

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		(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).
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. December 1995 (22.12.95)		
(30) Prioritätsdaten: P 44 46 896.2 27. December 1994 (27.12.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): GÜNTHERBERG, Norbert [DE/DE]; Nachigallenweg 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).		

(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**

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.

(57) Zusammenfassung

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.

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		

-1-

THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF DER BASIS VON PROPFCOPOLYMEREN UND BLOCKPOLYMEREN

5 Beschreibung

Die Vorliegende Erfindung betrifft

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

a₁₁) einem zumindest teilweise vernetzten Acrylester-Polymerisat gebildet aus

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

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

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

und/oder

a₁₂) einem Dienpolymerisat, aufgebaut aus

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

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, Maleinsäure-anhydrid 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
- 20 b₁) 50 bis 99 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren und
- 25 b₂) 1 bis 50 Gew.-% Monomeren wie für a₂₂) beschrieben,
- C) 1 bis 70 Gew.-% eines kautschukelastischen Block-
- 25 copolymerisates 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 Block-copolymerisat 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,

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

Mischungen thermoplastischer Polymere auf der Basis vinylaromatischer Polymerer und Ppropfkautschuk 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 Ppropfcopolymerisats.

40 Dieses Ppropfcopolymerisat ist aufgebaut aus einer Ppropfgrundlage a₁) mit einer Glasübergangstemperatur Tg von unter -10°C und einer Ppropfaulage a₂) mit einer Glasübergangstemperatur Tg von mehr als 50°C, wobei der Mengenanteil der Ppropfgrundlage a₁) + a₂) 30 bis 90, vorzugsweise 35-85 und insbesondere 40 bis 80 Gew.-% und die Ppropfaulage entsprechend 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 65 und insbesondere 20 bis 60 Gew.-% ausmacht.

4

Der Aufbau des Ppropfpolymerisats A) wird nachfolgend näher erläutert.

Die Ppropfgrundlage a₁) ist aufgebaut aus

5

a₁₁) einem zumindest teilweise vernetzten Acrylester-Polymerisat gebildet aus

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

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

15 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

20

oder

a₁₂) einem Butadienpolymerisat, aufgebaut aus

25 a₁₂₁) 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf a₁₂) eines oder mehrerer Diene, und

30 a₁₂₂) 0 bis 50 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

35 Erfnungsgemäß verwendbar sind dementsprechend Formmassen, welche in der Komponente A entweder nur ein Polymerisat a₁₁) oder a₁₂) oder eine Mischung zweier Polymerer a₁₁) und a₁₂) als Ppropfgrundlage enthalten.

40 Im Falle der Verwendung von Mischungen aus Polymeren a₁₁) und a₁₂) ist das Mischungsverhältnis nicht kritisch, liegt aber im allgemeinen Bereich von 4:1 bis 1:4, insbesondere von 1:2 bis 2:1.

5

Die Acrylester-Polymerisate a₁₁) sind aufgebaut aus

a₁₁₁) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 55-98 Gew.-%, und insbesondere 60-90 Gew.-%, eines Alkylacrylates mit 1 bis 5 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 a₁₁₂), die in Mengen von 0,1-5, vorzugsweise 0,25 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf a₁₁) eingesetzt werden, seien beispielhaft polyfunktionelle Monomere mit mindestens 2 olefinischen, nichtkonjugierten

15

Doppelbindungen genannt, von denen Divinylbenzol, Dialkylfumarat, Diallylphtalat, Triallylcyanurat, Trialkylisocyanurat, Tricyclo-deceny lacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat namentlich genannt seien. Besonders bevorzugt werden Tricyclodeceny lacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat.

20

Als weitere Monomere a₁₁₃) können bis zu 49,9, vorzugsweise 5 bis 44,9 und insbesondere 10 bis 39,9 Gew.-% und a₁₁₁) 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 a₁₁) verwendet werden.

30

Durch Verwendung solcher Comonomere lässt sich das Eigenschaftsprofil der Polymerisate a₁₁) z.B. hinsichtlich Vernetzungsgrad steuern, was in manchen Fällen wünschenswert sein kann.

35

Verfahren zur Herstellung von Polymeren a₁₁) sind dem Fachmann bekannt, und in der Literatur beschrieben. Entsprechende Produkte sind auch kommerziell im Handel erhältlich.

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

40

Bei der Herstellung des Ppropfmischpolymerisats nach der in der DE-PS 12 60 135 beschriebenen Methode wird zunächst die Ppropfgrundlage A hergestellt; wenn die Ppropfgrundlage ein Acrylataukautschuk sein soll, wird der oder die Acrylsäureester a₁₁₁), das polyfunktionelle Monomere a₁₁₂) und gegebenenfalls das Monomer a₁₁₃) in wässriger Emulsion bei 20 bis 100°C, bevorzugt zwischen 50 und 80°C polymerisiert. Es können die üblichen Emulgatoren wie die Alkalosalze 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 Pflanzgrundlage 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.

15

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 Massenverteilung 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.

40

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

45

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

5

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

An Stelle der Polymerisate a₁₁) können die Ppropfmischpolymerisate A) auch Dienpolymerisate a₁₂) als Ppropfgrundlage 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 Monomerer 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 Ppropfkern ein Dienkautschuk sein soll, wird zweckmäßig 20 wie folgt verfahren: Das Elastomer, die Ppropfgrundlage 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 Alkalalisalze 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. 25 Es ist günstig, die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Ppropfgrundlage 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. 30 Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Ppropfgrundlage 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.

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 a₁₂) einen d₅₀-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 Ppropfgrundlage a₁₁) und/oder a₁₂) ist eine Ppropfhülle a₂) aufgeppropft, die durch Copolymerisation von

a₂₁) 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 90 und insbesondere 65 bis 15 80 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Wasserstoffatom oder Halogen und R¹ 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

a₂₂) 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 Ppropfhülle a₂₂) kann in einem oder in mehreren, z.B. zwei 40 oder drei, Verfahrensschritten hergestellt werden, die Bruttozusammensetzung bleibt davon unberührt.

Vorzugsweise wird die Ppropfhülle 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.

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

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

Das Ppropfmischpolymerisat ($a_1 + a_2$) 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 Ppropfung werden daher vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen in diesem Bereich resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt 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 Acrylesterpolymersaten 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 a₁₁) (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 a₁₂) eingesetzt, wobei die Polymeren a₁₂) im allgemeinen 5 eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 50 bis 1000, vorzugsweise von 100 bis 700 nm aufweisen.

Nachstehend seien einige bevorzugte Ppropfpolymerisate a₁₁) angeführt:

10

- a₂/1: 60 Gew.-% Ppropfgrundlage a₂₁) aus
a₂₁₁) 98 Gew.-% n-Butylacrylat und
a₂₁₂) 2 Gew.-% Dihydrodicyclopentadienylacrylat und
40 Gew.-% Ppropfhülle a₂₂) aus
15 a₂₂₁) 75 Gew.-% Styrol und
a₂₂₂) 25 Gew.-% Acrylnitril

15

- a₂/2: Ppropfgrundlage wie bei a₂/1 mit 5 Gew.-% einer Ppropfhülle aus
20 a₂₂₁) 12,5 Gew.-% Styrol (1. Ppropfstufe) und
40 Gew.-% einer zweiten Ppropfstufe aus
a₂₂₁) 75 Gew.-% Styrol und
a₂₂₂) 25 Gew.-% Acrylnitril

25

- a₃/2: Ppropfgrundlage wie bei a₂/1 mit 13 Gew.-% einer ersten Ppropfstufe aus Styrol und 27 Gew.-% einer zweiten Ppropfstufe aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 3:1.

30

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

35

- b₁) 50 bis 99, vorzugsweise 55 bis 90 und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol und/oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I

und

40

- b₂) 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% der für a₂₂) beschriebenen Monomeren.

45

Derartige Produkte können z.B. nach dem in den DE-AS 10 01 001 und DE-AS 10 03 436 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch im Handel sind solche Copolymeren 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 Copolymeren 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
- 25 - mindestens einem Block $C_{B/A}$, der einpolymerisierte Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren sowie eines Diens aufweist und eine sogenannte "Weichphase" bildet,

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 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 Cosolvats 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 Grenzen $(C_{B/A})_1 \rightarrow (C_{B/A})_3$ 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 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 Dien 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 Monomerzusammensetzung aus 25 - 50 Gew.% Dien und 75 - 50 Gew.% an vinylaromatischer Verbindung.

20 Die Blockcopolymere werden durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel unter Zusatz eines aprotischen, polaren Cosolvans hergestellt. Als Lösungsmittel werden bevorzugt aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet. Als Cosolvans werden insbesondere Ether,
25 beispielsweise Tetrahydrofuran und aliphatische Polyether wie Diethylenglykoldimethylether, und tertiäre Amine, z.B. Tributylamin und Pyridin bevorzugt. Das polare Cosolvans wird 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.

Erfahrungsgemäß 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 Molekulargewichtswerte einnehmen.

Das Kupplungszentrum X wird durch die Umsetzung der lebenden anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kupplungsgens 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 epoxidiertes Leinsamenöl oder Sojaöl eingesetzt; geeignet ist auch Divinylbenzol. Speziell für die Dimerisierung sind Dichlordialkylosilane, Dialdehyde wie Terephthalaldehyd und Ester wie Ethylformiat oder -benzoat geeignet.

Der statistische Block C_{B/A} kann selbst wieder in Blöcke C_{B1/A1-CB2/A2-CB3/A3} unterteilt sein. Bevorzugt besteht der statistische Block aus 2 bis 15 statistischen Teilblöcken, besonders bevorzugt aus 3 bis 10 Teilblöcken.

Die Polymerisation wird mehrstufig durchgeführt und bei monofunktioneller Initiierung z.B. mit der Herstellung des Hartblocks C_A begonnen. Ein Teil der Monomeren wird im Reaktor vorgelegt und die Polymerisation durch Zugabe des Initiators gestartet. 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 gleichzeitig 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 5 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.

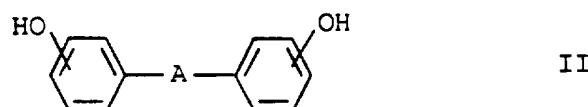
10

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 abzubrechen, vor der weiteren Aufarbeitung in üblicher Weise mit CO₂/Wasser schwach 15 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 20 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 25 enthalten.

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

30



35 worin A eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₃-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyldien-, eine C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, sowie -S- oder -SO₂- 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.

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, vorzugsweise 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-Nonylphenol, 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 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 5 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 Copolymeren einer mittleren Molmasse von 2000 bis 8000 aus 30 bis 70 Gew.-%

10 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 15 sich bekannten Mischverfahren erfolgen, beispielsweise unter Aufschmelzen in einem Extruder, Banbury-Mischer, Kneter, 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 20 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 Fach- 25 mann bekannte Verfahren erfolgen. Die erfindungsgemäßen Formmassen werden dabei durch Erwärmung und/oder Fraktion allein oder unter Mitverwendung von weichmachenden oder anderen Zusatzstoffen zu einer verarbeitungsfähigen Folie oder einem Flächengebilde (Platte) geformt.

30 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen haben gegenüber vergleichbaren Formmassen eine bessere Fließfähigkeit bei gleichzeitig verbesserter Entformbarkeit, Tiefziehfestigkeit und nicht verschlechterter Farbhaftung und sind weitgehend frei von 35 ausdünsten 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 40 Spritzgußteilen, insbesonders für schnelle Verarbeitung mit kurzen Taktzeiten.

Beispiele

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

5

A: Herstellung der Komponenten A:

A1: Herstellung einer Komponente A-I:

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

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 15 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 d₅₀ des entstandenen Latex betrug 430 nm bei enger Verteilung der Teilchen-20 Größe (Q = 0,1).

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 25 Styrol und danach im Laufe von weiteren 4 Stunden ein Gemisch aus 15 g Styrol und 5 g Acrylnitril aufgepfpft wurden. Anschließend wurde das Polymerisat mit einer Calciumchloridlösung bei 95°C ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Ppropfgrad des 30 Polymerisates betrug 35 % und die Teilchen hatten einen mittleren Durchmesser d₅₀ von 510 nm.

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

35

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

40

Das anfangs eingesetzte Saat-Polymer 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 %.

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

Der mittlere Durchmesser entspricht dem d_{50} -Wert, demzufolge 5 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 Teilchengröße- 10 verteilung 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 Teilchengröße-Verteilung. Je kleiner Q 15 ist, desto enger ist die Verteilung.

A2: Herstellung einer Komponente A-II:

a) Herstellung einer Ppropfgrundlage A-II-1:

20 Die Herstellung der jeweiligen Ppropfgrundlage auf Acryl-esterbasis (a_{111} , und a_{112}) erfolgte nach folgender allgemeiner Vorschrift:

25 160 g eines Gemisches aus 98 % Butylacrylat und 2 % Dihydro-dicyclopentadienylacrylat (DCPA) wurden in 1500 g Wasser unter Zusatz von 5 g des Natriumsalzes einer C₁₂-bis C₁₈-Paraffinsulfonsäure, 3 g Kaliumperoxodisulfat, 3 g Natriumhydrogencarbonat und 1,5 g Natriumpyrophosphat unter Rühren 30 auf 60°C erwärmt. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion 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.

35 b) Herstellung eines teilchenförmigen Ppropfpolymerisats A-II:

40 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/Acrylnitril 45 in Verhältnis 75:25. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Emulsion noch 2 Stunden bei 65°C gehalten. Das Ppropfpolymerisat 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 Pffropfgrundlage auf Butadienbasis (a₁₂₁, a₁₂₂) erfolgte nach folgender Vorschrift:

5

Durch Polymerisation von 600 g Butadien in Gegenwart von 6 g tert.-Dodecylmercaptan, 7 g C₁₄-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.

- b) Herstellung eines teilchenförmigen Pffropfpolymerisats A-III:

20 Nach Zusetzen von 400 g Wasser, 4 g Na-C₁₄-Alkylsulfonat und 2 g Kaliumperoxodisulfat zu der nach Vorschrift 3b hergestellten Pffropfgrundlage 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 Pffropfkautschukdispersion wird mittels Magnesiumsulfatlösung gefällt und das abgetrennte Pffropfmischpolymerisat mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

25

B: Herstellung der Komponente B:

30 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.

B1: Komponente B1:

35

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

40

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.-%, Acryl-
nitril (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 Cyclo-
hexan 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 gegen-
über 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
30 Polymerisation abgebrochen, indem man mit Ethanol bis zur
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	TAnfang [°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	-	-	-	-

1) Beispiele 1V und 4V sind Vergleichsbeispiele

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfundungsgemäß 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 Propfcopolymerisats aufgebaut aus

10 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

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, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylmethacrylat,

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.

10 3. Verwendung der thermoplastischen Formmassen nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Folien und Formkörpern.

4. Formkörper erhältlich unter Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 1 oder 2.

15

20

25

30

35

40

45

27

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

5 Zusammenfassung

Thermoplastische Formmassen aus Ppropfmischpolymerisation, 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

Int'l 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	Date of mailing of the international search report
19 March 1996	- 4. 04. 96
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...information on patent family members

Interr	ai 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	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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/05094

A. KLASIFIZIERUNG 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 Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende 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 : "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum 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
- "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 Anmelde datum 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 Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundenischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundenischer 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts – 4. 04. 96
Name und Postanschrift der internationale 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

Intern. 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- HU-A- PL-A-	1255489 64371 299947		06-11-95 28-12-93 05-04-94
GB-A-2056465	18-03-81	US-A- BE-A- CA-A- DE-A- US-A-	4251642 884819 1141065 3030804 4361675		17-02-81 16-12-80 08-02-83 26-03-81 30-11-82