

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-506431
(P2005-506431A)

(43) 公表日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
CO8L 77/00	CO8L 77/00	4 J 002
CO8K 7/04	CO8K 7/04	
CO8L 57/00	CO8L 57/00	
//(CO8L 77/00	CO8L 77/00	
CO8L 51:04)	CO8L 51:04	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2003-538267 (P2003-538267)	(71) 出願人	591063187 バイエル アクチエンゼルシャフト ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (番地なし) D-51368 Leverkusen, Germany
(86) (22) 出願日	平成14年9月10日 (2002.9.10)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 保
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月19日 (2004.3.19)	(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫
(86) 國際出願番号	PCT/EP2002/010098	(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
(87) 國際公開番号	W02003/035758	(74) 代理人	100122345 弁理士 高山 繁久
(87) 國際公開日	平成15年5月1日 (2003.5.1)		
(31) 優先権主張番号	101 46 705.2		
(32) 優先日	平成13年9月21日 (2001.9.21)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	101 49 152.2		
(32) 優先日	平成13年10月4日 (2001.10.4)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐衝撃性改良ポリマー組成物

(57) 【要約】

本発明は、耐衝撃性改良ポリアミド組成物、およびそれから製造され、オンラインラッカー塗に特に適している成形品に関する。本発明は、オンラインラッカー塗された該成形品にも関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- A) ポリアミド 55 ~ 90 質量部、
 B) グラフトポリマー 0.5 ~ 50 質量部、および
 C) 異方性粒子ジオメトリの鉱物粒子 0.1 ~ 30 質量部
 を含み、

エチレン-プロピレンゴムまたはエチレン-プロピレンおよび非共役ジエンをベースとするゴムをベースとするグラフトポリマーはグラフトベースとして除かれており、全ての成分の質量部合計が 100 に規格化されている組成物。

10

【請求項 2】

混和剤をさらなる成分 D) として含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

混和剤 0.5 ~ 50 質量部を含む、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

ビニル(コ)ポリマーを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

30 質量部までのビニル(コ)ポリマーを含む、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

1 を超えるアスペクト比を有する鉱物粒子を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項 7】

2 を超えるアスペクト比を有する鉱物粒子を含む、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

5 を超えるアスペクト比を有する鉱物粒子を含む、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

小板状または纖維状である鉱物粒子を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】

鉱物粒子が、層状または纖維状ジオメトリを有するタルク、シリケートおよびアルミニノシリケートからの少なくとも 1 種から選ばれている請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項 11】

鉱物粒子が、ベントナイト、ウォラストナイト、マイカ、カオリン、ハイドロタルサイト、ヘクトライトおよびモンモリロナイトからなる群からの少なくとも 1 種から選ばれている請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

酸化マグネシウム含有量 28 ~ 35 質量 % および二酸化ケイ素含有量 55 ~ 65 質量 % を有するタルクを、鉱物粒子として含む請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 13】

平均粒度 $d_{50} < 10 \mu m$ を有するタルクを含む、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項 14】

少なくとも 1 種のビニルモノマーと少なくとも 1 種のグラフトベースとのガラス転移温度 10 を有するグラフトポリマーを含む、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 15】

B . 1 . 1) スチレン、 -メチルスチレン、環上でハロゲンまたはアルキルにより置換されているスチレンおよび(メタ)アクリル酸 C₁ ~ C₈ アルキルエステル、並びに
 B . 1 . 2) 不飽和ニトリル、(メタ)アクリル酸 C₁ ~ C₈ アルキルエステルおよび不飽和カルボン酸誘導体

から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーと、

50

グラフトベースとの、ガラス転移温度 10 を有するグラフトポリマーを含む、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 16】

グラフトベースが、ジエンゴム、ジエンゴムコポリマー、アクリレートゴム、ポリウレタンシリコーン-、クロロブレン-およびエチレン／酢酸ビニル-ゴムからなる群からの少なくとも 1 種のゴムから選ばれている請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 17】

グラフトベースが、ジエンゴム、ジエンおよびビニルモノマーのコポリマー、またはこれらの混合物から選ばれている請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 18】

ビニル(コ)ポリマー、防炎加工剤、液だれ防止剤、成分 C とは異なるフィラーおよび強化物質、並びに添加剤からなる群から選ばれる、少なくとも 1 種のさらなる成分を含む、請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 19】

成形品を製造するための請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載の組成物の使用。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載の組成物から得ることができる成形品。

【請求項 21】

オンラインラッカー塗に付された請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載の自動車外部部品。

【請求項 22】

オンラインラッカー塗に付される成形品を製造するための、

A) ポリアミド 55 ~ 90 質量部、

B) グラフトポリマー 0.5 ~ 50 質量部、および

C) 異方性粒子ジオメトリの鉱物粒子 0.1 ~ 30 質量部

を含む組成物の使用。

【請求項 23】

A) ポリアミド 55 ~ 90 質量部、

B) グラフトポリマー 0.5 ~ 50 質量部、および

C) 異方性粒子ジオメトリの鉱物粒子 0.1 ~ 30 質量部

を含む組成物から得ができる、オンラインラッカー塗に付された成形品。

【請求項 24】

オンラインラッカー塗に付された請求項 23 に記載の自動車外部部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐衝撃性改良ポリアミド組成物、およびそれから製造され、オンラインラッカー塗に特に適している成形品、およびオンラインラッカー塗に付された成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

DE-A 101 019 225 は、一般に、ポリアミド、グラフトポリマー、ビニル(コ)ポリマー、混和剤および異方性粒子ジオメトリの微分散鉱物粒子を含むポリマー組成物を記載している。本発明の組成物は、この開示に関する選択である。DE-A 101 019 225 はまた、そこに記載されている組成物をオンラインラッカー塗し得ることを言及していない。

EP 0 202 214 A は、ポリアミド、スチレン／アクリロニトリルコポリマーおよび混和剤のポリマーブレンドを開示している。ビニル芳香族モノマーと、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、C₁ ~ C₄ アルキルメタクリレートまたはC₁ ~ C₄ アルキルアクリレートとの質量比 85 : 15 ~ 15 : 85 のコポリマーが、混和剤として使用される。向上した衝撃強度は、混和剤の使用により達成されると言われている。この刊行物に記載されているポリマーブレンドの欠点は、それらが、薄肉適用のために低すぎる剛性および高すぎる膨張率を有することである。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

JP 11 241 016.A2 は、ポリアミド成形組成物を開示し、これは、ポリアミドに加えて、ゴム変性スチレンポリマー、エチレン／プロピレンゴムをベースとするグラフトポリマーおよび粒径 1 ~ 4 μm を有するタルクを含む。

EP-A 0 718 350 は、結晶質ポリマーおよび非晶質または部分結晶質ポリマーのポリマーブレンド並びに 2 ~ 7 質量 % の導電性炭素（カーボンブラック）を、さらなるプロセス工程において静電ラッカー塗される成形熱可塑性樹脂製品を製造するために記載している。

【 0 0 0 4 】

さらに、或るポリマー組成物、特にポリカーボネート組成物中における微分散無機物の使用は、一般に知られている。無機物は、これらの組成物中で、例えば剛性および引張強度を向上させるため、温度変化での寸法安定性を向上させるため、表面特性を向上させるための強化物質として、または（耐炎物質中において）防炎協力剤として使用される。鉱物および合成的に得られる物質の両方が使用される。即ち US-A 5 714 537 が、例えば、剛性および線熱膨張率に対する耐性を向上させるために特定の無機フィラーを含むポリカーボネートブレンドを記載している。

10

【 0 0 0 5 】

DE 39 38 421 A1 はさらに、ポリアミドと τ -アルキルエステルを含む特別なグラフトポリマーとの成形組成物を記載している。これらのポリマーは、確かに、高い表面光沢および良好な寸法安定性を有する。しかしながら、薄肉適用のために必要とされるような、衝撃強度のさらなる向上が望ましい。

20

EP 0 785 234 A1 は、ゴム変性ポリマー組成物を開示し、これは、スチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸のターポリマーを混和剤として含む。混和剤の添加は、機械的性質、特に低温での衝撃強度の向上につながる。しかしながら該ポリマーの性質プロファイル全体、特に射出成形中の加工性が、混和剤の添加で悪くなるということが欠点である。

【 0 0 0 6 】

WO 01/34703 は、耐衝撃性改良ポリエチレンテレフタレート／ポリカーボネートブレンドを開示し、これは、オンラインラッカー塗に適している。ポリアミドブレンドは開示されていない。

30

General Electric Plastics からの Noryl(商標) GTX は、いくつかのインライン使用のために知られている。これは、ポリアミドおよびポリフェニレンエーテルを含むブレンド（PA / PPO ブレンド）である。

【 0 0 0 7 】

プラスチックの外部車体部品は、たいていラッカー塗されなければならない。自動車の色に着色されているプラスチックの場合、それから製造され、車体に構成される部品は、たいてい、1つまたはそれ以上の透明ラッカー層で塗装される。自動車の色に着色されていないプラスチックの場合、それから製造され、自動車本体に構成される部品は、数層のラッカーでラッカー塗され、その層の少なくとも1つが色を付与する（トップラッカー）。ここでプラスチックの熱変形温度に応じて、構成プラスチック部品が外部車体部品に取り付けられる時点が異なる様々な方法の間で区別がなされる。構成プラスチック部品も全ラッカー塗プロセスを通過する場合、「オンライン」ラッカー塗と一般に称され、これは、プラスチックの熱変形温度に対して最大の要求を課す。いわゆる「インライン」ラッカー塗の場合、構成プラスチック部品は、いわゆるカソード浸漬塗装（CDC）後に外部車体部品に組み立てられ、ラッカー塗ラインに導入される。いわゆる「オフライン」ラッカー塗の場合、構成プラスチック部品全体は、ラッカー塗ラインの外部で低温でラッカー塗され、その後でのみ、外部車体部品に組み立てられる。

40

【 0 0 0 8 】

「オンライン」法は、それが作業工程を最小にし、さらにプラスチックおよび金属板の最も色合わせが達成されるので、自動車産業で好まれる。この方法では 205 ℃までの温度に到達し、そうして成形品の熱変形温度に対して高い要求が課される。

50

車体に構成されるプラスチック部品にさらに課される要求は、良好な剛性、低い熱膨張および後収縮、良好な表面品質、良好なラッカー塗布性、充分な韌性並びに良好な耐薬品性である。さらに外部車体部品を製造するために使用される成形組成物は、溶融時の良好な流れ性を有さなければならない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、優れた熱変形温度および低い熱膨張を有するポリアミド成形組成物を提供することであった。本発明の組成物は、さらに、向上した引張強度、それと同時に良好な加工性を有する。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の目的は、

A) ポリアミド 55 ~ 90 質量部、好ましくは 60 ~ 85 質量部、特に好ましくは 62 ~ 80 質量部、

B) グラフトポリマー 0.5 ~ 50 質量部、好ましくは 1 ~ 30 質量部、特に好ましくは 1 ~ 25 質量部、

C) 異方性粒子ジオメトリの微分散鉱物粒子 0.1 ~ 30 質量部、好ましくは 1 ~ 20 質量部、特に好ましくは 2 ~ 15 質量部、特に 4 ~ 13 質量部

を含むポリマー組成物により達成される。

20

成分の質量部合計は 100 である。

【0011】

該組成物は、混和剤（成分 D）および／またはビニル(コ)ポリマー（成分 E）をさらなる成分として含み得る。

JP 11 24 1016 A2 によるエチレン／プロピレンゴム（EPR）またはエチレン／プロピレンおよび非共役ジエンをベースとするゴム（EPDM）をベースとするグラフトポリマーは、好ましくは、本発明の成分 B に従うグラフトポリマーのグラフトベースとして除かれる。

本発明はさらに、上記組成物から得ることができるオンラインラッカー塗に付された成形品も提供する。

30

【0012】

上記組成物を有するプラスチックは、優れた熱変形温度を有し、これに基づき、「オンライン」ラッカー塗装法において容易に使用できることを見出した。さらにそれは、クラス A の表面、高剛性および際立った耐薬品性を有する。

本発明の重要な特徴の 1 つは、特別な鉱物粒子を、組成物の成分 C として使用することである。以下に詳細に記載するように、これらは、異方性粒子ジオメトリにより特徴づけられる。本発明にとって異方性粒子ジオメトリの粒子とは、いわゆるアスペクト比、即ち最大および最小粒子寸法の比が、1 を超える、好ましくは 2 を超える、特に好ましくは約 5 を超える粒子を意味すると理解される。そのような粒子は、少なくとも、最も広い意味での小板状または纖維状である。

40

本発明にとって適当なポリマー組成物の成分を、以下に例として説明する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

成分 A

本発明にとって適当なポリアミド（成分 A）は知られており、文献から既知の方法で製造することができる。

本発明にとって適当なポリアミドは、既知のホモポリアミド、コポリアミドおよびこれらポリアミドの混合物である。これらは、部分結晶質および／または非晶質ポリアミドであり得る。適当な部分結晶質ポリアミドは、ポリアミド 6、ポリアミド 6,6 および混合物並びにこれら成分の対応するコポリマーである。酸成分が、完全または部分的にテレフタ

50

ル酸および／またはイソフタル酸および／またはスペリン酸および／またはセバシン酸および／またはアゼライン酸および／またはアジピン酸および／またはシクロヘキサンジカルボン酸を含み、ジアミン成分が、完全または部分的にm-および／またはp-キシリレンジアミンおよび／またはヘキサメチレンジアミンおよび／または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンおよび／または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンおよび／またはイソホロンジアミンを含み、組成が基本的に知られている部分結晶質ポリアミドも、さらに可能である。

完全または部分的に、7～12個の炭素原子を環中に有するラクタムから、任意に1種またはそれ以上の上記出発成分と同時使用されて製造されるポリアミドが、さらに挙げられる。

10

【0014】

特に好ましい部分結晶質ポリアミドは、ポリアミド6およびポリアミド6,6およびそれらの混合物である。既知の生成物を、非晶質ポリアミドとして使用することができる。それらは、ジアミン、例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2,2,4-および／または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、m-および／またはp-キシリレンジアミン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)-メタン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)-プロパン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン、2,5-および／または2,6-ビス-(アミノメチル)-ノルボルナンおよび／または1,4-ジアミノメチルシクロヘキサンと、ジカルボン酸、例えばシュウ酸、アジピン酸、アゼライン酸、デカジカルボン酸、ヘプタデカンジカルボン酸、2,2,4-および／または2,4,4-トリメチルアジピン酸、イソフタル酸およびテレフタル酸との重縮合により得られる。

数種のモノマーの重縮合により得られるコポリマーも適当であり、アミノカルボン酸、例えば-アミノカプロン酸、-アミノウンデカン酸若しくは-アミノラウリン酸またはそれらのラクタムの添加により製造されるさらなるコポリマーも適当である。

20

【0015】

特に適当な非晶質ポリアミドは、イソフタル酸、ヘキサメチレンジアミンおよびさらなるジアミン、例えば4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、2,2,4-および／または2,4,4-トリメチルヘキサンメチレンジアミン、2,5-および／または2,6-ビス-(アミノメチル)-ノルボルナンから、またはイソフタル酸、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンおよび-カプロラクタムから、またはイソフタル酸、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンおよびラウリルラクタムから、またはテレフタル酸および2,4,4-および／または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンの異性体混合物から製造されるポリアミドである。

30

【0016】

純粋な4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンの代りに、

4,4'-ジアミノ異性体70～99モル%、

2,4'-ジアミノ異性体1～30モル%、および

2,2'-ジアミノ異性体0～2モル%

から構成されるジアミノジシクロヘキシルメタン位置異性体の混合物、所望により、対応するより高い縮合度のジアミン（これは、工業品質のジアミノジフェニルメタンの水素化により得られる）を使用することもできる。イソフタル酸の30%までを、テレフタル酸により置き換えることができる。

40

ポリアミドは、好ましくは2.0～5.0、特に好ましくは2.5～4.0の相対粘度(m-クレゾール中1質量%の溶液について25で測定)を有する。

成分Aは、ポリアミドを単独またはあらゆる所望の相互との混合物で含み得る。

【0017】

成分B

成分Bは、1種またはそれ以上のゴム変性グラフトポリマーを含む。ゴム変性グラフトポリマーBは、ビニルモノマーB.1（好ましくはB.1.1およびB.1.2）のランダム(コ

50

)ポリマーおよびビニルモノマー(好ましくはB.1.1およびB.1.2)でグラフトされるゴムB.2を含む。Bの製造は、既知の方法でラジカル重合により、例えばUS-A 3 243 481、US-A 3 509 237、US-A 3 660 535、US-A 4 221 833およびUS-A 4 239 863に記載されているような乳化、バルク、溶液またはバルク-懸濁重合法により行われる。特に適当なグラフトゴムはまた、ABSポリマーであり、これはUS-A 4 937 285に従い有機ヒドロパーオキシドおよびアスコルビン酸の開始剤系によるレドックス開始で得ることができる。

少なくとも1種のビニルモノマーB.1)5~95質量%、好ましくは20~90質量%と、1種またはそれ以上のグラフトベースB.2)95~5質量%、好ましくは80~10質量%との、ガラス転移温度<10、好ましくは-10を有する1種またはそれ以上のグラフトポリマーが好ましい。
10

【0018】

好ましいモノマーB.1.1は、スチレン、-メチルスチレン、環上でハロゲンまたはアルキルにより置換されているスチレン、例えばp-メチルスチレンおよびp-クロロスチレン、並びに(メタ)アクリル酸C₁~C₈アルキルエステル、例えばメチルメタクリレート、n-ブチルアクリレートおよびt-ブチルアクリレートである。好ましいモノマーB.1.2は、不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリルおよびメタクリロニトリル、(メタ)アクリル酸C₁~C₈アルキルエステル、例えばメチルメタクリレート、n-ブチルアクリレートおよびt-ブチルアクリレート、並びに不飽和カルボン酸の誘導体(例えば無水物およびイミド)、例えば無水マレイン酸およびN-フェニルマレイミド、またはこれらの混合物である。
20

特に好ましいモノマーB.1.1は、スチレン、-メチルスチレンおよび/またはメチルメタクリレートであり、特に好ましいモノマーB.1.2は、アクリロニトリル、無水マレイン酸および/またはメチルメタクリレートである。

特に好ましいモノマーは、スチレンB.1.1およびアクリロニトリルB.1.2である。

【0019】

ゴム変性グラフトポリマーBのために適当なゴムB.2は、例えばジエンゴム、アクリレート、ポリウレタン、シリコーン、クロロブレンおよびエチレン/酢酸ビニルゴムである。記載したこれらの様々なゴムの複合物も、グラフトベースとして適当である。

好ましいゴムB.2は、ジエンゴム(例えばブタジエン、イソブレンなどをベースとするもの)またはジエンゴム混合物またはジエンゴムコポリマーまたはそれとさらなる共重合性ビニルモノマー(例えばB.1.1およびB.1.2)との混合物であるが、但し成分B.2のガラス転移温度が、10未満、好ましくは-10未満であることを条件とする。純粋ポリブタジエンゴムが特に好ましい。ゴムベースは、さらなる共重合性モノマーを、50質量%まで、好ましくは30質量%まで、特に20質量%までの量(ゴムベースB.2を基準)で含み得る。
30

【0020】

ポリマーBのB.2にとって適当なアクリレートゴムは、好ましくは、アクリル酸アルキルエステルと、所望によりB.2を基準に40質量%までの他の重合性エチレン性不飽和モノマーとのポリマーである。好ましい重合性アクリル酸エステルは、C₁~C₈アルキルエステル、例えばメチル、エチル、ブチル、n-オクチルおよび2-エチルヘキシルエステル、ハロゲノアルキルエステル、好ましくはハロゲノC₁~C₈アルキルエステル、例えばクロロエチルアクリレート、およびこれらモノマーの混合物を含む。
40

アクリル酸エステルに加えてグラフトベースB.2を製造するために任意に使用し得る好ましい「他の」重合性エチレン性不飽和モノマーは、アクリロニトリル、スチレン、-メチルスチレン、アクリルアミド、ビニルC₁~C₆アルキルエーテル、メチルメタクリレートおよびブタジエンである。グラフトベースB.2として好ましいアクリレートゴムは、少なくとも60質量%のゲル含有量を有するエマルションポリマーである。

【0021】

B.2にとってさらなる適当なグラフトベースは、DE-A 3 704 657、DE-A 3 704 655、DE-50

A 3 631 540 および DE-A 3 631 539 に記載されているような、グラフト活性部位を有するシリコーンゴムである。

グラフトベース B . 2 のゲル含有量は、適当な溶媒中で 25 で測定される (M. Hoffmann, H. Kroemaer, R. Kuhn, Polymeranalytik I および II, George Thieme-Verlag, シュトゥットガルト 1977年)。

平均粒度 d_{50} は、粒子の 50 質量 % が各場合にそれより大きいおよびそれ未満の直径で存在する直径である。それは、超遠心分離測定により測定することができる (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. and Z. Polymere 250 (1972年), 782-1796)。

【0022】

成分 B は、必要で、成分 B . 2 のゴム特性がそれにより損なわれない場合、少量の、B . 2 を基準に通常 5 質量 % 未満、好ましくは 2 質量 % 未満の架橋作用を有するエチレン性不飽和モノマーもさらに含み得る。架橋作用を有するそのようなモノマーの例は、3 ~ 8 個の C 原子を有する不飽和モノカルボン酸と、3 ~ 12 個の C 原子を有する不飽和一価アルコールまたは 2 ~ 4 個の OH 基および 2 ~ 20 個の C 原子を有する飽和ポリオールとのエステル、ポリ不飽和複素環式化合物、並びに多官能性ビニル化合物、例えばアルキレンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、トリビニルシアヌレート、トリアリルシアヌレート、アリル(メタ)アクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、トリアリルホスフェートおよびジアリルフタレートである。

好ましい架橋性モノマーは、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジアリルフタレート、および少なくとも 3 つのエチレン性不飽和基を有する複素環式化合物である。

【0023】

バルクまたは溶液またはバルク-懸濁重合による製造の場合、ゴム変性グラフトポリマー B は、B . 1 . 1 のモノマー 50 ~ 99 質量部、好ましくは 60 ~ 95 質量部と、B . 1 . 2 のモノマー 1 ~ 50 質量部、好ましくは 5 ~ 40 質量部との混合物 50 ~ 99 質量部、好ましくは 65 ~ 98 質量部、特に好ましくは 75 ~ 97 質量部を、ゴム成分 B . 2) 1 ~ 50 質量部、好ましくは 2 ~ 35 質量部、特に好ましくは 2 ~ 15 質量部、特に 2 ~ 13 質量部の存在下でグラフト重合することにより得られる。

【0024】

グラフト化されたゴム粒子の平均粒径 d_{50} は、一般に 0 . 05 ~ 10 μm 、好ましくは 0 . 1 ~ 5 μm 、特に好ましくは 0 . 2 ~ 1 μm の値を有する。

バルクまたは溶液またはバルク-懸濁重合法により得ることができる合成グラフトゴム粒子の平均粒径 d_{50} (電子顕微鏡写真での計数による測定) は、一般に 0 . 5 ~ 5 μm 、好ましくは 0 . 8 ~ 2 . 5 μm の範囲である。

成分 B は、グラフトコポリマーを単独またはあらゆる所望の相互との混合物で含み得る。本発明のポリマー組成物は、成分 B を好ましくは 0 . 5 ~ 50 質量部、特に好ましくは 1 ~ 40 質量部、最も好ましくは 1 ~ 35 質量部の量で含む。

【0025】

成分 C

本発明にとって適当な微分散鉱物粒子は、異方性粒子ジオメトリの粒子である。

本発明にとって異方性粒子ジオメトリの鉱物粒子とは、いわゆるアスペクト比 (最大および最小粒子寸法の比) が、1 を超える、好ましくは 2 を超える、特に好ましくは約 5 を超える粒子を意味すると理解される。そのような粒子は、少なくとも、最も広い意味での小板状または纖維状である。そのような物質は、例えば、層状または纖維状ジオメトリを有する特にタルクおよび特に(アルミニ)シリケート、例えばベントナイト、ウォラストナイト、雲母物質(マイカ)、カオリン、ハイドロタルサイト、ヘクトライトまたはモンモリロナイトを含む。

薄片化または小板化された特性を有する無機物を好ましくは使用し、これは、例えばタルク、マイカ / 粘土層状物質、モンモリロナイトであり、後者はまたイオン交換により改質

10

20

30

40

50

された親油性形態であり、カオリンおよびバーミキュライトである。

【0026】

タルクが特に好ましい。タルクとは、天然に産出するまたは人工的に製造されるタルクを意味すると理解される。純粋タルクは化学組成 $3\text{Mg}\cdot4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を有し、そうして MgO 含有量 31.9 質量%、 SiO_2 含有量 63.4 質量% および化学結合水の含有量 4.8 質量% を有する。それは、層状構造のシリケートである。

高純度のタルク種が好ましい。これらは、例えば、 MgO 含有量 28 ~ 35 質量%、好ましくは 30 ~ 33 質量%、特に好ましくは 30.5 ~ 32 質量%、および SiO_2 含有量 55 ~ 65 質量%、好ましくは 58 ~ 64 質量%、特に好ましくは 60 ~ 62.5 質量% を含む。好ましいタルク種はさらに、 Al_2O_3 含有量 < 5 質量%、特に好ましくは < 1 質量%、特に < 0.7 質量% により区別される。

【0027】

平均粒度 $d_{50} < 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは < 5 μm 、特に好ましくは 2.5 μm 、まさに好ましくは 1.5 μm を有する微粉碎種の形態のタルクを使用することも、特に有利である。350 nm ~ 1.5 μm の平均粒度 d_{50} を有するタルクを使用することが特に好ましい。

本発明における粒度および粒径とは、W. Scholtan らの Kolloid-Z. and Z. Polymere 250 (1972年), 第782 ~ 796頁の方法に従う超遠心分離測定により測定される平均粒径 d_{50} を意味する。

【0028】

鉱物粒子を、ポリマーとの良好な混和性を達成するために、さらに有機分子での表面改質、例えばシラン化することができる。疎水性または親水性表面を、このようにして製造することができる。

さらに US-A 5 714 537 および US-A 5 091 461 に記載されている無機物が、本発明の組成物中で使用するために特に適している、異方性粒子ジオメトリの微分散鉱物粒子である。

これらは、タルク、粘土または似た種類の物質であり、これらは、数平均粒度 10 μm および平均径対厚みの比 (D / T) 4 ~ 30 を有する。タルクおよび粘土フィラー物質のいくつかの変種が、特に適していることが分かっている。

【0029】

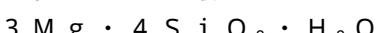
US-A 5 091 461 に記載されているように、記載した小さい粒子について長手または板状物質が、フィブリル状または球状フィラーと比べて特に適当である。US-A 5 714 537 に記載されている方法で測定した、少なくとも 4、好ましくは少なくとも 6、より好ましくは少なくとも 7 の平均径 / 厚み (D / T) の比を有する粒子を含む組成物が、大いに好ましい。D / T 比の最大値に関して、30 以下、好ましくは 24 以下、より好ましくは 18 以下、さらに好ましくは 13 以下、最も好ましくは 10 以下の値を有することが望ましいことを見出している。

【0030】

好ましく使用される鉱物粒子は、タルク変種および粘土変種の既知の鉱物である。非常に低含有量の遊離金属酸化物しか有さない未焼成タルク変種および粘土は、特に好ましい。タルク変種および粘土変種は、様々なポリマー樹脂のために一般に知られているフィラーである。これらの物質およびポリマー樹脂用フィラーとしてのそれらの適性は、一般に US-A 5 091 461、US-A 3 424 703 および EP-A 391 413 に記載されている。

【0031】

鉱物タルクの最も適している変種は、一般に理論式：



により表されるような水和ケイ酸マグネシウムである。

タルク変種の組成は、それらが採掘される場所で幾分変化し得る。例えばモンタナからのタルク変種は、たいていこの理論組成に一致する。この種の鉱物タルクの適当な変種は、Pfizer から Microtalc MP 25-38 および Microtalc MP 10-52 として市販されている。

10

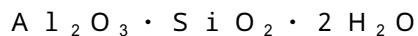
20

30

40

50

最も適当な粘土変種は、アルミノシリケート種の含水化合物であり、これは、一般に次式¹⁰：



により表される。

適当な粘土鉱物は、Anglo American Clay Co から品種 Tex 10 R の粘土として市販されている。

【0032】

これらの鉱物粒子は、コールターカウンターにより測定した数平均粒度、好ましくは1.0マイクロメーター(μm)以下、より好ましくは2 μm 以下、さらに好ましくは1.5 μm 以下、最も好ましくは1.1 μm 以下を有する。粉碎または製法の性質に応じてそのようなフィラーは、少なくとも0.05 μm 、好ましくは少なくとも0.1 μm 、より好ましくは少なくとも0.5 μm の数平均粒度を有し得る。¹⁰

さらにこれらの鉱物粒子は、一般に50 μm 以下、好ましくは30 μm 以下、より好ましくは25 μm 以下、さらに好ましくは20 μm 以下、最も好ましくは15 μm 以下の最大粒度を有する。

【0033】

本発明の実施において好ましく使用される鉱物粒子の望ましい均一で小さい粒度および粒度分布を規定する別の方法は、完成混合物中のこれら粒子の少なくとも98質量%好ましくは少なくとも99質量%が、44 μm 未満、好ましくは20 μm 未満の球体積相当径を有するということを記述することからなる。そのような直径を有するフィラー粒子の質量割合(%)を、コールターカウンターでの粒度分析により同様に測定することができる。鉱物粒子は、粉末、ペースト、ゾル、分散液または懸濁液の形態であり得る。粉末は、分散液、ゾルまたは懸濁液からの沈殿により得ることができる。²⁰

【0034】

鉱物を、通例の方法により、例えば成形組成物および微分散無機粉末の直接混練または押出により、熱可塑性成形組成物中に組み込むことができる。好ましい方法は、例えば防炎加工添加剤およびモノマーまたは溶媒中の本発明の成形組成物の少なくとも1種の成分中のマスター バッチの製造、あるいは例えば水性エマルションおよび微分散無機粉末(所望により微分散無機物の分散液、懸濁液、ペーストまたはゾルの形態)の共沈による熱可塑性成分および微分散無機粉末の共沈である。³⁰

【0035】

本発明により鉱物粒子として好ましく使用し得る物質の例は、Quarzwerke GmbH、フレッヒエン、ドイツからの Tremin(商標) 939-300EST(平均針直径3 μm を有するアミノシラン被覆ウォラストナイト)、Omya GmbH、ケルン、ドイツからの Finntalc(商標) M30SL(粒度 $d_{50} = 8.5 \mu\text{m}$ を有する未被覆タルク)、Omya GmbH、ケルン、ドイツからの Wicro II(商標) 40PA(粒度 $d_{50} = 1.3 \mu\text{m}$ を有するシラン化ウォラストナイト)およびOmya GmbH、ケルン、ドイツからの Burgess(商標) 2211(粒度 $d_{50} = 1.3 \mu\text{m}$ を有するアミノシラン被覆ケイ酸アルミニウム)、Naintsch A3(実施例、成分C参照)である。

本発明の組成物は、成分Cの鉱物粒子を、好ましくは0~30質量部、特に好ましくは0~20質量部の量で含むことができ、組成物が鉱物粒子を含む場合、その量は最も好ましくは0.4~1.3質量部である。⁴⁰

【0036】

成分D

極性基を有する熱可塑性ポリマーを、好ましくは混和剤として使用する。

従って本発明により使用されるポリマーは、

D.1) ビニル芳香族モノマー、

D.2) C₂~C₁₂アルキルメタクリレート、C₂~C₁₂アルキルアクリレート、メタクロニトリルおよびアクリロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマー、並びに

D.3) ジカルボン酸無水物を含む、-不飽和成分

を含むポリマーである。

スチレンが、ビニル芳香族モノマーD.1として特に好ましい。

アクリロニトリルが、成分D.2のために特に好ましい。

無水マレイン酸が、ジカルボン酸無水物を含む、-不飽和成分D.3のために特に好ましい。

【0037】

記載したモノマーのターポリマーを、好ましくは成分D.1、D.2およびD.3として使用する。従ってスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸のターポリマーを、好ましくは使用する。これらのターポリマーは、特に機械的性質、例えば引張強度および破断伸びの向上に寄与する。ターポリマー中の無水マレイン酸量は、幅広い範囲で変化し得る。その量は、好ましくは0.2～5モル%である。0.5～1.5モル%の間の量が特に好ましい。引張強度および破断伸びに関して特に良好な機械的性質は、この範囲で達成される。

【0038】

ターポリマーを、自体既知の方法で製造することができる。適当な方法では、ターポリマーのモノマー成分、例えばスチレン、無水マレイン酸またはアクリロニトリルを適当な溶媒、例えばメチルエチルケトン(MEK)中に溶解させる。1種または任意にそれ以上の化学開始剤を、この溶液に添加する。適当な開始剤は例えばパーオキシドである。次いで混合物を、高温で数時間重合させる。次いで溶媒および未反応モノマーを、自体既知の方法で除去する。

【0039】

ターポリマー中の成分D.1(ビニル芳香族モノマー)および成分D.2(例えばアクリロニトリルモノマー)間の比は、好ましくは80：20～50：50の間である。ターポリマーとグラフトコポリマーBとの混和性を向上させるために、グラフトコポリマーBのビニルモノマーB.1量に対応するビニル芳香族モノマーD.1量を、好ましくは選択する。本発明により使用し得る混和剤Dの例は、EP-A 785 234およびEP-A 202 124に記載されている。EP-A 785 234に挙げられているポリマーが、本発明にとって特に好ましい。

【0040】

成分Dは、混和剤を単独またはあらゆる所望の相互との混合物で含み得る。

混和剤として特に好ましい他の物質は、1モル%の無水マレイン酸を含むスチレンおよびアクリロニトリルの質量比2.1：1のターポリマーである。

本発明のポリマー組成物中の成分D量は、好ましくは0.5～30質量部の間、特に1～20質量部の間、特に好ましくは2～10質量部の間である。3～7質量部の間の量が、まさに好ましい。

【0041】

成分E

成分Eは、1種またはそれ以上の熱可塑性ビニル(コ)ポリマーを含む。

成分Eのために適当なビニル(コ)ポリマーは、ビニル芳香族化合物、ビニルシアニド(不飽和ニトリル)、(メタ)アクリル酸(C₁～C₈)アルキルエステル、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸誘導体(例えば無水物およびイミド)からなる群からのモノマー少なくとも1種のポリマーである。特に適当な(コ)ポリマーは、

E.1) ビニル芳香族化合物および/または環上で置換されているビニル芳香族化合物(例えばスチレン、-スチレン、p-メチルスチレンまたはp-クロロスチレン)および/またはメタクリル酸(C₁～C₈)アルキルエステル(例えばメチルメタクリレートまたはエチルメタクリレート)50～99質量部、好ましくは60～80質量部、並びに

E.2) ビニルシアニド(不飽和ニトリル)、例えばアクリロニトリルおよびメタクリロニトリル、および/または(メタ)アクリル酸(C₁～C₈)アルキルエステル(例えばメチルメタクリレート、n-ブチルアクリレートまたはt-ブチルアクリレート)および/または不飽和カルボン酸のイミド(例えばN-フェニルマレイイミド)1～50質量部、好ましくは20～40質量部

10

20

20

30

40

50

の(コ)ポリマーである。

(コ)ポリマーEは、樹脂状、熱可塑性およびゴム無含有である。

スチレンE.1およびアクリロニトリルE.1のコポリマーが特に好ましい。

【0042】

(コ)ポリマーEは、知られており、ラジカル重合により、特に乳化、懸濁、溶液またはバルク重合により製造することができる。(コ)ポリマーは、好ましくは15,000~200,000の間の平均分子量M_w(光散乱または沈降により測定される重量平均)を有する。

成分Eは、ビニル(コ)ポリマーを単独またはあらゆる所望の相互との混合物で含み得る。ポリマー組成物は、成分Eを、好ましくは0~30質量部、特に0~25質量部、特に好ましくは0~20質量部、最も好ましくは0.5~10質量部の量で含む。

10

【0043】

成分F

本発明のポリマー組成物は、通例の添加剤、例えば防炎加工剤、液だれ防止剤、成分Dとは異なる微分散無機化合物、滑剤および離型剤、核剤、帯電防止剤、安定剤、フィラーおよび強化物質並びに染料および顔料を含み得る。

本発明の組成物は、全組成物を基準に一般に0.01~20質量%の防炎加工剤を含み得る。例として挙げられる防炎加工剤は、有機ハロゲン化合物、例えばデカブロモビスフェニルエーテルおよびテトラブロモビスフェノール、無機ハロゲン化合物、例えば臭化アンモニウム、窒素化合物、例えばメラミンおよびメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、無機水酸化化合物、例えばMg-A1水酸化物、無機化合物、例えば酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化アンチモン、メタホウ酸バリウム、ヒドロキソアンチモネート、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、ホウ酸スズ、ホウ酸アンモニウムおよび酸化スズ、並びにシロキサン化合物である。

20

さらにEP-A 363 608、EP-A 345 522および/またはEP-A 640 655に記載されているようなリン化合物を、防炎加工化合物として使用することができる。

【0044】

可能なさらなる充填および強化物質は、成分E)と異なる物質である。適当な物質は、例えばガラス纖維(所望により切断または粉碎したもの)、ガラスピーズ、ガラスボール、カオリン、タルク物質、雲母物質、シリケート、石英、タルク、二酸化チタン、ウォラストナイト、マイカ、炭素纖維またはこれらの混合物である。切断または粉碎ガラス纖維を、強化物質として好ましくは使用する。

30

強化作用も有し得る好ましいフィラーは、ガラスボール、雲母物質、シリケート、石英、タルク、二酸化チタンおよびウォラストナイトである。

【0045】

本発明の組成物は、特定成分を既知の方法で混合し、通例の装置、例えば密閉式混練機、押出機、二軸スクリュー押出機内において混合物を200~300の温度で溶融配合および溶融押出に付すことにより製造される。離型剤が、凝固混合物の形態で使用される。各成分の混合を、既知の方法で、連続および同時の両方で、特に約20(室温)および高温の両方で行うことができる。

40

【0046】

本発明のポリマー組成物を、あらゆる種類の成形品を製造するために使用することができる。特に成形品を、射出成形により製造することができる。成形品の例は、あらゆる種類のハウジング部品、例えば家庭電化製品用、例えば電気カミソリ、フラットスクリーン、モニター、プリンター、コピー、または建築分野のためのカバーシート並びに自動車および鉄道車両用の部品である。さらに本発明のポリマー組成物を、電気工学分野で使用することができる。なぜならそれらは、非常に良好な電気特性を有するからである。

【0047】

本発明のポリマー組成物を、さらに、例えば以下の成形品を製造するために使用することができる:

50

鉄道車両、船、バス、他の自動車および航空機のための内装部品、ハブキャップ、小さい変圧器を有する家庭電化製品のハウジング、情報の伝達および転送用の装置のためのハウジング、フラットウォール要素、安全装置用のハウジング、リヤスピイラ、および自動車用の他の車体部品、断熱運送容器、小動物のハウジングまたはケアのための装置、通気開口部用のカバーグリッド、家の庭および道具のための成形品、庭の装置用のハウジング。

【0048】

加工の別の形態は、先に製造したシートまたはフィルムからの熱成形による成形品の製造である。

それゆえ本発明は、あらゆる種類の成形品、好ましくは上記の成形品を製造するための本発明の組成物の使用、および本発明の組成物からの成形品も提供する。

10

優れたオンラインラッカー塗布性に基づき、本発明は、オンラインラッカー塗に付された成形品、好ましくはオンラインラッカー塗に付された自動車外部部品、例えばホイールガード、泥よけ、ミラーの外部ハウジングなども提供する。

以下の実施例は、本発明をさらに説明するために役立つ。

【実施例】

【0049】

表1のデータに従い組成物を製造し、さらに試験片に加工し、試験する。

成分A1

ポリアミド6,6 (Radipol(商標) A45、Chimica SPA、Cologno Mouzese)

20

成分A2

Noryl(商標) GTX 974、General Electric Plastics、Bergen op Zoomen、オランダ

成分B

スチレンおよびアクリロニトリルの比73:27のコポリマー40質量部と架橋ポリブタジエンゴム60質量部とのグラフトポリマー、粒状形態(平均粒径 $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$)、乳化重合により製造

成分C

Nantsch A3 (Nantsch Mineralwerke GmbH、グラーツ、オーストリア)

製造業者によれば $1.2 \mu\text{m}$ の平均粒径(d_{50})を有するタルク

成分D

質量比2.1:1のスチレンおよびアクリロニトリルの、1モル%の無水マレイン酸を含むターポリマー

30

成分E

スチレン/アクリロニトリル質量比72:28のスチレン/アクリロニトリルコポリマー、極限粘度 0.55 dL/g (ジメチルホルムアミド中20で測定)

成分F

添加剤、表1参照

【0050】

本発明の成形組成物の製造および試験

組成物成分の混合を、3Lの密閉式混練機で行う。造形品を、Arburg 270 E型の射出成形機で260で製造する。

40

熱変形温度HDTを、ISOR 75に従い測定する。

縦熱膨張率($10^{-4} \times K^{-1}$)を、ASTM E 831に従い測定する。

光学的な収縮測定を行うために、 $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}$ のシートを、材料温度260、圧力500barおよび型温度80で射出成形する。次いでこのシートを、直ちに縦および横方向で測定し、その後に80で1時間熱処理し、再び測定する。長さ測定における違いを、長さまたは幅の収縮として%で記載する。この手順を5回繰り返し、その平均を記載する。

各試験の結果を表1にまとめる。

【0051】

【表1】

50

実施例/成分		比較例 1	実施例 1	実施例 2
A 1	ホリアミド 6, 6		65. 91	62. 92
A 2	Noryl® GTX 974	100		
B	グラフトホリマー		20. 00	19. 05
C	タルク		9. 42	8. 95
D	混和剤			4. 92
E	スチレン/アクリロニトリルコホリマー		3. 01	2. 86
F 1	離型剤		0. 25	0. 25
F 2	安定剤		1. 41	1. 35
性質				
a _n (RT)	(kJ/m ²)	n. b. ¹⁾	66. 3 b ²⁾	n. b. ¹⁾
E-モジュラス	(Gpa)	2150	3000	3200
HDT B	(°C)	180	186	194
収縮	(%)	1. 3	—	0. 95
熱膨張率	10 ⁻⁴ /K	0. 76	0. 76	0. 75
表面		OK ³⁾		OK

1) n. b. = 非破壊

2) b = 脆性破壊性

3) OK = 良好 (クラスA)

【 0 0 5 2 】

オンラインラッカー塗において実施例 2 の物質は、全ラッカー塗ラインを通過した。その後の試験は、比較例 1 の場合よりも良好な韌性、等しく良好な表面特性、およびより良好な収縮性という結果であった。

10

20

30

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/035758 A1

(51) Internationale Patentklassifikation*: C08L 77/00,
C08K 7/00, 3/34 // (C08L 77/00, 51;04)

MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10098

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. September 2002 (10.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 46 705.2 21. September 2001 (21.09.2001) DE
101 49 152.2 4. Oktober 2001 (04.10.2001) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu

beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer iii) für die

folgenden Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU,

AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CL, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, MA, MD, MG, MK, MN,

MW, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,

SL, TJ, TN, TH, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,

ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,

SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE);
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VATHAUER, Marc
(DE/DE); Max-Pechstein-Str. 18, 50858 Köln (DE).
QUAAS, Gerwolf (DE/DE); Bilharzstr. 11, 51061
Köln (DE). WITTMANN, Dieter (DU/DU); Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 41, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:
mit internationalem Recherchebericht

(81) Bestimmungsstaaten (national): AF, AG, AI, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CL, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, MA, MD, MG, MK, MN,

MW, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,

SL, TJ, TN, TH, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,

ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,

SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

WO 03/035758

A1

(54) Title: MODIFIED SHOCK-RESISTANT POLYMER COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: SCHLAGZÄHMODIFIZIERTE POLYMUR-ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to modified shock-resistant polyamide compositions and moulded articles produced therefrom which are particularly suitable for on-line lacquering. The invention also relates to said on-line lacquered moulded articles.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte Polyamid-Zusammensetzungen und daraus hergestellte Formteile, die sich insbesondere zur Online-Lackierung eignen sowie die on-line lackierten Formteile.

Schlagzähmodifizierte Polymer-Zusammensetzungen

Die Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte Polyamid-Zusammensetzungen und daraus hergestellte Formteile, die sich insbesondere zur Online-Lackierung eignen sowie die online lackierten Formteile.

- DE-A 101 019 225 beschreibt allgemein Polymer-Zusammensetzungen enthaltend Polyamid, Ppropfpolymerisat, Vinyl(co)polymerisat, Verträglichkeitsvermittler und feinstteilige mineralische Partikel mit anisotroper Partikelgeometrie. Die Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung ist eine Auswahl im Hinblick auf diese Offenbarung. In DE-A 101 019 225 wird auch nicht erwähnt, dass die dort beschriebene Zusammensetzung online lackiert werden können.
- Aus der EP 0 202 214 A sind Polymerblends aus einem Polyamid, einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem Verträglichkeitsvermittler bekannt. Als Verträglichkeitsvermittler wird ein Copolymer aus einem vinylaromatischen Monomer und Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁ bis C₄-Alkylmethacrylat oder C₁ bis C₄-Alkylacrylat in einem Gewichtsverhältnis von 85:15 bis 15:85 eingesetzt. Durch den Einsatz von Verträglichkeitsvermittlern soll eine erhöhte Schlagzähigkeit erreicht werden. Nachteilig an den in dieser Druckschrift beschriebenen Polymerblends ist, dass sie für Dünnwandapplikationen eine zu geringe Steifigkeit und einen zu hohen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.
- Aus JP 11 241 016.A2 sind Polyamid-Formmassen bekannt, die neben Polyamid kautschukmodifizierte Styrolpolymere, Ppropfpolymeren auf Basis von Ethylen/Propylen-Kautschuk und Talk mit einem Teilchendurchmesser von 1 bis 4 µm enthalten.
- EP-A 0 718 350 beschreibt Polymerblends aus einem kristallinen und einem amorphen bzw. halbkristallinen Polymer sowie 2 bis 7 Gew.-% elektrisch leitfähigem

Kohlenstoff (Ruß) zur Herstellung geformter, thermoplastischer Gegenstände, die in einem weiteren Schritt elektrostatisch lackiert werden.

- Allgemein bekannt ist ferner der Einsatz von feinteiligen anorganischen Materialien in bestimmten Polymer-Zusammensetzungen, insbesondere in Polycarbonat-Zusammensetzungen. Die anorganischen Materialien werden in diesen Zusammensetzungen beispielsweise als Verstärkungsstoff zur Erhöhung der Steifigkeit und Zugfestigkeit, zur Erhöhung der Dimensionsstabilität bei Temperaturschwankungen, zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften oder - in flammwidrigen Materialien - auch als Flammenschutzynergist eingesetzt. Verwendet werden sowohl mineralische als auch künstlich gewonnene Materialien. So werden in der US-A 5 714 537 beispielsweise Polycarbonat-Blends beschrieben, die zur Verbesserung der Steifigkeit und linearen Wärmeausdehnungsfestigkeit bestimmte anorganische Füllstoffe enthalten.
- In der DE 39 38 421 A1 werden ferner Formmassen aus Polyamiden und speziellen, tert.-Alkylester enthaltenden Ppropfpolymeraten beschrieben. Diese Polymere weisen zwar einen hohen Glanz der Oberfläche und eine gute Dimensionsstabilität auf. Wünschenswert wäre jedoch eine weitere Verbesserung der Schlagzähigkeit, wie sie für Dünnwandapplikationen erforderlich ist.
- Aus der EP 0 785 234 A1 sind kautschukmodifizierte Polymer-Zusammensetzungen bekannt, die als Verträglichkeitsvermittler ein Terpolymer aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid enthalten. Der Zusatz der Verträglichkeitsvermittler führt zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen. Nachteilig ist jedoch, dass das Gesamteigenschaftsprofil des Polymers, insbesondere das Verarbeitungsverhalten beim Spritzguss unter der Zugabe des Verträglichkeitsvermittlers leidet.
- Aus der WO 01/34703 sind schlagzähmodifizierte Polyethylenterephthalat-/Polycarbonat Blends bekannt, die sich zur Online-Lackierung eignen. Polyamid-Blends werden nicht beschrieben.

Bekannt für einige Inline-Anwendungen ist das Noryl® GTX der General Electric Plastics. Es handelt sich dabei um ein Blend enthaltend Polyamid und Polyphenylenether (PA/PPO Blend).

5

Karosserieaußenteile aus Kunststoffen müssen in der Regel lackiert werden. Im Falle wagenfarbig eingefärbter Kunststoffe werden die daraus hergestellten Karosseriebauteile in der Regel mit einer oder mehreren Schichten durchsichtiger Lacke überzogen. Im Falle nicht wagenfarbig eingefärbter Kunststoffe werden die daraus hergestellten Karosseriebauteile mit mehreren Lackschichten lackiert, wobei mindestens eine der Schichten fargebend ist (Decklack). Je nach Wärmeformbeständigkeit der Kunststoffe wird hier zwischen unterschiedlichen Verfahren unterschieden, die im Zeitpunkt der Anbringung der Kunststoffanbauteile an das Karosserieaußenteil differieren. Wenn die Kunststoffanbauteile den gesamten Lackierprozeß mit durchlaufen, spricht man allgemein von einer „online“ Lackierung, die die höchste Anforderung an die Wärmeformbeständigkeit des Kunststoffes stellt. Bei der sogenannten „inline“ Lackierung wird das Kunststoffanbauteil nach der sogenannten Kathoden Tauch Lackierung (KTL) an das Karosserieaußenteil montiert und in die Lackierstraße eingebracht. Bei der sogenannten „off-line“ Lackierung wird das gesamte Kunststoffanbauteil außerhalb der Lackierstraße bei geringen Temperaturen lackiert und erst anschließend an das Karosserieaußenteil montiert.

25

Der „online“-Prozeß wird von der Automobilindustrie bevorzugt, da er die Arbeitsschritte minimiert und außerdem die beste Farbanpassung von Kunststoff und Blech erreicht wird. Bei diesem Verfahren werden Temperaturen von bis zu 205°C erreicht, so dass hohe Anforderungen an die Wärmeformbeständigkeit des Formteils gestellt werden.

30

Zusätzliche Anforderungen, die an Karosseriebauteile aus Kunsstoff gestellt werden, sind gute Steifigkeit, geringe thermische Ausdehnung sowie Nach-

schwindung, gute Oberflächenqualität, gute Lackierbarkeit, ausreichende Zähigkeit und gute Chemikalienbeständigkeit. Zudem müssen die zur Herstellung der Karosserieaußenteile verwendeten Formassen eine gute Fließfähigkeit in der Schmelze aufweisen.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polyanidformassen zur Verfügung zu stellen, die eine ausgezeichnete Wärmeformbeständigkeit und geringe thermische Ausdehnung aufweisen. Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen weisen zusätzlich eine erhöhte Zugfestigkeit bei gleichzeitig gutem Verarbeitungsverhalten auf.

10

Die Aufgabe wurde gelöst durch eine Polymer-Zusammensetzung enthaltend

15

- (A) 55 – 90, vorzugsweise 60 – 85, besonders bevorzugt 62 – 80 Gew.-Teile Polyamid
- (B) 0,5 – 50, vorzugsweise 1 – 30, besonders bevorzugt 1 – 25 Gew.-Teile Ppropfpolymerisat
- (C) 0,1 – 30, vorzugsweise 1 – 20, besonders bevorzugt 2 – 15, insbesondere 4 – 13 Gew.-Teile feinstteilige mineralische Partikel mit anisotoper Partikelgeometrie

20

Die Summe der Gewichtsteile der Komponenten ergibt 100.

25

Die Zusammensetzung kann als weitere Komponenten Verträglichkeitsvermittler (Komponente D) und/oder Vinyl(co)polymerisat (Komponente E) enthalten.

30

Vorzugsweise sind Ppropfpolymerisate auf Basis von Ethylen-Propylen Kautschuk (EPR) oder Kautschuk auf Basis Ethylen-Propylen und nichtkonjugiertem Dien (EPDM) gemäß JP 11 24 1016 A2 als Ppropfgrundlage von den Ppropfpolymerisaten gemäß Komponente B der vorliegenden Erfindung ausgenommen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin auch die Online-lackierten Formteile erhältlich aus den obengenannten Zusammensetzungen.

Es wurde gefunden, dass ein Kunststoff mit obiger Zusammensetzung eine ausgezeichnete Wärmeformbeständigkeit zeigt und aufgrund dieser ein Einsatz in „online“-Lackierprozessen gut möglich ist. Außerdem weist er eine Class-A Oberfläche, hohe Steifigkeit und hervorragende Chemikalienresistenz auf.

Zu den Besonderheiten der Erfindung zählt, dass spezielle mineralische Partikel als Komponente C der Zusammensetzung eingesetzt werden. Diese zeichnen sich, wie nachfolgend im Einzelnen erläutert, durch eine anisotrope Partikelgeometrie aus. Erfindungsgemäß werden unter Teilchen mit anisotroper Partikelgeometrie solche Teilchen verstanden, deren sogenanntes Aspektverhältnis, d.h. dem Verhältnis aus größer und kleinsten Partikelabmessung, größer als 1, vorzugsweise größer als 2 und besonders bevorzugt größer als etwa 5 ist. Solche Teilchen sind zumindest im weitesten Sinne plättchen- oder faserförmig.

Die erfundungsgemäß geeigneten Komponenten der Polymer-Zusammensetzung werden nachfolgend beispielhaft erläutert.

20

Komponente A

25

Erfindungsgemäß geeignete Polyamide (Komponente A) sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

30

Erfindungsgemäß geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein. Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerivate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder

WO 03/035758

PCT/EP02/10098

- 6 -

Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethylendiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexa-methylendiamin und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin 5 und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, Decamethylendiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, m- und/oder p-Xylylendiamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecadicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. 15 20

Auch Copolymer, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymer, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie e-Aminocapronsäure, w-Aminoundecansäure oder w-Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden. 25

Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Iso-phthalsäure, Hexamethylendiamin und weiteren Diaminen wie 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexa-methylen- 30

5 diamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und ε-Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthal-
säure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-
diamin.

Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der
10 Stellungsisomeren Diamindicyclohexylmethane eingesetzt werden, die sich zu-
sammensetzen aus

15 70 bis 99 Mol% des 4,4'-Diamino-Isomeren,
1 bis 30 Mol% des 2,4'-Diamino-Isomeren und
0 bis 2 Mol% des 2,2'-Diamino-Isomeren,

20 gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung
von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthal-
säure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

25 Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1
gew.%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von
2,5 bis 4,0 auf.

Die Polyamide können allein oder in beliebiger Mischung untereinander in Kompo-
nente A enthalten sein.

25 **Komponente B**

30 Die Komponente B umfasst ein oder mehrere kautschukmodifizierte Propfpolymeri-
sate. Das kautschukmodifizierte Propfpolymerisat B umfasst ein statistisches (Co)-
polymerisat aus Vinylmonomeren B.1, vorzugsweise gemäß B.1.1 und B.1.2, sowie
einen mit Vinylmonomeren, vorzugsweise gemäß B.1.1 und B.1.2 gepropften

Kautschuk B.2. Die Herstellung von B erfolgt in bekannter Weise durch radikalische Polymerisation, z.B. nach einem Emulsions-, Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren, wie z.B. in den US-A 3 243 481, US-A 3 509 237, US-A 3 660 535, US-A 4 221 833 und US-A 4 239 863 beschrieben.

5 Besonders geeignete Ppropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-A 4 937 285 erhältlich sind.

Bevorzugt sind ein oder mehrere Ppropfpolymerisate von 5 bis 95, vorzugsweise 20
10 bis 90 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren B.1 auf 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Ppropfgrundlagen B.2 mit Glasübergangstemperaturen < 10°C, vorzugsweise < 10°C.

15 Bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, (Meth)acrylsäure-C₁-C₈-alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat. Bevorzugte Monomere B.1.2 sind ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren wie Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-maleinimid oder Mischungen davon.

20 Besonders bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol, α -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat, besonders bevorzugte Monomere B.1.2 sind Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder Methylmethacrylat.

25 Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die kautschukmodifizierten Ppropfpolymerisate B geeignete Kautschuke B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke. Ebenso sind Komposite aus verschiedenen der genannten Kautschuke als Ppropfgrundlagen geeignet.

Bevorzugte Kautschuke B.2 sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Vinylmonomeren 5 (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb -10°C liegt. Besonders bevorzugt wird reiner Polybutadienkautschuk. Weitere copolymerisierbare Monomere können bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30, insbesondere bis zu 10 20 Gew.-% (bezogen auf die Kautschukgrundlage B.2) in der Kautschukgrundlage enthalten sein.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. 15 Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁ bis C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

20 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α-Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.% aufweisen.

Weitere geeignete Ppropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit ppropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 und DE-A 3 631 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Ppropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

5 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugemessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

10 Die Komponente B kann, falls erforderlich und wenn dadurch die Kautschukeigenschaften der Komponente B.2 nicht beeinträchtigt werden, zusätzlich noch geringe Mengen, üblicherweise weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf B.2, vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomeren enthalten. Beispiele für solche vernetzend wirkenden Monomere sind Ester ungesättigter 15 Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Alkylendiol-di(meth)-acrylate, Polyester-di(meth)-acrylate, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Trivinylcyanurat, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-acrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Triallylphosphat und Diallylphthalat.

20 Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

25 Das kautschukmodifizierte Ppropfpolymerisat B wird im Falle der Herstellung mittels Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensionspolymerisation erhalten durch Ppropfpolymerisation von 50 bis 99, bevorzugt 65 bis 98, besonders bevorzugt 75 bis 97 Gew.-Teilen eines Gemisches aus 50 bis 99, bevorzugt 60 bis 95 Gew.-Teilen 30 Monomeren gemäß B.1.1 und 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomeren

WO 03/035758

PCT/EP02/10098

- 11 -

gemäß B.1.2 in Gegenwart von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, besonders bevorzugt 2 bis 15, insbesondere 2 bis 13 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente B.2.

Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} der gepropften Kautschukteilchen weist im Allgemeinen Werte von 0,05 bis 10 μm , vorzugsweise 0,1 bis 5 μm , besonders bevorzugt 0,2 bis 1 μm auf.

Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} der resultierenden gepropften Kautschukteilchen, die mittels Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensionspolymerisationsverfahren erhältlich sind, (ermittelt durch Auszählung an elektronenmikroskopischen Aufnahmen) liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 5 μm , vorzugsweise von 0,8 bis 2,5 μm .

Die Propfcopolymerisate können allein oder in beliebiger Mischung untereinander 15 in Komponente B enthalten sein.

Komponente B ist in der erfundungsgemäßen Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 1 bis 40 Gew.-Teilen und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 35 Gew.-Teilen enthalten.

20 **Komponente C**

Erfundungsgemäß geeignete feinstteilige mineralische Partikel sind solche mit anisotroper Partikelgeometrie.

25 Erfundungsgemäß werden unter mineralischen Partikeln mit anisotroper Partikelgeometrie solche Teilchen verstanden, deren sogenanntes Aspekt-Verhältnis - Verhältnis aus größter und kleinster Partikelabmessung - größer als 1, vorzugsweise größer als 2 und besonders bevorzugt größer als etwa 5 ist. Solche Teilchen sind zumindest im weitesten Sinne plättchen- oder faserförmig. Zu solchen Materialien gehören beispielweise bestimmte Talle und bestimmte (Alumino)Silicate mit Schicht oder

WO 03/035758

PCT/EP02/10098

- 12 -

Fasergeometrie wie Bentonit, Wollastonit, Glimmer (Mica), Kaolin, Hydrotalcit, Hektorit oder Montmorillonit.

Vorzugsweise kommen anorganische Materialien mit schuppen- oder plättchenförmigem Charakter zum Einsatz wie Talk, Glimmer/Tonschichtmineralien, Montmorillonit, letztere auch in einer durch Ionenaustausch modifizierten, organophilen Form, Kaolin und Vermiculit.

Besonders bevorzugt ist Talk. Unter Talk wird ein natürlich vorkommender oder synthetisch hergestellter Talk verstanden. Reiner Talk hat die chemische Zusammensetzung $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und somit einen MgO-Gehalt von 31,9 Gew.-%, einen SiO₂-Gehalt von 63,4 Gew.-% und einen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser von 4,8 Gew.-%. Es handelt sich um ein Silikat mit Schichtstruktur.

Bevorzugt sind Talktypen hoher Reinheit. Diese enthalten beispielsweise einen MgO-Gehalt von 28 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 33 Gew.-%, besonders bevorzugt 30,5 bis 32 Gew.-% und einen SiO₂-Gehalt von 55 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 58 bis 64 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 62,5 Gew.-%. Bevorzugte Talktypen zeichnen sich des Weiteren durch einen Al₂O₃-Gehalt von < 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von < 1 Gew.-%, insbesondere von < 0,7 Gew.-% aus.

Vorteilhaft ist insbesondere auch der Einsatz von Talk in Form von feinvermahlenen Typen mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von < 10 µm, bevorzugt < 5 µm, besonders bevorzugt < 2,5 µm, ganz besonders bevorzugt ≤ 1,5 µm. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Talk mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von 350 nm bis 1,5 µm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser im Sinne dieser Erfindung bedeutet den mittleren Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugemessungen nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782-796.

Des Weiteren können die mineralischen Teilchen mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert, beispielsweise silanisiert, sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

5

Für den Einsatz in der erfundungsgemäßen Zusammensetzung besonders geeignete feinstteilige mineralische Partikel mit anisotroper Partikelgeometrie sind ferner die in den US-A 5 714 537 und US-A 5 091 461 beschriebenen anorganischen Materialien.

10 Dabei handelt es sich um Talk, Ton oder ein Material von ähnlichem Typ, der eine Zahlendurchschnittsteilchengröße von $\leq 10 \mu\text{m}$ und ein Verhältnis von Durchschnittsdurchmesser zu Dicke (D/T) von 4 bis 30 besitzt. Mehrere Sorten von Talk- und Tonfüllstoffmaterialien haben sich als besonders geeignet herausgestellt.

15 Wie in der US-A 5 091 461 beschrieben, eignen sich insbesondere längliche oder flattenförmige Materialien mit den angegebenen kleinen Teilchen, verglichen mit fibrillenförmigen oder kugelförmigen Füllstoffen. Hoch bevorzugt sind solche Zusammensetzungen, welche Partikel enthalten, die ein Verhältnis Durchschnittsdurchmesser/Dicke (D/T), gemessen nach der in der US-A 5 714 537 beschriebenen 20 Weise von wenigstens 4, bevorzugt wenigstens 6, mehr bevorzugt wenigstens 7, haben. Hinsichtlich des Maximalwertes für das Verhältnis D/T wurde es als wünschenswert gefunden, einen Wert bis zu und einschließlich 30 zu haben, bevorzugt bis zu und einschließlich 24, mehr bevorzugt bis zu und einschließlich 18, noch mehr bevorzugt bis zu und einschließlich 13 und am meisten bevorzugt bis zu 25 und einschließlich 10.

Bevorzugt zu verwendende mineralische Partikel sind die bekannten Mineralien Talksorten und Tonsorten. Besonders bevorzugt sind die nicht kalzinierten Talkumsorten und Tons, welche einen sehr niedrigen Gehalt an freiem Metalloxid besitzen. 30 Talkumsorten und Tonsorten sind allgemein bekannte Füllstoffe für verschiedene polymere Harze. In den US-A 5 091 461, US-A 3 424 703 und EP-A 391 413 sind

diese Materialien und ihre Eignung als Füllstoff für polymere Harze allgemein beschrieben.

Die am besten geeigneten Sorten des Minerals Talk sind hydratisierte Magnesiumsilikate, wie sie allgemein durch die theoretische Formel wiedergegeben werden:



Die Zusammensetzungen der Talksorten können etwas mit dem Ort variieren, an
10 welchem sie abgebaut werden. Beispielsweise entsprechen Talkumsorten aus Montana weitgehend dieser theoretischen Zusammensetzung. Geeignete Sorten des Minerals Talk dieses Typs sind kommerziell als Mikrotalk MP 25-38 und Mikrotalk MP 10-52 von Pfizer erhältlich.

15 Die am meisten geeigneten Tonsorten sind wasserhaltige Verbindungen vom Aluminosilikattyp, welche allgemein durch die Formel wiedergegeben werden:



20 Geeignete Tonmaterialien sind kommerziell als Ton der Sorte Tex 10R von Anglo American Clay Co. erhältlich.

Vorzugsweise weisen diese mineralischen Teilchen eine Zahlendurchschnittsteilchengröße, gemessen durch Coulter Counter, von weniger als oder gleich 10 Mikrometer (μm), mehr bevorzugt weniger als oder gleich 2 μm , noch mehr bevorzugt von weniger als oder gleich 1,5 μm und am meisten bevorzugt weniger als oder gleich 1,1 μm auf. In Abhängigkeit von der Art des Mahlens oder der Herstellung können solche Füllstoffe Zahlendurchschnittsteilchengrößen von wenigstens 0,05 μm , bevorzugt wenigstens 0,1 μm und mehr bevorzugt wenigstens 0,5 μm haben.

Ferner weisen diese mineralischen Teilchen im Allgemeinen eine maximale Teilchengröße von weniger als oder gleich 50 µm, bevorzugt weniger als oder gleich 30 µm, mehr bevorzugt weniger als oder gleich 25 µm, noch mehr bevorzugt weniger als oder gleich 20 µm und am meisten bevorzugt weniger als oder gleich 15 µm.

5

Ein anderer Weg für die Spezifizierung der gewünschten gleichförmigen kleinen Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung der bevorzugt bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendeten mineralischen Partikel besteht in der Angabe, dass wenigstens 98 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 99 Gew.-%, der Teilchen hiervon in der fertigen Mischung einen Äquivalentkugelvolumendurchmesser von weniger als 44 µm, bevorzugt weniger als 20 µm besitzen. Der Gewichtsprozentsatz der Füllstoffteilchen mit solchen Durchmessern kann gleicherweise durch die Teilchengrößeanalyse mit einem Coulter Counter gemessen werden.

10

Die mineralischen Partikel können als Pulver, Pasten, Sole Dispersionen oder Suspensionsen vorliegen. Durch Ausfüllen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensions Pulver erhalten werden.

15

Die Materialien können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Formmassen eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren von Formmassen und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z. B. in Flammenschutzadditiven und wenigstens einer Komponente der erfindungsgemäßen Formmassen in Monomeren oder Lösungsmitteln, oder die Cofällung von einer thermoplastischen Komponente und den feinstteiligen anorganischen Pulvern, z.B. durch Cofällung einer wässrigen Emulsion und den feinstteiligen anorganischen Pulvern dar, gegebenenfalls in Form von Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien.

20

Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugt als mineralische Partikel einsetzbare Substanzen sind Tremin® 939-300EST der Quarzwerke GmbH, Frechen, Deutschland

WO 03/035758

PCT/EP02/10098

- 16 -

(aminosilan-beschichtetes Wollastonit mit einem mittleren Nadeldurchmesser von 3 µm), Finntalc® M30SL der Omya GmbH, Köln, Deutschland (unbeschichteter Talk mit einer Partikelgröße $d_{50} = 8,5 \mu\text{m}$) Wicroll® 40PA der Omya GmbH, Köln, Deutschland (silanisierter Wollastonit mit einer Partikelgröße $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) sowie 5 Burgess® 2211 der Omya GmbH, Köln, Deutschland (aminosilan-beschichtetes Aluminiumsilikat mit einer Partikelgröße $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$), Naintsch A3 (siehe Beispiele, Komponente C)

Die mineralischen Partikel der Komponente C können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-Teilen, falls enthalten, in am meisten bevorzugter Weise 0,4 bis 13 Gew.-Teilen, enthalten sein.

Komponente D

15 Als Verträglichkeitsvermittler werden vorzugsweise thermoplastische Polymere mit polaren Gruppen eingesetzt.

Erfindungsgemäß kommen demgemäß Polymere zum Einsatz, die

20 D.1 ein vinylaromatiches Monomer,

D.2 wenigstens ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe C₂ bis C₁₂-Alkylmethacrylate, C₂ bis C₁₂-Alkylacrylate, Methacrylnitrile und Acrylnitrile und

25 D.3 α,β -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride enthalten.

Als vinylaromatische Monomere D.1 ist Styrol besonders bevorzugt.

30 Für die Komponente D.2 ist besonders bevorzugt Acrylnitril.

WO 03/035758

PCT/EP02/10098

- 17 -

Für α,β -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride D.3 ist besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid.

- Vorzugsweise werden als Komponente D.1, D.2 und D.3 Terpolymere der genannten Monomeren eingesetzt. Demgemäß kommen vorzugsweise Terpolymere von Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid zum Einsatz. Diese Terpolymere tragen insbesondere zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Reißdehnung bei. Die Menge an Maleinsäureanhydrid in dem Terpolymer kann in weiten Grenzen schwanken. Vorzugsweise beträgt die Menge 0,2 bis 5 mol%.
- 10 Besonders bevorzugt sind Mengen zwischen 0,5 und 1,5 mol%. In diesem Bereich werden besonders gute mechanische Eigenschaften bezüglich Zugfestigkeit und Reißdehnung erzielt.

Das Terpolymer kann in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Eine geeignete Methode ist das Lösen von Monomerkomponenten des Terpolymers, z.B. des Styrols, Maleinsäureanhydrids oder Acrylnitrils in einem geeigneten Lösemittel, z.B. Methylmethyleketon (MEK). Zu dieser Lösung werden ein oder gegebenenfalls mehrere chemische Initiatoren hinzugesetzt. Geeignete Initiatoren sind z.B. Peroxide. Sodann wird das Gemisch für mehrere Stunden bei erhöhten Temperaturen polymerisiert.

20 Anschließend werden das Lösemittel und die nicht umgesetzten Monomere in an sich bekannter Weise entfernt.

Das Verhältnis zwischen der Komponente D.1 (vinylaromaticsches Monomer) und der Komponente D.2, z.B. dem Acrylnitrilmonomer in dem Terpolymer liegt vorzugsweise zwischen 80:20 und 50:50. Um die Mischbarkeit des Terpolymers mit dem Ppropfcopolymer B zu verbessern, wird vorzugsweise eine Menge an vinylaromatischen Monomer D.1 ausgewählt, die der Menge des Vinylmonomeren B.1 in dem Ppropfcopolymer B entspricht.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verträglichkeitsvermittler D sind in den EP-A 785 234 und EP-A 202 214 beschrieben. Erfindungsgemäß bevorzugt sind insbesondere die in der EP-A 785 234 genannten Polymere.

- 5 Die Verträglichkeitsvermittler können in Komponente D allein oder in beliebiger Mischung untereinander enthalten sein.

Eine weitere, als Verträglichkeitsvermittler besonders bevorzugte Substanz ist ein Terpolymer von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 2,1:1 enthaltend
10 1 Mol% Maleinsäureanhydrid.

Die Menge der Komponente D in den erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen liegt vorzugsweise zwischen 0,5 und 30 Gew.-Teilen, insbesondere zwischen 1 und 20 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt zwischen 2 und 10 Gew.-
15 Teilen. Höchst bevorzugt sind Mengen zwischen 3 und 7 Gew.-Teilen.

Komponente E

Die Komponente E umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(Co)Polymerisate.
20

Geeignete Vinyl(Co)Polymerisate für Komponente E sind Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromatene, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

- E.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromatene und/oder
30 kernsubstituierten Vinylaromatene (wie Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

E.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte
Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-
5 (C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butyl-
acrylat) und/oder Imide ungesättigter Carbonsäuren (z.B. N-Phenylmalein-
imid).

Die (Co)Polymerisate E sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

10 Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus E.1 Styrol und E.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate E sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisa-
tion, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymeri-
sation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekular-
gewichte Mw (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation)
15 zwischen 15.000 und 200.000.

Die Vinyl(Co)Polymerisate können in Komponente E allein oder in beliebiger
Mischung untereinander enthalten sein.

20 Die Komponente E ist in der Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise in einer
Menge von 0 bis 30 Gew.-Teilen, insbesondere von 0 bis 25 Gew.-Teilen und
besonders bevorzugt von 0 bis 20 Gew.-Teilen, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-Teilen
enthalten.

25 **Komponente F**

Die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen können übliche Additive, wie
Flammschutzmittel, Anti-Dripping-Mittel, feinstteilige anorganische Verbindungen,
30 verschiedene von Komponente D, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel,

Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

- Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen können im Allgemeinen 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Zusammensetzung, Flamschutzmittel enthalten. Beispielsweise werden als Flamschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminimumoxide, Titandioxid, Antimonoxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdänoxid, Ammoniummolybdat, Zinnborat, Ammoniumborat und Zimnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.
- Als Flamschutzverbindungen können ferner Phosphorverbindungen, wie sie in der EP-A 363 608, EP-A 345 522 und/oder EP-A 640 655 beschrieben sind, eingesetzt werden.
- Als weitere Füll- und Verstärkungsmaterialien kommen solche, die von Komponente E) verschieden sind in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, Kaoline, Talc, Glimmer, Silicate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit, Mika, Kohlefasern oder deren Mischungen. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.
- Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenkettern, Extrudern und Doppel-

wellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei das Entformungsmittel in Form einer koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl 5 sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen können zur Herstellung von Formteilen jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formteile durch 10 Spritzguss hergestellt werden. Beispiele für Formteile sind: Gehäuseteile jeder Art, beispielsweise für Haushaltsgeräte wie Elektrorasierapparate, Flatscreens, Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz- und Schienenfahrzeuge. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

15 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formteilen verwendet werden:

20 Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Busse, andere Kraftfahrzeuge und Luftfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler und andere Karosserieteile für KFZ, Wärmeisolierende Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Abdeckgitter für Lüftöffnungen, 25 Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formteilen durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Formteilen jeg-

WO 03/035758

PCT/EP02/10098

- 22 -

licher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formteile aus den erfundenen Zusammensetzungen.

Aufgrund der ausgezeichneten Online-Lackierbarkeit sind die online-lackierten
5 Formteile, vorzugsweise online-lackierte Kfz-Außenteile, beispielsweise Radkästen,
Kotflügel, Spiegelaußengehäuse etc., ebenfalls Gegenstand der vorliegenden
Erfindung.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Entsprechend den Angaben der Tabelle 1 werden die Zusammensetzungen hergestellt, zu Prüfkörpern weiterverarbeitet und geprüft.

5

Komponente A1

Polyamid 6.6 (Radipol® A45, Chimica SPA, Cologno Mouzese).

10

Komponente A2

Noryl® GTX 974, General Electric Plastics, Bergen op Zoomen, Niederlande.

Komponente B

15

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmig vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

20

Komponente C

Naintsch A3 (Naintsch Mineralwerke GmbH, Graz, Österreich)

Talk mit einem mittleren Partikeldurchmesser (d_{50}) lt. Herstellerangabe von 1,2 μm .

25

Komponente D

Terpolymer von Styrol und Acrylnitril mit einem Gewichtsverhältnis von 2,1:1 enthaltend 1 Mol% Maleinsäureanhydrid.

30

Komponente E

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).
5

Komponente F

10 Additive s. Tabelle 1

Herstellung und Prüfung der erfundungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten der Zusammensetzungen erfolgt auf einem 3-l-Innenkneter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg
15 270 E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit HDT erfolgt gemäß ISOR 75.

20 Die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten längs ($10^{-4} \times K^{-1}$) erfolgte gemäß ASTM E 831.

Zur Bestimmung der optischen Schwindungsmessung wird eine 60 x 60 x 2 mm
Platte bei einer Massetemperatur von 260°C, einem Druck von 500 bar und einer
Werkzeugtemperatur von 80°C gespritzt. Diese Platte wird dann sofort in Längs- und
25 Querrichtung vermessen, anschließend 1 h bei 80°C getempert und dann wieder
vermessen. Die Differenz der Längenmessungen wird in % als Längen- bzw.
Breitenschwindung angegeben. Dieses Vorgehen wird fünfmal wiederholt und der
Mittelwert angegeben.

30 Die Ergebnisse der einzelnen Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel/Komponenten		V1	1	2
A1	Polyamid 6,6		65,91	62,62
A2	Noryl® GTX 974	100		
B	Pfropfpolymerisat		20,00	19,05
C	Talk		9,42	8,95
D	Verträglichkeitsvermittler			4,92
E	Styrol/Acrylnitril -Copolymer		3,01	2,86
F1	Entformungsmittel		0,25	0,25
F2	Stabilisatoren		1,41	1,35
Eigenschaften				
a _n (RT)	[kJ/m ²]	n.g. ¹⁾	66,3 s ²⁾	n.g. ¹⁾
E-Modul	[Gpa]	2150	3000	3200
HDT B	[°C]	180	186	194
Schwindung	[%]	1,3	-	0,95
Therm. Ausdehnungskoeffizient	10 ⁻⁴ /K	0,76	0,76	0,75
Oberfläche		i.O. ³⁾		i.O.

¹⁾ n.g. = nicht gebrochen²⁾ s = sprödes Bruchverhalten³⁾ i.O. = in Ordnung (class A)

Bei einer Online-Lackierung durchlief Material des Beispiels (2) die komplette Lackierstraße. Die anschließende Austestung ergab eine bessere Zähigkeit als bei V1, eine ebenso gute Oberfläche und ein besseres Schwindungsverhalten.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend
 - 5 A) 55 bis 90 Gew.-Teile Polyamid,
B) 0,5 bis 50 Gew.-Teile Ppropfpolymerisat
C) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mineralische Partikel mit anisotroper Partikelgeometrie,
 - 10 wobei Ppropfpolymerisate auf Basis von Ethylen-Propylen-Kautschuken oder Kautschuken auf Basis Ethylen-Propylen und nicht konjugiertem Dien als Ppropfgrundlage ausgenommen sind und wobei die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten auf 100 normiert wird.
 - 15 2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend Verträglichkeitsvermittler als weitere Komponente D).
 3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, enthaltend 0,5 bis 50 Gew.-Teile Verträglichkeitsvermittler.
 - 20 4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 3 enthaltend Vinyl(co)polymerisat.
 5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4 enthaltend bis zu 30 Gew.-Teilen Vinyl(co)polymerisat.
 - 25 6. Zusammensetzung gemäß Ansprüche 1 bis 5 enthaltend mineralische Partikel mit einem Aspekt-Verhältnis größer als 1.
 7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 6 enthaltend mineralische Partikel mit einem Aspekt-Verhältnis größer als 2.
- 30

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7 enthaltend mineralische Partikel mit einem Aspekt-Verhältnis größer 5.
 9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 8 enthaltend mineralische Partikel,
5 welche plättchen- oder faserförmig sind.
 10. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 9, wobei die mineralischen Partikel ausgewählt sind aus mindestens einem aus Talk, Silicaten und Alumosilicaten mit Schicht- oder Fasergeometrie.
10
 11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, wobei die mineralischen Partikel ausgewählt sind aus mindestens einem aus der Gruppe Bentonit, Wollastonit, Glimmer, Kaolin, Hydroalcit, Hektorit und Montmorillonit.
 15. 12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, wobei als mineralische Partikel Talk mit einem Magnesiumoxid-Gehalt von 28 bis 35 Gew.-% und einem Siliciumdioxid-Gehalt von 55 bis 65 Gew.-% enthalten ist.
 13. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 11 enthaltend Talk mit einer
20 mittleren Teilchengröße d_{50} von <10 µm.
 14. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 13 enthaltend Ppropfpolymerat aus wenigstens einem Vinylmonomeren auf mindestens eine Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur $\leq 10^{\circ}\text{C}$.
 25. 15. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 13, enthaltend Ppropfpolymerat von wenigstens einem Monomer ausgewählt aus
- B.1.1 Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole
30 (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-Alkylester und

B.1.2 ungesättigten Nitrilen, (Meth)Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester und Derivaten ungesättigter Carbonsäuren auf

eine Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur $\leq 10^{\circ}\text{C}$.

5

16. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 15, wobei die Ppropfgrundlage ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk der Gruppe der Dienkautschuke, Copolymerisate von Dienkautschuken, Acrylatkautschuken, Polyurethansilikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuk.

10

17. Zusammensetzung gemäß Anspruch 16, wobei die Ppropfgrundlage ausgewählt ist aus Dienkautschuken, Copolymerisat aus Dienen und Vinylmonomeren oder Mischungen hieraus.

15

18. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 17 enthaltend mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate Flamschutzmittel, Anti-Dripping-Mittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, verschiedenen von Komponente C, und Additive.

20

19. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 18 zur Herstellung von Formteilen.

20. Formteile erhältlich aus Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 18.

25

21. Online-lackierte Kfz-Außenteile gemäß Anspruch 1 bis 18.

22. Verwendung der Zusammensetzung enthaltend

A) 55 bis 90 Gew.-Teile Polyamid,

30

B) 0,5 bis 50 Gew.-Teile Ppropfpolymerisat

- C) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mineralische Partikel mit anisotroper Partikelgeometrie,

zur Herstellung von Formteilen, welche online lackiert werden.

5

23. Online-lackierte Formteile erhältlich aus Zusammensetzungen enthaltend

- A) 55 bis 90 Gew.-Teile Polyamid,
B) 0,5 bis 50 Gew.-Teile Ppropfpolymerisat
10 C) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mineralische Partikel mit anisotroper Partikelgeometrie.

24. Online-lackierte Kfz-Außenteile gemäß Anspruch 23.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Initial Application No PCT/EP 02/10098
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L77/00 C08K7/00 C08K3/34 // (C08L77/00, 51:04)		
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 7 C08L C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 90241 A (QUAAS GERWOLF ;BAYER AG (DE); WARTH HOLGER (DE); WITTMANN DIETER () 29 November 2001 (2001-11-29) claims 1-29; examples 2-5 --- EP 1 022 117 A (HONDA MOTOR CO LTD ;NIPPON A & L INC (JP)) 26 July 2000 (2000-07-26) paragraph '0007! - paragraph '0040!; claims 1-7; example 3 --- US 5 798 403 A (KOBAYASHI HIROSHI ET AL) 25 August 1998 (1998-08-25) claims 1-6; examples 1-9 --- -/-	1-20
X		
X		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 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 relevance (as specified)		
'O' document relating 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 specific documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
'Z' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
9 December 2002	30/12/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hoffmann, K	

Form PCT/SA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Original Application No PCT/EP 02/10098
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11 241016 A (HONDA MOTOR CO LTD;SUMIKA ABS LATEX KK) 7 September 1999 (1999-09-07) cited in the application claim 1 -----	1-24

Form PCT/I(SA)210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				ai Application No PCT/EP 02/10098
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 0190241	A 29-11-2001	DE 10024935 A1 DE 10024933 A1 DE 10109225 A1 AU 5482901 A AU 5839401 A AU 6028201 A WO 0190241 A1 WO 0190246 A1 WO 0190247 A1	22-11-2001 22-11-2001 05-09-2002 03-12-2001 03-12-2001 03-12-2001 29-11-2001 29-11-2001 29-11-2001	
EP 1022117	A 26-07-2000	JP 2000212431 A EP 1022117 A1 US 6274243 B1	02-08-2000 26-07-2000 14-08-2001	
US 5798403	A 25-08-1998	JP 8143768 A WO 9615192 A1	04-06-1996 23-05-1996	
JP 11241016	A 07-09-1999	NONE		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		
		des Aktenzeichen PCT/EP 02/10098
A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08L77/00 C08K7/00 C08K3/34 // (C08L77/00, 51:04)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 C08L C08K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 01 90241 A (QUAAS GERWOLF ; BAYER AG (DE); WARTH HOLGER (DE); WITTMANN DIETER () 29. November 2001 (2001-11-29) Ansprüche 1-29; Beispiele 2-5	1-20
X	EP 1 022 117 A (HONDA MOTOR CO LTD ; NIPPON A & L INC (JP)) 26. Juli 2000 (2000-07-26) Absatz '0007! - Absatz '0040!; Ansprüche 1-7; Beispiel 3	1-20
X	US 5 798 403 A (KOBAYASHI HIROSHI ET AL) 25. August 1998 (1998-08-25) Ansprüche 1-6; Beispiele 1-9	1-20 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* 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 internationalem Anmelddatum veröffentlicht worden ist *V* Veröffentlichung, die eigentlich erst durch das Veröffentlichungsdatum zwischenzeitlich erscheinen zu kann, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (siehe ausführliche Erklärung im Bericht)</p> <p>*C* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, ohne Auslieferung oder andere Maßnahmen, bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem Anmelldatum veröffentlicht worden ist, aber nach dem belegenden Prüfungsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalem Anmelddatum oder dem Prüfungsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nichts teilt, sondern nur zum Verständnis des der Eintragung vorausgehenden Prüfungsdatums oder zur zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundenen Tätigkeitsbereich befruchtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieses Tätigkeitsbereichs verbunden wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahezulegend ist</p> <p>*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendetermin des internationalen Recherchenberichts	
9. Dezember 2002	30/12/2002	
Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde Europäischer Patentamt, P.B. 5218 Patentlau 2 NL - 2200 HV Haarlem Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hoffmann, K	

Formblatt PCT/SA/210 (Bilft 2) (Jul 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Reis Aktenzeichen PCT/EP 02/10098
C.(Fortssetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich Unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 11 241016 A (HONDA MOTOR CO LTD;SUMIKA ABS LATEX KK) 7. September 1999 (1999-09-07) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1-24

Formblatt PCT/SA210 (Fortssetzung von Blatt 2) (JuE 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

als Aktenzeichen
PCT/EP 02/10098

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0190241	A	29-11-2001	DE 10024935 A1 DE 10024933 A1 DE 10109225 A1 AU 5482901 A AU 5839401 A AU 6028201 A WO 0190241 A1 WO 0190246 A1 WO 0190247 A1	22-11-2001 22-11-2001 05-09-2002 03-12-2001 03-12-2001 03-12-2001 29-11-2001 29-11-2001 29-11-2001
EP 1022117	A	26-07-2000	JP 2000212431 A EP 1022117 A1 US 6274243 B1	02-08-2000 26-07-2000 14-08-2001
US 5798403	A	25-08-1998	JP 8143768 A WO 9615192 A1	04-06-1996 23-05-1996
JP 11241016	A	07-09-1999	KEINE	

Fomblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マルク・ファットハウアー

 ドイツ連邦共和国デー - 5 0 8 5 8 ケルン、マックス - ペッヒシュタイン - シュトラーセ 1 8 番

(72)発明者 ゲルヴォルフ・クヴァース

 ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 1 ケルン、ビルハルツシュトラーセ 1 1 番

(72)発明者 ディーター・ヴィットマン

 ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、エルнст - ルートヴィッヒ - キルヒナ
 - シュトラーセ 4 1 番

F ターム(参考) 4J002 BC062 BC073 BH012 BN152 CL011 CL031 DE286 DJ016 DJ036 DJ046

 DJ056 FA016 FA036 GN00