

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. August 2010 (12.08.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/089241 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 3/00 (2006.01) *C08L 23/00* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) *C08L 25/00* (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) *C08L 71/00* (2006.01)
C08K 13/04 (2006.01)

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

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/051003

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Januar 2010 (28.01.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09152060.1 4. Februar 2009 (04.02.2009) EP

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

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **ANDERLIK, Rainer** [DE/DE]; Albert-Fraenkel-Str.9, 69126 Heidelberg (DE). **BENTEN, Rebekka von** [DE/DE]; Marienstraße 18, 67063 Ludwigshafen (DE). **VÖLKEL, Mark** [DE/DE]; Allmendweg 11a, 68526 Ladenburg (DE). **WEBER, Martin** [DE/DE]; Diedesfelder Str. 26, 67487 Maikammer (DE). **HÖFLI, Kurt** [DE/DE]; Mailänder Weg 11, 67069 Ludwigshafen (DE).

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/089241 A1

(54) **Title:** BLACK, UV-STABLE THERMOPLASTIC MOULDING COMPOUNDS

(54) **Bezeichnung :** SCHWARZE, UV-STABILE THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN

(57) **Abstract:** Thermoplastic moulding compounds comprising A) 20% to 99.99% by weight of a thermoplastic polymer, B) 0.1% to 60% by weight of a black- or grey-coloured fibrous filler, C) 0.01% to 20% by weight of a black or grey colorant, D) 0% to 40% by weight of other additives, the sum of the weight percentages of components A) to D) making 100%.

(57) **Zusammenfassung:** Thermoplastische Formmassen enthaltend A) 20 bis 99,99 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren B) 0,1 bis 60 Gew.-% eines schwarz oder grau gefärbten faserförmigen Füllstoffes C) 0,01 bis 20 Gew.-% eines schwarzen oder grauen Farbmittels D) 0 bis 40 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis D) 100 % ergibt.

Schwarze, UV-stabile thermoplastische Formmassen

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend

- A) 20 bis 99,99 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren
- B) 0,1 bis 60 Gew.-% eines schwarz oder grau gefärbten faserförmigen Füllstoffes
- C) 0,01 bis 20 Gew.-% eines schwarzen oder grauen Farbmittels

10 D) 0 bis 40 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,
wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis D) 100 % ergibt.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien Formkörpern sowie Schäumen, sowie die hierbei erhältlichen Fa-
15 sern, Folien, Schäume und Formkörper.

Farbige Polymer-Glasfaser-Komposite, ebenso wie ungefärbte Polymer-Glasfaser-Komposite neigen unter UV Bestrahlung zu Farbveränderungen der sichtbaren Oberfläche. Hierbei treten zwei Effekte durch den strahlungsbedingten Abbau der Polymer-
20 matrix auf. Erstens können die Abbauprodukte des Polymers selbst eine andere Farbe als das Komposit aufweisen. Zweitens treten durch die Abtragung der obersten Polymerschicht des Bauteils die unter der Oberfläche liegenden Glasfasern zutage. Standardmäßig werden für diese Art Komposite ungefärbte Glasfasern verwendet, welche die Oberfläche dann matter und weniger intensiv gefärbt erscheinen lassen. Zum Bei-
25 spiel zeigen schwarze glasfaserverstärkte Polyesterformmassen eine deutliche Vergrauung nach UV-Bestrahlung. Darüber hinaus wird insbesondere durch ungefärbte Glasfasern schädliche UV-Strahlung Licht auch in tieferliegende Schichten des Bauteils geleitet, wodurch die Polymermatrix auch unterhalb der sichtbaren Oberfläche geschädigt wird.

30 Glasfasern werden standardmäßig als verstärkende Füllstoffe für Polymerformmassen eingesetzt. Derartige Komposite sind allgemein z.B. in „Handbook of Polymer Fiber Composites, F.R. Jones (Ed.), Longman Scientific + Technical, UK 1994, Chapters 1, 3-5“ beschrieben.

35 Um Farbveränderungen an den Oberflächen von Bauteilen aus glasfaserverstärkten Polyesterformmassen zu vermeiden, können UV-stabilisierende Additive der Formmasse zugesetzt werden, beispielsweise organische Substanzen, welche UV-
absorbierend oder radikalfangend wirken. Auch andere UV-absorbierende Stoffe, bei-
40 spielsweise Ruß, werden zu diesem Zweck verwendet. Diese Ansätze beruhen auf der Formulierung der Thermoplastformmasse selbst. Andere Möglichkeiten des Oberflä-

chenschutzes stellen nach der Formgebung aufgebrachte Behandlungen wie Lackieren, Beschichten, Bekleben dar.

Der Einsatz von gefärbten Glasfasern ist für Polymerkomposite Stand der Technik.

5 JP-A 09/124346 beschreibt die Herstellung von gefärbten Glasfasern durch Beschichtung mit einem Leukofarbstoff und anschließende Einarbeitung durch Einkneten in eine Polypropylenmatrix.

10 Gleichzeitige Einfärbung und Verstärkung von Kunststoffen durch in der Schmelze gefärbte Glasfasern ist Gegenstand der DE-A1021161. In dieser Schrift werden „Kunstharze“ allgemein erwähnt.

15 In JP-A 2000/239517 offenbart eine aushärtbare Polyphenylenetherkomposition, enthaltend schwarze Glasfasern zur Einfärbung, welche hohe Flammwidrigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Wärmealterungsbeständigkeit aufweisen sollen.

JP-A 10/92685 lehrt eine mit einem roten Masterbatch eingefärbte Kunststoffformmasse, enthaltend rot gefärbte Glasfasern, welche verbesserte Oberflächen nach Formgebung zeigen soll.

20

In JP-A 60/40757 werden gefärbte Glasfasern in eine aushärtbare ungesättigte Polyesterformmasse eingemischt, um künstlichen Marmor mit feiner Musterung herzustellen. Ähnliche Artikel sind auch in JP-A 61/211003A2 beschrieben, wo gefärbte anorganische Fasern eingesetzt werden.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, UV-stabile und grau bis schwarz gefärbte Formmassen zur Verfügung zu stellen, welche gute mechanische Eigenschaften sowie Oberfläche und Farbeigenschaften aufweisen. Polymerabbau und Verfärbungen sollen reduziert werden.

30

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

35 Durch den Einsatz gefärbter Fasern kann die Schädigung der Bauteiloberfläche durch UV-Strahlung reduziert werden. Da die Glasfaser die gleiche Farbe wie das eingefärbte Polymerkomposit hat, wird trotz Abbau der oberen Polymerschicht keine andersfarbige Komponente sichtbar, wodurch der Gesamtfarbeindruck des Bauteils unverändert bleibt. Eine Schädigung der tieferliegenden Schichten durch den oben beschriebenen Lichtleitereffekt der Fasern wird ebenfalls durch absorbierende, in oder an der Glasfaser enthaltene Farbträger gemindert. Idealerweise ist die Faser für die schädigende Wellenlänge lichtundurchlässig.

40

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Formmassen besteht darin, dass durch die Kombination der zwei Funktionen Verstärkung und Farbgebung in nur einem Füllstoff – der gefärbten Glasfaser – die Konzentration an farbgebenden Additiven in der Polymermatrix verringert werden kann. Hierdurch werden die Materialkosten des Komposits
5 geringer. Darüber hinaus wirken sich farbgebende Additive in der Polymermatrix oft negativ auf die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Schlagzähigkeit, der Komposite aus. Eine geringere Konzentration an farbgebendem Additiv durch Einsatz gefärbter Glasfasern bewirkt in diesem Fall eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Komposits.

10

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 29 bis 99,99 Gew.-%, mindestens eines thermoplastischen Polymeren. Bevorzugt beträgt der Anteil von A) 25 bis 98,99 und insbesondere 30 bis 94,99 Gew.-%. Diese Angaben sind auf die Formmassen A) bis D) bezogen.

15

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

1. Polycarbonate und Polyester

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

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

30

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

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

40

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugswei-

se nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

- 5 Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.
- 10 Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

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

20

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

25

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

30

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

35

Unter Rezyklaten versteht man im Allgemeinen:

- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgussverarbeitung, Anfahrware bei der Spritzgussverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.

40

- 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

5

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

10

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

15

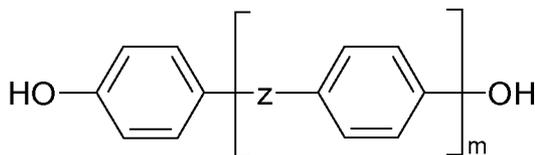
Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6 %.

20

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

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

30 Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



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

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

- 5 Di-(hydroxyphenyl)alkan,
Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,
Di-(hydroxyphenyl)sulfid,
Di-(hydroxyphenyl)ether,
Di-(hydroxyphenyl)keton,
Di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,
10 a, α -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,
Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol
Resorcin und Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate
genannt.

- 15 Von diesen werden

- 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
 α,α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
20 2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

- 25 2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan
2,2-Di(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan,
1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
3,4'-Dihydroxybenzophenon,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
30 2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

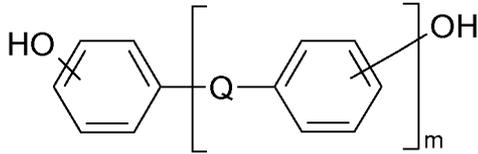
oder deren Mischungen bevorzugt.

- 35 Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und
vollaromatischen Polyestern und/oder Polycarbonaten einsetzen. Diese enthalten im
Allgemeinen 20 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 96 Gew.-% des Polyalkylente-
rephthalates und 2 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 50 Gew.-% des vollaromatischen
Polyesters und/oder des Polycarbonates.

- 40 Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymeren wie Copolyetherester ver-
wendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in
der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte er-

hältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

Weiterhin bevorzugt werden als Komponente A) halogenfreie Polycarbonate eingesetzt. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von
5 Diphenolen der allgemeinen Formel



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

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

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

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

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

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten
30 hrel von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mitt-
leren Molekulargewichten Mw (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugs-
weise von 20 000 bis 80 000.

Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Ver-
fahren herstellbar.

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

5 xoxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-

10 OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

15 Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren,

20 nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

Als weitere geeignete Komponenten A) seien amorphe Polyestercarbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure

25 und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in

30 der EP-A 365 916 beschrieben.

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

35 2. Polyamide

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

40

Halbkristalline oder amorphe Harze mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von mindestens 5.000, wie sie z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250,

2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben werden, sind bevorzugt.

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

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

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

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

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

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

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

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

40 3. Polyphenylenether

Geeignete Polyphenylenether weisen im Allgemeinen ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) im Bereich von 10 000 bis 80 000, vorzugsweise von 20 000 bis

60 000 und insbesondere von 40 000 bis 55 000 auf.

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

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

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

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

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

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

Beispiele für Polyphenylenether sind Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-Diethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2-ethyl-6-stearyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dibenzyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-ethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2-chlor-1,4-phenylen)ether, Poly(2,5-dibrom-1,4-

phenylen)ether. Bevorzugt werden Polyphenylenether eingesetzt, bei denen die Substituenten Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylen)ether und Poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylen)ether.

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

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

15 Üblicherweise wird ein unmodifizierter Polyphenylenether a1) durch Einbau mindestens einer Carbonyl-, Carbonsäure-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Carboxylat-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppe modifiziert, so dass eine hinreichende Verträglichkeit, z.B. mit dem Polyamid, gewährleistet ist.

20 Die Modifizierung wird im Allgemeinen durch Umsetzung eines unmodifizierten Polyphenylenethers a1) mit einem Modifiziermittel, das mindestens eine der oben genannten Gruppen und mindestens eine C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindung enthält, in Lösung (WO-A 86/2086), in wässriger Dispersion, in einem Gasphasenverfahren (EP-A-25 200) oder in der Schmelze gegebenenfalls in Gegenwart von geeigneten
25 vinylaromatischen Polymeren oder Schlagzähmodifiern durchgeführt, wobei wahlweise Radikalstarter zugegen sein können.

Geeignete Modifiziermittel (a₃) sind beispielsweise Maleinsäure, Methylmaleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, deren Anhydride und Imide, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z.B. von C₁- und C₂- bis C₈-Alkanolen (a₃₁), die Mono- oder Diamide dieser Säuren wie N-Phenylmaleinimid (Monomere a₃₂), Maleinhydrazid. Weiterhin seien beispielsweise N-Vinylpyrrolidon und (Meth)acryloylcaprolactam (a₃₃) genannt.

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

a₁) 70 bis 99,95, bevorzugt 76,5 bis 99,94 Gew.-% eines unmodifizierten Polyphenylenethers,

40

a₂) 0 bis 25, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren,

a₃) 0,05 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-% mindestens einer Verbindung aus der Gruppe gebildet aus

5

a₃₁) einer a, b-ungesättigten Dicarbonylverbindung,

a₃₂) eines Amid-Gruppen enthaltenden Monomeren mit einer polymerisierbaren Doppelbindung und

10

a₃₃) eines Lactam-Gruppen enthaltenden Monomeren mit einer polymerisierbaren Doppelbindung,

a₄) 0 bis 5, bevorzugt 0,01 bis 0,09 Gew.-% eines Radikalstarters,

15

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

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

20

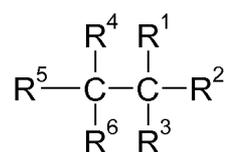
Beispiele für bevorzugte, mit Polyphenylenethern verträgliche vinylaromatische Polymere sind der bereits erwähnten Monografie von Olabisi, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen.

25

Als Radikalstarter a₄) seien genannt:

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

40



wobei R¹ bis R⁶ Alkylgruppen mit 1 bis 8 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 8 C-Atomen, Arylgruppen wie Phenyl, Naphthyl oder 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen mit einem π-Elektronensystem und Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatomen darstellen. Die Substituenten R¹ bis R⁶ können ihrerseits funktionelle Gruppen als Substituenten enthalten, wie Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl-, Amino-, Thiol- oder Epoxidgruppen. Beispiele sind 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan, 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan und 2,2,3,3-Tetraphenylbutan.

Besonders bevorzugte Polyphenylenether A) in den erfindungsgemäßen Formmassen werden durch Modifizierung mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure erhalten. Derartige Polyphenylenether weisen vorzugsweise eine Säurezahl von 1,8 bis 3,2, insbesondere von 2,0 bis 3,0 auf.

Die Säurezahl ist ein Maß für den Modifizierungsgrad des Polyphenylenethers und wird im Allgemeinen durch Titration mit Basen unter Inertgasbedingungen bestimmt.

Die Säurezahl entspricht allgemein der Menge an Base in mg, welche zur Neutralisation von 1 g eines derart säuremodifizierten Polyphenylenethers A) benötigt wird (nach DIN 53 402).

20

4. Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisate

Derartige Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

25

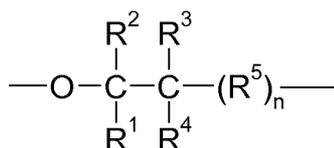
Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten -CH₂O- in der Polymerhauptkette auf.

Die Homopolymeren werden im Allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

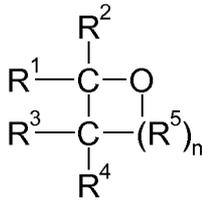
30

Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylencopolymere als Komponente A bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten -CH₂O- noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20, insbesondere 0,3 bis 10 mol-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 mol-% an wiederkehrenden Einheiten

35



- wobei R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-bis C₄-Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R⁵ eine -CH₂-, -CH₂O-, eine C₁-bis C₄-Alkyl- oder C₁-bis C₄-Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel



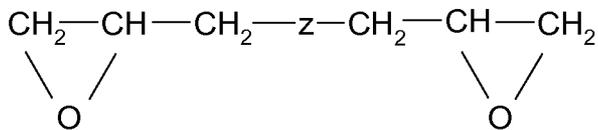
10

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

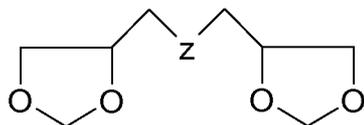
15

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

20



und/oder



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

25

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

30

zu nennen.

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

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

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

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

5. Thermoplastische Polyurethane

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

6. Weitere Thermoplaste

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

Die schwarz oder grau gefärbten faserförmigen Füllstoffe B) sind in den erfindungsgemäßen Formmassen in Mengen von 0,1 bis 60, vorzugsweise von 1 bis 50 und insbesondere 5 bis 40 Gew.-% enthalten.

Unter „schwarz oder grau“ sollen auch hellere, bzw. dunklere Varianten dieser Farben verstanden werden.

Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Carbonnanotubes, Langglasfasern, Carbonnanofasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt,

wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

5 Als Komponente B) werden in der vorliegenden Erfindung insbesondere Glasfasern mit gleichem oder annähernd gleichem Farbton wie die Polymermatrix eingesetzt. In der bevorzugten Ausführung ist die Färbung des Glases und des resultierenden Komposits grau bis schwarz.

10 Glas ist ein amorpher Feststoff. Die Grundelemente, aus denen Glas üblicherweise besteht, sind Siliziumdioxid, Natriumdioxid und Kalziumdioxid. Die Stoffe ergeben im Allgemeinen transparente Gläser.

15 Wenn weitere Bestandteile dazugegeben werden, kann die Härte oder die Farbgebung des Glases verändert werden. Glas besitzt keine Anordnungen wie z. B. ein Kristall. Das einfachste Glas ist das Quarzglas. Es besteht nur aus Siliziumdioxid. Jedes Siliziumatom ist von vier Sauerstoffatomen umgeben. Diese Konstellation ergibt ein Tetraeder. Zur Herstellung des Quarzglases werden besonders hohe Temperaturen von mehr als 1600°C benötigt.

20 Durch Zugabe weiterer Stoffe kann der Schmelzpunkt erhöht und die Festigkeit verbessert werden. Jedes zugeführte Ion trennt das Gitter des Siliziumdioxids. Entstehende Ketten können sehr lang werden. Jedoch gibt es keine geordnete Struktur.

25 Ein wesentliches Merkmal ist die chemische Zusammensetzung, wodurch sich drei Hauptgruppen ergeben: Kalknatronglas, Bleiglas, Borsilikatglas. Mindestens 95 % der gesamten Glasherstellung entfallen auf diese 3 Gruppen, die restlichen 5 % sind Spezialgläser.

30 Glasprodukte können außerdem nach der Produktform, der Herstellungsart und der Anwendung unterschieden werden. Im Wesentlichen gibt es hier folgende Hauptgruppen: Flachglas, Hohlglas und Glasrohr, Pressgläser (Glasbausteine, Betonglassteine, Glasdachziegel), Glasfaser, Dämmstoffe aus Glas, spezielle Gläser, optische Gläser.

35 Die wichtigste Eigenschaft von Glas ist seine Durchlässigkeit für das sichtbare Licht. Glas lässt Licht hindurchtreten, weil im Inneren keine Grenzflächen vorhanden sind, die das Licht reflektieren können und weiters, die atomare Struktur von Glas das sichtbare Licht nicht absorbiert. Licht wird in einer Materie absorbiert, wenn die Energie des Lichtes in der Materie zum Schwingen anregt. Metall hat viele freie Elektronen und ist somit für das Licht undurchlässig. Auch schwarz gefärbtes Glas lässt Licht nicht hindurchtreten, weil dieses Schwarzglas die färbenden Ionen des Kobalts, des Eisens oder Mangans enthält und deren Elektronen die Energie des sichtbaren Lichts absorbieren.

40

Weiterhin kann als weitere Glassorte Bleiglas eingesetzt werden. Bei dieser Glassorte wird Kalziumoxid durch Bleioxid ersetzt. Bleiglas besticht durch eine hohe Brechzahl, Farblosigkeit, Glanz und einen schönen Klang.

- 5 Glasfasern sind lange, dünne Fasern, die aus o. g. Glasarten bestehen. Zur Herstellung von Glasfasern zieht man geschmolzenes Glas zu dünnen Fäden. Glasfasern werden in Glasfaserkabeln zur Datenübertragung, oder als Roving oder textiles Gewebe, zur Wärme- und Schalldämmung, und für glasfaserverstärkte Kunststoffe eingesetzt.

10

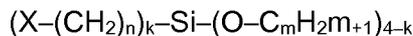
Die Färbung von Glasfasern kann entweder durch Einfärben der Glasmatrix selbst, z.B. durch Zusatz von C) oder durch Aufbringen eines Farbstoffes auf das Faseräußere erreicht werden. Letztere Einfärbungsmethoden sind beispielsweise in US 2,932,587, US 2,824,828, US 2,593,818 beschrieben. Das Einbringen von Farbmitteln in die Glasfaserschichte ist dem Fachmann ebenfalls als gängige Farbgebungsmethode für Glasfasern bekannt.

15

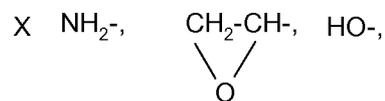
Die faserförmigen Füllstoffe B) können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

20

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



- 25 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4

m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

- 30 k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

35

Die Silanverbindungen werden im Allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,025 bis 1,0 und insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-% (bezogen auf C) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

- 40 Weiterhin geeignete Komponenten B) sind Carbonfasern (auch Kohlenstofffaser, Graphitfaser, Kohlefaser genannt). In der Regel weisen diese einen Durchmesser von 5

bis 15 µm und einen Kohlenstoffgehalt von >95 % auf. Carbonfasern zur Herstellung von verstärkten Kunststoffen (CFK) werden im allg. noch einer (oxidativen) Oberflächenbehandlung unterzogen, um eine bessere Adhäsion zwischen Faser u. Polymer-Matrix zu erhalten. Je nach Herstellungsprozess besitzen Carbonfasern eine sehr hohe
5 Zugfestigkeit (bis zu 6000 MPa) oder ein sehr hohes Zug-E-Modul (bis zu 450 GPa).

C-Fasern sind temperaturbeständig bis zu 2500°C, korrosionsbeständig, gute Wärme- und elektrische Leiter.

10 Bevorzugt sind ebenso Carbonnanofasern (CNF), welche zylindrische Strukturen mit übereinandergeschichteten Graphenschichten aufweisen, in der Regel mit einem Durchmesser von ca. 0,2 µm und einer Länge von 50-100 µm. Derartige Fasern sind synthetisch über katalysierte CVD (Chemical Vapor Deposition) zugänglich.

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter Carbon-Nanotubes B) kohlenstoffhaltige Makromoleküle, in denen der Kohlenstoff (hauptsächlich) Graphenstruktur aufweist und die einzelnen Graphenschichten schlauchförmig angeordnet sind. Nanotubes sowie deren Synthese sind in der Literatur bereits bekannt (beispielsweise J. Hu et al., Acc. Chem. Res. 32 (1999), 435 – 445). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann grundsätzlich jegliche Art von Nanotubes eingesetzt werden.
20

Vorzugsweise beträgt der Durchmesser der einzelnen schlauchförmigen Graphenschichten (Graphenschläuche) 4 bis 12 nm, insbesondere 5 bis 10 nm. Nanotubes lassen sich prinzipiell in sogenannte single walled nanotubes (SWNTs; „einwändige“ Nanotubes) und multiwalled nanotubes (MWNTs; „mehrwändige“ Nanotubes) unterscheiden. In den MWNTs sind somit mehrere Graphenschläuche übereinandergestülpt.
25

Ferner kann die äußere Form der Schläuche variieren, diese kann gleichförmigen Durchmesser innen und außen aufweisen, es sind aber auch knotenförmige Schläuche und wurmförmliche Strukturen (vermiculär) herstellbar.
30

Das Aspektverhältnis (Länge des jeweiligen Graphenschlauches zu dessen Durchmesser) beträgt mindestens > 10, vorzugsweise > 50. Die Nanotubes haben eine Länge von mindestens 10 nm. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden als Komponente B) MWNTs bevorzugt. Insbesondere weisen die MWNTs ein Aspektverhältnis von ca. 1000 : 1 sowie eine Durchschnittslänge von ungefähr 10 000 nm auf.
35

Die spezifische Oberfläche gemäß BET beträgt in der Regel 50 bis 2000 m²/g, vorzugsweise von 200 bis 1200 m²/g. Die bei der katalytischen Herstellung entstehenden Unreinheiten (z.B. Metalloxide) betragen in der Regel gemäß HRTEM von 0,1 bis 40 12 %, vorzugsweise von 0,2 bis 10 %.

Geeignete Nanotubes können unter der Bezeichnung „multiwall“ von der Firma Hyperion Catalysis Int., Cambridge MA (USA) bezogen werden (siehe auch EP 205 556, EP 969 128, EP 270 666, US 6,844,061) oder Nanocyl® 7000, Sambreville, Belgien.

5

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 20, bevorzugt 0,01 bis 10 und insbesondere 0,01 bis 8 Gew.-% eines grauen oder schwarzen Farbmittels.

- 10 Unter einem Farbmittel versteht man im Allgemeinen alle farbgebenden Stoffe nach DIN 55944, welche in anorganische und organische Farbmittel sowie natürliche und synthetische einteilbar sind (s. Römpps Chemie Lexikon, 1981, 8. Auflage, S. 1237).

- 15 Man unterscheidet gemäß DIN 55949 Farbstoffe und Pigmente, wobei letztere unlöslich in Kunststoffen sind, während Farbstoffe löslich sind.

Geeignet sind Ruße mit einem Porenvolumen (DBP Dibutylphthalat-Adsorption) gemäß DIN 53601 von mindestens 30 ml/100g, vorzugsweise mindestens 50 ml/100 g.

- 20 Die DBP-Adsorptionsrate wird im Allgemeinen nach DIN 53601 oder ASTM-D 2414 bestimmt und stellt ein Maß für die Struktur des jeweiligen Rußes dar. Unter Struktur versteht man die Verkettung von Rußprimärteilchen zu Aggregaten. Zur Bestimmung dieser Kenngröße wird zu 10 g Ruß, der in einem Knetter mit messbarer Kraftübertragung (Plastographen) vorgelegt wird, so lange Dibutylphthalat zugetropft, bis das maximale Drehmoment (Netzpunkt des Rußes) überschritten ist.
- 25

Vorzugsweise weist die Komponente C) eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß ISO 4652 von mindestens 20 bis 1000, vorzugsweise 30 bis 300 m²/g auf.

- 30 Die mittlere Primärteilchengröße beträgt üblicherweise 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 35 nm.

- 35 Derartige Rußtypen sind z.B. unter dem Warenzeichen Printex® XE2 (Evonik GmbH) oder Ketjen Black EC DJ 600 (Akzo) erhältlich sowie Furnace Ruße wie Printex® 90, 75, 80, 85, 95 und 60-A.

- Weiterhin kann auch Graphit als Komponente C verwendet werden. Unter Graphit versteht man eine Modifikation des Kohlenstoffs wie sie beispielsweise in A. F. Hollemann, E. Wieberg, N. Wieberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, 91. – 100. Aufl., S. 701 – 702 beschrieben ist. Graphit besteht aus planaren Kohlenstoffschichten, die übereinander angeordnet sind. Graphit kann durch Mahlen zerkleinert werden. Die Partikelgröße liegt im Bereich von 0,01 µm bis 1 mm, bevorzugt im Bereich 1 bis
- 40

250 µm. Graphite sind sehr weich (Mohs-Härte 1) und besitzen eine gräuliche bis schwarze Eigenfarbe. Ihre Dichte beträgt in der Regel von 2,1 bis 2,3 g/cm³.

Weiterhin geeignet sind Graphene als Komponente C).

5

Als Graphene werden monoatomare Schichten von wabenförmig angeordneten, da sp²-hybridisierten, Kohlenstoffatomen bezeichnet. Die kondensierten Kohlenstoff-Sechsringe weisen dabei Doppelbindungen auf. Graphene sind die Grundbausteine von z. B. Graphiten bzw. Rußen, in denen sie geordnet und eben bzw. ungeordnet und gebogen übereinander geschichtet vorliegen. Entsprechend ist ein Weg zur Herstellung von Graphen die Aufspaltung von Graphit in seiner Basalebene. Eine weitere Möglichkeit der Synthese besteht im Erhitzen hexagonaler Siliciumcarbidoberflächen, wobei die Siliciumatome verdampfen und dünne Schichten einkristallinen Graphits aus wenigen Graphenmonolagen übrig bleiben. Parallel zur Fläche sind Graphene darüber hinaus Elektronenleiter. Kommerziell erhältliche Graphene sind z. B. die Vor-x^(R)-Produkte (Vorbeck Materials).

20

Die Dicke beträgt in der Regel von 1 bis 5 nm, der Durchmesser von 20 bis 1000 nm und die BET von 500 bis 1000 m²/g (N₂).

Als bevorzugte Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen Nigrosin.

25

Unter Nigrosinen versteht man im Allgemeinen eine Gruppe von schwarzen oder grauen, mit den Indulinen verwandten Phenazin-Farbstoffen (Azin-Farbstoffen) in verschiedenen Ausführungsformen (wasserlöslich, fettlöslich, spritlöslich), die bei Wollfärberei und -druck, beim Schwarzfärben von Seiden, zum Färben von Leder, Schuhcremes, Firnissen, Kunststoffen, Einbrennlacken, Tinten und dergleichen, sowie als Mikroskopiefarbstoffe Verwendung finden.

30

Man gewinnt die Nigrosine technisch durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und salzsaurem Anilin mit metall. Eisen und FeCl₃ (Name von lateinischem niger = schwarz).

35

Nigrosin als Komponente C) kann als freie Base oder auch als Salz (z. B. Hydrochlorid) eingesetzt werden.

40

Weitere Einzelheiten zu Nigrosinen sind beispielsweise dem elektronischen Lexikon Römpp Online, Version 2.8, Thieme-Verlag Stuttgart, 2006, Stichwort „Nigrosin“ zu entnehmen.

Weiterhin eignet sich Knochenkohle als Farbmittel C).

Bei der Erhitzung entfetteten Knochenschrots unter Luftabschluss auf etwa 700°C wird die organische Substanz (hauptsächlich Ossein) zerstört und ergibt (aus je 100 kg Knochen) ca. 8 kg Ammoniakwasser, 2 kg Knochenteer, 9 m³ Gas und etwa 60 kg Knochenkohle, die rund 54 kg Mineralsubstanzen (70–80 % Calciumphosphat, 6–10 % CaCO₃, 1 % Magnesiumphosphate usw.) und 6 kg Kohlenstoff enthält. Knochenkohle wird ebenso wie Aktivkohle infolge ihres starken Adsorptionsvermögens zum Entfärben und Geruchfreimachen verwendet. Aus einer Mischung von Knochenkohle und Zucker oder Sirup entsteht bei Verkohlung mit konzentrierter Schwefelsäure das sog. Knochenschwarz oder Kölner Schwarz. Fein gemahlene Knochenkohle wird auch als Mallerfarbe verwendet (Beinschwarz) und ist zum Einfärben von Thermoplastformmassen geeignet. Werden die Mineralbestandteile mit Hilfe von Salzsäure herausgelöst, bleibt eine schwärzere, "konzentriertere" Knochenkohle übrig, die mit etwas Berliner Blau gemischt als Lackschwarz oder Pariser Schwarz in den Handel kommt und auch als Carbo medicinalis vegetabilis Gebrauch findet.

15

Geeignete Pigmente C) werden im Allgemeinen gemäß dem Colour Index (C.I.) klassifiziert, wobei zusätzlich zu systematischen oder Trivialnamen eine eindeutige Zuordnung ermöglichende C.I.-Bezeichnung hinzugefügt wird.

20 Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe₃O₄), Spinellschwarz (Cu, (Cr, Fe)₂O₄), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz.

Weitere Pigmente C) führen zu unterschiedlichen matten Abstufungen der schwarzen Farbe bis grau und sind allgemein bekannt, siehe z. B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß (2 PbCO₃ · Pb(OH)₂), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Nuancierung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

30

Weiterhin ist es möglich, die schwarze bis graue Farbe des Thermoplasten unter Einsatz von komplementärfarbigem Pigmenten zu erzielen.

35

Dazu werden rote bis gelbe Pigmente C) mit entsprechend komplementärfarbigem Pigmenten C) (grüne, blaue oder violette Pigmente) oder deren Mischungen verwendet, um wie es gewünscht wird, eine schwarze bis graue Farbe der Formmassen zu erzielen.

40

Als bevorzugte Pigmente seien Kupferphthalocyaninpigmente genannt, welche eine grüne oder blaue Farbe aufweisen. Die grüne Farbe wird im Allgemeinen durch Substitution von Wasserstoff durch Chloratome am macrocyclischen Tetraamin erzielt.

- 5 Weitere geeignete Pigmente sind Manganviolett-pigmente (Pyrophosphate aus Ammonium und Mangan (III) der Formel $MnNH_4P_2O_7$, welche durch Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung blauere oder röttere Töne ergeben), Ultramarin-pigmente (Natrium-, Aluminiumsilikate), Blau und Grünpigmente auf der Basis von z. B. Chromoxiden oder Kobaltoxiden mit Spinellstruktur. Derartige Pigmente sind unter den
- 10 Handelsnamen Heliogen®-blau, Heliogen®-grün, Sicopal®-grün, Sicopal®-blau (eingetragene Warenzeichen der BASF SE) sowie als Ultramarin-, Chromoxid- oder Manganviolett-Pigmente im Handel erhältlich.

- Bevorzugte Pigmente sind gemäß C. I. Teil 1 Pigment blue 15, Pigment blue 15:2,
- 15 Pigment blue 15:4, Pigment blue 16, Pigment blue 28, Pigment blue 29, Pigment blue 36, Pigment green 17, Pigment green 24, Pigment green 50, Pigment violet 15 und Pigment violet 16, wobei Pigment blue 15:1 und 15:3 sowie Pigment green 7 und 36 besonders bevorzugt sind.

- 20 Weitere geeignete Pigmente finden sich in Gächter/Müller „Kunststoffadditive“, Carl Hanser Verlag 1990, S. 690 – 703.

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 40, insbesondere bis zu 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten.

- 25 Weitere übliche Zusatzstoffe D) sind beispielsweise in Mengen bis zu 25, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

- 30 Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate, die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

- 35 Derartige Polymere werden z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C. B. Bucknall, „Toughened Plastics“ (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

- 40 Im Folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

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

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

10 Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyc-

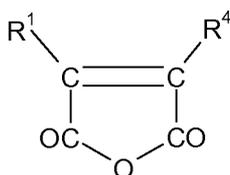
15 lische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclociene wie 3-Methyltricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der

20 EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

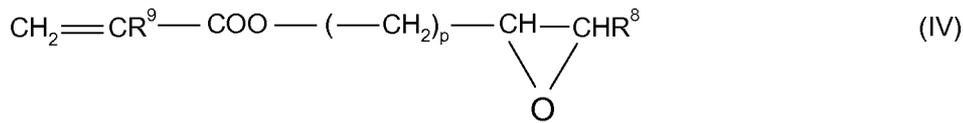
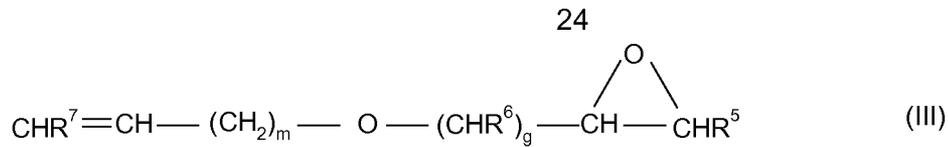
EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

25 Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomeregemisch in den Kautschuk eingebaut

30



(II)



wobei R1 bis R9 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R1 bis R9 Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säure-anhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

1 bis 45, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

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

35

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

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

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

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

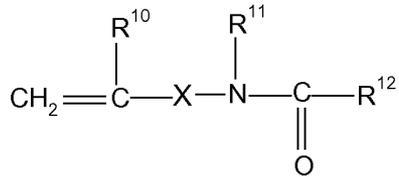
Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

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

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

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

40



eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

5

R¹⁰ Wasserstoff oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe,

R¹¹ Wasserstoff, eine C₁- bis C₈-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

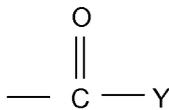
10

R¹² Wasserstoff, eine C₁- bis C₁₀-Alkyl-, eine C₆- bis C₁₂-Arylgruppe oder -OR¹³

R¹³ eine C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₁₂-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

15

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



20

Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylengruppe.

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

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethyl-
30 amino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

35

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

- Ferner können auch sogenannte pfpfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens
- 5 eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere
- 10 Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfpfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfpfgrundlage verknüpft.
- 15 Beispiele für solche pfpfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfpfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier
- 20 beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

- Im Allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.
- 25
- Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfpfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

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

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymeren von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 44, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminoethyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester

oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamin-sistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrillaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetrastearat.

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

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe D) – ohne Färbung – seien Kohlenstofffasern, Langglasfasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, 10 Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 % eingesetzt werden.

Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und 15 Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein. 20

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Bei- 25 spiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D- (Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8:1 bis 35:1, bevorzugt von 8:1 bis 11:1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

30 Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen 35 Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 320°C.

40 Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis C) sowie gegebenenfalls D) mit einem Präpolymeren gemischt, konfektioniert und granu-

liert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

- 5 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch gute Mechanik, insbesondere eine gute Zähigkeit und gute Schädigungsarbeit bei gleichzeitig guter Steifigkeit (geringer Abfall bei Feuchteaufnahme), sowie eine deutlich verbesserte UV-Stabilität und Farbkonstanz sowie Farbtiefe aus.
- 10 Diese eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art. Nachfolgend sind einige Beispiele genannt:
- Außenteile am Automobil, auch Lkw (z.B. Spiegelhalterung, Scheibenwischerarme, Dachreling etc.)
 - 15 - Möbel für drinnen und draußen (Gartenstühle etc.)
 - allg. sichtbare Bauteile/Gegenstände, die mit Alterung nicht hässlich werden
 - Kinderwagenteile
 - Motorradteile
 - Gartengeräte und Werkzeuge
 - 20 - Fahrradteile
 - am Haus: Fensterteile
 - Rahmen von Solarmodulen (Photovoltaik, Solarthermie)
 - Fahrzeuginnenraum: Lautsprechergitter, Abdeckungen
 - Kunststoffteile in Lampen und Beleuchtungselementen
 - 25 - Bilderrahmen
 - Montageelemente/Raumteiler
 - Abdeckleisten von Kabelschächten
 - Isolierstege von Fenstern
 - Befestigungsschnallen, Schnappverschlüsse.

30

Beispiele

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

35 Komponente A/1:

Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4520 der BASF SE) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol, 1:1-Mischung) bei 25°C, enthaltend 0,65 Gew.-% Pentaerythrittetearat.

40

Komponente A/2:

Polyethylenterephthalat PET mit einer VZ von 75 ml/g.

5 Komponente B:

Batch aus 25 Gew.-% Ruß und 75 Gew.-% Polybutylenterephthalat. Der Ruß wies eine durchschnittliche Partikelgröße von 21 nm (Printex 60 A der Evonik GmbH) auf und eine BET-Oberfläche von ca. 115 m²/g. PRINTEX® 60-A ist im Farbindex als

10 Schwarz 7-77266 gelistet.

Komponente C:

Schwarze Glasfaser aus E-Glas mit Durchmesser 10 µm, die zur Konfektionierung in

15 Bündeln von ca. 4,5 mm Länge zugegeben wurde. Die Glasfaserbündel enthalten 0,5 – 0,8 Gew.-% einer Schlichte, welche mit einem Epoxysilan funktionalisiert war.

Komponente D:

20 Farblose Glasfaser aus E-Glas mit Durchmesser 10 µm, die zur Konfektionierung in Bündeln von ca. 4,5 mm Länge zugegeben wurde. Die Glasfaserbündel enthalten 0,5 – 0,8 Gew.-% einer Schlichte, welche mit einem Epoxysilan funktionalisiert war.

Herstellung und Prüfung der Formmassen

25

Die Kunststoffformmassen der Beispiele 1 – 2 wurden durch Schmelzecompoundierung mit einem Zweischnckenextruder hergestellt (bei 280°C). Anschließend wurden im Spritzguss Plättchen mit 60*60*2 mm³ gefertigt, welche bewittert wurden. Die Bewitterungen fanden im Weather-O-Mat (Atlas Material Testing Technology LLC) unter den

30 Bedingungen der Norm SAE J 1960 statt. Diese Bedingungen waren

- wassergekühlte Xenonbogenlampe als Lichtquelle, innerer Filter Quarz, äußerer Filter Borsilikat S
- 35 - Bestrahlungsstärke 63 W/m² für den Spektralbereich 340 – 400 µm mit 0,55 W/m² bei 340 µm.
- Bewitterungszyklus: 40 min Belichtung bei 70°C/50 % rel. Feuchte, anschließend 20 min. Belichtung und Besprühen mit Wasser, anschließend 60 min. Belichtung
- 40 bei 70°C/50 % rel. Feuchte, anschließend 60 min ohne Belichtung, mit Besprühen mit Wasser bei 38°C Kammertemperatur. Anschließend wiederholen.

An den bewitterten Plättchen wurden Messungen der Gesamtfarbänderung gemäß DIN 6174 DE durchgeführt. Die Farbmessung basierte auf dem dreidimensionalen CIE-L*a*b*-Farbraum, in dem folgende Achsen definiert sind:

- 5 L*: Helligkeit (0 = schwarz, 100 = weiß),
- a*: rot – grün (-128 = grün, +128 = rot),
- b*: gelb – blau (-128 = blau, +128 = gelb).

(Schreibweise mit * nach DIN 6174 zur Abgrenzung von anderen Lab-Systemen).

- 10 Der Gesamt-Farbunterschied, ΔE, zwischen zwei Proben 1 und 2 ist in diesem System definiert als

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad \text{mit} \quad \Delta L^* = L_1^* - L_2^*, \Delta a^* = a_1^* - a_2^*, \Delta b^* = b_1^* - b_2^*.$$

- 15 Die Schlagzähigkeit wurde an ungekerbten Probekörpern mit 80*10*4 mm³ edgewise gemessen gemäß ISO 179/1eU.

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind der Tabelle zu entnehmen.

20

	Beispiel 1	Vergleich 1
A1	43	40
A2	27	24
B	2	6
C	30	
D		30
Delta E nach 200 h UV	1,9	4,0
Delta E nach 500 h UV	13,0	16,5
Schlagzähigkeit [kJ / m ²]	57,8	50,5

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend
 - 5 A) 20 bis 99,99 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren
 - B) 0,1 bis 60 Gew.-% eines schwarz oder grau gefärbten faserförmigen Füllstoffes
 - C) 0,01 bis 20 Gew.-% eines schwarzen oder grauen Farbmittels
 - 10 D) 0 bis 40 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,
wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis D) 100 % ergibt.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente A) aus Polyolefinen, PVC, Polyestern, Polyamiden, Polyphenylenethern, Polycarbonaten, Polyarylenethern, Polyoxymethylenen, vinylaromatischen Polymeren, Polyimide oder deren Mischungen aufgebaut ist.
15
3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B) aus Glasfasern, Kaliumtitanatwhisker, Carbonfasern, Carbonmonofasern, Aramidfasern, Carbonnanotubes oder deren Mischungen aufgebaut ist.
20
4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente C) aus Ruß, Graphit, Graphen, Nigrosin, Schwarzpigmenten, schwarzen Farbstoffen oder deren Mischungen aufgebaut ist.
25
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend
 - 30 A) 25 bis 98,99 Gew.-%
 - B) 1 bis 50 Gew.-%
 - C) 0,01 bis 10 Gew.-%
 - D) 0 bis 30 Gew.-%
6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend als Komponente D) ein Schmiermittel auf der Basis von Estern oder Amiden gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 44 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen oder deren Mischungen.
35
- 40 7. Verwendung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, Fasern, Folien und Schäumen.

8. Formkörper, Fasern, Folien und Schäume erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/051003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	C08K3/00	C08K5/00	C08K5/10	C08K5/20	C08K7/02
	C08K13/04				
ADD.	C08L23/00	C08L25/00	C08L67/00	C08L69/00	C08L71/00
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) C08K					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	EP 0 596 379 A1 (HOECHST AG [DE]) 11 May 1994 (1994-05-11)				1-2,5, 7-8
Y	claim 1; examples 1,4 column 3, line 20 - column 4, line 51 column 5, lines 25-27 column 6, lines 8-19 column 8, lines 15-21 column 9, lines 43-47				1-8
X	----- DATABASE WPI Week 198644 Thomson Scientific, London, GB; AN 1986-288397 XPO02573933 -& JP 61 211003 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 19 September 1986 (1986-09-19)				1-8
Y	abstract ----- -/--				1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.					
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report		
25 March 2010			06/04/2010		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Schütte, Maya		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/051003

C(Continuation) . . . DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 21 161 B (CHEM FAB BILLWAERDER AG) 19 December 1957 (1957-12-19) cited in the application column 1, line 54 - column 2, line 31 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2010/051003
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0596379	A1	11-05-1994	AU 663978 B2 26-10-1995
			AU 5034993 A 12-05-1994
			BR 9304396 A 14-06-1994
			CA 2102044 A1 01-05-1994
			CN 1090588 A 10-08-1994
			JP 6200169 A 19-07-1994
			ZA 9308093 A 07-06-1994
JP 61211003	A	19-09-1986	NONE
DE 1021161	B	19-12-1957	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/051003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C08K3/00	C08K5/00	C08K5/10	C08K5/20	C08K7/02
	C08K13/04				
ADD.	C08L23/00	C08L25/00	C08L67/00	C08L69/00	C08L71/00
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08K					
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile			Betr. Anspruch Nr.	
X	EP 0 596 379 A1 (HOECHST AG [DE]) 11. Mai 1994 (1994-05-11)			1-2,5, 7-8	
Y	Anspruch 1; Beispiele 1,4 Spalte 3, Zeile 20 - Spalte 4, Zeile 51 Spalte 5, Zeilen 25-27 Spalte 6, Zeilen 8-19 Spalte 8, Zeilen 15-21 Spalte 9, Zeilen 43-47			1-8	
X	DATABASE WPI Week 198644 Thomson Scientific, London, GB; AN 1986-288397 XP002573933 -& JP 61 211003 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 19. September 1986 (1986-09-19)			1-8	
Y	Zusammenfassung			1-8	
----- -/--					
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :			*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		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist			*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			*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		
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)			*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
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					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
25. März 2010			06/04/2010		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Schütte, Maya		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/051003

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 21 161 B (CHEM FAB BILLWAERDER AG) 19. Dezember 1957 (1957-12-19) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 2, Zeile 31 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/051003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0596379	A1	11-05-1994	AU 663978 B2 26-10-1995
			AU 5034993 A 12-05-1994
			BR 9304396 A 14-06-1994
			CA 2102044 A1 01-05-1994
			CN 1090588 A 10-08-1994
			JP 6200169 A 19-07-1994
			ZA 9308093 A 07-06-1994

JP 61211003	A	19-09-1986	KEINE

DE 1021161	B	19-12-1957	KEINE
