 AIII	18 AIII	18 AIII	40 A I	40 A I	45 A II	45 A II
B	70 B1	65 B1	60 B1	5 B1+77B2	4,75 B1+73,15 B2	55 B3	60 B3	50 B3	55 B3
C	-	5	10	-	5	5 C	-	5 C	-
MVI[220°C/10 kg]	15	21	24	5	6,5	5,5	2,5	6	2
MVI[200°C/21,6kg]	22	29	36	n.b	n.b	-	-	-	-
Reißdehnung [%]	8	12	16	8	10	26	20	31	25
Vicat B50/°C	n.b	n.b	n.b	111	110,3	-	-	-	-

23

1) Beispiele 1V und 4V sind Vergleichsbeispiele

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Formmassen sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum auszeichnen.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend
- 5 A) 5 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, eines kautschukartigen Pfropfcopolymerisats aufgebaut aus
- 10 a₁₁) einem zumindest teilweise vernetzten Acrylester-Polymerisat gebildet aus
- a₁₁₁) 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf a₁₁), mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis
- 15 10 C-Atomen im Alkylrest,
- a₁₁₂) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf a₁₁), eines polyfunktionellen, vernetzend wirkenden Monomeren und
- 20 a₁₁₃) 0 bis 49,9 Gew.-%, bezogen auf a₁₁), eines weiteren mit a₁₁₁) copolymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Butadien,
- 25 Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat
- und/oder
- 30 a₁₂) einem Dienpolymerisat, aufgebaut aus
- a₁₂₁) 60 bis 100 Gew.-%, bezogen auf a₁₂) eines Diens und
- 35 a₁₂₂) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf a₁₂) weiterer copolymerisierbarer Monomeren aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkylgruppe, Alkylacrylaten mit 1 bis 10 C-Atomen in der Alkylgruppe, Isopren,
- 40 Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat,
- 45

25

- a₂) 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf A), einer auf die Pfropfgrundlage aufgepfropften Hülle, aufgebaut aus
- 5 a₂₁) 50 bis 95 Gew.-%, bezogen auf a₂₁), eines vinylaromatischen Monomeren,
- 10 a₂₂) 5-50 Gew.-% polaren, copolymerisierbaren Comonomeren aus der Gruppe Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester der (Meth)acrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Maleinsäureanhydrid und dessen Imide, (Meth)acrylamid und/oder Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest,
- 15 B) 1 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eines Copolymerisats aus
- b₁) 50 bis 99 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren
- 20 und
- b₂) 1 bis 50 Gew.-% Monomeren wie für a₂₂) beschrieben,
- 25 C) 1 bis 70 Gew.-% eines kautschukelastischen Blockcopolymerisates aus mindestens einem einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren aufweisenden, eine Hartphase bildenden Block C_A
- 30 und/oder eines Dienmonomere aufweisenden, eine erste kautschukelastische (Weich-)Phase bildenden Blocks C_B
- 35 und mindestens einem einpolymerisierte Einheiten sowohl eines vinylaromatischen Monomeren wie eines Diens aufweisenden elastomeren, eine (gegebenenfalls zweite oder weitere) Weichphase bildenden Block C_{B/A},
- 40 wobei die Glastemperatur T_g des Blocks C_A über 25°C und die des Blocks C_{B/A} unter 25°C liegt und das Phasenvolumen-Verhältnis von Block C_A zu Block C_{B/A} so gewählt ist, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Blockcopolymerisat 1 - 40 Volumen-% und der Gewichtsanteil des Diens weniger als 50 Gew.-% beträgt,
- 45 D) 0-300 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten A) bis C), eines aromatischen Polycarbonats,

26

E) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.

- 5 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, wobei als Komponente A) ein Ppropfcopolymerisat mit einer Ppropfgrundlage a₁₂) eingesetzt wird.
3. Verwendung der thermoplastischen Formmassen nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Folien und Formkörpern.
- 10 4. Formkörper erhältlich unter Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 1 oder 2.

15

20

25

30

35

40

45

Thermoplastische Formmassen, mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften auf der Basis von Pfropfcopolymeren und Blockcopolymeren

5 Zusammenfassung

Thermoplastische Formmassen aus Pfropfmischpolymerisation, thermoplastischen Polymerisaten mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als 20°C und speziellen kautschukelastischen Block-
10 copolymerisaten zeichnen sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aus.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/05094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08L53/02 C08L55/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 089 558 (J.E. HALL ET AL.) 18 February 1992	1

A	EP,A,0 582 349 (ENICHEM S.P.A.) 9 February 1994	1

A	GB,A,2 056 465 (BORG WARNER CORP.) 18 March 1981	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 1996

Date of mailing of the international search report

- 4. 04. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/05094

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5089558	18-02-92	NONE	
EP-A-582349	09-02-94	IT-B- 1255489 HU-A- 64371 PL-A- 299947	06-11-95 28-12-93 05-04-94
GB-A-2056465	18-03-81	US-A- 4251642 BE-A- 884819 CA-A- 1141065 DE-A- 3030804 US-A- 4361675	17-02-81 16-12-80 08-02-83 26-03-81 30-11-82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/05094

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08L53/02 C08L55/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,5 089 558 (J.E. HALL ET AL.) 18. Februar 1992	1
A	EP,A,0 582 349 (ENICHEM S.P.A.) 9. Februar 1994	1
A	GB,A,2 056 465 (BORG WARNER CORP.) 18. März 1981	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. März 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

- 4. 04. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Glikman, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/05094

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5089558	18-02-92	KEINE	
EP-A-582349	09-02-94	IT-B- 1255489	06-11-95
		HU-A- 64371	28-12-93
		PL-A- 299947	05-04-94
GB-A-2056465	18-03-81	US-A- 4251642	17-02-81
		BE-A- 884819	16-12-80
		CA-A- 1141065	08-02-83
		DE-A- 3030804	26-03-81
		US-A- 4361675	30-11-82