

(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  
4. April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/26886 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08L 69/00**,  
51/04 // (C08L 69/00, 51:04) (C08L 51/04, 69:00)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10560

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. September 2001 (13.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 47 483.7 26. September 2000 (26.09.2000) DE  
100 59 608.8 1. Dezember 2000 (01.12.2000) DE  
101 05 714.8 8. Februar 2001 (08.02.2001) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WARTH, Holger**  
[DE/DE]; Pommernallee 18, 41539 Dormagen (DE).  
**ECKEL, Thomas** [DE/DE]; Pfauenstr. 51, 41540  
Dormagen (DE). **WITTMANN, Dieter** [DE/DE];  
Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 41, 51375 Leverkusen (DE).  
**KRATSCHMER, Silke** [DE/DE]; Augustastr. 19, 47829  
Krefeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZW.

(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, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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.

(54) Title: COPOLYCARBONATE-BASED COMPOSITION

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG AUF BASIS VON COPOLYCARBONATEN

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic copolycarbonate compositions and to shaped bodies containing the same that have improved stress fracture resistance and thermostability.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft thermoplastische Copolycarbonat-Zusammensetzungen und diese enthaltende Formkörper mit erhöhter Spannungsrissbeständigkeit und Thermostabilität.



WO 02/26886 A1

**Zusammensetzung auf Basis von Copolycarbonaten**

5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Polycarbonat-Zusammensetzungen und diese enthaltende Formkörper mit erhöhter Spannungsrisssbeständigkeit und Thermostabilität.

10 Die Spannungsrisssbeständigkeit von Formkörpern aus Polymeren ist bei deren Herstellung und beim Gebrauch der Formkörper immer dann wichtig, wenn ein Kontakt zu Ölen, Reinigungsmitteln und Alkoholen erfolgt. Insbesondere für den Automobilbau und andere Außenanwendungen werden seit langem möglichst chemikalienresistente Formkörper gesucht, die einerseits tieftemperaturbeständig sind, andererseits eine hohe Thermostabilität aufweisen. Die Aufgabe bestand also darin, ein Polycarbonatblend zu finden, das über ein verbessertes Spannungsrisssverhalten und erhöhte Thermostabilität im Vergleich zu Polycarbonatblends, die Polycarbonat aus reinem 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan als Bisphenol enthalten, zeigt, andererseits aber die vorteilhaften Eigenschaften von Polycarbonatblends, wie eine ausgezeichnete Tieftemperaturzähigkeit, beibehält.

20 Es wurden nun bereits Copolycarbonate auf Basis von 4,4'-Dihydroxydiphenyl und 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan als besonders chemikalienresistent, hitzebeständig und schwer entflammbar beschrieben (vgl. JP-A 5 117 382, EP-A 0 544 407, US-A 5,470,938, US-A 5,532,324 und US-A 5,401,826), bei, im Vergleich zu handelsüblichem Polycarbonat aus reinem Bisphenol A, gleichen mechanischen Eigenschaften und Transparenz. Es findet sich im Stand der Technik jedoch keinerlei Hinweis darauf, dass diese Copolycarbonate vorteilhaft in Polycarbonatblends unter Erhalt der besonders guten Tieftemperatureigenschaften eingesetzt werden können.

30 Die JP-A 03 126 756 beschreibt thermoplastische Harzzusammensetzungen mit verbesserter Wärmeformbeständigkeit, Schlagfestigkeit, Öl- und Wasserbeständigkeit.

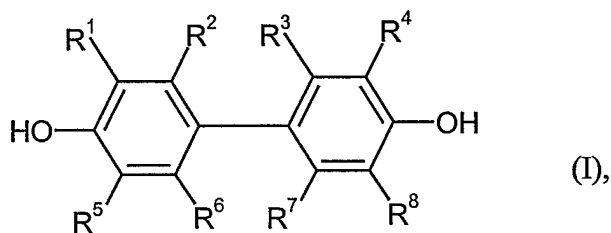
Diese Harze sind zusammengesetzt aus aromatischem Polyesterharz, aromatischem Polycarbonat und Butadienkautschuk.

Die EP-A 0 403 837 beschreibt thermoplastische Polycarbonat-Formmassen auf der Basis von substituierten Dihydroxydiphenylcycloalkanen, anderen aromatischen Polycarbonaten, beispielsweise auf der Basis von Bisphenol-A, und bepfropften, teilchenförmigen Dienkautschuken und deren Verwendung zur Herstellung von thermoplastischen Formkörpern. Aufgrund der Dihydroxydiphenylcycloalkane weisen diese Formmassen eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit unter Erhalt der guten Kerbschlagzähigkeit auf.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Polycarbonat-Zusammensetzungen mit verbesserter Spannungsrissbeständigkeit und verbesserter thermischer Stabilität bereitzustellen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch Copolycarbonat-Zusammensetzungen, enthaltend

A) 2 bis 98, vorzugsweise 5 bis 97, besonders bevorzugt 30 bis 95 Gewichtsteile eines thermoplastischen aromatischen Copolycarbonats, aufgebaut aus 0,1 Mol-% bis 46 Mol-% Verbindungen der Formel (I)



worin

$R^1$  bis  $R^8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$  bis  $C_8$ -Alkyl,  $C_1$  bis  $C_5$ -Cycloalkyl,  $C_6$  bis  $C_{10}$ -Aryl und  $C_7$  bis  $C_{12}$ -Aralkyl ist

und komplementäre Mengen, also 99,9 Mol % bis 54 Mol % an Diphenolen verschieden von Verbindungen der Formel (I),

5 B) 0,5 bis 50, vorzugsweise 2 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 Gewichtsteile mindestens eines Pfropfpolymerisats von

B1) 5 bis 90 Gewichtsteilen mindestens eines Vinylmonomeren und

10 B2) 95 bis 10 Gewichtsteilen eines Kautschuks mit einer Glasübergangstemperatur von  $\leq 10^{\circ}\text{C}$ .

Überraschend wurde festgestellt, dass bereits durch einen geringen Anteil von Struktureinheiten gemäß Formel (I) in der Polycarbonat-Zusammensetzung die Spannungsrisssbeständigkeit daraus erhaltener Formkörper deutlich verbessert wird.

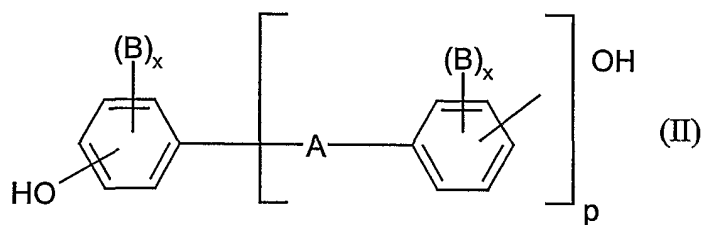
15 Die erfindungsgemäßen Copolycarbonate gemäß Komponente A) enthalten vorzugsweise 11 bis 34 Mol-% und besonders bevorzugt 26 bis 34 Mol-% Verbindungen der Formel (I).

20 Diphenole, die von Verbindungen der Formel (I) verschieden sind, sind entsprechend in komplementären Mengen, also 99,99 bis 54 Mol-%, vorzugsweise 89 bis 66 Mol-%, besonders bevorzugt 74 bis 66 Mol-%, enthalten.

25  $R^1$  bis  $R^8$  in Formel (I) stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl oder Halogen, besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder tert.-Butyl, besonders bevorzugt stehen alle für den gleichen Rest.

30 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl (DOD) und 4,4'-Dihydroxy-3,3'-5,5'-tetra-(tert.-Butyl)-diphenyl.

Bevorzugte Diphenole verschieden von Verbindungen der Formel (I) sind Diphenole der Formel (II)

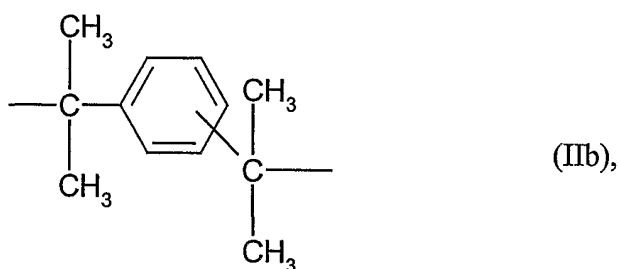
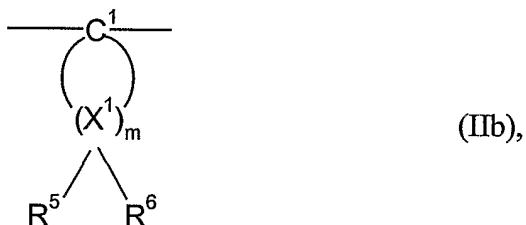


5 wobei

A C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-,  
-S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Hete-  
roatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

10

oder ein Rest der Formel (IIa) oder (IIb)



15

B jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor  
und/oder Brom

20 x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

5 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X<sup>1</sup> Kohlenstoff und

10 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (II) sind 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzol, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, insbesondere 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A).

15

Es können sowohl eine Verbindung der Formel (I), unter Bildung binärer Copolycarbonate, als auch mehrere Verbindungen der Formel (I) verwendet werden.

20 Ebenso können sowohl eine Verbindung der Formel (II), unter Bildung binärer Copolycarbonate, als auch mehrere Verbindungen der Formel (II) verwendet werden.

Die Edukte der Formel (I) und (II) können selbstverständlich Verunreinigungen, bedingt durch die Synthese, enthalten. Eine hohe Reinheit ist aber wünschenswert und anzustreben, daher werden diese Edukte mit der höchst möglichen Reinheit eingesetzt.

25

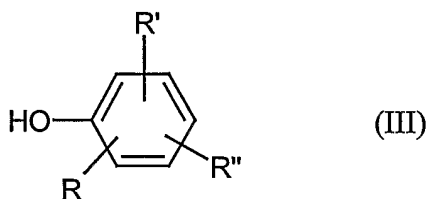
Gemäß DE-A 2 119 779 erfolgt die Herstellung von Polycarbonaten unter Beteiligung von Monomeren der Formel (I) vorzugsweise in Lösung, und zwar nach dem Phasengrenzflächenverfahren und dem Verfahren in homogener Phase.

30

Zur Herstellung von Polycarbonaten nach dem Phasengrenzflächenverfahren sei beispielhaft auf "Schnell", Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964 und auf Polymer Reviews, Volume 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, Kap. VIII, S. 325 und EP 971 790 verwiesen.

Daneben ist die Herstellung auch nach dem bekannten Polycarbonatherstellungsverfahren in der Schmelze (sogenanntes Schmelzeumesterungsverfahren) möglich, das z.B. in DE-A 19 64 6401 oder in DE-A 1 42 38 123 beschrieben ist. Daneben werden Umesterungsverfahren (Acetatverfahren und Phenylesterverfahren) beispielsweise in den US-A 3 494 885, 4 386 186, 4 661 580, 4 680 371, und 4 680 372, in den EP-A 26 120, 26 121, 26 684, 28 030, 39 845, 91 602, 97 970, 79 075, 146 887, 156 103, 234 913 und 240 301 sowie in den DE-A 1 495 626 und 2 232 977 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Copolycarbonate können verschiedene Endgruppen enthalten. Diese werden durch Kettenabbrecher eingeführt. Kettenabbrecher im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (III)



wobei

R, R' und R'' unabhängig voneinander H, gegebenenfalls verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>-Alkyl/Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub>-Alkaryl oder C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>-Aryl darstellen können, beispielsweise Butylphenol, Tritylphenol, Cumylphenol, Phenol, Octylphenol, bevorzugt Butylphenol oder Phenol.

Die Polycarbonate können geringe Mengen von 0,02 bis 3,6 mol % (bezogen auf die

Dihydroxyverbindung) an Verzweigern enthalten. Geeignete Verzweiger sind die für die Polycarbonatherstellung geeigneten Verbindungen mit drei und mehr funktionellen Gruppen, vorzugsweise solche mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen, beispielsweise 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)ethan und Isatinbiskresol.

5

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Molekulargewichte (Gewichtsmittel  $\bar{M}_w$ , gemessen z.B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 15.000 bis 80.000.

- 10 Die thermoplastischen, aromatischen Copolycarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden.

Weiterer Bestandteil der erfindungsgemäßen Polycarbonat-Zusammensetzungen ist das Pfropfpolymerisat gemäß Komponente B, das ein oder mehrere Pfropfpolymerisate

15 umfassen kann.

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

- 20 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

- 25 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate wie Anhydride und Imide ungesättigter Carbonsäuren wie Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid.

- 30 Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind



ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat. Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

- 5 Für die Pfropfpolymerisate B geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.
- 10 Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke, beispielsweise und bevorzugt auf der Basis von Butadien oder Isopren oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren beispielsweise gemäß B.1.1 und B.1.2. Die Komponente B.2 besitzt vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur von etwa  $<0^{\circ}\text{C}$ ,  
15 besonders bevorzugt von  $<-20^{\circ}\text{C}$ . Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,2 bis 1  $\mu\text{m}$ . Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk, gegebenenfalls mit bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf die Kautschukgrundlage) Comonomer ausgewählt aus Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen  
20 hieraus.

- Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie in der DE-A 2 035 390 oder in der DE-A 2 248 242 oder in Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980),  
25 S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.% (in Toluol gemessen).

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

Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-A 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 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylester, 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 Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

20

25

- Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei 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.

5

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens drei 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 beispielsweise Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt  
15 von mindestens 60 Gew.% aufweisen.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 und DE-A 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 Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

30 Die Copolycarbonat-Zusammensetzung kann als weitere Bestandteile Polymere gemäß Komponente C enthalten.

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

- 5 Die Copolycarbonat-Zusammensetzungen kann bis bis 45, bevorzugt bis zu 35 Gew.-Teile (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung) Polymere gemäß Komponente C) enthalten.

10 Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate wie Anhydride und Imide ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

15 C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

20

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, und/oder ungesättigte Carbonsäuren wie Maleinsäure und/oder Derivate, wie Anhydride und Imide, ungesättigter Carbonsäuren wie Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleinimid).

25

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

30

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 mittlere Molekulargewichte  $M_w$  (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 Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- oder 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-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-

(4- $\beta$ -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

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

10 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.

15 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.

20 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 (Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

25

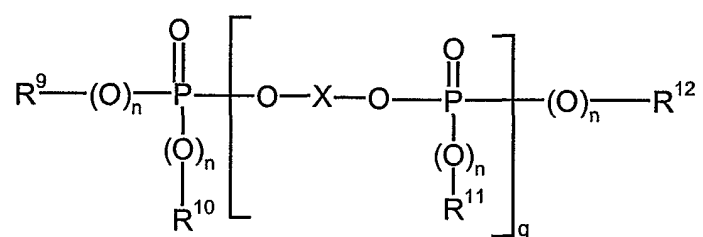
Die erfindungsgemäß Polycarbonatzusammensetzung kann Flammenschutzmittel enthalten, besonders bevorzugt werden phosphorhaltige Flammenschutzmittel.

30 Phosphorhaltige Flammenschutzmittel im erfindungsgemäßen Sinne sind besonders bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen von

mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammenschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

5

Bevorzugte Mono- und oligomere Phosphor- bzw. Phosphonsäureester sind Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IV)



10

worin

$\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$ , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes  $\text{C}_5$  bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_{20}$ -Aryl oder  $\text{C}_7$  bis  $\text{C}_{12}$ -Aralkyl,

15

$n$  unabhängig voneinander, 0 oder 1

20

$q$  0 bis 30 und

$X$  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

Bevorzugt stehen  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl. Die aromatischen Gruppen  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind

5 Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

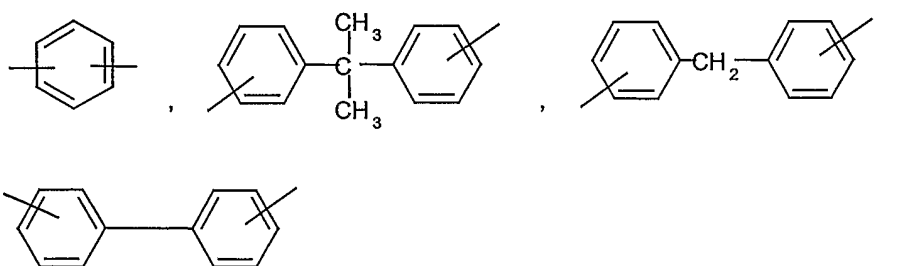
X in der Formel (IV) bedeutet bevorzugt einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich bevorzugt von Diphenolen der Formel (II) ab.

10

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

15 q steht für Werte von 0 bis 30. Bei Einsatz von Mischungen verschiedener Komponenten der Formel (IV) können Mischungen vorzugsweise zahlen-gemittelte q-Werte von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6 verwendet werden.

20 X steht besonders bevorzugt für



oder deren chlorierte oder bromierte Derivate, insbesondere leitet sich X von Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A oder Diphenylphenol ab. Besonders

25 bevorzugt leitet sich X von Bisphenol A ab.



Der Einsatz von oligomeren Phosphorsäureestern der Formel (IV), die sich vom Bisphenol A ableiten, ist besonders vorteilhaft, da die mit dieser Phosphorverbindung ausgerüsteten Zusammensetzungen eine besonders hohe Spannungsriß- und Hydrolysebeständigkeit sowie eine besonders geringe Neigung zur Belagsbildung bei der Spritzgussverarbeitung aufweisen. Desweiteren lässt sich mit diesen Flamm-  
5        mitteln eine besonders hohe Wärmeformbeständigkeit erzielen.

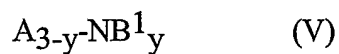
Die Monophosphate ( $q = 0$ ) und Oligophosphate ( $q = 1 - 30$ ) können auch als  
10        Mischungen eingesetzt werden.

Monophosphorverbindungen der Formel (IV) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Aryl-  
15        phosphate, Methylphosphonsäure-dimethylester, Methylphosphensäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

Die Phosphorverbindungen gemäß Formel (IV) sind bekannt (EP-A 363 608, EP-A  
20        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).

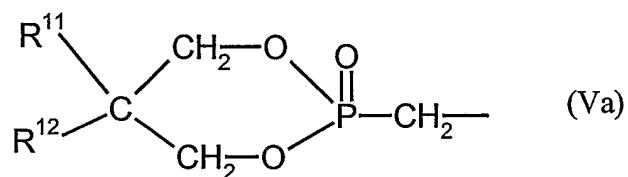
Die mittleren  $q$ -Werte können bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gel-permeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für  $q$  berechnet werden.  
25       

30        Phosphonatamine sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (V)



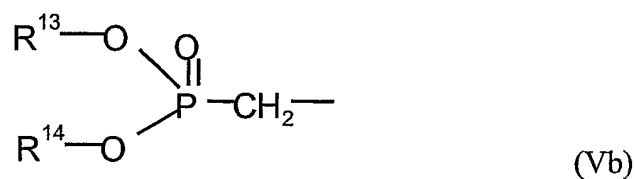
in welcher

5 A für einen Rest der Formel (Va)



oder (Vb)

10



steht,

15  $R^{11}$  und  $R^{12}$  unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, stehen,

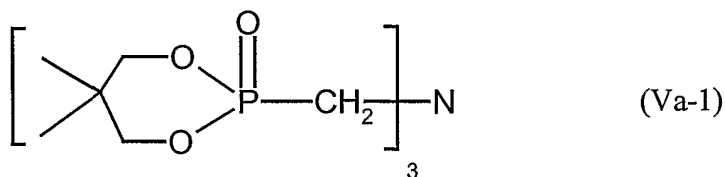
20  $R^{13}$  und  $R^{14}$  unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl stehen oder

$R^{13}$  und  $R^{14}$  zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkylen stehen,

25

y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

- B<sup>1</sup> unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl steht.
- 5 B<sup>1</sup> steht vorzugsweise unabhängig für Wasserstoff, für Ethyl, n- oder iso-Propyl, welche durch Halogen substituiert sein können, unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder Halogen substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl.
- 10 Alkyl in R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> steht unabhängig vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sek.- oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.
- Substituiertes Alkyl in R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> steht unabhängig vorzugsweise für durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, insbesondere für ein- oder zweifach
- 15 substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sek.- oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.
- C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl steht in R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig vorzugsweise für Phenyl, Naphthyl oder Binaphthyl, insbesondere o-Phenyl, o-Naphthyl, o-Binaphthyl, welche
- 20 durch Halogen (im allgemeinen ein-, zwei- oder dreifach) substituiert sein können.
- R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> können zusammen mit den Sauerstoffatomen, an die sie direkt gebunden sind, und dem Phosphoratom eine Ringstruktur bilden.
- 25 Beispielhaft und vorzugsweise werden genannt: 5,5,5',5',5,,,5,,,-Hexamethyltris-(1,3,2-dioxaphosphorinan-methan)amino-2,2',2,,,-trioxid der Formel (Va-1)

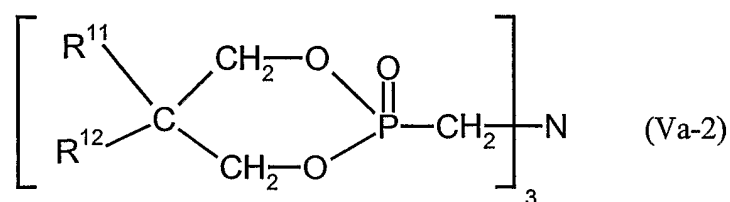


(Versuchsprodukt XPM 1000 Fa. Solutia Inc., St. Louis, USA) 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinane-2-methanamin, N-[[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-dichloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dichloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2 dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P,2-dioxid.

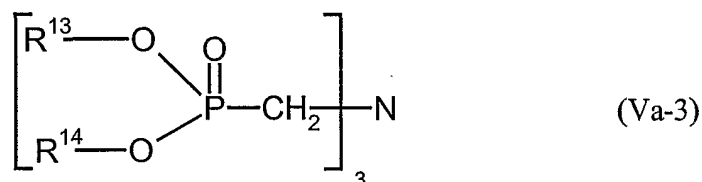
15

Bevorzugt sind weiterhin:

Verbindungen der Formel (Va-2) oder (Va-3)



20



wobei

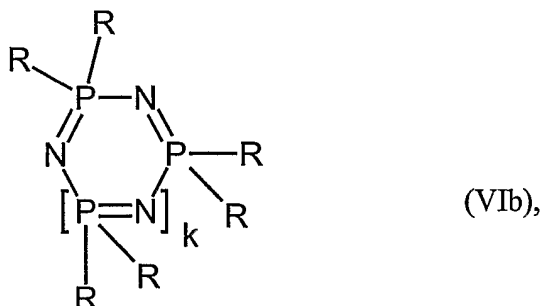
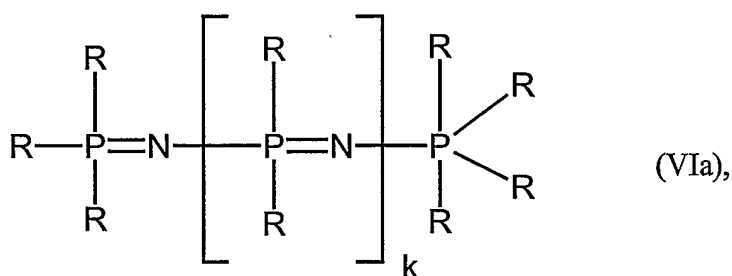
25 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Va-2) und (Va-1).

Die Herstellung der Phosphonatamine ist beispielsweise in US-A 5 844 028 be-

5

Phosphazene sind Verbindungen der Formeln (VIa) und (VIb)



10

worin

R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>- Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>- C<sub>4</sub>-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substitu-

15 C<sub>5</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, steht,

20

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

Beispielhaft seien genannt:

5 Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxy-phosphazen, Amino-phosphazen und Fluoralkylphosphazene.

Bevorzugt ist Phenoxyphosphazen.

10 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 verschieden sein.

Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728 811, DE-A 1 961 668 und WO 97/40092 beschrieben.

15

Die Flammenschutzmittel können allein oder in beliebiger Mischung untereinander oder in Mischung mit anderen Flammenschutzmitteln eingesetzt werden.

20

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

25

Die gefüllten oder verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

30

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden

Flammschutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammschutzmittel 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, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt. Solche Phosphorverbindungen sind in EP-A 363 608, EP-A 345 522 und DE-OS 197 21 628 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 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 schmelzkompondiert und schmelzextrudiert. Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit, insbesondere der kurzen Nachbrennzeit, und ihrer guten mechanischen Eigenschaften und ihre hohe Wärmeformbeständigkeit zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an mechanischen Eigenschaften.

Die Formmassen 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.

5 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Innen-  
ausbauteile für Schienenfahrzeuge, Radkappen, 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  
10 Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrich-  
tung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für Sanitär- und Bade-  
ausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Geräte-  
häuser, Gehäuse für Gartengeräte.

Weitere Anwendungen sind möglich

15 als Dateitechnikgeräte: Telekommunikationsgeräte wie Telefongeräte und Telefaxe,  
Computer, Drucker, Scanner, Plotter, Monitor, Tastatur, Schreibmaschine, Diktier-  
geräte, usw.,

20 als Elektrogeräte: Netzteile, Ladegeräte, Kleintransformatoren für Computer und  
Unterhaltungselektronik, Niederspannungstransformatoren, usw.,

als Gartengeräte: Gartenmöbel, Rasenmähergehäuse, Rohre und Gehäuse für Garten-  
bewässerung, Gartenhäuser, Laubsauger, Schredder, Häcksler, Spritzgeräte usw.,

25 im Möbelbereich: Arbeitsplatten, Möbellamine, Rolladenelemente, Büromöbel,  
Tische, Stühle, Sessel, Schränke, Regale, Türelemente, Fensterelemente, Bettkästen  
usw.,



als Sport-/Spielgeräte: Spielfahrzeuge, Sitzflächen, Pedale, Sportgeräte, Fahrräder, Tischtennisplatte, Heimtrainer, Golf-Caddys, Snow boards, Boots aussenteile, Campingartikel, Strandkörbe usw.,

- 5      im Bausektor innen/außen: Hausverkleidung, Profilleiste, Rohre, Kabel, Rolladenelemente, Briefkästen, Lampengehäuse, Dachziegel, Fliesen, Trennwände, Kabelkanäle, Fußbodenleiste, Steckdosen usw.

- 10     im Bereich der Kfz/Schienenfahrzeuge: Wand-, Decken-Verkleidungen, Sitzschalen, Sitze, Bänke, Tische, Gepäckablagen, Radkappen, Heckspoiler, Kotflügel, Heckklappen, Motorhauben, Seitenteile usw.

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

- 15      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 Zusammensetzungen.

- 20      Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

**Beispiele****Komponenten:**

- 5     A1     Copolycarbonat aus 30 Mol-% 4,4'-Dihydroxydiphenyl (DOD) und 70 Mol-% Bisphenol A mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 24970, bestimmt mittels Gaspermutationschromatografie gegen Polystyrol als Standard.
- 10    A2     Copolycarbonat wie A1 jedoch mit  $\bar{M}_w$  von 25620.
- A3     Copolycarbonat wie A1 jedoch mit  $\bar{M}_w$  von 25190.
- A4     Copolycarbonat wie A1 jedoch mit  $\bar{M}_w$  von 25050.
- 15    A5     Polycarbonat auf Basis Bisphenol A (Makrolon<sup>®</sup> 2600, Bayer AG, Leverkusen, Deutschland).
- 20    B     Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmig vernetzten Polybutadien-Kautschuk ( $d_{50} = 0,34 \mu\text{m}$ ) hergestellt durch Emulsionspolymerisation.
- 25    C     Styrol/Acrylnitril Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g gemessen in Dimethylformamid bei 20°C.

Additive (Stabilisator, Entformungsmittel).

Die erfindungsgemäßen Polycarbonat-Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man die Bestandteile sowie Additive bei Temperaturen von 240°C bis 300°C in einem Doppelschneckenextruder compoundiert.

- 5 Die Zusammensetzung ist in Tabelle 1 gezeigt.

**Tabelle 1**

Beispiel	1	2	3	4	Vergleich
A1	70	-	-	-	-
A2	-	70	-	-	-
A3	-	-	70	-	-
A4	-	-	-	70	-
A5	-	-	-	-	70
B	13	13	13	13	13
C	17	17	17	17	17
Additive	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85

- 10 Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen im Hinblick auf die Randfaserdehnung. Die Proben werden in einem Isooctanol/Toluol-Gemisch (1:1) über einen Zeitraum von 5 Minuten ausgewählten Randfaserdehnungen ausgesetzt. Bei der Vergleichsprobe ergibt die Randfaserdehnung von 1 % Kantenrisse, ansonsten war die Probe ohne Risse. Bei einer Dehnung von 1,2 % erfolgt Bruch. Die erfindungsgemäßen
- 15 Proben zeigen keine negativen Befunde. Bei einer Randfaserdehnung von 2,4 % traten in einem Zeitraum von 68 bis 150 Minuten auch in den erfindungsgemäßen Proben Risse auf.

- 20 OR: ohne Riss; KR: Kantenriss. Die Zeit gibt an, wie lange die Probe in dem Lösungsmittelgemisch bei der angegebenen Dehnung gehalten wird bis Risse, bzw. Bruch auftreten. "-" bedeutet kein Befund.

**Tabelle 2**      Randfaserdehnung

Beispiele	1	2	3	4	5 (Vergleich)
1,00%	-	-	-	-	KR/OR Bruch nach 5 min.
1,20%	-	-	-	-	Bruch nach 5 min.
2,4%	Bruch nach 150 Min.	Bruch nach 113 Min.	Bruch nach 87 Min.	Bruch nach 68 Min.	

5 In einem weiteren Versuch werden die Proben 14 Tage lang in Isooctanon/Toluol (1:1) konditioniert und anschließend bei einer Randfaserdehnung von 2,4 % die Zeit in Minuten bestimmt, bis Risse auftreten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 genannt.

**Tabelle 3**

Beispiele	1	2	3	4	5 (Vergleich)
Randfaserdehnung 2,4 % Bruch nach	76 Min.	30 Min.	38 Min.	33 Min.	sofort

10 Die Kerbschlagzähigkeit nach ISO 180 1A der erfindungsgemäßen Proben sowie des Vergleichs werden bei Raumtemperatur und 0°C bestimmt. Die in der Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit keine Verschlechterung gegenüber der Vergleichsprobe.

15

**Tabelle 4:**      Kerbschlagzähigkeit  $a_k$ 

Beispiele	1	2	3	4	5 (Vergleich)
$a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ] bei					
Raumtemperatur	80	88	84	82	84
0°C	65	62	61	63	68

Die Thermostabilität der Proben wird bei 290 und 300°C gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 wiedergegeben. Es werden Musterplättchen in den verschiedenen Temperaturen im Spritzguss hergestellt und diese dann optisch beurteilt.

5 **Tabelle 5:** Thermostabilität

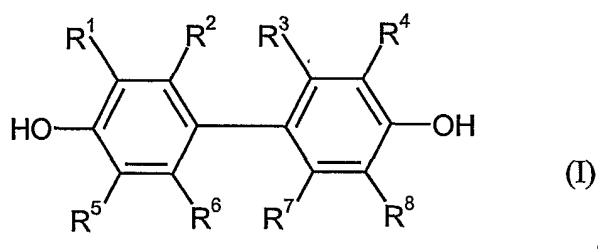
Beispiele	1	2	3	4	5 (Vergleich)
290°C	4	3	2	2	4
300°C	2	2	1	2	4-5

10 Je größer die Zahlen, desto stärker geschädigt ist die Probe, was sich durch Defekte an der Oberfläche zeigt. Die Zahlen 1 und 2 bedeuten keine bis minimale Oberflächen-defekte bzw. Schlierenbildung, 4 bis 5 bedeuten starke bis sehr starke Schlierenbildung. Es lässt sich erkennen, dass sämtliche erfingungsgemäßen Formmassen über eine verbesserte Thermostabilität als das Vergleichsbeispiel 5 verfügen.

**Patentansprüche**

## 1. Copolycarbonat-Zusammensetzungen, enthaltend

- 5 A) 2 bis 98 Gewichtsteile eines thermoplastischen aromatischen Copolycarbonats, aufgebaut aus 0,1 Mol-% bis 46 Mol-% Verbindungen der Formel (I)



10 worin

$R^1$  bis  $R^8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$  bis  $C_8$ -Alkyl,  $C_1$  bis  $C_5$ -Cycloalkyl,  $C_6$  bis  $C_{10}$ -Aryl und  $C_7$  bis  $C_{12}$ -Aralkyl ist

15

und komplementäre Mengen, also 99,9 Mol % bis 54 Mol % an Diphenolen verschieden von Verbindungen der Formel (I), und

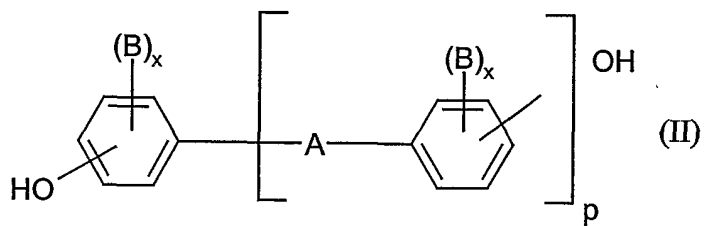
- 20 B) 1 bis 50 Gewichtsteile mindestens eines Pfropfpolymerisats von

B1) 5 bis 90 Gewichtsteilen mindestens eines Vinylmonomeren und

B2) 95 bis 10 Gewichtsteilen eines Kautschuks mit einer Glasübergangstemperatur von  $\leq 10^\circ\text{C}$ .

25

2. Copolycarbonat-Zusammensetzungen nach Anspruch 1, worin Komponente A zusätzlich zu dem Diphenol der Formel (I) aufgebaut ist aus Diphenolen der Formel (II)

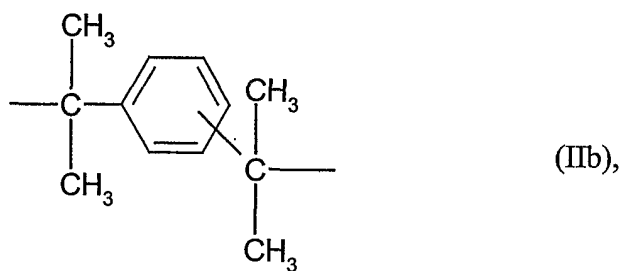
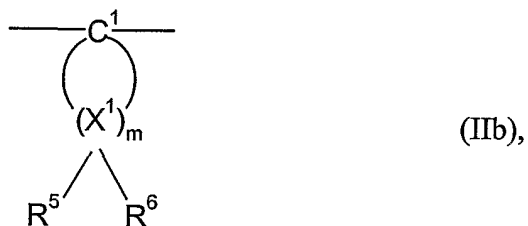


wobei

- 5            A    C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyliden, -O-, -SO-,  
                  -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, an das weitere aromatische gegeben-  
                  nenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (IIa) oder (IIb)

10



- 15            B    jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Halogen,
- x    jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- p    1 oder 0 sind, und

20

$R^5$  und  $R^6$  für jedes  $X^1$  individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,

$X^1$  Kohlenstoff und

5

m eine ganze Zahl von 4 bis 7 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom  $X^1$ ,  $R^5$  und  $R^6$  gleichzeitig Alkyl sind.

10 3. Copolycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das Diphenol der Formel (II) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) ist.

4. Copolycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, worin 0,1 bis 40 Gewichtsteile thermoplastisches Harz C enthalten ist.

15 5. Copolycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das thermoplastische Harz C ausgewählt ist aus

C1) Copolymerisat oder Mischungen von Copolymerisaten aus

20 C1.1) 50 bis 99 Gewichtsteilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder (Meth)acrylsäure( $C_1$ - $C_8$ )alkylester und

25 C1.2) 1 bis 50 Gewichtsteile Vinylcyanide und/oder (Meth)acrylsäure-( $C_1$ - $C_8$ )-alkylester und/oder Anhydride und Imide ungesättigter Carbonsäuren und

C2) Polyalkylenterephthalat oder Mischungen von Polyalkylenterephthalaten,

30 oder Mischungen hieraus.

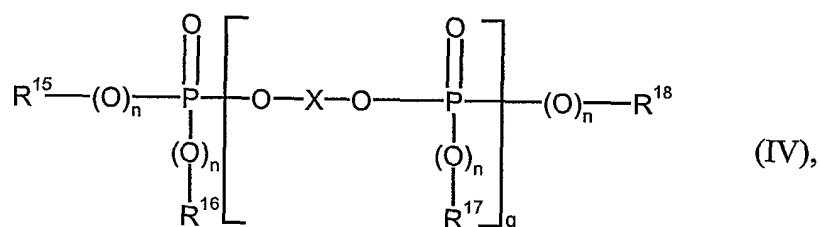


6. Copolycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin der Kautschuk B.2 ein Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Siliconkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dienkautschuk oder Gemischen hieraus ist.

5 7. Copolycarbonat-Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, enthaltend halogenfreies Flammschutzmittel.

8. Copolycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin das Flammschutzmittel eine Phosphorverbindung der Formel (IV)

10



worin

15  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_5$  bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_{10}$ -Aryl oder  $\text{C}_7$  bis  $\text{C}_{12}$ -Aralkyl,

$n$  unabhängig voneinander 0 oder 1

20  $q$  eine Zahl von 1 bis 5 oder bei Mischungen einen Mittelwert zwischen 1 und 5

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

25 bedeuten.

- 5
9. Copolycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Copolycarbonatkomponente aus 34 bis 26 Mol% an Monomer der Formel (I), sowie einem komplementären Gehalt an Monomer der Formel (II) aufgebaut sind.
- 10
10. Verwendung der Copolycarbonat-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 9 zur Herstellung von Formkörpern.
- 10
11. Verwendung der Copolycarbonat-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 9 für Außenanwendungen.
12. Verwendung der Copolycarbonat-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 9 im Automobilbereich.
- 15
13. Verwendung der Copolycarbonat-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 9 im Elektrobereich.
- 20
14. Formkörper, enthaltend eine thermoplastische Copolycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
15. Gehäuseteile enthaltend eine thermoplastische Copolycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/10560

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L69/00 C08L51/04 //(C08L69/00,51:04),(C08L51/04,69:00)

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 C08L

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

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

EPO-Internal, 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	DE 198 56 485 A (BAYER AG) 15 June 2000 (2000-06-15) page 2, line 50 -page 3, line 49; claims 1-12	1-15
X	GB 1 452 141 A (BAYER AG) 13 October 1976 (1976-10-13) claims 1-20	1-5
A	EP 0 970 997 A (CHEIL IND INC) 12 January 2000 (2000-01-12) claims 1-16	1-15
A	EP 0 019 127 A (BAYER AG) 26 November 1980 (1980-11-26) claims 1-10; table 1	1
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

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

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2001

Date of mailing of the international search report

02/01/2002

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

Decocker, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No  
PC 17/EP 01/10560

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

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 816 434 A (BASF AG) 7 January 1998 (1998-01-07) claims 1-10; table 1 -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10560

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19856485	A	15-06-2000	DE 19856485 A1	15-06-2000
			AU 3034600 A	26-06-2000
			BR 9915979 A	11-09-2001
			WO 0034389 A1	15-06-2000
			EP 1137710 A1	04-10-2001
GB 1452141	A	13-10-1976	DE 2329585 A1	02-01-1975
			AT 337992 B	25-07-1977
			AT 1023573 A	15-11-1976
			AU 6316873 A	05-06-1975
			BE 808228 A1	05-06-1974
			CA 1031481 A1	16-05-1978
			CH 590896 A5	31-08-1977
			DD 112466 A5	12-04-1975
			DK 658973 A	03-02-1975
			ES 421175 A1	01-07-1976
			FR 2234349 A1	17-01-1975
			IT 1000186 B	30-03-1976
			JP 1074871 C	30-11-1981
			JP 50017462 A	24-02-1975
			JP 56015669 B	11-04-1981
			NL 7316734 A ,B,	11-12-1974
			NO 464573 A	06-01-1975
			SE 7316430 A	10-12-1974
			SU 584797 A3	15-12-1977
			US 4172103 A	23-10-1979
EP 0970997	A	12-01-2000	EP 0970997 A2	12-01-2000
			GB 2339431 A	26-01-2000
			JP 2000063655 A	29-02-2000
EP 0019127	A	26-11-1980	DE 2918883 A1	20-11-1980
			EP 0019127 A1	26-11-1980
			JP 55151057 A	25-11-1980
EP 0816434	A	07-01-1998	DE 19626156 A1	08-01-1998
			EP 0816434 A1	07-01-1998
			JP 10060246 A	03-03-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10560

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L69/00 C08L51/04 //(C08L69/00,51:04),(C08L51/04,69:00)

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

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

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

EPO-Internal, 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	DE 198 56 485 A (BAYER AG) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Seite 2, Zeile 50 -Seite 3, Zeile 49; Ansprüche 1-12	1-15
X	GB 1 452 141 A (BAYER AG) 13. Oktober 1976 (1976-10-13) Ansprüche 1-20	1-5
A	EP 0 970 997 A (CHEIL IND INC) 12. Januar 2000 (2000-01-12) Ansprüche 1-16	1-15
A	EP 0 019 127 A (BAYER AG) 26. November 1980 (1980-11-26) Ansprüche 1-10; Tabelle 1	1
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf 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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Dezember 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/01/2002

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

Decocker, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10560

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 816 434 A (BASF AG)  7. Januar 1998 (1998-01-07)  Ansprüche 1-10; Tabelle 1  -----</p>	1-15

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10560

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19856485 A	15-06-2000	DE 19856485 A1 AU 3034600 A BR 9915979 A WO 0034389 A1 EP 1137710 A1	15-06-2000 26-06-2000 11-09-2001 15-06-2000 04-10-2001
GB 1452141 A	13-10-1976	DE 2329585 A1 AT 337992 B AT 1023573 A AU 6316873 A BE 808228 A1 CA 1031481 A1 CH 590896 A5 DD 112466 A5 DK 658973 A ES 421175 A1 FR 2234349 A1 IT 1000186 B JP 1074871 C JP 50017462 A JP 56015669 B NL 7316734 A ,B, NO 464573 A SE 7316430 A SU 584797 A3 US 4172103 A	02-01-1975 25-07-1977 15-11-1976 05-06-1975 05-06-1974 16-05-1978 31-08-1977 12-04-1975 03-02-1975 01-07-1976 17-01-1975 30-03-1976 30-11-1981 24-02-1975 11-04-1981 11-12-1974 06-01-1975 10-12-1974 15-12-1977 23-10-1979
EP 0970997 A	12-01-2000	EP 0970997 A2 GB 2339431 A JP 2000063655 A	12-01-2000 26-01-2000 29-02-2000
EP 0019127 A	26-11-1980	DE 2918883 A1 EP 0019127 A1 JP 55151057 A	20-11-1980 26-11-1980 25-11-1980
EP 0816434 A	07-01-1998	DE 19626156 A1 EP 0816434 A1 JP 10060246 A	08-01-1998 07-01-1998 03-03-1998