

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00780 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 23/00**, 59/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07129

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juni 2001 (22.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 30 553.9 29. Juni 2000 (29.06.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

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

Veröffentlicht:

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

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DAMES, Burkhardt** [DE/DE]; Silvanerweg 6, 64646 Heppenheim (DE).
ZIEGLER, Bernd [DE/DE]; Ludwig-Hartmann-Weg 7, 67161 Gönheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: STABILISED THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: STABILISIERTE THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic moulding materials containing A) 29 to (100 wt. % minus 1 ppb) of at least one thermoplastic polymer, B) 1 ppb to 1 wt. % of at least one polyethylene inimin homopolymer or copolymer, as well as C) 0 to 70 wt. % of other additives, as the essential constituents thereof. The weight percent of constituents A) to C) amounts to 100 % in every case.

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten A) 29 bis (100 Gew.-% minus 1 ppb) mindestens eines thermoplastischen Polymeren, B) 1 ppb bis 1 Gew.-% mindestens eines Polyethyleniminhomo- oder -copolymerisates, sowie darüber hinaus C) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Gewichtsprozent der Komponenten A) bis C) stets 100 % ergeben.



WO 02/00780 A2

Stabilisierte thermoplastische Formmassen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

- 10 A) 29 bis (100 Gew.-% minus 1 ppb) mindestens eines thermoplastischen Polymeren,
- B) 1 ppb bis 1 Gew.-% mindestens eines Polyethyleniminhomo- oder -copolymerisates,
- 15 sowie darüber hinaus
- C) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis C) stets 100 %
20 ergeben.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art sowie die hierbei erhältlichen Formkörper jeglicher Art. Außerdem
25 betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Erhöhung der thermischen Stabilität, insbesondere bei thermischer Belastung und/oder Die-
selkraftstoffbeständigkeit von Polyoxymethylenen, sowie die hier-
bei erhältlichen Polyoxymethylenformkörper. Darüberhinaus be-
trifft die Erfindung die Verwendung von Polyethyleniminhomo- oder
30 -copolymerisaten zur Erhöhung der thermischen Stabilität, ins-
besondere bei thermischer Belastung und/oder der Dieseldieselkraftstoffbeständigkeit von Polyoxymethylenen.

Zum Stande der Technik gehört Thermoplaste, insbesondere Polyoxy-
35 methylen-Formmassen durch geeignete Additive zu stabilisieren. Zu diesem Zwecke werden beispielsweise Antioxidantien, wie z.B. sterisch gehinderte Phenolderivate zugesetzt. Derartige Phenol-
derivate sind z.B. in der DE-A-27 02 661 zusammengestellt. Nach der Lehre der EP-A-19 761 werden glasfaserverstärkten Polyoxyme-
40 thylen-Formmassen zur Verbesserung der Schlagzähigkeit Alkoxy-methylmelamine einverleibt. Polyoxymethylen-Formmassen, die gegen die Einwirkung von Wärme im Temperaturbereich von 100 bis 150°C über einen längeren Zeitraum stabilisiert sind, werden nach Anga-
ben der EP-A-52 740 durch den Zusatz eines teilveretherten spe-
45 ziellen Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes erhalten. Die DE-A-3 011 280 beschreibt stabilisierte Oxymethylencopolymermas-
sen, die als Stabilisator eine Mischung aus mindestens einem ami-

2

nosubstituierten Triazins, mindestens einem sterisch gehinderten Phenol und mindestens einer metallhaltigen Verbindung enthalten. Die metallhaltigen Verbindungen bestehen hierbei vorzugsweise aus Kalium-, Calcium-, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumcarbonat.

5

Trotz dieser Maßnahmen besitzen bekannte Polyoxymethylen-Formmassen jedoch für einige Anwendungen eine nicht ausreichende thermische Stabilität, die die Verarbeitung zu Formkörpern nachteilig beeinflusst und beispielsweise zu Ablagerungen am Formwerkzeug
10 oder zur Verschlechterung der Entformbarkeit beitragen und/oder beim späteren Gebrauch der Formkörper zu Verfärbungen und Verminderungen der mechanischen Eigenschaften führt. Nachteilig ist ferner, daß die Mischung noch Formaldehydaddukte enthalten können, welche bei der Verarbeitung bei erhöhten Temperaturen durch
15 Formaldehydabspaltung zu Geruchsbelästigungen führen können.

Aus den DE-A 36 28 560, DE-A 36 28 561 und DE-A 36 28 562 sind Polyoxymethylen-Formmassen bekannt, die als Stabilisatoren eine Mischung aus sterisch gehinderten Phenolen und Erdalkalisilikaten
20 und Erdalkaliglycerophosphaten enthalten. Ausweislich der Beschreibung können als weitere Costabilisatoren auch Polyamide eingesetzt werden. Diese Massen weisen zwar eine bessere Thermostabilität auf, doch bestehen hinsichtlich der Farbqualität noch Verbesserungswünsche.

25

Thermoplaste mit einer hohen Kristallinität weisen eine gute Beständigkeit gegen zahlreiche Chemikalien auf, wobei die hohe Beständigkeit gegen Kraftstoffe (einschließlich den methanolhaltigen), Fette, Öle, Brems- und Kühlflüssigkeiten besonders hervor-
30 gehoben wird. Polyacetal beispielsweise zeigt nur eine geringe Quellung und demzufolge eine hohe Dimensionsstabilität. Die guten Verarbeitungsschwindung von Polyacetal (im Vergleich zu anderen technischen Thermoplasten) wird bei der Herstellung von Staugehäusen (Kraftstoffentnahmeeinrichtung) genutzt, da die in diese
35 Anwendung integrierten Steckerverbindungen eine hohe Dichtigkeit aufweisen müssen. Gleichzeitig ist eine hohe Bruchdehnung des für das Staugehäuse verwendeten Materials notwendig, um die vom Gesetz geforderten Crashanforderungen zu erfüllen. Auch hierfür ist Polyacetal der Werkstoff der Wahl sowie für die gewünschte hohe
40 Wärmeformbeständigkeit im Bereich der Kraftstoffhin- und rückführungssysteme.

Aufgrund der Tendenz im Automobilsektor immer leistungsfähigere und gleichzeitig sparsamere Motoren zu entwickeln, sind speziell
45 im Bereich der Dieselfahrzeuge unerwartete Schwierigkeiten aufgetreten. Um eine optimale Verbrennung des Dieselkraftstoffs zu erreichen, wird der Dieselkraftstoff bei Drücken um 1300 bar zer-

stäubt. Anschließend erfolgt eine abrupte Entspannung auf 1 bar. Bei diesem Vorgang im sogenannten common rail system können kurzzeitig Temperaturen bis 160°C im Motorraum auftreten. Dies hat zur Folge, daß sich alle mit dem Dieselkraftstoff in Berührung kommenden Teile entsprechend stark aufheizen und durch Mischung von kaltem Kraftstoff aus dem Tank und heißem Kraftstoff aus dem Motorbereich im Kraftstoffhin- und -rückführungssystem Temperaturen um 90°C auftreten. Selbst im Tankbereich können noch Temperaturen über 90°C auftreten, da vom Kraftstoffgebersystem überschüssiger, noch heißer Dieselkraftstoffe in den Tank zurückgeführt wird. Unter diesen Bedingungen zersetzt sich Polyacetal und schlägt sich in den Leitungen nieder, so daß diese zum einen brüchig und zum anderen undurchlässig für den Dieselkraftstoff werden.

Darüber hinaus enthalten Dieselkraftstoffe Schwefel bzw. Schwefelverbindungen, welche die POM-Matrix zusätzlich schädigen, da insbesondere unter Luftzufuhr saure Schwefelverbindungen entstehen, welche das Polymer abbauen.

Derartige Schwefelverbindungen finden sich ebenso in KFZ-Teilen, welche vulkanisierte Elastomere enthalten oder von solchen umhüllt werden (z.B. Lagerelemente im Betriebs- und Lenkungsbereich, welche aus Staubschutzgründen Elastomermanschetten aufweisen).

In der EP-A 855 424 werden als Additive sterisch gehinderte Amine vorgeschlagen. Nachteilig sind hierbei die schlechteren Farbeigenschaften des Polyoxymethylens sowie der Einsatz größerer Mengen eines teuren Additivs.

Polyethylenimine als solche sind ebenfalls bekannt und werden bei der Papierherstellung verwendet: sie aggregieren die Papierfasern und binden störende Begleitstoffe, werden also als Aggregationsmittel und als Flockungs- bzw. Komplexierungsmittel verwendet, und verbessern die Naßfestigkeit des Papiers. Außerdem werden Polyethylenimine bei der Herstellung von Farben und Lacken und zur Wasserbehandlung verwendet, außerdem als Klebstoffschichten in laminierten Polypropylenmehrschichtfolien, sowie bei der Erdöl- und Erdgasförderung, schließlich zur Immobilisierung von Enzymen. Siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Aufl., 1999 Electronic Release, Verlag VCH Weinheim, Stichwort "Aziridines", Kap. 6 "Uses" (nachfolgend als "Ullmann Electronic Release" zitiert). Die Verwendung von Polyethylenimininen als Bestandteil von thermoplastischen Formmassen ist bisher nicht bekannt.

4

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, thermoplastische Formmassen zur Verfügung zu stellen, welche eine höhere thermische Stabilität, insbesondere bei thermischer Belastung bei gleichzeitig guten Farbeigenschaften und eine höhere Dieselkraftstoffbeständigkeit aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

- 10 Weiterhin wurde die Verwendung derartiger Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art sowie die hierbei erhältlichen Formkörper gefunden sowie ein Verfahren zur Erhöhung der thermischen Stabilität und/oder Dieselkraftstoffbeständigkeit von Polyoxymethylenen, derartig erhältliche POM-Formkörper und die
- 15 Verwendung von Polyethylenimininen zur Erhöhung der thermischen Stabilität und/oder Dieselkraftstoffbeständigkeit von Polyoxymethylenen.

- Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen
- 20 29 Gew.-% bis (100 Gew.-% minus 1 ppb), mindestens eines thermoplastischen Polymeren. Bevorzugt beträgt der Anteil von A) 40 Gew.-% bis (100 Gew.-% minus 1 ppm), und insbesondere (50 Gew.-% minus 500 ppm) bis (100 Gew.-% minus 1 ppm). Diese Angaben sind auf die Formmassen A) bis C) bezogen. Es bedeuten ppb
- 25 parts per billion (by weight) = $1:10^9$ und ppm parts per million (by weight) = $1:10^6$.

- Die Schreibweise "(100 Gew.-% minus 1 ppb)" steht für den Anteil in Gewichtsprozent, dem man erhält, wenn man 1 ppb von 100 Gew.-%
- 30 subtrahiert. Die gewählte Schreibweise erschien übersichtlicher als die Angabe im Format "99,999..." mit sehr vielen Neunen nach dem Dezimalkomma. Entsprechendes gilt für die Schreibweisen "(100 Gew.-% minus 1 ppm) "und" (100 Gew.-% minus 500 ppm)".

- 35 Grundsätzlich zeigt sich der vorteilhafte Effekt bei den erfindungsgemäßen Formmassen bei Thermoplasten jeglicher Art. Eine Aufzählung geeigneter Thermoplaste findet sich beispielsweise im Kunststoff-Taschenbuch (Hrsg. Saechtling), Auflage 1989, wo auch Bezugsquellen genannt sind. Verfahren zur Herstellung
- 40 solcher thermoplastischer Kunststoffe sind dem Fachmann an sich bekannt. Nachstehend seien einige bevorzugte Kunststoffarten etwas näher erläutert.

5

1. Polycarbonate und Polyester

5 Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

10 Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylen-terephthalate zu nennen, welche insbesondere 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil aufweisen.

15 Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

20 Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

25 Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

30 Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 35 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

40 Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylen-terephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

45

6

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628.

5

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

10

Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polycarbonat. Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates und/oder des Polycarbonates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

15

20

Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

25

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
 - 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.
- Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

30

35

40

45

Sowohl granulierten als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

- 5 Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6 %.

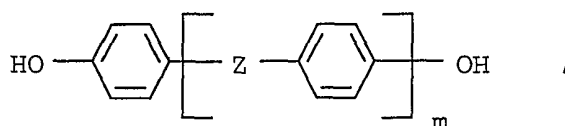
10

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

- 15 Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis
20 etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel

25



- 30 in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den
35 Phenylengruppen auch C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

- 40 Dihydroxydiphenyl,
Di-(hydroxyphenyl)alkan,
Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,
Di-(hydroxyphenyl)sulfid,
Di-(hydroxyphenyl)ether,
45 Di-(hydroxyphenyl)keton,
Di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,

8

α,α' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,
Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol
Resorcin und
Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte
5 Derivate genannt.

Von diesen werden

4,4'-Dihydroxydiphenyl,
10 2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
 α,α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

15 sowie insbesondere

2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan
2,2-Di(3',5-dichlordihydroxyphenyl)propan,
1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
20 3,4'-Dihydroxybenzophenon,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

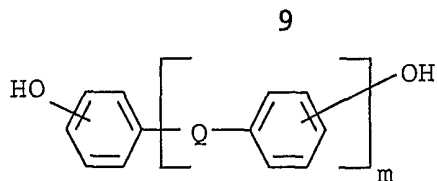
oder deren Mischungen bevorzugt.

25 Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylen-
terephthalaten und vollaromatischen Polyestern und/oder Poly-
carbonaten einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis
98 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 96 Gew.-% des Polyalkylentereph-
thalates und 2 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 50 Gew.-% des
30 vollaromatischen Polyesters und/oder des Polycarbonates.

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie
Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an
35 sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der
US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entspre-
chende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

Weiterhin bevorzugt werden als Komponente A) halogenfreie Po-
lycarbonate eingesetzt. Geeignete halogenfreie Polycarbonate
40 sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der all-
gemeinen Formel

45



5

worin Q eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₈-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, eine C₆- bis C₁₂-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO₂- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

10

Die Diphenole können an den Phenyleneinheiten auch Substituenten haben wie C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁- bis C₆-Alkoxy.

15

Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

20

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

25

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

30

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

35

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

40

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Ketten-

45

10

abbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxan-haltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

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

- 15 Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit
20 Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

- 25 Als weitere geeignete Komponenten A) seien amorphe Polyester-carbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 ver-
30 wiesen.

Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

- 35 Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT[®] der Firma Bayer erhältlich.

2. Polyamide

40

Die Polyamide der erfindungsgemäßen Formmassen weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl von 90 bis 350, vorzugsweise 110 bis 240 ml/g auf bestimmt in einer 0,5 gew.-%-igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C auf gemäß ISO 307.

45

11

Halbkristalline oder amorphe Harze mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von mindestens 5.000, wie sie z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben werden, sind bevorzugt.

Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Polyaurinlactam sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien nur Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Terephthal- und/oder Isophthalsäure als Säuren genannt.

Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan.

Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten.

Außerdem seien auch noch Polyamide erwähnt, die z.B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid-4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z.B. in den EP-A 38 094, EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben.

Weiterhin sind Polyamide, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Monomeren erhältlich sind, oder Mischungen mehrerer Polyamide geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Weiterhin haben sich solche teilaromatischen Copolyamide wie PA 6/6T und PA 66/6T als besonders vorteilhaft erwiesen, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3 Gew.-% beträgt (siehe EP-A 299 444).

45

12

Die Herstellung der bevorzugten teilaromatischen Copolyamide mit niedrigem Triamingehalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

5 3. Polyphenylenether

Geeignete Polyphenylenether weisen im allgemeinen ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) im Bereich von 10 000 bis 80 000, vorzugsweise von 20 000 bis 60 000 und insbesondere von 40 000 bis 55 000 auf.

Die Molekulargewichtsverteilung wird im allgemeinen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Hierzu werden PPE-Proben in THF unter Druck bei 110°C gelöst. Bei Raumtemperatur wird mit THF als Elutionsmittel 0,16 ml einer 0,25 %igen Lösung auf geeignete Trennsäulen injiziert. Die Detektion erfolgt allgemein mit einem UV-Detektor. Die Trennsäulen werden zweckmäßig mit PPE-Proben bekannter Molekulargewichtsverteilung geeicht.

Dies entspricht einer reduzierten spezifischen Viskosität η_{red} von 0,2 bis 0,9 dl/g, vorzugsweise von 0,35 bis 0,8 und insbesondere 0,45 bis 0,6, gemessen in einer 0,5 gew.%igen Lösung in Chloroform bei 25°C.

Die unmodifizierten Polyphenylenether a₁) sind an sich bekannt und werden vorzugsweise durch oxidative Kupplung von in o-Position disubstituierten Phenolen hergestellt.

Als Beispiele für Substituenten sind Halogenatome wie Chlor oder Brom und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise kein α -ständiges tertiäres Wasserstoffatom aufweisen, z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylreste zu nennen. Die Alkylreste können wiederum durch Halogenatome wie Chlor oder Brom oder durch eine Hydroxylgruppe substituiert sein. Weitere Beispiele möglicher Substituenten sind Alkoxyreste, vorzugsweise mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder Alkylgruppen substituierte Phenylreste. Ebenfalls geeignet sind Copolymere verschiedener Phenole wie z.B. Copolymere von 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Polyphenylenether eingesetzt werden.

13

Die als Komponente a₁) verwendeten Polyphenylenether können gegebenenfalls verfahrensbedingte Fehlstellen enthalten, die beispielsweise bei White et al., Macromolecules 23, 1318-1329 (1990) beschrieben sind.

5

Vorzugsweise werden solche Polyphenylenether eingesetzt, die mit vinylaromatischen Polymeren verträglich, d.h. ganz oder weitestgehend in diesen Polymeren löslich sind (vgl. A. Noshay, Block Copolymers, S. 8 bis 10, Academic Press, 1977 und O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, 1979, S. 117 bis 189).

10

Beispiele für Polyphenylenether sind

Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylen)ether,

15

Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dimethoxy-

1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-Diethoxy-1,4-phenylen)ether,

Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylen)ether,

Poly(2-ethyl-6-stearyloxy-1,4-phenylen)ether,

Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylen)ether,

20

Poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dibenzyl-

1,4-phenylen)ether, Poly(2-ethoxy-1,4-phenylen)ether,

Poly(2-chlor-1,4-phenylen)ether, Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylen)ether.

Bevorzugt werden Polyphenylenether eingesetzt, bei denen die Substituenten Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoff-

25

atomen sind, wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether,

Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylen)ether,

Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylen)ether,

Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-di-

propyl-1,4-phenylen)ether und Poly(2-ethyl-6-pro-

30

pyl-1,4-phenylen)ether.

Weiterhin sind Pfropfcopolymere aus Polyphenylenether und vinylaromatischen Polymeren wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol und Chlorstyrol geeignet.

35

Funktionalisierte oder modifizierte Polyphenylenether sind an sich bekannt, z.B. aus WO-A 86/02086, WO-A 87/00540, EP-A-222 246, EP-A-223 116 und EP-A-254 048 und werden bevorzugt für Mischungen mit PA oder Polyester eingesetzt.

40

Üblicherweise wird ein unmodifizierter Polyphenylenether a₁) durch Einbau mindestens einer Carbonyl-, Carbonsäure-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Carboxylat-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-,

45

Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppe modifiziert, so

daß eine hinreichende Verträglichkeit z.B. mit dem Polyamid gewährleistet ist.

5 Die Modifizierung wird im allgemeinen durch Umsetzung eines unmodifizierten Polyphenylenethers a_1) mit einem Modifiziermittel, das mindestens eine der oben genannten Gruppen und mindestens eine C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindung enthält, in Lösung (WO-A 86/2086), in wäßriger Dispersion, in einem Gasphasenverfahren (EP-A-25 200) oder in der Schmelze gegebenenfalls in Gegenwart von geeigneten vinylaromatischen Polymeren oder Schlagzähmodifiern durchgeführt, wobei wahlweise Radikalstarter zugegen sein können.

15 Geeignete Modifizierungsmittel (a_3) sind beispielsweise Maleinsäure, Methylnmaleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, deren Anhydride und Imide, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z.B. von C_1 - und C_2 - bis C_8 -Alkanolen (a_{31}), die Mono- oder Diamide dieser Säuren wie N-Phenylmaleinimid (Monomere a_{32}), Maleinhydrazid. Weiterhin seien beispielsweise 20 N-Vinylpyrrolidon und (Meth)acryloylcaprolactam (a_{33}) genannt.

Bevorzugt wird in den erfindungsgemäßen Formmassen als Komponente A) ein modifizierter Polyphenylenether eingesetzt, der durch Umsetzen von

25

a_1) 70 bis 99,95, bevorzugt 76,5 bis 99,94 Gew.-% eines unmodifizierten Polyphenylenethers,

30

a_2) 0 bis 25, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren,

a_3) 0,05 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-% mindestens einer Verbindung aus der Gruppe gebildet aus

35

a_{31}) einer α, β -ungesättigten Dicarbonylverbindung,

a_{32}) eines Amid-Gruppen enthaltenden Monomeren mit einer polymerisierbaren Doppelbindung und

40

a_{33}) eines Lactam-Gruppen enthaltenden Monomeren mit einer polymerisierbaren Doppelbindung,

a_4) 0 bis 5, bevorzugt 0,01 bis 0,09 Gew.-% eines Radikalstarters,

45

15

wobei sich die Gewichtsprozente auf die Summe von a₁) bis a₄) beziehen, im Verlaufe von 0,5 bis 15 Minuten bei 240 bis 375°C in geeigneten Misch- und Knetaggregaten wie Zweischnuckenextrudern erhältlich ist.

5

Das vinylaromatische Polymer a₂) soll vorzugsweise mit dem eingesetzten Polyphenylenether verträglich sein, wie vorstehend unter 2. beschrieben.

10

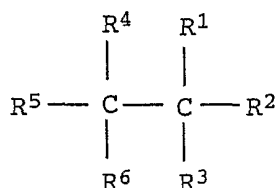
Beispiele für bevorzugte, mit Polyphenylenethern verträgliche vinylaromatische Polymere sind der bereits erwähnten Monografie von Olabisi, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen.

Als Radikalstarter a₄) seien genannt:

15

Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, tert.-Butylperoxid, Di-(3,5,5-trimethylhexanol)peroxid, Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Dipropionylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexoat, tert.-Butylperoxydiethylacetat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, 1,1-Di-tert.-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexan, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert.-Butylperoxy-3,3,5-trimethylhexoat, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylperbenzoat, 4,4-Di-tert.-butylperoxyvaleriansäure-butylester, 2,2-Di-tert.-butylperoxybutan, Dicumylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, 1,3-Di-(tert.-butylperoxyisopropyl)benzol und Di-tert.-butylperoxid. Genannt seien ebenfalls organische Hydroperoxide wie Di-isopropylbenzolmonohydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, p-Methylhydroperoxid und Pinanhydroperoxid sowie hochverzweigte Alkane der allgemeinen Struktur

35



40

wobei R¹ bis R⁶ Alkylgruppen mit 1 bis 8 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 8 C-Atomen, Arylgruppen wie Phenyl, Naphthyl oder 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen mit einem π-Elektronensystem und Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatomen darstellen. Die Substituenten R¹ bis R⁶ können ihrerseits funktionelle Gruppen als Substituenten enthalten, wie Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl-, Amino-, Thiol- oder Epoxidgruppen. Beispiele sind

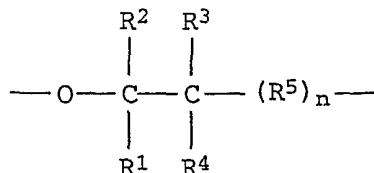
45

16

2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan, 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan und 2,2,3,3-Tetraphenylbutan.

- 5 Besonders bevorzugte Polyphenylenether A) in den erfindungsgemäßen Formmassen werden durch Modifizierung mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure erhalten. Derartige Polyphenylenether weisen vorzugsweise eine Säurezahl von 1,8 bis 3,2, insbesondere von 2,0 bis 3,0 auf.
- 10 Die Säurezahl ist ein Maß für den Modifizierungsgrad des Polyphenylenethers und wird im allgemeinen durch Titration mit Basen unter Inertgasbedingungen bestimmt.
- 15 Die Säurezahl entspricht allgemein der Menge an Base in mg, welche zur Neutralisation von 1 g eines derart säuremodifizierten Polyphenylenethers B) benötigt wird (nach DIN 53 402).
4. Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisate
- 20 Derartige Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.
- 25 Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ in der Polymerhauptkette auf.
- 30 Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.
- 35 Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylencopolymere als Komponente A bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20, insbesondere 0,3 bis 10 mol-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 mol-% an wiederkehrenden Einheiten

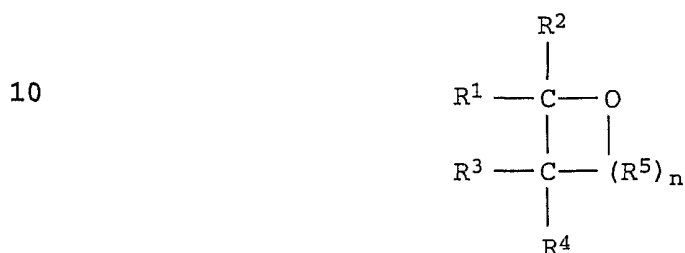
40



- 45 wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$,

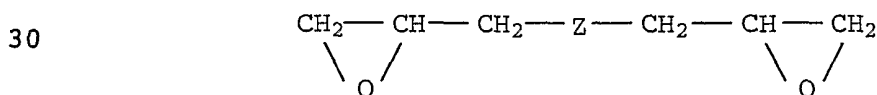
17

eine C₁-bis C₄-Alkyl- oder C₁-bis C₄-Haloalkyl substituierte Methylen-Gruppe oder eine entsprechende Oxymethylen-Gruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel



wobei R¹ bis R⁵ und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

Als Komponente A) ebenfalls geeignet sind Oxymethylen-terpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise bifunktionellen Verbindungen der Formel



und/oder



wobei Z eine chemische Bindung, -O-, -ORO- (R= C₁-bis C₈-Alkylen oder C₂-bis C₈-Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclo-

18

butan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

5 Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen.

10 Die bevorzugten Polyoxymethylencopolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) M_w im Bereich von 5000 bis 200000, vorzugsweise von 7000 bis 150000.

15 Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

20 Als Komponente A) können insbesondere auch Produkte eingesetzt werden, die noch einen relativ hohen Anteil (im allg. > 0,1 Gew.-%) an thermisch instabilen Anteilen enthalten. Die Komponenten C) und D) insbesondere, wenn sie vor der Mischung mit dem Polyoxymethylen vorgemischt werden, stabilisieren derartige Roh-Polyoxymethylene sehr gut.

25 5. Thermoplastische Polyurethane

Als weitere geeignete Thermoplaste seien thermoplastische Polyurethane (TPU) genannt, wie sie beispielsweise in der EP-A 115 846 und EP-A 115 847 sowie EP-A 117 664 beschrieben sind.

6. Weitere Thermoplaste

35 Als weitere geeignete Polymere seien Polyolefine wie Polyethylen- und/oder Polypropylenhomo- oder copolymerisate genannt, sowie Polyketone, Polyarylenether (sog. HT-Thermoplaste), insbesondere Polyethersulfone, Polyvinylchloride, Poly(meth)acrylate sowie Mischungen (Blends) aus allen vorstehend aufgeführten Thermoplasten genannt.

40

45

Die thermoplastischen Formmassen enthalten als Komponente B) erfindungsgemäß 1 ppb bis 1 Gew.-% mindestens eines Polyethylenimin-Homopolymerisats oder -Copolymerisates. Bevorzugt beträgt der Anteil von B) 1 ppm bis 0,1 Gew.-% und insbesondere 1 ppm bis 5 500 ppm. Diese Angaben beziehen sich auf die Formmasse aus A) bis C). Die Bezeichnungen ppb und ppm wurden bereits bei Komponente A) definiert.

Unter Polyethylenimin im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen sowohl Homo- als auch Copolymerisate verstanden werden, welche beispielsweise nach den Verfahren in Ullmann Electronic Release unter dem Stichwort "Aziridine" oder gemäß WO-A 94/12560 erhältlich sind.

15 Die Homopolymerisate sind im allgemeinen durch Polymerisation von Ethylenimin (Aziridin) in wäßriger oder organischer Lösung in Gegenwart von säureabspaltenden Verbindungen, Säuren oder Lewis-Säuren erhältlich. Derartige Homopolymerisate sind verzweigte Polymere, die in der Regel primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen im Verhältnis von ca. 30 % zu 40 % zu 30 % enthalten. Die 20 Verteilung der Aminogruppen kann im allgemeinen mittels ¹³C-NMR Spektroskopie bestimmt werden.

Als Comonomere werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, welche mindestens zwei Aminofunktionen aufweisen. Als geeignete Comonomere seien beispielsweise Alkylendiamine mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylentest genannt, wobei Ethylendiamin und Propylendiamin bevorzugt sind. Weiterhin geeignete Comonomere sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, 30 Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bisaminopropylethylendiamin.

Polyethylenimine weisen üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 100 bis 3.000.000, vorzugsweise von 35 800 bis 2.000.000 auf (bestimmt mittels Lichtstreuung). Die Viskosität gemäß ISO 2555 (bei 20°C) liegt im allgemeinen im Bereich von 100 bis 200.000 mPas, vorzugsweise von 1000 bis 100.000 mPas.

Darüber hinaus eignen sich vernetzte Polyethylenimine, die durch 40 Reaktion von Polyethylenimin mit bi- oder polyfunktionellen Vernetzern erhältlich sind, welche als funktionelle Gruppe mindestens eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin-, Isocyanateinheit oder ein Halogenatom aufweisen. Als Beispiele seien Epichlorhydrin oder Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 45 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten sowie die in der DE-A 19 93 17 20 und US 4 144 123 aufgeführten Verbindungen genannt. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyethylenimin

20

sind u.a. aus den o.g. Schriften sowie EP-A 895 521 und EP-A 25 515 bekannt.

Weiterhin sind gepfropfte Polyethylenimine geeignet, wobei als
5 Pfropfmittel sämtliche Verbindungen eingesetzt werden können, die mit den Amino- bzw. Iminogruppen der Polyethylenimine reagieren können. Geeignete Pfropfmittel und Verfahren zur Herstellung von gepfropften Polyethylenimininen sind beispielsweise der EP-A 675 914 zu entnehmen.

10

Ebenso geeignete Polyethylenimine im Sinne der Erfindung sind amidierte Polymerisate, die üblicherweise durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Carbonsäuren, deren Ester oder Anhydride, Carbonsäureamide oder Carbonsäurehalogenide erhältlich sind. Je
15 nach Anteil der amidierten Stickstoffatome in der Polyethyleniminkette können die amidierten Polymerisate nachträglich mit den genannten Vernetzern vernetzt werden. Vorzugsweise werden hierbei bis zu 30 % der Aminofunktionen amidiert, damit für eine anschließende Vernetzungsreaktion noch genügend primäre und/oder
20 sekundäre Stickstoffatome zur Verfügung stehen.

Außerdem eignen sich alkoxylierte Polyethylenimine, die beispielsweise durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhältlich sind. Auch derartige
25 alkoxylierte Polymerisate sind anschließend vernetzbar.

Als weitere geeignete erfindungsgemäße Polyethylenimine seien hydroxylgruppenhaltige Polyethylenimine und amphotere Polyethylenimine (Einbau von anionischen Gruppen) genannt sowie lipo-
30 phile Polyethylenimine, die in der Regel durch Einbau langkettiger Kohlenwasserstoffreste in die Polymerkette erhalten werden. Verfahren zur Herstellung derartiger Polyethylenimine sind dem Fachmann bekannt, so daß sich weitere Einzelheiten hierzu erübrigen.

35

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 70, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe enthalten.

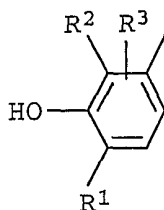
Als sterisch gehinderte Phenole C) eignen sich prinzipiell alle
40 Verbindungen mit phenolischer Struktur, die am phenolischen Ring mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe aufweisen.

45

21

Vorzugsweise kommen z.B. Verbindungen der Formel

5



10 in Betracht, in der bedeuten:

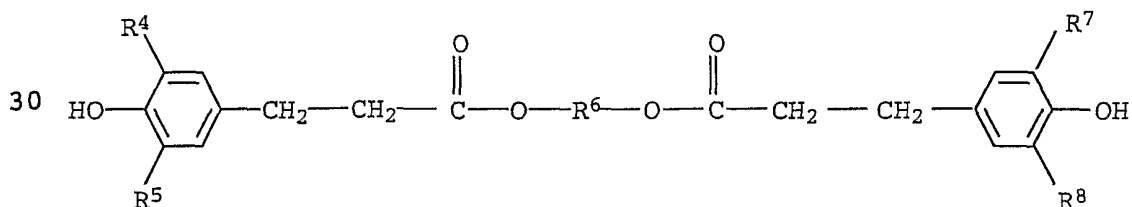
R¹ und R² eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Triazolgruppe, wobei die Reste R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und R³ eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Alkoxigruppe oder eine substituierte Aminogruppe.

Antioxidantien der genannten Art werden beispielsweise in der DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617) beschrieben.

20

Eine weitere Gruppe bevorzugter sterisch gehinderter Phenole leiten sich von substituierten Benzolcarbonsäuren ab, insbesondere von substituierten Benzolpropionsäuren.

25 Besonders bevorzugte Verbindungen aus dieser Klasse sind Verbindungen der Formel



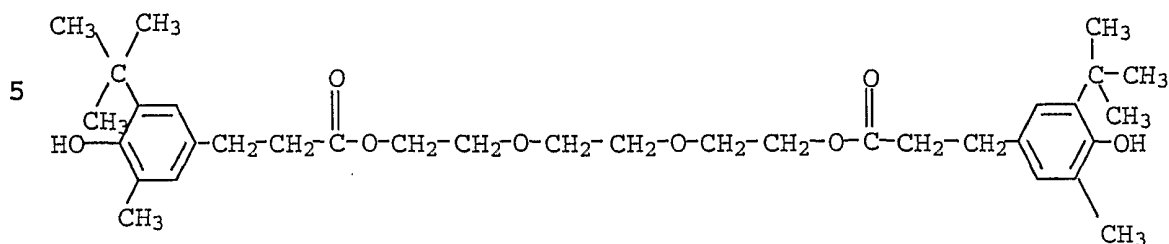
35 wobei R⁴, R⁵, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkylgruppen darstellen, die ihrerseits substituiert sein können (mindestens eine davon ist eine sterisch anspruchsvolle Gruppe) und R⁶ einen zweiwertigen aliphatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, der in der Hauptkette auch C-O-Bindungen aufweisen kann.

40

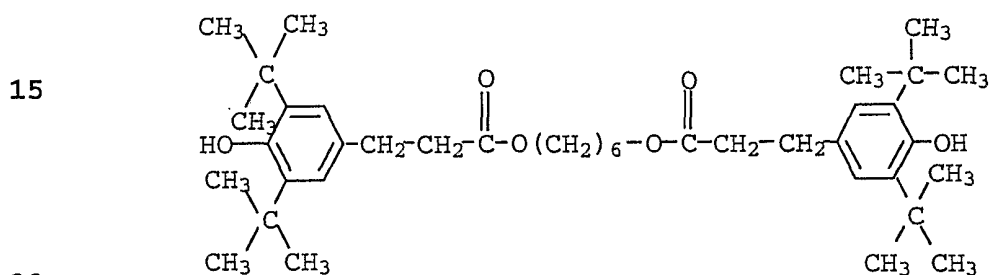
45

22

Bevorzugte Verbindungen, die dieser Formen entsprechen, sind



(Irganox® 245 der Firma Ciba-Geigy)



(Irganox® 259 der Firma Ciba-Geigy)

Beispielhaft genannt seien insgesamt als sterisch gehinderte Phenole:

- 25 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Diträryl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat,
- 30 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.2]oct-4-yl-methyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-3,5-distearyl-thiotriazylamin, 2-(2'-Hydroxy-3'-hydroxy-3',5'-di-tert.-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxymethylphenol, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-
- 35 tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-dimethylamin und N,N'-Hexamethylen-bis-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid.

- 40 Als besonders wirksam erwiesen haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenyl), 1,6-Hexandiol-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox® 259), Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und das
- 45 vorstehend beschriebene Irganox® 245 der Firma Ciba Geigy, das besonders gut geeignet ist.

23

Die Antioxidantien (C), die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, sind üblicherweise in einer Menge bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen A) bis C) 5 enthalten.

In manchen Fällen haben sich sterisch gehinderte Phenole mit nicht mehr als einer sterisch gehinderten Gruppe in ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe als besonders vorteilhaft erwiesen; insbesondere bei der Beurteilung der Farbstabilität bei Lagerung in diffusem Licht über längere Zeiträume. 10

Die als Komponenten C) verwendbaren Polyamide sind an sich bekannt. Halbkristalline oder amorphe Harze, wie sie z.B. in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, S. 315 bis 489, John Wiley & Sons, Inc., 1988, beschreiben werden, können eingesetzt werden, wobei der Schmelzpunkt des Polyamids vorzugsweise unter 225°C, vorzugsweise unter 215°C liegt. 15

Beispiele hierfür sind Polyhexamethylenazelaensäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid, Polyhexamethylendodekandisäureamid, Poly-11-aminoundekansäureamid und Bis-(p-aminocyclohexyl)-methandodekansäurediamid oder die durch Ringöffnung von Lactamen, z.B. oder Polylaurinlactam erhaltenen Produkte. Auch Polyamide auf der Basis von Terephthal- oder Isophthalsäure als Säurekomponente und/oder Trimethylhexamethylendiamin oder Bis-(p-aminocyclohexyl)-propan als Diaminkomponente sowie Polyamidgrundharze, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Polymeren oder deren Komponenten hergestellt worden sind, sind 25 geeignet. 30

Als besonders geeignete Polyamide seien Mischpolyamide auf der Grundlage von Caprolactam, Hexamethylendiamin, p,p'-Diaminodicyclohexylmethan und Adipinsäure genannt. Ein Beispiel hierfür ist das unter der Bezeichnung Ultramid® 1 C von der BASF Aktiengesellschaft vertriebene Produkt. 35

Weitere geeignete Polyamide werden von der Firma Du Pont unter der Bezeichnung Elvamide® vertrieben.

40

Die Herstellung dieser Polyamide wird ebenfalls in der vorgenannten Schrift beschrieben. Das Verhältnis von endständigen Aminogruppen zu endständigen Säuregruppen kann durch Variation des Molverhältnisses der Ausgangsverbindungen gesteuert werden. 45

Der Anteil des Polyamids in der erfindungsgemäßen Formmasse beträgt bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 1,99 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,08 Gew.-%.

- 5 Durch die Mitverwendung eines Polykondensationsprodukts aus 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) und Epichlorhydrin kann in manchen Fällen die Dispergierbarkeit der verwendeten Polyamide verbessert werden.
- 10 Derartige Kondensationsprodukte aus Epichlorhydrin und Bisphenol A sind kommerziell erhältlich. Verfahren zu deren Herstellung sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Handelsbezeichnungen der Polykondensate sind Phenoxy® (der Union Carbide Corporation) bzw. Epikote® (Firma Shell). Das Molekulargewicht der Polykondensate
- 15 kann in weiten Grenzen variieren; prinzipiell sind die im Handel erhältlichen Typen sämtlich geeignet.

Als weitere Stabilisatoren können die erfindungsgemäßen Polyoximethylen-Formmassen bis zu 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,5

20 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen eines oder mehrerer Erdalkalisilikate und/oder Erdalkaliglycerophosphate enthalten. Als Erdalkalimetalle zur Bildung der Silikate und Glycerophosphate haben sich vorzugsweise Calcium und insbesondere Magnesium vorzüglich be-

25 währt. Anwendung finden zweckmäßigerweise Calciumglycerophosphat und vorzugsweise Magnesiumglycerophosphat und/oder Calciumsilikat und vorzugsweise Magnesiumsilikat, wobei als Erdalkalisilikate, insbesondere solche bevorzugt sind, die durch die Formel



beschrieben werden, in der bedeuten

Me ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Calcium oder insbesondere

35 Magnesium,

x eine Zahl von 1,4 bis 10, vorzugsweise 1,4 bis 6 und

n eine Zahl gleich oder größer als 0, vorzugsweise 0 bis 8.

40

Die Verbindungen werden vorteilhafterweise in feingemahlener Form eingesetzt. Produkte mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von kleiner als 100 µm, vorzugsweise von kleiner als 50 µm sind besonders gut geeignet.

45

25

Vorzugsweise Anwendung finden Calcium- und Magnesiumsilikate und/oder Calcium- und Magnesiumglycerophosphate. Diese können beispielsweise durch die folgenden Kenndaten näher spezifiziert werden:

5

Calcium- bzw. - Magnesiumsilikat:

Gehalt an CaO bzw. MgO: 4 bis 32 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere 12 bis 25 Gew.-%,

Verhältnis SiO_2 : CaO bzw. SiO_2 : MgO (mol/mol) : 1,4 bis 10,

10 vorzugsweise 1,4 bis 6 und insbesondere 1,5 bis 4,

Schüttgewicht: 10 bis 80 g/100 ml, vorzugsweise 10 bis 40

g/100 ml und durchschnittliche Kenngröße: kleiner als 100 μm ,

vorzugsweise kleiner als 50 μm und

15 Calcium- bzw. Magnesiumglycerophosphate:

Gehalt an CaO bzw. MgO: größer als 70 Gew.-%, vorzugsweise größer als 80 Gew.-%

Glührückstand: 45 bis 65 Gew.-%

Schmelzpunkt: größer als 300°C und

20 durchschnittliche Korngröße: kleiner als 100 μm , vorzugsweise kleiner als 50 μm .

Als bevorzugte Schmiermittel C) können die erfindungsgemäßen

Formmassen bis zu 5, vorzugsweise 0,09 bis 2 und insbesondere 0,1

25 bis 0,7 mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen

bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit Polyolen oder aliphatischen ge-

gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen bevorzugt 2

bis 6 C-Atomen oder einem Ether, der sich von Alkoholen und

30 Ethylenoxid ableitet, enthalten.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele

seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure,

Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure,

35 Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung aus Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele

für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylen-

40 glykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele

hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexa-

45 methyldiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und

Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester

oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristea-

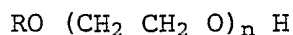
26

rat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetraestearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder
5 Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Weiterhin geeignet sind Polyetherpolyole oder Polyesterpolyole, welche mit ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren, vorzugsweise
10 Fettsäuren verestert bzw. verethert sind. Geeignete Produkte sind im Handel beispielsweise als Loxiol® EP 728 der Firma Henkel KGaA erhältlich.

Bevorzugte Ether, welche sich von Alkoholen und Ethylenoxid
15 ableiten, weisen die allgemeine Formel



auf, in der R eine Alkylgruppe mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen und
20 n eine ganze Zahl größer/gleich 1 bedeutet.

Insbesondere bevorzugt für R ist ein gesättigter C₁₆ bis C₁₈ Fettalkohol mit n ≈ 50, welcher als Lutensol® AT 50 der Firma BASF im Handel erhältlich ist.

25 Die erfindungsgemäßen Formmassen können 0 bis 5, bevorzugt 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 1 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensates enthalten. Vorzugsweise ist dieses ein Fällungskondensat in feinteiliger Form, welches vernetzt und wasserunlöslich ist. Das Mol-
30 verhältnis Formaldehyd zu Melamin beträgt vorzugsweise 1,2:1 bis 10:1, insbesondere 1,2:1 bis 2:1. Aufbau und Verfahren zur Herstellung derartiger Kondensate sind der DE-A 25 40 207 zu entnehmen.

35 Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0,0001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,8 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,3 Gew.-% eines Nukleierungsmittels enthalten.

Als Nukleierungsmittel kommen alle bekannten Verbindungen in
40 Frage, beispielsweise Melamincyanurat, Borverbindungen wie Bor-nitrid, Kieselsäure, Pigmente wie z.B. Heliogenblau® (Kupferphthalocyaninpigment; eingetragenes Warenzeichen der BASF Aktiengesellschaft) oder verzweigte Polyoxymethylene, welche in diesen geringen Mengen eine nukleierende Wirkung zeigen.

27

Insbesondere wird als Nukleierungsmittel Talkum verwendet, welches ein hydratisiertes Magnesiumsilikat der Zusammensetzung $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ oder $\text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist. Diese sogenannten Drei-Schicht-Phyllosilikate weisen einen triklinen, monoklinen 5 oder rhombischen Kristallaufbau auf mit blättchenförmigem Erscheinungsbild. An weiteren Spurenelementen können Mn, Ti, Cr, Ni, Na, und K anwesend sein, wobei die OH-Gruppe teilweise durch Fluorid ersetzt sein kann.

10 Besonders bevorzugt wird Talkum eingesetzt, dessen Teilchengrößen zu 100 % < 20 µm beträgt. Die Teilchengrößenverteilung wird üblicherweise durch Sedimentationsanalyse bestimmt und beträgt vorzugsweise:

15	< 20 µm	100 Gew.-%
	< 10 µm	99 Gew.-%
	< 5 µm	85 Gew.-%
	< 3 µm	60 Gew.-%
	< 2 µm	43 Gew.-%

20

Derartige Produkte sind im Handel als Micro-Talc I.T. extra (Fa. Norwegian Talc Minerals) erhältlich.

Als Füllstoffe in Mengen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 40 Gew.-% seien beispielsweise Kaliumtitanat-Whisker, Kohlenstoff- und vorzugsweise Glasfasern genannt, wobei die Glasfasern z.B. in Form von Glasgeweben, -matten, -vliesen und/oder Glasseeidenrovings oder geschnittener Glasseeide aus alkaliarmem E-Glas mit einem Durchmesser von 5 bis 200 µm, vorzugsweise 8 bis 50 µm 30 eingesetzt werden können, wobei die faserförmigen Füllstoffe nach ihrer Einarbeitung vorzugsweise eine mittlere Länge von 0,05 bis 1 µm, insbesondere 0,1 bis 0,5 µm aufweisen.

Andere geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Calciumcarbonat 35 oder Glaskugeln, vorzugsweise in gemahlener Form oder Mischungen dieser Füllstoffe.

Als weitere Zusatzstoffe seien, in Mengen bis zu 50, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, schlagzäh modifizierende Polymere (im folgenden 40 auch als kautschukelastische Polymerisate oder Elastomere bezeichnet) genannt.

Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

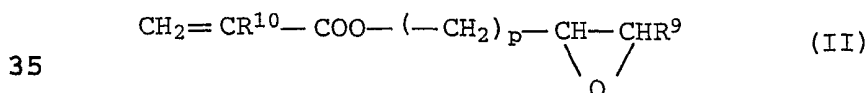
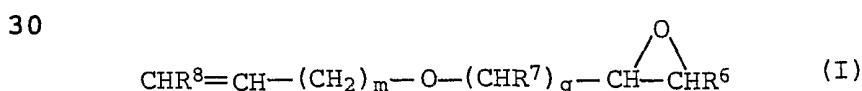
45

EPDM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

5 Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cycloocta-
 10 diene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclociene wie 3-Methyltricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien-5-Ethyliden-norbornen und Dicyclo-
 15 pentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

Die EPDM-Kautschuke können auch mit weiteren Monomeren gepfropft
 20 sein, z.B. mit Glycidyl(meth)acrylaten, (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Estern von (Meth)acrylsäure. Zusätzlich können die
 25 Kautschuke noch Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut



wobei $\text{R}^6 - \text{R}^{10}$ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen
 40 darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R^6 bis R^8 Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind
 45 Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

29

Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

- 5 Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

10

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,
insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat
und/oder

- 15 0 bis 40, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-% Glycidylmethacrylat,
und

1 bis 50, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat
und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

20

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

- Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt
25 gesetzt werden.

- Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter
30 Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

- Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.
35

- Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird u.a. durch die Zugabereihenfolge der einzelnen
40 Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

- Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril,
45

Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

5 Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

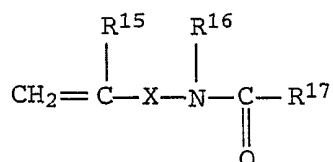
10

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril,

15 α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

20 In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel

25



30

eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

35

R¹⁵ Wasserstoff oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe,

R¹⁶ Wasserstoff, eine C₁- bis C₈-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

40

R¹⁷ Wasserstoff, eine C₁- bis C₁₀-Alkyl-, eine C₆- bis C₁₂-Aryl-
gruppe oder -OR₁₈

R¹⁸ eine C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₁₂-Arylgruppe, die
45 gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert
sein können,

X eine chemische Bindung, eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆-C₁₂-Arylengruppe oder



Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

10

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)methylacrylat und (N,N-Diethyl-

15 amino)ethylacrylat genannt.

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Butandiolldiacrylat

20 und Dihydrodicyclo- pentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

Ferner können auch sogenannte pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder

25 mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive

30 Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so

35 reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

40 Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt

45 es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monome-

ren; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an der Komponente C) bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf C).

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
15	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen, ggf. zusammen mit vernetzenden Monomeren	Styrol, Acrylnitril, (Meth)acrylate, gegebenenfalls mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben

20 Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen
25 hergestellt werden.

Die beschriebenen Elastomere C) können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt
30 werden.

Als weitere geeignete Elastomere seien thermoplastische Polyurethane genannt, wie sie beispielsweise in der EP-A 115 846 und EP-A 115 847 sowie EP-A 117 664 beschrieben sind.

35 Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch weitere übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Nur beispielhaft seien hier Zusätze zum Abfangen von Formaldehyd (Formaldehyd-Scavenger), Weichmacher, Haftvermittler und Pigmente genannt. Der Anteil solcher Zusätze liegt im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%.

45

33

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt durch Mischen der Komponenten in an sich bekannter Weise, weshalb sich hier detaillierte Angaben erübrigen. Vorteilhaft erfolgt die Mischung der Komponenten auf einem Extruder.

5

Die Komponente B) sowie gegebenenfalls die Komponente(n) C) können in einer bevorzugten Herstellungsform vorzugsweise bei Raumtemperaturen auf das Granulat von A) aufgebracht und anschließend extrudiert werden.

10

Aus den Formmassen lassen sich Formkörper (auch Halbzeuge, Folien, Filme und Schäume) aller Art herstellen. Die Formmassen zeichnen sich durch eine verbesserte Stabilität bei thermischer Belastung und gleichzeitig guten Farbeigenschaften (obwohl eine stickstoffhaltige Verbindung zugegeben wird) sowie verbesserte Dieselkraftstoffbeständigkeit aus. Daher eignen sich derartige Formkörper insbesondere zur Anwendung als Kettenglieder, Gleitrollen, Gleitschienen, Zahnräder, dieselkraftstoffbeständige Formteile im KFZ-Motor sowie Motorraum- und Lagerelemente für den KFZ-Antriebs- und Lenkungsbereich wie Kraftstoffentnahmevorrichtung, Roll-over Ventile, Dieselkraftstoffleistungen, Unterdruckventile, Halterungen für Dieselkraftstoffpumpen, Pumpengehäuse, Innenteile für Dieselkraftstoffpumpen, insbesondere Läufer und Starter im Elektromotor.

20

Beispiele

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

30 Komponente A)

Polyoxymethylencopolymerisat aus 97,3 Gew.-% Trioxan und 2,7 Gew.-% Butandiolformal. Das Produkt enthielt noch ungefähr 3 Gew.-% nicht umgesetztes Trioxan und 5 Gew.-% thermisch instabile Anteile. Nach Abbau der thermisch instabilen Anteile hatte das Copolymer einen MVR von 2,2 ml/10 min (190°C, 2,16 kg, nach ISO 1133/B).

40

45

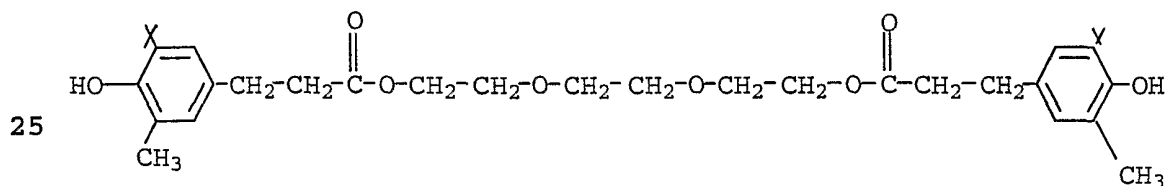
Komponente B)

5		Wirkstoffgehalt (wäßrige Lösung) %	Viskosität (20°C) MPa*s ISO 2555	Molekulargewicht (M_w) gem. Lichtstreuung
	B1	> 98	ca. 300	800
	B2	ca. 50	ca. 1200	5000
10	B3	ca. 50	ca. 14000	35000
	B4	ca. 50	ca. 24000	750000
	B5	ca. 33	ca. 1400	750000
	B6	ca. 24	ca. 750	2000000
15	B7	ca. 50	??	??

Komponenten C)

C/1 Irganox® 245 der Firma Ciba Geigy:

20



30 C/2 Polyamid-Oligomeres mit einem Molekulargewicht von etwa 3000, hergestellt aus Caprolactam, Hexamethyldiamin, Adipinsäure und Propionsäure (als Molekulargewichtsregler) in Anlehnung an die Beispiele 5-4 der US-A 3 960 984 ("PA-dicapped").

35 C/3 Synthetisches Mg-Silicat (Ambosol® Firma Societe Nobel, Puteaux) mit folgenden Eigenschaften:

40	Gehalt an MgO	≥ 14,8 Gew.-%
	Gehalt an SiO ₂	≥ 59 Gew.-%
	Verhältnis SiO ₂ :MgO	2,7 mol/mol
	Schüttdichte	20 bis 30 g/100 m
	Glühverlust	< 25 Gew.-%

C/4 Ein Melamin-Formaldehyd-Kondensat gemäß Beispiel 1 der DE-A 25 40 207.

45

35

Zur Herstellung der Formmassen wurde die Komponente A mit den in der Tabelle angegebenen Mengen an C und B in einem Trockenmischer bei einer Temperatur von 23°C gemischt.

- 5 Die Komponenten wurden in einem Doppelschneckenextruder mit Entgasungsvorrichtung (ZSK 30 der Firma Werner & Pfleiderer) bei 220°C homogenisiert und das homogenisierte Gemisch durch eine Düse als Strang ausgepreßt und granuliert. Die Prüfkörper wurden bei 190°C hergestellt.

10

Zur Prüfung der Thermostabilität wurden bestimmt:

- GV N₂: Der Gewichtsverlust in Prozent einer Probe aus 1,2 g Granulat bei 2-stündigem Erhitzen auf 220°C unter Stickstoff,

15

GV Luft: Gewichtsverlust in Prozent einer Probe aus 1,2 g Granulat bei 2-stündigem Erhitzen auf 220°C unter Luft.

- 20 Farbmessungen gemäß DIN 5033:

$\Delta E \hat{=}$ Gesamtfarbabstand gemäß DIN 6174

$\Delta L \hat{=}$ Abweichung in Hell-Dunkel-Richtung

$\Delta a \hat{=}$ Rot-Grün-Abweichung

- 25 $\Delta b \hat{=}$ Blau-Gelb-Abweichung

Das Vorzeichen +/- definiert die Abweichung gegenüber dem Standard bzw. Bezugspunkt; in diesem Fall diene als Bezugspunkt ein Weißstandard.

30

ΔL + heller
- dunkler

- Δa + roter
35 - grüner

Δb + gelber
- blauer

- 40 Der Gesamtfarbabstand ΔE berechnet sich wie folgt:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

45

36

Bedingungen für Beleuchtung und Sicht:

1. Probengröße: unbegrenzt
Optischer Meßkopf mit Öffnung nach unten: maximal 165,1 mm
5 vom Rand zur Mittellinie des Strahls
2. Durchmesser der beleuchteten Fläche:
Standard: 44 mm
- 10 3. Durchmesser der Öffnung:
Standard: 50 mm
4. Einfallstrahl Durchschnittswinkel -0° zur Normalprobe
Gegenüberliegender (Feld)Winkel -22° für eine beleuchtete
15 Fläche von 44 mm Durchmesser
5. Reflektierter (Sicht)Strahl - rundum
Durchschnittswinkel -45° zur Normalprobe
Gegenüberliegender (Feld)Winkel -24° für eine beleuchtete
20 Fläche von 44 mm Durchmesser
Glanzreflektion ausgeschlossen

Dieselmotorkraftstoffbeständigkeit

- 25 Die Lagerung erfolgte in Winterdieselmotorkraftstoff CFPP bis -22°C der
Fa. Haltermann, Lagerungsdauer 300 h, Lagerungstemperatur in der
Regel 90°C (Abweichungen sind angemerkt). In ein mit 21 Dieselmotorkraftstoff gefülltes Glasgefäß, bestückt mit Rückflußkühler, wurden 5 POM-Rundscheiben mit 2 mm Dicke, 60 mm Durchmesser und An-
30 guß (Gesamtoberfläche von 405 cm^2) gegeben. Am oberen Ende des An-
gusses wurden die Rundscheiben so zusammengefügt, daß sie sich
gegenseitig nicht berühren konnten und gewährleistet war, daß
diese vollständig von Kraftstoff umspült wurden. Nach 300 Std.
Lagerung wurden die Rundscheiben entnommen, auf ein gut saugen-
35 des, nicht fuselndes Tuch gelegt und bei RT 4 Std. liegen gelas-
sen, bis überschüssige Flüssigkeit entfernt war. Danach wurde das
Gewicht der zusammengefügt 5er-Einheit Rundscheiben gewogen und
der Gewichtsverlust bestimmt. Nach dem ersten Wiegevorgang nach
Lufttrocknung wurden die Rundscheiben im Umluftschrank 24 h bei
40 90°C getrocknet und nochmals gewogen.

Die Ergebnisse der Messungen und die Zusammensetzungen der Formmassen sind den Tabellen 1-4 zu entnehmen.

Tabelle 1:

Zusammensetzung

Beispiel	Vergleich 1	1	2	3	4	5	6	7	8
A	Gew. - [%]	99,3995	99,399	99,3995	99,399	99,3995	99,399	99,3995	99,399
C/1	Gew. - [%]	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
C/2	Gew. - [%]								
C/3	Gew. - [%]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
C/4	Gew. - [%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
B7	Gew. - [%]	0,0005	0,001						
B3	Gew. - [%]			0,0005	0,001				
B6	Gew. - [%]					0,0005	0,0010		
B5	Gew. - [%]							0,0005	0,0010
N ₂	[%]	0,10	0,09	0,12	0,07	0,09	0,09	0,01	0,04
Luft	[%]	1,38	1,24	1,50	1,00	1,57	1,24	1,04	1,16
Delta E		9,24	9,47	9,33	9,34	7,49	7,88	8,30	9,39

Tabelle 2:

Zusammensetzung

Beispiel		9	10	11	12	13	14
A	Gew. - [%]	99,3995	99,399	99,3995	99,399	99,3995	99,399
C/1	Gew. - [%]	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
C/2	Gew. - [%]						
C/3	Gew. - [%]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
C/4	Gew. - [%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
B4	Gew. - [%]	0,0005	0,001				
B1	Gew. - [%]			0,0005	0,001		
B2	Gew. - [%]					0,0005	0,001
N ₂	[%]	0,23	0,04	0,11	0,10	0,10	0,06
Luft	[%]	1,77	1,49	1,36	1,31	2,23	1,36
Delta E		8,11	8,21	8,83	8,45	9,28	9,47

Tabelle 3:

Zusammensetzung

Bei- spiel		Vergleich 1	Vergleich 2	1	2	3	4	5	6	7	8
A	Gew. - [%]	99,36	99,36	99,31	99,26	99,16	99,31	99,26	99,16	99,31	99,26
C/1	Gew. - [%]	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
C/2	Gew. - [%]	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
C/3	Gew. - [%]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
C/4	Gew. - [%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
B1	Gew. - [%]			0,05	0,1	0,2					
B2	Gew. - [%]						0,05	0,1	0,2		
B3	Gew. - [%]									0,05	0,1
Abbau [%]		-13,65	-12,94	-0,09	0,1	0,08	0,02	0,02	-0,01	-0,13	-0,07

Tabelle 4:

Zusammensetzung

Bei- spiel	9	10	11	12	13	14	15	16	17
A	Gew. - [%] 99,31	99,26	99,160	99,31	99,26	99,16	99,31	99,26	99,16
C/1	Gew. - [%] 0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
C/2	Gew. - [%] 0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
C/3	Gew. - [%] 0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
C/4	Gew. - [%] 0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
B4	Gew. - [%] 0,05	0,1	0,2						
B5	Gew. - [%]			0,05	0,1	0,2			
B6	Gew. - [%]						0,05	0,1	0,2
Abbau		0,31	0,31	-1,19	-0,1	0,37	-2,97	-0,48	0,1

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Kom-
5 ponenten
- A) 29 bis (100 Gew.-% minus 1 ppb) mindestens eines thermoplastischen Polymeren,
- 10 B) 1 ppb bis 1 Gew.-% mindestens eines Polyethyleniminhomo- oder -copolymerisates,
- sowie darüber hinaus
- 15 C) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,
- wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis C) stets 100 % ergeben.
- 20 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente A) aus Polyolefinen, PVC, Polyestern, Polyamiden, Polyphenylenethern, Polycarbonaten, Polyarylenethern, Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisaten oder deren Mischungen aufgebaut ist.
- 25 3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei die Polyethylenimin-Polymerisate ausgewählt sind aus
- Homopolymeren des Ethylenimins,
 - 30 - Copolymeren aus Ethylenimin und Aminen mit mindestens zwei Aminogruppen,
 - vernetzten Polyethylenimininen,
 - 35 - gepfropften Polyethylenimininen,
 - amidierten Polymerisaten erhältlich durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Carbonsäuren oder Carbonsäure-
40 estern, -anhydriden, -amiden oder -halogeniden,
 - alkoxylierten Polyethylenimininen,
 - hydroxylgruppenhaltigen Polyethylenimininen,
 - 45 - amphoteren Polyethylenimininen, und

42

lipophilen Polyethylenimininen.

4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3,
wobei der Anteil der Polyethylenimin-Polymerisate B) 1 ppm
5 bis 0,1 Gew.-% beträgt.
5. Verwendung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprü-
chen 1 bis 4 zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern
und Schäumen.
- 10 6. Formkörper, Folien, Fasern und Schäume erhältlich aus den
thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
7. Verfahren zur Erhöhung der thermischen Stabilität oder/und
15 Dieselkraftstoffbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß
man einem Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisat A) 1 ppb
bis 1 Gew.-% eines Polyethyleniminhomo- oder -copolymerisat
zufügt.
- 20 8. Dieselkraftstoffbeständige und/oder thermisch stabilisierte
Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisatformkörper erhältlich
gemäß des Verfahrens nach Anspruch 7 oder aus den
thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
- 25 9. Verwendung von Polyethyleniminhomo- oder -copolymerisaten zur
Erhöhung der Dieselkraftstoffbeständigkeit von Polyoxy-
methylenhomo- oder -copolymerisaten.
10. Verwendung von Polyethyleniminhomo- oder -copolymerisaten zur
30 Erhöhung der thermischen Stabilität von Polyoxymethylenhomo-
oder -copolymerisaten.

35

40

45