

(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
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/041933 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 67/02**,
C08K 5/00

SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/013207

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. November 2002 (25.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 60 138.7 7. Dezember 2001 (07.12.2001) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BIENMÜLLER,**
Matthias [DE/DE]; Josef-Lenders-Dyk 15, 47803 Krefeld
(DE). **WAGNER, Michael** [DE/DE]; Moerser Heide 68,
47443 Moers (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-**
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FLAMEPROOF MOLDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: FLAMMGESCHÜTZTE FORMMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic molding materials, consisting of polyester melamine cyanurate, at least one phosphorous-containing flameproofing agent, at least one ester or amide of saturated or unsaturated aliphatic carboxylic acids having 10 to 40 C atoms with aliphatic saturated alcohols or amines having 2 to 40 C atoms and processing auxiliary agents.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, bestehend aus Polyester, Melamincyanurat, mindestens einem phosphorhaltigen Flammenschutzmittels, mindestens einem Ester oder Amid gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen und Verarbeitungshilfsmittel.



WO 2004/041933 A1

INTEGRATED CIRCUIT PACKAGE INCLUDING MINIATURE ANTENNA

BACKGROUND OF THE INVENTION

5

The present invention relates generally to novel integrated circuit packages that include a new family of miniature antennas in the package. The present invention allows the integration of a full wireless system into a single component.

0

There is a trend in the semiconductor industry towards the so-called System on Chip (SoC) and System on Package (SoP) concepts. This means integrating as many components of an electronic system as possible (processors, memories, logic gates, biasing circuitry, etc.) into a single semiconductor chip (or "die") (SoC) or at least into a single integrated circuit package (SoP). The full integration of systems or subsystems into a single chip or package provides many advantages in terms of cost, size, weight, consumption, performance and product design complexity. Several electronics components for consumer applications, such as handsets, wireless devices, personal digital assistants (PDA) or personal computers are becoming more and more integrated into SoP/SoC products.

5

20

The concept of integrating a full wireless system into a SoC/SoP device (FWSoc and FWSop) is especially attractive owing to the tremendous growth and success of cellular and wireless systems. In particular, there is a new generation of short/medium range wireless applications such as Bluetooth™, Hyperlan, IEEE802.11 and ultra wide band (UWB) systems where the progressive system integration into a single, compact product is becoming a key success factor (see for instance S.Harris and H.Johnston, "Handset industry debate Bluetooth chip options", WirlessEurope, May 2002). Recently, several vendors (for example www.infineon.com, www.st.com, www.epson.com www.csr.com) are offering SoC or SoP products for applications that integrate everything into the chip or package, except for the antenna. The reason the antenna is excluded is that its integration into the SoC or SoP is a major engineering challenge in the product development, mainly due to the reduced size of the commercial SoP and SoC packages and the well-known constraints on the performance of miniature antennas.

25

30

There have been reported several attempts to integrate an antenna inside a semiconductor die or chip, which die or chip also includes an electronic system or

Flammgeschützte Formmassen

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, bestehend aus

5

- A) 55 bis 93,99 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesters
- B) 3 bis 15 Gew.-% Melamincyanurat
- C) 3 bis 15 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Flammenschutzmittels,
- 10 D) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen,
- E) 0 bis 10 Gew.-% Verarbeitungshilfsmittel.

15

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Formkörper jeglicher Art.

20

Es besteht ein zunehmendes Marktinteresse für halogenfrei flammgeschützte Polyester. Wesentliche Anforderungen an das Flammenschutzmittel sind u.a. helle Eigenfarbe, ausreichende Temperaturstabilität für die Einarbeitung in Thermoplaste, sowie dessen Flammschutz-Wirksamkeit bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften der ausgerüsteten Formmassen.

25

Neben den halogenhaltigen Systemen kommen in Thermoplasten im Prinzip vier halogenfreie FR-Systeme zum Einsatz:

30

- Anorganische Flammenschutzmittel, die um Wirksamkeit zu zeigen, in hohen Mengen eingesetzt werden müssen.

- Stickstoffhaltige FR-Systeme, wie Melamincyanurat, das eine eingeschränkte Wirksamkeit in Thermoplasten z.B. Polyamid zeigt. In verstärktem Polyamid ist es nur in Verbindung mit verkürzten Glasfasern wirksam. In Polyestern ist Melamincyanurat nicht wirksam.

5

- Phosphorhaltige FR-Systeme, die in Polyestern allgemein nicht wirksam sind.

- Phosphor-/Stickstoffhaltige FR-Systeme, wie z.B. Ammoniumpolyphosphate oder Melaminphosphate, die für Thermoplaste, die bei Temperaturen über 200°C verarbeitet werden, keine ausreichende Thermostabilität besitzen.

10

Aus der JP-A 03/281 652 sind Polyalkylenterephthalate bekannt, welche Melamincyanurat und Glasfasern enthalten sowie ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel. Diese Formmassen enthalten Derivate der Phosphorsäure wie Phosphorsäureester (Wertigkeitsstufe +5), welche bei thermischer Belastung zum "Ausblühen" neigen.

15

Die EP-A 0932643 beschreibt ebenfalls flammwidrige Polyesterformmassen, die mit einer Kombination aus phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln und Melamincyanurat flammhemmend ausgerüstet sind.

20

Jedoch werden Fließfähigkeiten durch hohe Gehalte an Füllstoffen (Verstärkung, Flammschutz-Additivierung) negativ beeinflusst. Gute Fließfähigkeiten sind jedoch gerade für Dünnwandanwendungen von großer Bedeutung.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung flammwidriger Polyesterformmassen mit einer mit Blick auf den Flammschutz und die mechanischen Eigenschaften maßgeschneiderten Additivierung, die auch für Dünnwandanwendungen geeignet sind, wobei mit Dünnwandanwendungen Formteile herstellbar aus den erfindungsgemäßen Formmassen gemeint sind, deren Wandstärken (-dicken)

30

$\leq 1,6$ mm, bevorzugt $\leq 1,0$ mm betragen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich in unverstärkten Polyesterformmassen im Vergleich zu entsprechenden verstärkten Formmassen mit deutlich geringeren Mengen mindestens eines phosphorhaltigen Flammschutzmittels in Kombination mit Melamincyanurat und mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen ein geeignetes Anforderungsprofil bezüglich Flammschutz (z.B. mindestens UL94-V2, Glühdrahtfestigkeit GWFI 960°C) und Mechanik (Schlagzähigkeit) einstellen lässt, und zudem die Formmassen auch für Dünnwandanwendungen geeignet sind.

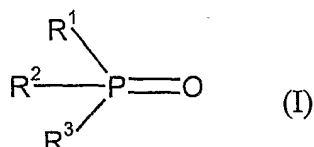
Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen, bestehend aus

- A) 55 bis 93,99 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesters
- B) 3 bis 15 Gew.-% Melamincyanurat
- C) 3 bis 15 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Flammschutzmittels,
- D) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen,
- E) 0 bis 10 Gew.-% Verarbeitungshilfsmittel, ausgewählt aus der Gruppe Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, kautschukelastische Polymerisate (auch Schlagzähmodifikatoren genannt), Färbemittel bevorzugt Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher,

wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

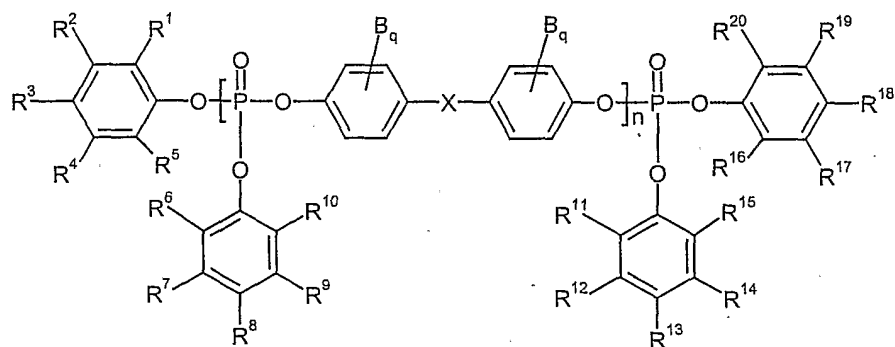
Weiterer Gegenstand der Erfindung sind erfindungsgemäße Thermoplastische Formmassen, enthaltend als Flammschutzmittel C) mindestens ein Phosphinoxid der allgemeinen Formel (I)



wobei

R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten.

Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend als Flammschutzmittel C mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin

R¹ bis R²⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe bis zu 6 C-Atomen

n einen Durchschnittswert von 0,5 bis 50 und

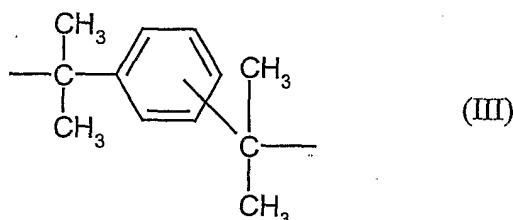
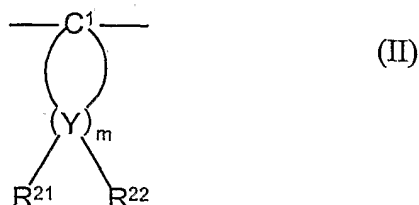
B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom

q jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

5

X eine Einfachbindung, C=O, S, O, SO₂, C(CH₃)₂, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder einen Rest der Formel (II) oder (III)

10



mit Y Kohlenstoff und

15

R²¹ und R²² für jedes Y individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

20

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom Y R²¹ und R²² gleichzeitig Alkyl sind,

bedeuten. Bevorzugt sind solche Phosphorverbindungen der Formel , in denen R1 bis R20 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Methylrest bedeuten und bei denen $q = 0$ ist. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen, in denen X SO₂, O, S, C=O, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden oder C₆-C₁₂-Arylen bedeutet. Verbindungen mit X = C(CH₃)₂ sind ganz besonders bevorzugt.

Gegenstand sind weiterhin erfindungsgemäße thermoplastische Formmassen in denen die Komponente C) aus Triphenylphosphinoxid, Triphenylphosphinsulfid, Triphenylphosphat, Resorcinol-bis(diphenylphosphat), Triphenylphosphin oder ganz besonders bevorzugt Bisphenol-A-diphosphat oder deren Mischungen aufgebaut ist.

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 55 bis 93, 99 bevorzugt 65 bis 93 und insbesondere 75 bis 93 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters oder Mischungen mehrerer thermoplastischer Polyester.

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

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

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

30

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

5 Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

10

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

15

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt.

20

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im Allgemeinen im Bereich von 70 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verhältnis 1:1 bis 25°C).

25

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

30

Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT). Der Anteil des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

5

Derartige erfindungsgemäße Formmassen zeigen sehr gute Flammsechutzeigenschaften und bessere mechanische Eigenschaften.

10

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

Unter Rezyklaten versteht man im Allgemeinen:

15

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

20

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

25

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

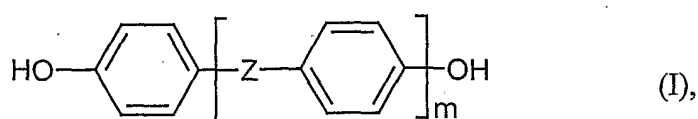
Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm, betragen sollte.

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

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

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

- Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine
20 Formel (I)



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

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

Dihydroxydiphenyl,

Di-(hydroxyphenyl)alkan,

5 Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,

Di-(hydroxyphenyl)sulfid,

Di-(hydroxyphenyl)ether,

Di-(hydroxyphenyl)keton,

Di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,

10 α,α' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,

Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol Resorcin und Hydrochinon
sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

15

4-Dihydroxydiphenyl,

2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,

α,α' -Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und

2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

20

sowie insbesondere

2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan

2,2-Di(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan,

25 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,

3,4'-Dihydroxybenzophenon,

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und

2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan oder deren Mischungen bevorzugt.

30

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und
vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im Allgemeinen 20 bis

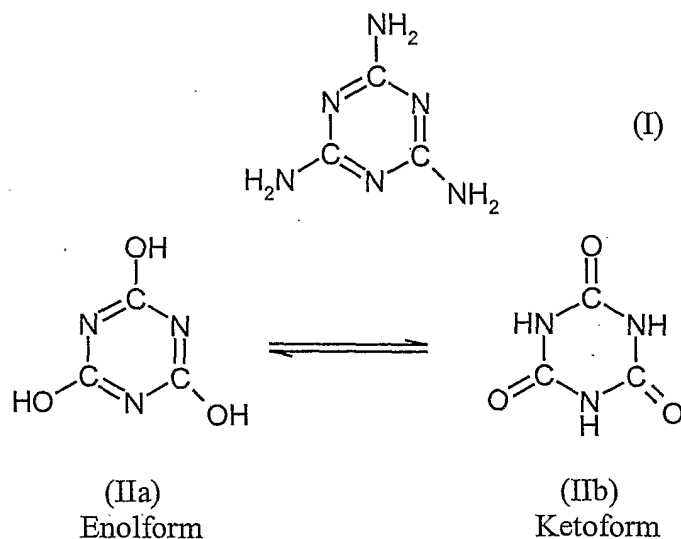
98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

5 Unter Polyestern im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen auch Polycarbonate verstanden werden, die durch Polymerisation von aromatischen Dihydroxyverbindungen, insbesondere Bis-(4-hydroxyphenyl)2,2-propan (Bis-phenol A) oder dessen Derivaten, z.B. mit Phosgen erhältlich sind. Entsprechende Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben sowie größtenteils auch im Handel erhältlich. Die Menge der Polycarbonate beträgt bis zu 90 Gew.-%, vorzugsweise bis
10 zu 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Komponente (A).

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte
15 erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 3 bis 15, bevorzugt 3 bis 10, und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% Melamin-
20 cyanurat als Flammschutzmittel.

Das gemäß der Erfindung (Komponente B) verwendete Melamincyanurat ist ein Reaktionsprodukt aus vorzugsweise äquimolaren Mengen von Melamin (Formel (I)) und Cyanursäure bzw. Isocyanursäure (Formeln (IIa) und (IIb))



Man erhält es z.B. durch Umsetzungen von wässrigen Lösungen der Ausgangsverbindungen bei 90 bis 100°C. Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einer mittleren Korngröße d_{50} von 1,5 bis 7 μm .

Geeignete Flammenschutzmittel C) sind in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten in Mengen von 3 bis 15, vorzugsweise 3 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis E).

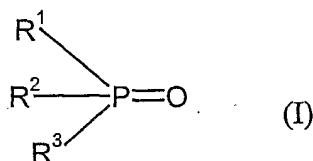
Bei der Komponente C) handelt es sich um organische und/oder anorganische Phosphor enthaltende Verbindungen, in denen der Phosphor die Wertigkeitsstufe -3 bis +5 besitzt. Unter der Wertigkeitsstufe soll der Begriff "Oxidationsstufe" verstanden werden, wie er im Lehrbuch der Anorganischen Chemie von A.F. Hollemann und E. Wiberg, Walter des Gruyter und Co. (1964, 57. Bis 70. Auflage), Seite 166 bis 177, wiedergegeben ist. Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufen -3 bis +5 leiten sich von Phosphin (-3), Diphosphin (-2), Phosphinoxid(-1), elementarem Phosphor (+0), hypophosphoriger Säure (+3), Hypodiphosphorsäure (+4) und Phosphorsäure (+5) ab.

Aus der großen Zahl von phosphorhaltigen Verbindungen seien nur einige Beispiele erwähnt.

Beispiele für Phosphorverbindungen der Phosphin-Klasse, die die Wertigkeitsstufe -3 aufweisen, sind aromatische Phosphine, wie Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Trionylphosphin, Trinaphthylphosphin u.a. Besonders geeignet ist Triphenylphosphin.

Beispiele für Phosphorverbindungen der Diphosphinklasse, die die Wertigkeitsstufe -2 aufweisen, sind Tetraphenyldiphosphin, Tetranaphthyldiphosphin u.a. Besonders geeignet ist Tetranaphthyldiphosphin. Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufe -1 leiten sich vom Phosphinoxid ab.

Geeignet sind Phosphinoxide der allgemeinen Formel



wobei

R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten.

Beispiele für Phosphinoxide sind Triphenylphosphinoxid, Tritolylphosphinoxid, Trisnonylphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-butyl)-phosphinoxid, Tris-(n-hexyl)-phosphinoxid, Tris-(n-octyl)phosphinoxid, Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid, Benzylbis-(cyclohexyl)-phosphinoxid, Benzylbisphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid und Tris-(n-octyl)-phosphinoxid.

Ebenso geeignet ist Triphenylphosphinsulfid und dessen wie oben beschriebene Derivate der Phosphinoxide.

Phosphor der Wertigkeitsstufe ± 0 ist der elementare Phosphor. In Frage kommen roter und schwarzer Phosphor. Bevorzugt ist roter Phosphor.

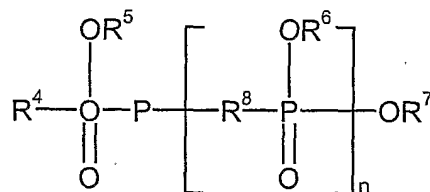
5 Phosphorverbindungen der "Oxidationsstufe" +1 sind z.B. Hypophosphite. Sie können Salzcharakter haben oder rein organischer Natur sein. Beispiele sind Calciumhypophosphit und Magnesiumhypophosphit, daneben auch Doppelhypophosphite oder komplexe Hypophosphite, oder organische Hypophosphite, wie Cellulosehypophosphitester, Ester der hypophosphorigen Säuren mit Diolen, wie z.B. von 1,10-Dodecylidiol. Auch substituierte Phosphinsäure und deren Anhydride, wie
10 z.B. Diphenylphosphinsäure, können eingesetzt werden. Des Weiteren kommen in Frage Di-p-Tolylphosphinsäure, Di-Kresylphosphinsäureanhydrid. Es kommen aber auch Verbindungen wie Hydrochinon-, Ethylenglykol-, Propylenglykol-bis(diphenylphosphinsäure)ester u.a. in Frage. Ferner sind geeignet Aryl(Alkyl)phosphinsäureamide, wie z.B. Diphenylphosphinsäure-dimethylamid und Sulfonamidoaryl(alkyl)-
15 phosphinsäurederivate, wie z.B. p-Tolylsulfonamidodiphenylphosphinsäure. Bevorzugt eingesetzt werden Hydrochinon- und Ethylenglykol-bis-(diphenylphosphinsäure)ester und das Bisphenylphosphinat des Hydrochinons.

20 Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +3 leiten sich von der phosphorigen Säure ab. Geeignet sind cyclische Phosphonate, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten. Ferner ist Phosphor der Wertigkeitsstufe +3 in Triaryl(alkyl)phosphiten, wie z.B. Triphenylphosphit, Tris(4-decylphenyl)-phosphit, Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit oder Phenyldecylphosphit u.a. enthalten. Es kommen aber auch Diphosphite, wie z.B. Propylenglykol-1,2-bis-
25 (diphosphit) oder cyclische Phosphite, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten, in Frage.

Besonders bevorzugt werden Methylneopentylglycolphosphonat und -phosphit sowie Dimethylpentaerythritdiphosphonat und -phosphit.

Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +4 kommen vor allem Hypodiphosphate, wie z.B. Tetraphenylhypodiphosphat oder Bisneopentylhypodiphosphat in Betracht.

- 5 Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +5 kommen vor allem alkyl- und arylsubstituierte Phosphate in Betracht. Beispiele sind Phenylbisdodecylphosphat, Phenylethylhydrogenphosphat, Phenyl-bis(3,5,5-trimethylhexyl)phosphat, Ethyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyldi(tolyl)phosphat, Diphenylhydrogenphosphat, Bis(2-ethylhexyl)-p-tolylphosphat, Tritolylphosphat, Bis(2-ethylhexyl)phenylphosphat, 10 Di(nonyl)phenylphosphat, Phenylmethylhydrogenphosphat, Di(dodecyl)-p-tolylphosphat, p-Tolyl-bis(2,5,5-trimethylhexyl)phosphat oder 2-Ethylhexyldiphenylphosphat. Besonders geeignet sind Phosphorverbindungen, bei denen jeder Rest ein Aryloxy-Rest ist.
- 15 Geeignet sind u.a. Triphenylphosphat und Resorcinol-bis-(diphenylphosphat) und dessen kernsubstituierten Derivate der allgemeinen Formel

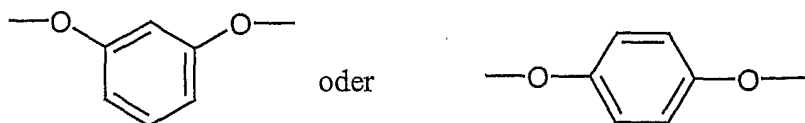


- 20 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R⁴, R⁷ ein aromatischer Rest mit 6 bis 20 C-Atomen, bevorzugt ein Phenylrest, welcher mit Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt Methyl, substituiert sein kann,

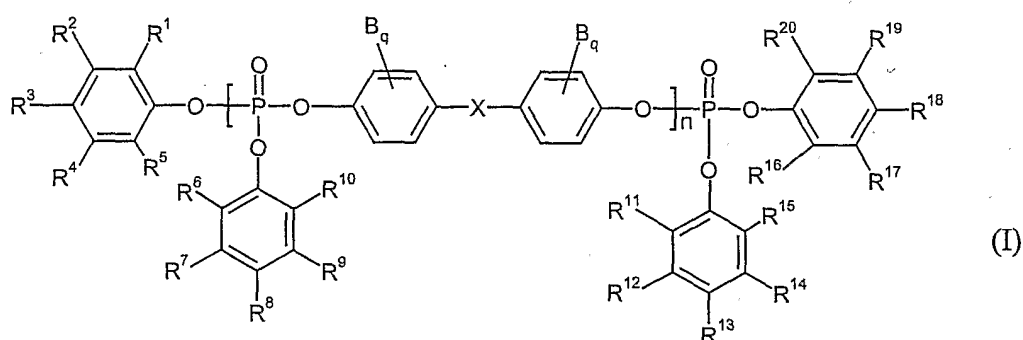
25

R⁸ ein zweiwertiges Phenol, bevorzugt



und $n = 1$ bis 100, vorzugsweise 1 bis 5.

- 5 Ganz besonders geeignet sind in diesem Zusammenhang Phosphorverbindungen der Formel



worin

10

R^1 bis R^{20} unabhängig voneinander Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe bis zu 6 C-Atomen

n einen Durchschnittswert von 0,5 bis 50 und

15

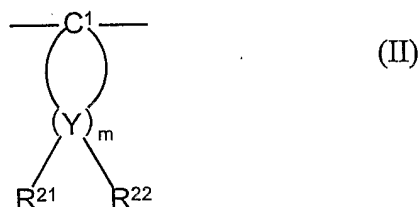
B jeweils C_1 - C_{12} -Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom

q jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

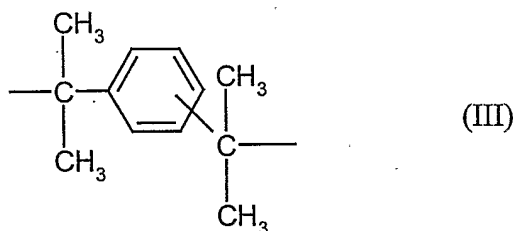
20

X eine Einfachbindung, $C=O$, S , O , SO_2 , $C(CH_3)_2$, C_1 - C_5 -Alkylen, C_2 - C_5 -Alkyliden, C_5 - C_6 -Cycloalkyliden, C_6 - C_{12} -Arylen, an das weitere aroma-

tische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder einen Rest der Formel (II) oder (III)



5



mit Y Kohlenstoff und

10 R^{21} und R^{22} für jedes Y individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

15 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom Y R^{21} und R^{22} gleichzeitig Alkyl sind,

bedeuten.

20 Bevorzugt sind solche Phosphorverbindungen der Formel (I), in denen R^1 bis R^{20} unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Methylrest bedeuten und bei denen $q = 0$ ist. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen, in denen X SO_2 , O, S, $C=O$, C_2 - C_5 -Alkyliden, C_5 - C_6 -Cycloalkyliden oder C_6 - C_{12} -Arylen bedeutet. Verbindungen mit $X = C(CH_3)_2$ sind ganz besonders bevorzugt.

Der Oligomerisierungsgrad n ergibt sich als Durchschnittswert aus dem Herstellverfahren der aufgeführten phosphorhaltigen Verbindungen. Der Oligomerisierungsgrad liegt hierbei in der Regel bei $n < 10$. Bevorzugt sind Verbindungen mit n von 0,5 bis 5, besonders bevorzugt 0,7 bis 2,5. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen, die einen hohen Anteil an Molekülen mit $n = 1$ zwischen 60 % und 100 %, bevorzugt zwischen 70 und 100 %, besonders bevorzugt zwischen 79 % und 100 % aufweisen. Herstellbedingt können die obigen Verbindungen auch geringe Mengen an Triphenylphosphat enthalten. Die Mengen an dieser Substanz liegen meist unter 5 Gew.-%, wobei im vorliegenden Zusammenhang Verbindungen bevorzugt sind, deren Triphenylphosphatgehalt im Bereich von 0 bis 5 %, bevorzugt von 0 bis 4 %, besonders bevorzugt von 0 bis 2,5 % bezogen auf das eingesetzte Produkt nach Formel (I) liegt.

Die Phosphorverbindungen gemäß Formel (I) sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung ganz besonders bevorzugte Bisphenol-A-Diphosphat (auch bezeichnet als Bisphenol-A-*bis*-diphenylphosphat oder Tetraphenyl-Bisphenol-A-diphosphat, BDP) ist im Handel kommerziell u.a. als Fyroflex BDP (Fa. Akzo Nobel Chemicals BV, Amersfoort, Holland), Ncendx P-30 (Fa. Albemarle, Baton Rouge, Louisiana, USA), Reofos BAPP (Fa. Great Lakes, West Lafayette, Indiana, USA) oder CR 741 (Fa. Daihachi, Osaka, Japan) erhältlich.

Des Weiteren können auch cyclische Phosphate eingesetzt werden. Besonders geeignet ist hierbei Diphenylpentaerythritdiphosphat und Phenylneopentylphosphat.

Außer den oben angeführten niedermolekularen Phosphorverbindungen kommen noch oligomere und polymere Phosphorverbindungen in Frage.

Solche polymeren, halogenfreien organischen Phosphorverbindungen mit Phosphor in der Polymerkette entstehen beispielsweise bei der Herstellung von pentacyclischen, ungesättigten Phosphindihalogeniden, wie es beispielsweise in der DE-A 20 36 173 beschrieben ist. Das Molekulargewicht, gemessen durch Dampfdruckosmometrie im Dimethylformamid der Polyphospholinoxide soll im Bereich von 500 bis 7 000, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 2 000 liegen.

Der Phosphor besitzt hierbei die Oxidationsstufe -1 .

10 Ferner können anorganische Koordinationspolymere von Aryl(Alkyl)-phosphinsäuren wie z.B. Poly- β -natrium (I)-methylphenylphosphinat eingesetzt werden. Ihre Herstellung wird in DE-A 31 40 520 angegeben. Der Phosphor besitzt die Oxidationszahl $+1$.

15 Weiterhin können solche halogenfreien polymeren Phosphorverbindungen durch die Reaktion eines Phosphonsäurechlorids wie z.B. Phenyl-, Methyl-, Propyl-, Styryl- und Vinylphosphonsäuredichlorid mit bifunktionellen Phenolen, wie z.B. Hydrochinon, Resorcin, 2,3,5-Trimethylhydrochinon, Bisphenol-A, Tetramethylbisphenol-A entstehen.

20

Weitere halogenfreie polymere Phosphorverbindungen, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, werden durch Reaktion von Phosphoroxidtrichlorid oder Phosphorsäureesterdichloriden mit einem Gemisch aus mono-, bi- und trifunktionellen Phenolen und anderen Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen hergestellt (vgl. Houben-Weyl-Müller, Thieme-Verlag Stuttgart, Organische Phosphorverbindungen Teil II (1963)). Ferner können polymere Phosphonate durch Umesterungsreaktionen von Phosphonsäureestern mit bifunktionellen Phenolen (vgl. DE-A 29 25 208) oder durch Reaktionen von Phosphonsäureestern mit Diaminen oder Diamiden oder Hydraziden (vgl. US-A 4 403 075) hergestellt werden. In Frage

25

30 kommt aber auch das anorganische Poly(ammoniumphosphat).

Es können auch oligomere Pentaerythritphosphite, -phosphate und -phosphonate gemäß EP-B 8 486, z.B. Mobil Antiblaze® 19 (eingetragenes Warenzeichen der Firma Mobil Oil) verwendet werden.

- 5 Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen.

10

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

15

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

20

Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat. Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittristearat.

25

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

Als Komponente E) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 10, insbesondere 0 bis 5, ganz besonders bevorzugt 0 bis 3 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und übliche Verarbeitungshilfsmittel, die aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind:

- 5 Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, kautschukelastische Polymerisate (auch Schlagzähmodifikatoren genannt); Färbemittel, bevorzugt Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher.
- 10 Unter E werden nicht verstanden Verstärkungsstoffe im allgemeinen, Glasfasern, Glaskugeln und weitere Faser- oder teilchenförmige verstärkende Füllstoffe aus Glas, Kohlenstofffasern, amorphe Kieselsäure, Asbest, Magnesiumcarbonat, Wollastonit, Kaolin, Kreide, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat.
- 15 Übliche Zusatzstoffe E) sind beispielsweise kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

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

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

Im Folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

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

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

5

Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und -octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

15

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

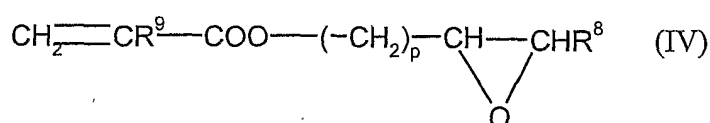
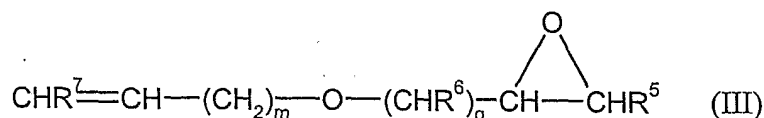
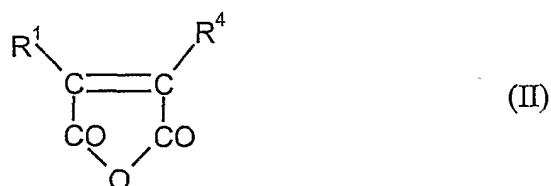
20

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

25

30





wobei R^1 bis R^9 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

5

Vorzugsweise bedeuten die Reste R^1 bis R^9 Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

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

20

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

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

- 50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,
0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmeth-
5 acrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und
1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexyl-
acrylat.

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

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

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

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

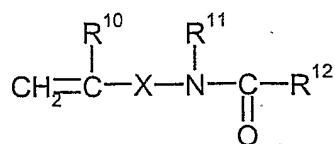
- Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem
25 Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

- Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils
30 der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese

Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinyl-
ethern und weiteren Acrylaten oder Metacrylaten wie Methylmethacrylat, Methyl-
acrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

- 5 Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter
0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei
Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen
Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.
- 10 Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glas-
übergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so
werden diese im Allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril,
Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacryl-
säureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Haupt-
15 monomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren
Comonomeren eingesetzt werden.

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



25

eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

- R¹⁰ Wasserstoff oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe,
- 5 R¹¹ Wasserstoff, eine C₁- bis C₈-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl
- R¹² Wasserstoff, eine C₁- bis C₁₀-Alkyl-, eine C₆- bis C₁₂-Arylgruppe oder -OR¹³
- 10 R¹³ eine C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₁₂-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,
- X eine chemische Bindung, eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylen-
- 15 gruppe oder $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---C---Y} \end{array}$
- Y O-Z oder NH-Z und
- Z eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylengruppe.

20

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

25

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

30

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallyl-

phthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

5 Ferner können auch sogenannte pfpfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive
10 Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfpfmonomeren unter
15 Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfpfgrundlage verknüpft.

Beispiele für solche pfpfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie
20 Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfpfvernetzender Monomere, für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-A 4 148 846 verwiesen.

25 Im Allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst
30 sind hier Pfpfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

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

5 Diese Ppropfpolymerisate, insbesondere ABS- und/oder ASA-Polymere in Mengen bis zu 40 Gew.-%, werden vorzugsweise zur Schlagzähmodifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende Blend-Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®s (ehemals Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich. ABS/ASA-Mischungen mit Polycarbonaten sind unter dem Warenzeichen Terlbend® (BASF AG) im Handel erhältlich.

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

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

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

Als UV-Stabilisatoren, die im Allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Zu Stabilisatoren zählen auch stabilisierend wirkende Metallsalze, Metallverbindungen, wobei Metalloxide, -sulfide und -borate, insbesondere Zinkoxid, Zinksulfid, Zinkborat sowie Oxide der Lanthanide bevorzugt sind.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

5 Als Keimbildungsmittel werden ≤ 1 Gew.-%, bevorzugt $\leq 0,5$ Gew.-%, besonders bevorzugt $\leq 0,3$ Gew.-% bezogen auf die Gesamtformmasse übliche Keimbildungsmittel eingesetzt, wobei Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie besonders Talkum bevorzugt sind.

10 Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) sowie Amidderivate (z.B. Ethylen-bis-stearylamid) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie niedermolekulare
15 Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

20 Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers",
25 Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50} (Zahlenmittelwert) im Bereich von
30 0,05 bis 10 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wässrigen Dispersionen von

fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyester-schmelze erzielen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich
5 bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man die Ausgangskomponenten in
üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder
Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das
Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten
vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder eben-
10 falls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei
230 bis 290°C.

Nach einer weiteren Arbeitsweise können die Komponenten B) bis D) sowie gege-
benenfalls übliche Zusatzstoffe E) mit einem Polyesterprepolymeren gemischt,
15 konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase an-
schließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur
unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität
kondensiert.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch gute
mechanische Eigenschaften und gute Flammschutzeigenschaften bei gleichzeitig be-
standenem Glühdrahttest aus. Die Verarbeitung erfolgt weitestgehend ohne Ver-
änderung der Polymermatrix und der Formbelag wird stark reduziert. Sie eignen sich
zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwen-
25 dungen im Elektro- und Elektronikbereich.

Komponente A: PBT Pocan® B 1300 000000 (Fa. Bayer AG, Leverkusen,
Deutschland)

30 Komponente B: Melamincyanurat (Melapur® MC 25, Fa. DSM-Melapur,
Heerlen, Holland)

- Komponente C/1: Bisphenol-A-Diphosphat (Reofos® BAPP, Fa. Great Lakes, West Lafayette, Indiana, USA)
- 5 Komponente C/2: Triphenylphosphat (Disflamoll® TP, Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland)
- Komponente D: Montanglycolwachs (E-Wachs, Fa. Hoechst, Frankfurt a.M., Deutschland)
- 10 Komponente E/1: Stabilisator, 10%ig in PBT Pocan® B 1300 000000
- Komponente E/2: Keimbildungsmittel
- 15 Komponente F (Vergleichsversuch): Schnittglasfaser (CS 7962, Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland)

Versuch						
A	94,6	90,6	90,6	64,6	60,6	60,6
B	2,0	4,0	4,0	2,0	4,0	4,0
C/1	2,0	4,0	--	2,0	4,0	--
C/2	--	--	4,0	--	--	4,0
D	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
E/1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
E/2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
F	--	--	--	30	30	30
IZOD- Schlagzähigkeit ISO 180/1U 23°C	99 kJ/m ²	79 kJ/m ²	78 kJ/m ²	39 kJ/m ²	41 kJ/m ²	47 kJ/m ²
UL94, 0,8 mm	nicht bestanden	V-2	V-2	nicht bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden
Glühdraht- festigkeit (IEC- 695-2-1) 2 mm	960°C	960°C	960°C	700°C	700°C	700°C

Angaben der Rezepturzusammensetzung in Gewichtsprozenten

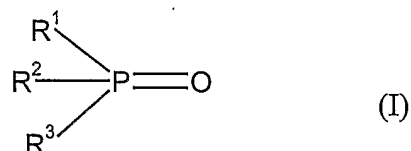
Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, bestehend aus

- 5 A) 55 bis 93,99 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesters
 B) 3 bis 15 Gew.-% Melamincyanurat
 C) 3 bis 15 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Flamm-
 schutzmittels,
 D) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter
10 oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren
 mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen
 gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40
 C-Atomen,
 E) 0 bis 10 Gew.-% Verarbeitungshilfsmittel, ausgewählt aus der
15 Gruppe Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer,
 Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung
 durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Ent-
 formungsmittel, kautschukelastische Polymeri-
 sate (auch Schlagzähmodifikatoren genannt),
20 Färbemittel bevorzugt Farbstoffe und Pigmente,
 Keimbildungsmittel, Weichmacher,

wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten A) bis E) 100 %
ergibt.

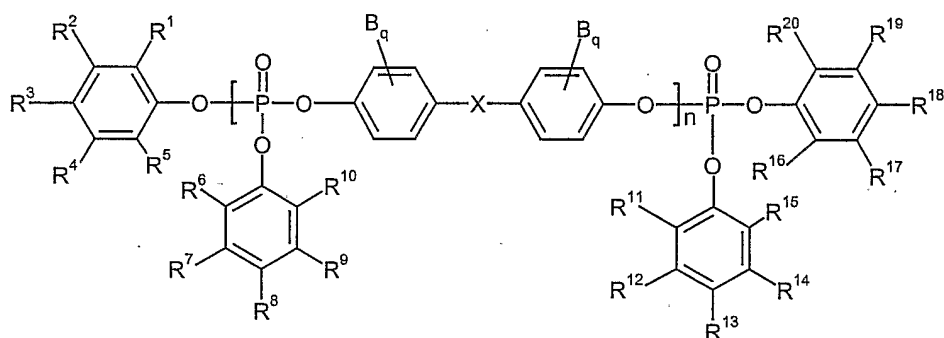
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend als Flamm-
schutzmittel C) mindestens ein Phosphinoxid der allgemeinen Formel (I)



5 wobei

R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder
Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten.

- 10 3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend als Flamm-
schutzmittel C mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin

15

R^1 bis R^{20} unabhängig voneinander Wasserstoff, eine lineare oder
verzweigte Alkylgruppe bis zu 6 C-Atomen,

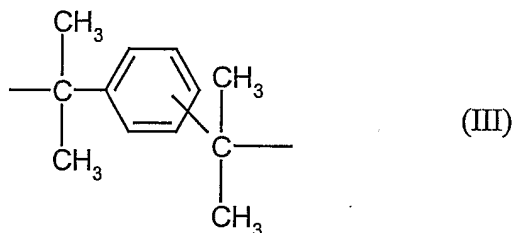
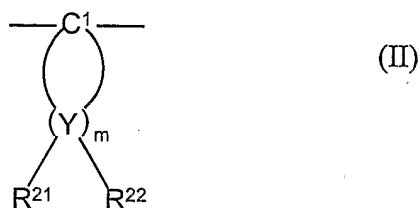
n einen Durchschnittswert von 0,5 bis 50 und

20

B jeweils C_1 - C_{12} -Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Halogen, vorzugs-
weise Chlor oder Brom,

q jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

X eine Einfachbindung, C=O, S, O, SO₂, C(CH₃)₂, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder einen Rest der Formel (II) oder (III),



mit Y Kohlenstoff und

R²¹ und R²² für jedes Y individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom Y R²¹ und R²² gleichzeitig Alkyl sind,

bedeuten.

4. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, in denen die Komponente C) aus Triphenylphosphin-

oxid, Triphenylphosphinsulfid, Triphenylphosphat, Resorcinol-bis(diphenylphosphat), Triphenylphosphin oder ganz besonders bevorzugt Bisphenol-A-diphosphat oder deren Mischungen aufgebaut ist.

- 5 5. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der vorange-
gangenen Ansprüche, in denen die Komponente D) Pentaerythrittrastearat
oder Ethylenglycolbismontanoat ist.
- 10 6. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der vorange-
gangenen Ansprüche, in denen die Komponente A) aus Polybutylentere-
phthalat besteht.
- 15 7. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der vorange-
gangenen Ansprüche, in denen die Komponente A) aus einer Mischung aus
Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat besteht.
- 20 8. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der vorange-
gangenen Ansprüche, in denen der Anteil des Polyethylenterephthalates in der
Mischung 10 bis 30 Gew.-% beträgt.
- 25 9. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der vorange-
gangenen Ansprüche, in denen das Polyethylenterephthalat aus einem
Rezyklat mit einem Restfeuchtegehalt von 0,01 bis 0,7 % besteht.
- 30 10. Verwendung von thermoplastischen Formmassen nach einem oder mehreren
der vorangegangenen Ansprüche zur Herstellung von Fasern, Folien und
Formkörpern.
11. Formkörper, Fasern und Folien erhältlich aus den thermoplastischen Form-
massen gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/13207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/00 C08L67/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

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

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

EPO-Internal, PAJ, 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 97 39053 A (CLARIANT GMBH ;JENEWEIN ELKE (DE); KLEINER HANS JERG (DE); WANZKE) 23 October 1997 (1997-10-23) page 14, line 10,11; tables 3,5 ----	1-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31 October 1997 (1997-10-31) & JP 09 157503 A (MITSUBISHI CHEM CORP;MITSUBISHI ENG PLAST KK), 17 June 1997 (1997-06-17) abstract; tables 1,2 ----	1-11
A	WO 98 17720 A (YAMAMOTO MOTONORI ;BASF AG (DE); FISCH HERBERT (DE); LEUTNER BERND) 30 April 1998 (1998-04-30) cited in the application the whole document -----	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

23 January 2003

Date of mailing of the international search report

04/02/2003

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/13207

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9739053	A	23-10-1997	DE 19614424 A1 AU 711202 B2 AU 2293997 A CA 2250995 A1 WO 9739053 A1 EP 0892829 A1 JP 2000508365 T KR 2000005491 A NO 984726 A TW 426724 B US 6365071 B1 ZA 9703104 A	16-10-1997 07-10-1999 07-11-1997 23-10-1997 23-10-1997 27-01-1999 04-07-2000 25-01-2000 30-11-1998 21-03-2001 02-04-2002 13-10-1997
JP 09157503	A	17-06-1997	NONE	
WO 9817720	A	30-04-1998	DE 19643280 A1 AT 198610 T CN 1226268 A DE 59702907 D1 DK 932643 T3 WO 9817720 A1 EP 0932643 A1 ES 2153656 T3 GR 3035280 T3 JP 2001503090 T KR 2000052651 A PT 932643 T TW 455606 B	23-04-1998 15-01-2001 18-08-1999 15-02-2001 05-02-2001 30-04-1998 04-08-1999 01-03-2001 30-04-2001 06-03-2001 25-08-2000 30-04-2001 21-09-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/13207

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/00 C08L67/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, 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 97 39053 A (CLARIANT GMBH ; JENEWEIN ELKE (DE); KLEINER HANS JERG (DE); WANZKE) 23. Oktober 1997 (1997-10-23) Seite 14, Zeile 10,11; Tabellen 3,5 ---	1-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31. Oktober 1997 (1997-10-31) & JP 09 157503 A (MITSUBISHI CHEM CORP; MITSUBISHI ENG PLAST KK), 17. Juni 1997 (1997-06-17) Zusammenfassung; Tabellen 1,2 ---	1-11
A	WO 98 17720 A (YAMAMOTO MOTONORI ; BASF AG (DE); FISCH HERBERT (DE); LEUTNER BERND) 30. April 1998 (1998-04-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Januar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 02/13207

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9739053	A	23-10-1997	DE 19614424 A1 16-10-1997
			AU 711202 B2 07-10-1999
			AU 2293997 A 07-11-1997
			CA 2250995 A1 23-10-1997
			WO 9739053 A1 23-10-1997
			EP 0892829 A1 27-01-1999
			JP 2000508365 T 04-07-2000
			KR 2000005491 A 25-01-2000
			NO 984726 A 30-11-1998
			TW 426724 B 21-03-2001
			US 6365071 B1 02-04-2002
			ZA 9703104 A 13-10-1997
JP 09157503	A	17-06-1997	KEINE
WO 9817720	A	30-04-1998	DE 19643280 A1 23-04-1998
			AT 198610 T 15-01-2001
			CN 1226268 A 18-08-1999
			DE 59702907 D1 15-02-2001
			DK 932643 T3 05-02-2001
			WO 9817720 A1 30-04-1998
			EP 0932643 A1 04-08-1999
			ES 2153656 T3 01-03-2001
			GR 3035280 T3 30-04-2001
			JP 2001503090 T 06-03-2001
			KR 2000052651 A 25-08-2000
			PT 932643 T 30-04-2001
			TW 455606 B 21-09-2001