

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. August 2010 (26.08.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/094416 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 3/00 (2006.01)

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/000800

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Fe

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(2) *Waffenschiene* *Waffen* *Waffenschmiede* *Waffenschmied* *Waffenschmieden*

(20) Veröffentlichungssprache: Deutscher

(30) Angaben zur Flora (at)

19. Februar 2009 (19.02.2009) DE

(71) **Annelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): SEIDEL, Andreas [DE/DE]; Birnenweg 5, 41542 Dormagen (DE). THIEM, Hans-Jürgen [DE/DE]; Königsberger Str. 11, 41539 Dormagen (DE)

(74) Anwalt: BAYER MATERIALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: COMPOUNDING METHOD FOR PRODUCING POLYMER COMPOSITIONS HAVING A REDUCED CONTENT OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS

(54) Bezeichnung : COMPOUNDIERUNGSVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMER-ZUSAMMENSETZUNGEN MIT REDUZIERTEM GEHALT AN FLÜCHTIGEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a compounding method for producing impact-modified thermoplastic compositions having a low content of volatile organic compounds (hereinafter referred to as VOC, "volatile organic substances"), wherein lower-cost polymeric raw materials having a comparatively high initial content of VOC can be utilized, so as to lower the production costs for producing such VOC-reduced polymer compositions. The method according to the invention is a compounding method, wherein (i) a mixture having a water content (based on said mixture produced in step (i) of 2 to 40% by weight is produced from – the total amount or a partial amount of the component B utilized, - optionally the total amount or partial amounts of the components A, C and/or D – and 0.4 to 7 parts by weight (based on the total composition of $A+B+C+D=100$ parts by weight) of water, (ii) the mixture resulting from step (i) is heated to a temperature ranging between 200°C and 350°C with the corresponding total amounts and partial amounts of the components A to D of the composition remaining after step (i) in a compounding unit by supplying thermal and/or mechanical energy and are thus melted, mixed and dispersed in each other, - wherein the compounding unit has at least one melting zone, a mixing zone and a degassing zone, - wherein the mixture resulting from step (i) can be metered, entirely or optionally partially, together with the remaining amounts of the components A to D of the composition into the compounding unit upstream to the melting zone, or as an alternative, downstream of the melting zone directly into the melt of the remaining amounts of the components A to D of the composition, - wherein negative pressure is applied to the degassing zone of the compounding unit such that the absolute pressure p_{abs} in said zone is no more than 800 mbar, (iii) the melt resulting from step (ii) is re-solidified by cooling when exiting from the compounding unit.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Die Erfindung betrifft ein Compoundierungsverfahren zur Herstellung schlagzähmodifizierter thermoplastischer Zusammensetzungen mit einem niedrigen Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (nachfolgend VOC, „volatile organic substances“ genannt), wobei kostengünstigere Polymerrohstoffe mit einem vergleichweise hohem VOC-Ausgangsgehalt eingesetzt werden können, so dass die Produktionskosten zur Herstellung solcher VOC-reduzierter Polymerzusammensetzungen erniedrigt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist eine Compoundierung, wobei (i) eine Mischung mit einem Wassergehalt (bezogen auf diese im Schritt (i) hergestellte Mischung) von 2 bis 40 Gew.-%, hergestellt wird aus - der Gesamtmenge oder einer Teilmenge der eingesetzten Komponente B, - gegebenenfalls der Gesamtmenge oder Teilmengen der Komponenten A, C und/oder D - sowie 0,4 bis 7 Gew.-Teilen (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung aus $A+B+C+D=100$ Gew.-Teile) an Wasser, (ii) die aus Schritt (i) resultierende Mischung mit den jeweiligen Gesamtmengen bzw. nach Schritt (i) verbliebenen Teilmengen der Komponenten A bis D der Zusammensetzung in einem Compoundierungsaggregat durch Zuführung thermischer und/oder mechanischer Energie auf eine Temperatur von 200°C bis 350°C aufgeheizt und dadurch aufgeschmolzen, gemischt und ineinander dispergiert werden, - wobei das Compoundierungsaggregat mindestens eine Aufschmelz-, eine Misch- und eine Entgasungszone aufweist, - wobei die aus Schritt (i) resultierende Mischung vollständig oder optional jeweils teilweise zum einen gemeinsam mit den Restmengen der Komponenten A bis D der Zusammensetzung vor der Aufschmelzzone in das Compoundierungsaggregat, oder alternativ hinter der Aufschmelzzone direkt in die Schmelze der Restmengen der Komponenten A bis D der Zusammensetzung dosiert werden kann, - wobei in der Entgasungszone des Compoundierungsaggregats ein Unterdruck angelegt wird, so dass der absolute Druck p_{abs} in dieser Zone höchstens 800 mbar beträgt, (iii) die aus Schritt (ii) resultierende Schmelze bei Austritt aus dem Compoundierungsaggregat durch Abkühlen wieder verfestigt wird.

Compoundierungsverfahren zur Herstellung von Polymer-Zusammensetzungen mit reduziertem Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Compoundierungsverfahren zur Herstellung schlagzähmodifizierter thermoplastischer Zusammensetzungen mit einem niedrigen Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (nachfolgend VOC, „volatile organic substances“ genannt), wobei kostengünstigere Polymerrohstoffe mit einem vergleichweise hohen VOC-Ausgangsgehalt eingesetzt werden können, so dass die Produktionskosten zur Herstellung solcher VOC-reduzierter Polymerzusammensetzungen erniedrigt werden.

10

Das erfindungsgemäße Compoundierungsverfahren erlaubt diese Reduktion des VOC-Gesamtgehaltes unter vergleichsweise milden thermischen und dadurch das Material schonenden Compoundierungsbedingungen, das heißt insbesondere vergleichsweise niedrige Verarbeitungstemperaturen. Dadurch wird vorteilhafterweise die Zersetzung thermisch empfindlicher Komponenten der Zusammensetzungen weitgehend inhibiert.

Als Compoundieren bezeichnet man in der Polymeraufbereitung die Herstellung einer fertigen Kunststoff-Formmasse, dem Compound, aus gegebenenfalls mehreren polymeren Rohstoffen unter gegebenenfalls Zugabe von Polymeradditive wie beispielsweise Füll- und Verstärkungsstoffe,

20 Haftvermittlern, Gleitmittel, Stabilisatoren etc.. Die Compoundierung erfolgt überwiegend in Knetern oder Extrudern und umfasst die Verfahrensoperationen Fördern, Aufschmelzen, Dispergieren, Mischen, Entgasen und Druckaufbau. An die Compoundierung schließt sich in der Regel eine durch Abkühlung herbeigeführte Erstarrung des Compounds sowie dessen Granulierung an.

25

In neuerer Zeit wird in Kunststoffmischungen ein möglichst niedriger Gehalt an flüchtigen organischen Komponenten gefordert. Daher kommt der Entgasung beim Compoundieren von Kunststoffen eine steigende Bedeutung zu. Typischerweise beträgt vor dem Entgasen der Anteil der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in den Kunststoffrohstoffen (d.h. in den im 30 Verfahren eingesetzten Komponenten) bis zu 10000 ppm. In der Praxis wird angestrebt, im fertigen Compound (d.h. beispielsweise im durch Compoundierung, Abkühlen und Granulierung hergestelltem Granulat) einen VOC-Gehalt von kleiner 600 ppm, bevorzugt kleiner 400 ppm zu erreichen.

35 Bei der Herstellung von Polymer-Zusammensetzungen mit niedrigem Restflüchtigen-Gehalt werden diese zur Entgasung in der Regel im geschmolzenen Zustand und bei möglichst hoher

Temperatur, welche der Erhöhung der Flüchtigkeit der aus der Zusammensetzung zu entfernenden organischen Substanzen dient, einem Unterdruck ausgesetzt. Die dadurch realisierte Reduktion der VOCs im Compound reicht aber häufig nicht aus, den wachsenden Anforderungen verschiedener Anwendungsfelder (z.B. für Produkte für Automobilinnen- oder Wohnraumanwendungen) gerecht zu werden. Dieses gilt insbesondere für temperatursensible Polymere oder Polymerblends, bei denen die Temperatur bei dem Entgasungsprozess naturgemäß nach oben begrenzt ist (beispielsweise – wie weiter unten im Detail erläutert – aufgrund der drohenden, thermisch bedingten Abspaltung von Monomeren oder aber der thermohydrolytischen Spaltung von Polymerketten unter Erniedrigung des mittleren Polymermolekulargewichtes). Zur Realisierung der angestrebten niedrigen VOC-Zielgehalte ist es daher im allgemeinen bei den Verfahren des Standes der Technik erforderlich, bei der Herstellung von Polymer-Zusammensetzungen enthaltend thermosensible Polymere nur solche Polymerrohstoffe mit bereits sehr niedrigem Ausgangsgehalt an VOCs, bevorzugt mit einem Gehalt an VOCs von maximal 600 ppm einzusetzen. Derartige VOC-arme Polymerrohstoffe müssen im allgemeinen bereits bei deren Herstellung durch gegebenenfalls mehrfach wiederholte verfahrenstechnische Maßnahmen in ihrem VOC-Gehalt reduziert werden, bevor sie bei der Herstellung (Compoundierung) der Polymerzusammensetzung zum Einsatz kommen. Derartige zusätzliche Verfahrensschritte zur Entgasung der eingesetzten Polymerrohstoffen haben den Nachteil, dass diese zu erhöhten Kosten bei der Herstellung dieser Polymerrohstoffe führen. Es besteht daher ein allgemeines Bedürfnis, ein Compoundierungsverfahren bereitzustellen, welches die angestrebten niedrigen VOC-Gehalte der Zielzusammensetzung auch dann erreicht, wenn Rohstoffe mit höherem VOC-Gehalt (d.h. beispielsweise von mehr als 600 ppm und bis zu 2000 ppm) eingesetzt werden, weil dies die Kosten der Herstellung der daraus resultierenden Polymerzusammensetzung deutlich reduzieren würde.

25

In temperatursensiblen Polymeren oder Polymerblends können sich während des Compoundierprozesses neben den zu entgasenden Restmonomeren und –lösemitteln, welche bereits in den Rohstoffen enthalten sind, auch Monomere durch thermisch induzierte Polymerrückspaltung bilden. Bei kautschukmodifizierten Blends auf Basis eines auf Polybutadien basierenden Schlagzähmodifikators, wie beispielsweise Blends aus Polycarbonat und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer (PC/ABS-Blends), ist dies beispielsweise bei ABS der Fall, wobei das enthaltene Polybutadien zu 1,3-Butadien rückspalten kann. Die Rückspaltungskinetik des Polybutadiens ist im Allgemeinen stark temperaturabhängig, das heißt mit steigender Temperatur nimmt die Rückspaltung überproportional zu. Die Schwierigkeit bei der Prozessführung der Compoundierung liegt darin, dass für eine effektive Entgasung der flüchtigen Komponenten sowohl ein niedriger Druck wie auch eine hohe Temperatur erforderlich sind, bei einer hohen

Temperatur gleichzeitig aber die Rückspaltung des Polybutadiens stark zunimmt und somit der 1,3-Butadiengehalt im Endprodukt im allgemeinen weniger von dessen Konzentration in den eingesetzten Ausgangsrohstoffen und der Entgasungseffizienz des Compoundierungsverfahrens als vielmehr im Wesentlichen vom Temperaturprofil im Compoundierungsverfahren abhängt.

5 Zusätzlich kommt erschwerend hinzu, dass bei einer Reduzierung des Energieeintrags zur Absenkung der Temperatur und Vermeidung der Rückspaltung Probleme beim Aufschmelzen und der Durchmischung der Compound-Komponenten auftreten können, was sich negativ auf die Produktqualität (das heißt die mechanischen Eigenschaften der Zusammensetzung) auswirkt. Dies gilt insbesondere bei hohen Durchsätzen, also kurzen Verweilzeiten, welche für einen

10 wirtschaftlichen Compoundierprozess erforderlich sind.

Polykondensationspolymere wie beispielsweise Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate oder Polyamide können sich bei den hohen Temperaturen, wie sie für die erforderliche Entgasung gemäß konventioneller Verfahren entsprechend dem bisherigen Stand der Technik notwendig

15 wären, darüber hinaus aufgrund der Restfeuchte der eingesetzten Polymerrohstoffe thermohydrolytisch unter negativer Beeinflussung der Polymerkettenlänge und somit letztendlich auch der Produktqualität (das heißt der mechanischen Eigenschaften der Zusammensetzung) zersetzen. Um dieses zu verhindern ist in der Regel eine aufwendige und kostenintensive Vortrocknung aller eingesetzten Rohstoffe erforderlich.

20

Es ist grundsätzlich auch bekannt, Schleppmittel zur weiteren Minderung des Restflüchtigen-Gehalts bei der Entgasung von Polymerschmelzen bei gegebener Schmelztemperatur einzusetzen.

WO-A 2008/025446 beschreibt beispielsweise ein Verfahren zur Compoundierung von Polymeren und Polymerblends, darunter auch PC+ABS-Zusammensetzungen auf einem Schneckenextruder, wobei das Endprodukt einen besonders niedrigen Gehalt an Restlösungsmittern, Monomeren und Oligomeren aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Entgasung unter Einsatz eines inerten Schleppmittels (beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder ein Edelgas) erfolgt, welches in die Polymerschmelze eingeleitet, in dieser dispergiert und nachfolgend durch Anlegen von Unterdruck

25 in einer Entgasungszone zusammen mit den flüchtigen organischen Verbindungen wieder aus dem Produkt entfernt wird. Ein solches Verfahren erfordert eine spezielle technische Auslegung des Extruders mit aufwendiger Extruderperipherie und ist insofern im Allgemeinen ohne investitionsträchtige Nachrüstung mit herkömmlichen Maschinen nicht umsetzbar.

30

35 Auch die Verwendung von Wasser als kostengünstiges Schleppmittel ist grundsätzlich bekannt. Die homogene Zudosierung des Wasser sowie dessen für eine effektive Entgasung notwendige

homogene Verteilung in der Polymerschmelze ist jedoch nach wie vor eine technische Herausforderung.

- WO-A 2004/069913 beschreibt ein Verfahren zur Minderung von Schadstoffen und/oder geruchsemittierenden Substanzen in polymeren Werkstoffen unter Einsatz von hydrophilen anorganischen Trägermaterialien wie Zeolithe oder Kieselsäuren mit einer Beladung von 30 bis 90 Gew.-% Wasser als Additiv. Bei diesem Verfahren verbleiben aber die hydrophilen anorganischen Trägermaterialien im Endprodukt und beeinträchtigen dessen mechanische Eigenschaften.
- EP-A 867 463 und EP-A 1 471 093 beschreiben Verfahren zur Herstellung von elastomermodifizierten Thermoplasten durch Mischen von Elastomer mit einem thermoplastischen Kunststoff, wobei das feuchte Elastomer, insbesondere ein Ppropfpolymer, das aus einem Latex gefällt ist, auf 1 bis 50 Gew.-% Restfeuchte vorentwässert und in den als Schmelze vorliegenden thermoplastischen Kunststoff eingemischt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdampfen des dem Elastomeren anhaftenden Prozesswassers, das Schmelzen des Elastomeren, das Legieren des Elastomeren mit der Schmelze des thermoplastischen Kunststoffs, sowie die Entfernung von weiteren organischen flüchtigen Bestandteilen simultan in einem Prozessraum erfolgt. Bei diesem Verfahren werden Thermoplast und Elastomer im allgemeinen im Bereich von 1:4 bis 4:1 eingesetzt. Aufgrund der in diesem Prozess vergleichsweise langen Verweilzeit und hohen thermischen Belastung der Mischung im Prozessraum von 2 bis 20 Minuten und der im allgemeinen hohen Wasserkonzentration im Prozessraum eignet sich dieses Verfahren nicht zur Herstellung elastomermodifizierter Thermoplaste, in denen der Thermoplast gegenüber hydrolytischem Abbau empfindlich sind.
- EP-A 534 235 beschreibt Verfahren zur Herstellung von schlagzähmodifizierten Thermoplasten durch Compoundierung von mechanisch teilweise entwässerten Kautschuk-Latices in thermoplastische Polymere oberhalb der Erweichungspunkte der thermoplastischen Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kautschuke vor der Einmischung in die thermoplastischen Polymere in einem Extruder teilweise entwässert und das verbliebene Restwasser während der Compoundierung durch Entgasungsvorrichtungen vor und nach der Einmischstelle entfernt. Die EP-A 534 235 offenbart keine Verfahren zur Herstellung kautschukmodifizierter Polykondensationsprodukte, insbesondere Polycarbonate. Es ist aufgrund der in solchen Prozessen im allgemein zum Einsatz kommenden vergleichsweise hohen Wasserkonzentrationen und langen Verweilzeiten bei hohen Temperaturen auch davon auszugehen, dass sie sich für die Herstellung solcher hydrolyseempfindlichen Zusammensetzungen grundsätzlich nicht eignen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein unter thermisch milden Bedingungen ablaufendes Verfahren zur kostengünstigen Herstellung schlagzähmodifizierter thermoplastischer Polymerzusammensetzungen enthaltend mindestens einen Schlagzähmodifikator und ein weiteres davon verschiedenes organisches thermoplastisches Polymer bereitzustellen, wobei der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in der resultierende Zusammensetzung reduziert ist im Vergleich zu dem entsprechenden Gehalt an flüchtigen organischen Substanzen der Zusammensetzungen hergestellt nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren. Dabei sollen die resultierenden schlagzähmodifizierten Zusammensetzungen bevorzugt einen Gesamtgehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) von maximal 600 ppm, bevorzugt von maximal 400 ppm gemessen mittels Headspace-Gaschromatographie aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass das Verfahren zur Herstellung von schlagzähmodifizierten Polymerzusammensetzungen enthaltend

- A) mindestens ein kautschukfreies organisches thermoplastisches Polymer,
- 15 B) mindestens ein pulverförmiges Ppropfpolymerisat aus
 - B.1) einem Vinyl(co)polymerisat als Hülle, und
 - B.2) einem Elastomer als Kern,wobei das Ppropfpolymerisat einen Restgehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) von nicht mehr als 10000 ppm, bevorzugt von mehr als 600 ppm und bis zu 20 8000 ppm, insbesondere von mehr als 800 ppm und bis zu 6000 ppm aufweist,
- C) gegebenenfalls ein weiteres Polymerharz ausgewählt aus mindestens einem Polymer der Gruppe bestehend aus einem kautschukfreien Vinyl(co)polymer C.1 und einem granulatförmigen kautschukmodifizierten Vinyl(co)polymer C.2,
- D) gegebenenfalls handelsübliche Polymeradditive verschieden von den Komponenten A, B und 25 C,
 - wobei
 - (i) eine Mischung mit einem Wassergehalt (bezogen auf diese im Schritt (i) hergestellte Mischung) von 2 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 32 Gew.-%, besonders bevorzugt von 8 bis 25 Gew.-% hergestellt wird aus
 - der Gesamtmenge oder einer Teilmenge der eingesetzten Komponente B,
 - gegebenenfalls der Gesamtmenge oder Teilmengen der Komponenten A, C und/oder D
 - sowie 0,2 bis 7 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,4 bis 7 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,7 bis 5 Gew.-Teilen, am stärksten bevorzugt 1,0 bis 3 Gew.-Teilen (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung aus A+B+C+D=100 Gew.-Teile) an Wasser,
 - 30 (ii) die aus Schritt (i) resultierende Mischung mit den jeweiligen Gesamt Mengen bzw. nach Schritt (i) verbliebenen Teilmengen der Komponenten A bis D der Zusammensetzung in

einem Compoundierungsaggregat durch Zuführung thermischer und/oder mechanischer Energie auf eine Temperatur von 200°C bis 350°C, bevorzugt 220°C bis 320°C, besonders bevorzugt 230°C bis 300°C aufgeheizt und dadurch aufgeschmolzen, gemischt, ineinander dispergiert und nachfolgend in einer Entgasungszone des Compoundierungsaggregats ent gast werden,

- wobei das Compoundierungsaggregat eine Aufschmelz- und Mischzone oder eine kombinierte Aufschmelz- und Mischzone aufweist (diese „Aufschmelz- und Mischzone“ wird nachfolgend auch als „Knet- und Aufschmelzzone“ bezeichnet),
 - wobei die aus Schritt (i) resultierende Mischung vollständig oder optional jeweils teilweise zum einen gemeinsam mit den Restmengen der Komponenten A bis D der Zusammensetzung in eine nachfolgend als Einzugszone bezeichnete Zone vor der Aufschmelzzone in dasCompoundierungsaggregat, oder alternativ in eine Zone hinter der Aufschmelzzone direkt in die vorgemischte Schmelze der in die Einzugszone des Compoundierungsaggregates dosierten Komponenten der Zusammensetzung dosiert werden kann,
 - wobei in der Entgasungszone des Compoundierungsaggregats ein absoluter Druck p_{abs} von höchstens 800 mbar, bevorzugt höchstens 500 mbar, besonders bevorzugt höchstens 200 mbar eingestellt wird,
 - wobei die mittlere Verweilzeit, in der die Schmelze der Zusammensetzung mit dem Wasser in Kontakt steht, welches über die in Verfahrensschritt (i) hergestellten Mischung in das Verfahren eingebracht wird, bevorzugt auf maximal 90 s, besonders bevorzugt maximal 60 s, insbesondere bevorzugt auf max. 30 s begrenzt ist,
- (iii) die aus Schritt (ii) resultierende Schmelze bei Austritt aus dem Compoundierungsaggregat durch Abkühlen wieder verfestigt wird,
- 25 die oben genannte Aufgabe löst.

Das Anlegen des Unterdrucks in Schritt (ii) hat den technischen Effekt, dass das in der aus Verfahrensschritt (i) resultierenden Mischung enthaltene Wasser in Form von Wasserdampf gemeinsam mit einem Teil der flüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen wieder aus der Zusammensetzung entfernt wird.

Bei dem Compoundierungsaggregat handelt es sich bevorzugt um einen Zweischneckenextruder, besonders bevorzugt um einen Zweischneckenextruder mit gleichsinnig rotierenden Wellen, wobei der Zweischneckenextruder ein Längen/Durchmesser-Verhältnis der Schneckenwelle bevorzugt von 32 bis 44, besonders bevorzugt von 34 bis 38 aufweist.

Zur Illustration des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Ausführungsform mit Zufuhr der Mischung gemäß Verfahrensschritt (i) über den Hautpeinzug des Compounders dient die schematische Abbildung 1. Zur Illustration des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Ausführungsform mit zumindest partieller Zufuhr der Mischung gemäß Verfahrensschritt (i) über einen Seitenextruder dient die schematische Abbildung 2. In den beiden Abbildungen bedeuten jeweils:

- 0 Mischaggregat
- 1 Pulverdosierungen (in dem in Abbildung 2 gezeigten Aufbau optional)
- 2 Granulatdosierungen
- 10 3 Einzugzone des Zweischneckenextruders (nachfolgend ZSK genannt)
- 4 Förderzonen
- 5 Knet- und Aufschmelzzone
- 6 Misch-/Dispergierzone (in dem in Abbildung 1 gezeigten Aufbau optional)
- 7 Entgasungs-/Vakuumzone
- 15 8 Druckaufbauzone
- 9 Düsenplatte mit Düse
- 10 Wasserbad
- 11 Granulator
- 12 Pulverdosierung
- 20 13 Seitenextruder

Bei Komponente A handelt es sich bevorzugt um mindestens ein thermoplastisches Polymer hergestellt durch Polykondensation, besonders bevorzugt um mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester und Polyamid, höchst bevorzugt um mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischem Polycarbonat, aromatischem Polyestercarbonat und aromatischem Polyester, allerhöchst bevorzugt um aromatisches Polycarbonat.

Bei Komponente B handelt es sich bevorzugt um ein ABS-Pfropfpolymer (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpfropfpolymer) oder MBS-Pfropfpolymer (Methylmethacrylat-Butadien-Styrol-Terpfropfpolymer).

In bevorzugter Ausführungsform besteht die Mischung gemäß Verfahrensschritt (i) ausschließlich aus pulvelförmigen Komponenten A bis D der Zusammensetzung und Wasser. Es handelt sich bei den gemäß Verfahrensschritt (i) hergestellten Mischungen in bevorzugter Ausführungsform um rieselfähige Pulver.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird im Schritt (i) eine Mischung bestehend aus

- 5 bis 15 Gew.-Teilen (bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile) Komponente B,
0 bis 5 Gew.-Teilen vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-Teilen (bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile) pulverförmige Komponente D und
8 bis 25 Gew.-Teilen, bezogen auf die in diesem Schritt (i) hergestellte Mischung, Wasser hergestellt.

10

Unter „Pulver“ oder „pulverförmig“ im Sinne der Erfindung wird eine Komponente oder eine Mischung aus mehreren Komponenten verstanden, die im festen Aggregatzustand vorliegt und bei denen die Partikel Teilchengrößen von kleiner als 2 mm, bevorzugt von kleiner als 1 mm, insbesondere von kleiner als 0,5 mm aufweisen.

15

Unter „Granulat“ im Sinne der Erfindung wird eine Komponente oder eine Mischung aus mehreren Komponenten verstanden, die im festen Aggregatzustand vorliegt, wobei die festen Partikel eine Teilchengröße von mindestens 2 mm und im allgemeinen von nicht mehr als 10 mm aufweisen. Die Granulatkörper können beliebige Form aufweisen, beispielsweise Linsenform, 20 Kugelform oder Zylinderform.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere auch geeignet zur Herstellung von schlagzähmodifizierten Polymerzusammensetzungen mit niedrigem VOC-Gehalt aus solchen Polymerrohstoffen A bis C mit vergleichsweise hohem VOC-Ausgangsgehalt. Die Erfindung betrifft insofern bevorzugt auch ein solches Verfahren, bei dem der Gehalt der durch die polymeren Rohstoffe A bis C in den Compoundierungsprozess eingetragenen VOCs, das heißt die Summe der jeweils mit den jeweiligen prozentualen Anteilen der Komponenten A bis C in der Zusammensetzung gewichteten VOC-Gehalte dieser Ausgangsrohstoffe, bei mehr als 600 ppm und bis zu 2000 ppm, insbesondere bei mehr als 800 ppm und bis zu 1500 ppm liegt.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die Zusammensetzungen hergestellt nach einem der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren sowie Formkörper hergestellt aus solchen Zusammensetzungen.

Komponente A

Als Komponente A kommen grundsätzlich alle Arten thermoplastischer Polymere oder Mischungen aus zwei oder mehr als zwei solcher thermoplastischer Polymere in Frage.

5

Beispielhaft seien hier genannt Polyolefine (wie Polyethylen und Polypropylen), Vinyl(co)polymere (wie Polyvinylchlorid, Styrol(co)polymere, Polyacrylate, Polyacrylnitril), Polyvinylacetat, thermoplastische Polyurethane, Polyacetale (wie Polyoxymethylen und Polyphenylenether), sowie insbesondere und bevorzugt auch Kondensationpolymere wie 10 beispielsweise Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate, Polysulfone, Polyarylate, Polyarylether, Polyphenylenether, Polyarylsulfone, Polyarylsulfide, Polyethersulfone, Polyphenylensulfid, Polyetherketone, Polyamidimide, Polyetherimide und Polyesterimide.

10

Besonders bevorzugt kommt als Komponente A mindestens ein Polymer ausgewählt aus der 15 Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester und Polyamid, besonders bevorzugt mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischem Polycarbonat, aromatischem Polyestercarbonat und aromatischem Polyester zum Einsatz.

20

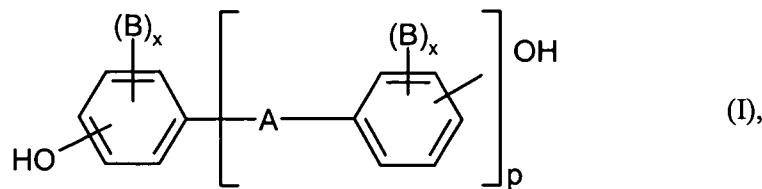
Erfnungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate, z. B. DE-A 3 077 934).

25

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabrechern, 30 beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen. Ebenso ist eine Herstellung über ein Schmelzpolymerisationsverfahren durch Umsetzung von Diphenolen mit beispielsweise Diphenylcarbonat möglich.

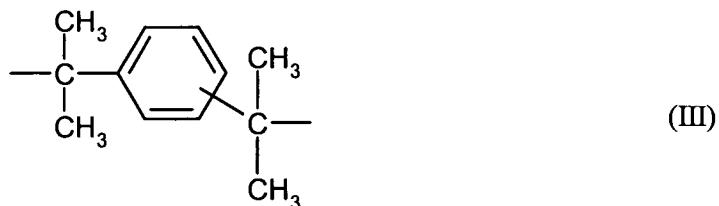
30

35 Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



wobei

- 5 A eine Einfachbindung, C₁ bis C₅-Alkylen, C₂ bis C₅-Alkyliden, C₅ bis C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ bis C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,
oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



10

- B jeweils C₁ bis C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom
x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
p 1 oder 0 sind, und
15 R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁ bis C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
X¹ Kohlenstoff und
m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

20

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-[2-(2,4,4-Trimethylpentyl)]-phenol, 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol%, und 10 Mol%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch GPC, Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10.000 bis 200.000 g/mol, vorzugsweise 15.000 bis 80.000 g/mol, besonders bevorzugt 24.000 bis 32.000 g/mol.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen, Polydiorganosiloxane mit Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (US

3 419 634) und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate ist in der DE-A 3 334 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

15 Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mit verwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von 20 aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁ bis C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂ bis C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol%, bezogen im Falle der 25 phenolischen Kettenabbrecher auf Mol Diphenol und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mol Dicarbonsäuredichlorid.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

30

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu DE-A 2 940 024 und DE-A 3 007 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise drei- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, 35 wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3'-,4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretetra-chlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbon-säuretetrachlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in

Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder drei- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hept-2-en, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol%, insbesondere bis zu 80 Mol%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

20 Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,20 bis 1,32 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

25 Die erfundungsgemäß als Komponente A in Frage kommenden Polyalkylenterephthalate sind in bevorzugter Ausführungsform Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

30 Besonders bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

35 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten,

wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 mol-%, vorzugsweise bis zu 10 mol-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxypyphenyl)-propan (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-A 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

30

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Die Komponente A kann als Pulver und/oder Granulat eingesetzt werden.

35

Die Komponente A kommt in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt in einer Menge von 10 bis 95 Gew.-Teilen, bevorzugt von 30 bis 90 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 40 bis 80 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile, zum Einsatz.

5

Komponente B

Bei der Komponente B handelt es sich um ein pulverförmiges Ppropfpolymer oder um eine Mischung aus mehreren pulverförmigen Ppropfpolymeren. Bevorzugt als Komponente B zum

10 Einsatz kommende Ppropfpolymere umfassen ein oder mehrere Ppropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 90, insbesondere 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 10, insbesondere 75 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, einer oder mehrerer Ppropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 10°C, vorzugsweise < 0°C, besonders bevorzugt < -20°C.

15 Die Ppropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 10 µm, vorzugsweise 0,1 bis 2 µm, besonders bevorzugt 0,15 bis 0,6 µm.

20 Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

B.1.1 50 bis 99, bevorzugt 60 bis 80, insbesondere 70 bis 80 Gew.-Teile, bezogen auf B.1, Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

25 B.1.2 1 bis 50, bevorzugt 20 bis 40, insbesondere 20 bis 30 Gew.-Teilen, bezogen auf B.1, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren, beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid.

30

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat. Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

35

Für die Ppropfpolymerisate B geeignete Ppropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke sowie Silikon/Acrylat-Kompositkautschuke.

5

Bevorzugte Ppropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke, beispielsweise auf Basis Butadien und Isopren, oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb < 10°C, 10 vorzugsweise < 0°C, besonders bevorzugt < -20°C liegt. Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

15 Besonders bevorzugte Polymerisate B sind beispielsweise ABS oder MBS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind.

20 Die Ppropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Besonders geeignete Ppropfpolymerisate B besitzen eine Kern-Schale-Struktur.

Der Gelanteil der Ppropfgrundlage B.2 beträgt bei in Emulsionspolymerisation herstellten 25 Ppropfpolymerisaten mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

30 Besonders geeignete Ppropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

Da bei der Ppropfreaktion die Ppropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Ppropfgrundlage aufgepropft werden, werden erfindungsgemäß unter Ppropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Ppropfmonomere in Gegenwart der 35 Ppropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen. Diese Produkte können

demnach auch freies, d.h. nicht chemisch an den Kautschuk gebundenes (Co)Polymerisat der Ppropfmonomere enthalten.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 sind vorzugsweise Polymerisate aus 5 Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. 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.

10

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter 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, wie 15 Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat. Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Besonders 20 bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacyloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfgrundlage B.2. Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens drei ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Ppropfgrundlage B.2 25 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage B.2 dienen können, sind z.B. 30 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-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 35 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Ppropfgrundlage B.2 bzw. der Ppropfpolymer B wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel als in diesen Lösungsmitteln unlöslicher Anteil 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 Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

Die Komponente B kommt in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt in einer 10 Menge von 3 bis 60 Gew.-Teilen, bevorzugt von 5 bis 40 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile, zum Einsatz.

Komponente C

15 Bei den kautschukfreien Vinyl(Co)Polymerisaten gemäß Komponente C.1 handelt es sich um kautschukfreie Homo- und/oder Copolymerate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁ bis C₈)-Alkylester, ungesättigten Carbonsäuren sowie Derivaten (wie Anhydride und Imide) ungesättigter 20 Carbonsäuren.

Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate C.1 aus

C.1.1 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80, insbesondere 70 bis 80 Gew.-Teile, jeweils 25 bezogen auf das (Co)Polymerisat C.1, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol), kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie beispielsweise Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat) und

C.1.2 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40, insbesondere 20 bis 30 Gew.-Teilen, jeweils 30 bezogen auf das (Co)Polymerisat C.1, mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylcyanide (wie beispielsweise ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie beispielsweise Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat), ungesättigte Carbonsäuren und Derivate ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-

35 Maleinimid).

Diese (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

Derartige (Co)Polymerisate C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, 5 insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch GPC) zwischen 15.000 und 250.000 g/mol.

Die kautschukfreien (Co)Polymerisate C.1 können als Pulver und/oder als Granulat eingesetzt 10 werden.

Die kautschukmodifizierten Vinyl(co)polymere gemäß Komponente C.2 sind ausgewählt aus mindestens einem Polymeren der Gruppe bestehend aus

- C.2.1 in Granulatform vorliegende Ppropfpolymeren und
- 15 C.2.2 in Granulatform vorliegende Präcompounds aus mindestens einem Ppropfpolymeren
 - C.2.2.1 und mindestens einem kautschukfreien Vinyl(co)polymeren C.1.

Dabei handelt es sich bei den Ppropfpolymeren gemäß den Komponenten C.2.1 und C.2.2.1 jeweils um Ppropfpolymeren, welche hinsichtlich des chemischen Aufbaus und der Herstellung der Beschreibung der Komponente B entsprechen, wobei sich Komponenten C.2.1 und C.2.2.1 von der 20 Beschreibung der Komponente B aber dadurch unterscheiden, dass es sich bei C.2.1 um Ppropfpolymeren, welche in Granulatform vorliegen, und bei C.2.2.1 um solche Ppropfpolymeren die entweder in Granulat- oder Pulverform vorliegen können, handelt.

Unter Präcompound im Sinne der Erfindung sind zu verstehen solche Mischungen aus 25 Ppropfpolymeren C.2.2.1 und kautschukfreien Vinyl(co)polymeren C.1, welche in einem Compoundierungsaggregat, beispielsweise einem Knetreaktor oder Zweiwellextruder durch Zuführung thermischer und/oder mechanischer Energie auf eine Temperatur von 180°C bis 300°C, bevorzugt 200°C bis 280°C, besonders bevorzugt 220°C bis 260°C aufgeheizt und dadurch aufgeschmolzen, gemischt und ineinander dispergiert, und danach wieder abgekühlt und granuliert 30 worden sind. In bevorzugter Ausführungsform kommt dabei das Ppropfpolymer C.2.2.1 in feuchtem Zustand (d.h. in Anwesenheit von Wasser) gemäß der Verfahren, welche in EP 0 768 157 A1 und EP 0 867 463 A1 beschrieben sind, zum Einsatz.

Präcompounds gemäß Komponente C.2.2 enthalten bevorzugt 10 bis 70 Gew.-Teile, besonders 35 bevorzugt 20 bis 60 Gew.-Teile, insbesondere bevorzugt 25 bis 55 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf den Präcompound) Ppropfpolymer C.2.2.1 und bevorzugt 30 bis 90 Gew.-Teile, besonders

bevorzugt 40 bis 80 Gew.-Teile, insbesondere bevorzugt 45 bis 75 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf den Präcompound) an kautschukfreien Vinyl(co)polymer C.1.

Die Komponente C kommt in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt in einer 5 Menge von 0 bis 60 Gew.-Teilen, bevorzugt von 0 bis 40 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 5 bis 35 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile, zum Einsatz.

Komponente D

10

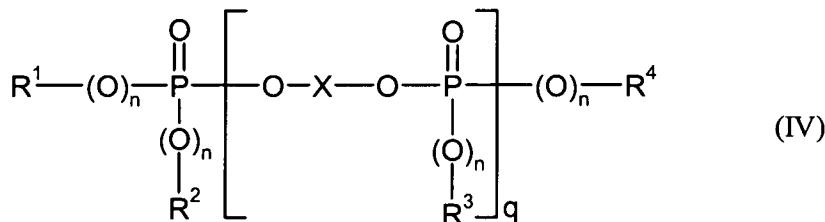
Die Zusammensetzung kann als Komponente D handelsübliche Polymeradditive enthalten. Als handelsübliche Polymeradditive gemäß Komponente D kommen Additive wie beispielsweise Flammschutzmittel (beispielsweise Phosphor- oder Halogenverbindungen), Flammschutzynergisten (beispielsweise nanoskalige Metalloxide), rauchhemmende Additive 15 (beispielsweise Borsäure oder Borate), Antidrippingmittel (beispielsweise Verbindungen der Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern), interne und externe Gleit- und Entformungsmittel (beispielsweise Pentaerythrittetraestearat, Montanwachs oder Polyethylenwax), Fließfähigkeitshilfsmittel (beispielsweise niedermolekulare Vinyl(co)polymerisate), Antistatika (beispielsweise Blockcopolymere aus Ethylenoxid und 20 Propylenoxid, andere Polyether oder Polyhydroxyether, Poletheramide, Polyesteramide oder Sulfonsäuresalze), Leitfähigkeitsadditive (beispielsweise Leitruß oder Carbon Nanotubes), Stabilisatoren (beispielsweise UV/Licht-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Antioxidantien, Umesterungsinhibitoren, Hydrolyseschutzmittel), antibakteriell wirkende Additive (beispielsweise Silber oder Silbersalze), kratzfestigkeitsverbessernde Additive (beispielsweise Silikonöle oder 25 harte Füllstoffe wie Keramik(hohl)kugeln), IR-Absorbentien, optische Aufheller, fluoreszierende Additive, Füll- und Verstärkungsstoffe (beispielsweise Talk, ggf. gemahlene Glas- oder Karbonfasern, Glas- oder Keramik(hohl)kugeln, Glimmer, Kaolin, CaCO₃ und Glasschuppen) sowie Farbstoffe und Pigmente (beispielsweise Ruß, Titandioxid oder Eisenoxid) und Brönstetsaure Verbindungen als Basenfänger, oder aber Mischungen mehrerer der genannten Additive in 30 Frage.

Als Flammschutzmittel gemäß Komponente D werden bevorzugt phosphorhaltige Verbindungen eingesetzt. Diese sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen 35 von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte halogenfreie

Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugte Mono- und oligomere Phosphor- bzw. Phosphonsäureester sind Phosphorverbindungen

5 der allgemeinen Formel (IV)



worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁ bis C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁ bis C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C₅ bis C₆-Cycloalkyl, C₆ bis C₂₀-Aryl oder C₇ bis C₁₂-Aralkyl,

10 n unabhängig voneinander, 0 oder 1,

q 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

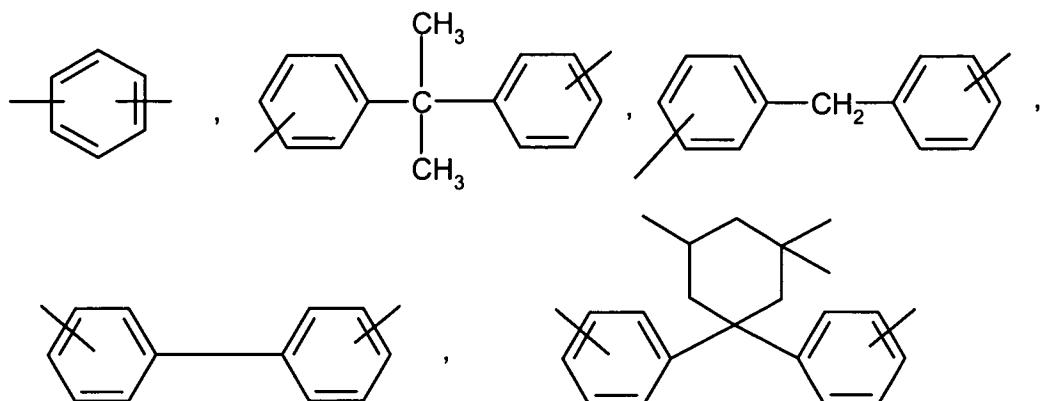
Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C₁ bis C₄-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C₁ bis C₄-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

25 X in der Formel (IV) bedeutet bevorzugt einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich bevorzugt von Diphenolen der Formel (I) ab.

n in der Formel (IV) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q steht für Werte von 0 bis 30, bevorzugt 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6, ganz besonders bevorzugt 1,1 bis 1,6.

30 X steht besonders bevorzugt für



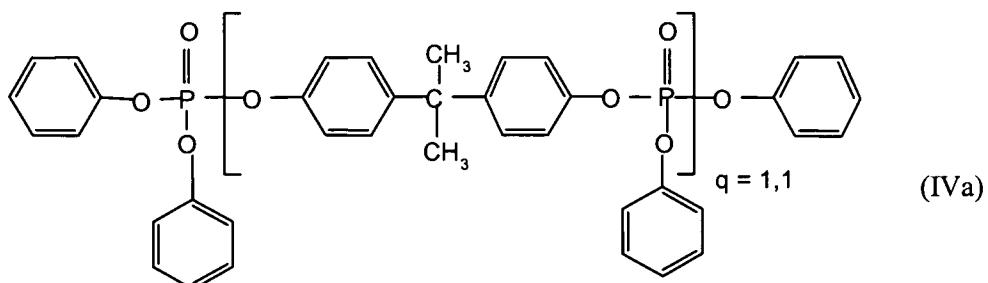
oder deren chlorierte oder bromierte Derivate, insbesondere leitet sich X von Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A oder Diphenylphenol ab. Besonders bevorzugt leitet sich X von Bisphenol A ab.

5

Als erfindungsgemäße Komponente D können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden.

Phosphorverbindungen der Formel (IV) sind insbesondere Tributylphosphat, Triphenylphosphat, 10 Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, Resorcin verbrücktes Oligophosphat und Bisphenol A verbrücktes Oligophosphat. Der Einsatz von oligomeren Phosphorsäureestern der Formel (IV), die sich vom Bisphenol A ableiten, ist insbesondere bevorzugt.

15 Höchst bevorzugt als Komponente D ist Bisphenol-A basierendes Oligophosphat gemäß Formel (IVa).



Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 0 363 608, EP-A 0 20 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Wenn Mischungen verschiedener Phosphorverbindungen eingesetzt werden und im Fall von oligomeren Phosphorverbindungen, handelt es sich bei dem angegebenen q-Wert um den mittleren q-Wert. Der mittlere q-Wert kann bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphorverbindung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für q berechnet werden.

Weiterhin können Phosphonatamine und Phosphazene, wie sie in WO 00/00541 und WO 01/18105 beschrieben sind, als Flammeschutzmittel eingesetzt werden.

10

Die Flammeschutzmittel können allein oder in beliebiger Mischung untereinander oder in Mischung mit anderen Flammeschutzmitteln eingesetzt werden.

15

Die Flammeschutzmittel werden in bevorzugter Ausführungsform in Kombination mit Polytetrafluorethylen (PTFE) als Antidrippingmittel eingesetzt.

Als Füllstoff kommt als Komponente D bevorzugt natürlich vorkommender oder synthetisch hergestellter Talk zum Einsatz.

20

Reiner Talk hat die chemische Zusammensetzung $3\text{MgO}\cdot4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 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.

25

Natürlich vorkommende Talkmaterialien besitzen im allgemeinen nicht die oben aufgeführte Idealzusammensetzung, da sie durch partiellen Austausch des Magnesiums durch andere Elemente, durch partiellen Austausch von Silizium, durch z.B. Aluminium und/oder durch Verwachsungen mit anderen Mineralien wie z.B. Dolomit, Magnesit und Chlorit verunreinigt sind.

30

Als Komponente D kommen bevorzugt solche Talktypen mit besonders hoher Reinheit zum Einsatz. Diese sind gekennzeichnet durch 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.-%. Besonders bevorzugte Talktypen zeichnen sich des Weiteren durch einen Al₂O₃-Gehalt von kleiner als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 1 Gew.-%, insbesondere kleiner als 0,7 Gew.-%, aus.

35

Vorteilhaft ist insbesondere der Einsatz des Talkes in Form von feinvermahlenen Typen mit einer mittleren Partikeldurchmesser d_{50} von <10 μm , bevorzugt <5 μm , besonders bevorzugt <2 μm , ganz besonders bevorzugt \leq 1,5 μm .

- 5 Der Talk kann oberflächenbehandelt, z.B. silanisiert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit dem Polymer zu gewährleisten.

Im Hinblick auf die Verarbeitung und Herstellung der Formmassen ist der Einsatz kompakterer Talks vorteilhaft.

10

Die Komponente D kann als Pulver und/oder als Granulat eingesetzt werden.

Die Komponente D kommt in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-Teilen, bevorzugt von 0,1 bis 20 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 15 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile, zum Einsatz.

Beispiele**Komponente A-1**

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol-A mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht \bar{M}_w von 28000 g/mol (bestimmt durch GPC). Das Polycarbonat liegt als Granulat vor und enthält etwa 150 ppm VOCs.

Komponente A-2

Lineares Polycarbonat-Granulat auf Basis Bisphenol-A mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht \bar{M}_w von 28000 g/mol (bestimmt durch GPC). Das Polycarbonat liegt als Pulver vor und enthält etwa 150 ppm VOCs.

Komponente B

Pulverförmiges ABS-Pfropfpolymerisat mit Kern-Schale Struktur hergestellt in Emulsionspolymerisation bestehend aus 40 Gew.-% Styrol-Acrylnitril Copolymer mit einem Verhältnis von Styrol zu Acrylnitril von 72 : 28 Gew.-% als Hülle auf 60 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von 0,3 µm als Kern, wobei die Pfropfgrundlage aus reinem Polybutadienkautschuk besteht. Das Pfropfpolymerisat enthält insgesamt ca. 0,4 Gew.-% (4000 ppm) VOCs und besitzt einen Wassergehalt (Restfeuchte) von ca. 1,0 Gew.-%.

Komponente C-1

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_w von 130000 g/mol (Messung per GPC in Dimethylformamid bei 20°C). Das Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat wurde in Massepolymerisation unter Verwendung von Ethylbenzol als Lösungsmittel hergestellt. Das Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat enthält insgesamt ca. 1000 ppm VOCs. Komponente C-1 wird in Granulatform eingesetzt

Komponente C-2

Präcompound aus einem in Emulsion herstellten ABS-Pfropfpolymerisat und einem in Massepolymerisation unter Verwendung von Ethylbenzol als Lösungsmittel herstellten SAN-Polymerisat. Der Präcompound C-2 weist ein Acrylnitril : Butadien : Styrol-Gewichtsverhältnis von 20:28:52 Gew.-% auf und enthält freies, d.h. nicht chemisch an den Kautschuk angebundenen SAN mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 100000 g/mol (Messung per GPC in

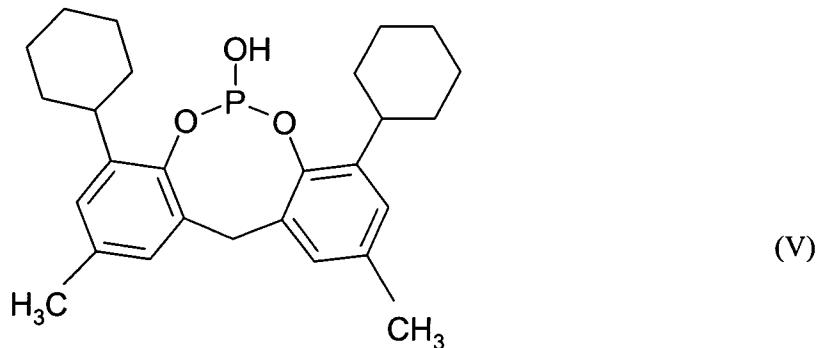
Dimethylformamid bei 20°C). Komponente C-2 enthält insgesamt ca. 300 ppm VOCs und wird in Granulatform eingesetzt.

Komponente C-3

- 5 ABS-Pfropfpolymerisat hergestellt in Emulsionspolymerisation mit einem Acrylnitril : Butadien : Styrol-Gewichtsverhältnis von 16 : 27 : 57 Gew.-%. Komponente C-3 enthält insgesamt ca. 1000 ppm VOCs und wird in Granulatform eingesetzt.

Komponente D

- 10 Komponente D-1: Phosphorigsäureester des Bis-(2-hydroxy-3-cyclohexyl-5-methyl-phenyl)-methans gemäß der folgenden Formel (V), wobei Komponente D-1 in Pulverform eingesetzt wird.



- 15 Komponente D-2: Pentaerithrittetraestearat als Entformungsmittel in Pulverform.
 Komponente D-3: Stabilisator Irganox® B900 (Ciba, Basel, Schweiz) in Pulverform.
 Komponente D-4: Antioxidanz Irganox 1076 (Ciba, Basel, Schweiz) in Pulverform.
 Komponente D-5: Wasserfreie Zitronensäure in Pulverform.

20

Herstellung und Prüfung der Formmassen

Auf einem Zweischneckenextruder Evolum® 32 HT der Fa. Clextral (Frankreich) mit Verhältnis Länge zu Durchmesser L/D = 36 – nachfolgend ZSK Evolum® genannt – wurden gemäß nachfolgend beschriebenen Verfahren folgende Zusammensetzung hergestellt:

25

Beispiele 1 bis 5

42,7 Gew.-Teile Komponente A-1

25,2 Gew.-Teile Komponente B

31,2 Gew.-Teile Komponente C-1
0,15 Gew.-Teile Komponente D-1
0,75 Gew.-Teile Komponente D-2

- 5 Der Gehalt der durch die polymeren Rohstoffe A bis C in den Compoundierungsprozess eingetragenen VOCs, das heißt die Summe der jeweils mit den jeweiligen prozentualen Anteilen der Komponenten A bis C in der Zusammensetzung gewichteten VOC-Gehalte dieser Ausgangsrohstoffe, betrug bei den Beispielen 1 bis 5 etwa 1380 ppm.

10 Beispiele 6 bis 9

70,23 Gew.-Teile Komponente A-1
9,0 Gew.-Teile Komponente B
4,8 Gew.-Teile Komponente C-1
15,0 Gew.-Teile Komponente C-2
15 0,75 Gew.-Teile Komponente D-2
0,10 Gew.-Teile Komponente D-3
0,10 Gew.-Teile Komponente D-4
0,02 Gew.-Teile Komponente D-5

- 20 Der Gehalt der durch die polymeren Rohstoffe A bis C in den Compoundierungsprozess eingetragenen VOCs, dass heißt die Summe der jeweils mit den jeweiligen prozentualen Anteilen der Komponenten A bis C in der Zusammensetzung gewichteten VOC-Gehalte dieser Ausgangsrohstoffe, betrug bei den Beispielen 6 bis 9 etwa 560 ppm.

25 Beispiele 10 bis 12

40,7 Gew.-Teile Komponente A-1
3,81 Gew.-Teile Komponente A-2
5,9 Gew.-Teile Komponente C-1
48,4 Gew.-Teile Komponente C-3
30 0,74 Gew.-Teile Komponente D-2
0,15 Gew.-Teile Komponente D-3
0,20 Gew.-Teile Komponente D-4
0,10 Gew.-Teile Komponente D-5

- 35 Der Gehalt der durch die polymeren Rohstoffe A bis C in den Compoundierungsprozess eingetragenen VOCs, das heißt die Summe der jeweils mit den jeweiligen prozentualen Anteilen

der Komponenten A bis C in der Zusammensetzung gewichteten VOC-Gehalte dieser Ausgangsrohstoffe, betrug bei den Beispielen 1 bis 5 etwa 790 ppm.

- 5 Die aus der jeweiligen Compoundierung resultierenden Granulate wurden auf einer Spritzgussmaschine (Fa. Arburg) bei einer Schmelzetemperatur von 260°C und einer Werkzeugtemperatur von 80°C zu Probekörpern der Abmessung 80 mm x 10 mm x 4 mm verarbeitet.
- 10 Die Duktilität wird beurteilt anhand des Kerbschlagzähigkeitswertes a_k gemessen gemäß ISO 180-1A bei 23°C und -30°C und anhand des Bruchbildes, das im Kerbschlagzähigkeitsversuch unter diesen Bedingungen resultiert.

Die Wärmeformbeständigkeit wird beurteilt anhand des Vicat B120-Wertes gemessen gemäß ISO 15 306.

Die Schmelzefließfähigkeit wird beurteilt anhand der Schmelzevolumenfließrate (MVR) gemessen gemäß ISO 1133 bei einer Temperatur von 260°C und einer Stempellast von 5 kg.

- 20 Zur Bestimmung des VOC-Gesamtgehaltes sowie des Gehaltes an 1,3-Butadien, wird die Granulatprobe in einem verschlossenen Headspace-Vial mit γ -Butyrolacton mehrere Stunden bei 50°C behandelt. Die Analyse erfolgt mit der Headspace-Gaschromatographie mit Flammenionisations-Detektor unter Verwendung eines internen Standards.
- 25 Alle Angaben zur Einsatzmenge einer Komponente in Gew.-Teile sind in den nachfolgenden (Vergleichs-)Beispielen jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile.

Beispiel 1 (Vergleich)

- 30 Eine Mischung (i) bestehend aus 9,1 Gew.-Teilen pulverförmiger Komponente B , 0,15 Gew.-Teilen pulverförmiger Komponente D-1 und 0,75 Gew.-Teilen pulverförmiger Komponente D-2 wurde unter Verwendung eines mechanischen Mischers vom Typ CM100 der Fa. Mixaco Dr. Herfeld GmbH & Co. KG Maschinenfabrik (Neuenrade, Deutschland) – nachfolgend Mixaco-Mischer genannt – hergestellt. Im Schritt (ii) wurde diese Mischung über einen separaten Dosiertrichter gemeinsam mit den ebenfalls jeweils über separate Vorlagebehälter dosierten Komponenten A-1, C-1 und der Restmenge von 16,1 Gew.-Teilen an Komponente B in die
- 35

Einzugszone (3) des ZSK Evolum® gegeben, siehe Abbildung 1. Die resultierende Mischung wurde in der Aufschmelz- und Knetzone (5) des ZSK Evolum®s auf eine Temperatur von etwa 260 °C gebracht und dadurch aufgeschmolzen, bei dieser Temperatur geknetet und dadurch die verflüssigten Komponenten ineinander vordispersiert. In einer Dispergier-/Mischzone (6) erfolgte 5 eine Nachdispergierung. Die so compoundierte Mischung wurde in der folgenden Entgasungszone (7) des ZSK Evolum® durch Anlegen eines Unterdrucks von etwa $p_{abs} = 100$ mbar (absolut) an die Schmelze entgast. Die entgaste Schmelze wurde danach über eine Düse (9) aus dem ZSK Evolum® geführt, im Verfahrensschritt (iii) der resultierende Schmelzestrang zur Abkühlung und Verfestigung durch ein auf 30°C temperiertes Wasserbad (10) geführt, und der erstarrte 10 Polymerstrang nachfolgend mittels eines Stranggranulators (11) granuliert. Die Temperatur der Schmelze beim Austritt aus der Extruderdüse (9) betrug etwa 290°C.

Beispiel 2

Das Verfahren unterscheidet sich vom Vergleichsbeispiel 1 in der Herstellung der 15 Pulvermischung, bei der 9,1 Gew.-Teile der Komponente B zunächst mit 1,1 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D an Wasser beaufschlagt wurden, eine erste Homogenisierung im Mixaco-Mischer erfolgte, danach 0,15 Gew.-Teile pulverförmige Komponente D-1 und 0,75 Gew.-Teile pulverförmige Komponente D-2 zugegeben wurden und erneut unter Verwendung des Mixaco-Mischers gemischt wurde. Die so hergestellte, mit Wasser 20 beaufschlagte Pulvermischung war rieselfähig und wies einen Gehalt an zugegebenem Wasser von 10 Gew.-% auf. Diese Mischung wurde im Verfahren gemäß schematischer Darstellung in Abbildung 1 über einen separaten Dosiertrichter gemeinsam mit den ebenfalls jeweils über separate Vorlagebehälter dosierten Komponenten A-1, C-1 und der Restmenge von 16,1 Gew.-Teilen an Komponente B in die Einzugszone (3) des ZSK Evolum® gegeben. Die resultierende 25 Mischung wurde in der Aufschmelz- und Knetzone (5) des ZSK Evolum®s auf eine Temperatur von etwa 260 bis 280°C gebracht, dadurch aufgeschmolzen und das Wasser verdampft, bei dieser Temperatur geknetet und dadurch die verflüssigten Komponenten ineinander vordispersiert. In einer Dispergier-/Mischzone (6) erfolgte eine Nachdispergierung. Die so compoundierte Mischung wurde in der folgenden Entgasungszone (7) des ZSK Evolum® durch Anlegen eines 30 Unterdrucks von etwa 100 mbar (absolut) an die Schmelze entgast. Die entgaste Schmelze wurde danach über eine Düse (9) aus dem ZSK Evolum® geführt, der resultierende Schmelzestrang zur Abkühlung und Verfestigung durch ein auf 30°C temperiertes Wasserbad (10) geführt, und der erstarrte Polymerstrang nachfolgend mittels eines Stranggranulators (11) granuliert. Die mittlere 35 Verweilzeit, in der die Polymerschmelze im Zweiwellenextruder in Kontakt mit Wasserdampf stand, dass heißt die mittlere Verweilzeit der Schmelze im Extruderabschnitt zwischen erster

Knetzone und Entgasungszone, betrug in diesem Verfahren etwa 25 s . Die Temperatur der Schmelze beim Austritt aus der Extruderdüse (9) betrug etwa 290°C.

Beispiel 3

- 5 Das Verfahren unterscheidet sich vom Beispiel 2 lediglich in der Herstellung der Pulvermischung, bei der 9,1 Gew.-Teile der pulverförmigen Komponente B zunächst mit 2,5 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D an Wasser beaufschlagt wurden, eine erste Homogenisierung im Mixaco-Mischer erfolgte, danach 0,15 Gew.-Teile pulverförmige Komponente D-1 und 0,75 Gew.-Teile pulverförmige Komponente D-2 zugegeben wurden und
10 erneut unter Verwendung des Mixaco-Mischers gemischt wurde. Die so hergestellte, mit Wasser beaufschlagte Pulvermischung war rieselfähig und wies einen Gehalt an zugegebenem Wasser von 20 Gew.-% auf.

Beispiel 4 (Vergleich)

- 15 Das Verfahren unterscheidet sich vom Beispiel 2 lediglich in der Herstellung der Pulvermischung, bei der 9,1 Gew.-Teile der pulverförmigen Komponente B zunächst mit 4,3 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D an Wasser beaufschlagt wurden, eine erste Homogenisierung im Mixaco-Mischer erfolgte, danach 0,15 Gew.-Teile pulverförmige Komponente D-1 und 0,75 Gew.-Teile pulverförmige Komponente D-2 zugegeben wurden und
20 erneut unter Verwendung des Mixaco-Mischers gemischt wurde. Die so hergestellte, mit Wasser beaufschlagte Pulvermischung war rieselfähig und wies einen Gehalt an zugegebenem Wasser von 30 Gew.-% auf. Bei der Extrusion kam es nach kurzer Zeit zu Problemen aufgrund von rückstauender Feuchte im Einzugsbereich des ZSK Evolum®. Die Compoundierung musste infolge dessen abgebrochen werden.

25

Beispiel 5

- Das Verfahren unterscheidet sich vom Beispiel 4 lediglich dadurch, dass die gemäß Beispiel 4 hergestellte, mit 30 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Pulvermischung, beaufschlagte Pulvermischung nicht gemeinsam mit den übrigen Komponenten über einen separaten
30 Dosiertrichter in die Einzugszone (3) des ZSK Evolum® gegeben, sondern im Verfahren gemäß schematischer Darstellung in Abbildung 2 über einen Seitenextruder (13) zwischen Aufschmelz-/Knetzone (5) einerseits und Dispergier-/Mischzone (6) andererseits direkt in die vorgemischte Schmelze der Mischung der übrigen Komponenten eindosiert, nachfolgend in der Dispergier-/Mischzone (6) die gesamte Mischung dispergiert und die so resultierende Schmelze der
35 Polymermischung in der folgenden Entgasungszone (7) des ZSK Evolum® durch Anlegen eines Unterdrucks von $p_{abs} = 100$ mbar (absolut) an die Schmelze entgast wurde. Die mittlere

Verweilzeit, in der die Polymerschmelze im Zweiwellenextruder in Kontakt mit Wasserdampf stand, das heißt die mittlere Verweilzeit der Schmelze im Extruderabschnitt zwischen Seitenextruder und Entgasungszone, betrug in diesem Verfahren etwa 15 s. Die Temperatur der Schmelze beim Austritt aus der Extruderdüse (9) betrug etwa 290°C.

5

Beispiel 6 (Vergleich)

Es wurde im Mixaco-Mischer eine Mischung aus den pulvelförmigen Komponenten B und D2 bis D5 hergestellt. Diese Mischung wurde im Verfahren gemäß schematischer Darstellung in Abbildung 1 über einen separaten Dosiertrichter gemeinsam mit den ebenfalls jeweils über separate Vorlagebehälter dosierten Komponenten A-1, C-1 und C-2 in den Einzugszone (3) des ZSK Evolum® gegeben. Die resultierende Mischung wurde in der Aufschmelz- und Knetzone (5) des ZSK Evolum®s auf eine Temperatur von etwa 260 bis 280°C gebracht und dadurch aufgeschmolzen, bei dieser Temperatur geknetet und dadurch die verflüssigten Komponenten ineinander vordispersiert. In einer Dispergier-/Mischzone (6) erfolgte eine Nachdispergierung. 10 Die so compoundierte Mischung wurde in der folgenden Entgasungszone (7) des ZSK Evolum® durch Anlegen eines Unterdrucks von etwa $p_{abs} = 100$ mbar (absolut) an die Schmelze entgast. Die entgaste Schmelze wurde dann über eine Düse (9) aus dem ZSK Evolum® geführt, der resultierende Schmelzestrang zur Abkühlung und Verfestigung durch ein auf 30°C temperiertes Wasserbad (10) geführt, und der erstarnte Polymerstrang nachfolgend mittels eines 15 Stranggranulators (11) granuliert. Die Temperatur der Schmelze beim Austritt aus der Stranggranulator (11) betrug etwa 300°C.

20

Beispiel 7

Das Verfahren unterscheidet sich vom Vergleichsbeispiel 6 in der Herstellung der Pulvermischung, bei der die Komponente B zunächst mit 1,1 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D an Wasser beaufschlagt wurde, eine erste Homogenisierung im Mixaco-Mischer erfolgte, danach die Komponenten D2 bis D5 zugegeben wurden und erneut unter Verwendung des Mixaco-Mischers gemischt wurde. Die so hergestellte, mit Wasser beaufschlagte Pulvermischung war rieselfähig und wies einen Gehalt an zugegebenem Wasser von 10 Gew.-% auf. Diese Mischung wurde über einen separaten Dosiertrichter gemeinsam mit den ebenfalls jeweils über separate Vorlagebehälter dosierten Komponenten A-1, C-1 und C-2 in die Einzugszone (3) des ZSK Evolum® gegeben. Die resultierende Mischung wurde in der Aufschmelz- und Knetzone (5) des ZSK Evolum®s auf eine Temperatur von etwa 260 bis 280°C gebracht, dadurch aufgeschmolzen und das Wasser verdampft, bei dieser Temperatur geknetet und dadurch die verflüssigten Komponenten ineinander vordispersiert. In einer Dispergier-/Mischzone 25 (6) erfolgte eine Nachdispergierung. Die so compoundierte Mischung wurde in der folgenden

Entgasungszone (7) des ZSK Evolum® durch Anlegen eines Unterdrucks von etwa $p_{abs} = 100$ mbar (absolut) an die Schmelze entgast. Die entgaste Schmelze wurde danach über eine Düse (9) aus dem ZSK Evolum® geführt, der resultierende Schmelzestrang zur Abkühlung und Verfestigung durch ein auf 30°C temperiertes Wasserbad (10) geführt, und der erstarrte Polymerstrang 5 nachfolgend mittels eines Stranggranulators (11) granuliert. Die mittlere Verweilzeit, in der die Polymerschmelze im Zweiwellenextruder in Kontakt mit Wasserdampf steht, das heißt die mittlere Verweilzeit der Schmelze im Extruderabschnitt zwischen erster Knetzone und Entgasungszone, betrug in diesem Verfahren etwa 25 s. Die Temperatur der Schmelze beim Austritt aus der Extruderdüse (9) betrug etwa 300°C.

10

Beispiel 8

Es wurde eine Pulvermischung hergestellt, indem die pulvelförmige Komponente B zunächst mit 2,5 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D an Wasser beaufschlagt wurde, eine erste Homogenisierung im Mixaco-Mischer erfolgt, danach die Komponenten D2 bis 15 D5 zugegeben wurden und erneut unter Verwendung des Mixaco-Mischers gemischt wird. Die so hergestellte, mit Wasser beaufschlagte Pulvermischung war rieselfähig und wies einen Gehalt an zugegebenem Wasser von 20 Gew.-% auf. Analog zum Beispiel 5 wurden die Komponenten A, C-1 und C-2 im Verfahren gemäß schematischer Darstellung in Abbildung 2 über separate Dosiertrichter (2) in die Einzugszone (3) des ZSK Evolum® gegeben. Die resultierende Mischung 20 wurde in der Aufschmelz- und Knetzone (5) des ZSK Evolum®s auf eine Temperatur von etwa 260 bis 280°C gebracht und dadurch aufgeschmolzen, bei dieser Temperatur geknetet und die verflüssigten Komponenten der Zusammensetzung dadurch ineinander vordispersiert. In die so compoundierte Polymerschmelze wurde per Seitenextruder (13) die mit Wasser beaufschlagte Pulvermischung eingeführt und die Komponenten der Zusammensetzung in der folgenden 25 Dispergier-/Mischzone (6) nochmals ineinander dispersiert.. In der folgenden Entgasungszone (7) des ZSK Evolum® wurde die Polymerlegierung durch Anlegen eines Unterdrucks von etwa 100 mbar (absolut) an die Schmelze entgast. Die entgaste Schmelze wurde über eine Düse (9) aus dem ZSK Evolum® geführt, der resultierende Schmelzestrang zur Abkühlung und Verfestigung durch ein auf 30°C temperiertes Wasserbad (10) geführt, und der erstarrte Polymerstrang nachfolgend 30 mittels eines Stranggranulators (11) granuliert. Die mittlere Verweilzeit, in der die Polymerschmelze im Zweiwellenextruder in Kontakt mit Wasserdampf steht, das heißt die mittlere Verweilzeit der Schmelze im Extruderabschnitt zwischen Seitenextruder und Entgasungszone, betrug in diesem Verfahren etwa 15 s. Die Temperatur der Schmelze beim Austritt aus der Extruderdüse (9) betrug etwa 300°C.

35

Beispiel 9

Beispiel 9 unterscheidet sich von Beispiel 8 lediglich darin, dass bei der Herstellung der Pulvermischung 4,3 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D an Wasser beaufschlagt wurden. Die so hergestellte, mit Wasser beaufschlagte Pulvermischung war 5 rieselfähig und wies einen Gehalt an zugegebenem Wasser von 30 Gew.-% auf. Die Temperatur der Schmelze beim Austritt aus der Extruderdüse (9) betrug etwa 300°C.

Beispiel 10 (Vergleich)

Es wurde im Mixaco-Mischer eine Mischung aus den pulverförmigen Komponenten A-2 und D-2 10 bis D-5 hergestellt. Diese Vormischung wurde im Verfahren gemäß schematischer Darstellung in Abbildung 1 über einen separaten Dosiertrichter (1) gemeinsam mit den ebenfalls jeweils über separate Vorlagebehälter (2) dosierten Komponenten A-1, C-1 und C-3 in die Einzugszone (3) des ZSK Evolum® gegeben. Die resultierende Mischung wurde in der Aufschmelz- und Knetzone (5) des ZSK Evolum®s auf eine Temperatur von etwa 260 bis 280°C gebracht und dadurch 15 aufgeschmolzen, bei dieser Temperatur geknetet und dadurch die verflüssigten Komponenten ineinander vordispersiert. In einer Dispergier-/Mischzone (6) erfolgte eine Nachdispergierung. Die so compoundierte Mischung wurde in der folgenden Entgasungszone (7) des ZSK Evolum® durch Anlegen eines Unterdrucks von etwa $p_{abs} = 100$ mbar (absolut) an die Schmelze entgast. Die 20 entgaste Schmelze wurde dann über eine Düse (9) aus dem ZSK Evolum® geführt, der resultierende Schmelzestrang zur Abkühlung und Verfestigung durch ein auf 30°C temperiertes Wasserbad (10) geführt, und der erstarrte Polymerstrang nachfolgend mittels eines Stranggranulators (11) granuliert. Die Temperatur der Schmelze beim Austritt aus der Extruderdüse (9) betrug etwa 280°C.

Beispiel 11 (Vergleich)

Das Verfahren unterscheidet sich vom Vergleichsbeispiel 10 in der Herstellung der Pulvermischung, bei der die pulverförmigen Komponenten A-2 und D-2 bis D-5 zunächst mit 0,55 30 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D an Wasser beaufschlagt wurden und eine Homogenisierung im Mixaco-Mischer erfolgte. Die so hergestellte, mit Wasser beaufschlagte Pulvermischung war rieselfähig und wies einen Gehalt an zugegebenem Wasser von 10 Gew.-% auf. Analog zum Beispiel 5 wurden die Komponenten A, C-1 und C-3 im Verfahren gemäß schematischer Darstellung in Abbildung 2 über separate Dosiertrichter (2) in die Einzugszone (3) des ZSK Evolum® gegeben. Die resultierende Mischung wurde in der Aufschmelz- und Knetzone (5) des ZSK Evolum®s auf eine Temperatur von etwa 260 bis 280°C 35 gebracht und dadurch aufgeschmolzen, bei dieser Temperatur geknetet und die verflüssigten Komponenten der Zusammensetzung dadurch ineinander vordispersiert. In die so compoundierte

Polymerschmelze wurde per Seitenextruder (13) die mit Wasser beaufschlagte Pulvermischung eingeführt und die Komponenten der Zusammensetzung in der folgenden Dispergier-/Mischzone (6) ineinander dispergiert. In der folgenden Entgasungszone (7) des ZSK Evolum® wurde die Polymerlegierung durch Anlegen eines Unterdrucks von etwa $p_{abs} = 100$ mbar (absolut) an die Schmelze entgast. Die entgaste Schmelze wurde über eine Düse (9) aus dem ZSK Evolum® geführt, der resultierende Schmelzestrang zur Abkühlung und Verfestigung durch ein auf 30°C temperiertes Wasserbad (10) geführt, und der erstarrte Polymerstrang nachfolgend mittels eines Stranggranulators (11) granuliert. Die mittlere Verweilzeit, in der die Polymerschmelze im Zweiwellenextruder in Kontakt mit Wasserdampf steht, das heißt die mittlere Verweilzeit der Schmelze im Extruderabschnitt zwischen Seitenextruder und Entgasungszone, betrug in diesem Verfahren etwa 15 s. Die Temperatur der Schmelze beim Austritt aus der Extruderdüse (9) betrug etwa 280°C.

Beispiel 12 (Vergleich)

Das Verfahren unterscheidet sich vom Vergleichsbeispiel 11 lediglich darin, dass bei der Herstellung der Pulvermischung 1,25 Gew.-Teile bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D an Wasser eingesetzt wurden. Die so hergestellte, mit Wasser beaufschlagte Pulvermischung war rieselfähig und wies einen Gehalt an zugegebenem Wasser von 20 Gew.-% auf. Die Temperatur der Schmelze beim Austritt aus der Extruderdüse (9) betrug etwa 280°C.

20

Tabelle 1: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele und Vergleichsbeispiele

	1	2	3	5
(Vgl.)				
a_k (23°C) [kJ/m ²]	79	77	83	80
Bruchbild	duktil	duktil	duktil	duktil
a_k (-30°C) [kJ/m ²]	44	39	53	63
Bruchbild	duktil	duktil	duktil	duktil
MVR [ml/10min]	13	16	13	11
Vicat B120 [°C]	112	113	113	113
Restflüchtige				
Butadien [ppm]	1,3	0,9	0,8	0,9
Gesamt-VOC [ppm]	802	484	309	383

Tabelle 2: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele und Vergleichsbeispiele

	6	7	8	9
(Vgl.)				
a _k (23°C) [kJ/m ²]	49	49	49	51
Bruchbild	duktil	duktil	duktil	duktil
a _k (-30°C) [kJ/m ²]	45	46	44	45
Bruchbild	duktil	duktil	duktil	duktil
MVR [ml/10min]	11	12	14	12
Vicat B120 [°C]	132	133	134	134
Restflüchtige				
Butadien [ppm]	1,7	1,4	1,3	1,4
Gesamt-VOC [ppm]	191	97	75	84

Die Beispiele in den Tabellen 1 und 2 zeigen, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Reduktion von Butadienmonomeren von bis zu etwa 40% und von Gesamt-VOCs sogar von bis zu

5 etwa 60% gegenüber dem Verfahren gemäß Stand der Technik erzielt werden kann (vergleiche Beispiel 3 mit Vergleichsbeispiel 1 und Beispiel 8 mit Vergleichsbeispiel 6). Durch Erhöhung des Wassergehalts in der Pulvervormischung von 10 auf 20% werden die Restmonomere weiter reduziert (vergleiche Beispiele 2 und 3 sowie Beispiele 7 und 8). Eine Reduktion des Restflüchtigen-Gehalts gegenüber dem Stand der Technik wird sowohl bei Dosierung der 10 Pulvervormischung über den Haupteinzug (Beispiele 2 und 3 sowie Beispiel 7) als auch bei Dosierung der Pulvervormischung in die Schmelzemulsion der restlichen Blendkomponenten über einen Seitenextruder (Beispiel 5 sowie Beispiele 8 und 9) erreicht, wobei sich jedoch die Einbringung der Pulvervormischung über den Haupteinzug im Hinblick auf die Reduktion der Restflüchtigen als geringfügig vorteilhaft erweist (vergleiche Beispiele 3 und 5).

15

Die Beispiele in Tabelle 1 zeigen darüber hinaus, dass die Verwendung von Wasser als Schleppmittel gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgrund der schonenden Compoundierungsbedingungen (niedrige Temperaturen bei kurzer Verweilzeit) keinen negativen Einfluss auf die anwendungstechnischen Eigenschaften des Blends (Fließfähigkeit, Zähigkeit,

20 Wärmeformbeständigkeit) ausübt. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Integrität des Polycarbonatmolekulargewichtes sowie des Schlagzähmodifikators im erfindungsgemäßen Verfahren erhalten und unbeschadet bleibt. Der niedrigere Gehalt an 1,3-Butadien in den Zusammensetzungen, welche gemäß erfindungsgemäßer Verfahren hergestellt wurden, verglichen mit den Vergleichsbeispielen deutet darüber hinaus sogar darauf hin, dass die maximale

Temperatur (Hot-Spot-Temperatur) im erfindungsgemäßen Verfahren insgesamt niedriger ist als im Verfahren gemäß Stand der Technik.

Tabelle 3: Eigenschaften weiterer Vergleichsbeispiele

	10 (Vgl.)	11 (Vgl.)	12 (Vgl.)
a_k (23°C) [kJ/m ²]	65	55	53
Bruchbild	duktil	duktil	duktil
a_k (-30°C) [kJ/m ²]	63	51	48
Bruchbild	duktil	duktil	duktil
MVR [ml/10min]	10	9	9
Vicat B120 [°C]	114	113	110
Restflüchtige			
Butadien [ppm]	0,4	0,4	0,4
Gesamt-VOC [ppm]	285	280	285

5

Die Vergleichsbeispiele 10 bis 12 in Tabelle 3 zeigen, dass ein alternatives Verfahren, in welchem das Schleppmittel Wasser nicht auf ein saugfähiges Ppropfpolymer, sondern in vergleichbarer absoluter Menge auf eine Additivmischung auf Basis von Polycarbonatpulver als Träger aufgezogen wird, zu keiner vergleichbaren Reduktion der Restflüchtigengehalte führt. Somit wird

10 überraschend gefunden, dass das Verfahren der Wasserzuführung in die Polymerschmelze des Compounds von essentieller Bedeutung im Hinblick auf die Lösung der der Erfindung zugrundeliegenden Aufgabe ist. Eine Reduktion des Restflüchtigenniveaus wird überraschenderweise nur dann erzielt, wenn das Wasser aufgezogen auf eine saugfähiges Ppropfpolymer in das Compoundierungsverfahren eingebracht wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schlagzähmodifizierten Polymerzusammensetzungen enthaltend
 - 5 A) mindestens ein kautschukfreies organisches thermoplastisches Polymer,
 - B) mindestens ein pulverförmiges Ppropfpolymerisat aus
 - B.1) einem Vinyl(co)polymerisat als Hülle, und
 - B.2) einem Elastomer als Kern,wobei das Ppropfpolymerisat einen Restgehalt an flüchtigen organischen
 - 10 Verbindungen (VOC) von nicht mehr als 10000 ppm aufweist,
 - C) gegebenenfalls ein weiteres Polymerharz ausgewählt aus mindestens einem Polymer der Gruppe bestehend aus einem kautschukfreien Vinyl(co)polymer C.1 und einem granulatförmigen kautschukmodifizierten Vinyl(co)polymer C.2,
 - D) gegebenenfalls handelsübliche Polymeradditive verschieden von den Komponenten
- 15 A, B und C,
wobei
 - (i) eine Mischung mit einem Wassergehalt (bezogen auf diese im Schritt (i) hergestellte Mischung) von 2 bis 40 Gew.-%, hergestellt wird aus
 - der Gesamtmenge oder einer Teilmenge der eingesetzten Komponente B,
 - gegebenenfalls der Gesamtmenge oder Teilmengen der Komponenten A, C und/oder D
 - sowie 0,4 bis 7 Gew.-Teilen (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung aus A+B+C+D=100 Gew.-Teile) an Wasser,
 - (ii) die aus Schritt (i) resultierende Mischung mit den jeweiligen Gesamt Mengen bzw.
- 20 nach Schritt (i) verbliebenen Teilmengen der Komponenten A bis D der Zusammensetzung in einem Compoundierungsaggregat durch Zuführung thermischer und/oder mechanischer Energie auf eine Temperatur von 200°C bis 350°C aufgeheizt und dadurch aufgeschmolzen, gemischt, ineinander dispergiert und nachfolgend in einer Entgasungszone des Compoundierungsaggregats ent gast werden,
 - wobei das Compoundierungsaggregat eine Aufschmelz- und Mischzone oder eine kombinierte Aufschmelz- und Mischzone aufweist,
 - wobei die aus Schritt (i) resultierende Mischung vollständig oder optional jeweils teilweise zum einen gemeinsam mit den Restmengen der Komponenten A bis D der Zusammensetzung in eine Zone vor der Aufschmelzzone in das Compoundierungsaggregat, oder alternativ in eine Zone hinter der
- 25
- 30
- 35

Aufschmelzzone direkt in die vorgemischte Schmelze der in die Zone vor der Aufschmelzzone dosierten Komponenten der Zusammensetzung dosiert werden kann,

- wobei in der Entgasungszone des Compoundierungsaggregats ein absoluter Druck p_{abs} von höchstens 800 mbar eingestellt wird,
 - 5 (iii) die aus Schritt (ii) resultierende Schmelze bei Austritt aus dem Compoundierungsaggregat durch Abkühlen wieder verfestigt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in Schritt (i) 0,2 bis 7 Gew.-Teile (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung aus $A+B+C+D=100$ Gew.-Teile) an Wasser zugesetzt werden.
- 10 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in Schritt (ii) die mittlere Verweilzeit, in der die Schmelze der Zusammensetzung mit dem Wasser aus der in Schritt (i) hergestellten Mischung in Kontakt steht, auf maximal 90 s begrenzt ist.
- 15 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei als Compoundierungsaggregat ein Zweischneckenextruder eingesetzt wird.
- 20 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei der Zweischneckenextruder ein Längen/Durchmesser-Verhältnis der Schneckenwelle von 32 bis 44 aufweist.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei als Komponente A mindestens ein Polymer hergestellt durch Polykondensationsreaktion eingesetzt wird.
- 25 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei als Komponente A mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester eingesetzt wird.
- 30 8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei als Komponente B ein ABS-Pfropfpolymer oder MBS-Pfropfpolymer eingesetzt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Mischung gemäß Verfahrensschritt (i) ausschließlich aus pulvelförmigen Komponenten A bis D der Zusammensetzung und Wasser besteht.
- 35

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei im Verfahrensschritt (i) eine Mischung mit einem Wassergehalt (bezogen auf diese im Schritt (i) hergestellte Mischung) von 5 bis 32 Gew.-% hergestellt wird aus
- der Gesamtmenge oder einer Teilmenge der eingesetzten Komponente B,
 - gegebenenfalls der Gesamtmenge oder Teilmengen der Komponenten A, C und/oder D,
 - sowie 0,7 bis 5 Gew.-Teilen (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung aus $A+B+C+D=100$ Gew.-Teile) an Wasser.
- 10 11. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei im Verfahrensschritt (i) eine Mischung mit einem Wassergehalt (bezogen auf diese im Schritt (i) hergestellte Mischung) von 8 bis 25 Gew.-% hergestellt wird aus
- der Gesamtmenge oder einer Teilmenge der eingesetzten Komponente B,
 - gegebenenfalls der Gesamtmenge oder Teilmengen der Komponenten A, C und/oder D,
 - sowie 1,0 bis 3 Gew.-Teilen (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung aus $A+B+C+D=100$ Gew.-Teile) an Wasser.
12. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei im Verfahrensschritt (i) eine Mischung hergestellt wird bestehend aus
- 20 5 bis 15 Gew.-Teilen (bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile) Komponente B,
- 0 bis 5 Gew.-Teilen (bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile) pulverförmige Komponente D und
- 25 8 bis 25 Gew.-Teilen, bezogen auf die in diesem Schritt (i) hergestellte Mischung, Wasser.
13. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von schlagzähmodifizierten Polymerzusammensetzungen enthaltend
- 30 10 bis 95 Gew.-Teilen Komponente A,
- 3 bis 60 Gew.-Teile Komponente B,
- 0 bis 60 Gew.-Teile Komponente C, und
- 0 bis 30 Gew.-Teile Komponente D,
- wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile ist.

14. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von schlagzähmodifizierten Polymerzusammensetzungen enthaltend
5 40 bis 80 Gew.-Teilen Komponente A,
5 bis 30 Gew.-Teile Komponente B,
5 bis 35 Gew.-Teile Komponente C, und
0,5 bis 10 Gew.-Teile Komponente D,
wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile ist.
15. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei im Schritt (ii) die aus Schritt (i) resultierende Mischung vollständig gemeinsam mit den Restmengen der Komponenten A bis D der Zusammensetzung in eine Zone vor der Aufschmelzzone in das Compoundierungsaggregat dosiert wird.
16. Verfahren zur Herstellung von schlagzähmodifizierten Polymerzusammensetzungen
15 enthaltend
40 bis 80 Gew.-Teilen mindestens eines Polymers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester als Komponente A,
5 bis 30 Gew.-Teile mindestens eine Ppropfpolymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ABS-Ppropfpolymer oder MBS-Ppropfpolymer als Komponente B,
20 5 bis 35 Gew.-Teile Komponente C, und
0,5 bis 10 Gew.-Teile Komponente D,
wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile ist,
wobei
(i) eine Mischung hergestellt wird bestehend aus
25 5 bis 15 Gew.-Teilen (bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile) Komponente B,
0 bis 5 Gew.-Teilen (bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D = 100 Gew.-Teile) pulverförmige Komponente D und
30 8 bis 25 Gew.-Teilen, bezogen auf die in diesem Schritt (i) hergestellte Mischung, Wasser,
(ii) die aus Schritt (i) resultierende Mischung mit den jeweiligen Gesamtmengen bzw. nach Schritt (i) verbliebenen Teilmengen der Komponenten A bis D der Zusammensetzung in einem Zweiwellenextruder durch Zuführung thermischer und/oder mechanischer Energie auf eine Temperatur von 230°C bis 300°C aufgeheizt und dadurch aufgeschmolzen, gemischt, ineinander dispergiert und nachfolgend durch Anlegen eines Unterdrucks entgast werden,

- wobei das Compoundierungsaggregat mindestens jeweils eine, gegebenenfalls kombinierte Aufschmelz- und Mischzone sowie mindestens eine Entgasungszone aufweist,
 - wobei die aus Schritt (i) resultierende Mischung vollständig gemeinsam mit den Restmengen der Komponenten A bis D der Zusammensetzung in eine Zone vor der Aufschmelzzone in das Compoundierungsaggregat dosiert wird,
 - wobei in der Entgasungszone des Compoundierungsaggregats ein absoluter Druck p_{abs} von höchstens 500 mbar eingestellt wird,
 - wobei die mittlere Verweilzeit, in der die Schmelze der Zusammensetzung mit dem Wasser aus der in Schritt (i) hergestellten Mischung in Kontakt steht, auf maximal 60 s begrenzt ist,
- 5
- (iii) die aus Schritt (ii) resultierende Schmelze bei Austritt aus dem Compoundierungsaggregat durch Abkühlen wieder verfestigt wird.
- 10

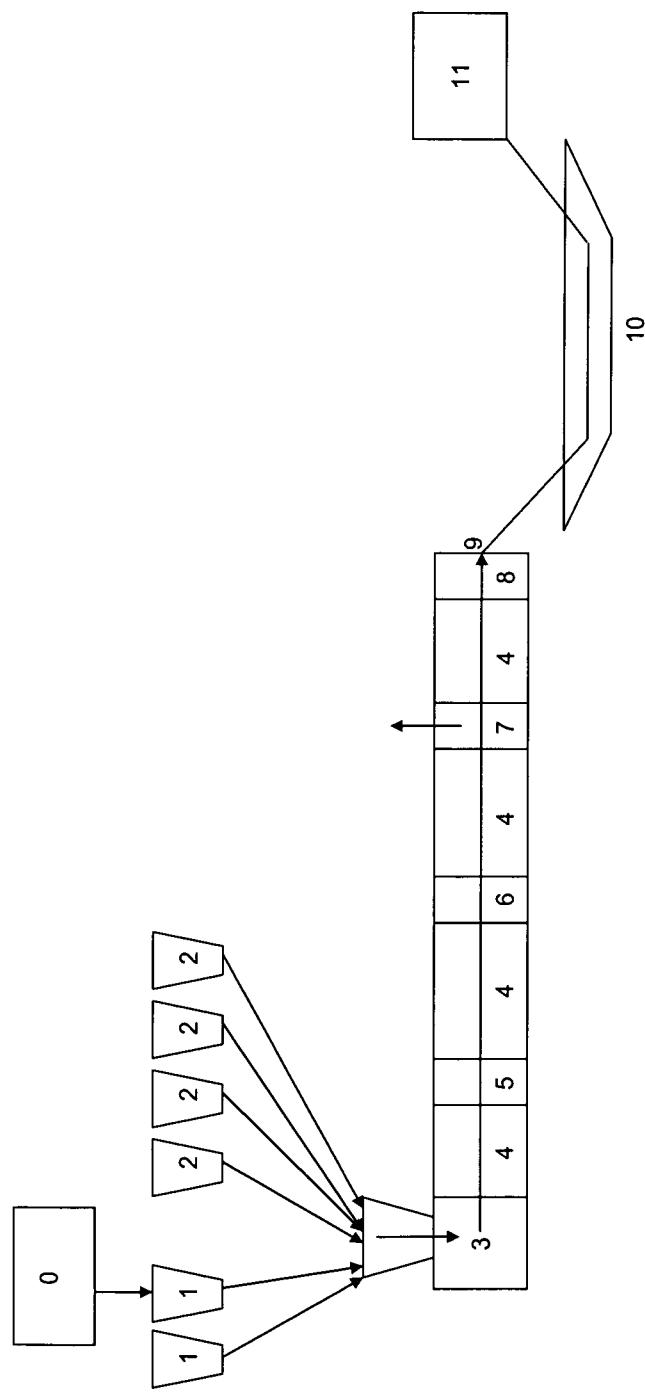


Abbildung 1

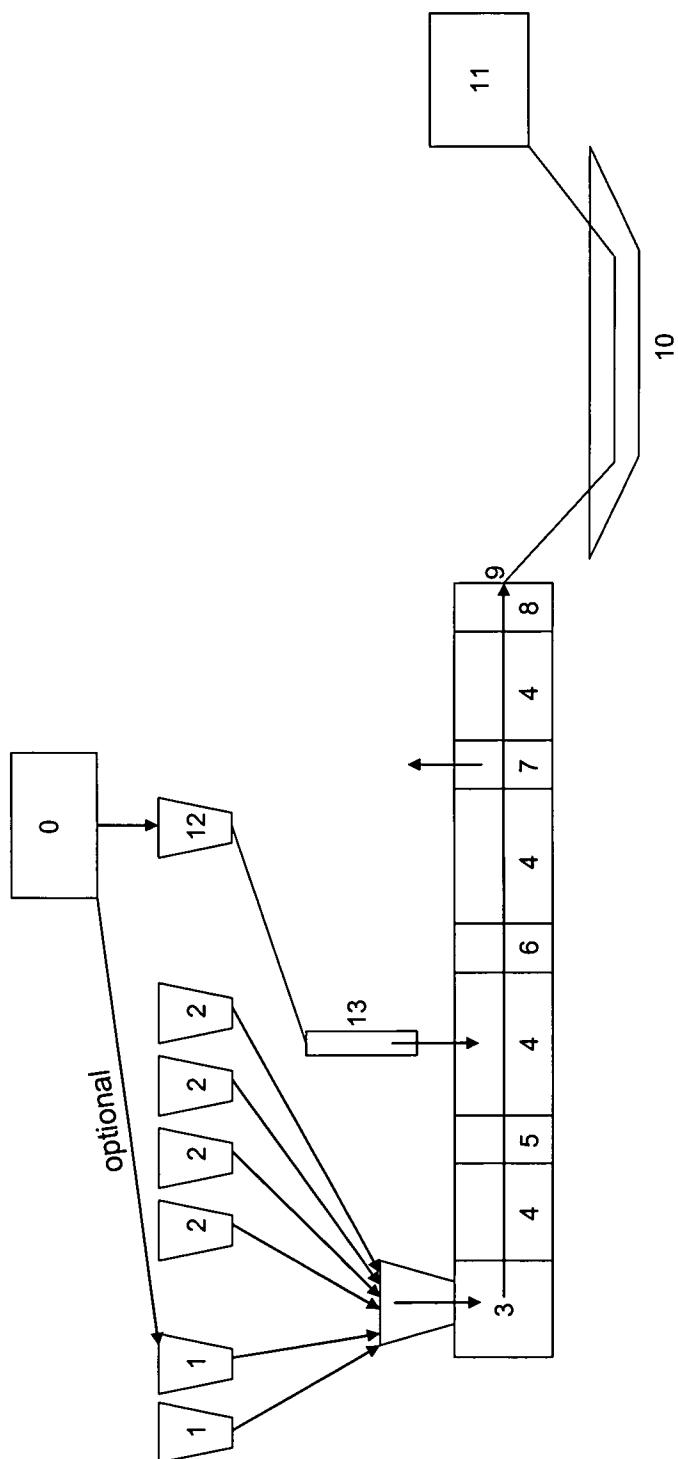


Abbildung 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/000800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J3/00 C08L69/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J C08L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 32 06 184 A1 (BASF AG [DE]) 9 September 1982 (1982-09-09) page 11, line 30 – page 12, line 2; claims 1,2; example -----	1-16
X	EP 1 471 093 A1 (BAYER AG [DE] LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 27 October 2004 (2004-10-27) paragraphs [0001], [0058], [0059], [0067] – [0076]; claims 1,3,5-7 -----	1-16
X	EP 0 867 463 A1 (BAYER AG [DE]) 30 September 1998 (1998-09-30) column 5, line 31 – line 32; claims 1,6,9,11; examples -----	1,2,4-15
X	EP 0 534 235 A1 (BASF AG [DE]) 31 March 1993 (1993-03-31) claim 1; examples -----	1-5,8-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 7 April 2010	Date of mailing of the international search report 14/04/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lohner, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/000800

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 3206184	A1	09-09-1982	NONE		
EP 1471093	A1	27-10-2004	AT 360042 T CN 1609134 A DE 10318109 A1 ES 2285301 T3 JP 2004323847 A KR 20040091590 A US 2005014897 A1		15-05-2007 27-04-2005 11-11-2004 16-11-2007 18-11-2004 28-10-2004 20-01-2005
EP 0867463	A1	30-09-1998	AU 729556 B2 AU 5840398 A BR 9801138 A CN 1194998 A DE 19713039 A1 ES 2227737 T3 JP 3342399 B2 JP 10273577 A US 6153692 A		01-02-2001 01-10-1998 18-01-2000 07-10-1998 01-10-1998 01-04-2005 05-11-2002 13-10-1998 28-11-2000
EP 0534235	A1	31-03-1993	DE 4131872 A1		08-04-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/000800

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08J3/00 C08L69/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J C08L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 32 06 184 A1 (BASF AG [DE]) 9. September 1982 (1982-09-09) Seite 11, Zeile 30 – Seite 12, Zeile 2; Ansprüche 1,2; Beispiel -----	1-16
X	EP 1 471 093 A1 (BAYER AG [DE] LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 27. Oktober 2004 (2004-10-27) Absätze [0001], [0058], [0059], [0067] – [0076]; Ansprüche 1,3,5-7 -----	1-16
X	EP 0 867 463 A1 (BAYER AG [DE]) 30. September 1998 (1998-09-30) Spalte 5, Zeile 31 – Zeile 32; Ansprüche 1,6,9,11; Beispiele -----	1,2,4-15
X	EP 0 534 235 A1 (BASF AG [DE]) 31. März 1993 (1993-03-31) Anspruch 1; Beispiele -----	1-5,8-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

7. April 2010

14/04/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lohner, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/000800

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3206184	A1 09-09-1982	KEINE	
EP 1471093	A1 27-10-2004	AT 360042 T CN 1609134 A DE 10318109 A1 ES 2285301 T3 JP 2004323847 A KR 20040091590 A US 2005014897 A1	15-05-2007 27-04-2005 11-11-2004 16-11-2007 18-11-2004 28-10-2004 20-01-2005
EP 0867463	A1 30-09-1998	AU 729556 B2 AU 5840398 A BR 9801138 A CN 1194998 A DE 19713039 A1 ES 2227737 T3 JP 3342399 B2 JP 10273577 A US 6153692 A	01-02-2001 01-10-1998 18-01-2000 07-10-1998 01-10-1998 01-04-2005 05-11-2002 13-10-1998 28-11-2000
EP 0534235	A1 31-03-1993	DE 4131872 A1	08-04-1993