

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/92399 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 5/523**, 5/521, C08L 69/00
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05782
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2001 (21.05.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 27 341.6 2. Juni 2000 (02.06.2000) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, 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, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **DERR, Torsten** [DE/DE]; Johann-Hendel-Strasse 15, 41542 Dormagen (DE). **ECKEL, Thomas** [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, 41540 Dormagen (DE). **ZOBEL, Michael** [DE/DE]; Schirmer Strasse 18, 50825 Köln (DE). **WITTMANN, Dieter** [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, 51375 Leverkusen (DE). **SEIDEL, Andreas** [DE/DE]; Kroschstrasse 14, 41542 Dormagen (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/92399 A1

(54) Title: NON-INFLAMMABLE, TRANSLUCENT POLYCARBONATE MOLDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE TRANSLUZENTE POLYCARBONAT-FORMMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to non-inflammable, translucent polycarbonate molding materials containing oligophosphate and special, fluorinated polyolefins. Said materials exhibit excellent flame protection properties and resistance to chemicals.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige transluzente Polycarbonat-Formmassen, enthaltend Oligophosphate und spezielle, fluorierte Polyolefine, die einen ausgezeichneten Flammschutz und Chemikalienbeständigkeit aufweisen.

Flammwidrige transluzente Polycarbonat-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige transluzente Polycarbonat-Formmassen, enthaltend Oligophosphate und spezielle, fluorierte Polyolefine, die einen ausgezeichneten Flammschutz und optische Eigenschaften (Transluzenz) sowie gute Chemikalienbeständigkeit aufweisen.

US-A 4 220 583 beschreibt transluzente flammgeschützte Polycarbonat-Formmassen, die geringe Mengen an teilweise fluorierten Polyolefine sowie geringe Mengen an organischen Alkali- oder Erdalkalisalze enthalten und gute Zähigkeit aufweisen.

EP-A 415 072 beschreibt transparente flammgeschützte Polycarbonat-Formmassen, die mit Silylarylsiloxy-Einheiten flammfest ausgerüstet wurden.

Die Formmassen gemäß US-A 4 220 583 und EP-A 415 072 zeigen jedoch nicht immer eine zufriedenstellende Eigenschaftskombination hinsichtlich des Fließverhaltens, Verarbeitungsverhalten und der Chemikalienbeständigkeit.

EP-A 173 856 offenbart Polycarbonat-Formmassen, die spezielle thermoplastische Polycarbonate auf Basis tetraalkylierter Diphenole, aromatische Phosphatester und Tetrafluorethylenpolymerisate enthalten. Es wird beschrieben, dass bei Zusatz von Polytetrafluorethylen transluzente Mischungen erzielt werden können. Die Formmassen weisen Nachteile hinsichtlich des Fließverhaltens und der Chemikalienbeständigkeit auf.

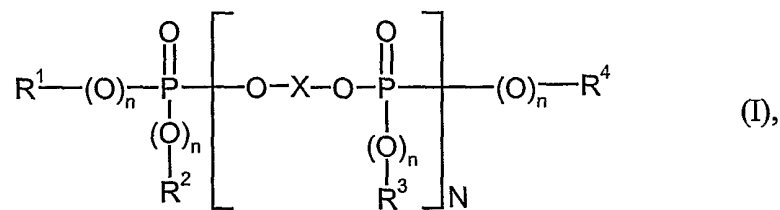
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, flammgeschützte PC-Formmassen bereitzustellen, welche sich durch ein hohes Maß an Flammschutz, insbesondere kurze Nachbrennzeiten, gutes Verarbeitungsverhalten und gute mechanische Eigenschaften sowie transluzente Eigenschaften auszeichnen. Damit sind diese Formmassen insbe-

sondere für solche Anwendungen geeignet, bei denen Kontakt mit speziellen Medien wie z.B. Lösungsmittel, Schmiermittel, Reinigungsmittel usw. auftreten kann.

Es wurde nun gefunden, dass modifizierte Polycarbonat-Formmassen, die Oligo-
 5 phosphphate und spezielle Zubereitungen von fluorierten Polyolefinen enthalten, das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Polycarbonat-Zusammensetzungen, enthaltend

- 10 A) 70 bis 99,5, vorzugsweise 80 bis 99, insbesondere 85 bis 98,5 Gew.-Teile Polycarbonat und
 B) 0,5 bis 18, vorzugsweise 0,7 bis 15, insbesondere 0,9 bis 11 Gew.-Teile Phosphorverbindungen der Formel (I)



15

worin

20 R¹, R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

25 n unabhängig voneinander 0 oder 1,

N eine Zahl zwischen 0,1 und 10,

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten,

5

und

C) 0,01 bis 0,7, vorzugsweise 0,05 bis 0,5, insbesondere 0,05 bis 0,4 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins,

10

dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer-Zusammensetzungen transluzent sind.

Die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten ergibt 100.

15 Unter Transluzenz wird im erfindungsgemäßen Sinne die Eigenschaft verstanden, Licht durch ein Material zwar durchzulassen, es aber durch kleine feste, lichtundurchlässige Partikel im Material so abzulenken, dass Objekte hinter dem Material nicht mehr klar zu erkennen sind. Je nach Konzentration der lichtundurchlässigen Partikel im Material gibt es daher schwache bis starke Transluzenz. Transluzente
20 Materialien sind immer lichtdurchlässig. Transparente Materialien würden Licht unabgelenkt und ungestreut durchlassen (glasähnlich).

Erfindungsgemäß wird Transluzenz in 5 Stufen klassifiziert (von (0) transparent bis
25 (4) lichtundurchlässig) mit jeweils abnehmender Transparenz bzw. zunehmender Transluzenz.

(0) nicht transluzent (voll transparent, durchscheinend wie Glas oder reines Polycarbonat (komplett durchsichtig)

30 (1) minimal transluzent (fast transparent, fast durchscheinend wie Glas, wenige feste Partikel erkennbar)

(2) schwach transluzent (leicht milchig, aber noch transparent)

(3) transluzent (milchig, aber noch transparent)

5

(4) nicht transluzent, nicht transparent (lichtundurchlässig)

Zusammensetzungen, die die Klassen (1) bis (3) aufweisen sind erfindungsgemäß. D.h. man kann Objekte, z.B. ein Schriftstück, das hinter einer 3,2 mm starken Probe
10 des Materials liegt problemlos lesen. Desweiteren könnte man beim Einsatz des Materials in DV-Gehäusen (z.B. Mobiltelefone, Computer, Monitore, Drucker) einer Wandstärke von 3,2 mm, das Innenleben eines Gerätes noch klar erkennen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich durch eine optimale
15 Eigenschaftskombination zwischen Transluzenz und Transparenz aus und sind in der Bewertung in die Klassen (1) bis (3) eingeteilt. Besonders bevorzugte Zusammensetzungen sind solche, die die Bewertung (1) und (2) aufweisen.

Komponente A

20

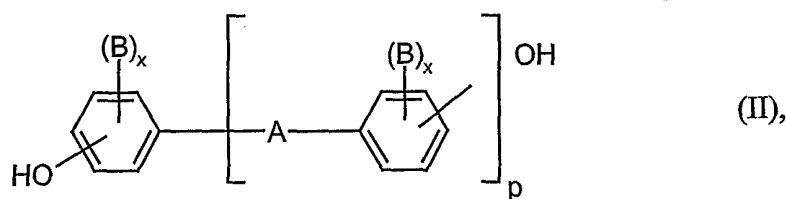
Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-
carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-
spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Pub-
25 lishers, 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).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von
30 Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-

geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

5

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

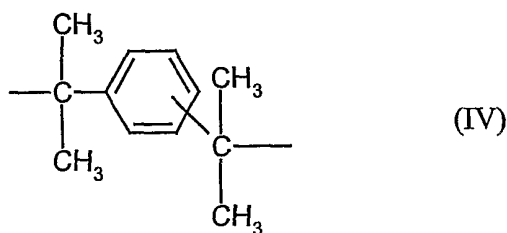
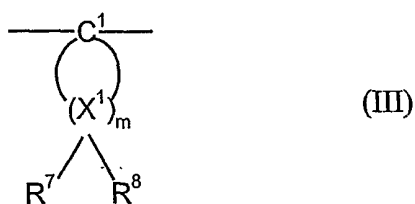


10 wobei

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

15

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



20

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

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

5

p 1 oder 0 sind, und

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

10

X¹ Kohlenstoff und

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.

15

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

20

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derviate 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.

25

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 Kettenabbrécher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 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-
den Kettenabbréchern beträgt im Allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

15

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

20

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 dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

25

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw.

30

nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-A 3 334 782 beschrieben.

5 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.

10 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.

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

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

20 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 C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂-C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

25 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.

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

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

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder 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-hydroxyphenyl)-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, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

20

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.

25

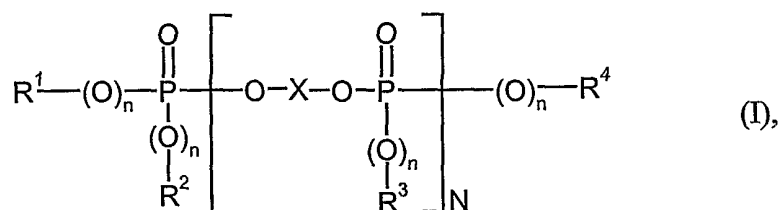
Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid bei 25°C).

30

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

5 Komponente B

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammenschutzmittel Phosphorverbindungen gemäß Formel (I),



10

in der die Reste die o.g. Bedeutungen haben.

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 können ihrerseits mit Alkylgruppen, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl.

20 X in der Formel (I) bedeutet bevorzugt einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich bevorzugt von Diphenolen der Formel (II) ab.

n in der Formel (I) ist vorzugsweise gleich 1.

25

N kann Werte von 0,1 bis 10 annehmen, bevorzugt sind Werte von 0,7 bis 5, besonders bevorzugt 0,7 bis 3, insbesondere 0,9 bis 1,5. Als erfindungsge-

mäße Komponente B können auch Mischungen verschiedener Phosphate gemäß Formel (I) eingesetzt werden. In diesem Fall kann N die oben genannten Werte als Durchschnittswerte annehmen. In den Gemischen können auch Monophosphorverbindungen ($N=0$) enthalten sein.

5

Monophosphorverbindungen der Formel (I) sind insbesondere Tributylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphensäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid. Besonders bevorzugte Monophosphorverbindung ist Triphenylphosphat.

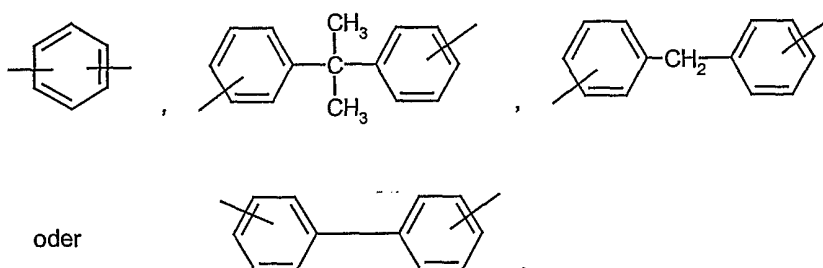
10

Die gemittelten N-Werte können bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für N berechnet werden.

15

X steht besonders bevorzugt für

20



25

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

Komponente C

Die fluorierten Polyolefine C sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstempe-
raturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise
5 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 μm . Im Allgemeinen haben die fluo-
rierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Poly-
olefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexa-
10 fluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Poly-
olefine 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 623-
654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970,
15 Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia",
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).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch
20 Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freie Radi-
kale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumper-
oxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C ,
vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z.B. US-
Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen
25 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 μm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine C werden in Form von Emulsion
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 oder in Form von Pulver mit mittleren
30 Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3
eingesetzt.

Erfindungsgemäß werden die fluorierten Polyolefine C in Form spezieller Zubereitungen eingesetzt:

5 C.1) als koagulierte Mischung mit mindestens einem Vinyl(Co)polymer, wobei das fluorierte Polyolefin C bzw. Polyolefingemisch als Emulsion mit mindestens einer Emulsion der Komponenten gemischt und anschließend koaguliert wird.

10 oder

C.2) als Masterbatch mit mindestens einem Vinyl(co)polymer, wobei das fluorierte Polyolefin C als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat des Vinyl(co)polymers vermischt und in der Schmelze, im Allgemeinen bei Temperaturen von 208°C bis 330°C in den üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken, compoundiert wird.

15

Erfindungsgemäße Komponenten C können auch dadurch erhalten werden, dass geeignete Vinylmonomere in Gegenwart von fluorierten Polyolefin-Emulsionen polymerisiert werden.

20

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate 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

25

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

30

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).

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

10

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

Die (Co)Polymerisate sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

15

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.

20

Bevorzugt sind reine PTFE-Pulver (PTFE = Polytetrafluorethylen) oder PTFE-Zubereitungen mit hohem PTFE-Anteil.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont (Wilmington, Delaware, USA) als

30

Teflon® 30 N oder von der Firma Dyneon GmbH (Burgkichen, Deutschland) als Hostaflon® angeboten.

5 Im Masterbatch liegt das Gewichtsverhältnis von Vinyl(co)Polymerisat zum fluorierten Polyolefin bei 95:5 bis 5:95, vorzugsweise 70:30 bis 30:70. Besonders bevorzugt beträgt der PTFE-Gehalt >40 % und <70 %.

10 Geeignete fluorierte Polyolefin-Pulver sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® CFP 6000 N oder von der Firma Dyneon GmbH (Burgkichen, Deuthschland) als Hostaflon® TF 2071 angeboten.

15 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weitere Zusatzstoffe und Polymere oder Gemische hieraus, wobei die Auswahl der Zusatzstoffe und Polymere so getroffen wird, dass diese die Transluzenz der Fommasse und das gewünschte Eigenschaftsprofil nicht wesentlich beeinträchtigen. Besonders vorteilhaft sind solche Polymere oder Copolymere, die mit Polycarbonat mischbar sind. Im Folgenden sind einige mögliche Zusatzstoffe aufgeführt.

20 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können feinstteilige anorganische Verbindungen enthalten. Diese anorganischen Verbindungen umfassen Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe oder der 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5. Hauptgruppe oder der 4. bis 8. Nebengruppe mit den Elementen Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und/oder Silicium.

25

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, Eisenoxide, NaSO₄, BaSO₄, Vanadiumoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein, zwei, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwend-
5 bar. Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

10 Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d₅₀, ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach W. Scholtan et al.
15 Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

20 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die
25 Cofällung von Dispersionen der Komponenten B oder C mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weiterhin wenigstens eines der
30 üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrit-tetrastearat, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe

sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten, sofern das gewünschte Eigenschaftsprofil nicht nachteilig beeinflusst wird. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Hydroxyether, bevorzugt in kleinen Mengen, enthalten.

- 5 Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
schutzmittels enthalten, sofern das gewünschte Eigenschaftsprofil nicht negativ
beeinflusst wird. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische
Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorga-
10 nische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie
Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie
Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetabo-
rat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammonium-
molybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid
15 und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt. Als Flammenschutzmittel können
weiterhin auch Monophosphatverbindungen, oligomere Phosphatverbindungen der
Mischungen davon eingesetzt werden. Solche Phosphorverbindungen sind in EP-A
363 608, EP-A 345 522 und DE-OS 197 21 628 beschrieben.
- 20 Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis C und
gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pig-
menten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, Füll- und
Verstärkungsstoffe werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in
bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen
25 Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcom-
poundiert und schmelzextrudiert, vorzugsweise in Extrudern.

- Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl suk-
zessive 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.

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 Büromaschinen, 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:

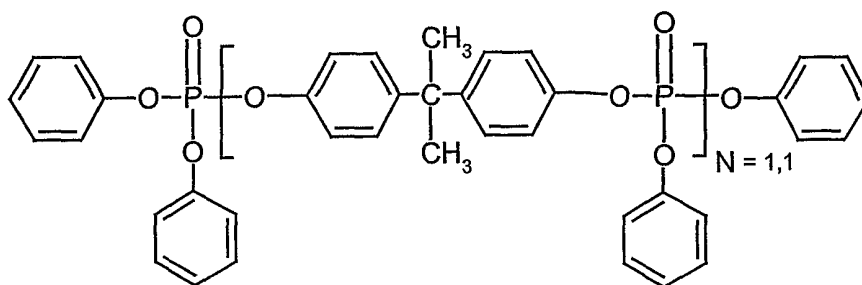
Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, Flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

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

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 Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,278, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

10

Zur Bestimmung des angegebenen zahlengemittelten N-Wertes wurden zuerst die Anteile der oligomeren Phosphate durch HPLC-Messungen bestimmt:

- | | | |
|----|-------------------------------|------------------------------------|
| 15 | Säulentyp: | LiChrosorp RP-8 |
| | Elutionsmittel im Gradienten: | Acetonitril/Wasser 50:50 bis 100:0 |
| | Konzentration: | 5 mg/ml |

- 20 Aus den Anteilen der einzelnen Komponenten (Mono- und Oligophosphate) wurde dann nach bekannten Verfahren der zahlengewichteten N-Mittelwert berechnet.

Komponente C

- | | | |
|----|-------------------------------|--|
| 25 | C.1 Blendex [®] 449: | PTFE-Präparat der Firma General Electric Plastics aus 50 Gew.-% PTFE und 50 Gew.-% Styrol/Acrylnitril-Copolymer. |
|----|-------------------------------|--|

C.2: PTFE-Pulver Teflon CFP 6000 N (DuPont, Wilmington, Delaware, USA)

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

5

Das Mischen der Komponenten mit den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln erfolgt auf einer Doppelwellenextruder ZSK 25. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

10

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³ bei Raumtemperatur.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³.

15

Die Flammwidrigkeit wird nach UL 94V bestimmt, die Gesamtnachbrennzeit wird ebenfalls nach UL 94 V bestimmt.

20

Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Presstemperatur 220°C, untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung ϵ_x in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wird über die Rissbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

25

Die MVR-Messung (melt-volume-rate) (240/5) [cm³/10 min] erfolgt nach ISO 1133. Die Messung der Viskosität erfolgt nach DIN 54 811.

Tabelle 1**Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen**

	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3	Beispiel 1	Beispiel 2
A	100	95	93	92,5	96,1
B	-	6	6	5,5	3,25
C-1	-	-	-	0,5	0,25
C-2	-	-	1	-	-
Vicat B 120 [°C]	144,4	124,9	124,3	125,9	133
a_k ISO 180 1A [kJ/m ²] RT	10,9	6,4	6,5	6,9	6,3
ESC-Verhalten Bruch bei Ex [%]	0,6	0,4	0,4	0,4	0,6
Bewertung 1,6 mm UL 94 V	V2	n.b.*	V0	V0	V0
Gesamtnachbrennzeit [sec.]	54		6	17	14
MVR	7,9	17,85	14,6	14,9	-
Viskosität 260°C 1 000 Pa.s ⁻¹	584	365	370,0	403	-
Transluzenz	0 trans- parent	0 trans- parent	4 undurch- sichtig	1 erfin- dungs- gemäß	3 erfin- dungs- gemäß

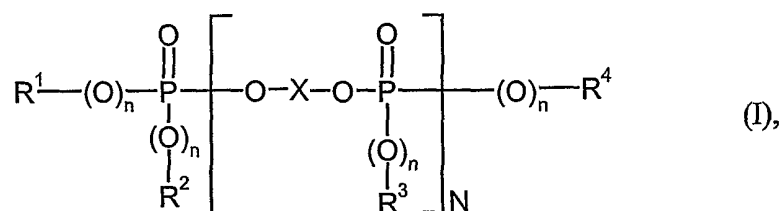
* n.b. = nicht bestanden

- Die erfindungsgemäßen Formmassen (Beispiel 1 und 2) zeigen die gewünschte Eigenschaftskombination aus exzellentem Flammschutz, guten mechanischen Eigenschaften, einem guten Fließverhalten bei ausgezeichneten optischen Eigenschaften (Transluzenz). Vergleichsbeispiel 1 und 2 (ohne PTFE) zeigen zwar hervorragende Transparenz, bieten aber keinen ausreichenden Flammschutz. Vergleichsbeispiel 3 (mit reinem PTFE-Pulver) ist zwar ausgezeichnet flammwidrig jedoch nicht transparent/transluzent.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend

- 5 A) 70 bis 99,5 Gew.-Teile Polycarbonat,
 B) 0,5 bis 18 Gew.-Teile Phosphorverbindung der Formel (I)



worin

10

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl,

15

n unabhängig voneinander, 0 oder 1

N eine Zahl zwischen 0,1 und 10,

20

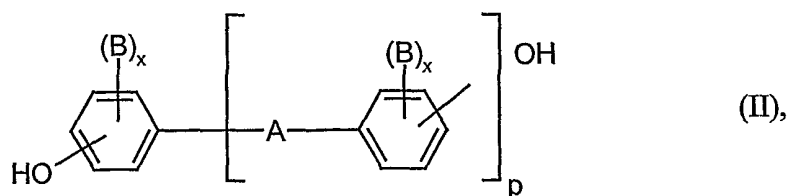
X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten,

25

C) 0,01 bis 0,7 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung transluzent ist.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend 80 bis 99 Gew.-Teile Polycarbonat.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2 enthaltend 0,7 bis 15 Gew.-Teile Phosphorverbindung der Formel (I).
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 3 enthaltend 0,05 bis 0,5 fluoriertes Polyolefin.
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 4, enthaltend fluoriertes Polyolefin, wobei das fluorierte Polyolefin als Pulver in Form einer koagulierten Mischung mit mindestens einem Vinyl(co)polymer oder in Form eines Präcompounds oder Masterbatchs zugesetzt wurde.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 5, enthaltend Phosphorverbindungen der Formel (I), worin 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 stehen und die aromatischen Gruppen unsubstituiert oder substituiert sein können.
7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 6, enthaltend Phosphorverbindungen der Formel (I), worin X sich von Diphenolen der Formel (II) ableitet:

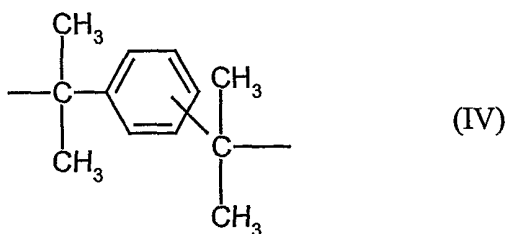
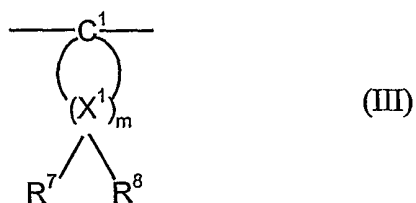


wobei

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

5

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



10

B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl oder Halogen,

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

15

p 1 oder 0 sind, und

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

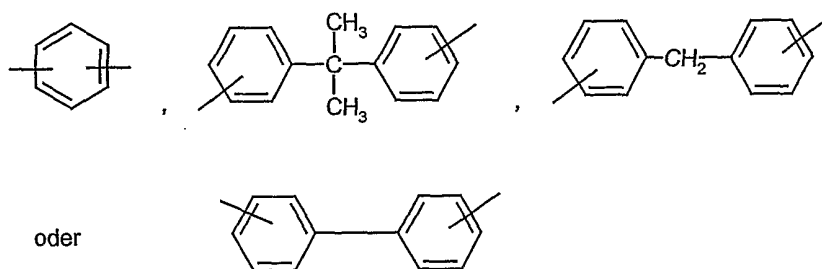
20

X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7 bedeuten,

mit der Maßgabe, dass an mindestens einen Atom X^1 , R^7 und R^8 gleichzeitig Alkyl sind.

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 7, enthaltend Phosphorverbindungen der Formel (I), worin N 0,7 bis 5 bedeutet.
9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 8, enthaltend Phosphorverbindungen der Formel (I), worin N 0,7 bis 3 bedeutet.
10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 9, enthaltend eine Mischung von Phosphaten gemäß Formel (I).
11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 10, wobei X in Formel (I) für



steht.

12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 11, enthaltend Tributylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid oder Mischungen hieraus oder Mischungen mit Oligophosphaten.

13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 12, enthaltend 0,05 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.
- 5 14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 13, enthaltend weitere Zusatzstoffe ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe bestehend aus feinstteiligen anorganischen Verbindungen, Füll- und Verstärkungstoffen und üblichen Additiven.
- 10 15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14 enthaltend mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.
- 15 16. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 15, wobei man die einzelnen Komponenten vermischt und compoundiert.
17. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 16 zur Herstellung von Formkörpern und Formteilen.
- 20 18. Formkörper und Formteile, erhältlich aus Zusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1 bis 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/05782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/523 C08K5/521 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 7 C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 07, 29 September 2000 (2000-09-29) & JP 2000 109670 A (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP), 18 April 2000 (2000-04-18)	1-4, 6, 8-10, 12, 13, 16-18
Y	abstract	1-18
Y	EP 0 682 081 A (DAICEL CHEM) 15 November 1995 (1995-11-15) claims 1, 8-11	1-18
A	EP 0 173 869 A (BAYER AG) 12 March 1986 (1986-03-12) claims 1, 6	1-18
A	DE 197 34 667 A (BAYER AG) 18 February 1999 (1999-02-18) claims 1, 5, 12-14	1-18

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

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

8 August 2001

Date of mailing of the international search report

17/08/2001

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

Rose, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05782

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000109670 A	18-04-2000	US 6177492 B	23-01-2001
EP 0682081 A	15-11-1995	JP 7304943 A	21-11-1995
		JP 8120169 A	14-05-1996
		CN 1113250 A	13-12-1995
		SG 30376 A	01-06-1996
		US 6022917 A	08-02-2000
		US 5627228 A	06-05-1997
		US 5994433 A	30-11-1999
EP 0173869 A	12-03-1986	DE 3430234 A	27-02-1986
		JP 61062556 A	31-03-1986
DE 19734667 A	18-02-1999	AU 8733098 A	01-03-1999
		BR 9811885 A	22-08-2000
		CN 1266451 T	13-09-2000
		WO 9907778 A	18-02-1999
		EP 1003807 A	31-05-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05782

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/523 C08K5/521 C08L69/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 07, 29. September 2000 (2000-09-29) & JP 2000 109670 A (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP), 18. April 2000 (2000-04-18)	1-4,6, 8-10,12, 13,16-18
Y	Zusammenfassung	1-18
Y	EP 0 682 081 A (DAICEL CHEM) 15. November 1995 (1995-11-15) Ansprüche 1,8-11	1-18
A	EP 0 173 869 A (BAYER AG) 12. März 1986 (1986-03-12) Ansprüche 1,6	1-18
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. August 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/08/2001

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

Rose, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 34 667 A (BAYER AG) 18. Februar 1999 (1999-02-18) Ansprüche 1,5,12-14 -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05782

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2000109670 A	18-04-2000	US 6177492 B	23-01-2001
EP 0682081 A	15-11-1995	JP 7304943 A	21-11-1995
		JP 8120169 A	14-05-1996
		CN 1113250 A	13-12-1995
		SG 30376 A	01-06-1996
		US 6022917 A	08-02-2000
		US 5627228 A	06-05-1997
		US 5994433 A	30-11-1999
EP 0173869 A	12-03-1986	DE 3430234 A	27-02-1986
		JP 61062556 A	31-03-1986
DE 19734667 A	18-02-1999	AU 8733098 A	01-03-1999
		BR 9811885 A	22-08-2000
		CN 1266451 T	13-09-2000
		WO 9907778 A	18-02-1999
		EP 1003807 A	31-05-2000