

(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  
13. August 2009 (13.08.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/098256 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
C08J 3/20 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/051318
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
5. Februar 2009 (05.02.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
08101309.6 6. Februar 2008 (06.02.2008) 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):** SHARAVANAN, Karthikeyan [IN/DE]; Tannhäusering 162, 68199 Mannheim (DE). ASSMANN, Jens [DE/DE]; Hugo-Wolf-Str. 6, 68165 Mannheim (DE). HERRERA TABOADA, Lidcay [DE/ES]; C/ Enric Branados 75 - 1er, E-08008 Barcelona (ES). ANDERLIK, Rainer [DE/DE]; Albert-Fraenkel-Str. 9, 69126 Heidelberg (DE). WEL-  
LER, Lothar [DE/DE]; Gemersheimer Str. 73, 67354 Römerberg (DE). PRINZ, Michael [DE/DE]; Weinstrasse 58, 67147 Forst (DE). DEMETER, Jürgen [DE/DE]; Bruderweg 25, 67069 Ludwigshafen (DE).
- (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, 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 2009/098256 A1

(54) **Title:** COATED POLYOXYMETHYLENES

(54) **Bezeichnung:** BESCHICHTETE POLYOXYMETHYLENE

(57) **Abstract:** The invention relates to polyoxymethylene moulded bodies containing at least one polyoxymethylene homopolymer or copolymer A) and optionally other additives B), the surface of said polymer being coated with at least one binding agent C) and a formaldehyde scavenger D). The invention is characterised in that a polyalkylene oxide C<sub>1</sub> or a polyvinyl ester C<sub>2</sub> or a graft polymer C<sub>3</sub> consisting of C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> or mixtures thereof is used as the binding agent C) and at least one imidazolidine-2-one compound is used as the formaldehyde scavenger D).

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung beschichtete Polyoxymethylen-Formkörper, enthaltend mindestens ein Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisat A) sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe B), welches mit mindestens einem Bindemittel C) und einem Formaldehydfänger D) an der Oberfläche beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, dass man als Bindemittel C) ein Polyalkylenoxid C<sub>1</sub> oder einen Polyvinylester C<sub>2</sub> oder ein Pfropfpolymer C<sub>3</sub> aus C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> oder deren Mischungen und als Formaldehydfänger D) mindestens eine Imidazolidin-2-on-Verbindung einsetzt.

## Beschichtete Polyoxymethylene

## Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft beschichtete Polyoxymethylen-Formkörper, enthaltend mindestens ein Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisat A) sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe B), welches mit mindestens einem Bindemittel C) und einem Formaldehydfänger D) an der Oberfläche beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, dass man als Bindemittel C) ein Polyalkylenoxid C<sub>1</sub> oder einen Polyvinylester C<sub>2</sub> oder ein Ppropfpolymer C<sub>3</sub> aus C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> oder deren Mischungen und als Formaldehydfänger D) mindestens eine Imidazolidin-2-on-Verbindung einsetzt.

- 15 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung derartiger beschichteter Polyoxymethylenformkörper jeglicher Art, sowie die hierbei erhältlichen Polyoxymethylenformmassen.

Polyoxymethylene, welche eine geringe Formaldehydemission aufweisen, sind für viele Anwendungen relevant, insbesondere für Automobilanwendungen.

- 20 Formaldehydfänger können beispielsweise Zeolithe sein, welche physikalisch FA (Formaldehyd) absorbieren.

Andere Formaldehydfänger sind N-haltige Verbindungen, welche chemisch mit FA reagieren.

- 25 Amine, Amino-substituierte Triazine und Hydrazidkomponenten sind beispielsweise aus den EP-A 16 37 557, EPA, 15 22 554, JP-A 11/140 272, JP-A 06/80619, JP-A 04/345 648 und JP 2002/35098 bekannt. In allen genannten Schriften erfolgt die Einarbeitung der FA-Fänger über die sog. (Sekundär)konfektionierung. Da hierbei FA-Additive bei der üblichen Entgasung schon abreagieren, sind höhere Gehalte an FA-Fängern in den Formmassen nötig.

- 35 Die Anwesenheit N-haltiger FA-Fänger führt zusätzlich meist zu Gelbfärbungen des Polymeren. Die bei der Entgasung entstehenden Monomeren können nicht ohne Reinigung in den Polymerisationsprozess zurückgeführt werden, da anwesende N-Verbindungen die Polymerisation stören würden.

- 40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Polyoxymethylene mit verringerter FA-Emission zur Verfügung zu stellen, die die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten beschichteten POM-Formkörper gefunden. Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung der beschichteten Polyoxymethylene gefunden.

5 Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formkörper 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 98 Gew.-% und insbesondere 40 bis 90 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisats.

10

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

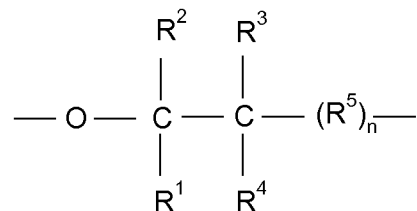
15 Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten  $-\text{CH}_2\text{O}-$  in der Polymerhauptkette auf.

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

20

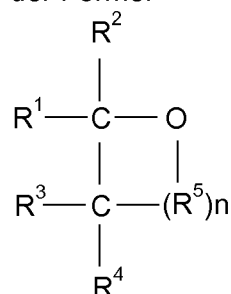
Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylencopolymere als Komponente A bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten  $-\text{CH}_2\text{O}-$  noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20, insbesondere 0,3 bis 10 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 2,5 mol-% an wiederkehrenden Einheiten aufweisen,

25



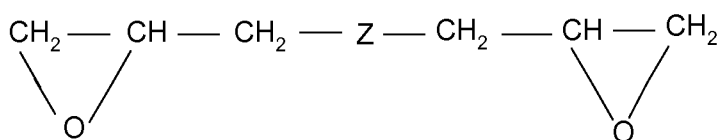
wobei  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und  $\text{R}^5$  eine  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_2\text{O}-$ , eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl- oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Haloalkyl substituierte

30 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

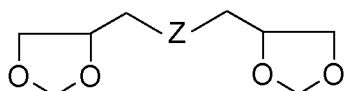


wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

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



und/oder



wobei Z eine chemische Bindung, -O-, -ORO- (R= C<sub>1</sub>-bis C<sub>8</sub>-Alkylen oder C<sub>3</sub>-bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele 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 160 bis 170°C (DSC, ISO 3146) und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) Mw im Bereich von 5000 bis 300000, vorzugsweise von 7000 bis 250000 (GPC, Standard PMMA).

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

Die erfindungsgemäßen Polyoxymethylenformkörper können bis zu 70, vorzugsweise bis 50 Gew.-% (bezogen auf 100 Gew.-% A) und B)) sonstiger Additive enthalten. Geeignete Additive sind beispielsweise

- 5
- Talkum,
  - Polyamide, insbesondere Mischpolyamide,
  - Erdalkalisilikate und Erdalkaliglycerophosphate,
  - Ester oder Amide gesättigter aliphatischer Carbonsäuren,
  - 10 – Ether, die sich von Alkoholen und Ethylenoxid ableiten,
  - unpolare Polypropylenwachse,
  - Nukleierungsmittel,
  - Füllstoffe wie Glasfasern, Nanotubes, Wollastonit, Kreide, vorzugsweise mit Bor-säure oder deren Derivaten als Synergisten,
  - 15 – schlagzäh modifizierende Polymere, insbesondere solche auf Basis von Ethylen-Propylen (EPM)- oder Ethylen-Propylen-Dien (EPDM)-Kautschuken oder ther-moplastischen Polyurethanen,
  - Flammenschutzmittel,
  - Weichmacher,
  - 20 – Haftvermittler,
  - Farbstoffe und Pigmente,
  - weitere Formaldehyd-Fänger, verschieden von D), Zeolithe oder Polyethylenimi-ne, oder Melamin-Formaldehyd-Kondensate,
  - Antioxidantien, insbesondere solche mit phenolischer Struktur, Benzophenonde-ri-vate, Benzotriazolderivate, Acrylate, Benzoate, Oxanilide und sterisch gehinder-te Amine (HALS = hindered amine light stabilizers).
  - 25

Diese Zusatzstoffe sind bekannt und beispielsweise in Gächter/Müller, Plastics Additi-  
ves Handbook, Hanser Verlag München, 4. Auflage 1993, Reprint 1996 beschrieben.

30 Die Menge der Additive hängt vom verwendeten Additiv und der gewünschten Wirkung ab. Dem Fachmann sind die üblichen Mengen bekannt. Die Additive werden, falls mit-  
verwendet, in üblicher Weise zugefügt, beispielsweise einzeln oder gemeinsam, als  
solche, als Lösung bzw. Suspension oder bevorzugt als Masterbatch.

35 Man kann die fertige POM-Formmasse in einem einzigen Schritt herstellen, indem z.B.  
man das POM und die Additive in einem Extruder, Knetter, Mischer oder einer anderen  
geeigneten Mischvorrichtung unter Aufschmelzen des POM vermischt, die Mischung  
austrägt und anschließend üblicherweise granuliert. Jedoch hat es sich als vorteilhaft  
40 erwiesen, einige oder alle der Komponenten zunächst in einem Trockenmischer oder  
einem anderen Mischapparat „kalt“ vorzumischen und die erhaltene Mischung in einem  
zweiten Schritt unter Aufschmelzen des POM – ggf. unter Zugabe weiterer Komponen-  
ten – in einem Extruder oder sonstigen Mischvorrichtung zu homogenisieren. Insbe-

sondere kann es vorteilhaft sein, zumindest das POM und das Antioxidants (falls mit-  
verwendet) vorzumischen.

Der Extruder bzw. die Mischvorrichtung kann mit Entgasungsvorrichtungen versehen  
5 sein, beispielsweise um Restmonomere oder sonstige flüchtige Bestandteile auf einfa-  
che Weise zu entfernen. Die homogenisierte Mischung wird wie üblich ausgetragen  
und vorzugsweise granuliert.

Die Additivzugabe kann besonders schonend ausgestaltet werden, indem man die  
10 Verweilzeit zwischen dem Austrag aus der Entgasungsvorrichtung und dem Eintrag in  
Mischvorrichtung, in der die Additive zugefügt werden, minimiert. Dazu kann man bei-  
spielsweise den Entgasungstopf unmittelbar auf den Einzug des Extruders montieren,  
der zur Abmischung mit den Additiven verwendet wird.

15 Erfindungsgemäße Polyoxymethylenformkörper enthalten - wie oben beschrieben - die  
Komponenten A) und gegebenenfalls B), welche mit mindestens einem Bindemittel C)  
und einem Formaldehydfänger D) beschichtet sind, wobei man als Bindemittel C) min-  
destens ein Polyalkylenoxid C<sub>1</sub>) oder einen Vinylester C<sub>2</sub>) oder ein Pfropfpolymer C<sub>3</sub>)  
aus C<sub>1</sub>) und C<sub>2</sub>) oder deren Mischungen einsetzt.

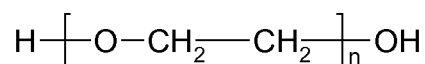
20

Die erfindungsgemäßen Formkörper können als Chips, Pulver, Mikropulver, Perlen,  
Linsen, bevorzugt als Granulat eingesetzt werden.

Als eine erste Gruppe bevorzugter Bindemittel C<sub>1</sub>) seien Polyalkylenoxide genannt.

25

Dies sind z.B. Polyethylenglykole, welche nichtionogene Verbindungen der allgemei-  
nen Formel



30 sind.

Polyethylenglykole werden technisch hergestellt durch anionische Ringöffnungspoly-  
merisation von Ethylenoxid (Oxiran) meist in Gegenwart geringer Mengen Wasser  
(oder auch Natriummethylat oder Alkalihydroxid). Sie haben je nach Reaktionsführung  
35 Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisati-  
onsgraden P<sub>n</sub> von ca. 5 bis > 100.000. Im weiteren Sinne werden auch Produkte mit  
einem P<sub>n</sub> = 2 bis 4 (Diethylenglycol, Triethylenglycol und Tetraethylenglycol) zu den  
Polyethylenglykolen gerechnet, sie sind mol.-einheitlich herstellbar, während die Poly-  
ethylenglykole mit höheren Molmassen polydispers sind. In Abhängigkeit von n entste-  
40 hen salbenförmige bzw. wachsartige Substanzen.

Flüssige Produkte mit Molmassen ca. < 25.000 g/mol werden als eigentliche Polyethylenglykole, Kurzzeichen PEG, die höhermolekularen festen (Schmp. ca. 65°C) als Polyethylenoxide, Kurzzeichen PEOX, bezeichnet. Hochmolekulare Polyethylenoxide besitzen eine äußerste niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen daher nur noch schwache Glycol-Eigenschaften. Als Polyethylenglykole werden auch verzweigte Polyaddukte von Ethylenglycol an mehrwertige Alkohole bezeichnet.

Polyethylenglykole sind flüssige bzw. wachsartige bis feste Produkte, die sich in Wasser bis ca. 100°C und in vielen organischen Lösungsmitteln gut lösen. Wässrige Lösungen haben auffallende rheologische Eigenschaften: verschiedene Lösungen zeigen z.T. starke Viskoelastizität.

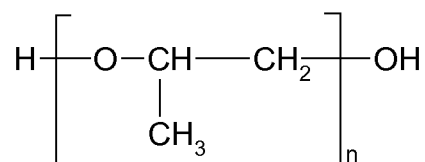
Die mittlere molare Masse (berechnet aus der OH-Zahl nach DIN 53240) beträgt vorzugsweise von 100 bis 15000, vorzugsweise von 150 bis 10000 g/mol, der Schmelzpunkt in der Regel von -50 bis 100°C, vorzugsweise von -40 bis 80°C.

Die kinematische Viskosität gemäß DIN 51562 bei 20°C beträgt von 10 bis 150, bevorzugt von 80 bis 120 mm<sup>2</sup>/s.

Derartige Produkte sind unter der Marke Pluriol® E der BASF Aktiengesellschaft erhältlich.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Bindemittel C<sub>1</sub>) sind Polypropylenglykole der allgemeinen Formel

25



mit M<sub>t</sub> 250 bis 4000, deren niedermolekulare Vertreter mit Wasser mischbar sind, während die höhermolekularen Polypropylenglykole dagegen kaum wasserlöslich sind.

Sehr hochmolekulare Polypropylenglykole werden als Polypropylenoxide bezeichnet. Die Polypropylenglykole entstehen durch Ringöffnungspolymerisation von Methyloxiran. Sie zählen als Glykoether im weiteren Sinne zu den Polyethern. Die einfachsten Vertreter der Polypropylenglykole sind Di-, Tri- und Tetrapropylenglykol.

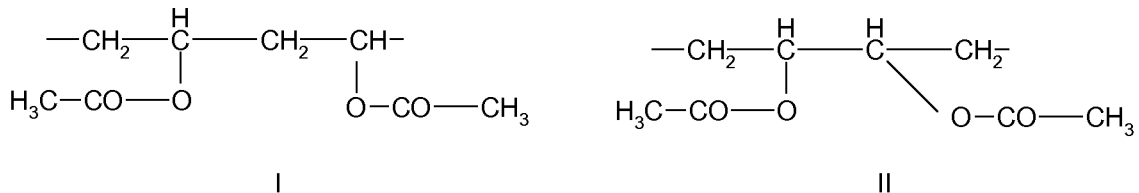
Bevorzugte Polypropylenglykole weisen eine mittlere molare Masse (berechnet aus der OH-Zahl) von 200 bis 10000, vorzugsweise 400 bis 5000 g/mol auf, die kinematische Viskosität beträgt bevorzugt bei 20°C gemäß DIN 51562 50 bis 2000, bevorzugt 80 bis 1200 mm<sup>2</sup>/s.

Derartige Produkte sind unter der Marke Pluriol® P der BASF Aktiengesellschaft im Handel erhältlich.

- Eine weitere bevorzugte Gruppe von Bindemitteln C<sub>1</sub>) sind Alkylpolyalkylenglykole, wie
- 5
- Methylpolyethylenglykole  
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (Pluriol® A ... E Marken)
- 10 Butylpolypropylenglykole  
 $\text{R-O}[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO}]_n\text{H}$  (Pluriol® A ... P Marken)
- Butylpolyalkylenglykol-Mischpolymerisate  
 $\text{R-O}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO})]_m\text{H}$  (Pluriol® A ... PE Marken)
- 15 Allyl- und Butindiolpolyalkylenglykole,  
sowie Tetramethyldecindiol (Pluriol® A ... R Marken)
- Allylalkoholethoxylat  
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (Pluriol® A 010 R)
- 20 Allylalkoholalkoxylat  
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO})]_m\text{H}$  (Pluriol® A 23 R)
- 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (Pluriol® A 104 R)
- 25 Allylalkoholalkoxyl-Methyl endgruppenverschlossen  
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO})]_m\text{CH}_3$  (Pluriol® A 111 R)
- Butin-1,4-diol-polyethoxylat  
 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{O-}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (Pluriol® A 308 R)
- 30 Mehrfunktionelle Polyalkylenglykole auf Basis  
Trimethylolpropan oder Glycerin (Pluriol® A. TE Marken)
- 35 Die Hydroxylzahl gemäß DIN 53240 beträgt bevorzugt von kleiner 3 bis 1000, vorzugsweise kleiner 3 bis 800 mg KOH/g, die mittleren molaren Massen von 200 bis 7000, vorzugsweise von 350 bis 5000 g/mol.
- Selbstverständlich können auch Mischungen obiger Bindemittel C<sub>1</sub>) eingesetzt werden.
- 40 Bevorzugt wird als Bindemittel C<sub>2</sub>) ein Polyvinylester eingesetzt, wobei Polyvinylacetat und/oder Polyvinylpropionat bevorzugt sind.



Insbesondere bevorzugt sind Polyvinylacetate, welche durch radikalische Polymerisation von Essigsäurevinylester zugänglich sind. Die Verknüpfung der Monomeren beim Aufbau der Polymerkette erfolgt in hohen Anteilen (bis zu 98 %) als Kopf/Schwanz-Polymerisation und nur in geringem Maß als Kopf/Kopf-Polymerisation, die Makromoleküle der Polyvinylacetate enthalten als hauptsächlich Gruppierungen des Typs I (Kopf/Schwanz) und nur wenige des Typs II (Kopf/Kopf) als charakteristische Grundeinheiten:



10

Die Herstellung der Polyvinylacetate kann nach Verfahren der Substanz-, Lösungs-, Suspensions- (Perl-) oder – technisch bevorzugt – als Emulsionspolymerisation erfolgen. Polyvinylacetate haben Molmassen von 10.000 bis 1.500.000 g/mol. Sie sind amorphe, geruch- und geschmacklose Produkte mit hoher Licht- und Witterungs-

Beständigkeit, unlöslich in Wasser und löslich in vielen organischen Lösungsmitteln (Ester, Ether, Ketone, halogenierte Kohlenwasserstoffe u.a.). Die Polyvinylacetate werden als Pulver, Körner, Granulate oder als wässrige Dispersionen in den Handel gebracht.

Bevorzugte Handelsprodukte sind unter der Marke Vinnapas® der Firma Wacker Polymers Systems GmbH & Co. KG erhältlich. Die Viskosität derartiger Produkte beträgt bevorzugt von 1,0 bis 60, vorzugsweise von 1,2 bis 55 mPa·s (10 %ig in Ethylacetat bei 20°C gemäß DIN 53015).

Selbstverständlich können auch Mischungen obiger Bindemittel C<sub>2</sub>) eingesetzt werden.

Als besonders bevorzugtes Bindemittel C<sub>3</sub>) seien Pfropfpolymeren aus C<sub>1</sub>) und C<sub>2</sub>) genannt, welche beispielsweise in der DE-A 10 77 430 und EP-A 219 048 beschrieben sind, auf welche ausdrücklich hier verwiesen sei.

30

Insbesondere zeichnen sich diese durch eine enge Molmassenverteilung und damit eine Polydispersität  $M_w/M_n$  von in der Regel  $\leq 4$ , insbesondere  $\leq 3$ , bevorzugt  $\leq 2,5$  aus. Ganz besonders bevorzugt liegt ihre Polydispersität  $M_w/M_n$  im Bereich von 1,0 bis 2,3. Die Polydispersität der Pfropfpolymeren kann z.B. durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von eng verteilten Polymethylmethacrylaten als Standard bestimmt werden.

35

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  der Pfropfpolymeren beträgt 3 000 bis 100 000, bevorzugt 6 000 bis 45 000 und besonders bevorzugt 7 000 bis 30 000.

40

Die Pflropfpolymeren weisen vorzugsweise einen Aufbau aus

- (A) 20 bis 70 Gew.-% eines wasserlöslichen Polyalkylenoxids  
(B) 30 bis 80 Gew.-% einer Vinylesterkomponente aus  
5 (B1) 70 bis 100 Gew.-% Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und  
(B2) 0 bis 30 Gew.-% eines weiteren ethylenisch ungesättigten Monomers  
auf.

- 10 Besonders bevorzugt enthalten sie 25 bis 60 Gew.-% der Komponente (A) und 40 bis 75 Gew.-% der Polyvinylesterkomponente (B).

- 15 Als die Pflropfgrundlage (A) bildende wasserlösliche Polyalkylenoxide sind prinzipiell alle Polymere auf Basis von C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden geeignet, die mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-% Ethylenoxid in einpolymerisierter Form enthalten.

Vorzugsweise weisen die Polyalkylenoxide (A) eine geringe Polydispersität  $M_w/M_n$  auf. Vorzugsweise liegt ihre Polydispersität bei  $\leq 1,5$ .

- 20 Bei den Polyalkylenoxiden (A) kann es sich um die entsprechenden Polyalkylenglykole in freier Form, d.h. mit OH-Endgruppen, handeln, sie können jedoch auch ein- oder beidseitig endgruppenverschlossen sein. Als Endgruppen eignen sich z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl-, Phenyl- und C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylphenylgruppen.

- 25 Als Beispiele für besonders geeignete Polyalkylenoxide (A) seien im einzelnen genannt:

- (A1) Polyethylenglykole, die ein- oder beidseitig insbesondere durch C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sein können, vorzugsweise jedoch nicht  
30 verethert sind und mittlere Molmassen  $M_n$  bevorzugt von 1 000 bis 20 000, besonders bevorzugt von 2 500 bis 15 000 aufweisen;

- (A2) Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von mindestens 50 Gew.-%, die ebenfalls ein- oder beidseitig  
35 insbesondere durch C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sein können, vorzugsweise jedoch nicht verethert sind und mittlere Molmassen  $M_n$  bevorzugt von 1 000 bis 20 000, besonders bevorzugt von 2 500 bis 15 000 aufweisen;

- (A3) kettenverlängerte Produkte mit mittleren Molmassen von insbesondere 2 500 bis  
40 20 000, die durch Umsetzung von Polyethylenglykolen (A1) mit mittleren Molmassen  $M_n$  von 200 bis 5 000 oder von Copolymeren (A2) mit mittleren Molmassen  $M_n$  von 200 bis 5 000 mit C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren oder -Dicarbonsäureestern oder C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Diisocyanaten erhältlich sind.

Bevorzugte Komponenten (A) bilden die Polyethylenglykole (A1).

Die Vinylesterkomponente (B) kann vorteilhaft aus (B1) Vinylacetat oder Vinylpropionat  
5 oder von Mischungen von Vinylacetat und Vinylpropionat bestehen, wobei Vinylacetat  
als Vinylesterkomponente (B) besonders bevorzugt ist.

Das Pflropfpolymer kann jedoch auch durch Copolymerisation von Vinylacetat und/oder  
10 Vinylpropionat (B1) und einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer (B2) ge-  
bildet werden. Der Anteil des Monomers (B2) an der Vinylesterkomponente (B) kann  
dabei bis zu 30 Gew.-% betragen, was einem Gehalt des Pflropfpolymeres an (B2) von  
24 Gew.-% entspricht.

Geeignete Comonomere (B2) sind z.B. monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren  
15 und Dicarbonsäuren und deren Derivate, wie Ester, Amide und Anhydride, und Styrol.  
Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Comonomere eingesetzt  
werden.

Im einzelnen beispielhaft genannt seien: (Meth)Acrylsäure, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl- und Hydroxy-  
20 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkylester von (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylamid, N-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl(meth)acryl-  
amid, N,N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)(meth)acrylamid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Mo-  
no(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl)ester von Maleinsäure.

Als Monomere (B2) bevorzugt sind die C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester von (Meth)Acrylsäure und  
25 Hydroxyethylacrylat, wobei die C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester von (Meth)Acrylsäure besonders be-  
vorzugt sind.

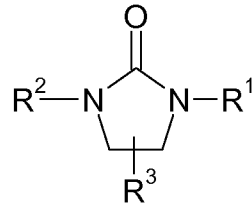
Ganz besonders bevorzugte Monomere (B2) sind Methylacrylat, Ethylacrylat und vor  
30 allem n-Butylacrylat.

Wenn die erfindungsgemäßen Pflropfpolymeren die Monomere (B2) als Bestandteil der  
Vinylesterkomponente (B) enthalten, dann liegt der Gehalt der Pflropfpolymeren an (B2)  
bevorzugt bei 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 1 bis 15 Gew.-% und ganz  
35 besonders bevorzugt bei 2 bis 10 Gew.-%.

Für Verfahren zur Herstellung und weiterer Einzelheiten derartiger Pflropfpolymeren sei  
ausdrücklich auf die DE-A 10 77 430 und EP-A 219 048 verwiesen.

Zur Beschichtung der POM-Formkörper wird das Bindemittel C) in Kombination mit  
40 einem FA-Fänger D) eingesetzt, wobei als FA-Fänger mindestens eine Imidazolidin-2-  
on-Verbindung eingesetzt wird.

Bevorzugt werden als Komponente D Imidazolidin-2-on-Verbindungen eingesetzt, welche folgende allgemeine Formel aufweisen:



5

wobei

$R^1, R^2$  unabhängig voneinander

Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,  $OR^4$ , Nitrorest, einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

10  $R^3$  Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls substituiert sein kann, Ketogruppe, Aldehydgruppe,  $COOR^4$ -Gruppe, Amin- oder Amidgruppe, oder einen aromatischen Ring mit 5 bis 8 C-Atomen

$R^4$  Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen

15 bedeuten.

Bevorzugte Reste  $R^1, R^2$  sind unabhängig voneinander Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen, wobei Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, iso-Propyl-, iso-Butyl-, t-Butylreste und insbesondere Wasserstoff besonders bevorzugt sind.

20

Bevorzugte Etherreste  $OR^4$  sind Ethoxy- und Methoxyreste.

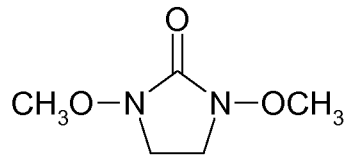
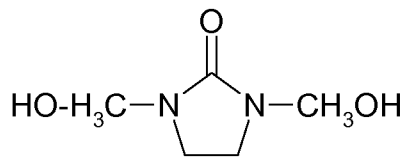
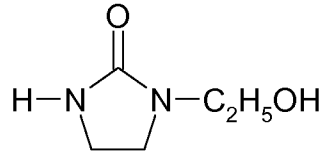
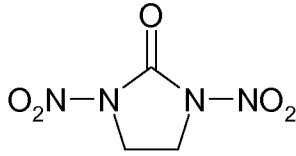
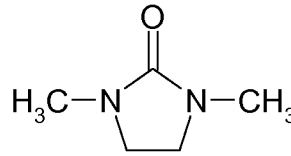
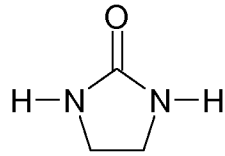
Geeignete Hydroxyalkylreste sind insbesondere solche mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei  $-C_2H_5OH$  und  $-CH_3-OH$ -Reste besonders bevorzugt sind. Bevorzugt stellen beide Reste  $R^1$  und  $R^2$  eine Nitrogruppe dar.

25

Bevorzugte Reste  $R^3$  sind ein Alkylrest mit bis zu 4 C-Atomen, und ein aromatischer Ring mit 5 bis 6 C-Atomen, wobei  $R^3 =$  Wasserstoff besonders bevorzugt ist.

30 Insbesondere bevorzugt sind folgenden Verbindungen:

12



Imidazolidin-2-on wird üblicherweise aus Ethylendiamin und Kohlendioxid hergestellt. Die Derivate können nach üblichen Methoden hergestellt werden (s. beispielsweise  
 5 Römpp's Online Lexikon, 2008, Stichwort: „Imidazolidin-2-on“ und dort angegebene Literatur).

Erfindungsgemäß werden die beschichteten POM-Formkörper erhalten, indem man vorab aus den Komponenten C) und D) eine Lösung, Emulsion oder Dispersion herstellt und diese anschließend auf die POM-Formkörper aufbringt und gegebenenfalls  
 10 trocknet und/oder konfektioniert.

Bevorzugt ist eine Lösung aus dem Bindemittel C) und dem FA-Fänger D). Als Lösungsmittel für C<sub>1</sub>) eignet sich insbesondere Wasser, während C<sub>2</sub>) meist wasserunlöslich ist. Geeignete Lösungsmittel für C<sub>2</sub>) sind organische Lösungsmittel wie Ketone,  
 15 Ether, Ester oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wobei ketonische Lösungsmittel, insbesondere Aceton bevorzugt sind.

Derartige Lösungen enthalten, bezogen auf 100 Gew.-% aller Bestandteile der Lösung von 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 40 und insbesondere 1 bis 30 Gew.-% jeweils C) und D) sowie optional 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, eines Pigmentes E).

 20

Ein bevorzugtes Beispiel solcher Additive ist Knochenasche, die z.B. aus calcinierten oder gemahlene Tierknochen erhältlich ist. Durch entsprechende Zerkleinerung und Nachbehandlung von roher Knochenholzkohle sind Produkte erhältlich, die in Farbin-  
 25 tensität und Teilchengröße variieren.

Herkömmliche Knochenasche hat im allgemeinen etwa folgende Zusammensetzung:

- 85 bis 90 Gew.-% Calciumphosphat
- 7,5 bis 12 Gew.-% Kohlenstoff
- 5 1,5 Gew.-% Wasser.

Der pH-Wert liegt im allgemeinen im Bereich von 7 bis 9, insbesondere von 7,5 bis 8,5 und die Dichte im Bereich von 1,8 bis 3,0, vorzugsweise 2,1 bis 2,5 g/cm<sup>3</sup>.

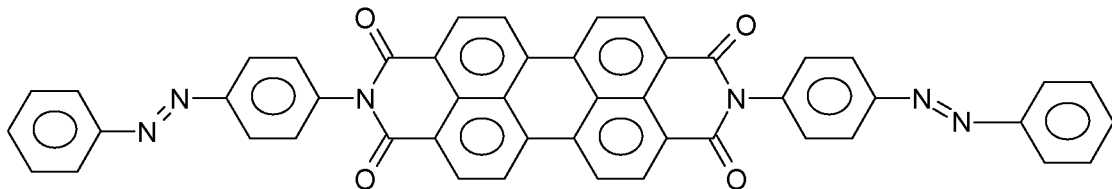
- 10 Für die erfindungsgemäßen Formmassen geeignete Knochenasche ist z.B. von Hoover Colour Corporation unter der Bezeichnung „Bone Black“ erhältlich.

Als Ruß sind prinzipielle Produkte geeignet, wie sie z.B. in Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3, S. 34 ff (Interscience Encyclopedia, New York) beschrieben sind.

15

Weitere geeignete Pigmente sind Eisenoxidschwarz (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Spinellschwarz (Cu(Cr<sub>1</sub>Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) und Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid). Weiterhin sind auch Kupferphthalocyaninpigmente einsetzbar.

- 20 Als rote Pigmente eignen sich solche, welche unter der Marke Paliogenrot® der BASF Aktiengesellschaft vertrieben werden, z.B.



25

Paliogenrot® 3911 HD

0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 und insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-% der gemäß oben erhaltenen Lösung ( $\cong$  100 Gew.-%) wird anschließend auf die POM-Formkörper (1 kg) aufgebracht.

30

Die Temperatur beträgt vorzugsweise Raumtemperatur bis 60°C, vorzugsweise Raumtemperatur bis 50°C.

- 35 Im allgemeinen werden die Lösungen, die Raumtemperatur haben, zerstäubt (Sprüh/Spray-Technik). Um deren Viskosität zu verringern, kann es erforderlich sein, die Lösungen bei erhöhter Temperatur zu versprühen. In der Regel liegen die Zerstäubungstemperaturen jedoch unterhalb der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels.

Zur Zerstaubung können pneumatische Zerstäuber wie Mehrstoffdüsen, insbesondere Zweistoffdüsen verwendet werden. Als Beispiel hierfür seien zweiflutige oder dreiflutige Zweistoffdüsen genannt. Um einen Drall oder eine Strömungsumlenkung zu erzeugen, können die Zweistoffdüsen Einbauten enthalten. Diese können sowohl gas- als auch  
5 flüssigkeitsseitig angebracht sein. Es ist auch möglich, Ultraschallzerstäuber einzusetzen.

Das Verhältnis von Zerstäubergasmassen- zu Flüssigkeitsmassendurchsatz ist im allgemeinen größer 2. Als besonders vorteilhaft haben sich Zerstäubergas-/Flüssigkeits-  
10 durchsätze im Verhältnis von 3 bis 10 erwiesen. In der Regel sind Gasdrücke von 5 bar oder mehr erforderlich. Mehr als 100 bar Gasdruck sind nur selten nötig. Im allgemeinen betragen die Gasdrücke von 10 bis 70 bar.

Nach der Zerstäubung können die Flüssigkeitströpfchen in einer Trockenkammer beispielsweise in einem Sprühturm bekannter Bauart getrocknet werden (siehe z.B. K.  
15 Maters: Spray Drying Handbook, Leonhard Hill Books, London 1972). Die Verdampfung des Lösungsmittels kann sowohl bei Normaldruck als auch im Vakuum erfolgen. Die zur Lösungsmittelverdampfung erforderliche Wärme wird dabei bevorzugt am Kopf des Turmes durch ein inertes Trocknungsgas zugeführt. Als Trocknungsgas eignet sich  
20 vor allem Stickstoff. Es können aber auch andere Gase wie Kohlendioxid oder Luft verwendet werden. Die Gastemperatur am Kopf des Trockenturms ist vorzugsweise größer als die Verdampfungstemperatur des Lösungsmittels und kann von Raumtemperatur bis 500°C betragen. Im allgemeinen beträgt sie 100°C oder mehr. Bevorzugt liegt sie im Bereich von 200°C bis 300°C.

25 Vorzugsweise strömt das Trocknungsgas zusammen mit den Flüssigkeitströpfchen durch den Trockenturm und wird am Ausgang des Turmes zusammen mit dem Trockengut abgesaugt. Die Gastemperatur am Ausgang des Turmes hängt von dem gewünschten Restlösungsmittelgehalt des Pulvers ab. Sie kann von Raumtemperatur bis  
30 knapp weniger als die Gastemperatur am Kopf des Trockenturms betragen. In der Regel beträgt sie 50°C oder mehr, beispielsweise 120°C bis 170°C. Im Allgemeinen sind Temperaturen größer als 200°C nicht erforderlich.

Das Pulver kann im Allgemeinen wie üblich durch Filter oder Zyklone von dem Gasstrom getrennt werden. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen POM-Formkörper  
35 werden bevorzugt Filter zur Feststoffabtrennung verwendet.

Der Restlösungsmittelgehalt der POM-Formkörper beträgt ohne Nachrocknung im Allgemeinen nicht mehr als 5 %, insbesondere kleiner als 2 %. Um den Gehalt an  
40 Restlösungsmittel weiter zu verringern, kann der Sprühtrocknung eine Nachrocknung, die mit einer Nachkühlung kombiniert sein kann, nachgeschaltet sein. Die Nachrocknung kann beispielsweise in einem Wirbelbett oder Fließbett erfolgen.

Nach der Trocknung enthalten die Formkörper, bezogen auf 100 Gew.-% aller Komponenten A, B, C und D, 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,3 Gew.-% C und 0,01 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,2 Gew.-% D.

5 Weiterhin bevorzugt ist die Herstellung der beschichteten Formkörper, in dem man die Beschichtung aus C) und D) mittels Mischung der Komponenten mit geeigneten Apparaten aufbringt und anschließend konfektioniert. Hierbei kann die Beschichtung ebenfalls mittels der vorstehenden Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen aufgebracht werden oder durch Mischen von C) und D).

10

Als Apparate eignen sich hierfür beispielsweise Flügelradmischer, Lödige Schaufelmischer, Taumler, Wirbelschicht- und Rotationsmischer.

15 Die hierbei durch übliche anschließende Konfektionierung und evtl. Zugabe weiterer Zusatzstoffe erhältlichen POM-Formmassen enthalten bezogen auf 100 Gew.-% aller Komponenten A, B, C und D, 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,3 Gew.-% C) und 0,01 bis 0,5 und vorzugsweise 0,02 bis 0,3 Gew.-% D).

20 Aus den Formmassen lassen sich Formkörper (auch Halbzeuge, Folien, Filme und Schäume) aller Art herstellen. Die Formmassen zeichnen sich durch einen sehr geringen Restformaldehydgehalt bei gleichzeitig guter Mechanik und Verarbeitung sowie thermischer Stabilität aus. Insbesondere lassen sich sehr geringe Mengen der Additive als Beschichtung aufbringen, wobei die Wirksamkeit als FA-Fänger vergleichbar bzw. besser ist (bessere Verteilung und gute Adhäsion).

25

Daher eignen sich Formkörper aus derartigen Formmassen insbesondere für Anwendungen als Drucktasten, Griffmulden, Schiebedachrahmen, Lautsprechergitter, Sanitärarmaturteile, Videokassetten, Spielzeugteile, Fester und Türenbeschläge, Clipse, Befestigungselemente, Schnappverbindungen, Kugelschalen, Tankeinbauteile, Zahn-  
30 räder, Führungselemente, Transportbänder, Förderanlagen, Sprühventile, Brüheinheiten für espressomaschinen, Kaffeeautomaten, Gelenke, Rollen, Lager, Gleitschienen, Pumpenteile und Filtergehäuse, Antriebe, Feder- und Rastelemente, Spulen, Umlenkrollen, Getriebeteile, Pendelstützen.

35 Beispiele

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Komponente A/1

40

Polyoxymethylencopolymerisat aus 97,3 Gew.-% Trioxan und 2,7 Gew.-% Butandiolformal. Das Produkt enthielt noch ungefähr 3 Gew.-% nicht umgesetztes Trioxan und 5 Gew.-% thermisch instabile Anteile. Nach Abbau der thermisch instabilen Anteile



hatte das Copolymer eine Schmelzvolumenrate von 7-8 cm<sup>3</sup>/10 Min. (190°C, 2,16 kg, nach ISO 1133).

Komponente A/2

5

POM-Copolymerisat mit MVR 1,8 bis 2,6 ml/10 Min. (190°C, 2,16 kg nach ISO 1133).

Komponente A/3

10 POM-Copolymerisat mit MVR 5,7-8,3 ml/10 Min. (190°C, 2,16 kg nach ISO 1133).

Komponente B/1

Loxiol® P 1206 der Firma Cognis (Glycerindistearat)

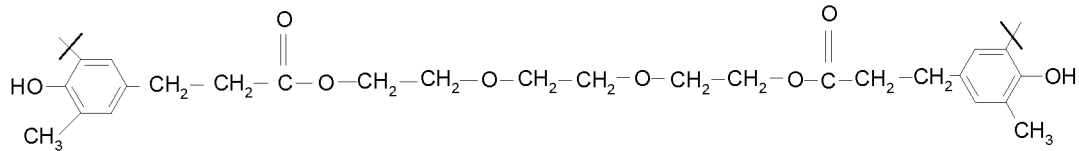
15

Komponente B/2

Melamin-Formaldehyd-Kondensat (MFK) gemäß Beispiel 1 der DE-A 25 40 207.

20 Komponente B/3

(Irganox® 245 der Firma Ciba-Geigy)



25

Komponente B/4

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

30

Komponente B/5

Synthetisches Mg-Silicat (Ambosol® der Firma PQ France) mit folgenden Eigenschaften:

35

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

Komponente B/6

Ruß (Printex® 90 der Firma Degussa AG)

5

Komponente B/7

Magnesiumtrisilikat

10 Komponente B/8

Thermoplastisches Polyurethan mit einer Shore A-Härte von 83 (Elastollan® B 85 A der Elastogran GmbH).

15 Zur Herstellung der Formmassen wurde die Komponente A) mit den angegebenen Mengen der Komponenten B) in einem Trockenmischer bei einer Temperatur von 23°C gemischt. Die so erhaltene Mischung wurde in einem Doppelschneckenextruder mit Entgasungsvorrichtung (ZSK 30 bzw. ZSK 53 der Fa. Werner & Pfleiderer) einge-  
 20 bracht, bei 230°C homogenisiert, entgast und das homogenisierte Gemisch durch eine Düse als Strang ausgepresst und granuliert bzw. durch eine Düse in Kugel-/Linsenform unter Wasser granuliert.

Tabelle 1:

Granulat 1:		Granulat 2:
Komponente A/1		Komponente A/1
0,15 Gew.-% B/1		0,15 Gew.-% B/1
0,2 Gew.-% B/2		0,2 Gew.-% B/2
0,35 Gew.-% B/3		0,35 Gew.-% B/3
0,04 Gew.-% B/4		0,04 Gew.-% B/4
0,05 Gew.-% B/5		0,05 Gew.-% B/5
		0,25 Gew.-% B/6
Granulat 3:		Granulat 4:
Komponente A/2		Komponente A/3
0,1 Gew.-% B/1		0,3 Gew.-% B/1
0,2 Gew.-% B/2		0,2 Gew.-% B/2
0,35 Gew.-% B/3		0,35 Gew.-% B/3
0,04 Gew.-% B/4		0,04 Gew.-% B/4
0,05 Gew.-% B/5		0,05 Gew.-% B/5
0,25 Gew.-% B/6		0,1 Gew.-% B/7
		12 Gew.-% B/8

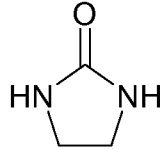
## Komponente C

C<sub>31</sub>:

Pfropfpolymer aus

- 5 30,8 Gew.-% PEG mit M = 4000 g/mol  
69,2 Gew.-% PVA

## Komponente D



10

## Pigment E

Paliogenrot® 3911 HD (CAS-Nr. 3049-71-6) der BASF AG.

15

Herstellung der Lösungen und Beschichtungen mittels Spraytechnik

10 Gew.-% Bindemittel C<sub>31</sub> wurde in Wasser bei 60 bis 70°C gelöst.

- 20 Der FA-Fänger D) wurde in Mengen von 5 Gew.-%, 10 Gew.-% oder 20 Gew.-% zuge-  
setzt und solange gerührt, bis eine klare Lösung entstand. Optional wurden 3 Gew.-%  
Pigment E) zur Lösung zugegeben.

- 25 1 Gew.-% dieser Lösung wurde auf eine mit Hochgeschwindigkeit rotierende Scheibe  
in einer Zentrifuge gegeben. Die Zentrifuge enthielt (unter N<sub>2</sub>) das jeweilige POM-  
Granulat, welches durch die Zentrifugalkraft mit der Lösung beschichtet wurde. Die  
Verweilzeit betrug ca. 30 s. Die Zentrifuge lief 5 Minuten weiter und das Granulat wur-  
de entnommen. Dieses wurde im Ofen unter Vakuum bei 80°C getrocknet. Am ge-  
trockneten Granulat wurde visuell die Verteilung und die Haftung beurteilt. Die Formal-  
30 dehydremission wurde gemäß VDA 275 bestimmt.

Gemäß obiger Vorgehensweise wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Beispiel 1

- 35 Granulat 1, C<sub>31</sub>, D, E (mit 10 % D)

Beispiel 2

Granulat 2, C<sub>31</sub>, D (mit 10 % D)

40

Beispiel 3

Granulat 3, C<sub>31</sub>, D (mit 10 % D)

Beispiel 4

5 Granulat 4, C<sub>31</sub>, D, E (mit 10 % D)

Beispiel 5

Granulat 4, C<sub>31</sub>, D (mit 10 % D)

10

Beispiel 6

Granulat 4, C<sub>31</sub>, D, E (mit 5 % D)

15 Beispiel 7

Granulat 4, C<sub>31</sub>, D (mit 5 % D)

Beispiel 8

20 Granulat 4, C<sub>31</sub>, D, E (mit 20 % D)

Beispiel 9

Granulat 4, C<sub>31</sub>, D (mit 20 % D)

25 Die Ergebnisse der Messungen sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Beispiel	Verteilung	Haftung	FA [ppm]
1	++	++	3
2	++	++	5
3	++	++	10
4	++	++	3
5	++	++	2
6	++	++	2
7	++	++	2
8	++	++	2
9	++	++	1

++ bedeutet: sehr gut

30 + bedeutet: gut

- bedeutet: schlecht

Herstellung der Beschichtungen mittels Mischung der Komponenten auf einem Flügelradmischer

Es wurde Granulat 4 gemäß Tabelle 1 mit Komponente C<sub>31</sub> und D eingesetzt.

5

Hierzu wurde auf Granulat 4 mit Komponente D und entweder mit 0,1 % Weißöl oder für die erfindungsgemäßen Versuche mit C<sub>31</sub> im Flügelradmischer 5 bis 10 min bei Raumtemperatur gemischt. Dieses beschichtete Granulat wurde cold feed in den Extruder dosiert und bei 190 bis 220°C kompondiert.

10

Beispiel 1

Granulat 4, C<sub>31</sub> mit 0,1 % D

Vergleichsbeispiel 1

15

Granulat 4

Vergleichsbeispiel 2

Granulat 4 mit 0,1 % D

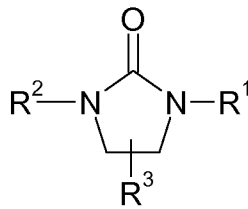
20

Tabelle 3

Beispiel	VDA 275 (200°C) [ppm]	VDA 275 (220°C) [ppm]
1	2	11
1V	5	21
2V	2	16

## Patentansprüche

1. Beschichtete Polyoxymethylen-Formkörper, enthaltend mindestens ein Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisat A) sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe B), welches mit mindestens einem Bindemittel C) und einem Formaldehydfänger D) an der Oberfläche beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, dass man als Bindemittel C) ein Polyalkylenoxid C<sub>1</sub> oder einen Polyvinylester C<sub>2</sub> oder ein Pfropfpolymer C<sub>3</sub> aus C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> oder deren Mischungen und als Formaldehydfänger D) mindestens eine Imidazolidin-2-on-Verbindung einsetzt.
2. POM-Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper aus Chips, Granulat, Pulver, Mikropulver, Perlen, Linsen oder deren Mischungen bestehen.
3. POM-Formkörper nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Formaldehydfänger D) Imidazolin-2-on-Verbindungen der allgemeinen Formel



20

wobei

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinanderWasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, OR<sup>4</sup>, Nitrorest, einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

25

R<sup>3</sup> Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls substituiert sein kann, Ketogruppe, Aldehydgruppe, COOR<sup>4</sup>-Gruppe, Amin- oder Amidgruppe, oder einen aromatischen Ring mit 5 bis 8 C-AtomenR<sup>4</sup> Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen

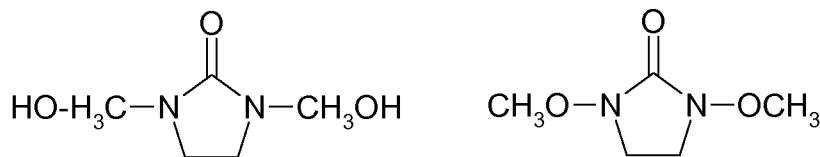
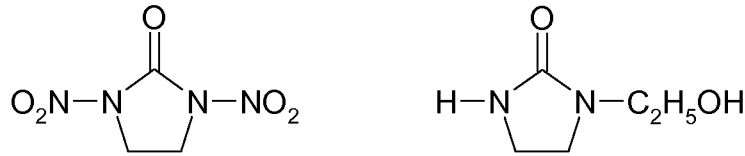
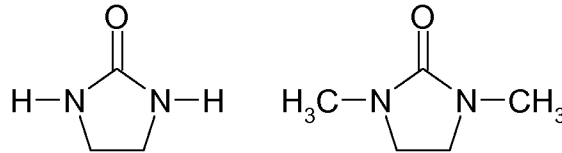
30

bedeuten.

4. POM-Formkörper nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Formaldehydfänger D) Verbindungen folgender Struktur oder deren Mischungen einsetzt:

35

22



5. POM-Formkörper nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Bindemittel C<sub>1</sub> Polyalkylenoxide auf Basis von C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden einsetzt, welche mindestens 50 Gew.-% Ethylenoxid in einpolymerisierter Form enthalten, oder als Bindemittel C<sub>2</sub> Polyvinylacetat oder Polyvinylpropionat oder deren Copolymerere oder deren Mischungen einsetzt.
6. POM-Formkörper nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Bindemittel C<sub>3</sub> ein Pfropfpolymer aus C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> eingesetzt wird, welches einen Aufbau aus
- A) 20 bis 70 Gew.-% eines wasserlöslichen Polyethylenoxides und
- B) 30 bis 80 Gew.-% einer Vinylesterkomponente aus
- B1) 70 bis 100 Gew.-% Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und
- B2) 0 bis 30 Gew.-% eines weiteren ethylenisch ungesättigten Monomers aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung von beschichteten POM-Formkörpern gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man vorab aus den Komponenten C) und D) eine Lösung, Emulsion oder Dispersion herstellt und diese anschließend auf die POM-Formkörper aufbringt und gegebenenfalls trocknet und/oder konfektioniert.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige oder acetonische Lösung aus C) und D) herstellt.
- 5 9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich bis zu 10 Gew.-% eines Pigmentes E) zur Lösung aus C) und D) hinzugibt.
- 10 10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Beschichtung aus C) und D) mittels Sprüh(Spray)technik aufbringt.
- 11 11. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Beschichtung aus C) und D) mittels Mischung der Komponenten mit geeigneten Apparaten aufbringt und anschließend konfektioniert.
- 15 12. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Beschichtung bei Raumtemperatur bis 60°C aufbringt.
- 20 13. Polyoxymethylenformmassen, erhältlich gemäß den Verfahrensbedingungen der Ansprüche 7 bis 12.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/051318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08J3/20

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

## B. FIELDS SEARCHED

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

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, 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 1 595 918 A (POLYPLASTICS CO [JP]) 16 November 2005 (2005-11-16) paragraphs [0001], [0007] - [0141]; claims	1-13
A	EP 1 125 954 A (BASF AG [DE]) 22 August 2001 (2001-08-22) paragraphs [0001], [0008] - [0030]; claims; examples	1-13
X	EP 1 683 838 A (POLYPLASTICS CO [JP]) 26 July 2006 (2006-07-26) paragraphs [0001], [0005] - [0012], [0014] - [0048], [0068] - [0071], [0122], [0125] - [0139]; claims	1-13
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

15 April 2009

Date of mailing of the international search report

28/04/2009

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

Otegui Rebollo, Juan

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/051318

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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 674 526 A (POLYPLASTICS CO [JP]) 28 June 2006 (2006-06-28) paragraphs [0001], [0008] - [0042], [0050], [0056] - [0058], [0067], [0068], [0111] - [0127]; claims -----	1-13
X	EP 1 522 554 A (POLYPLASTICS CO [JP]) 13 April 2005 (2005-04-13) cited in the application paragraphs [0001], [0006] - [0041], [0052], [0064] - [0066], [0101], [0110] - [0138]; claims -----	1-13
X	EP 1 686 156 A (POLYPLASTICS CO [JP]) 2 August 2006 (2006-08-02) paragraphs [0001], [0008] - [0024], [0039], [0052] - [0055], [0069] - [0071], [0080], [0125] - [0142]; claims -----	1-13
X	EP 1 688 461 A (POLYPLASTICS CO [JP]) 9 August 2006 (2006-08-09) paragraphs [0001], [0006] - [0025], [0055], [0056], [0060], [0079], [0080], [0125] - [0150]; claims -----	1-13
X	GB 1 325 185 A (BASF AG) 1 August 1973 (1973-08-01) page 1, line 35 - page 2, line 32; claims; example 4 -----	1-13
A	DATABASE WPI Week 200449 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-510097 XP002523695 & JP 2004 169027 A (ASAHI KASEI KK) 17 June 2004 (2004-06-17) abstract -----	1-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/051318

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1595918	A	16-11-2005	AT 403700 T CN 1692950 A ES 2308397 T3 JP 2005312801 A	15-08-2008 09-11-2005 01-12-2008 10-11-2005
EP 1125954	A	22-08-2001	CN 1308091 A DE 10005942 A1 JP 2001261754 A US 2001018489 A1	15-08-2001 16-08-2001 26-09-2001 30-08-2001
EP 1683838	A	26-07-2006	CN 1902279 A JP 2005137785 A WO 2005044916 A1 KR 20070012322 A	24-01-2007 02-06-2005 19-05-2005 25-01-2007
EP 1674526	A	28-06-2006	CN 1863867 A WO 2005033200 A1 KR 20060125710 A US 2007032605 A1	15-11-2006 14-04-2005 06-12-2006 08-02-2007
EP 1522554	A	13-04-2005	AT 346117 T DE 602004003321 T2 ES 2271796 T3 JP 2005112995 A	15-12-2006 21-06-2007 16-04-2007 28-04-2005
EP 1686156	A	02-08-2006	CN 1878834 A WO 2005049728 A1 KR 20060129215 A US 2007054998 A1	13-12-2006 02-06-2005 15-12-2006 08-03-2007
EP 1688461	A	09-08-2006	CN 1875066 A WO 2005044917 A1 KR 20060130034 A US 2007073007 A1	06-12-2006 19-05-2005 18-12-2006 29-03-2007
GB 1325185	A	01-08-1973	BE 760625 A1 CA 936989 A1 DE 1964156 A1 FR 2074078 A5 JP 48034830 B NL 7018667 A US 3749755 A	21-06-1971 13-11-1973 24-06-1971 01-10-1971 24-10-1973 24-06-1971 31-07-1973
JP 2004169027	A	17-06-2004	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/051318

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. C08J3/20

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08J

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, 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 1 595 918 A (POLYPLASTICS CO [JP]) 16. November 2005 (2005-11-16) Absätze [0001], [0007] - [0141]; Ansprüche	1-13
A	EP 1 125 954 A (BASF AG [DE]) 22. August 2001 (2001-08-22) Absätze [0001], [0008] - [0030]; Ansprüche; Beispiele	1-13
X	EP 1 683 838 A (POLYPLASTICS CO [JP]) 26. Juli 2006 (2006-07-26) Absätze [0001], [0005] - [0012], [0014] - [0048], [0068] - [0071], [0122], [0125] - [0139]; Ansprüche	1-13
	----- -/-- -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15. April 2009	28/04/2009
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  Otegui Rebollo, Juan

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 674 526 A (POLYPLASTICS CO [JP]) 28. Juni 2006 (2006-06-28) Absätze [0001], [0008] - [0042], [0050], [0056] - [0058], [0067], [0068], [0111] - [0127]; Ansprüche -----	1-13
X	EP 1 522 554 A (POLYPLASTICS CO [JP]) 13. April 2005 (2005-04-13) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0006] - [0041], [0052], [0064] - [0066], [0101], [0110] - [0138]; Ansprüche -----	1-13
X	EP 1 686 156 A (POLYPLASTICS CO [JP]) 2. August 2006 (2006-08-02) Absätze [0001], [0008] - [0024], [0039], [0052] - [0055], [0069] - [0071], [0080], [0125] - [0142]; Ansprüche -----	1-13
X	EP 1 688 461 A (POLYPLASTICS CO [JP]) 9. August 2006 (2006-08-09) Absätze [0001], [0006] - [0025], [0055], [0056], [0060], [0079], [0080], [0125] - [0150]; Ansprüche -----	1-13
X	GB 1 325 185 A (BASF AG) 1. August 1973 (1973-08-01) Seite 1, Zeile 35 - Seite 2, Zeile 32; Ansprüche; Beispiel 4 -----	1-13
A	DATABASE WPI Week 200449 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-510097 XP002523695 & JP 2004 169027 A (ASAHI KASEI KK) 17. Juni 2004 (2004-06-17) Zusammenfassung -----	1-13

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/051318

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1595918	A	16-11-2005	AT 403700 T	15-08-2008
			CN 1692950 A	09-11-2005
			ES 2308397 T3	01-12-2008
			JP 2005312801 A	10-11-2005
EP 1125954	A	22-08-2001	CN 1308091 A	15-08-2001
			DE 10005942 A1	16-08-2001
			JP 2001261754 A	26-09-2001
			US 2001018489 A1	30-08-2001
EP 1683838	A	26-07-2006	CN 1902279 A	24-01-2007
			JP 2005137785 A	02-06-2005
			WO 2005044916 A1	19-05-2005
			KR 20070012322 A	25-01-2007
EP 1674526	A	28-06-2006	CN 1863867 A	15-11-2006
			WO 2005033200 A1	14-04-2005
			KR 20060125710 A	06-12-2006
			US 2007032605 A1	08-02-2007
EP 1522554	A	13-04-2005	AT 346117 T	15-12-2006
			DE 602004003321 T2	21-06-2007
			ES 2271796 T3	16-04-2007
			JP 2005112995 A	28-04-2005
EP 1686156	A	02-08-2006	CN 1878834 A	13-12-2006
			WO 2005049728 A1	02-06-2005
			KR 20060129215 A	15-12-2006
			US 2007054998 A1	08-03-2007
EP 1688461	A	09-08-2006	CN 1875066 A	06-12-2006
			WO 2005044917 A1	19-05-2005
			KR 20060130034 A	18-12-2006
			US 2007073007 A1	29-03-2007
GB 1325185	A	01-08-1973	BE 760625 A1	21-06-1971
			CA 936989 A1	13-11-1973
			DE 1964156 A1	24-06-1971
			FR 2074078 A5	01-10-1971
			JP 48034830 B	24-10-1973
			NL 7018667 A	24-06-1971
			US 3749755 A	31-07-1973
			JP 2004169027	A