

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08L 67/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/20501 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. April 2000 (13.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07265 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Oktober 1999 (01.10.99) (30) Prioritätsdaten: 198 45 289.6 1. Oktober 1998 (01.10.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Michael [DE/DE]; Pater-Baroffio-Weg 29, D-67056 Ludwigshafen (DE). KNOLL, Manfred [DE/DE]; Pfrimmstrasse 1, D-67591 Wachenheim (DE). GINSS, Christophe [FR/FR]; 13, rue principale, F-67120 Wolxheim (FR). BERZ, Stephan [DE/DE]; Schwarzbachstrasse 7b, D-60529 Frankfurt (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, 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). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: NON-REINFORCED THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS (54) Bezeichnung: UNVERSTÄRKTE THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN (57) Abstract The invention relates to a thermoplastic moulding material containing the following ingredients in relation to the sum of ingredients A C and optionally D-A, whereby said sum corresponds to 100 wt. %: a) 10-98 wt. % of at least one aromatic polyester as ingredient A; b) 1-50 wt. % of at least one particle-shaped grafted copolymer with a soft phase glass transition temperature of less than 0 °C and an average particle size of 50-1000 nm as ingredient B; c) 1-50 wt. % of at least one copolymer consisting of monomers c1) 50-90 wt. % of at least one vinyl aromatic monomer as ingredient C1 and c2) 10-25 wt. % acrylonitrile and/or methacrylonitrile as ingredient C2, as ingredient C; d) 0-25 wt. % other compatible polymers that can be homogenously mixed with ingredients A and/or C or dispersed therein as ingredient D; e) 0-10 wt. % usual additives such as carbon black, pigments, UV stabilizers, oxidation retarders, lubricating agents and mould-release agents as ingredient E. The invention also relates to moulded parts made of said moulding materials, used in the interiors of motor vehicles, in addition to the use of said moulding materials in the production of moulded parts. (57) Zusammenfassung Gegenstand der Erfindung ist eine thermoplastische Formmasse, enthaltend, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis C und gegebenenfalls D und E, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt, a) 10 bis 98 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polyesters als Komponente A; b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines teilchenförmigen Pfropfcopolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur der Weichphase unterhalb von 0 °C und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm als Komponente B; c) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Copolymerisats aus den Monomeren c1) 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente C1 und c2) 10 bis 25 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als Komponente C2, als Komponente C; d) 0 bis 25 Gew.-% weitere, mit den Komponenten A und/oder C homogenen mischbare oder in diesen dispergierbare, verträgliche Polymere als Komponente D; e) 0 bis 10 Gew.-% übliche Zusatzstoffe wie Ruß, Pigmente, UV-Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Gleit- und Entformungsmittel als Komponente E. Gegenstand der Erfindung sind auch Formteile aus diesen Formmassen für den Innenraum von Kraftfahrzeugen sowie die Verwendung der Formmassen zur Herstellung der Formteile.		

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	Aserbaidsschan	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			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Unverstärkte thermoplastische Formmassen

5

Die Erfindung betrifft unverstärkte thermoplastische Formmassen, Formteile
10 daraus sowie die Verwendung der Formmassen zur Herstellung der Formteile.

Formteile aus polymeren Werkstoffen, die im Innenraum von Kraftfahrzeugen zur
Anwendung kommen, müssen hohen Anforderungen bezüglich ihrer Wärme-
formbeständigkeit, ihrer mechanischen Eigenschaften, ihrer Oberflächen-
15 eigenschaften, ihres Alterungsverhaltens sowie ihres Geruchsverhaltens genügen.
Für die Herstellung von Formteilen für Kraftfahrzeug-Innenanwendungen werden
bisher verschiedene polymere Werkstoffe verwendet.

Ein verwendeter Werkstoff ist ABS. Dieser Werkstoff weist eine schlechte UV-
20 Beständigkeit, eine schlechte Wärmealterungsbeständigkeit und eine schlechte
Wärmeformbeständigkeit (Vicat B-Erweichungstemperatur < 110°C) auf.

Ein weiterer verwendeter Werkstoff ist ABS/PC (Polymer-Blend aus
Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer und Polycarbonat). Dieser Werkstoff weist
25 jedoch eine nur unzureichende UV-Beständigkeit, ein schlechtes Wärme-
alterungsverhalten (Zähigkeit und Bruchdehnung nach Wärmelagerung),
ungünstige Oberflächeneigenschaften, schlechte Spannrißbeständigkeit, zum
Beispiel gegen Weichmacher, sowie insbesondere schlechte Emissionseigenschaften
und ein schlechtes Geruchsverhalten auf. Unter Geruchsverhalten wird die Neigung
30 von Werkstoffen verstanden, nach einer Temperatur- und Klimalagerung von
festgelegter Dauer flüchtige Bestandteile abzugeben, die einen wahrnehmbaren
Geruch aufweisen.

Als weiterer Werkstoff kommt ABS/PA (Polymerblend aus ABS und Polyamid) zum Einsatz. Auch ABS/PA weist eine schlechte UV-Beständigkeit, eine schlechte Wärmeformbeständigkeit (Vicat B-Erweichungstemperatur $< 105^{\circ}\text{C}$), eine schlechte Wärmealterungsbeständigkeit, eine hohe Feuchtigkeitsaufnahme, sowie eine schlechte Fließfähigkeit auf.

Als weiterer Werkstoff kommt PPE/HIPS (Polymerblend aus Polyphenylenoxid und schlagzäh modifiziertem Polystyrol) zum Einsatz. Nachteilig an diesem Werkstoff sind seine schlechte Fließfähigkeit, schlechte UV-Beständigkeit, Schaumhaftung und Wärmealterungsbeständigkeit, sowie sein schlechtes Geruchsverhalten.

Weiterhin wird PET/PC (Polymerblend aus Polyethylentherphthalat und Polycarbonat) verwendet. Nachteilig an diesem Werkstoff sind seine geringe Spannrißbeständigkeit zum Beispiel gegen Weichmacher sowie seine schlechte Fließfähigkeit.

Auch PBT/PC weist als weiterer verwendeter Werkstoff eine schlechte Fließfähigkeit und Spannrißbeständigkeit auf.

Die vorstehend genannten Werkstoffe weisen überwiegend eine nur schlechte Wärmeformbeständigkeit auf, die in einer nur geringen Vicat B-Erweichungstemperatur (Vicat B $< 130^{\circ}\text{C}$) zum Ausdruck kommt, sowie eine schlechte Wärmealterungsbeständigkeit auf. Eine gute Wärmeformbeständigkeit und Wärmealterungsbeständigkeit der eingesetzten Werkstoffe ist jedoch essentiell, da sich der Kraftfahrzeug-Innenraum, insbesondere unter Einwirkung von Sonnenstrahlung, erheblich aufheizen kann.

Die vorstehend genannten Nachteile konnten mit Polymerwerkstoffen auf der Basis von PBT/ASA/PSAN (Polymerblends aus Polybutylenterephthalat, Acrylnitril/Styrol/Acrylsäureester-Copolymer und Polystyrol/Acrylnitril-Copolymer)

behoben werden. Solche Werkstoffe sind in DE-A 39 11 828 allgemein offenbart. Die Ausführungsbeispiele beziehen sich auf Formmassen mit einem hohen Acrylnitril-Anteil der PSAN-Copolymere. Formteile aus diesen Formmassen weisen jedoch, wie die überwiegende Zahl der vorstehend genannten Werkstoffe, ein schlechtes Emissions- und Geruchsverhalten auf. Auch wirkt sich der Glasfaseranteil dieser Formmassen ungünstig auf die Oberflächeneigenschaften und die Zähigkeit der aus ihnen hergestellten Formteile aus.

Aufgabe der Erfindung ist es, für die Herstellung von Formteilen, die im Innenraum von Kraftfahrzeugen eingesetzt werden, geeignete Formmassen zur Verfügung zu stellen, die ein günstiges Eigenschaftsprofil hinsichtlich ihrer mechanischen, optischen und Oberflächeneigenschaften sowie insbesondere eine gute Wärmeformbeständigkeit, Wärmealterungsbeständigkeit und ein gutes Emissionsverhalten und/oder Geruchsverhalten aufweisen.

Gelöst wird die Aufgabe durch thermoplastische Formmassen, enthaltend, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis C und gegebenenfalls D und E, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

a) 10 bis 98 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polyesters als Komponente A,

b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines teilchenförmigen Pfropfcopolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur der Weichphase unterhalb von 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm als Komponente B,

c) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Copolymerisats aus den Monomeren

c1) 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente C1 und

c2) 10 bis 25 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als
Komponente C2,

als Komponente C,

5

d) 0 bis 25 Gew.-% weitere, mit den Komponenten A und/oder C homogen
mischbare oder in diesen dispergierbare, verträgliche Polymere als
Komponente D,

10 e) 0 bis 10 Gew.% übliche Zusatzstoffe wie UV-Stabilisatoren, Ruß, Pigmente,
Oxidationsverzögerer, Gleit- und Entformungsmittel als Komponente E.

Als Komponente A enthält die erfindungsgemäße Formmasse 10 bis 98 Gew.-%,
bevorzugt 20 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% eines
15 aromatischen Polyesters. Die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthaltenen
Polyester sind an sich bekannt.

Die Herstellung der Polyester kann durch Reaktion von Terephthalsäure, deren
Eestern oder anderer esterbildender Derivate mit 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol bzw.
20 1,2-Ethandiol in an sich bekannter Weise erfolgen.

Bis zu 20 mol-% der Terephthalsäure können durch andere Dicarbonsäuren ersetzt
werden. Nur beispielsweise seien hier Naphthalindicarbonsäuren, Isophthalsäure,
Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Cyclohexan-
25 dicarbonsäuren, Mischungen dieser Carbonsäuren und esterbildende Derivate
derselben genannt.

Auch bis zu 20 mol-% der Dihydroxyverbindungen 1,4-Butandiol, 1,3 Propandiol
bzw. 1,2-Ethandiol können durch andere Dihydroxyverbindungen, z.B. 1,6-
30 Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Di(hydroxymethyl)cyclohexan,

Bisphenol A, Neopentylglykol, Mischungen dieser Diole sowie esterbildende Derivate derselben ersetzt werden.

Bevorzugte aromatische Polyester sind Polyethylenterephthalat (PET),
5 Polytrimethylenterephthalat (PTT) und insbesondere Polybutylenterephthalat (PBT),
die ausschließlich aus Terephthalsäure und den entsprechenden Diolen 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol gebildet sind. Die aromatischen Polyester können auch ganz oder teilweise in Form von Polyester-Recyclaten, wie PET-Mahlgut aus Flaschenmaterial oder aus Abfällen der Flaschenherstellung
10 eingesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente A aus

a1) 60 bis 100 Gew.-%, insbesondere 80 bis 95 Gew.-% Polybutylenterephthalat
15 und

a2) 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-% Polyethylenterephthalat.

Als Komponente B enthält die erfindungsgemäße Formmasse 1 bis 50 Gew.-%,
20 bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% mindestens eines teilchenförmigen Pffropfcopolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur der Weichphase unterhalb von 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm.

25 Vorzugsweise handelt es sich bei Komponente B um ein Pffropfcopolymerisat aus

b1) 50 bis 90 Gew.-% einer teilchenförmigen Pffropfgrundlage B1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb 0°C und

30 b2) 10 bis 50 Gew.-% einer Pffropfaufgabe B2 aus den Monomeren

- 6 -

b21) 50 bis 90 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente B21 und

5 b22) 10 bis 49 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als Komponente B22.

Die teilchenförmige Pfropfgrundlage B1 kann aus 70 bis 100 Gew.-% eines konjugierten Diens und 0 bis 30 Gew.-% eines difunktionellen Monomeren mit zwei
10 olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen bestehen. Solche Pfropfgrundlagen werden beispielsweise bei ABS-Polymeren oder MBS-Polymeren als Komponente B eingesetzt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Pfropf-
15 grundlage B1 aus den Monomeren

b11) 75 bis 99,9 Gew.-% eines C₁-C₁₀-Alkylesters der Acrylsäure als Komponente B11,

20 b12) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen als Komponente B12 und

25 b13) 0 bis 24,9 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomere als Komponente B13.

Bei der Pfropfgrundlage B1 handelt es sich um ein Elastomeres, welches eine Glasübergangstemperatur von bevorzugt unterhalb -20°C, besonders bevorzugt unterhalb -30°C aufweist.

Für die Herstellung des Elastomeren werden als Hauptmonomere B11 Ester der Acrylsäure mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente eingesetzt. Besonders bevorzugte Monomere B11 sind iso- und n-Butylacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat, von denen die beiden letztgenannten
5 besonders bevorzugt sind.

Neben den Estern der Acrylsäure werden als vernetzendes Monomer B12 0,1 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen
10 eingesetzt. Beispiele sind Divinylbenzol, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat, von denen die beiden zuletzt genannten besonders bevorzugt sind.

15 Neben den Monomeren B11 und B12 können am Aufbau der Pffropfgrundlage B1 noch bis zu 24,9, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% weitere copolymerisierbare Monomere, vorzugsweise Butadien-1,3, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und C₁-C₈-Alkylester der Methacrylsäure oder Mischungen dieser Monomeren, beteiligt sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält
20 die Pffropfgrundlage B1 kein Butadien-1,3, insbesondere besteht die Pffropfgrundlage B1 ausschließlich aus den Komponenten B11 und B12.

Auf die Pffropfgrundlage B1 ist eine Pffropfauflage B2 aus den Monomeren

25 b21) 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 65 bis 80 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente B21 und

b22) 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 35 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen als Komponente B22

5 aufgefropft.

Beispiele für vinylaromatische Monomere sind unsubstituiertes Styrol und substituierte Styrole wie α -Methylstyrol, p-Chlorstyrol und p-Chlor- α -Methylstyrol. Bevorzugt sind unsubstituiertes Styrol und α -Methylstyrol, besonders bevorzugt ist
10 unsubstituiertes Styrol.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente B 50 bis 200 nm, bevorzugt ca. 100 nm.

15 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente B 200 bis 1000 nm, bevorzugt ca. 500 nm.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente B bimodal, wobei die Komponente B zu
20 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt zu 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 50 bis 75 Gew.-% aus einem kleinteiligen Pfropfcopolymerisat mit einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 200 nm, bevorzugt ca. 100 nm und zu 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt zu 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 25 bis 50 Gew.-% aus einem großteiligen Pfropfcopolymerisat mit einer mittleren Teilchengröße von 250
25 bis 1000 nm, bevorzugt ca. 500 nm, besteht.

Als mittlere Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um die
30 Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen

Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 - 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugennmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen
5 einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem d_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren
10 Durchmesser als der d_{50} -Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d_{50} -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d_{10} - und d_{90} -Werte herangezogen. Der d_{10} - bzw. d_{90} -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10
15 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

$$(d_{90} - d_{10}) / d_{50} = Q$$

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Als Komponente A erfindungsgemäß verwendbare Emulsionspolymerisate A weisen vorzugsweise Q-
20 Werte kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35 auf.

Das Pfropfcopolymerisat B ist im allgemeinen ein- oder mehrstufig, d.h. ein aus einem Kern und einer oder mehreren Hüllen aufgebautes Polymerisat. Das Polymerisat besteht aus einer Grundstufe (Pfropfkern) B1 und einer oder - bevorzugt
25 - mehreren darauf gepfropften Stufen B2 (Pfropfaufgabe), den sogenannten Pfropfstufen oder Pfropfhüllen.

Durch einfache Pfropfung oder mehrfache Pfropfung können eine oder mehrere Pfropfhüllen auf die Kautschukteilchen aufgebracht werden, wobei jede Pfropfhülle
30 eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich zu den pfropfenden

Monomeren können polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende Monomere mit aufgepfropft werden (s. z.B. EP-A 0 230 282, DE-A 36 01 419, EP-A 0 269 861).

- 5 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfropfgrundlage B1 vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Die vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20°C, insbesondere unter -30°C, besitzen.
- 10 Prinzipiell ist auch ein mehrschaliger Aufbau des Pfropfcopolymerisats möglich, wobei mindestens eine innere Schale eine Glasübergangstemperatur von unter 0°C und die äußerste Schale eine Glasübergangstemperatur von mehr als 23°C aufweisen sollte.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Pfropfaufgabe B2 aus mindestens einer Pfropfhülle, wobei die äußerste Pfropfhülle davon eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C hat, wobei ein aus den Monomeren der Pfropfaufgabe B2 gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.
- 20 Geeignete Herstellverfahren für Pfropfcopolymerisate B sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pfropfcopolymerisate B durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt, bei Temperaturen von 20°C bis 90°C unter Verwendung wasserlöslicher und oder
- 25 öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzoylperoxid, oder mit Hilfe von Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren eignen sich auch zur Polymerisation unterhalb von 20°C.

Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind beschrieben in DE-A-28 26 925, DE-A 31 49 358 und in der DE-C-12 60 135.

Der Aufbau der Pfropfhüllen erfolgt vorzugsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie es beschrieben ist in den DE-A-32 27 555, 31 49 357, 31 49 358, 34 14 118. Das definierte Einstellen der erfindungsgemäßen Teilchengrößen von 50 bis 1000 nm erfolgt bevorzugt nach den Verfahren, die beschrieben sind in der DE-C-12 60 135 und DE-A-28 26 925, bzw. Applied Polymer Science, Band 9 (1965), Seite 2929. Das Verwenden von Polymerisaten mit unterschiedlichen Teilchengrößen ist beispielsweise bekannt aus DE-A-28 26 925 und US 5,196,480.

Als Komponente C enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 12 bis 20 Gew.-% eines Copolymerisats aus den Monomeren

15

c1) 75 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 77 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 81 bis 90 Gew.-%, mindestens eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente C1 und

20 c2) 10 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 23 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 19 Gew.-%, insbesondere 15 bis 19 Gew.-%, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als Komponente C2.

Als vinylaromatische Monomere sind die oben stehend genannten Monomere C1 und die oben stehend als Komponente B21 genannten vinylaromatischen Monomere geeignet. Vorzugsweise ist Komponente C ein amorphes Polymerisat, wie es vorstehend als Pfropfaufgabe B2 beschrieben ist. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente C ein Copolymerisat von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente C liegt dabei nicht oberhalb 25 Gew.-% und

30

5 beträgt im allgemeinen 10 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 22 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 19 Gew.-%, insbesondere 15 bis 19 Gew.-%. Es wird vermutet, daß der niedrige Acrylnitrilgehalt der Komponente C eine bessere Verträglichkeit mit der Komponente A zur Folge hat, wodurch bessere mechanische Eigenschaften bedingt werden. Zur Komponente C zählen auch die bei der Pfropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente B entstehenden freien, nicht gepfropften Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei Pfropfcopolymerisation für die Herstellung der Pfropfcopolymerisats B gewählten Bedingungen kann es möglich sein, daß bei der Pfropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an
10 Komponente C gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei der Pfropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Komponente C abzumischen.

Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente C kann es sich
15 vorzugsweise um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder ein α -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Wesentlich ist, daß der Gehalt an Acrylnitril in den Copolymerisaten C 25 Gew.-%, insbesondere 19 Gew.-% nicht übersteigt. Die Copolymerisate können einzeln oder auch als Gemisch für die Komponente C eingesetzt werden, so daß es
20 sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente C der erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat (PSAN) und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. Auch der Acrylnitrilgehalt der verschiedenen Copolymerisate der Komponente C kann unterschiedlich sein. Vorzugsweise besteht die Komponente C
25 jedoch nur aus einem oder mehreren Styrol/Acrylnitril-Copolymerisaten, wobei die Copolymerisate einen unterschiedlichen Gehalt an Acrylnitril aufweisen können. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente C aus nur einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat.

Als Komponente D können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 25 Gew.-% weitere, mit den Komponenten A und/oder C homogen mischbare oder in diesen dispergierbare, verträgliche Polymere enthalten. Es können beispielsweise einschlägig übliche gepfropfte Kautschuke Verwendung finden, wie Ethylen-Vinylacetat-
5 Kautschuke, Siliconkautschuke, Polyetherkautschuke, hydrierte Dienkautschuke, Polyalkenamerkautschuke, Acrylatkautschuke, Ethylen-Propylen-Kautschuke, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke und Butylkautschuke, Methylmethacrylat-Butadien-Styrol(MBS)-Kautschuke, Methylmethacrylat-Butylacrylat-Styrol-Kautschuke, sofern diese mit der aus den Komponenten A, B und C gebildeten Misch-
10 phase mischbar bzw. in dieser dispergierbar sind. Bevorzugt werden Acrylatkautschuk, Ethylen-Propylen(EP)-Kautschuk und Ethylen-Propylen-Dien(EPDM)-Kautschuk Verwendung finden. In Frage kommen ferner mit der aus den Komponenten B und C gebildeten Mischphase verträgliche bzw. mischbare Polymere oder Copolymere wie Polycarbonate, Polymethacrylate, insbesondere
15 PMMA, Polyphenylenether oder syndiotaktisches Polystyrol.

In Frage kommen insbesondere ferner Reaktivkautschuke, die an den Polyester (Komponente A) über eine kovalente Bindung anbinden, wie mit Säureanhydriden, wie Maleinsäureanhydrid, oder Epoxy-Verbindungen, wie Glycidyl-Methacrylat,
20 gepfropfte Polyolefinkautschuke und/oder partikuläre Acrylatkautschuke. Schließlich ist auch die Verwendung eines oder mehrerer Polymere bzw. Copolymere möglich, die in der Grenzfläche zwischen der aus den Komponenten B und/oder C gebildeten amorphen Phase und der aus der Komponente A gebildeten kristallinen oder teilkristallinen Phase vorliegen und so für eine bessere Anbindung
25 der beiden Phasen sorgen. Beispiele solcher Polymere sind Pfpfropfcopolymere aus PBT und PSAN oder segmentierte Copolymere wie Block-Copolymere oder Multiblock-Copolymere aus mindestens einem Segment aus PBT mit $M_w > 1000$ und mindestens einem Segment aus PSAN oder einem mit PSAN verträglichen/mischbaren Segment mit $M_w > 1000$.

Als Komponente E enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 10 Gew.-% übliche Zusatzstoffe. Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: UV-Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Färbemittel, Keimbildungsmittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere die Schmier Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer sind üblicherweise Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E bzw. analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und andere Verbindungen sind geeignet (beispielsweise Irganox®, Tinuvin®, wie Tinuvin® 770 (HALS-Absorber, Bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat) oder Tinuvin®P (UV-Absorber - (2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol), Topanol®). Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgemisch) verwendet.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 - 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05 - 1 Gew.-%.

Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylene oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage; die üblichen Mengen betragen 0,05 - 5 Gew.-%. Pigmente,

Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titandioxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind ebenfalls verwendbar. Als Zusatzstoff kann ferner Ruß sowohl rein als auch als Masterbatch eingesetzt werden.

5

Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01 - 5 Gew.-% verwendet, bezogen auf die gesamte Formmasse.

- 10 Auch Keimbildungsmittel, wie Talkum, Calciumfluorid, Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid oder feinteiliges Polytetrafluorethylen können in Mengen z.B. bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formmasse, angewandt werden. Weichmacher, wie Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid, o- und p-Toluolethylsulfon-
- 15 amid werden vorteilhaft in Mengen bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, zugesetzt. Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente können in Mengen bis zu etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, zugesetzt werden.

- Das Mischen der Komponenten A, B und C und gegebenenfalls D und E kann nach
- 20 jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Beim Mischen können die Komponenten A bis C und gegebenenfalls D und E als solche oder auch in Form von Mischungen der einen Komponente mit einer oder mehreren der anderen Komponenten eingesetzt werden. Beispielsweise kann die Komponente B mit einem Teil oder der gesamten Komponente C und gegebenenfalls den
- 25 Komponenten D und E vorgemischt und anschließend mit den übrigen Komponenten gemischt werden. Wenn die Komponenten B und C beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise
- 30 erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten B und C durch gemeinsames

Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten B und C, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wässrigen Dispersion isoliert worden sind. Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können beispielsweise hergestellt werden, indem
5 man die Komponente A mit jeweils den Komponenten B und C oder mit einer Mischung aus diesen, und gegebenenfalls mit den Komponenten D und E mischt und in einem Extruder aufschmilzt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach den bekannten Verfahren der
10 Thermoplastverarbeitung zu Formteilen verarbeitet werden. Insbesondere kann deren Herstellung durch Thermoformen, Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen, Preßsintern, Tiefziehen oder Sintern, vorzugsweise durch Spritzgießen erfolgen. Die aus den erfindungsgemäßen Formmassen herstellbaren Formteile sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

15 Die aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellten Formteile weisen nur geringe Emissionen an flüchtigen Bestandteilen mit einem wahrnehmbaren Geruch auf. Das Geruchsverhalten von Polymerwerkstoffen wird nach DIN 50011 / PV 3900 beurteilt und gilt für Bauteile des Fahrzeuginnenraums. Das Ergebnis der Geruchs-
20 prüfung nach dieser Norm ist im Falle der erfindungsgemäßen Formteile im allgemeinen besser als Note 5, bevorzugt besser als Note 4,5. Die Kohlenstoff-Emission der Formteile nach PV 3341 ist im allgemeinen < 60 µg/g, bevorzugt < 50 µg/g, besonders bevorzugt < 40 µg/g.

25 Die erfindungsgemäßen Formteile weisen weiterhin eine gute Wärmeformbeständigkeit auf. Die Vicat B-Erweichungstemperatur ist im allgemeinen > 120°C, bevorzugt > 130°C, besonders bevorzugt > 140°C.

Die erfindungsgemäßen Formteile weisen ferner ein gutes Wärmealterungsverhalten
30 auf.

Die erfindungsgemäßen Formteile weisen ferner gute mechanische Eigenschaften auf. So ist ihr Elastizitätsmodul im allgemeinen > 1800 , bevorzugt > 2000 MPa, ihre Streckspannung im allgemeinen > 40 MPa, bevorzugt > 4 MPa, ihre Schlagzähigkeit nach ISO 179/1eU im allgemeinen > 50 kJ pro m^2 , bevorzugt > 80 kJ pro m^2 ihre
5 Schlagzähigkeit ohne vorherige Wärmelagerung nach ISO 179/1eA im allgemeinen > 10 kJ pro m^2 und ihre Fließfähigkeit (MVR 260°C/5 kp Auflagekraft) > 20 , bevorzugt > 25 g/cm³.

Die erfindungsgemäßen Formteile weisen, auch nach 1000 h dauernder
10 Wärmelagerung bei 130°C, bei -20°C kein Splitterverhalten im Durchstoßversuch (3 mm Plattendurchmesser, gemäß ISO 6603/2) auf.

Die erfindungsgemäßen Formteile eignen sich aufgrund ihrer hohen Wärmeformbeständigkeit, ihrer guten Wärmealterungsbeständigkeit, ihrer UV-
15 Beständigkeit, ihren guten mechanischen Eigenschaften sowie ihrer sehr guten Oberflächeneigenschaften für eine Vielzahl von Anwendungen. Nur beispielhaft seien genannt: Anwendungen im Haushalts- und Sanitärbereich, wie Kunststoffteile in Rasierapparaten, Anwendungen im Sport- und Freizeitbereich, wie Gartenwerkzeuge und Gartengeräte sowie Anwendungen bei Kraftfahrzeugen im Innen- und
20 Außenbereich.

Aufgrund ihrer Eigenschaften, z.B. wegen ihres guten Emissionsverhaltens und ihrer guten mechanischen Eigenschaften, sind die erfindungsgemäßen Formteile insbesondere für Anwendungen im Kraftfahrzeug-Innenraum geeignet.
25 Erfindungsgemäße Formteile sind daher insbesondere aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellte Abdeckungen, Ablagefächer, Teile von Instrumententafeln, Türbrüstungen, Teile für die Mittelkonsole sowie Halterungen für Radio und Klimaanlage, Blenden für die Mittelkonsole, Blenden für Radio, Klimaanlage und Aschenbecher, Verlängerungen der Mittelkonsole, Stautaschen, Ablagen für die
30 Fahrer und Beifahrertür, Ablagen für die Mittelkonsole, Bauteile für den Fahrer- und

den Beifahrersitz, wie Sitzverkleidungen, Defrosterkanal, Innenspiegelgehäuse, Instrumentenhutzen, Instrumentenfassungen, Ober- und Unterschale für den Lenkstock, Luftführungskanäle, Luftausströmer und Zwischenstücke für Personenanströmer und Defrosterkanal, Türseitenverkleidungen, Verkleidungen im Kniebereich, Luftaustrittsdüsen, Entfrosteröffnungen, Schalter und Hebel. Diese
5 Anwendungen stehen nur beispielhaft für denkbare Kraftfahrzeug-Innenanwendungen.

Wegen ihrer sehr guten Oberflächeneigenschaften brauchen die erfindungsgemäßen
10 Formteile nicht lackiert werden. Auch ist ihre Zähigkeit gegenüber glasfaserverstärkten Formteilen erhöht.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen für die Herstellung der genannten Formteile.

15

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert:

Beispiele:

20 Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele V1 und V2

Entsprechend den Angaben in der nachstehenden Tabelle 1 werden die angegebenen Mengen Polybutylenterephthalat (PBT), Standard- bzw. Recyclat-Polyethylenterephthalat (PET), Pfropfkautschuke P1 und P2, Copolymerisate PSAN
25 1, PSAN 2 und PSAN 3, Reaktivkautschuke und Additive in einem Schneckenextruder bei einer Temperatur von 250°C bis 270°C gemischt. Aus den dadurch gebildeten Formmassen werden die den betreffenden DIN-Normen entsprechenden Probekörper spritzgegossen.

30 Modifier 1 ist ein Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Glycidylmethacrylat-Kautschuk

der Fa. Elf Atochem (Lotader®)

Modifizier2 ist ein Butylacrylat-MMA-Glycidylmethacrylat-Kautschuk

der Fa. Rohm und Haas (Paraloid®)

- 5 P1 ist ein kleinteiliger ASA-Pfropfkautschuk mit 25 Gew.-% Acrylnitril in der SAN-Pfropfhülle mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 100 nm.

P2 ist ein großteiliger ASA-Pfropfkautschuk mit 25 Gew.-% Acrylnitril in der SAN-Pfropfhülle und einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 500 nm.

10

PSAN 1 ist ein Styrol-/Acrylnitril-Copolymerisat mit 19 Gew.-% Acrylnitril.

PSAN 2 ist ein Styrol-/Acrylnitril-Copolymerisat mit 35 Gew.-% Acrylnitril.

- 15 Die Beurteilung des Emissionsverhaltens erfolgte nach DIN 3341.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Prüfung des Emissionsverhaltens sowie die Ergebnisse der darüber hinaus durchgeführten mechanischen Prüfungen.

Tabelle 1:

Einsatzstoff [Gew.-%]	Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
PBT	74,4	63,4	78,4	65,4	77,4	75,4
Modifier 1					6	
Modifier 2						8
P 1	12	12,5	10	10,5	7,5	7,5
P 2		5		5		
PSAN 1			10	17,5	7,5	7,5
PSAN 2	12	17,5				
Nucleierungs- mittel	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ruß	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Tabelle 2:

	Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Fließfähigkeit nach MVR 260/5 [cm ³ /10 min]	56	59	60	65	30	35
Schlagzähigkeit nach ISO 179/1eU [kJ/m ²]	120	130	145	140	nicht be- stimmt	nicht be- stimmt
Schlagzähigkeit nach ISO 179/1eU bei -40°C [kJ/m ²]	50	58	65	65	45	80
Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA [kJ/m ²]	6	7	8	9	15	14
Elastizitätsmodul nach DIN 53457 [MPa]	2400	2450	2500	2450	2300	2200
Durchstoßarbeit nach ISO 6603/2 [Nm]	10	12	18	19	41	45
Kohlenstoff-Emission nach PV 3341 [µg C/g]	70	65	35	30	49	38

Patentansprüche

5

1. Thermoplastische Formmasse, enthaltend, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis C und gegebenenfalls D und E, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
 - 10 a) 10 bis 98 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polyesters als Komponente A,
 - b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines teilchenförmigen Pfropfcopolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur der Weichphase unterhalb von 0°C
15 und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm als Komponente B,
 - c) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Copolymerisats aus den Monomeren
 - 20 c1) 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente C1 und
 - c2) 10 bis 25 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als Komponente C2,
25 als Komponente C,
 - d) 0 bis 25 Gew.-% weitere, mit den Komponenten A und/oder C homogen mischbare oder in diesen dispergierbare, verträgliche Polymere als
30 Komponente D.

- 23 -

- e) 0 bis 10 Gew.-% übliche Zusatzstoffe wie Ruß, Pigmente, UV-Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Gleit- und Entformungsmittel als Komponente E.
- 5 2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A besteht aus
- a1) 60 bis 100 Gew.-% Polybutylenterephthalat und
- 10 a2) 0 bis 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat.
3. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B besteht aus
- 15 b1) 50 bis 90 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage B1 aus den Monomeren
- b1.1) 75 bis 99,9 Gew.-% eines C₁-C₁₀-Alkylesters der Acrylsäure als Komponente B11,
- 20 b1.2) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen als Komponente B12 und
- 25 b1.3) 0 bis 24,9 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomere als Komponente B13,
- und
- b2) 10 bis 50 Gew.-% einer Pfropfaufgabe B2 aus den Monomeren

30

- b2.1) 50 bis 90 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente B21 und
- b2.2) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als Komponente B22.
- 5
4. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten B21 und/oder C1 unsubstituiertes Styrol sind.
- 10 5. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B1 aus den Komponenten B11 und B12 besteht.
6. Formteile aus Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5
- 15 7. Formteile nach Anspruch 6 mit einem oder mehreren der Merkmale:
- Kohlenstoff-Emission nach PV 3341 $< 50 \mu\text{g C/g}$
 - Ergebnis der Geruchsprüfung nach DIN 50 011/PV 3900 besser als Note
 - 20 5,
 - Vicat B-Erweichungstemperatur $> 120^\circ\text{C}$;
8. Formteile nach einem der Ansprüche 6 oder 7 für den Innenraum von Kraft-
- 25 fahrzeugen.
9. Verwendung von Formmassen, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert sind, zur Herstellung von Formteilen für den Innenraum von Kraftfahrzeugen.
- 30 10. Methode zur Verwendung von Formmassen, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert sind, zur Herstellung von Formteilen für den Innenraum von

Kraftfahrzeugen, umfassend den Schritt des Thermoformens, Extrudierens, Spritzgießens, Kalandrierens, Hohlkörperblasens, Pressens, Preßsinterns, Tiefziehens oder Sinterns der Formmassen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat: Application No
PCT/EP 99/07265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L67/02

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 7 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.
X	EP 0 643 104 A (BASF AG) 15 March 1995 (1995-03-15) comparative examples 4V, 5V and 7V claims 1-4,7; examples 1-3,6 ----	1-10
X	US 4 940 746 A (LAUSBERG DIETRICH ET AL) 10 July 1990 (1990-07-10) claims 1,2; examples 3-5,8-10 ----	1-10
Y	EP 0 471 554 A (POLYPLASTICS CO) 19 February 1992 (1992-02-19) column 2, line 12-22; claims 1-3 ----	8-10
Y	US 5 501 898 A (FOETTINGER WALTER ET AL) 26 March 1996 (1996-03-26) page 8, line 17-19; claim 2; examples 1-10 -----	8-10

☐ 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

14 January 2000

Date of mailing of the international search report

04/02/2000

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

Rousseau, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No
PCT/EP 99/07265

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0643104 A	15-03-1995	DE 4330490 A	16-03-1995
US 4940746 A	10-07-1990	DE 3733857 A	27-04-1989
		DE 3877681 A	04-03-1993
		EP 0310978 A	12-04-1989
		JP 1144446 A	06-06-1989
EP 0471554 A	19-02-1992	JP 2863022 B	03-03-1999
		JP 4218560 A	10-08-1992
		AT 146207 T	15-12-1996
		DE 69123510 D	23-01-1997
		DE 69123510 T	10-04-1997
		KR 9506640 B	21-06-1995
		US 5115004 A	19-05-1992
US 5501898 A	26-03-1996	AT 127745 T	15-09-1995
		BR 9302844 A	03-05-1994
		CA 2104856 A,C	01-03-1994
		DE 4240516 A	03-03-1994
		DE 59300587 D	19-10-1995
		EP 0584445 A	02-03-1994
		ES 2078767 T	16-12-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07265

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L67/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 643 104 A (BASF AG) 15. März 1995 (1995-03-15) Vergleichsbeispiele 4V, 5V und 7V Ansprüche 1-4,7; Beispiele 1-3,6 ---	1-10
X	US 4 940 746 A (LAUSBERG DIETRICH ET AL) 10. Juli 1990 (1990-07-10) Ansprüche 1,2; Beispiele 3-5,8-10 ---	1-10
Y	EP 0 471 554 A (POLYPLASTICS CO) 19. Februar 1992 (1992-02-19) Spalte 2, Zeile 12-22; Ansprüche 1-3 ---	8-10
Y	US 5 501 898 A (FOETTINGER WALTER ET AL) 26. März 1996 (1996-03-26) Seite 8, Zeile 17-19; Anspruch 2; Beispiele 1-10 -----	8-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen 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

14. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/2000

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

Rousseau, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatio . Aktenzeichen

PCT/EP 99/07265

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0643104 A	15-03-1995	DE 4330490 A	16-03-1995
US 4940746 A	10-07-1990	DE 3733857 A	27-04-1989
		DE 3877681 A	04-03-1993
		EP 0310978 A	12-04-1989
		JP 1144446 A	06-06-1989
EP 0471554 A	19-02-1992	JP 2863022 B	03-03-1999
		JP 4218560 A	10-08-1992
		AT 146207 T	15-12-1996
		DE 69123510 D	23-01-1997
		DE 69123510 T	10-04-1997
		KR 9506640 B	21-06-1995
		US 5115004 A	19-05-1992
US 5501898 A	26-03-1996	AT 127745 T	15-09-1995
		BR 9302844 A	03-05-1994
		CA 2104856 A,C	01-03-1994
		DE 4240516 A	03-03-1994
		DE 59300587 D	19-10-1995
		EP 0584445 A	02-03-1994
		ES 2078767 T	16-12-1995