

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 69/00, 51/04, 55/02</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/16828</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. April 1999 (08.04.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05884</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. September 1998 (16.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 42 868.1 29. September 1997 (29.09.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). OSTAREK, Ralph [DE/US]; 81 Dover Road, Longmeadow, MA 01106 (US). WEIDER, Richard [DE/US]; 85 Blokland Drive, Longmeadow, MA 01106 (US). MICHELS, Gisbert [DE/DE]; Morgengraben 3, D-51061 Köln (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, 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), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: POLYCARBONATE-ABS MOULDING MATERIALS</p> <p>(54) Bezeichnung: POLYCARBONAT-ABS-FORMMASSEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to thermoplastic moulding materials containing 1 to 99 parts by weight of an aromatic polycarbonate or polyester carbonate, 1 to 99 parts by weight of at least one grafted polymerizate produced by solvent polymerization, containing 20 to 50 weight percent rubber in relation to the grafted polymer and with an average rubber phase particle diameter of 80 to 600 nm, and optionally, additives, flameproofing agents and/or reinforcing agents.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Thermoplastische Formmassen enthaltend 1 bis 99 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats oder Polyester carbonats und 1 bis 99 Gew.-Teile mindestens eines durch Lösungspolymerisation hergestellten Pfropfpolymerisats mit einem Kautschukgehalt von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfpolymerisat, und einem mittleren Teilchendurchmesser der Kautschukphase von 80 bis 600 nm und gegebenenfalls Additive, Flammschutz- und/oder Verstärkungsmittel.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Polycarbonat-ABS-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, insbesondere ein ausgezeichnetes Spannungsrißverhalten, eine hohe Kerbschlagzähigkeit und eine hohe Fließnahtfestigkeit aufweisen.

Polycarbonat-ABS-Formmassen sind hinlänglich bekannt (z.B. EP-A 363 608, EP-A 345 522, EP-A 640 655).

10

Ein spezielles Einsatzgebiet dieser Formmassen ist die Herstellung von Formkörpern mit sehr guter Schlagzähigkeit. Um bei diesen Formmassen auch kautschukspezifische Eigenschaften zu erhalten bzw. zu erreichen, werden bevorzugt spezielle, durch Emulsionspolymerisation hergestellte Pfropfkautschuke eingesetzt. Für die Herstellung von Formkörpern mit erhöhter Schlag- und Elastizitätsbeanspruchung reicht das Wertenniveau der bekannten Formmassen bzw. der daraus hergestellten Formkörper nicht immer aus. Eine Erhöhung des Anteils dieser durch Emulsionspolymerisation hergestellter Pfropfkautschuke führt dann häufig zu Formmassen mit signifikanten Eigenschaftsnachteilen (Wärmeformbeständigkeit, E-Modul).

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Polycarbonat-ABS-Formmassen bereitzustellen, die ausgezeichnete mechanische Eigenschaften wie eine herausragende Kerbschlagzähigkeit, eine ausgezeichnete Fließnahtfestigkeit, einen hohen E-Modul sowie sehr hohe Spannungsrißbeständigkeit aufweisen.

25

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch den Einsatz von speziellen ABS-Polymerisaten Polycarbonat-ABS-Formmassen erhalten werden, die zu Formkörpern mit einem sehr guten mechanischen Eigenschaftsniveau, insbesondere mit einer ausgezeichneten Kerbschlagzähigkeit, einer hohen Fließnahtfestigkeit, einen hohen E-Modul und einer herausragenden Langzeitbeständigkeit verarbeitet werden können.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen enthaltend

5 A. 1 bis 99, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats oder Polyestercarbonats

und

10 B. 1 bis 99, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-Teile, mindestens eines durch Lösungspolymerisation hergestellten Pfropfpolymerisats mit einem Kautschukgehalt von 20 bis 50, vorzugsweise 22,5 bis 45 und besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfpolymerisat, und einem mittleren Teilchendurchmesser der Kautschukphase von 80 bis 600
15 350 nm,

wobei die Summe aller Komponenten der erfindungsgemäßen Formmassen 100 Gew.-Teile ergibt.

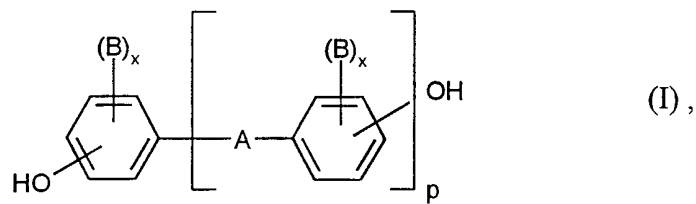
20 **Komponente A**

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekann-
25 ten 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-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z.B. DE-OS 3 007 934).

30 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

Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweignern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

- 5 Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate sind insbesondere solche auf Basis der Diphenole der Formel (I)



10 worin

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S-, -SO₂-, -O-, -CO- oder C₆-C₁₂-Arylen bedeutet, der gegebenenfalls mit weiteren, Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann,

15

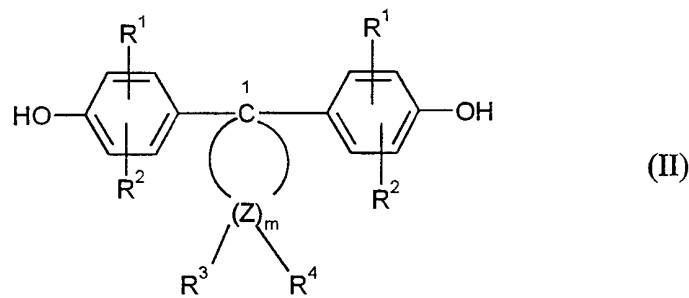
B unabhängig voneinander, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Chlor, Brom, Phenyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, beispielsweise Benzyl, bedeutet,

20 x unabhängig voneinander, jeweils 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 bedeuten,

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (II),

25



worin

5 R^1 und R^2 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C_1 - C_8 -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl, oder C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Benzyl,

10 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

R^3 und R^4 , für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl

15 und

Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R^3 und R^4 gleichzeitig Alkyl, vorzugsweise Methyl, bedeuten.

20 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)- C_1 - C_5 -alkane, Bis-(hydroxyphenyl)- C_5 - C_6 -cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-dilisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

25

Besonders bevorzugte Diphenole sind Diphenylphenol, 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'-Dihydroxydiphenyl-sulfon 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.

5

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

10 Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethyl-
15 butyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen 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.

20

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z.B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

25

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 \geq drei-funktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit \geq drei phenolischen Gruppen.

30

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate als Komponente A) können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an

einzusetzenden Diphenolen, Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise aus US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-haltiger Copolycarbonate wird z.B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

5

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

10

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthal-säure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

15

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

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalo-genid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

20

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

25

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole, und im Falle von Mono-carbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

30

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

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

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3'-4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1 mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,4,4-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-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 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.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyester-carbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

5 **Komponente B**

Als Komponente B werden Pfropfpolymerisate vom ABS-Typ eingesetzt, die durch Lösungspolymerisation erhalten werden.

10 Vorzugsweise wird das Pfropfpolymerisat gemäß Komponente B aus einem Monomere-ngemisch aus

B.1 90 bis 20 Gew.-Teilen aromatischer Monoalkenylverbindungen,

15 B.2 0 bis 50 Gew.-Teilen ethylenisch ungesättigter Nitrile,

B.3 0 bis 30 Gew.-Teilen weiterer, copolymerisierbarer Verbindungen,

in Gegenwart von

20

15 bis 50 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile Monomeren B.1 bis B.3 eines löslichen, gelfreien Butadienpolymerisats oder Butadien/Styrol-Copolymerisats und in Gegen-wart von

25 50 bis 200 Gew.-Teilen eines Lösungsmittels, pro 100 Gew.-Teile der Monomeren B.1 bis B.3 radikalisch polymerisiert,

wobei das Lösungsmittel ein aliphatischer(s) (C_1 - C_8) oder cycloaliphatischer(s) (C_5 - C_6) Alkohol, Keton, Ether, Ester, Nitril (L 1) oder ein Gemisch von (L 1) mit einem

30 aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff (L 2) im Ge-wichtsverhältnis L 1:L 2 von 100:0 bis 30:70 ist und die Polymerisation bis zu einem Polymerengehalt der Gesamtmischung von 30 bis 70 Gew.-% unter Durchmischen

und gegebenenfalls Nachdosieren von Regler und Initiator geführt wird, so daß das Pfröpfpolymerisat 20 bis 50 Gew.-% Butadienpolymerisat enthält.

5 Vorzugsweise beträgt der Gesamtkautschukgehalt des Pfröpfpolymerisats 22,5 bis 45, besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%.

10 Die Herstellung der Komponente B erfolgt durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von mindestens einem Lösungsmittel, ausgewählt aus aliphatischem (C_1 - C_8) oder cycloaliphatischen C_5 - C_6 -Alkoholen, Ketonen, Ethern, Estern, Nitrilen oder einem Gemisch aus mindestens einem der genannten Lösungsmittel mit einem aliphatischen oder cycloaliphatischen C_4 - C_{10} -Kohlenwasserstoff und/oder aromatischen Kohlenwasserstoff unter speziellen Randbedingungen.

15 Vorzugsweise beträgt dabei der Polymerisatgehalt der Gesamtmischung 30 bis 60 Gew.-%, insbesondere 35 bis 50 Gew.-%, der Gesamtgehalt an Lösungsmittel 25 bis 60 Gew.-% und der Rest auf jeweils 100 % nicht umgesetzte Monomere.

20 Bei der vorzugsweisen Herstellung der Komponente B gelingt es bei Einsatz der Lösungsmittel oder -Gemische aus der Gruppe (L 1) und gegebenenfalls der Gruppe (L 2) in den angegebenen Gewichtsverhältnissen 1:0 bis 3:7, trotz hoher Kautschukgehalte eine Phaseninversion bei ausreichenden Umsätzen schnell zu durchlaufen, so daß eine feindisperse Phase aus Pfröpfkautschuk entsteht.

25 Die Herstellung der Komponente B kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich und kontinuierlich durchgeführt werden.

30 Bei der kontinuierlichen Ausführungsform kann man vorteilhaft die Lösung der Monomeren und des Kautschuks in den Lösungsmitteln in einen kontinuierlich beschickten, durchmischten und gerührten Tankreaktor bei einem stationären, nach der Phaseninversion liegenden Monomerumsatz in erster Stufe von über 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren, polymerisieren und die radikalisch ausgelöste Polymerisation in mindestens einer weiteren Stufe bis zu einem Monomeren-

umsatz, bezogen auf die Summe der Monomeren von 30 bis 70 Gew.-% unter Durchmischen in einem oder mehreren weiter kontinuierlich betriebenen Rührkessel(n) in Kaskade oder in einem durchmischenden Pfropfströmungsreaktor und/oder einer Kombination beider Reaktortypen fortführen, Restmonomere und Lösungsmittel nach herkömmlichen Techniken (z.B. auf Wärmeaustauschverdampfer, Entspannungsverdampfer, Strangverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Schneckenverdampfer) entfernen, und in den Prozeß zurückführen. Vorteilhaft kann es auch sein, die kontinuierliche Polymerisation in drei Stufen durchzuführen, wobei die erste Stufe bei einem stationären, vor der Phaseninversion liegenden Monomerumsatz unter 10 Gew.-% und die weiteren Stufen bei den oben beschriebenen Umsätzen betrieben werden.

Die diskontinuierliche oder halbkontinuierliche Polymerisation kann in einem oder mehreren hintereinander geschalteten gefüllten oder teilgefüllten Rührkessel unter Vorlegen oder Durchmischen der Monomere, des Kautschuks und der Lösungsmittel und Polymerisation bis zum angegebenen Monomerumsatz von 30 bis 70 Gew.-% durchgeführt werden.

Zur besseren Durchmischung und Zerteilung des eingespeisten Kautschuks kann der Polymersirup sowohl bei kontinuierlicher als auch bei diskontinuierlicher Fahrweise im Kreis über durchmischende und scherende Organe gepumpt werden. Solche "Loopoperationen" sind Stand der Technik und können bei der Einstellung der Teilchengröße des Kautschukes hilfreich sein. Vorteilhafter ist jedoch die Anordnung von Scherorganen zwischen zwei separaten Reaktoren, um Rückvermischung, die zu einer Verbreiterung der Teilchengrößenverteilung führt, zu vermeiden.

Die mittlere Verweilzeit beträgt 1 bis 10 Stunden. Die Polymerisation wird vorteilhaft bei 60 bis 120°C, vorzugsweise am Siedepunkt des Lösungsmittel/Polymer-Gemisches durchgeführt. Es ist vorteilhaft, die Polymerisation bei Normaldruck auszuführen. Es ist aber auch möglich, die Polymerisation bei geringem Überdruck bis zu 6 bar durchzuführen.

Die Zähigkeiten der gerührten oder transportierten Medien bewegen sich im Bereich von maximal 150 Pa·s.

5 Das Pfropfpolymerisat kann in bekannter Weise durch Fällen in Lösungsmittel, durch Strippen mit Wasser und/oder Wasserdampf oder durch Eindampfen bis zur Polymer-
schmelze z.B. auf Entspannungsverdampfern, Strangverdampfern, Wendelrohrver-
dampfern, Dünnschichtverdampfern, gewissen Dünnschichtverdampfern, Fallfilmver-
dampfern, Schneckenverdampfern, isoliert werden.

10 Man kann auch in gerührten Mehrphasenverdampfern mit Knet- und Abstreifvorrich-
tungen Lösungsmittel und Restmonomere entfernen. Die Mitverwendung von Treib-
und Schleppmitteln, z.B. Wasserdampf, ist dabei möglich, wobei trotz der hohen
Lösemittelmengen auch ohne Verwendung solcher Schleppmittel ein sehr niedriger
Restmonomeregehalt mit einfachen Eindampfmethoden erreicht werden kann.

15 Lösungsmittel der Gruppe (L 1) sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol,
Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, Isoamylalkohol,
Isooctanol, Cyclohexanol, Ketone wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisopropyl-
keton, Cyclopentanon, Cyclohexanon; Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethy-
lenglykoldimethyl, -diethyl, -dipropyl, -diisopropylester; Ester wie Ethylacetat, Pro-
20 pylacetat, Butylacetat oder Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril. Bevor-
zugt wird Methyl-ethylketon und Aceton eingesetzt.

25 Lösungsmittel der Gruppe (L 2) sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Butan,
Pentan, Hexan, Heptan, Octan bzw. deren Iso-Derivate, cycloaliphatische Kohlen-
wasserstoffe wie Cyclopentan, Cyclohexan, Alkylcyclopentan, Alkylcyclohexan, aro-
matische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol. Bevorzugt
wird Toluol und Ethylbenzol eingesetzt.

30 Besonders bevorzugt sind Gemische aus Aceton und Ethylbenzol sowie aus Aceton
und Toluol.

Man kann auch nur Lösungsmittel aus der Gruppe (L 1) verwenden. Bevorzugt ist dann Methyl-ethylketon.

5 Zur Einstellung der Molmassen können übliche Molmassenregler wie Mercaptane und Olefine, z.B. tert.-Dodecylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, Cyclohexan, Terpinolen, dimeres α -Methylstyrol u. a. in Mengen von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf copolymerisierende Monomere, eingesetzt werden.

10 Geeignete Initiatoren für die radikalische Polymerisation sind pfropfaktive, in Radikale zerfallende Peroxide wie Peroxycarbonate, Peroxydicarbonate, Diacylperoxide, Perketale oder Dialkylperoxide und/oder Azo-Verbindungen oder Mischungen hieraus. Beispiele sind Azodiisobuttersäuredinitril, Azoisobuttersäurealkylester, tert.-Butylperpivalat, -peroctoat, -perbenzoat. Diese Initiatoren werden in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomere B.1 bis B.3, verwendet.

15 Während der Polymerisation oder vor der Aufarbeitung können übliche Zusatzmittel wie Farbstoffe, Antioxidantien, Gleitmittel, Stabilisatoren, die dem Fachmann bekannt sind, zugesetzt werden.

20 Für die Herstellung der Komponente B geeignete Kautschuke sind vorzugsweise lösliche, gelfreie Butadien-Polymerisate wie z.B. Polybutadiene, sowie Styrolbutadien-Copolymere in statistischer und/oder Block-Form, mit hohem 1,2-Vinyl-Anteil von 2 bis 40 %, bevorzugt von 8 bis 25 %, bezogen auf die Doppelbindungen, mit Molmassen von 50.000 bis 500.000, einschließlich verzweigter und sternförmiger Polymere mit Gelgehalten $< 1\ 000$ ppm.

Aromatische Monoalkenyl-Verbindungen B.1 sind bevorzugt Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Alkylstyrole, kernsubstituierte Chlorstyrole.

30 Als ethylenisch ungesättigte Nitrile B.2 werden bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril eingesetzt.

Copolymerisierbare Verbindungen B.3 sind z.B. Acrylester wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Ester der Fumat-, Itaconsäure, Maleinderivate wie Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureester, N-substituierte Maleinimide wie N-Cyclohexyl- oder N-Phenyl-Maleinimid, N-Alkyl-Phenyl-Maleinimide, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Amide.

Die erfindungsgemäß geeigneten ABS-Polymerisate B weisen einen Kautschukgehalt von 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 22,5 bis 45 Gew.-% und besonders bevorzugt von 25 bis 40 Gew.-% auf, die mittleren Teilchendurchmesser betragen 80 bis 660 nm, vorzugsweise 150 bis 400 nm und besonders bevorzugt 250 bis 350 nm.

Außerdem besitzen die Pfropf-Polymerisate B vorzugsweise einen Pfropfgrad von 0,2 bis 1 (vergl. M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn in "Polymeranalytik I", Georg Thieme Verlag Stuttgart 1977) und einen Gelgehalt von 30 bis 50 Gew.-% (gemessen in Methylethylketon).

Neben der erfindungsgemäßen Komponente B können zusätzlich auch übliche ABS-Polymerisate zugesetzt werden (vergl. z.B. EP-A 345 522 oder 640 655).

Die Formmasse kann neben den erfindungsgemäßen Komponenten A und B weitere Komponenten enthalten, die im folgenden beispielhaft beschrieben werden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf die gesamte Formmasse.

Als weitere Thermoplaste können Vinyl(co)polymerisate (Komponente C.1) und/oder Polyalkylenterephthalate (Komponente C.2) in einer Menge von jeweils bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% eingesetzt werden. Die Summe aller Komponenten addiert sich zu 100 %.

Komponente C.1)

30

Erfindungsgemäß einsetzbare Vinyl-(Co)Polymerisate gemäß Komponente C.1) sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Sie sind solche aus wenigstens

5 einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol, kernalkyl-substituiertem Styrol, C₁-C₈-Alkylacrylat, C₁-C₈-Alkylmethacrylat (Komponente C.1.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-substituiertem Maleinimid (Komponente C.1.2).

10 C₁-C₈-Alkylacrylate bzw. C₁-C₈-Alkylmethacrylate sind Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester. Als besonders bevorzugter Methacrylester wird Methacrylsäuremethylester genannt.

15 Thermoplastische Copolymerisate mit einer Zusammensetzung gemäß Komponente C.1) können bei der Pfropfpolymerisation zur Herstellung der Komponente B) als Nebenprodukte entstehen, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepfropft werden. Die erfindungsgemäß einzusetzende Menge an Copolymerisat C.1) bezieht diese Nebenprodukte der Pfropfpolymerisation nicht mit ein.

20 Die thermoplastischen Copolymerisate C.1) enthalten 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% Komponente C.1.1) und 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, Komponente C.1.2).

25 Besonders bevorzugte Copolymerisate C.1) sind solche aus Styrol, mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

30 Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate gemäß Komponente C.1) sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate gemäß Komponente C.1) besitzen vorzugsweise Molekulargewichte (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Copolymerisate C.1) sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol, Maleinsäureanhydrid und/oder N-substituiertem Maleinimid, die durch eine kontinuierliche Masse- oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten, statistisch aufgebauten Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt zwischen 5 und 25 Gew.-%.

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel n) der erfindungsgemäß geeigneten, statistisch aufgebauten Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente C.1) können in weiten Bereichen variieren. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 60 000 bis 200 000.

Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 dl/g (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C).

Anstelle von Styrol können die Vinylcopolymerisate C.1) auch kernsubstituierte Styrole wie Vinyltoluole, 2,4-Dimethylstyrol und andere halogenfreie substituierte Styrole wie α -Methylstyrol enthalten.

25 **Komponente C.2)**

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2) sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

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

5

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, Adipin-
10 säure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, andere aliphatische
15 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 -hydroxy-ethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetra-methyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan
20 (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-
25 wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-OS 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
30 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.

5

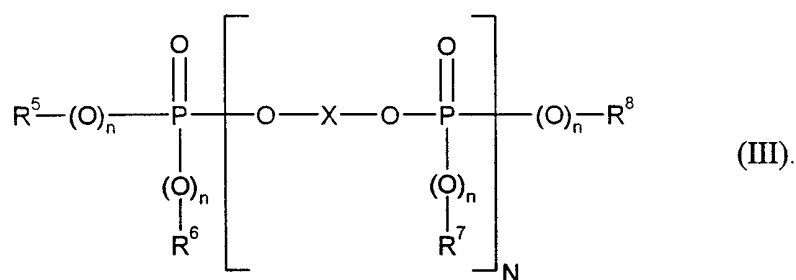
Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

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

Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüber hinaus noch die üblichen Additive wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel und/oder Verstärkungsmaterialien enthalten.

15

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen als Flammschutzmittel wenigstens eine organische Phosphorverbindung der Formel (III)



20

In der Formel bedeuten R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , unabhängig voneinander, jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt sind C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl. Die aromatischen Gruppen R^5 , R^6 , R^7 und R^8 können ihrerseits mit Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl

25

oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

5 X in der Formel (III) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen der Formel (I) ab. Besonders bevorzugt sind Bisphenol A, Resorcin, Hydrochinon, Biphenyl oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

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

N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für Werte von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

15 Phosphorverbindungen, die unter die Formel (III) fallen, sind sowohl Monophosphorverbindungen als auch oligomere Phosphorverbindungen. Mischungen aus Mono- und oligomeren Phosphorverbindungen werden von der Formel (III) ebenfalls umfaßt.

20 Insbesondere werden als Monophosphorverbindung der Formel (III) organische Monophosphate wie Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenyl-
25 phosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid eingesetzt.

Mischungen aus oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (III), vorzugsweise oligomeren Phosphaten der Formel (III), mit N-Werten von 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6 oder Mischungen aus Mono- und oligomeren Phosphorverbindungen der
30 Formel (III) werden als Flammenschutzmittel besonders bevorzugt eingesetzt.

Vorzugsweise werden in der Mischung monomere und oligomere Phosphorverbindungen der Formel (III) so gewählt, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die

Mischung besteht im allgemeinen zu 10 bis 90 Gew.-% aus oligomeren- und zu 90 bis 10 Gew.-% aus Monophosphorverbindungen, vorzugsweise Mono-Phosphatverbindungen der Formel (III). Vorzugsweise werden die Mono-Phosphorverbindungen im Bereich von 12 bis 50, insbesondere von 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-% mit der komplementären Menge an oligomeren Phosphorverbindungen gemischt.

Die genannten Phosphorverbindungen werden bevorzugt zusammen mit fluorierten Polyolefinen als Flammenschutzmittelkombination in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-Teilen eingesetzt.

Die zum Einsatz kommenden fluorierten Polyolefine sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugt fluorierte Polyolefine sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vergl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 46, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z.B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwi-

schen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1 000 µm liegen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte fluorierte Polyolefine sind

5

Tetrafluorethylenpolymerisate mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³.

10 Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittlerem Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte, die beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon[®] 30 N angeboten werden.

15

Sie können in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen des Tetrafluorethylenpolymerisats mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate eingesetzt werden.

20 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

25 In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat zum Tetrafluorethylenpolymerisat bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie
30 Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüberhinaus noch anorganische Verstärkungsmaterialien enthalten.

5 Als anorganische Verstärkungsmaterialien können Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial, wie Kaolin, Talk, Glimmer, Mika, Kohlefasern oder deren Mischung eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern, vorzugsweise mit einer Länge von 1 bis 10 mm und einem Durchmesser von <math><20\ \mu\text{m}</math>, in einer Menge von bis zu 40 Gew.-Teilen eingesetzt; vorzugsweise sind die
10 Glasfasern oberflächenbehandelt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüberhinaus noch feinstteilige, anorganische Pulver in einer Menge bis zu 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 20, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, enthalten.

15 Feinstteilige anorganische Verbindungen bestehen aus Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe mit wenigstens einem
20 Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium.

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate,
25 Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, Eisenoxide, NaSO₄, BaSO₄, Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar.
30 Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

- 5 Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

- 10 Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

- 15 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die Cofällung von Dispersionen der Pfropfkautschuke mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

- 20 Die erfindungsgemäßen Formmassen können zusätzlich zu den angegebenen Flammenschutzmitteln 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammenschutzmittels enthalten. Beispielfhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimon-oxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybden-oxid, Ammoniummolybdat, Zink-borat, Ammonium-borat, Barium-metaborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen aus den einzelnen Komponenten und gegebenenfalls Additiven werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter

Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert. Bei Zugabe von anorganischen Verstärkungsmaterialien und/oder feinstteiligem Pulver eignet sich die Masterbatch-Technik besonders gut.

5

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

10

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern durch Spritzguß verwendet. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

15

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

20

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund sehr guter Verarbeitungseigenschaft und ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere ihrer herausragenden Eigenschaftskombination aus Kerbschlagzähigkeit und hohem Modul zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit. ?

25

Einsatzgebiete liegen im Datentechnik-Sektor, wie beispielsweise Gehäuse-Teile für Monitore, Drucker und Kopierer. Hierbei handelt es sich um komplizierter gestaltete Formkörper mit relativ dünnen Wandstärken.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele

Komponente A

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1.252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

10

Das Pfropfpolymerisat B wird wie folgt hergestellt:

- In einem 100 l-Reaktor mit Ankerrührer (80 Upm) wird eine bei 40° bis 50°C unter Stickstoff hergestellte Lösung von 72 Gew.-Teilen eines Kautschuks (Poly-cis-butadien-co-block-styrol, 11 Gew.-% Styrol, Lösungsviskosität 27,5 mPa·s, 5% ige Lösung in Styrol) in 257 Gew.-Teilen Styrol, 120 Gew.-Teilen Acrylnitril und 229 Gew.-Teilen 2-Butanon zusammen mit 0,95 Gew.-Teilen tert.-Dodecylmercaptan, 0,15 Gew.-Teilen 2,5-Di-tert.-butylphenol und 7.6 Gew.-Teilen Paraffinöl vorgelegt. Nach dem Aufheizen auf 75°C wird eine Lösung von 0,57 Gew.-Teilen tert.-Butylperpivalat (60% ig in Kohlenwasserstoffgemisch) und 0,16 Gew.-Teilen tert.-Butylperoctoat in 18 Gew.-Teilen 2-Butanon zugesetzt und ca. 45 min bis zum Ende der Phaseninversion (erkennbar am Abfallen des Drehmoments) nachgerührt. Dann wird unter Nachdosierung von 0,19 Gew.-Teilen tert.-Dodecylmercaptan (gelöst in 37 Gew.-Teilen 2-Butanon) und unter Steigerung der Temperatur (1,5 h bei 84°C, 1 h bei 87°C, 4,5 h bei 90°C) bis zum Endumsatz polymerisiert, wonach 2 Gew.-Teile p-2,5-Di-tert.-butylphenol-propionsäureoctylester (Irganox 1076, Ciba-Geigy) (gelöst in 11 Gew.-Teilen 2-Butanon) als Stabilisator zugegeben werden.

- Der Feststoffgehalt des Polymerisationsirups nach Ende der Reaktion beträgt 39 Gew.-%. Die Lösung wird dann auf einer ZSK-Labor-Eindampfschnecke bis 250°C Endtemperatur eingedampft und granuliert. Das Granulat enthält 27 Gew.-%

Kautschuk, der Gelgehalt (gemessen in Aceton) beträgt 33 Gew.-%, die mittlere Teilchengröße der Kautschukphase (Gewichtsmittelwert) beträgt ca. 250 nm.

Komponente C

5

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

Emulsionspfropfpolymerisat (Vergleich)

10

Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

15

Triphenylphosphat (Disflamoll TP der Fa. Bayer, Leverkusen, Deutschland)

Antidripping-Mittel

20

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß o.g. Komponente in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat zum Tetrafluorethylenpolymerisat in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

25

Herstellung

30

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des Pfropfpolymerisats vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die

Mischung mit einer wäßrigen Lösung von $MgSO_4$ (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei $100^\circ C$ zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren
5 Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

Entformungsmittel

Pentaerythrittrastearat

10

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen aller Komponenten der Formmasse erfolgt auf einem 3-l-Innenknetter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei $260^\circ C$
15 hergestellt.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ bei Raumtemperatur.

20 Die Bestimmung von a_n erfolgt nach Methode DIN 53 453.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$.

25 Die Bestimmung des Zug-E-Moduls erfolgt nach ISO 527 / DIN 53 457.

Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wird an Stäben der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer
30 Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wird über den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium bei einer Expositionszeit von 5 Minuten beurteilt.

Der Biege-E-Modul erfolgt nach Methode DIN 53 457-B3 an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³.

Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-Pfropf-Formmassen

Beispiel	1 (Vergleich)	2	3 (Vergleich)	4
Komponenten (Gew.-Teile)				
A	60,0	60,0	69,7	69,7
B	-	24,0	-	14,3
Emulsionspfropfpolymerisat (Vergleich)	24,0	-	7,6	-
C	16,0	16,0	6,7	-
Triphenylphosphat	-	-	11,3	11,3
Antidripping-Mittel	-	-	4,2	4,2
Entformungsmittel			0,5	0,5
Eigenschaften:				
Vicat B ₁₂₀ [°C]	120	120	88	90
Kerbschlagzähigkeit a _k [kJ/m ²]	52	77	58	64
Fließnahtfestigkeit a _n [kJ/m ²]	-	-	12,0	42,1
Biege-E-Modul [N/mm ²]	2050	2390	2650	2750
MVR 240°C / 5 kg [ml/10 min]	-	-	13,7	14,3
ESC-Verhalten				
Bruch bei [%]	0,6	1,0	2,4	*

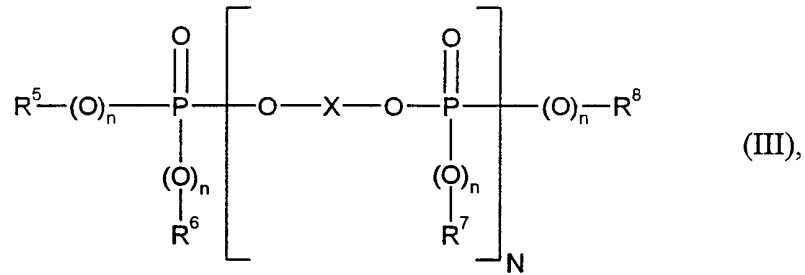
* nach 10 Minuten kein Bruch

- 5 Die erfindungsgemäßen Formmassen zeigen trotz niedrigeren Kautschukgehaltes eine höhere Kerbschlagzähigkeit, bei höherem E-Modul und verbesserter Spannungsrißbeständigkeit.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend
- 5 A. 1 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat
und
- 10 B. 1 bis 99 Gew.-Teile mindestens eines durch Lösungspolymerisation
hergestellten Pfropfpolymerisats mit einem Kautschukgehalt von 20 bis
50 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfpolymerisat, und einem mittleren
Teilchendurchmesser der Kautschukphase von 80 bis 600 nm.
2. Formmassen nach Anspruch 1, wobei das Pfropfpolymerisat B aus einem
15 Monomergemisch aus
- B.1 90 bis 20 Gew.-Teilen aromatischer Monoalkenylverbindungen,
- B.2 0 bis 50 Gew.-Teilen ethylenisch ungesättigter Nitrile,
20
- B.3 0 bis 30 Gew.-Teilen weiterer, copolymerisierbarer Verbindungen,
- in Gegenwart von
- 25 15 bis 50 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile Monomeren B.1 bis B.3 eines lös-
lichen, gelfreien Butadienpolymerisats oder Butadien/Styrol-Copolymerisats
und in Gegenwart von
- 30 50 bis 200 Gew.-Teilen eines Lösungsmittels, pro 100 Gew.-Teile der Mono-
meren B.1 bis B.3 radikalisch bis zu einem Polymerengehalt der Gesamt-
mischung von 30 bis 70 Gew.-% unter Durchmischen und gegebenenfalls
Nachdosieren von Regler und Initiator polymerisiert wird,

- wobei das Lösungsmittel ein aliphatischer(s) (C_1-C_8) oder cycloaliphatischer(s) (C_5-C_6) Alkohol, Keton, Ether, Ester, Nitril (L 1) oder ein Gemisch von (L 1) mit einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff (L 2) im Gewichtsverhältnis L 1:L 2 von 100:0 bis 30:70 ist und die Polymerisation bis zu einem Polymerengehalt der Gesamtmischung von 30 bis 70 Gew.-% unter Durchmischen und gegebenenfalls Nachdosieren von Regler und Initiator geführt wird, so daß das Pflropfpolymerisat 20 bis 50 Gew.-% Butadienpolymerisat enthält.
- 5
- 10 3. Formmassen gemäß den vorhergehenden Ansprüchen wobei die Komponente B durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von mindestens einem Lösungsmittel ausgewählt aus aliphatischem oder cycloaliphatischem C_1-C_8 -Alkohol, Keton, Ether, Ester, Nitril bzw. einem Gemisch aus mindestens einem der genannten Lösungsmittel mit einem aliphatischen oder cycloaliphatischen C_4-C_{10} -Kohlenwasserstoff und/oder aromatischen Kohlenwasserstoff hergestellt wird.
- 15
4. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Pflropfpolymerisat B einen Kautschukgehalt von 22,5 bis 45 und einem mittleren Teilchendurchmesser der Kautschukphase von 150 bis 400 nm aufweist.
- 20
5. Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend weitere Komponenten ausgewählt aus mindestens einem der folgenden Komponenten ABS-Polymerisate, Vinyl(co)polymerisate, Polyalkylenterephthalate, Phosphor-Verbindungen, fluorierte Polyolefine, anorganische Verstärkungsmaterialien.
- 25
6. Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend Additive ausgewählt aus mindestens einem der Bestandteile von Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel.
- 30
7. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend wenigstens eine organische Phosphorverbindung der Formel (III)



in welcher

5

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl stehen,

10

X für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen steht,

n für 0 oder 1 steht und

15

N für Werte von 0 bis 30 steht.

8. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend eine feinstteilige Verbindung der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit wenigstens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium.

20

9. Verwendung der Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.

25

10. Formkörper hergestellt aus Formmassen gemäß Anspruch 1 bis 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08L69/00 C08L51/04 C08L55/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 810 242 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 3 December 1997 see page 9, line 46 - line 55 see page 13, line 54 - page 14, line 9 see page 15, line 22 - line 48 -----	1-10
A	EP 0 610 800 A (BASF AG) 17 August 1994 -----	1-10
A	EP 0 436 186 A (BAYER AG) 10 July 1991 -----	1-10
A	EP 0 603 664 A (BAYER AG) 29 June 1994 -----	1-10
A	EP 0 444 704 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 4 September 1991 see claims -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 1999

Date of mailing of the international search report

24/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andriollo, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05884

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0810242 A	03-12-1997	JP 10130344 A	19-05-1998
		SG 52978 A	28-09-1998
EP 0610800 A	17-08-1994	DE 4304004 A	18-08-1994
EP 0436186 A	10-07-1991	DE 4000173 A	11-07-1991
		DE 59009816 D	30-11-1995
		ES 2078290 T	16-12-1995
		JP 4178456 A	25-06-1992
EP 0603664 A	29-06-1994	DE 4243525 A	23-06-1994
		DE 59308282 D	23-04-1998
		ES 2113465 T	01-05-1998
		JP 6220295 A	09-08-1994
		US 5416161 A	16-05-1995
EP 0444704 A	04-09-1991	JP 1984320 C	25-10-1995
		JP 3277613 A	09-12-1991
		JP 7014990 B	22-02-1995
		TR 26125 A	15-02-1995
		US 5349012 A	20-09-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05884

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08L69/00 C08L51/04 C08L55/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 0 810 242 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 3. Dezember 1997 siehe Seite 9, Zeile 46 - Zeile 55 siehe Seite 13, Zeile 54 - Seite 14, Zeile 9 siehe Seite 15, Zeile 22 - Zeile 48 -----	1-10
A	EP 0 610 800 A (BASF AG) 17. August 1994 -----	1-10
A	EP 0 436 186 A (BAYER AG) 10. Juli 1991 -----	1-10
A	EP 0 603 664 A (BAYER AG) 29. Juni 1994 -----	1-10
A	EP 0 444 704 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 4. September 1991 siehe Ansprüche -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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 Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum 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

16. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Andriollo, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05884

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0810242 A	03-12-1997	JP 10130344 A	19-05-1998
		SG 52978 A	28-09-1998
EP 0610800 A	17-08-1994	DE 4304004 A	18-08-1994
EP 0436186 A	10-07-1991	DE 4000173 A	11-07-1991
		DE 59009816 D	30-11-1995
		ES 2078290 T	16-12-1995
		JP 4178456 A	25-06-1992
EP 0603664 A	29-06-1994	DE 4243525 A	23-06-1994
		DE 59308282 D	23-04-1998
		ES 2113465 T	01-05-1998
		JP 6220295 A	09-08-1994
		US 5416161 A	16-05-1995
EP 0444704 A	04-09-1991	JP 1984320 C	25-10-1995
		JP 3277613 A	09-12-1991
		JP 7014990 B	22-02-1995
		TR 26125 A	15-02-1995
		US 5349012 A	20-09-1994