

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

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08L 25/06, 77/00, 71/12 // (C08L 25/06, 71:12, 77:00)</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/11124</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. März 1997 (27.03.97)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/04033 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 13. September 1996 (13.09.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 35 400.1      23. September 1995 (23.09.95)    DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> WÜNSCH, Josef [DE/DE]; Gartenstrasse 31c, D-67105 Schifferstadt (DE). WEBER, Martin [DE/DE]; Eckstrasse 19, D-67433 Neustadt (DE). ALTSTÄDT, Volker [DE/DE]; Marienbaderstrasse 2, D-64579 Gernsheim (DE). GOTTSCHALK, Axel [DE/DE]; Hirschhornring 33, D-67435 Neustadt (DE). FISCH, Herbert [DE/DE]; In der Eselsweide 8, D-67157 Wachenheim (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS BASED ON VINYLAROMATIC POLYMERS OF SYNDIOTACTIC STRUCTURE, THERMOPLASTIC POLYAMIDES AND POLYPHENYLENE ETHERS MODIFIED WITH POLAR GROUPS  <b>(54) Bezeichnung:</b> THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF DER BASIS VON VINYLAROMATISCHEN POLYMEREN MIT SYNDIOTAKTISCHER STRUKTUR, THERMOPLASTISCHEN POLYAMIDEN UND MIT POLAREN GRUPPEN MODIFIZIERTEN POLYPHENYLENETHERN  <b>(57) Abstract</b> <p>The disclosure pertains to thermoplastic moulding materials containing the following components: A) 5-97.8 wt.% vinylaromatic polymer of syndiotactic structure; B) 2-94.8 wt.% thermoplastic polyamide; C) 0.1-50 wt.% polyphenylene ether modified with polar groups; D) 0.1-25 wt.% additives or process auxiliary agents or mixtures of these; E) 0-20 wt.% a flame-proofing agent; F) 0-50 wt.% rubber-elastic polymerisate; and G) 0-50 wt.% fibrous or particulate fillers or mixtures thereof.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 5 bis 97,8 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren mit syndiotaktischer Struktur, B) 2 bis 94,8 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids, C) 0,1 bis 50 Gew.-% eines mit polaren Gruppen modifizierten Polyphenylenethers, D) 0,1 bis 25 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen, E) 0 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels, F) 0 bis 50 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisats und G) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen.</p>		

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Thermoplastische Formmassen auf der Basis von vinylaromatischen Polymeren mit syndiotaktischer Struktur, thermoplastischen Polyamiden und mit polaren Gruppen modifizierten Polyphenylenethern

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft

10 Thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 5 bis 97,8 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren mit syndiotaktischer Struktur,

15 B) 2 bis 94,8 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids,

C) 0,1 bis 50 Gew.-% eines mit polaren Gruppen modifizierten Polyphenylenethers,

20 D) 0,1 bis 25 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen,

E) 0 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels,

25 F) 0 bis 50 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisats

und

30 G) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die daraus erhältlichen Fasern, Folien und  
35 Formkörper.

Aus der EP-A 314 146 sind Zusammensetzungen bekannt, die aus syndiotaktischem Polystyrol (s-PS) und Polyphenylenethern (PPE) bestehen. Hierbei werden mehrphasige Polymersysteme erhalten, die  
40 aber sehr spröde sind und im Vergleich zu s-PS eine schlechtere Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

Die EP-A 546 497 beschreibt Zusammensetzung aus s-PS, anorganischen Füllstoffen und modifiziertem PPE. Hierbei ist jedoch das  
45 Material ebenfalls spröde.

## 2

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den genannten Nachteilen abzuhelpfen und thermoplastische Formmassen zur Verfügung zu stellen, die hochtemperaturbeständig sind, dimensionsstabil, eine hohe Steifigkeit und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

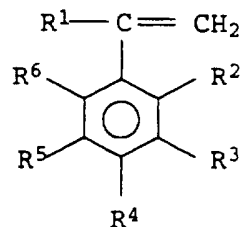
Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gefunden.

10 Weiterhin wurde die Verwendung der thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern gefunden sowie die daraus erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten als  
 15 Komponente A) 5 bis 97,8 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 96,3 Gew.-%, insbesondere 25 bis 93,7 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren mit syndiotaktischer Struktur. Der Begriff "mit syndiotaktischer Struktur" bedeutet hier, daß die Polymeren im wesentlichen syndiotaktisch sind, d.h. der syndiotaktische Anteil bestimmt  
 20 nach  $^{13}\text{C}$ -NMR ist größer als 50 %, bevorzugt größer als 60 %.

Vorzugsweise ist die Komponente A) aufgebaut aus Verbindungen der allgemeinen Formel I

25



30

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

35

$\text{R}^1$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl,

40

$\text{R}^2$  bis  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Aryl, Halogen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

45

Bevorzugt werden vinylaromatische Verbindungen der Formel I eingesetzt, in denen

50

$\text{R}^1$  Wasserstoff bedeutet

55

und

## 3

- R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Phenyl, Biphenyl, Naphthalin oder Anthracen stehen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen, so daß sich als
- 5 Verbindung der allgemeinen Formel I beispielsweise Naphthalinderivate oder Anthracenderivate ergeben.

Beispiele für solche bevorzugte Verbindungen sind:

- 10 Styrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 4-Vinylbiphenyl, Vinylnaphthalin oder Vinylanthracen.

Es können auch Mischungen verschiedener vinylaromatischer Verbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise wird jedoch nur eine

15 vinylaromatische Verbindung verwendet.

Besonders bevorzugte vinylaromatische Verbindungen sind Styrol und p-Methylstyrol.

- 20 Als Komponente A) können auch Mischungen verschiedener vinylaromatischer Polymere mit syndiotaktischer Struktur eingesetzt werden, bevorzugt wird jedoch nur ein vinylaromatisches Polymer verwendet, insbesondere s-PS.

- 25 Vinylaromatische Polymere mit syndiotaktischer Struktur sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A 535 582 beschrieben. Bei der Herstellung geht man vorzugsweise so vor, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel I in Gegenwart eines Metallocenkomplexes und
- 30 eines Cokatalysators umsetzt. Als Metallocenkomplexe werden insbesondere Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid, Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl und Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethylat verwendet.

- 35 Die vinylaromatischen Polymere mit syndiotaktischer Struktur haben i.a. ein Molekulargewicht M<sub>w</sub> (Gewichtsmittelwert) von 5000 bis 10 000 000, insbesondere von 10 000 bis 2 000 000. Die Molekulargewichtsverteilungen M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> (M<sub>n</sub> ... Zahlenmittelwert) liegen i.a. im Bereich von 1,1 bis 30, vorzugsweise von 1,4 bis 10.

40

Als Komponente B) enthalten die thermoplastischen Formmassen 2 bis 94,8 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 84,3 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids.

- 45 Diese Polyamide sind an sich bekannt und umfassen die teilkristallinen und amorphen Harze mit Molekulargewichten (Gewichtsmittelwerten) von mindestens 5000, die gewöhnlich als Nylon be-

## 4

zeichnet werden. Solche Polyamide sind z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben.

- 5 Die Polyamide können z.B. durch Kondensation äquimolarer Mengen einer gesättigten oder einer aromatischen Dicarbonsäure mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit einem gesättigten oder aromatischen Diamin, welches bis 14 Kohlenstoffatome aufweist oder durch Kondensation von  $\omega$ -Aminocarbonsäuren oder Polymerisation von  
10 Lactamen hergestellt werden.

Beispiele für Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid (Nylon 66), Polyhexamethylenazelaensäureamid (Nylon 69), Polyhexamethylen-  
15 dodecandisäureamid (Nylon 612), die durch Ringöffnung von Lactamen erhaltenen Polyamide wie Polycaprolactam (Nylon 6), Polylaurinsäurelactam, ferner Poly-11-aminoundecansäure und ein Polyamid aus Di(p-aminocyclohexyl)-methan und Dodecandisäure.

- 20 Es ist auch möglich, gemäß der Erfindung Polyamide zu verwenden, die durch Copolykondensation von zwei oder mehr der oben genannten Monomeren oder ihrer Komponenten hergestellt worden sind, z.B. Copolymere aus Adipinsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure und Hexamethyldiamin (Polyamid 66/6T) oder Copolymere aus  
25 Caprolactam, Terephthalsäure und Hexymethyldiamin (Polyamid 6/6T). Derartige teilaromatische Copolyamide enthalten 40 bis 90 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten. Ein geringer Anteil der Terephthalsäure, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-% der gesamten einge-  
30 setzten aromatischen Dicarbonsäuren können durch Isophthalsäure oder andere aromatische Dicarbonsäuren, vorzugsweise solche, in denen die Carboxylgruppen in para-Stellung stehen, eingesetzt werden.

- 35 Neben den Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten, enthalten die teilaromatischen Copolyamide Einheiten, die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam ableiten und/oder Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten.

## 40

- Der Anteil an Einheiten, die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam ableiten, beträgt bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 40 Gew.-%, während der Anteil der Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexymethyldiamin ableiten, bis zu  
45 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% und insbesondere 35 bis 55 Gew.-% beträgt.

Die Copolyamide können auch sowohl Einheiten von  $\epsilon$ -Caprolactam als auch Einheiten von Adipinsäure und Hexamethylendiamin enthalten; in diesem Fall ist darauf zu achten, daß der Anteil an Einheiten, die frei von aromatischen Gruppen sind, mindestens 10 Gew.-% beträgt, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%. Das Verhältnis der Einheiten, die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam und von Adipinsäure und Hexamethylendiamin ableiten, unterliegt dabei keiner besonderen Beschränkung.

10 Als besonders vorteilhaft für viele Anwendungszwecke haben sich Polyamide mit 50 bis 80, insbesondere 60 bis 75 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten und 20 bis 50, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% Einheiten, die sich von  $\epsilon$ -Caprolactam ableiten, erwiesen.

15 Als besonders vorteilhaft für ternäre Copolyamide haben sich Zusammensetzungen aus 50 bis 70 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin und 10 bis 20 Gew.-% Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethylendiamin ableiten  
20 sowie 20 bis 30 Gew.-% Einheiten, die sich von Isophthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten, erwiesen.

Die Herstellung der teilaromatischen Copolyamide kann z.B. nach dem in den EP-A 129 195 und EP-A 129 196 beschriebenen Verfahren  
25 erfolgen.

Es können auch solche Polyamide eingesetzt werden, die im wesentlichen aufgebaut sind aus Einheiten, die sich von Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexamethylendiamin und aliphatischen cyclischen Diaminen mit 6 bis 30 C-Atomen ableiten.  
30

Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Polyamid 6/6T und Polyamid 66/6T. Die Polyamide weisen im allgemeinen  
35 eine relative Viskosität von 2,0 bis 5 auf, bestimmt an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C, was einem Molekulargewicht von etwa 15 000 bis 45 000 entspricht. Polyamide mit einer relativen Viskosität von 2,4 bis 3,5, insbesondere 2,5 bis 3,4 werden bevorzugt verwendet.

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

Es können auch Mischungen von o.g. Polyamiden eingesetzt werden.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen thermo-  
plastischen Formmassen 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis  
5 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% eines mit polaren Grup-  
pen modifizierten Polyphenylenethers.

Solche mit polaren Gruppen modifizierten Polyphenylenether sowie  
Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und  
10 beispielsweise in der DE-A 41 29 499 beschrieben.

Bevorzugt werden als Komponente C) mit polaren Gruppen modifi-  
zierte Polyphenylenether eingesetzt, die aufgebaut sind aus

15 c<sub>1</sub>) 70 bis 99,95 Gew.-% eines Polyphenylenethers,

c<sub>2</sub>) 0 bis 25 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren,

c<sub>3</sub>) 0,05 bis 5 Gew.-% mindestens einer Verbindung, die mindestens  
20 eine Doppel- oder Dreifachbindung und mindestens eine funk-  
tionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäuren,  
Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride, Carbonsäureamide,  
Epoxyde, Oxazoline oder Urethane enthält.

25 Beispiele für Polyphenylenether c<sub>1</sub>) sind

Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylen)ether,  
Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylen)ether,  
Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylen)-ether,  
Poly(2,6-diethoxy-1,4-phenylen)ether,

30 Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylen)ether,  
Poly(2-ethyl-6-stearyloxi-1,4-phenylen)ether,  
Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylen)ether,  
Poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylen)ether,  
Poly(2,6-dibenzyl-1,4-phenylen)ether,

35 Poly(2-ethoxy-1,4-phenylen)ether,  
Poly(2-chlor-1,4-phenylen)ether,  
Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylen)ether.

Bevorzugt werden Polyphenylenether eingesetzt, bei denen die

40 Substituenten Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, wie  
Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether,  
Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylen)ether,  
Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylen)ether,  
Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylen)ether,

45 Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylen)ether und  
Poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylen)ether.



Beispiele für bevorzugte vinylaromatische Polymere c<sub>2</sub>) sind der Monographie von Olabisi, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen. Nur stellvertretend seien hier vinylaromatische Polymere aus Styrol, Chlorstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und p-Methylstyrol genannt; in unter-  
5 geordneten Anteilen (vorzugsweise nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 8 Gew.-% können auch Comonomere wie (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäureester am Aufbau beteiligt sein. Besonders bevorzugte vinylaromatische Polymere sind Polystyrol und schlagzäh modifiziertes Polystyrol. Es versteht sich, daß auch  
10 Mischungen dieser Polymeren eingesetzt werden können. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem in der EP-A 302 485 beschriebenen Verfahren.

Geeignete Modifizierungsmittel c<sub>3</sub>) sind beispielsweise Maleinsäure, 15 Methylmaleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, deren Anhydride und Imide, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z.B. von C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanolen, die Mono- oder Diamide dieser Säuren wie N-Phenylmaleinimid, Maleinhydrazid. Weiterhin seien beispielsweise N-Vinylpyrrolidon und  
20 (Meth)acryloylcaprolactam genannt.

Eine andere Gruppe von Modifizierungsmitteln umfaßt beispielsweise das Säurechlorid des Trimellitsäureanhydrids, Benzol-1,2-dicarbon-  
25 säuredianhydrid, Chlorethanoylsuccinaldehyd, Chlorformylsuccinaldehyd, Zitronensäure und Hydroxysuccinsäure.

Besonders bevorzugte mit polaren Gruppen modifizierte Polyphenylenether C) in den erfindungsgemäßen Formmassen werden durch  
30 Modifizierung mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure erhalten. Derartige Polyphenylenether weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert  $M_w$ ) im Bereich von 10 000 bis 80 000, vorzugsweise von 20 000 bis 60 000 auf.

35 Dies entspricht einer reduzierten spezifischen Viskosität  $\eta_{red}$  von 0,2 bis 0,9 dl/g, vorzugsweise von 0,35 bis 0,8 und insbesondere 0,45 bis 0,6, gemessen in einer 1 gew.%igen Lösung in Chloroform bei 25°C nach DIN 53 726.

40 Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,8 bis 12 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen.

45 Dies sind beispielsweise Nukleierungsmittel wie Salze von Carbon-, organischen Sulfon- oder Phosphorsäuren, bevorzugt Natriumbenzoat, Aluminiumtris(p-tert.-butylbenzoat), Aluminium-

## 8

trisbenzoat, Aluminiumtris(p-carboxymethylbenzoat) und Aluminiumtriscaproat; Antioxidantien wie phenolische Antioxidantien, Phosphite oder Phosphonite, insbesondere Trisnonylphenylphosphit; Stabilisatoren wie sterisch gehinderte Phenole und Hydrochinone.

5 Weiterhin können als Komponente D) noch Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, Pigmente und Weichmacher eingesetzt werden.

Bevorzugt werden als Komponenten D) 0,3 bis 5 Gew.-% Nucleierungsmittel, 0,3 bis 5 Gew.-% Antioxidantien und 0,2 bis 2 Gew.-%

10 Stabilisatoren zugesetzt.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 18 Gew.-%, insbesondere 0 bis 15 Gew.-% eines Flammenschutzmittels enthalten.

15

Als Flammenschutzmittel können phosphororganische Verbindungen, wie Phosphate oder Phosphinoxide eingesetzt werden.

Beispiele für Phosphinoxide sind Triphenylphosphinoxid, Tritolyl-

20 phosphinoxid, Trisnonylphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-butyl)-phosphinoxid, Tris-(n-hexyl)-phosphinoxid, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid, Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid, Benzylbis(cyclohexyl)-phosphinoxid, Benzylbisphenylphosphinoxid, Phenylbis-(n-hexyl)-phosphinoxid. Besonders bevorzugt eingesetzt

25 werden Triphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid oder Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid.

Als Phosphate kommen vor allem alkyl- und arylsubstituierte Phosphate in Betracht. Beispiele sind Phenylbisdodecylphosphat,

30 Phenylbisneopentylphosphat, Phenylethylhydrogenphosphat, Phenylbis-(3,5,5-trimethylhexylphosphat), Ethyldiphenylphosphat, Bis-(2-ethylhexyl)-p-tolylphosphat, Tritolylphosphat, Trixylylphosphat, Trimesitylphosphat, Bis-(2-ethylhexyl)-phenylsphosphat, Tris-(nonylphenyl)-phosphat, Bis-(dodecyl)-p-(tolyl)-phosphat,

35 Tricresylphosphat, Triphenylphosphat, Di-butylphenylphosphat, p-Tolyl-bis-(2,5,5-trimethylhexyl)-phosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat. Besonders geeignet sind Phosphorverbindungen, bei denen jedes R ein Aryl-Rest ist. Ganz besonders geeignet ist dabei Triphenylphosphat, Trixylylphosphat sowie Trimesitylphosphat. Des

40 weiteren können auch cyclische Phosphate eingesetzt werden. Besonders geeignet ist hierbei Diphenylpentaerythritol-diphosphat. Bevorzugt ist auch Resorcinoldiphosphat.

Darüber hinaus können Mischungen unterschiedlicher Phosphor-

45 verbindungen verwendet werden.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0 bis 20 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate enthalten.

5

Diese kautschukelastischen Polymerisate sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 41 29 499 beschrieben.

10 Nur beispielhaft seien hier Pfropfkautschuke mit einem vernetzten, elastomeren Kern und einer Pfropfhülle aus Polystyrol genannt, EP- und EPDM-Kautschuke, Blockcopolymerer und thermoplastische Polyester-Elastomere.

15 Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. ein Polyoctylen der Bezeichnung Vestenamer<sup>®</sup> (Hüls AG), sowie eine Vielzahl geeigneter Blockcopolymerer mit mindestens einem vinylaromatischen und einem elastomeren Block. Beispielhaft seien die Cariflex<sup>®</sup>-TR-Typen (Shell), die Kraton<sup>®</sup>-G-Typen (Shell), die  
20 Finaprene<sup>®</sup>-Typen (Fina) und die Europrene<sup>®</sup>-SOL-Typen (Enichem) genannt.

Bevorzugt werden Blockcopolymerer verwendet.

25 Als Komponente G) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0 bis 35 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen enthalten.

30 Dies sind zum Beispiel Kohlenstoff- oder Glasfasern, Glasmatten, Glasseidenrovings oder Glaskugeln sowie Kaliumtitanatwhisker oder Aramidfasern, bevorzugt Glasfasern. Glasfasern können mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Die Einarbeitung dieser Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern  
35 als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Bevorzugte Glasfasern enthalten eine Aminosilanschlichte.

Weiterhin können als Komponente G) noch amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat, gepulverter Quarz, Glimmer, Talkum, Feldspat  
40 oder Calciumsilicate eingesetzt werden.

Die Summe der Gew.-% der eingesetzten Komponenten beträgt stets 100.

45 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können durch Mischen der Einzelkomponenten bei Temperaturen von 270 bis 350°C in üblichen Mischvorrichtungen, wie Knetern, Banbury-Mischern und

## 10

Einschneckenextruder, vorzugsweise jedoch mit einem Zweischneckenextruder erhalten werden. Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung notwendig. Die Abmischreihenfolge der Komponenten kann variiert werden, 5 so können zwei oder gegebenenfalls auch mehrere Komponenten vorgemischt werden, es können aber auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich 10 durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit, eine hohe Steifigkeit und Zähigkeit aus. Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern.

## Beispiele

15

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt

## Komponente A)

20 Ein s-PS mit  $M_w = 240\ 200$ ,  $M_w/M_n = 1,41$  und einem syndiotaktischen Anteil nach  $^{13}\text{C}$ -NMR von  $> 96\ %$ , das folgendermaßen hergestellt wurde:

In einem mit Stickstoff inertisierten Rundkolben wurden 2,0 mol 25 Styrol (208,3 g) vorgelegt, auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt und mit 1,1 ml Methylaluminoxan (MAO)-Lösung der Firma Witco (1,53 molar in Toluol) versetzt. Anschließend versetzte man die Mischung mit 46,04 mg ( $16,67 \cdot 10^{-5}$  mol) an Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethylat. Nun wurden weitere 9,8 ml der obengenannten MAO-Lö- 30 sung hinzugegeben. Die Innentemperatur wurde auf  $70^\circ\text{C}$  einreguliert und man ließ 1 Stunde polymerisieren. Anschließend wurde die Polymerisation durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Das erhaltene Polymere wurde mit Methanol gewaschen und bei  $50^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet. Die Molmassenverteilung wurde durch Hochtempe- 35 ratur-GPC (Gelpermeationschromatographie) mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel bei  $135^\circ\text{C}$  bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mit engverteilten Polystyrolstandards.

Das Molekulargewicht  $M_w$  wurde durch GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol 40 als Lösungsmittel bei  $120^\circ\text{C}$  bestimmt.

45

Komponenten B)

Komponente B1)

- 5 Ein Polycaprolactam (PA 6) mit einer relativen Viskosität von 2,7 (gemessen als 1 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25°C) (Ultramid® B3 der BASF Aktiengesellschaft)

Komponente B2)

10

Ein Copolymer aus 30 Gew.-% Caprolactam, 50 Gew.-% Terephthalsäure und 20 Gew.-% Hexamethyldiamin (PA6/6T) mit einer relativen Viskosität von 2,4 (gemessen als 1 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25°C) (Ultramid®T KR 4350 der

15 BASF Aktiengesellschaft)

Komponente C)

- 20 Ein modifizierter Polyphenylenether, hergestellt bei 300°C in einem Zweisechneckenextruder durch Umsetzung von

c<sub>1</sub>) 99 Gew.-% Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether mit  $\eta_{red} = 0,48$  dl/g (bestimmt als 1 gew.-%ige Lösung in Chloroform bei 25°C) und

25

c<sub>3</sub>) 1 Gew.-% Fumarsäure

Die Schmelze wurde entgast, extrudiert, strangförmig durch ein Wasserbad ausgetragen und granuliert.

30

Komponenten D)

Komponente D1)

Natriumbenzoat als Nukleierungsmittel

35

Komponente D2)

Trisnornylphenylphosphit (TNPP) als Antioxidans

Komponente D3)

- 40 Ein mit tert.-Butylgruppen sterisch gehindertes Phenol (Irganox® 3052 der Fa. Ciba Geigy) als Stabilisator

45

Komponenten E

Komponente E1)  
Triphenylphosphat

5

Komponente E2)  
Resorcinoldiphosphat

Komponente F)

10 Ein Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymer mit 29 Gew.-% Polystyrol (Kraton® G 1652 der Fa. Shell)

Komponente G)

15 Glasfasern mit einem Durchmesser von 10 µm (PBG 3544 der Fa. PBG)

Beispiele 1 bis 13: Herstellung der thermoplastischen Formmassen

Die Komponenten wurden auf einem Zweischnenextruder (ZSK 30  
20 der Firma Werner & Pfleiderer) bei einer Temperatur von 285°C gemischt, als Strang ausgetragen, abgekühlt und granuliert.

Anschließend wurde das getrocknete Granulat bei 290°C zu Rundscheiben (Dicke 2 mm, Durchmesser 60 mm), Flachstäben

25 (127 mm x 12,7 mm x 1,6 mm) und Normkleinstäben (50 mm x 6 mm x 4 mm) verarbeitet und untersucht.

Vergleichsbeispiele V1 und V2:

30 Es wurde wie in den Beispielen 1 bis 13 gearbeitet.

Die Schlagbiegeversuche (Charpy) zur Bestimmung der Schlagzähigkeit  $a_n$  wurden nach DIN 53 453 ungekerbt durchgeführt. Die Spritztemperatur betrug 290°C, die Formtemperatur 150°C und die Prüf-

35 temperatur 23°C.

Die Wärmeformbeständigkeit wurde durch Vicat-Erweichungstemperaturen nach DIN 53460 durchgeführt. Die Spritztemperatur betrug 290°C und die Formtemperatur 150°C.

40

Um die Flammfestigkeiten und das Abtropfverhalten zu messen, wurden die Flachstäbe nach UL-4294 beflammt.

Die Einstufung eines flammgeschützten Thermoplasten in die Brand-  
45 klasse UL94 V0 erfolgt, wenn folgende Kriterien erfüllt sind:

## 13

Bei einem Satz von 5 Proben der Abmessungen 127 x 12,7 x 1,6 mm dürfen alle Proben nach zweimaliger Beflammung von 10 s Zeitdauer mit einer offenen Flamme (Höhe 19 mm) nicht länger als 10 s nachbrennen. Die Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen von 5 Proben darf nicht größer sein als 50 s. Es darf kein brennendes Abtropfen, vollständiges Abtrennen oder ein Nachglühen von länger als 30 s erfolgen. Die Einstufung in die Brandklasse UL-94 V1 erfordert, daß die Nachbrennzeiten nicht länger als 30 s sind und daß die Summe der Nachbrennzeiten von 10 Beflammungen von 5 Proben nicht größer als 250 s ist. Das Nachglühen darf nicht länger als 60 s dauern. Die übrigen Kriterien sind identisch mit den oben erwähnten. Eine Einstufung in die Brandklasse UL 94 V2 erfolgt dann, wenn es bei Erfüllung der übrigen Kriterien zu UL-94 V1 zu brennendem Abtropfen kommt.

## 15

Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen sind in der Tabelle zusammengestellt.

## 20

## 25

## 30

## 35

## 40

## 45

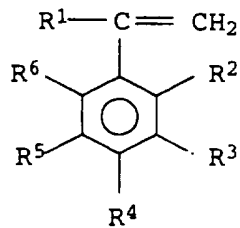
Bsp.	Zusammensetzung [Gew.-%]											a <sub>n</sub> [kJ/m <sup>2</sup> ]	Vicat A [°C]	Vicat B [°C]	UL 94
	A)	B1)	B2)	C)	D1)	D2)	D3)	E1)	E2)	F)	G)				
1	40	16,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	-	10	30	7,4	212,7	116,7	V-2
2	45	16,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	-	5	30	7,5	215,4	134,4	-
3	50	16,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	-	-	30	6,6	220,9	155,3	-
4	45	11,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	-	10	30	9,2	210,8	117,0	-
5	50	6,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	-	10	30	9,1	215,4	114,2	-
6	55	31,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	-	10	-	0,8	203,1	101,6	-
7	45	10,3	-	3	0,6	0,8	0,3	-	-	10	30	10,2	214,1	117,0	-
8	45	12,3	-	1	0,6	0,8	0,3	-	-	10	30	6,0	210,9	113,7	-
9	47,5	23,8	-	2	0,6	0,8	0,3	-	-	10	15	4,9	209,1	108,0	-
10	40	5,3	-	2	0,6	0,8	0,3	11	-	10	30	-	-	-	V-0
11	40	5,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	11	10	30	-	-	-	V-0
12	40	-	16,3	2	0,6	0,8	0,3	-	-	10	30	-	-	191,2	-
13	50	-	16,3	2	0,6	0,8	0,3	-	-	-	30	-	-	204,8	-
V1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	248,7	157,7	V-2
V2	56,3	-	-	2	0,6	0,8	0,3	-	-	10	30	-	-	109,1	-



## Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend
- 5
- A) 5 bis 97,8 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren mit syndiotaktischer Struktur,
- B) 2 bis 94,8 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids,
- 10
- C) 0,1 bis 50 Gew.-% eines mit polaren Gruppen modifizierten Polyphenylenethers,
- D) 0,1 bis 25 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen,
- 15
- E) 0 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels,
- F) 0 bis 50 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisats
- 20
- und
- G) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen.
- 25
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- 30
- die Komponente A) in einer Menge von 15 bis 96,3 Gew.-%,  
die Komponente B) in einer Menge von 3 bis 84,3 Gew.-%,  
die Komponente C) in einer Menge von 0,2 bis 20 Gew.-%,  
die Komponente D) in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%,  
die Komponente E) in einer Menge von 0 bis 18 Gew.-%,  
die Komponente F) in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-% und
- 35
- die Komponente G) in einer Menge von 0 bis 40 Gew.-%
- enthalten.
3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) aufgebaut ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel I
- 40
- 45

16



5

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl,  
 R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis  
 C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Aryl, Halogen oder wobei zwei  
 benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome  
 aufweisende cyclische Gruppen stehen.

15

4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, da-  
 durch gekennzeichnet, daß als Komponente B) ein thermo-  
 plastisches Polyamid mit einer relativen Viskosität von 2,0  
 bis 5,0 eingesetzt wird.

20

5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, da-  
 durch gekennzeichnet, daß die Komponente C) aufgebaut ist aus

25

- c<sub>1</sub>) 70 bis 99,95 Gew.-% eines Polyphenylenethers,  
 c<sub>2</sub>) 0 bis 25 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren,  
 c<sub>3</sub>) 0,05 bis 5 Gew.-% mindestens einer Verbindung, die min-  
 destens eine Doppel- oder Dreifachbindung und mindestens  
 eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe der  
 Carbonsäuren, Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride,  
 Carbonsäureamide, Epoxide, Oxazoline oder Urethane ent-  
 hält.

30

35

6. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den An-  
 sprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Fasern, Folien und Form-  
 körpern.

40

7. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den thermo-  
 plastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als  
 wesentliche Komponente.

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/EP 96/04033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08L25/06 C08L77/00 C08L71/12 //(C08L25/06,71:12,77:00)

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08L

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 608 007 A (IDEMITSU KOSAN CO) 27 July 1994 see claims; examples ---	1-7
X	EP 0 422 495 A (IDEMITSU KOSAN CO) 17 April 1991 see claims; examples 24-42 ---	1-7
P,X	JP 08 143 729 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 4 June 1996 & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 14, 30 September 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 169685, see abstract --- -/--	1

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

8 January 1997

Date of mailing of the international search report

27.01.97

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

DE LOS ARCOS, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/04033

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 546 497 A (IDEMITSU KOSAN CO) 16 June 1993 cited in the application see page 2, line 31 - line 39 see page 7, line 29 - line 34; claims -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/04033

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0608007	27-07-94	JP-A- 3126743	29-05-91
		JP-A- 3126744	29-05-91
		AU-B- 628651	17-09-92
		AU-A- 6304690	18-04-91
		CA-A- 2027497	14-04-91
		CN-A, B 1050886	24-04-91
		EP-A- 0422495	17-04-91
		RU-C- 2011665	30-04-94
		US-A- 5219940	15-06-93
EP-A-0422495	17-04-91	JP-A- 3126743	29-05-91
		JP-A- 3126744	29-05-91
		AU-B- 628651	17-09-92
		AU-A- 6304690	18-04-91
		CA-A- 2027497	14-04-91
		CN-A, B 1050886	24-04-91
		EP-A- 0608007	27-07-94
		RU-C- 2011665	30-04-94
		US-A- 5219940	15-06-93
JP-A-08143729	04-06-96	NONE	
EP-A-0546497	16-06-93	JP-A- 5209098	20-08-93
		US-A- 5444126	22-08-95
		US-A- 5326813	05-07-94
		JP-A- 5271405	19-10-93

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04033

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 C08L25/06 C08L77/00 C08L71/12 //(C08L25/06,71:12,77:00)

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L

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

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

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 608 007 A (IDEMITSU KOSAN CO) 27.Juli 1994 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-7
X	EP 0 422 495 A (IDEMITSU KOSAN CO) 17.April 1991 siehe Ansprüche; Beispiele 24-42 ---	1-7
P,X	JP 08 143 729 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 4.Juni 1996 & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 14, 30.September 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 169685, siehe Zusammenfassung --- -/--	1

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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

8. Januar 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27.01.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

DE LOS ARCOS, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04033

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 546 497 A (IDEMITSU KOSAN CO) 16.Juni 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 31 - Zeile 39 siehe Seite 7, Zeile 29 - Zeile 34; Ansprüche -----	1

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04033

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0608007	27-07-94	JP-A- 3126743	29-05-91
		JP-A- 3126744	29-05-91
		AU-B- 628651	17-09-92
		AU-A- 6304690	18-04-91
		CA-A- 2027497	14-04-91
		CN-A,B 1050886	24-04-91
		EP-A- 0422495	17-04-91
		RU-C- 2011665	30-04-94
		US-A- 5219940	15-06-93
EP-A-0422495	17-04-91	JP-A- 3126743	29-05-91
		JP-A- 3126744	29-05-91
		AU-B- 628651	17-09-92
		AU-A- 6304690	18-04-91
		CA-A- 2027497	14-04-91
		CN-A,B 1050886	24-04-91
		EP-A- 0608007	27-07-94
		RU-C- 2011665	30-04-94
		US-A- 5219940	15-06-93
JP-A-08143729	04-06-96	KEINE	
EP-A-0546497	16-06-93	JP-A- 5209098	20-08-93
		US-A- 5444126	22-08-95
		US-A- 5326813	05-07-94
		JP-A- 5271405	19-10-93