

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : C08F 2/44, 265/06</p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/08064</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05446</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Juli 1999 (30.07.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 35 805.9 7. August 1998 (07.08.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RÖHM GMBH [DE/DE]; Kirschenallee, D-64293 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SERVATY, Sabine [DE/DE]; Wiesenstrasse 36, D-64331 Weiterstadt (DE). ITTMANN, Günther [DE/DE]; Waldstrasse 15, D-64823 Groß-Umstadt (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, 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, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) <b>Title:</b> MOULDED PLASTIC PARTS MADE OF CASTING RESINS AND INORGANIC FILLERS, PRESENTING IMPROVED MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES AND IMPROVED FLAME-RESISTANCE</p> <p>(54) <b>Bezeichnung:</b> KUNSTSTOFFFORMKÖRPER AUS GIESSHARZEN UND ANORGANISCHEN FÜLLSTOFFEN MIT VERBESSERTEN MECHANISCHEN UND THERMISCHEN EIGENSCHAFTEN UND VERBESSERTER FLAMMFESTIGKEIT</p> <p>(57) <b>Abstract</b></p> <p>By copolymerisation of compounds which are acid or have a hydroxy or epoxy function in a casting resin with a filler contents of between 10 and 80 %, moulded parts on a polymethylmethacrylate basis are obtained which pass the B1-test even without addition of fire-retardant agents and in addition present improved mechanical properties.</p> <p>(57) <b>Zusammenfassung</b></p> <p>Durch Copolymerisation saurer oder hydroxyfunktioneller oder epoxyfunktioneller Verbindungen in einem Gießharz mit Füllstoffgehalten 10 - 80 % erhält man Formkörper auf Basis von PMMA, die auch ohne den Zusatz von Flammschutzmitteln den B1-Test bestehen und zusätzlich verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

„Kunststoffformkörper aus Gießharzen und anorganischen Füllstoffen mit verbesserten mechanischen und thermischen Eigenschaften und verbesserter Flammfestigkeit“

## BESCHREIBUNG

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Harzmassen zur Herstellung sehr füllstoffreicher Acrylharzformkörper und die daraus herstellbaren Artikel. Die Harzmassen weisen eine niedrige Viskosität sowie eine geringe Neigung zur Strukturviskosität auf.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind gefüllte Acrylbahnen und -platten mit hoher Flammhemmung, geringer Rauchentwicklung und leichter Handhabbarkeit herstellbar.

### Stand der Technik

Die Herstellung von Kunststoffgegenständen und Formkörpern aus Gießharz ist bereits bekannt. Enthalten die Gießharze hohe Füllstoffgehalte an z.B.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (> 60 Gew.-%) im Vergleich zur Polymermatrix aus Acryl- und/oder Methacrylsäureestern, zeigen die daraus hergestellten Gegenstände eine hohe Flammfestigkeit. Gute mechanische und thermische Eigenschaften, insbesondere ein gutes

Umform- und Thermo-Schock-Verhalten können nur durch eine hinreichende Anbindung zwischen Polymermatrix und Füllstoff erreicht werden. Wie diese Anbindung hergestellt wird, ist ebenso Stand der Technik.

Bei Füllstoffgehalten < 60 Gew.-% werden die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Gegenstände schon durch den geringeren Füllstoffgehalt besser. Die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kunststoffkörper sind so zu wählen und aufeinander abzustimmen, daß der Körper sowohl leicht umzuformen als auch gut spanend zu bearbeiten ist.

Aber die Flammfestigkeit wird bei Füllstoffgehalten < 60 Gew.-% schlechter, so daß z.B. für das Bestehen des B1-Tests entsprechende Flammschutzmittel verwendet werden müßten. Diese Additive wirken andererseits als Weichmacher, was wiederum die mechanischen und thermischen Eigenschaften negativ beeinflußt.

DE 28 18 954 (Rohm und Haas) beschreibt eine polymerisierbare Harzmasse aus einer Lösung eines Polymers in einem Monomer, wobei das Polymer aus mindestens 50 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylat und 0,01 - 8 Gew.-% an ethylenisch ungesättigten Carbonsäureeinheiten aufgebaut ist und das Monomer aus mindestens 50 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylat besteht, einem Polymerisationsinitiator und, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, 40 - 80 Gew.-% an inertem, teilchenförmigen Füllstoff, wie

beispielsweise hydratisiertes Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Tone, Siliciumdioxid, Silicate, Metalloxide und  $Mg(OH)_2$  und  $MgO$ . Es können auch noch faserartige Verstärkungsstoffe zugesetzt werden. Die Flammhemmung wird durch hohe Füllstoffkonzentrationen erzielt.

EP 253 211 (Dynamit Nobel AG) beschreibt Gießharze aus Methacrylsäureestern mit einem hohen Anteil an Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumoxidhydrat als Füllstoff. Die Gießharze enthalten ein Gemisch aus mindestens je einer Organosiliciumverbindung mit funktioneller Gruppe, einem Kieselsäureester und einer organischen Metallsäureverbindung von Metallen der IV. und/oder V. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente. Die funktionelle Gruppe der Organosiliciumverbindung ist ethylenisch ungesättigt und entweder direkt oder über Alkylgruppen mit dem Siliciumatom verbunden. Der Zusatz dieses Gemisches zu den an sich bekannten Gießharzen bewirkt durch eine Herabsetzung der Viskosität eine wünschenswerte Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften der Harze. Aus diesen Harzen hergestellte Kunststoffgegenstände und Formkörper sind durch deutlich verbesserte Gebrauchseigenschaften ausgezeichnet.

EP 729 979 (DuPont) beschreibt Gießharze auf der Basis von härtbaren Acryl- und/oder Methacrylsäureestern und feinteiligen anorganischen Füllstoffen, die als Haftvermittler Organosiliciumverbindungen und Metallsäureester enthalten, wobei die Gießharzzusammensetzung Zirkoniumacetylacetonat und Wasser enthält.

WO 95/9207 (LVMH Recherche) beschreibt die Verwendung einer Mischung von Blockcopolymeren aus Acrylsäure oder Methacrylsäure und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylacrylaten oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylmethacrylaten, die mineralische Füllstoffe und ein organisches Lösungsmittel enthält, in dem die Acrylsäure oder Methacrylsäure und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylacrylate oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylmethacrylate löslich sind.

Diese Blockcopolymeren werden als Benetzungs- und Feuchthaltemittel für Mineralpartikel verwendet. Es werden auch Zusammensetzungen und kosmetische Präparate beschrieben.

WO 96/26977 (DuPont) beschreibt eine Methode, eine gute Bindung zwischen dem Füllstoff und dem Kunststoff zu erreichen. Als Bindemittel werden Phosphorsäureester von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen vorgeschlagen. Mechanische Eigenschaften der aus den Mischungen gewonnenen Formkörper werden nicht beschrieben.

EP 233 199 (Farge) beschreibt polymerisierbare Zusammensetzungen aus Methacrylsäureestern und Methacrylsäure, der Schwerpunkt der Erfindung liegt auf der guten Einbindung von Füllstoffen, wie beispielsweise SiO<sub>2</sub> oder Aluminiumpulver.

## Nachteile des Standes der Technik und Vorteile der Erfindung

Gegenstände aus Gießharzen auf PMMA-Basis mit Füllstoffgehalten von weniger als 60 Gew.-% zeigen verbesserte mechanische Eigenschaften. Die Schlagzähigkeit eines mit 60 Gew.-%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gefüllten Materials betrug 2,8 kJ/m<sup>2</sup>, gemessen nach der Methode Charpy (DIN 54453, ISO 179), bei 55 Gew.-%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  betrug die Schlagzähigkeit nach Charpy 4,5 kJ/m<sup>2</sup>.

Diese Erhöhung der Schlagzähigkeit verringert die Bruchgefahr der erfindungsgemäß hergestellten Platten bei der Verarbeitung und Montage. Auch beim Abkanten einer 9 mm dicken, aus dem erfindungsgemäßen Material hergestellten Platte (55 Gew.-%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (Temperatur: 150 °C, Dauer: 3 min., Biegeradius: 50 mm) trat nur ganz geringe, nicht störende Weißfärbung des Materials auf, während Material mit 60 Gew.-%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bei ansonsten identischen Umformbedingungen eine merkliche und stark störende Weißfärbung aufwies.

Bei der spanabhebenden Verarbeitung neigt die aus dem erfindungsgemäßen Material hergestellte Platte zu weniger Staubentwicklung und zu sauberer Spanbildung beim Sägen als vergleichbare Platten, die nach den Vorschriften des Standes der Technik hergestellt sind.

Um die behördlich vorgeschriebenen Brandtests zu bestehen, beispielsweise den B1-Test nach DIN 4102, müssen Flammschutzmittel zugegeben werden. Flammschutzmittel wirken als Weichmacher, dadurch werden die thermischen und mechanischen Eigenschaften schlechter.

### Aufgabe

Es bestand also die Aufgabe, Kunststoffgegenstände mit Füllstoffen aus teilchenförmigen, anorganischen Füllstoffen, wie beispielsweise  $\text{Al}(\text{OH})_3$  herzustellen, die ohne oder nur mit derart wenig Flammschutzmittel ausgerüstet werden können, so daß die mechanischen und thermischen Eigenschaften nicht beeinträchtigt werden und trotzdem der B1-Test nach DIN 4102 bestanden wird.

### Lösung

Es wurde gefunden, daß unter Verwendung einer ungesättigten sauren Verbindung, durch Verwendung einer ungesättigten hydroxyfunktionellen Verbindung und/oder durch Verwendung einer ungesättigten epoxyfunktionellen Verbindung die mechanischen und thermischen Eigenschaften sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Füllstoffgehalten besser werden. Außerdem ist bei Füllstoffgehalten weniger als 60 Gew.-% eine Zunahme der Flammfestigkeit zu beobachten.

Die Zunahme der Flammfestigkeit bei Füllstoffgehalten  $\leq 60$  Gew.-% war nicht zu erwarten.

Bei hohen Füllstoffgehalten von mehr als 60 Gew.-%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wird durch den hohen Feststoffgehalt B1 nach DIN 4102 erfüllt, darüberhinaus werden durch den Zusatz von ungesättigten oben beschriebenen Verbindungen die mechanischen Eigenschaften verbessert.

Bei Füllstoffgehalten  $< 60$  Gew.-% wird B1 nach Din 4102 erfüllt und durch den Zusatz von ungesättigten oben beschriebenen Verbindungen die mechanischen Eigenschaften verbessert.

Dieser synergistische Effekt beruht vermutlich einerseits auf einer verbesserten Anbindung zwischen Polymermatrix und Füllstoff und andererseits auf einer intumeszierenden Wirkung der funktionellen Verbindung.

Zu den ungesättigten sauren Verbindungen zählen:

- Vinylgruppenhaltige polymerisierbare Säuren, wie beispielsweise Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure.
- Sulfonsäuren, wie beispielsweise Styrolsulfonsäure.
- saure Phosphorverbindungen (außer Phosphorsäure selbst), wie beispielsweise 2-Methacryloyloxyethylphosphat.

- durch ein oder mehrere Vinylgruppen substituierte aromatische Mono- oder Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Styrolcarbonsäure.

Es können auch die Imide, Amide, Anhydride und Ester der vorstehend aufgeführten Carbonsäuren verwendet werden, wie beispielsweise Methacrylamid oder Maleinsäureanhydrid.

Zu den hydroxylierten Verbindungen zählen hydroxylierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, wie beispielsweise Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat.

Zu den epoxygruppenhaltigen Verbindungen zählen beispielsweise Glycidylmethacrylat.

Als Füllstoffe (Filler) werden verschiedene Typen von anorganischen Partikeln eingesetzt, beispielsweise Aluminiumoxid/oxidhydrat bzw. Magnesiumhydroxid.

Besonders bevorzugt wird Aluminiumhydroxid und Aluminiumoxid-Hydrat verwendet.

Zweckmäßig wird bei den anorganischen Füllstoffen eine mittlere Korngröße der Füllstoffteilchen von 100 µm (Durchmesser), vorzugsweise von 75 µm nicht überschritten. Neben Füllstoffen mit monodisperser Größenverteilung können auch Gemische aus mindestens 2 Komponenten, deren mittlere Durchschnittskorngrößen solchermaßen beschaffen sind, daß ein Größenverhältnis zwischen den mittleren Durchschnittskorngrößen der großen Füllstoffteilchen und denjenigen der kleinen Füllstoffteilchen zwischen 10 : 1 und 2 : 1, bevorzugt zwischen 6 : 1 und 4 : 1 vorliegt. Füllstoffteilchen mit einer Korngröße < 0,1 µm sollen dabei nicht mehr als 10 % des Volumens aller Füllstoffteilchen ausmachen.

Die Teilchengröße wird gemäß den üblichen Verfahren bestimmt, wobei zur Teilchengrößenbestimmung die jeweils größten Abmessungen der Partikel herangezogen werden (vgl. beispielsweise B. Scarlett, Filtration & Separation, Seite 215, 1965). Das Mengenverhältnis zwischen großen und kleinen Füllstoffteilchen liegt im allgemeinen zwischen 4 : 1 und 1 : 4, bevorzugt 2 : 1 und 1 : 2, besonders bevorzugt bei 1 : 1.

Der Füllstoffanteil an den Gießharzen der vorliegenden Erfindung beträgt mindestens 30 Gew.-%. Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wird bereits bei geringen Gehalten der erfindungsgemäßen Verbindungen erreicht. Im

allgemeinen wird ein Anteil von 80 Gew.-% nicht überschritten, wobei als Richtwert ein Füllgehalt der Gießharze 50 bis 80 Gew.-% angegeben sei. Für die Verbesserung der thermischen Eigenschaften (Brandverhalten) ist ein Füllstoffgehalt von mindestens 50 Gew.-% und der gleichzeitige Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung erforderlich. Die Herstellung der Füllstoffe in den zweckmäßigen Korngrößen kann nach den bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Brechen und Mahlen.

## BEISPIELE

### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Herstellung von Plattenmaterial ohne erfindungsgemäßen Zusatz, mit 55 %  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt.

In Methylmethacrylat (MMA) wird die Menge Polymethylmethacrylat (PMMA) mit einem Mw von ca. 400.000 gelöst, so daß die Auslaufzeit des dadurch erhaltenen Sirups, gemessen mit einem DIN Becher mit einer Auslauföffnung von 4 mm, 150 Sekunden beträgt.

In 432,47 g eines auf diese Weise hergestellten Sirups werden 0,03 g 2,4-Dimethyl-6-tert.butylphenol, 0,5 g Glykoldimethacrylat, 1,0 g Soja-Lecithin Konzentrat STA der Fa. Lanco und 10,0 Diethylphthalat gelöst.

Am Dissolver werden unter mäßigem Rühren 4,5 g Aerosil® 200 (Degussa AG), 275 ALCOA® C33 (Fa. Alcoa) und 275 g ALCOA® C333 (Fa. Alcoa) in diesen MMA/PMMA Sirup eingetragen. Danach wird die Suspension mit dem Dissolver (Typ HD 75 der Fa. Getzmann, BRD) mit 20 m/sec. ca. 10 Minuten dispergiert. Am nächsten Tag wird in dieser Suspension mit einem Flügelrührer 1,5 g tert.-Butylperneodecanoat (75 % in Aliphaten) gelöst. Die eingeschlossenen Luftbläschen werden unter Anlegen eines Vakuums aus der Suspension entfernt.

Aus 2 Silikatglasscheiben (Dicke 6 mm) wird mit einer runden PVC-Schnur (Durchmesser 4 mm) eine Kammer gebaut. In den Zwischenraum der Silikatglaskammer wird die oben beschriebene Suspension eingefüllt und die Kammer verschlossen. Die Kammerfüllung wird in einem Wasserbad von 50 °C innerhalb von 3,5 Stunden ausgehärtet. Die Endpolymerisation wird innerhalb von 2 Stunden bei einer Temperatur von 110 °C durchgeführt. Bei Erreichen von Zimmertemperatur wird die Kammer entformt und der beidseitig hochglänzende Plattengießling entnommen.

## Beispiel 2

Herstellung von Plattenmaterial mit einem relativ hohen erfindungsgemäßen Zusatz an saurer, ungesättigter Verbindungen mit 55 % Al(OH)<sub>3</sub>-Gehalt.

Es wird verfahren analog dem Beispiel 1, wobei bei der Suspensionsherstellung dem Ansatz 30 g Methacrylsäure zugesetzt wird, wobei sich die Menge MMA/PMMA Sirup um 30 g reduziert.

### Beispiel 3

Herstellung von Plattenmaterial mit einem relativ niedrigen erfindungsgemäßen Zusatz an saurer, ungesättigter Verbindung, mit 55 %  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt.

Es wird verfahren analog dem Beispiel 1, wobei bei der Suspensionsherstellung dem Ansatz 5,0 g Methacrylsäure zugesetzt wird, wobei sich die Menge MMA/PMMA Sirup um 5,0 g reduziert.

### Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Herstellung von Plattenmaterial ohne erfindungsgemäßen Zusatz, mit 60 %  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt.

Es wird verfahren analog dem Beispiel 1, wobei bei der Suspensionsherstellung 300 g ALCOR® C33 und 300 g ALCOA® C333 verwendet werden, wobei sich die Menge MMA/PMMA Sirup um 50 g reduziert und die Auslaufzeit des Sirups, gemessen mit dem DIN-Becher 4 mm, 120 Sekunden beträgt.

### Beispiel 5

Herstellung von Plattenmaterial mit einem relativ hohen erfindungsgemäßen Zusatz an saurer, ungesättigter Verbindung mit 60 % Al(OH)<sub>3</sub>-Gehalt.

Es wird verfahren analog dem Beispiel 4 wobei bei der Suspensionsherstellung dem Ansatz 30 g Methacrylsäure zugesetzt wird, wobei sich die Menge MMA/PMMA-Sirup um 30 g reduziert.

### BEISPIELSTABELLE

	Zugfestigkeit ISO 527- 2/1b/5 [MPa]	E-Modul ISO 527- 2/1B/5 [MPa]	Biegefestigkeit ISO 178 [MPa]	B1-Test DIN 4102 bestanden
Beispiel 1 (Vergleichs- beispiel)	31,0	7100	59,0	nein
Beispiel 2	49,0	8300	74,0	ja
Beispiel 3	46,0	8000	72,0	nicht geprüft
Beispiel 4 (Vergleichs- beispiel)	32,0	8000	52,0	ja
Beispiel 5	50,0	9000	73,0	ja

Tabelle 1

Al(OH) <sub>3</sub> Gew.-%	Zusatz Gew.-%	Brand- verhalten VFT	Brandverhalten UL 94H13		Mechanik	
			verl. n. (sec.)	str. (mm)	E-Modul (mPa)	Zugfest. (mPa)
55	-	2			5964	25,7
55	3, Methacrylsäure	5			8021	48,6
60	-	5			7791	30,9
60	3, Methacrylsäure	5			9022	49,9
55	-	2			6929	28,9
55	3, Methacrylsäure	4			8554	49,3
55	2, Methacrylsäure	4			8388	48,3
55	1, Methacrylsäure	4			8139	45,8
55	0,5 Methacrylsäure	3			7964	45,9
55	-		15	9,6		
55	2, Methacrylsäure		0	10,0		
55	3, Methacrylsäure		0	5,0		

Tabelle 2

Al(OH) <sub>3</sub> Gew.-%	Zusatz Gew.-%	Brand- verhalten VFT	Brandverhalten UL 94H13		Mechanik	
			verl. n. (sec.)	str. (mm)	E-Modul (mPa)	Zugfest. (mPa)
55	-		88	13,2	7532	30,2
55	3, Methacrylsäureanhydrid		39	9,6	8352	38,9
55	3, Hydroxypropylmethacrylat		53	11,0	7900	37,5
55	3, Maleinsäureanhydrid		42	10,8	7482	35,2
55	3, Maleinsäure		39	11,6	8473	44,5
55	3, Acrylsäure		35	11,2	8690	45,6
55	3, N-Methoxymethylmeth- acrylamid		41	12,0	7479	31,0
55	3, Methacrylsäure		5	12,4	8020	40,6
55	3, 2-Hydroxyethyl- methacrylat		29	12,8	7442	35,8
55	3, Glycidylmethacrylat		39	11,0	7582	38,9
55	3, 2-Methacryloyloxyethyl- phosphat	Verbund				

Tabelle 3

CREANIT®	Al(OH) <sub>3</sub>	erfüllt B1	Rauchgas- temperatur °C	Restlängen (cm)
Roma 3525	55	nein	211	17, 20, 21, 19
Montreal 3726	60	ja	170	60, 58, 58, 59
Montreal 3726	60	ja	170	55, 57, 53, 58
Kent 3002	66	ja	167	31, 32, 33, 31
Kent 3002	66	ja	198	19, 17, 17, 17

Unter Creanit® versteht man ein Plattenmaterial aus Polymethylmethacrylat, welches mit mineralischen oder anderen Füllstoffen gefüllt ist. Die Bezeichnungen ROMA, MONTREAL und KENT stellen Farbnummern dar. Das Material wird von der Röhm GmbH vertrieben.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Polymerisierbare Harzmasse mit einem Gehalt an Füllstoffen, 10 - 80 Gew.-%, bezogen auf die Harzmasse, beträgt,

dadurch gekennzeichnet,

daß zur polymerisierbaren Harzmasse

- a) 0,01 - 5,0 Gew.-% an ethylenisch ungesättigten Comonomeren zugefügt werden

und

- b) 0,01 - 5,0 Gew.-% an Vernetzer zugefügt werden.

2. Polymerisierbare Harzmasse nach Anspruch 1

dadurch gekennzeichnet,

daß zu der Harzmasse 0,01 - 5,0 Gew.-% an ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder Derivaten hinzugefügt werden.

3. Polymerisierbare Harzmasse nach Anspruch 2

dadurch gekennzeichnet,

daß zu der Harzmasse 0,01 - 5,0 Gew.-% an ethylenisch ungesättigten Amiden und Anhydriden hinzugefügt werden.

4. Harzmasse gemäß Anspruch 1,  
  
dadurch gekennzeichnet,  
  
daß das ethylenisch ungesättigte Comonomere durch ein oder mehrere Hydroxygruppen substituiert ist.
  
5. Harzmasse gemäß Anspruch 1,  
  
dadurch gekennzeichnet,  
  
daß das ethylenisch ungesättigte Monomere Glycidylmethacrylat ist.
  
6. Polymerisierbare Harzmasse nach Anspruch 1,  
  
dadurch gekennzeichnet,  
  
daß als Füllstoff  $\text{Al}(\text{OH})_3$  verwendet wird.
  
7. Polymerisierbare Harzmasse nach Anspruch 1,  
  
dadurch gekennzeichnet,  
  
daß die Menge an Flammschutzmittel 5 Gew.-% nicht übersteigt.

8. Formkörper, hergestellt aus einem Material erhältlich nach einem, der vorhergehenden Ansprüche.
9. Verwendung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Formkörper.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05446

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08F2/44 C08F265/06

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 C08F

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	FR 2 389 645 A (ROHM AND HAAS CO.) 1 December 1978 (1978-12-01) cited in the application page 3, line 1 -page 3, line 23; claims 1,4	1-9
X	EP 0 253 211 A (DYNAMIT NOBEL AG.) 20 January 1988 (1988-01-20) cited in the application claim 1	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

13 December 1999

Date of mailing of the international search report

29/12/1999

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

Cauwenberg, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05446

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

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, no. 8,                      27 August 1973 (1973-08-27)                      Columbus, Ohio, US;                      abstract no. 43225, "BUBBLE FREE                      POLY(METHYL METHACRYLATE) SHEETS CONTAINING                      INORGANIC FILLERS."                      page 28; column 1;                      XP002125407                      abstract                      &amp; JP 07 322535 A (KANEGAFUCHI CHEM. IND.                      CO.)</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05446

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2389645	A	01-12-1978	US 4183991	15-01-1980
			AU 521155	18-03-1982
			AU 3563578	29-11-1979
			CA 1113668	08-12-1981
			DE 2818954	09-11-1978
			ES 469321	16-11-1978
			GB 1597213	03-09-1981
			JP 54010394	25-01-1979
			NL 7804689	06-11-1978
			SE 7804961	03-11-1978
EP 253211	A	20-01-1988	DE 3624142	25-02-1988
			AT 81141	15-10-1992
			CA 1305576	21-07-1992
			DE 3781960	05-11-1992
			ES 2052519	16-07-1994
			JP 63023912	01-02-1988
			US 4771095	13-09-1988
JP 7322535	A	08-12-1995	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05446

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08F2/44 C08F265/06

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08F

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 <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 389 645 A (ROHM AND HAAS CO.) 1. Dezember 1978 (1978-12-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 1 -Seite 3, Zeile 23; Ansprüche 1,4	1-9
X	EP 0 253 211 A (DYNAMIT NOBEL AG.) 20. Januar 1988 (1988-01-20) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> 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 nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Dezember 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/12/1999

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

Cauwenberg, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05446

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, no. 8,                      27. August 1973 (1973-08-27)                      Columbus, Ohio, US;                      abstract no. 43225, "BUBBLE FREE                      POLY(METHYL METHACRYLATE) SHEETS CONTAINING                      INORGANIC FILLERS."                      Seite 28; Spalte 1;                      XP002125407                      Zusammenfassung                      &amp; JP 07 322535 A (KANEGAFUCHI CHEM. IND.                      CO.)</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

inter: Sales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05446

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2389645 A	01-12-1978	US 4183991 A	15-01-1980
		AU 521155 B	18-03-1982
		AU 3563578 A	29-11-1979
		CA 1113668 A	08-12-1981
		DE 2818954 A	09-11-1978
		ES 469321 A	16-11-1978
		GB 1597213 A	03-09-1981
		JP 54010394 A	25-01-1979
		NL 7804689 A	06-11-1978
		SE 7804961 A	03-11-1978
		EP 253211 A	20-01-1988
AT 81141 T	15-10-1992		
CA 1305576 A	21-07-1992		
DE 3781960 A	05-11-1992		
ES 2052519 T	16-07-1994		
JP 63023912 A	01-02-1988		
US 4771095 A	13-09-1988		
JP 7322535 A	08-12-1995		