

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/5399, C08L 69/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00544 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04062 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juni 1999 (12.06.99) (30) Prioritätsdaten: 198 28 535.3 26. Juni 1998 (26.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Strasse 10, D-40547 Düsseldorf (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, 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). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: FLAME-RESISTANT POLYCARBONATE ABS MOULDING MATERIALS (54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-ABS-FORMMASSEN (57) Abstract The present invention relates to polycarbonate ABS moulding materials provided with phosphazenes and phosphorus and possessing outstanding flame protection qualities in addition to very good mechanical properties such as weld-line resistance or impact strength. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphazenen und Phosphorverbindungen ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die einen ausgezeichneten Flammenschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Bindenahtfestigkeit oder Kerbschlagzähigkeit aufweisen.		

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	Aserbaidshan	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						

Flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphazenen und Phosphorverbindungen
ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die einen ausgezeichneten Flamm-
schutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Bindahtfestigkeit oder Kerb-
schlagzähigkeit aufweisen.

10 In DE-A 196 16 968 werden polymerisierbare Phosphazenderivate, Verfahren zu
deren Herstellung und deren Verwendung als aushärtbare Bindemittel für Lacke,
Beschichtungen, Füllmittel, Spachtelmassen, Klebstoffe, Formteile oder Folien
beschrieben.

15 In WO 97/400 92 werden flammgeschützte Formmassen aus thermoplastischen Poly-
meren und unsubstituierten Phosphazenen (Typ $\text{PN}_{n-x}\text{H}_{1-y}$) beschrieben.

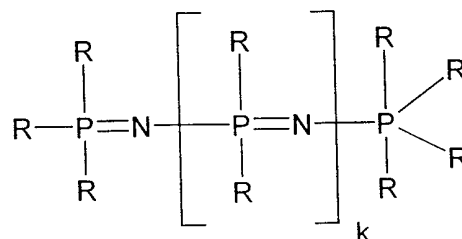
20 EP-A 728 811 beschreibt eine thermoplastische Mischung bestehend aus aromati-
schem Polycarbonat, Pfcopolymer, Copolymer und Phosphazenen, welche gute
Flammschutzeigenschaften, Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit aufwei-
sen.

Eine Kombination aus Phosphazenen und Phosphorverbindungen wird weder in WO
97400 92 noch in EP-A 728 811 beschrieben.

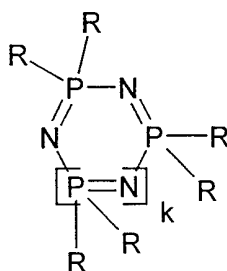
25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polycarbonat/ABS-
Formmassen mit einer ausgezeichneten Flammfestigkeit und Bindahtfestigkeit,
ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit und Span-
nungsrißstabilität. Dieses Eigenschaftsspektrum wird besonders bei Anwendungen
im Bereich Datentechnik wie etwa für Gehäuse von Monitoren, Druckern, Printern,
30 Kopierern usw. gefordert.

Es wurde nun gefunden, daß PC/ABS-Formmassen, die Phosphazene in Kombination mit Phosphorverbindungen und/oder Salzen von Phosphatverbindungen die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

- 5 Gegenstand der Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen enthaltend
- A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat
- 10 B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von
- B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
- 15 B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-20^{\circ}\text{C}$,
- 20 C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,
- D) 0,1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, insbesondere 5 bis 25 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphazene der Formeln
- 25



(Ia),



(Ib),

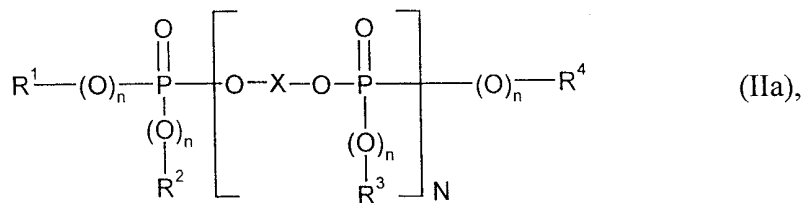
worin

5 R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, oder C₁- bis C₈- Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, C₆- bis C₂₀-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C₁-C₄-alkyl, steht,

10 k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 15 10 steht,

E) 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile, ausgewählt aus mindestens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IId),

20



(IIa),

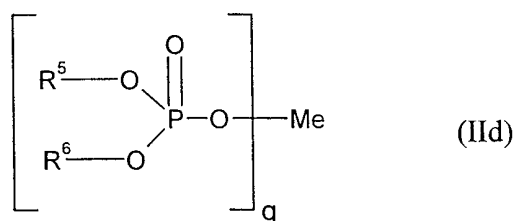
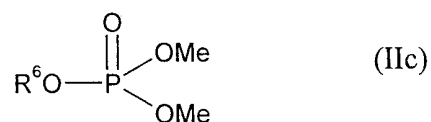
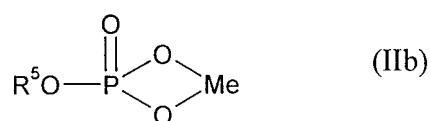
worin

R¹, R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl stehen,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1

N 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,



worin

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₂₄-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder

C₁-C₁₀-Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl bedeuten,

oder

5

R⁵ und R⁶ im Falle der Formel (IIId) eine Alkyl-Kette, vorzugsweise mit bis zu 6, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bilden,

10

Me für ein Metall, ausgewählt aus der 1. bis 3. Hauptgruppe und VIII, 1B und 2B der Nebengruppe des Periodensystems steht,

und q durch die Wertigkeit des Metallions bestimmt wird,

15

F) 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

Komponente A

20

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

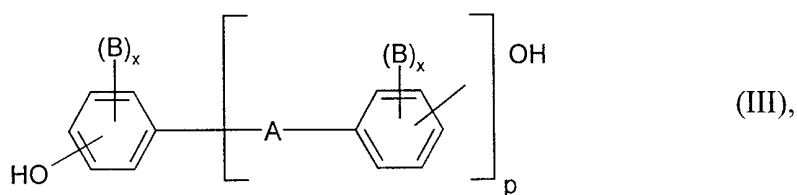
25

30

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-

wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweignern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

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

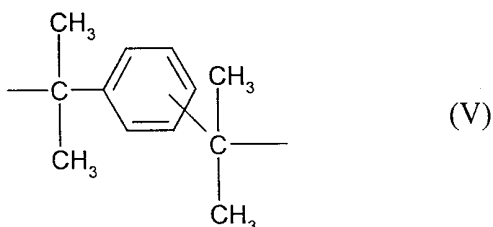
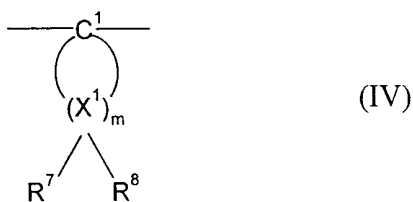


wobei

- 10 A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkylen, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (IV) oder (V)

15



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

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

5

R⁷ und R⁸ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

10

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁷ und R⁸ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-
15 (hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxylphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

20 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten
25 Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

30 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

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

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmes-
15 sung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

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

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A) können auch 1 bis
25 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-
30 haltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

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

5

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

10

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

Bei der Herstellung von Polyester-carbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

15

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyester-carbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 - C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

20

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

25

Die aromatischen Polyester-carbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

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

30

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretrichlorid oder
5 Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-
10 hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt,
15 Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.
20

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyester-carbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).
25

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

Komponente B

5

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

10

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$.

15

Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,5 μm , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

20

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_4)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

25

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

30

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

5

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

Für die Pffropfpolymerisate B geeignete Pffropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

10

Bevorzugte Pffropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-10^{\circ}\text{C}$ liegt.

15

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

20

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pffropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

25

Die Pffropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

30

Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

5

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

10

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

15

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

25

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

30

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage B.2 zu beschränken.

10

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

15

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

20

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

25

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

30

Komponente C

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

5

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

10

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

15

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

20

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

25

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekular-

30

gewichte $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

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

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

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

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

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

5 Pentaerythrit.

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

10

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

15

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

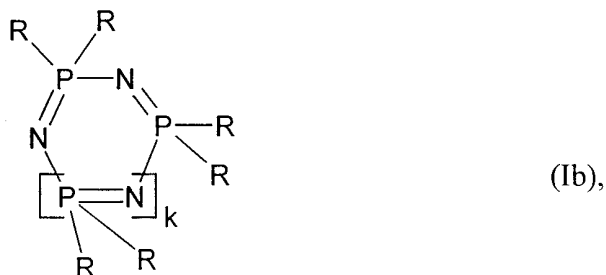
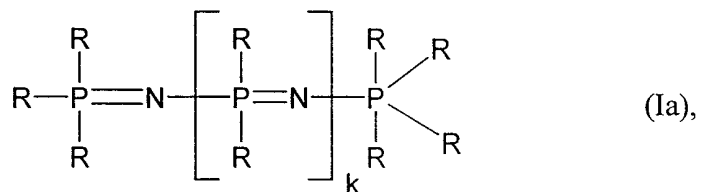
Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

20

Komponente D

Phosphazene gemäß Komponente D, welche gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind lineare Phosphazene gemäß Formel (Ia) und cyclische Phosphazene gemäß Formel (Ib)

25



5 wobei k und R die oben angegebene Bedeutung haben.

Beispielhaft seien genannt:

Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene.

10

Bevorzugt ist Phenoxyphosphazen.

Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (Ia) und (Ib) können
15 verschieden sein.

Die Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728 811, DE-A 1 961668 und WO 97/40092 beschrieben.

Komponente E

Die Komponente E umfaßt eine oder mehrere Phosphor-Verbindungen oder eine Mischung aus wenigstens einer Mono- und wenigstens einer Oligomeren-Phosphor-
5 verbindung der oben genannten Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IID).

In der Formel (IIa) haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4
10 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

15 X in der Formel (IIa) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen der Formel (III) ab wie z.B. Diphenylphenol, Bisphenol A bzw. von Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

20 n in der Formel (IIa) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

25

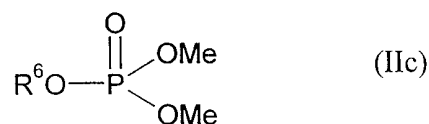
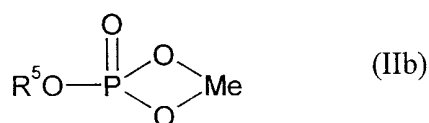
Als erfindungsgemäße Komponente E werden insbesondere Mischungen aus vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (IIa) beziehungsweise eines Gemisches von oligomeren Phosphorverbindungen in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf
30 die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen, eingesetzt.

Monophosphorverbindungen der Formel (IIa) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphensäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

Die Mischungen aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (I) weisen durchschnittliche N-Werte von 0,3 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6 auf.

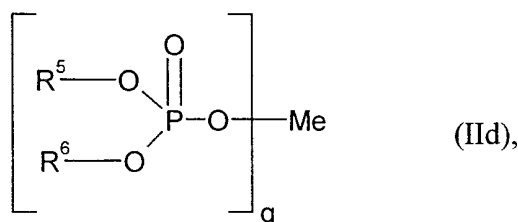
Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente E sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S.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

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Phosphorverbindungen Metallverbindungen von Monoestern der Phosphorsäure der Formel (IIb) und/oder (IIc),



25

oder Metallverbindungen von Diestern der Phosphorsäure gemäß Formel (IIId) enthalten



worin R⁵ und R⁶, Me und q die zuvor beschriebene Bedeutung haben.

5

R⁵ und R⁶ stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für gegebenenfalls halogeniertes (vorzugsweise durch Chlor und/oder Brom) C₁-C₁₅-, insbesondere C₁-C₁₀-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen (vorzugsweise Chlor und/oder Brom) und/oder C₁-C₆-, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-,
 10 iso-Propyl, substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl (wie Benzyl).

R⁵ und R⁶ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und
 15 chlorierten Derivate davon.

Geeignete Metalle Me stellen die 1. bis 3. Hauptgruppe sowie die Nebengruppe VIII, IB und IIB des Periodensystems (nach Mendelejew) dar, bevorzugt sind Metalle aus der 2. und 3. Hauptgruppe und der II. Nebengruppe.

20

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Metalle Mg, Ca, Ba, Bor, Al und Zn.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallverbindungen der Phosphorsäureester sind literaturbekannte Verfahren wie beispielsweise das Umesterungsverfahren ausgehend von Triestern der Phosphorsäure oder das Säurehalogenid-Verfahren, aus-
 25

gehend von Phosphorylchlorid geeignet (EP-A 0 801 116; J. Org. Chem. 1978, Vol. 43, Nr. 1, S. 24-31).

- 5 Vorzugsweise werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphorsäure-
ester die anorganischen Reaktionskomponenten in feinstteiliger Form eingesetzt. Die
durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind $\leq 1 \mu\text{m}$, vorzugsweise $\leq 200 \text{ nm}$.

Komponente F

- 10 Die fluorierten Polyolefine F sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstempe-
raturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise
von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50}
von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis $20 \mu\text{m}$. Im allgemeinen haben die
fluorierten Polyolefine F eine Dichte von 1,2 bis $2,3 \text{ g/cm}^3$. Bevorzugte fluorierte
15 Polyolefine F sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethy-
len(Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorier-
ten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht,
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von
Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite
20 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober
1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclo-
pedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New
York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).
- 25 Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch
Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freie Radikale
bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidi-
sulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vor-
zugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-
30 Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen
1,2 und $2,3 \text{ g/cm}^3$, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und $1 000 \mu\text{m}$ liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate F mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate B eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und F wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates F vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Pffropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pffropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat F bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weingstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren
5 sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
10 schutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat,
15 Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis F und
20 gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert,
25 wobei die Komponente F vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

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

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen.

5 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit und Bindahtfestigkeit und ihrer guten mechanischen Eigenschaften zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

10 Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büro-
15 maschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

- 20 1. Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge (FR)
2. Radkappen
3. Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten
4. Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung
5. Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke
- 25 6. Massagegeräte und Gehäuse dafür
7. Spielfahrzeuge für Kinder
8. Flächige Wandelemente
9. Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen
10. Heckspoiler
- 30 11. Wärmeisolierte Transportbehältnisse
12. Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren

13. Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen
14. Abdeckgitter für Lüfteröffnungen
15. Formteile für Garten- und Gerätehäuser
16. Gehäuse für Gartengeräte.

5

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele**Komponente A**

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

- 10 Pfpfopolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,40 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

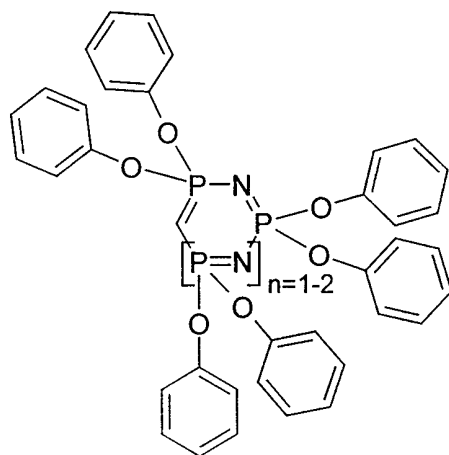
15

Komponente C

- 20 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D

Phenoxyphosphazen der Formel



5

Handelsprodukt P-3800 der Firma Nippon Soda Co., Ltd., Japan.

Komponente E

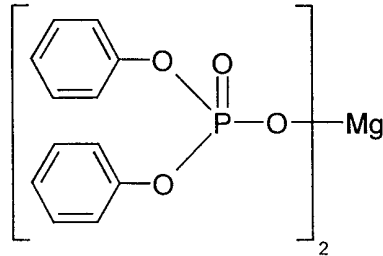
10 E.1 Triphenylphosphat, Disflamoll TP[®] der Firma Bayer AG, Leverkusen, Deutschland

E.2 m-Phenylen-bis(di-phenylphosphat), Fyrolflex[®] der Firma AKZO, Nobel Chemicals GmbH, 52349 Düren, Germany.

15

E.3 Diphenyl-diisopropyliden-bis(di-phenylphosphat), CR 741 der Daihachi Chemical Ind. Comp., Tokio, Japan.

E.4 Magnesiumdiphenylphosphat

5 **Komponente F**

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß o.g. Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat F in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 µm. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

15

Herstellung von F

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

25

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

5

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm.

10 Zur Ermittlung der Bindahtfestigkeit wird die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 an der Bindaht von beidseitig ausgespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur 260°C) der Dimension 170 x 10 x 4 mm gemessen.

15 Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wurde an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Verarbeitungstemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wurde eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper wurden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wurde über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

20

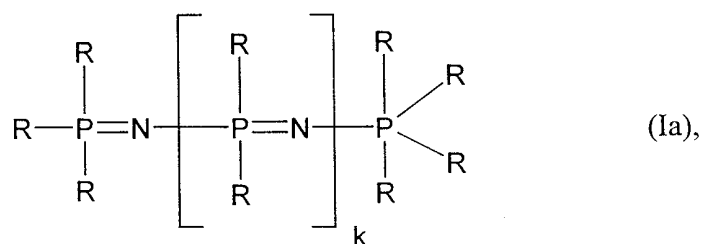
Tabelle: Formmassen und ihre Eigenschaften

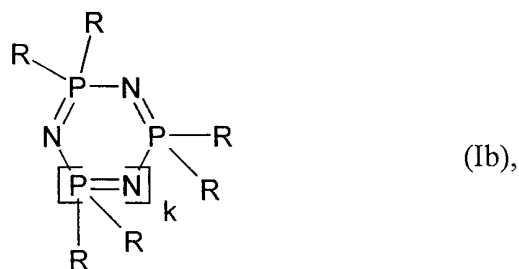
	1 (Vgl.)	2	3	4	5	6	7
Komponente							
A	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
B	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
C	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4
D	15,0	12,0	9,0	12,0	9,0	6,0	12,0
E.1	-	-	-	-	-	1,5	-
E.2	-	3,0	6,0	-	-	4,5	-
E.3	-	-	-	3,0	6,0	-	-
E.4	-	-	-	-	-	-	3,0
F	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
ak (ISO 180/1A)	51	55	55	58	60	53	62
Vicat B 120 (ISO 306)	103	98	95	100	97	99	104
UL 94 V 1,6 mm	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
ESC-Verhalten Bruch bei ε_x [%]	1,6	1,8	1,8	2,0	2,0	2,0	2,4*
a _n (Bindenaht) (DIN 53 453)	14,0	18,5	15,9	17,5	19,5	12,2	15,3

*kein Bruch

Patentansprüche:

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend
 - 5 A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyester-carbonat
 - B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von
 - 10 B.1) 5 bis 95 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren auf
 - B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glas-umwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$
 - 15 C) 0 bis 45 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalky-lenterephthalate,
 - D) 0,1 bis 50 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt aus
 - 20 der Gruppe der Phosphazene der Formeln



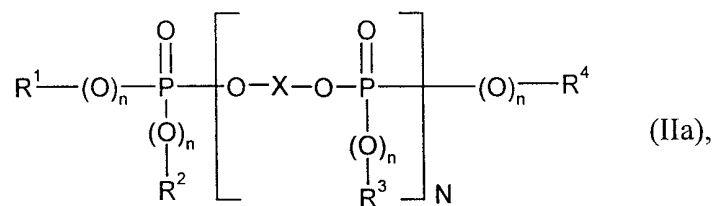


worin

5 R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils
gegebenenfalls halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, oder C₁-C₈-
Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen
substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, C₆ bis
C₂₀-Aryloxy, oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl steht und

10 k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15 steht,

E) 0,5 bis 20 Gew.-Teile ausgewählt aus mindestens einer Phosphorver-
bindung der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IId),



15

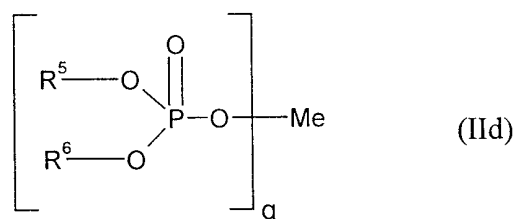
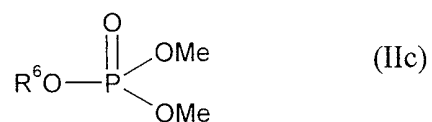
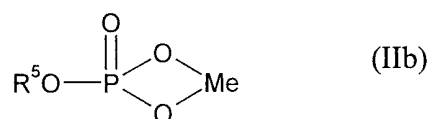
worin

20 R¹, R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls
halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch
Alkyl und/oder Halogen substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl,
C₆- bis C₂₀-Aryl oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl stehen,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1

N 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten;



worin

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₂₄-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₁₀-Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl bedeuten,

oder

R⁵ und R⁶ im Falle der Formel (IIId) eine Alkyl-Kette bilden,

Me für ein Metall, ausgewählt aus der 1. bis 3. Hauptgruppe und VIII, 1B und 2B der Nebengruppe des Periodensystems steht,

und q durch die Wertigkeit des Metallions bestimmt wird,

5

F) 0 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend

10

60 bis 98,5 Gew.-Teile A

1 bis 40 Gew.-Teile B

0 bis 30 Gew.-Teile C

2 bis 35 Gew.-Teile D

1 bis 18 Gew.-Teile E und

15

0,1 bis 1 Gew.-Teile F

3. Formmassen gemäß Anspruch 1 und 2 enthaltend

2 bis 25 Gew.-Teile B

20

5 bis 25 Gew.-Teile D

2 bis 15 Gew.-Teile E

0,1 bis 0,5 Gew.-Teile F.

25

4. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 2 bis 25 Gew.-Teile C.

5. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} oder Komponente B 0,05 bis 5 μm beträgt.

30

6. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} 0,1 bis 0,5 μm beträgt.

7. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Vinylmonomere
B.1 Gemische aus
- 5 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten
Vinylaromaten und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₄)-Alkylester und
- B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-
C₈)-Alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren sind.
- 10
8. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfgrund-
lage B.2 ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk aus der Gruppe be-
stehend aus Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, Acrylat-, Polyurethan-,
Silikon-, Chlorpren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.
- 15
9. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente D
ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Propoxyphosphazen, Phenoxy-
phosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkyl-
phosphazene.
- 20
10. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche enthaltend wenigstens
ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel,
Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.
- 25
11. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche enthaltend weitere
Flammschutzmittel, welche verschieden sind von Komponente E.
12. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei die
Komponenten A bis F und gegebenenfalls weiteren Zusätzen vermischt und
30 schmelzcompoundiert werden.

13. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.
14. Formkörper, hergestellt aus Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 11.
- 5 15. Gehäuseteile, gemäß Anspruch 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K5/5399 C08L69/00

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 C08K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 728 811 A (MITSUBISHI) 28 August 1996 (1996-08-28) cited in the application claims --- -/--	1,9

☒ 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 September 1999

Date of mailing of the international search report

06/10/1999

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

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04062

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 377 (C-1225), 15 July 1994 (1994-07-15) & JP 06 100785 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 12 April 1994 (1994-04-12) abstract -& DATABASE WPI Section Ch, Week 9419 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 94-156806 XP002116351 " Dripping resistant, flame retardant thermoplastic resin compsn - contains dripping inhibitor resin of non-softening vinyl! contg. silicone resin and/or poly:phosphazene and phosphorus-contg flame retarder " abstract ----	1,9
A	WO 97 40092 A (BASF) 30 October 1997 (1997-10-30) cited in the application page 17, line 25; claims 1,2; example 11 -----	1,9,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04062

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 728811 A	28-08-1996	JP 9053009 A	25-02-1997
JP 06100785 A	12-04-1994	NONE	
WO 9740092 A	30-10-1997	DE 19615230 A	23-10-1997
		EP 0894114 A	03-02-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04062

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08K5/5399 C08L69/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 728 811 A (MITSUBISHI) 28. August 1996 (1996-08-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche --- -/--	1,9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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. September 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/1999

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

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04062

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 377 (C-1225), 15. Juli 1994 (1994-07-15) & JP 06 100785 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 12. April 1994 (1994-04-12) Zusammenfassung -& DATABASE WPI Section Ch, Week 9419 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 94-156806 XP002116351 " Dripping resistant, flame retardant thermoplastic resin compsn - contains dripping inhibitor resin of non-softening vinyl! contg. silicone resin and/or poly:phosphazene and phosphorus-contg flame retarder " Zusammenfassung	1,9
A	WO 97 40092 A (BASF) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 17, Zeile 25; Ansprüche 1,2; Beispiel 11	1,9,15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04062

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 728811	A	28-08-1996	JP	9053009 A	25-02-1997
JP 06100785	A	12-04-1994	KEINE		
WO 9740092	A	30-10-1997	DE	19615230 A	23-10-1997
			EP	0894114 A	03-02-1999