

(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
28. März 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/24805 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 25/12**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10428

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. September 2001 (10.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 46 772.5 21. September 2000 (21.09.2000) DE

(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): **EICHENAUER, Herbert** [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Str. 3, 41539 Dormagen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): 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, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/24805 A2

(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS CONTAINING ADDITIVE MIXTURES

(54) Bezeichnung: ADDITIVMISCHUNGEN ENTHALTENDE THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to compositions containing matrix polymers, graft polymers and special additive mixtures, to the use thereof for producing moulded bodies and to the resulting moulded bodies. The invention also relates to the additive combinations.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Matrix-Polymer, Pfropfpolymer und speziellen Additivmischungen deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern sowie die daraus erhältlichen Formkörper. Gegenstand der Erfindung ist ferner die Additivkombination.

Additivmischungen enthaltende thermoplastische Formmassen

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Matrix-Polymer, Pfropfpolymer und speziellen Additivmischungen deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern sowie die daraus erhältlichen Formkörper. Gegenstand der Erfindung ist ferner die Additivkombination.

10 ABS-Formmassen werden schon seit vielen Jahren in großen Mengen als thermoplastische Harze für die Herstellung von Formteilen aller Art eingesetzt. Dabei reicht das Eigenschaftsspektrum dieser Harze von relativ spröde bis hochzäh.

15 Ein spezielles Einsatzgebiet für ABS-Formmassen ist die Herstellung von Formteilen durch Spritzgießen (z.B. Gehäuse, Spielzeug, Kfz.-Teile), wobei es insbesondere auf eine sehr gute Fließfähigkeit des Polymermaterials ankommt. Außerdem müssen die so hergestellten Formteile in der Regel eine gute Kerbschlagzähigkeit sowie eine gute Beständigkeit bei thermischer Belastung aufweisen.

20 Es besteht die Aufgabe, bei gegebenem Kautschukgehalt, gegebener Kautschukteilchengröße und gegebenem Matrixharzmolekulargewicht möglichst hohe Zähigkeitswerte unter Beibehaltung der guten thermoplastischen Fließfähigkeit zu erzielen. Dabei sollten die hohen Zähigkeitswerte möglichst unabhängig vom Typ des eingesetzten Matrixharzes, insbesondere aber bei Verwendung der für ABS typischen Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate und α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisate, erhalten werden.

25

Eine Möglichkeit, die Zähigkeit von ABS-Polymerisaten bei gegebenem Kautschukgehalt, gegebener Kautschukteilchengröße und gegebenem Matrixmolekulargewicht zu erhöhen, ist der Zusatz spezieller Silikonölverbindungen (vgl. EP-A 6521); allerdings können hierbei Nachteile wie schlechte Lackierbarkeit, ungenügende Bedruckbarkeit oder verschlechterte Streckspannungswerte (Gefahr von Weißbruch) auftreten.

30

ten. Auch wurde der Zusatz geringer Mengen EPDM-Kautschuk (vgl. EP-A 412 370) oder AES-Polymerisat (vgl. EP-A 412 371) beschrieben. Beide Methoden benötigen jedoch relativ teure Additivkomponenten in beträchtlichen Einsatzmengen.

- 5 Die Verwendung hoher Einsatzmengen einzelner niedermolekularer Additivkomponenten kann in speziellen Fällen eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit bewirken, hiermit geht jedoch üblicherweise eine negative Beeinflussung sonstiger Eigenschaften wie z.B. Zähigkeit, Modul und Wärmeformbeständigkeit einher.
- 10 Es wurde nun gefunden, daß durch Einsatz spezieller Additivmischungen ABS-Produkte mit einer sehr guten Kombination aus Kerbschlagzähigkeit (sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefer Temperatur) und ausgezeichneter thermoplastischer Verarbeitbarkeit erhalten werden.
- 15 Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen bzw. Zusammensetzungen enthaltend
- A) 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 75 Gew.-% eines oder mehrerer thermoplastischer Homo-, Co- oder Terpolymerisate von Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen daraus
- 20
- B) 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Pfropfpolymerisate von
- 25
- B.1) 5 bis 90 Gew.-Teilen, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder
- 30 Mischungen daraus auf

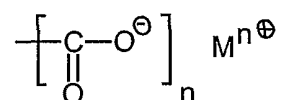
B.2) 95 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 80 bis 20 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 75 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines Kautschuks mit einer Glastemperatur $\leq 10^\circ\text{C}$

5

und

C) 0,05 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-Teile jeweils pro 100 Gew.-Teile A) + B) einer Kombination von mindestens 3 Komponenten ausgewählt aus Verbindungen I), II), III) und IV), wobei I) eine Verbindung mit mindestens einer Struktureinheit

10



15

mit

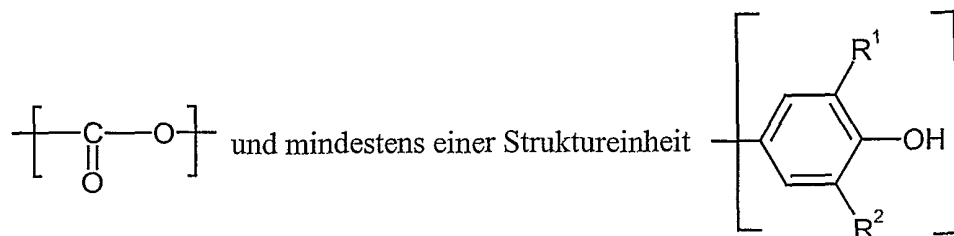
M = Metall, vorzugsweise Mg, Ca, Zn

n = Wertigkeit des Metalls M, vorzugsweise 1 oder 2

20

darstellt,

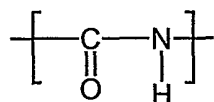
II) eine Verbindung mit mindestens einer Struktureinheit



darstellt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander H oder C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoff-Reste sind,

III) eine Verbindung mit mindestens einer Struktureinheit

5



darstellt und

IV) eine Verbindung mit Struktureinheiten, die verschieden von in den Verbindungen (I) bis (III) enthaltenen angegebenen Struktureinheiten bzw. Kombination von Struktureinheiten sind (d.h. die Verbindungen (IV) enthalten keine der in den Verbindungen (I) bis (III) enthaltenen Struktureinheiten bzw. Kombination von Struktureinheiten.

15 Vorzugsweise enthält jede der Verbindungen I) bis IV) mindestens einen endständigen aliphatischen C_6 - C_{32} -Kohlenwasserstoff-Rest.

Erfindungsgemäß geeignete thermoplastische Polymerisate A) sind solche von Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol, Halogenstyrol, Methylacrylat, Methylnmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen daraus.

Die Polymerisate A) sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Polymerisate A) sind solche aus Styrol, Methylnmethacrylat, Styrol/Acrylnitril-Gemischen, Styrol/Acrylnitril/Methylnmethacrylat-Gemischen, Styrol/Methylnmethacrylat-Gemischen, Acrylnitril/Methylnmethacrylat-Gemischen, α -Methylstyrol/Acrylnitril-Gemischen, Styrol/ α -Methylstyrol/Acrylnitril-Gemischen, α -Methylstyrol/Methylnmethacrylat/Acrylnitril-Gemischen, Styrol/ α -Methylstyrol/Methmethacrylat-Gemischen, Styrol/ α -Methylstyrol/Methmethacrylat/Acrylnitril-Gemischen, Styrol/Maleinsäureanhydrid-Gemischen, Methylnmethacrylat/Maleinsäureanhydrid-

Gemischen, Styrol/Methylmethacrylat/Maleinsäureanhydrid-Gemischen, Styrol/Acrylnitril/N-Phenylmaleinimid-Gemischen.

Die Polymerisate A) sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Sie besitzen vorzugsweise Molekulargewichte $\bar{M}_w$ von 20 000 bis 200 000 bzw. Grenzviskositäten $[\eta]$ von 20 bis 110 ml/g /gemessen in Dimethylformamid bei 25°C).

Zur Herstellung der Pfropfpolymerisate B) geeignete Kautschuke sind insbesondere Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymerisate, Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisopren oder Alkylacrylatkautschuke auf der Basis von C₁-C₈-Alkylacrylaten, insbesondere Ethyl-, Butyl-, Ethylhexylacrylat.

Die Acrylatkautschuke können gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf Kautschukgewicht) Monomere wie Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol, Methylmethacrylat und/oder Vinylether copolymerisiert enthalten. Die Acrylatkautschuke können auch kleine Mengen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-% (bezogen auf Kautschukgewicht) vernetzend wirkender, ethylenisch ungesättigter Monomere einpolymerisiert enthalten. Vernetzer sind z.B. Alkylendioldiacrylate und -methacrylate, Polyester-diacrylate und -methacrylate, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Triallylcyanurat, Allylacrylat und -methacrylat, Butadien und Isopren, Pfropfgrundlage können auch Acrylatkautschuke mit Kern/Schalen-Struktur sein mit einem Kern aus vernetztem Dienkautschuk aus einem oder mehreren konjugierten Dienen, wie Polybutadien, oder einem Copolymerisat eines konjugierten Diens mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer wie Styrol und/oder Acrylnitril.

Weitere geeignete Kautschuke sind z.B. die sogenannten EPDM-Kautschuke (Polymerisate aus Ethylen, Propylen und einen nicht-konjugierten Dien wie z.B. Dicyclopentadien), EPM-Kautschuke (Ethylen/Propylen-Kautschuke) und Silikonkautschuke, die gegebenenfalls ebenfalls eine Kern/Schalen-Struktur aufweisen können.

Bevorzugte Kautschuke zur Herstellung der Pfropfpolymerisate B) sind Dien- und Alkylacrylatkautschuke sowie EPDM-Kautschuke.

- 5 Die Kautschuke liegen im Pfropfpolymerisat B) in Form wenigstens partiell vernetzter Teilchen eines mittleren Teilchendurchmessers (d_{50}) von 0,05 bis 20 μm , Bevorzugt von 0,1 bis 2 μm und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,8 μm , vor. Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} wird ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z. u.Z. Polymere 250 (1972), 782-796 oder durch
10 Auswertung elektronenmikroskopischer Aufnahmen.

Die Polymerisate B) können durch radikalische Pfropfpolymerisation der Monomeren B.1) in Gegenwart der zu bepfpfenden Kautschuke B.2) hergestellt werden.

- 15 Bevorzugte Herstellungsverfahren für die Pfropfpolymerisate B) sind Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation und an sich bekannte Kombinationen aus diesen Verfahren. Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate B) sind die ABS-Polymerisate.
- 20 Ganz besonders bevorzugte Polymerisate B) sind Produkte, die durch radikalische Polymerisation von Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 10:1 bis 1:1, besonders bevorzugt im Gewichtsverhältnis 5:1 bis 2:1, in Gegenwart mindestens eines aus überwiegend Dienmonomeren (vorzugsweise Polybutadien, das bis zu 30 Gew.-% Styrol und/oder Acrylnitril als Comonomere
25 eingebaut enthalten kann) aufgebauten Kautschuks mit einem mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) von 100 bis 450 nm, ganz besonders bevorzugt in Gegenwart zweier aus überwiegend Dienmonomeren (vorzugsweise Polybutadien, das bis zu 30 Gew.-% und/oder Acrylnitril als Comonomere eingebaut enthalten kann) aufgebauter Kautschuke mit a) einem mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) von 150 bis
30 300 nm und b) einem mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) von 350 bis 450 nm im

Gewichtsverhältnis (a):(b) = 10:90 bis 90:10, vorzugsweise 30:70 bis 60:40, erhalten wurden.

5 Der Kautschukgehalt der Polymerisate B) beträgt vorzugsweise 40 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 55 bis 85 Gew.-%.

Als Einzelkomponenten der Additivmischung C) sind beispielsweise und bevorzugt geeignet:

10

Als Komponente I):

Magnesiumstearat, Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiummontanat, Calciummontanat, Zinkmontanat, Magnesiumbehenat, Calciumbehenat, Zinkbehenat, Magnesiumoleat, Calciumoleat, Zinkoleat; bevorzugt sind Magnesiumstearat und Calciumstearat, besonders bevorzugt ist Magnesiumstearat.

15

Als Komponente II):

Ester der 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z.B. und bevorzugt Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylolpropan.

20

Ester der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z.B. und bevorzugt Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylolpropan.

25

30 Ester der β -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z.B. und bevorzugt Decanol, Undecanol, Dodecanol,

30

Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylolpropan.

- 5 Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z.B. und bevorzugt Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylolpropan.

10

Bevorzugt sind Ester der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure und/oder der β -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure, besonders bevorzugt sind Ester der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure.

- 15 Als Komponente III):

Ethylendiaminbisstearylamid, Erucasäureamid, Ölsäureamid, Stearinsäureamid, Behensäureamid, Montansäureamid, bevorzugt sind Ethylendiaminbisstearylamid und/oder Erucasäureamid, besonders bevorzugt ist Ethylendiaminbisstearylamid.

- 20 Als Komponente IV):

- Paraffinöle, Kohlenwasserstoffwachse, niedermolekulares Polystyrol hergestellt unter Verwendung von C_8 - C_{18} -Alkylmercaptanen als Molekulargewichtsregler mit mittleren Molekulargewichten ($\bar{M}_w$) zwischen 2 000 und 15 000, vorzugsweise zwischen 2 500 und 12 000 und besonders bevorzugt zwischen 3 000 und 10 000,
- 25 niedermolekulares Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat hergestellt unter Verwendung von C_8 - C_{18} -Alkylmercaptanen als Molekulargewichtsregler mit mittleren Molekulargewichten ($\bar{M}_w$) zwischen 2 000 und 15 000, vorzugsweise zwischen 2 500 und 12 000 und besonders bevorzugt zwischen 3 000 und 10 000, niedermolekulares α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat hergestellt unter Verwendung von C_8 - C_{18} -
- 30 Alkylmercaptanen als Molekulargewichtsregler mit mittleren Molekulargewichten ($\bar{M}_w$) zwischen 2 000 und 15 000, vorzugsweise zwischen 2 500 und 12 000 und

besonders bevorzugt zwischen 3 000 und 10 000, niedermolekulares Polymethylmethacrylat hergestellt unter Verwendung von C₈-C₁₈-Alkylmercaptanen als Molekulargewichtsregler mit mittleren Molekulargewichten ($\bar{M}_w$) zwischen 2 000 und 15 000, vorzugsweise zwischen 2 500 und 12 000 und besonders bevorzugt zwischen 3 000 und 10 000, C₆-C₃₂-Alkanole, z.B. und bevorzugt Stearylalkohol, C₆-C₃₂-Alkenole, z.B. und bevorzugt Oleylalkohol.

Bevorzugt sind Paraffinöle, niedermolekulare Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate oder α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisate, besonders bevorzugt sind Paraffinöle oder niedermolekulare Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate oder jeweils Mischungen hieraus.

Vorzugsweise besitzen alle Komponenten I), II), III), und IV) ein Molekulargewicht über 300, vorzugsweise über 400 und besonders bevorzugt über 500.

Die Mengenverhältnisse beim erfindungsgemäßen Einsatz von mindestens 3 Komponenten ausgewählt aus den Komponenten I), II), III) und IV) können in weiten Bereichen variiert werden. Vorzugsweise werden sie so gewählt, daß die Beziehung

20	(I) $\leq$ (IV) $\leq$ (II) $\leq$ (III),	
besonders bevorzugt	(I) $\leq$ (IV) $\leq$ (II) < (III)	und
ganz besonders bevorzugt	(I) < (IV) $\leq$ (II) < (III),	

oder die Beziehung		
25	(I) $\leq$ (IV) $\leq$ (III) $\leq$ (II),	
besonders bevorzugt	(I) $\leq$ (IV) < (III) $\leq$ (II)	und
ganz besonders bevorzugt	(I) < (IV) < (III) $\leq$ (II)	

30 gilt.

Besonders bevorzugte Mischungen enthalten 15 bis 65 Gew.-% Pfropfpolymerisat von 25 bis 60 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, N-Phenylmaleinimid oder Mischungen daraus auf 75 bis 40 Gew-Teile Polybutadien,

- 5 85 bis 35 Gew.-% thermoplastischem Copolymerisat aus 5 bis 40 Gew.-Teilen Acrylnitril und 95 bis 60 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, N-Phenylmaleinimid oder Mischungen daraus und

- 10 0,5 bis 5 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen A+B einer Kombination von mindestens 3 Komponenten ausgewählt aus

- I) Magnesiumstearat,
II) Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat oder Tetradecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat oder Dodecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat,
15 III) Ethylendiaminbisstearylamid
IV) Paraffinöl oder niedermolekulares Styrol/Acrylnitril-Copolymer.

- 20 Die erfindungsgemäßen Mischungen, enthaltend A), B) und C) und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe wie Verarbeitungsmittel, Stabilisatoren, Pigmente, Antistatika, Füllstoffe werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise simultan oder sukzessive bei Zimmertemperatur oder bei höherer Temperatur vermischt und danach bei Temperaturen von 150°C bis 300°C in gebräuchlichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken schmelzcom-
25 poundiert oder schmelzextrudiert.

- Die Formmassen bzw. Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden, wobei übliche Herstellungsweisen benutzt werden können, insbesondere können Formkörpern durch
30 Spritzguß hergestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung der erfindungsgemäßen Formmassen ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher nach bekannten Verfahren hergestellten Platten oder Folien.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher ferner das Verfahren zur Herstellung der Formmassen deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern sowie daraus erhältliche Formkörper. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Additivkombination gemäß Komponente C.

Beispiele**Thermoplastharz A1**

5 Statistisches Styrol/Acrylnitril (72:28) - Copolymerisat mit einem $\bar{M}_w$ von ca. 115 000, ermittelt durch GPC (Gelpermeationschromatographie).

Thermoplastharz A2

10 Statistisches α -Methylstyrol/Acrylnitril (72:28) - Copolymerisat mit einem $\bar{M}_w$ von ca. 75 000, ermittelt durch GPC.

Pfropfpolymerisat B1

15 Pfropfprodukt erhalten durch Emulsionspolymerisation von 42 Gew.-% eines Styrol/Acrylnitril-Gemisches (Gewichtsverhältnis 73:27) auf 58 Gew.-% einer 1:1-Mischung (Gewichtsverhältnis) zweier teilchenförmiger Polybutadiene mit a) einem mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) von 290 nm und b) einem mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) von 420 nm. Aufarbeitung durch Koagulation des Latex mit Magnesiumsulfat, Waschen mit Wasser und anschließende Trocknung im Vakuum.

Pfropfpolymerisat B2

20 Pfropfprodukt erhalten durch Emulsionspolymerisation von 50 Gew.-% eines Styrol/Acrylnitril-Gemisches (Gewichtsverhältnis 73:27) auf 50 Gew.-% teilchenförmiges Polybutadien mit einem mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) von 130 nm. Aufarbeitung wie unter B1.

25 Additiv CI1: Magnesiumstearat
(Fa. Bärlocher, München, Deutschland)

Additiv CI2 Calciumstearat
(Fa. Bärlocher, München, Deutschland)

30

Additiv CII1: Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox 1076®, Ciba Speciality, Basel, Schweiz)

5 Additiv CII2: Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 1010®, Ciba Speciality)

Additiv CIII1: Ethylendiaminbistearylamid
(Fa. Henkel KG, Düsseldorf, Deutschland)

10 Additiv CIV1: Niedermolekulares Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat ($\bar{M}_w \approx 4\,200$, ermittelt durch GPC) hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation einer Mischung aus 63,9 Gew.-Teilen Styrol, 23,6 Gew.-Teilen Acrylnitril und 12,5 Gew.-Teilen tert.-Dodecylmercaptan.

15 Vergleichsadditiv V: Vulkanox BKF® (Bayer AG; Leverkusen, Deutschland)

Die Einzelkomponenten werden in den in Tabelle 1 angegebenen Gewichtsanteilen auf einem 1,3 l Innenknetzer bei Temperaturen von 160°C bis 200°C compoundiert, Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine bei 240°C hergestellt.

20

Die Kerbschlagzähigkeit wird bei Raumtemperatur (a_k^{RT}) und bei -30°C ($a_k^{-30^\circ C}$) nach ISO 180/1A (Einheit: kJ/m²) ermittelt, die Beurteilung der thermoplastischen Fließfähigkeit erfolgt durch Messung des Schmelzfließindex (MVR) gemäß DIN 53 735 U (Einheit: cm³/10 min).

25

Wie ebenfalls aus Tabelle 1 ersichtlich ist, wird nur bei Einsatz der erfindungsgemäßen Mischungen eine sehr gute Kombination aus hoher Zähigkeit, insbesondere auch bei tiefer Temperatur, und guter thermoplastischer Verarbeitbarkeit erreicht.

Tabelle 1: Zusammensetzungen und Prüfdaten der Formmassen

Beispiel Nr.	A1 Gew.- Teile	A2 Gew.- Teile	B1 Gew.- Teile	B2 Gew.- Teile	CI1 Gew.- Teile	CI2 Gew.- Teile	CIH1 Gew.- Teile	CIH2 Gew.- Teile	CIH1 Gew.- Teile	CIH1 Gew.- Teile	CIH1 Gew.- Teile	V Gew.- Teile	a _k ^{RT} (kJ/m ²)	a _k ^{-30°C} (kJ/m ²)	MVR (cm ³ / 10 min)
1	70	-	30	-	-	-	2	-	2	-	1	-	18,5	16,4	10,3
2	70	-	30	-	-	-	1	-	1	-	2	-	18,5	16,5	11,3
3	70	-	30	-	0,5	-	2	-	2	-	-	-	18,7	16,2	9,2
4	70	-	30	-	0,5	-	2	-	2	-	1	-	18,5	16,4	10,6
5	70	-	30	-	-	0,5	1	-	1	-	2	-	19,6	16,7	11,7
6	70	-	30	-	-	-	-	1	2	-	2	-	19,1	16,4	11,2
7 (Vergl.)	70	-	30	-	-	-	2	-	-	-	-	-	15,8	8,3	9,1
8 (Vergl.)	70	-	30	-	-	-	2	-	-	-	-	-	16,4	8,7	8,6
9 (Vergl.)	70	-	30	-	-	-	-	-	2	-	2	1	16,2	7,8	8,0
10	-	75	12,5	12,5	-	-	2	-	1	-	1	-	17,4	7,5	5,6
11	-	75	12,5	12,5	0,5	-	2	-	1	-	1	-	17,9	7,1	5,9
12	-	75	12,5	12,5	-	0,5	2	-	1	-	1	-	17,7	7,4	6,0
13	-	75	12,5	12,5	0,5	-	-	2	1	-	1	-	18,1	7,5	6,0
14 (Vergl.)	-	75	12,5	12,5	-	-	2	-	-	-	-	-	13,0	7,3	4,9
15 (Vergl.)	-	75	12,5	12,5	-	-	2	-	-	-	-	-	13,8	7,3	4,4
16 (Vergl.)	-	75	12,5	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	10,3	6,8	4,9
17 (Vergl.)	-	75	12,5	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	6,7	n.b.	4,9

Tabelle 1 (Fortsetzung)

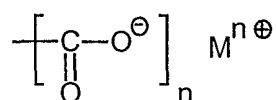
Beispiel Nr.	A1 Gew.- Teile	A2 Gew.- Teile	B1 Gew.- Teile	B2 Gew.- Teile	CI1 Gew.- Teile	CI2 Gew.- Teile	CII1 Gew.- Teile	CII2 Gew.- Teile	CIII1 Gew.- Teile	CIV1 Gew.- Teile	V Gew.- Teile	a_k^{RT} (kJ/m ²)	$a_k^{30^\circ C}$ (kJ/m ²)	MVR (cm ³ / 10 min)
18 (Vergl.)	-	75	12,5	12,5	-	-	-	-	1	0,5	-	12,1	6,7	5,8
19 (Vergl.)	-	75	12,5	12,5	0,5	-	-	-	-	0,5	-	10,9	6,3	4,5
20 (Vergl.)	-	75	12,5	12,5	-	-	-	-	1	-	-	11,9	7,1	5,3
21 (Vergl.)	-	75	12,5	12,5	0,5	-	-	-	-	-	-	11,5	6,9	4,1
22 (Vergl.)	-	75	12,5	12,5	-	-	-	-	1	0,5	2	13,5	6,8	4,6

n.b. = nicht bestimmt

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend

- 5 A) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer thermoplastischer Homo-, Co- oder Terpolymerisate von Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen daraus
- 10 B) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Pfropfpolymerisate von
- B.1) 5 bis 90 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituier-
 tem Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril,
 Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder Mi-
 15 schungen daraus auf
- B.2) 95 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines Kautschuks mit einer
 Glastemperatur $\leq 10^{\circ}\text{C}$
- 20 und
- C) 0,05 bis 10 Gew.-Teile (pro 100 Gew.-Teile A + B) einer Kombina-
 tion von mindestens 3 Komponenten ausgewählt aus Verbindungen I),
 II), III) und IV), wobei I) eine Verbindung mit mindestens einer
 25 Struktureinheit

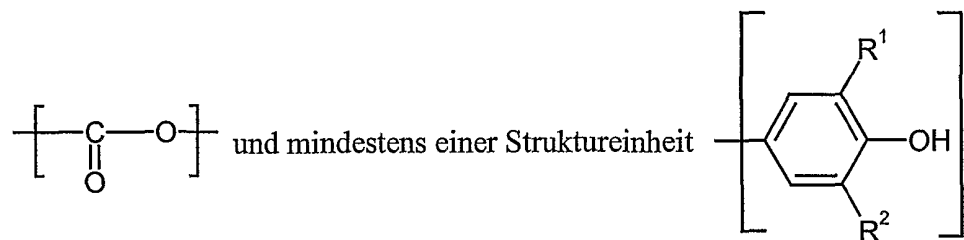


M = Metall und

30 n = Wertigkeit des Metalls M

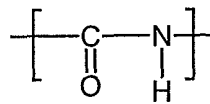
darstellt,

II) eine Verbindung mit mindestens einer Struktureinheit



darstellt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander H, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoff-Reste sind,

10 III) eine Verbindung mit mindestens einer Struktureinheit



darstellt und

15 IV) eine Verbindung mit Struktureinheiten, die verschieden von in den Verbindungen (I) bis (III) enthaltenen angegebenen Struktureinheiten bzw. Kombination von Struktureinheiten sind.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei jede der Verbindungen (I) bis
20 (IV) mindestens einen endständigen $\text{C}_6\text{-C}_{32}$ -Kohlenwasserstoff-Rest enthält.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei Verbindung (I) ausgewählt ist aus Magnesiumstearat, Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiummontanat, Calciummontanat, Zinkmontanat, Magnesiumbehenat, Calciumbehenat, Zinkbehenat, Magnesiumoleat, Calciumoleat, Zinkoleat.
25

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei Verbindung (II) ausgewählt ist
Estern der 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylelessigsäure, der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, der β -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure oder der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen.
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, oder 2, wobei Verbindung (III) ausgewählt ist aus Ethylendiaminbisstearylamid, Erucasäureamid, Ölsäureamid, Stearinsäureamid, Behensäureamid, Montansäureamid.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei Verbindung (IV) ausgewählt ist aus Paraffinölen, Kohlenwasserstoffwachsen, Polystyrol hergestellt unter Verwendung von C₈-C₁₈-Alkylmercaptanen als Molekulargewichtsregler mit mittleren Molekulargewichten ($\bar{M}_w$) zwischen 2 000 und 15 000, Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat hergestellt unter Verwendung von C₈-C₁₈-Alkylmercaptanen als Molekulargewichtsregler mit mittleren Molekulargewichten ($\bar{M}_w$) zwischen 2 000 und 15 000, α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat hergestellt unter Verwendung von C₈-C₁₈-Alkylmercaptanen als Molekulargewichtsregler mit mittleren Molekulargewichten ($\bar{M}_w$) zwischen 2 000 und 15 000, Polymethylmethacrylat hergestellt unter Verwendung von C₈-C₁₈-Alkylmercaptanen als Molekulargewichtsregler mit mittleren Molekulargewichten ($\bar{M}_w$) zwischen 2000 und 15 000, C₆-C₃₂-Alkanole, C₆-C₃₂-Alkenole.
7. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindungen (I) bis (IV) jeweils ausgewählt sind aus:
Verbindung (I): Magnesiumstearat und Calciumstearat,
Verbindung (II): Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat

Verbindung (III): Ethylendiaminbisstearylamid und Erucasäureamid,
Verbindung (IV): Paraffinöle, niedermolekulare Styrol/Acrylnitril-
Copolymerisate und α -Methylstyrol/Acrylnitril-
Copolymerisate.

5

8. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mengenverhältnisse von mindestens 3 Komponenten ausgewählt aus (I), (II), (III) und (IV) folgende Beziehung hat
 $(I) \leq (IV) \leq (II) \leq (III)$ oder $(I) \leq (IV) \leq (III) \leq (II)$.

10

9. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 0,5 bis 5 Gew.-Teile C) pro 100 Gew.-Teilen A+B.

15

10. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente B.2 ausgewählt ist aus Dien- oder Alkylacrylatkautschuken oder EPDM-Kautschuken.

20

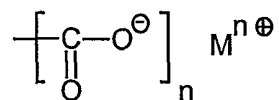
11. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren, Pigmente, Antistatika und/oder Füllstoffe.

25

12. Verwendung der Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
13. Formkörper, erhältlich aus Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche.

30

14. Additivkombination enthaltend mindestens 3 Komponenten ausgewählt aus Verbindungen I), II), III) und IV), wobei I) eine Verbindung mit mindestens einer Struktureinheit



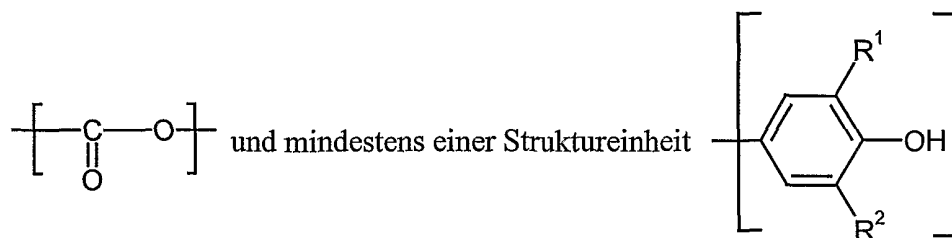
M = Metall und

n = Wertigkeit des Metalls M

5

darstellt,

II) eine Verbindung mit mindestens einer Struktureinheit

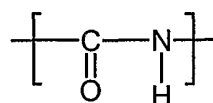


10

darstellt, wobei R¹ und R² unabhängig voneinander H, C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoff-Reste sind,

III) eine Verbindung mit mindestens einer Struktureinheit

15



darstellt und

IV) eine Verbindung mit Struktureinheiten, die verschieden von in den Verbindungen (I) bis (III) enthaltenen angegebenen Struktureinheiten bzw. Kombination von Struktureinheiten sind.

20