

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Juli 2009 (02.07.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/080194 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**C08L 69/00** (2006.01)      **C08K 5/5313** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/010369

(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.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Dezember 2008 (06.12.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 061 762.5  
20. Dezember 2007 (20.12.2007) 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, 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).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: FLAME-PROOF IMPACT RESISTANT-MODIFIED POLYCARBONATE COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: FLAMMGESCHÜTZTE SCHLAGZÄHMODIFIZIERTE POLYCARBONAT-ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to polycarbonate compositions containing A) 58 to 99.6 parts by weight of aromatic polycarbonate and/or aromatic polyester carbonate, B) 0.5 to 12 parts by weight of rubber-modified graft polymer produced in a bulk, solution, or bulk suspension polymerization process, C) 0.1 to 30 parts by weight of a salt of a phosphinic acid, the parts by weight of each of components A, B, and C being relative to the total parts by weight of components A+B+C. Said polycarbonate compositions are characterized by an optimal combination of great thermostability, good resistance to flames, excellent mechanical properties, and good hydrolytic resistance. The invention also relates to the use of said polycarbonate compositions for producing molded articles as well as said molded articles.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat-Zusammensetzungen, enthaltend A) 58 bis 99,6 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat, B) 0,5 bis 12 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) kautschukmodifiziertes Pfropfpolymerisat hergestellt im Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren, C) 0,1 bis 30 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) eines Salzes einer Phosphinsäure, die sich durch eine optimale Kombination aus hoher Wärmeformbeständigkeit, gutem Flammschutz, exzellenten mechanischen Eigenschaften und einer guten Hydrolysebeständigkeit auszeichnen, die Verwendung der Polycarbonat-Zusammensetzungen zur Herstellung von Formkörpern und die Formkörper selbst.

WO 2009/080194 A1

### Flammgeschützte schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Zusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat-Zusammensetzungen, welche durch das Verfahren der Massepolymerisation hergestellte kautschukhaltige Ppropfpolymerisate sowie ein Salz einer Phosphinsäure enthalten, die Verwendung der Polycarbonat-Zusammensetzungen zur Herstellung von Formkörpern und die Formkörper selbst.

WO-A 2005/044906 offenbart thermoplastische Formmassen enthaltend mindestens ein Metallsalz der Hypophosphorsäure und mindestens ein aromatisches Polycarbonatharz und deren Mischung mit einem styrolhaltigen Ppropfcopolymerharz mit einem Kautschukanteil von 5-15%. Die Anteile des styrolhaltigen Ppropfcopolymers betragen 10-40 Gew.-%. Die erhaltenen Formmassen zeichnen sich durch gute Flammwidrigkeit, hohe thermische Stabilität unter Verarbeitungsbedingungen und guter Wetter-Resistenz aus. Aufgrund des niedrigen Kautschukanteiles sind andere Eigenschaften, insbesondere mechanische Eigenschaften auf einem niedrigen Niveau.

15

WO-A 1999/57192 beschreibt thermoplastische Formmassen enthaltend 5-96 Gew.% eines Polyesters oder Polycarbonat, 1-30 Gew.% eines Phosphinsäuresalzes und/oder eines Diphosphinsäuresalzes und/oder deren Polymere, 1-30 Gew.% mindestens eines organischen phosphorhaltigen Flammenschutzmittels, und mögliche weitere Additive.

20

DE-A 102004049342 offenbart thermoplastische Formmassen enthaltend 10-98 Gew.% thermoplastisches Polymer, 0,01 - 50 Gew.% hochverzweigtes Polycarbonat oder hochverzweigter Polyesters oder deren Mischungen, 1-40 Gew.% halogenfreies Flammeschutzmittels ausgewählt aus der Gruppe der P-haltigen oder N-haltigen Verbindungen oder der P-N-Kondensate oder deren Mischungen, und mögliche weitere Additive.

25

JP-A 2001-335699 beschreibt flammgeschützte Harzzusammensetzungen enthaltend zwei oder mehrere thermoplastische Harze ausgewählt aus Styrolharz, aromatisches Polyesterharz, Polyamidharz, Polycarbonatharz und Polyphenylenetherharz und ein oder mehrere (an)organische Phosphinsäuresalze, und mögliche weitere Additive.

JP-A 2001-261973 (Daicel Chemical Industries Ltd.) beschreibt Zusammensetzungen aus thermoplastischen Harzen und (an)organischen Phosphinsäuresalzen. Als Beispiel ist eine Kombination angeführt aus PBT, Calciumphosphinat und PTFE.

35

JP-A 2002-161211 offenbart Zusammensetzungen aus thermoplastischen Harzen und Flammeschutzmitteln wie Salzen der Phosphin- und Phosphorsäure und deren Derivate. Als Beispiel ist

eine Kombination angeführt aus PBT, ABS, Polyoxyphenylen, Calciumphosphinat, einem Organophosphat und Glasfasern.

Nach dem Stand der Technik übliche Flammschutzmittel für Polycarbonat/ABS-Blends sind 5 organische, aromatische Phosphate. Diese Verbindungen können niedermolekular, als Gemisch verschiedener Oligomeren oder als Gemisch von Oligomeren mit niedermolekularen Verbindungen vorliegen (z.B. WO-A 99/16828 und WO-A 00/31173). Der guten Wirksamkeit als Flammschutzmittel steht die stark weich machende Wirkung dieser Verbindungen auf die polymeren Bestandteile als Nachteil entgegen, so dass die Wärmeformbeständigkeit dieser 10 Formmassen für viele Anwendungen nicht zufriedenstellend ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von schlagzähmodifizierten 15 Polycarbonat-Formmassen mit einer optimalen Kombination aus hoher Wärmeformbeständigkeit, gutem Flammschutz, exzellenten mechanischen Eigenschaften und einer guten Hydrolysebeständigkeit.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass Formmassen bzw. Zusammensetzungen enthaltend A) 20 Polycarbonat, B) kautschukmodifiziertes Pfropfpolymerisat hergestellt im Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren und C) ein Salz einer Phosphinsäure das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen.

- Es wurde somit überraschend gefunden, dass Zusammensetzungen enthaltend
- A) 25 58 bis 99,6 Gew.-Teile, bevorzugt 76 bis 98 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 80 bis 90 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,
  - B) 30 0,5 bis 12 Gew.-Teile, bevorzugt 1 bis 9 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) kautschukmodifiziertes Pfropfpolymerisat hergestellt im Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren,
  - C) 35 0,1 bis 30 Gew.-Teile, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 7 bis 12 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) eines Salzes einer Phosphinsäure,
  - D) 0 bis 20 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C = 100) kautschukfreies Vinyl(Co)Polymerisat und/oder Polyalkylenterephthalat, bevorzugt ist die Zusammensetzung frei von kautschukfreiem Vinyl(Co)Polymerisat und/oder Polyalkylenterephthalat,

- E) 0 bis 50 Gew.-Teile, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C = 100) Zusatzstoffe,  
wobei alle Gewichtsteilangaben in der vorliegenden Anmeldung so normiert sind, dass die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C in der Zusammensetzung 100 ergeben,  
5 die oben genannte technische Aufgabe lösen.

Ein zu hoher Anteil an Komponente B hat den Nachteil, dass das Brandverhalten und die Wärmeformbeständigkeit (Vicat B) verschlechtert sind (siehe Vergleichsbeispiel 2).

10

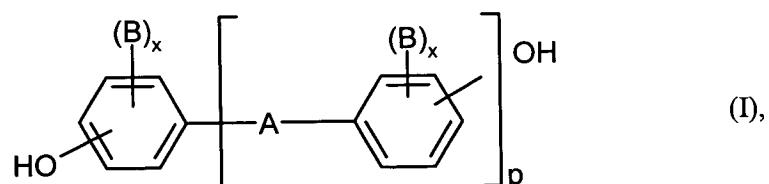
### Komponente A

Erfnungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur

15 Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate, z. B. DE-A 3 077 934).

20 Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder 25 mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen. Ebenso ist eine Herstellung über ein Schmelzpolymerisationsverfahren durch Umsetzung von Diphenolen mit beispielsweise Diphenylcarbonat möglich.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen 30 Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



wobei

- A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub> bis C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub> bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylen, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub>-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,  
oder ein Rest der Formel (II) oder (III)

5



10

- B jeweils C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

- R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X<sup>1</sup> Kohlenstoff und

- m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

15

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

20

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher 5 sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-[2-(2,4,4-Trimethylpentyl)]-phenol, 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen 10 zwischen 0,5 mol-%mol-%, und 10 mol-%mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte ( $M_w$ , gemessen z. B. durch GPC, Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10.000 bis 15 200.000 g/mol, vorzugsweise 15.000 bis 80.000 g/mol, besonders bevorzugt 24.000 bis 32.000 g/mol.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, 20 und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung 25 erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen, Polydiorganosiloxane mit Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (US 3 419 634) und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate ist in der DE-A 3 334 782 beschrieben.

30

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

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

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

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mit verwendet.

10 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C<sub>1</sub> bis C<sub>22</sub>-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C<sub>2</sub> bis C<sub>22</sub>-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

15 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mol Diphenol und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mol Dicarbonsäuredichlorid.

20 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

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

25 Als Verzweigungsmittel können beispielsweise drei- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3'-,4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretetra-chlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbon-säuretetrachlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder drei- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hept-2-en, 30 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen

vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an 5 Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 mol-%, insbesondere bis zu 80 mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

10

Die relative Lösungsviskosität ( $\eta_{\text{rel}}$ ) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,20 bis 1,32 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

15 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden.

### Komponente B

20

Das kautschukmodifizierte Ppropfpolymerisat B umfaßt ein statistisches (Co)polymerisat aus Monomeren gemäß B.1.1 und/oder B.1.2, sowie einem mit dem statistischen (Co)polymerisat aus B.1.1 und/oder B.1.2 gepropften Kautschuk B.2, wobei die Herstellung von B in bekannter Weise nach einem Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren erfolgt, wie z.B. in den US-3 243 481, US-3 509 237, US-3 660 535, US-4 221 833 und US-4 239 863 beschrieben.

Beispiele für Monomere B.1.1 sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, (Meth)acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester wie 30 Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und t-Butylacrylat. Beispiele für Monomere B.1.2 sind ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren wie Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-maleinimid oder Mischungen davon.

35

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

- 5 Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Ppropfpolymerisate B geeignete Ppropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, Dien-Vinyl-Blockcopolymer-Kautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und 10 Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke sowie Mischungen aus solchen Kautschuken bzw. Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke, in denen die Silikon- und die Acrylatkomponenten chemisch miteinander (z.B. durch Ppropfung) verknüpft sind .

Bevorzugte Kautschuke B.2 sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder 15 Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb -10°C liegt. Besonders bevorzugt wird reiner Polybutadienkautschuk.

- 20 Vorzugsweise weist das Ppropfpolymerisat aus den Komponenten B.1 und B.2 eine Kern-Schale-Struktur auf, wobei die Komponente B.1 die Schale bildet (auch als Hülle bezeichnet) und die Komponente B.2 den Kern ausbildet (siehe bspw. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH-Verlag, Vol. A21, 1992, Seite 635 und Seite 656).

- 25 Die Komponente B kann, falls erforderlich und wenn dadurch die Kautschukeigenschaften der Komponente B.2 nicht beeinträchtigt werden, zusätzlich noch geringe Mengen, üblicherweise weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf B.2, vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomeren enthalten. Beispiele für solche vernetzend wirkenden Monomere sind Alkylendiol-di-(meth)-acrylate, Polyester-di-(meth)-acrylate, 30 Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-acrylat, Diallylmaleat und Diallylfumarat.

- Das kautschukmodifizierte Ppropfpolymerisat B wird erhalten durch Ppropfpolymerisation von 50 bis 99, bevorzugt 65 bis 98, besonders bevorzugt 75 bis 95 Gew.-Teilen eines Gemischs aus 50 bis 35 99, bevorzugt 60 bis 95 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.1 und 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.2 in Gegenwart von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente B.2, wobei die Ppropf-

polymerisation nach einem Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren durchgeführt wird.

Wesentlich bei der Herstellung der kautschukmodifizierten Ppropfpolymerisate B ist, daß die  
5 Kautschukkomponente B.2 vor der Ppropfpolymerisation im Gemisch der Monomeren B.1.1 und/oder B.1.2 in gelöster Form vorliegt. Die Kautschukkomponente B.2 darf also weder so stark vernetzt sein, daß eine Lösung in B.1.1 und/oder B.1.2 unmöglich wird, noch darf B.2 zu Beginn der Ppropfpolymerisation bereits in Form diskreter Teilchen vorliegen. Die für die  
10 Produkteigenschaften von B wichtige Teilchenmorphologie und zunehmende Vernetzung von B.2 bildet sich erst im Verlauf der Ppropfpolymerisation aus (siehe hierzu beispielsweise Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19, S. 284 ff., 4. Auflage 1980).

Das statistische Copolymerisat aus B.1.1 und B.1.2 liegt üblicherweise im Polymerisat B zu einem Teil auf dem Kautschuk B.2 auf oder eingepropft vor, wobei dieses Ppropfmischpolymerisat  
15 diskrete Teilchen im Polymerisat B ausbildet. Der Anteil des auf- oder eingepropften Copolymerisats aus B.1.1 und B.1.2 am gesamten Copolymerisat aus B.1.1 und B.1.2 - also die Ppropfausbeute (= Gewichtsverhältnis der tatsächlich gepropften Ppropfmonomeren zu den insgesamt verwendeten Ppropfmonomeren x 100, angegeben in %) - sollte dabei 2 bis 40 %, vorzugsweise 3 bis 30 %, besonders bevorzugt 4 bis 20 % betragen.

20 Der mittlere Teilchendurchmesser der resultierenden gepropften Kautschukteilchen (ermittelt durch Auszählung an elektronenmikroskopischen Aufnahmen) liegt im Bereich von 0,5 bis 5 µm, vorzugsweise von 0,8 bis 2,5 µm. Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung  
25 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) oder durch Auszählung an elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt werden. Vorzugsweise weist das Ppropfpolymerisat gemäß Komponente B eine Kern-Schale-Struktur auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Ppropfpolymerisat gemäß  
30 Komponente B) um ein im Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren hergestelltes Ppropfpolymerisat, das einen Kautschukgehalt (entspricht dem Anteil der Komponente B.2 am Propfpolimerisat) von 16 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 17 bis 19 Gew.-% aufweist sowie eine Ppropfhülle, die jeweils bezogen auf die Monomere der Ppropfhülle 22 bis 27 Gew.-% mindestens eines der Monomeren gemäß B.1.2 und 73 bis 78 Gew.-% mindestens eines der  
35 Monomeren gemäß B.1.1 enthält. Höchst bevorzugt enthält das Ppropfpolymerisat einen Butadien-Styrol-Blockcopolymerkautschuk als Kern und eine Hülle aus Styrol (B.1.1) und Acrylnitril (B.1.2). Das Ppropfpolymer weist einen Gelgehalt (gemessen in Aceton) von 20 bis 30 Gew.-%,

vorzugsweise von 22 bis 26 Gew.-% auf. Der Gelgehalt der Ppropfpolymerisate wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

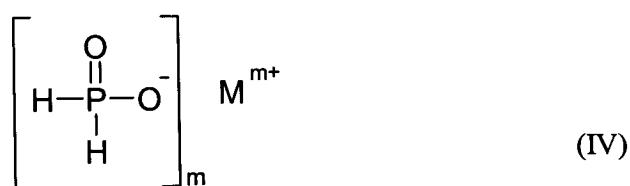
5 Ppropfpolymerisate hergestellt nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren haben gegenüber den erfindungsgemäßen Ppropfpolymeren den Nachteil, dass die Hydrolysebeständigkeit auf einem für viele Anwendungen nicht ausreichenden Niveau liegt. Auch kann der üblicherweise hohe Kautschuk-Anteil der Emulsionsppropfpolymerisate zu einer Verschlechterung des Brandverhaltens führen.

10 Enthält das erfindungsgemäße Ppropfpolymerat einen Kautschukgehalt von unter 16 Gew.-%, hat dies den Nachteil, dass die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Kerbschlagzähigkeit und die Chemikalienbeständigkeit, auf einem für viele Anwendungen nicht ausreichenden Niveau liegen.

15 **Komponente C**

Unter dem Salz einer Phosphinsäure (Komponente C) im erfindungsgemäßen Sinne sind das Salz einer Phosphinsäure mit einem beliebigen Metallkation zu verstehen. Es können auch Mischungen 20 von Salzen eingesetzt werden, die sich in Ihrem Metallkation unterscheiden. Bei den Metallkationen handelt es sich um die Kationen Metalle der 1. Hauptgruppe (Alkalimetalle, vorzugsweise  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), der 2. Hauptgruppe (Erdalkalimetalle; vorzugsweise  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , besonders bevorzugt  $\text{Ca}^{2+}$ ) oder der 3. Hauptgruppe (Elemente der Borgruppe; vorzugsweise  $\text{Al}^{3+}$ ) und/oder der 2., 7. oder 8. Nebengruppe (vorzugsweise  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) des 25 Periodensystems ist.

Vorzugsweise wird ein Salz oder eine Mischung von Salzen einer Phosphinsäure der Formel (IV) eingesetzt,



30

worin  $\text{M}^{m+}$  ein Metallkation der 1. Hauptgruppe (Alkalimetalle;  $m = 1$ ), 2. Hauptgruppe (Erdalkalimetalle;  $m = 2$ ) oder der 3. Hauptgruppe ( $m = 3$ ) oder der 2., 7. oder 8. Nebengruppe

(wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 3 und besonders bevorzugt 2 oder 3 bedeutet) des Periodensystems ist.

Besonders bevorzugt sind in Formel (IV)

- 5 für m = 1 die Metallkationen  $M^+ = Li^+, Na^+, K^+$ ,  
für m = 2 die Metallkationen  $M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$  und  
für m = 3 die Metallkationen  $M^{3+} = Al^{3+}$ ,  
höchst bevorzugt sind  $Ca^{2+}$  (m = 2) und  $Al^{3+}$  (m = 3).

10 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  des Phosphinsäuresalzes (Komponente C) kleiner als 80  $\mu m$ , vorzugsweise kleiner als 60  $\mu m$ , besonders bevorzugt ist  $d_{50}$  zwischen 10  $\mu m$  und 55  $\mu m$ . Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Es können auch Mischungen von Salzen eingesetzt werden, die sich in ihrer mittleren Teilchengröße  $d_{50}$  unterscheiden.

15 Diese Anforderungen an die Teilchengröße  $d_{50}$  des Phosphinsäuresalzes sind jeweils mit dem technischen Effekt verbunden, dass die Flammschutzeffizienz des Phosphinsäuresalzes erhöht ist.

20 Das Phosphinsäuresalz kann entweder alleine oder in Kombination mit anderen phosphorhaltigen Flammschutzmitteln eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen frei von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln ausgewählt aus den Gruppe der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene. Diese anderen phosphorhaltigen Flammschutzmitteln wie beispielsweise die Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester besitzen gegenüber den Phosphinsäuresalzen 25 den Nachteil, dass diese die Wärmeformbeständigkeit der Formmassen herabsetzen.

### **Komponente D**

30 Die Komponente D umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(Co)Polymerisate D.1 und/oder Polyalkylenterephthalate D.2.

Geeignet sind als Vinyl(Co)Polymerisate D.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-35 Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

D.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

D.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acryl-nitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acryl-säure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, wie Methylmeth-acrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, und/oder ungesättigte Carbonsäuren, wie Maleinsäure, und/oder Derivate, wie Anhydride und Imide, ungesättigter Carbonsäuren, beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleinimid).

10 Die Vinyl(co)polymerisate D.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus D.1.1 Styrol und D.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß D.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die 15 (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte M<sub>w</sub> (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

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

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

30 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

35 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4,

3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- $\beta$ -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxypyhenyl)-propan (DE-A 2 407 674, 5 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-A 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, 10 Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

- 15 Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.
- 20 Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

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

### Komponente E

- 30 Die Zusammensetzung kann weitere handelsübliche Zusatzstoffe gemäß Komponente E) wie Flammenschutzsynergisten, von Komponente B) verschiedene kautschukmodifizierte Ppropf-polymerisate, Antidrippingmittel (beispielsweise Verbindungen der Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern), Gleit- und Entformungsmittel (beispielsweise Pentaerythrittetearat), Nukleiermittel, Stabilisatoren, Antistatika (beispielsweise Leitruße, 35 Carbonfasern, Carbon Nanotubes sowie organische Antistatika wie Polyalkylenether, Alkyl-Sulfonate oder Polyamid-haltige Polymere), Säuren, Füll- und Verstärkungsstoffe (beispielsweise

Glas- oder Karbonfasern, Glimmer, Kaolin, Talk, CaCO<sub>3</sub> und Glasschuppen) sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die von Komponente B verschiedenen Ppropfpolymerisate werden durch radikalische 5 Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions- oder Lösungspolymerisation, hergestellt. Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen frei von Komponente B verschiedener Ppropfpolymerisate.

10 **Herstellung der Formmassen und Formkörper**

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 260°C bis 300°C 15 in üblichen Aggregaten wie Innenkettern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcom-poundiert und schmelzextrudiert.

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

20

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Formmassen und die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von Formkörpern sowie die Formteile selbst.

25

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Diese können durch Spritzguss, Extrusion und Blasformverfahren hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor herstellten Platten oder Folien.

30

Beispiele für solche Formkörper sind Folien, Profile, Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Fernsehgeräte, Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer; für Büromaschinen wie Monitore, Flatscreens, Notebooks, Drucker, Kopierer; Platten, Rohre, Elektroinstallationskanäle, Fenster, Türen und weitere Profile für den Bausektor (Innenausbau und Außenanwendungen) sowie Elektro- und Elektronikteile wie Schalter, Stecker und Steckdosen sowie Karosserie- bzw. Innenbauteile für Nutzfahrzeuge, insbesondere für den Automobilbereich.

35

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise auch zur Herstellung von folgenden Formkörpern oder Formteilen verwendet werden: Innenausbauteile für

Schienenfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge, Busse und andere Kraftfahrzeuge, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverarbeitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung von medizinischen Geräten, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen und für Fernsehgeräte, wärmeisolierende Transportbehältnisse, Formteile für Sanitär- und Badausrüstungen, Abdeckgitter für Lüftöffnungen und Gehäuse für Gartengeräte.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

**Beispiele****Komponente A**

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol-A mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht

5 M<sub>w</sub> von 27500 g/mol (bestimmt durch GPC).

**Komponente B**

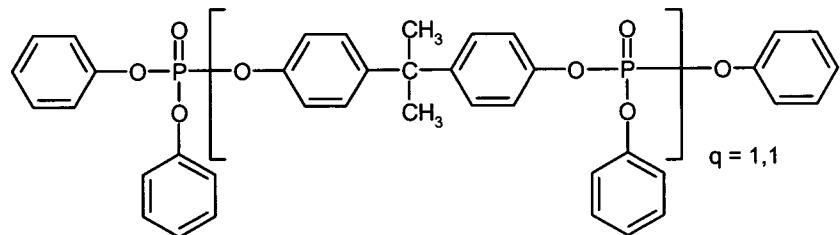
ABS-Polymerisat mit Kern-Schale-Struktur hergestellt durch Masse-Polymerisation von 82 Gew.-% bezogen auf das ABS-Polymerisat einer Mischung aus 24 Gew.-% Acrylnitril und 76 Gew.-%

10 Styrol in Gegenwart von 18 Gew.-% bezogen auf das ABS-Polymerisat eines Polybutadien-Styrol-Blockcopolymerkautschuks mit einem Styrolgehalt von 26 Gew.-%. Der Gelgehalt des ABS-Polymerisats beträgt 24 Gew.-% (gemessen in Aceton).

**Komponente C**

15 **Komponente C-1 (Vergleich)**

Bisphenol-A-basierendes Oligophosphat

**Komponente C-2**

20 Calciumphosphinat, mittlere Teilchengröße d<sub>50</sub> = 50 µm.

**Komponente E**

Komponente E-1: Polytetrafluorethylen (PTFE)

Komponente E-2: Pentaerythrityltrastearat

25 Komponente E-3: Irganox® B900 (Hersteller: Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Schweiz)

### Herstellung und Prüfung der Formmassen

Auf einem Zweischneckenextruder (ZSK-25) (Fa. Werner und Pfleiderer) werden die in Tabelle 1 aufgeführten Einsatzstoffe bei einer Drehzahl von 225 Upm und einem Durchsatz von 20 kg/h bei einer Maschinentemperatur von 260°C compoundiert und granuliert. Die fertigen Granulate werden 5 auf einer Spritzgussmaschine zu den entsprechenden Probekörpern verarbeitet (Massetemperatur 240°C, Werkzeugtemperatur 80°C, Fließfrontgeschwindigkeit 240 mm/s).

Die Charakterisierung erfolgt gemäß DIN EN ISO 180/1A (Izod-Kerbschlagzähigkeit  $a_K$ ), DIN EN ISO 527 (Zug-E-Modul und Reißdehnung), DIN ISO 306 (Vicat-Erweichungstemperatur, 10 Verfahren B mit 50 N Belastung und einer Heizrate von 120 K/h), ISO 11443 (Schmelzeviskosität), DIN EN ISO 1133 (Schmelze-Volumen-Fließrate, melt volume-flow rate MVR) und UL 94 V (an Stäben der Abmessung 127 x 12,7 x 1,5 mm gemessen).

Hydrolysetest: Als Maß für die Hydrolysebeständigkeit der so hergestellten Zusammensetzungen 15 dient die Änderung des MVR gemessen nach ISO 1133 bei 240°C mit einer Stempellast von 5 kg bei einer Lagerung (1d = 1 Tag, 2d = 2 Tage, 5d = 5 Tage, 6d = 6 Tage, 7d = 7 Tage) des Granulats bei 95°C und 100% relativer Luftfeuchte. Der MVR-Wert vor der entsprechenden Lagerung wird in Tabelle 1 als „MVR-Wert der Ausgangsprobe“ bezeichnet.

20 Unter Chemikalienbeständigkeit (ESC-Verhalten) wird die Zeit bis zum Bruch bei 2,4 % Randfaserdehnung nach Lagerung des Probekörpers in Toluol/Isopropanol (60/40 Vol.-Teile) bei Raumtemperatur angegeben.

25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 3 und 4 weisen gegenüber den Vergleichsbeispielen 1 und 5 eine verbesserte Kerbschlagzähigkeit, verbesserte Vicat-Wärmeformbeständigkeit, kürzere Nachbrennzeit, besseres ESC-Verhalten, einen höheren E-Modul und bessere Reißdehnung sowie eine höhere Hydrolysebeständigkeit auf. Dieser technische Effekt geht zurück auf den Unterschied, dass in den Vergleichsbeispielen als Flammschutzmittel ein Oligophosphat eingesetzt wird.

30 Das erfindungsgemäße Beispiel 3 unterscheidet sich von Vergleichsbeispiel 2 dadurch, dass die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 2 einen höheren Gehalt an Schlagzähmodifikator B bei gleicher Menge Flammschutzmittel enthält. Dieser Unterschied bewirkt den technischen Effekt, dass die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Beispiels 3 gegenüber der Zusammensetzung 35 des Vergleichbeispiels 2 insbesondere ein verbessertes Brandverhalten und eine höhere Wärmeformbeständigkeit (Vicat B) aufweist.

Tabelle 1. Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften

Zusammensetzung		1 (Vgl)	2 (Vgl)	3	4	5 (Vgl)
<b>A</b>	Gew.-Tle.	90,0	79,9	90,0	84,9	84,9
<b>B</b>	Gew.-Tle.	5,0	15,1	5,0	5,0	5,0
<b>C-1</b>	Gew.-Tle.	5,0				10,1
<b>C-2</b>	Gew.-Tle.		5,0	5,0	10,1	
<b>E-1</b>	Gew.-Tle.	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
<b>E-2</b>	Gew.-Tle.	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
<b>E-3</b>	Gew.-Tle.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Eigenschaften:</b>						
<b>a<sub>k</sub> (ISO 180/1A) 240°C/RT [spröd]</b>	kJ/m <sup>2</sup>	9	29	21	18	6
<b>Vicat B 120 (ISO 306, DIN 53460)</b>	°C	125	137	142	142	112
<b>Brandverhalten (UL 94 V, 1,5mm)</b>						
2d [Bewertung]		V 0	V 1	V 0	V 0	V 0
2d [Gesamt-NBZ]	s	22	115	13	5	9
2d [Einstufung]		10/-/-	5/5/-	10/-/-	10/-/-	10/-/-
7d [Bewertung]		V 0	V 1	V 0	V 0	V 0
7d [Gesamt-NBZ]	s	23	95	10	7	14
7d [Einstufung]		10/-/-	6/4/-	10/-/-	10/-/-	10/-/-
<b>ESC-Verhalten / [2,4%]</b>	Bewertung	BR	BR	BR	BR	BR
	min:sec	0:44	03:42	1:51	3:33	1:11
<b>Zugversuch nach ISO 527</b>						
<b>Zug-E-Modul</b>	N/mm <sup>2</sup>	2568	2750	2733	2889	2566
<b>Reißdehnung (DR)</b>	%	55	100	102	104	31
<b>Hydrolysetest (MVR 240°C/5 kg)</b>						
Ausgangsprobe	cm <sup>3</sup> /10min	8,6	12,9	4,1	3,5	15,4
Lagerung 1d / 95 °C	cm <sup>3</sup> /10min	9,6	13,3	4,2	3,7	20,8
Lagerung 2d / 95 °C	cm <sup>3</sup> /10min	10,3	13,9	4,3	4,0	28,6
Lagerung 5d / 95 °C	cm <sup>3</sup> /10min	13,7	14,9	5,4	4,8	87,5
Lagerung 6d / 95 °C	cm <sup>3</sup> /10min	15,6	16,2	5,5	5,5	>100
Lagerung 7d / 95 °C	cm <sup>3</sup> /10min	17,4	17,8	5,7	6,1	>100
MVR-Zunahme bei Lagerung relativ zur Ausgangsprobe						
Lagerung 1d / 95 °C	%	11	3	3	8	35
Lagerung 2d / 95 °C	%	19	8	7	16	86
Lagerung 5d / 95 °C	%	58	16	33	38	468
Lagerung 6d / 95 °C	%	81	26	35	58	
Lagerung 7d / 95 °C	%	101	38	40	75	

BR = Bruch

NBZ = Nachbrennzeit

**Patentansprüche**

## 1. Zusammensetzungen enthaltend

- 5 A) 58 bis 99,6 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,
- B) 0,5 bis 12 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) kautschukmodifiziertes Ppropfpolymerisat hergestellt im Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren,
- 10 C) 0,1 bis 30 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) eines Salzes einer Phosphinsäure.

## 2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend 3 bis 8 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) kautschukmodifiziertes Ppropfpolymerisat gemäß Komponente B).

## 3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, enthaltend 7 bis 12 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C) eines Salzes einer Phosphinsäure.

- 20 4. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend 0 bis 20 Gew.-Teile (bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C = 100) kautschreies Vinyl(Co)Polymerisat und/oder Polyalkylenterephthalat als Komponente D).

- 25 5. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, die frei ist von kautschreiem Vinyl(Co)Polymerisat und/oder Polyalkylenterephthalat.

- 30 6. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend 0 bis 50 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A+B+C = 100) Zusatzstoffe als Komponente E).

- 35 7. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend ein Ppropfpolymerisat gemäß Komponente B) hergestellt im Masse-, Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren, das einen Kautschukgehalt (entspricht dem Anteil der Komponente B.2 am Ppropfpolymerisat) von 16 bis 25 Gew.-% aufweist sowie eine Ppropfhülle, die jeweils bezogen auf die Monomere der Ppropfhülle 22 bis 27 Gew.-%

mindestens eines der Monomeren gemäß B.1.2 und 73 bis 78 Gew.-% mindestens eines der Monomeren gemäß B.1.1 enthält.

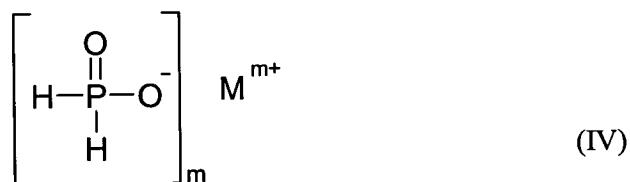
8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7 mit einen Kautschukgehalt von 17 bis 19 Gew.-%.

5

9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7 oder 8, wobei das Ppropfpolymerisat einen Butadien-Styrol-Blockcopolymerkautschuk als Kern und eine Hülle aus Styrol (B.1.1) und Acrylnitril (B.1.2) enthält.

10 10. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend als Komponente C) ein Salz oder eine Mischung von Salzen einer Phosphinsäure, wobei das Metallkation  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und/oder  $\text{Fe}^{3+}$  ist.

15 11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, enthaltend als Salz oder eine Mischung von Salzen eine Phosphinsäure der Formel (IV),



worin

20  $\text{M}^{m+}$  ein Metallkation der 1. Hauptgruppe (Alkalimetalle;  $m = 1$ ), 2. Hauptgruppe (Erdalkalimetalle;  $m = 2$ ) oder der 3. Hauptgruppe ( $m = 3$ ) oder der 2., 7. oder 8. Nebengruppe (wobei  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 6, bedeutet) des Periodensystems ist.

25 12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11 wobei  $\text{M}^{m+} = \text{Ca}^{2+}$  und  $m = 2$  ist oder  $\text{M}^{m+} = \text{Al}^{3+}$  und  $m = 3$  ist.

13. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  des Phosphinsäuresalzes (Komponente C) kleiner als 80  $\mu\text{m}$  ist.

30 14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 13, wobei die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  des Phosphinsäuresalzes (Komponente C) zwischen 10 und 55  $\mu\text{m}$  ist.

15. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei die Zusammensetzungen frei ist von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln ausgewählt aus den Gruppe der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene.

5 16. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei die handelsübliche Zusatzstoffe gemäß Komponente E) Flammenschutzsynergisten, von Komponente B) verschiedene kautschukmodifizierte Ppropfpolymerisate, Antidrippingmittel, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Stabilisatoren, Antistatika, Säuren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente sind.

10

17. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 16 zur Herstellung von Formkörpern.

18. Formkörper, enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

15

19. Formkörper nach Anspruch 18 dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper ein Teil eines Kraftfahrzeugs, Schienenfahrzeugs, Luftfahrzeugs oder Wasserfahrzeugs ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/010369

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08L69/00 C08K5/00 C08K5/5313

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)  
C08L 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, 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	WO 2005/044906 A (ITALMATCH CHEMICALS S P A [IT]; COSTANZI SILVESTRO [IT]; LEONARDI MAUR) 19 May 2005 (2005-05-19) cited in the application claims 1,2,6 table 3 page 3, lines 16-25	1-19
X	EP 1 624 015 A (CLARIANT GMBH [DE]) 8 February 2006 (2006-02-08) claims 1,8,12	1-19
A	DE 197 34 667 A1 (BAYER AG [DE]) 18 February 1999 (1999-02-18) claim 1 page 5, lines 35-38	1-19

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

26 März 2009

Date of mailing of the international search report

06/04/2009

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

Schlicke, Benedikt

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No  
PCT/EP2008/010369**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 102 34 420 A1 (BAYER AG [DE]) 12 February 2004 (2004-02-12) claim 1 -----	1-19

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

		International application No PCT/EP2008/010369
--	--	---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005044906 A	19-05-2005	AT 398651 T AU 2003278444 A1 CN 1878829 A EP 1680466 A1 ES 2307988 T3 US 2007082995 A1	15-07-2008 26-05-2005 13-12-2006 19-07-2006 01-12-2008 12-04-2007
EP 1624015 A	08-02-2006	DE 102004035508 A1 JP 2006037100 A US 2006020064 A1	16-02-2006 09-02-2006 26-01-2006
DE 19734667 A1	18-02-1999	AU 8733098 A BR 9811885 A CA 2300217 A1 CN 1266451 A DK 1003807 T3 WO 9907778 A1 EP 1003807 A1 ES 2183402 T3 HK 1030789 A1 JP 4157271 B2 JP 2001512765 T TW 473507 B US 6441068 B1	01-03-1999 22-08-2000 18-02-1999 13-09-2000 10-03-2003 18-02-1999 31-05-2000 16-03-2003 20-05-2005 01-10-2008 28-08-2001 21-01-2002 27-08-2002
DE 10234420 A1	12-02-2004	AT 356171 T AU 2003250988 A1 BR 0305683 A CA 2494351 A1 CN 1694922 A WO 2004013228 A1 EP 1527137 A1 ES 2280803 T3 HK 1085231 A1 JP 2005534756 T KR 20050032100 A MX PA05001110 A	15-03-2007 23-02-2004 19-10-2004 12-02-2004 09-11-2005 12-02-2004 04-05-2005 16-09-2007 14-03-2008 17-11-2005 06-04-2005 28-04-2005

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/010369

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. C08L69/00 C08K5/00 C08K5/5313

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08L 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, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/044906 A (ITALMATCH CHEMICALS S P A [IT]; COSTANZI SILVESTRO [IT]; LEONARDI MAUR) 19. Mai 2005 (2005-05-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,6 Tabelle 3 Seite 3, Zeilen 16-25	1-19
X	EP 1 624 015 A (CLARIANT GMBH [DE]) 8. Februar 2006 (2006-02-08) Ansprüche 1,8,12	1-19
A	DE 197 34 667 A1 (BAYER AG [DE]) 18. Februar 1999 (1999-02-18) Anspruch 1 Seite 5, Zeilen 35-38	1-19
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
26. März 2009	06/04/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Schlicke, Benedikt

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/010369**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 102 34 420 A1 (BAYER AG [DE]) 12. Februar 2004 (2004-02-12) Anspruch 1 -----	1-19

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/010369

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2005044906	A	19-05-2005	AT 398651 T AU 2003278444 A1 CN 1878829 A EP 1680466 A1 ES 2307988 T3 US 2007082995 A1		15-07-2008 26-05-2005 13-12-2006 19-07-2006 01-12-2008 12-04-2007
EP 1624015	A	08-02-2006	DE 102004035508 A1 JP 2006037100 A US 2006020064 A1		16-02-2006 09-02-2006 26-01-2006
DE 19734667	A1	18-02-1999	AU 8733098 A BR 9811885 A CA 2300217 A1 CN 1266451 A DK 1003807 T3 WO 9907778 A1 EP 1003807 A1 ES 2183402 T3 HK 1030789 A1 JP 4157271 B2 JP 2001512765 T TW 473507 B US 6441068 B1		01-03-1999 22-08-2000 18-02-1999 13-09-2000 10-03-2003 18-02-1999 31-05-2000 16-03-2003 20-05-2005 01-10-2008 28-08-2001 21-01-2002 27-08-2002
DE 10234420	A1	12-02-2004	AT 356171 T AU 2003250988 A1 BR 0305683 A CA 2494351 A1 CN 1694922 A WO 2004013228 A1 EP 1527137 A1 ES 2280803 T3 HK 1085231 A1 JP 2005534756 T KR 20050032100 A MX PA05001110 A		15-03-2007 23-02-2004 19-10-2004 12-02-2004 09-11-2005 12-02-2004 04-05-2005 16-09-2007 14-03-2008 17-11-2005 06-04-2005 28-04-2005