

(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
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050755 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 5/523**, C08L 69/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012994
- (22) Internationales Anmeldedatum:
20. November 2003 (20.11.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 56 316.0 3. Dezember 2002 (03.12.2002) 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): **SEIDEL, Andreas [DE/DE]**; Birnenweg 5, 41542 Dormagen (DE). **ECKEL, Thomas [DE/DE]**; Pfauenstr. 51, 41540 Dormagen (DE). **WARTH, Holger [DE/DE]**; Pommernallee 18, 41539 Dormagen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (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, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten 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, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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: POLYCARBONATE MOLDING COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: POLYCARBONAT-FORMMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to compositions containing: C) 40 to 99.5 parts by weight of aromatic polycarbonate and/or of polyester carbonate, and; D) 0.5 to 60 parts by weight of graft polymer with a graft base that differs from that of polybutadiene rubber. The inventive compositions are characterized in that the polycarbonate or polyester carbonate is a branched polymer based on trifunctional or tetrafunctional phenolic monomer units serving as branchers that, as polymerizable functional groups, can also comprise amine functionalities.

(57) Zusammenfassung: Zusammensetzungen enthaltend C) 40 bis 99,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat und D) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat, mit einer von Polybutadienkautschuk verschiedenen Pfropfgrundlage, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polycarbonat oder Polyestercarbonat um ein verzweigtes Polymer handelt, welches auf trifunktionellen oder tetrafunktionellen phenolischen Monomereinheiten als Verzweiger basiert, die als polymerisationsfähige funktionelle Gruppen auch Amin-Funktionalitäten enthalten können.

WO 2004/050755 A1

- 1 -

Polycarbonat-Formmassen

- Die Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte Zusammensetzungen auf Basis von verzweigtem Polycarbonat und speziellen, nicht auf Polybutadienkautschuk als Pfropfgrundlage beruhenden Pfropfpolymerisaten, die vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich Spannungsrißbeständigkeit unter Chemikalieneinfluss aufweisen. Insbesondere betrifft die Erfindung solche zuvor beschriebenen Zusammensetzungen, die mit halogenfreien Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet sind.
- 10 Die in WO 99/57198 beschriebenen Formmassen enthalten aromatische Polycarbonate, kautschukmodifizierte Pfropfcopolymere und Phosphor enthaltende Flammeschutzmittel mit der Maßgabe, dass der Fluorgehalt der Mischung 0,1 Gew.-% nicht übersteigt. Als Polycarbonat-Komponente können in den hier beschriebenen 15 Zusammensetzungen sowohl lineare als auch verzweigte Polymere eingesetzt werden. Besondere Vorteile, die sich bei Einsatz von verzweigten Typen insbesondere in Kombination mit Butadien-freien Pfropfpolymerisaten ergeben, werden nicht beschrieben.
- 20 In der DE-A 3 149 812 werden thermoplastische Formmassen mit verbesserter Verarbeitbarkeit beschrieben, die verzweigte Polycarbonate auf Basis von Tetracarbonsäuredianhydriden als Verzweigungsmittel sowie Pfropfpolymerisate des Typs ABS, AES und ASA enthalten. Vorteile von ASA- und AES-haltigen Zusammensetzungen gegenüber äquivalenten ABS-haltigen Formulierungen werden nicht 25 beschrieben.
- EP-A 496 258 beschreibt Zusammensetzungen, die mit speziellen triphenolischen Verbindungen verzweigtes Polycarbonat und weitere Polymerkomponenten wie beispielweise Styrolharze, Polyamid, Polyolefine und kautschukartige Elastomere enthalten. EP-A 496 258 hat das Ziel, Polycarbonat-Zusammensetzungen mit guter 30 Schmelzefließfähigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit und Zähigkeit bereitzustellen.

- 2 -

US-A 5 087 663 und US-A 5 068 285 beschreiben verzweigte Polycarbonate bzw. deren Mischung mit linearen Polycarbonaten in Mischung mit ABS bzw. ASA-Polymeren und MBS-Polymeren, die ein gutes Blasform- oder Thermoformverhalten 5 aufweisen.

In JP-A 50 109 247 und JP-A 58 098 354 werden Polycarbonatblends mit AES beschrieben, die als weitere Komponente flüssiges Paraffinöl bzw. weichmachende Additive enthalten.. Spezielle Vorteile, die sich aus Verwendung von verzweigtem 10 Polycarbonat ergeben, werden in dieser Anmeldung nicht beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Zusammensetzungen mit verbesserter Spannungsrißbeständigkeit unter Chemikalieneinfluss bereitzustellen. Insbesondere betrifft die Erfindung auch flammwidrige Zusammensetzungen mit halogenfreier 15 Flammschutzadditivierung.

Überraschend wurde gefunden, dass Formmassen aus speziellem verzweigtem Polycarbonat und Emulsionspropfpolymerisaten, die nicht auf Polybutadienkautschuk als Propfgrundlage beruhen, eine gegenüber vergleichbaren Formmassen mit linearem Polycarbonat verbesserte Spannungsrißbeständigkeit unter Chemikalieneinwirkung 20 aufweisen. Dieses war insbesondere deshalb überraschend, da bei Zusammensetzungen aus verzweigtem Polycarbonat und Emulsionspropfpolymerisaten auf Basis von Polybutadienkautschuk (ABS) eine geringere Spannungsrißbeständigkeit unter Chemikalieneinwirkung gefunden wird als bei vergleichbaren Zusammensetzungen mit linearem Polycarbonat. 25

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind witterungsstabil und eignen sich hervorragend insbesondere zur Verarbeitung im Extrusions-, Tiefzieh- und Blasformverfahren.

30

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend

- 5 A) 40 bis 99,5 Gew.-Teile, vorzugsweise 50 bis 99 Gew.-Teile, insbesondere 55 bis 98 Gew.-Teile verzweigtes aromatisches Polycarbonat oder Polyester-carbonat basierend auf trifunktionellen oder tetrafunktionellen phenolischen Verzweigern, die als aktive funktionelle Gruppen auch Amin-Funktionalitäten enthalten können, wobei die Verzweigung in diesem Fall durch Amidbindungen zustande kommt, und
- 10 B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-Teile, insbesondere 2 bis 45 Gew.-Teile Ppropfpolymerisat, bevorzugt teilchenförmiges Emulsionsppropfpolymerisat, mit einer von Polybutadienkautschuk verschiedenen Ppropfgrundlage.

15 Bevorzugte Formmassen sind solche mit halogenfreier Flammenschutzausrüstung, insbesondere auf Basis von Phosphor-basierenden Verbindungen, bevorzugt auf Basis von organischen Phosphorsäureestern, insbesondere von oligomeren Phosphorsäureestern, wobei die Phosphorverbindungen bevorzugt in Kombination mit fluorierten Polyolefinen zum Einsatz kommen.

20 **Komponente A**

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

30 Die Herstellung aromatischer Poly(ester)carbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aro-

- 4 -

matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und unter Verwendung von trifunktionellen oder tetrafunktionellen phenolischen Verzweigern, die als aktive funktionelle Gruppen auch Amin-Funktionalitäten enthalten können, wobei die Verzweigung in diesem Fall durch Amidbindungen zustande kommt. Als Verzweiger geeignet sind beispielsweise Triphenole oder Tetraphenole und in bevorzugter Weise auch solche phenolischen Verzweiger mit mindestens drei für eine Kondensationsreaktion geeignete funktionelle Gruppen mit abgestufter Reaktivität.

10

Besonders bevorzugt kommt Isatinbiscresol als Verzweiger zum Einsatz.

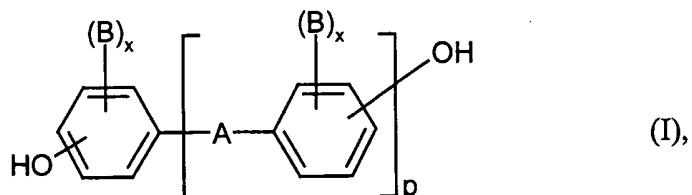
Die Verzweiger werden in einer Menge von 0,01 bis 5 mol-%, bevorzugt von 0,02 bis 2 mol-%, insbesondere von 0,05 bis 1 mol-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 0,5 mol-%, bezogen auf die Summe aus Diphenol und Verzweiger im Poly(ester)carbonat eingesetzt.

Erfindungsgemäß geeignete verzweigte Polycarbonate lassen sich auch nach dem bekannten Schmelzopolymerisationsverfahren durch Umsetzung von diphenolischen

20 Verbindungen mit Diphenylcarbonat unter Verwendung o.g. Verzweiger und Kettenabbrecher herstellen.

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

25



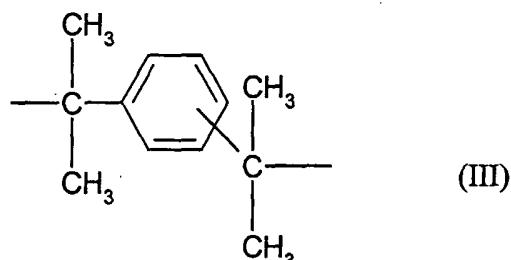
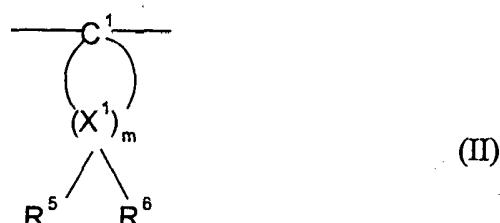
wobei

- 5 -

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

5

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



10

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

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

15

p 1 oder 0 sind, und

R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁ bis C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

20

X¹ Kohlenstoff und

- 6 -

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

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.

10 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'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol-A).

20 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen verzweigten Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind 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 einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 mol-%, und 30 10 mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁ bis C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂ bis C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

5

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

10

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

15

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

20

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

25

Die relativen Lösungsviskositäten der erfindungsgemäß geeigneten Poly(ester)carbonate liegen im Bereich von 1,20 bis 1,50, bevorzugt von 1,24 bis 1,40, insbesondere von 1,25 bis 1,35, gemessen in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

5 Für die Ppropfpolymerate gemäß Komponente B geeignete Ppropfgrundlagen sind beispielsweise EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen, weiterhin Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke sowie Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke.

Bevorzugt sind EPDM-Kautschuke, Silikonkautschuke, Acrylatkautschuke und Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke.

10

Besonders bevorzugt sind Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke.

Die Ppropfgrundlagen haben im Allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,1 bis 2 μm , insbesondere 0,1 bis 1 μm .

15

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

20

Der Gelanteil dieser Ppropfgrundlagen beträgt bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

25

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

30

Als Ppropfgrundlage geeignete Siliconacrylatkompositkautschuke enthalten 0 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 10 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 99 Gew.-% Polyorganosiloxan-Komponente und 100 bis 0 Gew.-%, bevorzugt 99 bis 1 Gew.-%, insbesondere 90 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 70

bis 1 Gew.-% Polyalkyl(meth)acrylat-Kautschuk-Komponente (die Gesamtmenge der jeweiligen Kautschukkomponente ergibt 100 Gew.-%).

5 Als bevorzugte Silikonacrylatkautschuke kommen solche zum Einsatz, deren Herstellung in der JP 08 259 791-A, JP 07 316 409-A und EP-A 0 315 035 beschrieben werden. Die diesbezüglichen Inhalte dieser Anmeldungen werden hiermit in diese Anmeldung übernommen.

10 Die Polyorganosiloxan-Komponente im Silikonacrylat-Kompositkautschuk kann durch Umsetzung eines Organosiloxans und eines multifunktionalen Vernetzungsmittels in einem Emulsionspolymerisationsprozess hergestellt werden. Es ist weiterhin möglich, über Zusatz geeigneter ungesättigter Organosiloxane pffropfaktive Stellen in den Kautschuk einzufügen.

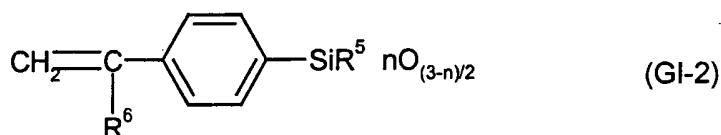
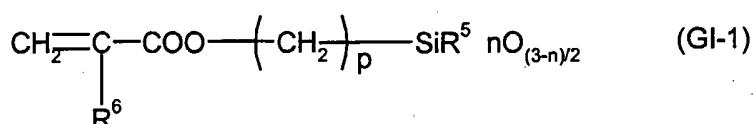
15 Das Organosiloxan ist im Allgemeinen cyclisch, wobei die Ringstrukturen bevorzugt 3 bis 6 Si-Atome enthalten. Beispielhaft seien genannt Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Dodecamethylcyclohexasiloxan, Trimethyltriphenylcyclotrisiloxan, Tetramethyltetraphenylcyclotetrasiloxan, Octaaphenylcyclotetrasiloxan, welche allein oder in Mischung von 2 oder 20 mehr Verbindungen eingesetzt werden können. Die Organosiloxankomponente sollte am Aufbau des Silikonanteils im Silikonacrylatkautschuk zu mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-% bezogen auf den Silikonanteil im Silikonacrylatkautschuk beteiligt sein.

25 Als Vernetzungsmittel werden im Allgemeinen 3- oder 4-funktionelle Silanverbindungen eingesetzt. Beispielhaft hierfür seien als besonders bevorzugt genannt: Trimethoxymethylsilan, Triethoxyphenylsilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetrabutoxysilan. 4 funktionelle Verzweigungsmittel, insbesondere Tetraethoxysilan. Die Menge an Verzweigungsmittel beträgt im Allgemeinen 0 bis 30 Gew.-% (bezogen auf die Polyorganosiloxankomponente im Silikonacrylatkautschuk).

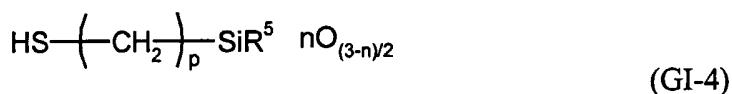
- 10 -

Zum Einbringen pfropfaktiver Stellen in die Polyorganosiloxankomponente des Silikonacrylatkautschuks kommen bevorzugt Verbindungen zum Einsatz, die eine der folgenden Strukturen bilden:

5



10



wobei

R⁵ Methyl, Ethyl, Propyl oder Phenyl,

15

R⁶ Wasserstoff oder Methyl,

n 0, 1 oder 2 und

20

p eine Zahl von 1 bis 6

bedeuten.

(Meth)acryloyloxsilan ist eine bevorzugte Verbindung zur Bildung der Struktur 25 (GI 1). Bevorzugte (Meth)acryloyloxsilane sind beispielsweise β -Methacryloyloxy-ethyl-dimethoxy-methyl-silan, γ -Methacryloyl-oxy-propylmethoxy-dimethyl-silan, γ -

- 11 -

Methacryloyloxypropyl-dimethoxy-methyl-silan, γ -Methacryloyloxypropyl-trimethoxy-silan, γ -Methacryloyloxy-propyl-ethoxy-diethyl-silan, γ -Methacryloyloxypropyl-diethoxy-methyl-silan, γ -Methacryloyloxy-butyl-diethoxy-methyl-silan.

5 Vinylsiloxane, insbesondere Tetramethyl-tetravinyl-cyclotetrasiloxan sind fähig die Struktur GI-2 zu bilden.

Beispielsweise p-Vinylphenyl-dimethoxy-methylsilan kann Struktur GI-3 bilden. γ -Mercaptopropyldimethoxy-methylsilan, γ -Mercaptopropylmethoxy-dimethylsilan,
10 γ -mercaptopropyldiethoxymethylsilan usw. können Struktur (GI-4) bilden.

Die Menge an diesen Verbindungen beträgt 0 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% (bezogen auf die Polyorganosiloxankomponente).

15 Die Acrylat-Komponente im Silikonakrylat-Kompositkautschuk kann aus Alkyl-(meth)acrylaten, Vernetzungsmitteln und pfropfaktiven Monomereinheiten hergestellt werden.

Als Alkyl(meth)acrylate seien beispielhaft und bevorzugt genannt Alkylacrylate wie
20 Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Alkylmethacrylate wie Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Laurylmethacrylat und in besonders bevorzugter Weise n-Butylacrylat.

Als Vernetzungsmittel kommen multifunktionelle Verbindungen zum Einsatz. Es
25 seien beispielhaft hierfür genannt: Ethylenglycoldimethacrylat, Propylenglycoldimethacrylat, 1,3-Butylenglycoldimethacrylat und 1,4-Butylenglycoldimethacrylat.

Zum Einfügen pfropfaktiver Stellen kommen beispielsweise folgende Verbindungen, allein oder in Mischung, zum Einsatz: Allylmethacrylat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Allylmethacrylat. Allylmethacrylat kann auch als Vernetzungsmittel fungieren. Diese Verbindungen werden in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen

- 12 -

auf die Acrylatkautschuk-Komponente im Silikonacrylat-Kompositkautschuk eingesetzt.

Methoden zur Herstellung der bevorzugt in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzten Silikonacrylatkompositkautschuke sowie dessen Pfropfung mit Monomeren werden beispielsweise beschrieben in US-A 4 888 388, JP 08 259 791 A2, JP 07 316 409A und EP-A 0 315 035. Als Pfropfgrundlage für das Pfropfpolymer B kommen sowohl solche Silikonacrylat-Kompositkautschuke in Frage, deren Silikon- und Acrylatkomponenten eine Kern-Schale-Struktur bilden, als auch solche, die ein Netzwerk bilden, in denen Acrylat- und Silikonkomponente völlig miteinander durchdrungen sind („interpenetrating network“).

Die Pfropfpolymerisation auf die zuvor beschriebenen Pfropfgrundlagen kann in Suspension, Dispersion oder Emulsion durchgeführt werden. Bevorzugt ist die kontinuierliche oder diskontinuierliche Emulsionspolymerisation. Diese Pfropfpolymerisation wird mit Radikalinitiatoren durchgeführt (z.B. Peroxiden, Azoverbindungen, Hydroperoxiden, Persulfaten, Perphosphaten) und gegebenenfalls unter Einsatz von anionischen Emulgatoren, z.B. Carboxoniumsalzen, Sulfonsäuresalzen oder organischen Sulfaten. Dabei bilden sich Pfropfpolymerisate mit hohen Pfropfausbeuten, d.h. ein großer Anteil des Polymerisates der Pfropfmonomeren wird an den Kautschuk chemisch gebunden.

Für den Aufbau der Pfropfhülle der Pfropfpolymerisate B kommen vorzugsweise in Frage Gemische aus

50 bis 99 Gew.-% Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

- 13 -

1 bis 50 Gew.-% Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

5 Bevorzugte Monomere sind Styrol, α-Methylstyrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid. Besonders bevorzugt kommen Gemische aus Styrol und Acrylnitril sowie Methylmethacrylat als Monomere für die Ppropfung in Frage.

10

Die Komponente B kann freies, d.h. nicht aufgepfropftes (Co)Polymer aus ggf. kernsubstituierten Vinylaromaten, (Meth)acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylestern, Vinylcyaniden und/oder Derivaten ungesättigter Carbonsäuren enthalten. Dieses entsteht entweder bei der Ppropfungsreaktion selbst oder wird in einem separaten 15 Polymerisationsschritt hergestellt und mit dem Produkt aus der Ppropfpolymerisation gemischt, wobei diese Mischung sowohl in einem Präcompoundierungsschritt als auch bei der Compoundierung der Gesamtzusammensetzung erfolgen kann.

Komponente C

20

Die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen können halogenfrei flammwidrig ausgerüstet werden. Dafür eignen sich insbesondere Flammenschutzmittel auf Basis von Phosphor-, Silizium-, Stickstoff- und/oder Schwefelverbindungen.

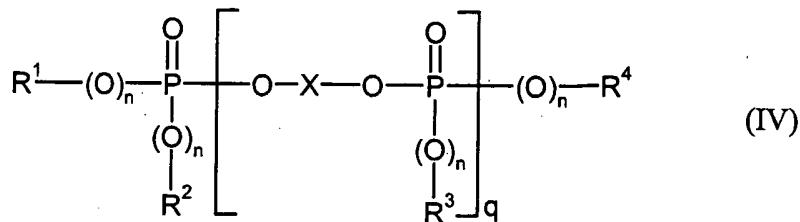
25

Bevorzugt kommen Phosphor-Verbindungen als Flammeschutzmittel zum Einsatz, insbesondere Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphazene, Phosphoramidate und Phosphonatamine.

30

Besonders bevorzugt kommen als FR-Additiv zum Einsatz solche oligomeren Phosphor- bzw. Phosphonsäureester der allgemeinen Formel (IV)

- 14 -



worin

5 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 , unabhängig voneinander jeweils C_1 bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 bis C_4 -Alkyl, substituiertes C_5 bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 bis C_{20} -Aryl oder C_7 bis C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1

10 q 0,5 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.

15 Bevorzugt stehen $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 unabhängig voneinander für C_1 bis C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 können ihrerseits mit Alkylgruppen, vorzugsweise C_1 bis C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl.

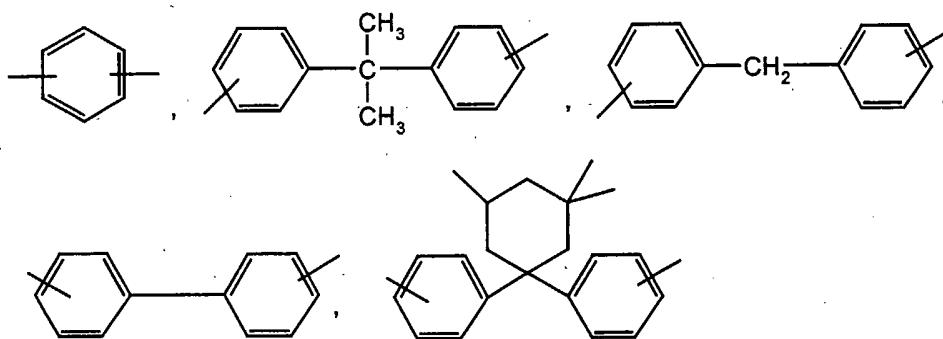
20 X in der Formel (IV) bedeutet bevorzugt einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich bevorzugt von Diphenolen der Formel (I) ab.

- 15 -

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

q steht für Werte von 0,5 bis 30, vorzugsweise 0,8 bis 15, besonders bevorzugt 1 bis 5, insbesondere 1 bis 2.

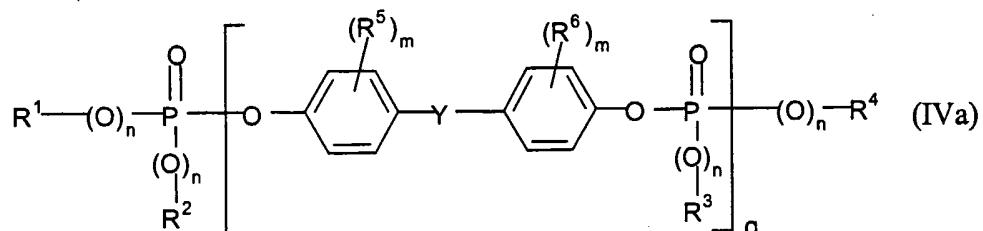
X steht besonders bevorzugt für



10

insbesondere leitet sich X von Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A oder Diphenylphenol ab. Besonders bevorzugt leitet sich X von Bisphenol A ab.

Weitere bevorzugte phosphorhaltige Verbindungen sind Verbindungen der Formel
15 (IVa)



wobei

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, n$ und q die bei der Formel (IV) angegebene Bedeutung haben,

20

m unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

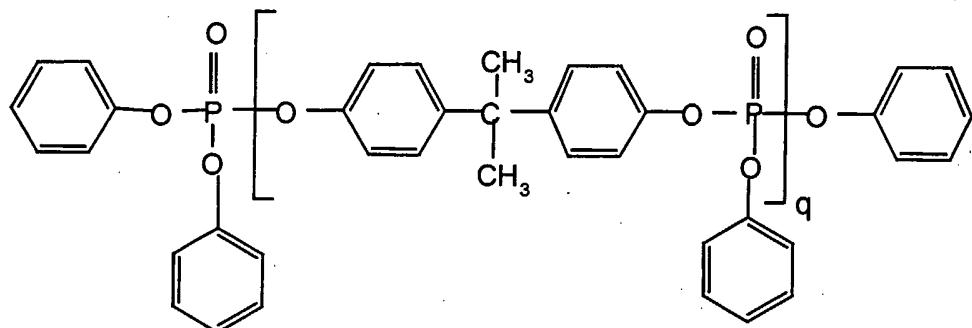
- 16 -

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander C₁ bis C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und

5 Y C₁ bis C₇-Alkyliden, C₁-C₇-Alkylen, C₅ bis C₁₂-Cycloalkylen, C₅ bis C₁₂-Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO₂ oder -CO-, vorzugsweise Isopropyliden oder Methylen, bedeuten.

Besonders bevorzugt ist

10



mit q = 1 bis 2.

15 Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente C sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie 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).

20 Die mittleren q-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 q berechnet werden.

25

Die Flammenschutzmittel gemäß Komponente C kommen in der Regel in Einsatzmengen von bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu 30 Gew.-%, insbesondere von bis zu 25 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B zum Einsatz.

5 **Komponente D**

Die Flammenschutzmittel entsprechend Komponente C werden oft in Kombination mit sogenannten Antidrippingmitteln verwendet, welche die Neigung des Materials zum brennenden Abtropfen im Brandfall verringern. Beispielhaft seien hier Verbindungen 10 der Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern genannt. Diese können auch in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden fluorierte Polyolefine als Antidrippingmittel eingesetzt.

15 Fluorierte Polyolefine sind bekannt und beispielsweise in der EP-A 0 640 655 beschrieben. Sie werden zum Beispiel unter der Marke Teflon® 30N von DuPont vertrieben.

20 Die fluorierten Polyolefine können sowohl in reiner Form als auch in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der fluorierten Polyolefine mit Emulsionen der Ppropfpolymerisate gemäß Komponente B oder mit einer Emulsion eines (Co)Polymerisats auf Vinylmonomer-Basis, insbesondere auf Styrol/Acrylnitril oder 25 Methylmethacrylat Basis, eingesetzt werden, wobei das fluorierte Polyolefin als Emulsion mit einer Emulsion des Ppropfpolymerisats oder des Copolymerisats gemischt und anschließend koaguliert wird.

Weiterhin können die fluorierten Polyolefine als Präcompound mit dem Ppropfpolymerisat Komponente B oder einem Copolymerisat, vorzugsweise auf Vinylmonomer-Basis, eingesetzt werden. Die fluorierten Polyolefine werden als Pulver mit 30 einem Pulver oder Granulat des Ppropfpolymerisats oder Copolymerisats vermischt und in der Schmelze im allgemeinen bei Temperaturen von 200 bis 330°C in

üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken compoundiert.

Die fluorierten Polyolefine können auch in Form eines Masterbatches eingesetzt werden, der durch Emulsionspolymerisation mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomers in Gegenwart einer wässrigen Dispersion des fluorierten Polyolefins hergestellt wird. Bevorzugte Monomerkomponenten sind Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und deren Gemische. Das Polymerisat wird nach saurer Fällung und nachfolgender Trocknung als rieselfähiges Pulver eingesetzt.

10

Die Koagulate, Präcompounds oder Masterbatches besitzen üblicherweise Feststoffgehalte an fluoriertem Polyolefin von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 80 Gew.-%.

15

Die fluorierten Polyolefine kommen in der Regel in Konzentrationen von bis 2 Gew.-%, bevorzugt von bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von bis zu 0,5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B, zum Einsatz, wobei sich diese Mengenangaben bei Einsatz eines Koagulats, Präcompounds oder Masterbatches auf das reine fluorierte Polyolefin beziehen.

20

Komponente E (Weitere Zusätze)

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf 25 100 Gew.-Teile A+B, weitere Polymere und/oder übliche Polymeradditive enthalten.

Beispiele für weitere Polymere sind insbesondere Polyester, bevorzugt aromatische Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalate und Polybutylenterephthalate, und solche polymeren Verbindungen, die im Brandgeschehen durch Unterstützung der 30 Ausbildung einer stabilen Kohleschicht, synergistische Wirkung zeigen können.

- 19 -

Bevorzugt sind dieses Polyphenylenoxide und -sulfide, Epoxid- und Phenolharze, Novolake und Polyether.

Als mögliche Polymeradditive können zum Einsatz kommen Hitzestabilisatoren,
5 Hydrolysesestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Fließ- und Verarbeitungshilfsmittel, Gleit- und Entformungsmittel, UV-Absorber, Antioxidantien, Antistatika, Konser- vierungsmittel, Haftvermittler, faser-, plättchen- oder teilchenförmige Füllstoffe und Verstärkungsstoffe (wie Glasfasern, Carbonfasern, Talkum, Wollastonit und nanoskalige anorganische Materialien), Farbstoffe, Pigmente, Nukleierungsmittel,
10 Verschäumungsmittel, weitere flammhemmende Zusätze und Mittel zur Verringe- rung der Rauchentwicklung sowie Mischungen aus den genannten Additiven.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von
15 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenkettern, Extrudern und Doppel- wellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert.

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

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zur Herstellung von Formteilen jeder Art verwendet werden. Diese können beispielsweise durch Spritzguss, Extrusion und Blasformverfahren hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung
25 ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien.

Besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Extrusion, zum Blasformen und Tiefziehen.

- 20 -

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen sowie die Formteile selbst.

- 5 Beispiele für solche Formteile sind Folien, Profile, Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer; für Büromaschinen wie Monitore, Drucker, Kopierer; weiterhin Platten, Rohre, Elektroinstallationskanäle, Profile für den Bausektor, Innenausbau und Außenanwendungen; Teile aus dem Gebiet der Elektrotechnik wie Schalter und Stecker sowie Automobilinnen- und -außen-
10 teile.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formteilen verwendet werden:

- 15 Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge, Busse und Automobile, 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 Sicherheitseinrichtungen,
20 Heckspoiler, Karosserieteile für KFZ, Wärmeisolierter Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für Sanitär- und Badausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.
- 25 Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Die in der Tabelle 1 angegebenen und nachfolgend kurz erläuterten Komponenten werden auf einer ZSK-25 bei 260°C schmelzcompoundiert. Die Prüfkörper werden 5 auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

Komponenten**Komponente A1**

10 Verzweigtes Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von $\eta_{\text{rel}} = 1,31$, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml, welches durch Einsatz von 0,3 mol-% Isatinbiscresol bezogen auf die Summe aus Bisphenol A und Isatinbiscresol verzweigt 15 wurde.

Komponente A2

Lineares Polycarbonat aus Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität 20 von $\eta_{\text{rel}} = 1,31$, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente A3

25 Verzweigtes Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von $\eta_{\text{rel}} = 1,28$, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml, welches durch Einsatz von 0,3 mol-% Isatinbiscresol bezogen auf die Summe aus Bisphenol A und Isatinbiscresol verzweigt wurde.

- 22 -

Komponente A4

Lineares Polycarbonat aus Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von $\eta_{rel} = 1,28$, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei $25^\circ C$ und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B1

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 73:27 auf 60 Gew.-Teile vernetzten Polybutadienkautschuk, hergestellt durch Emulsionspolymerisation (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,3 \mu m$).

Komponente B2

Blendex® WX270: Mit Styrol und Acrylnitril gepfropfter EPDM-Kautschuk der Fa. UMG ABS Ltd., Tokyo, Japan.

Komponente B3

Metablen® S2001, Mit Methylmethacrylat gepfropfter Silikon-Butylacrylat-Kompositkautschuk der Fa. Mitsubishi Rayon Co. Ltd., Tokyo, Japan.

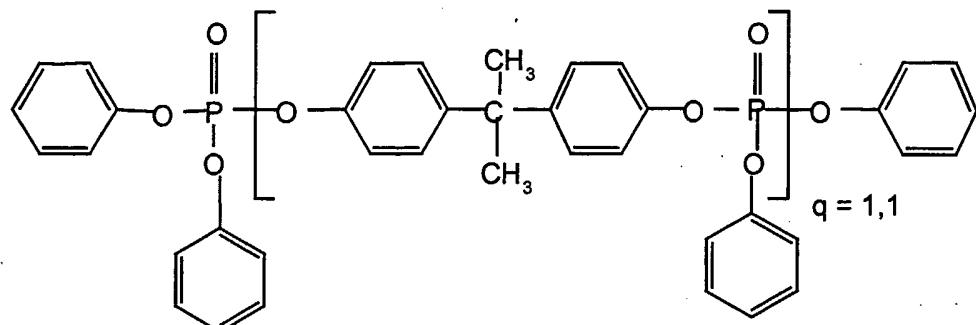
Komponente B4

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

- 23 -

Komponente C

Bisphenol-A basierendes Oligophosphat



5

Komponente D1

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß oben genannter Komponente B1 in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B1 zum Tetrafluorethylenpolymerisat in der Mischung ist 90 Gew.% zu 10 Gew.%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$.

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon® 30 N) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats vermischt und mit 1,8 Gew.%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wässrigen Lösung von MgSO₄ (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet.

Komponente D2

Blendex® 449: Teflon-Masterbatch aus 50 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat und 50 Gew.-% PTFE der Fa. GE Specialty Chemicals, Bergen op Zoom (Niederlande).

Komponente E1/E2

Pentaerythritterestearat als Gleit-/Entformungsmittel (E1)

10 Phosphitstabilisator (E2)

Das Spannungsrißverhalten unter Chemikalieneinwirkung (ESC-Verhalten) wird an Stäben der Abmessung 80 mm x 10 mm x 4 mm gemäß ISO 4599 untersucht. Als Testmedium wird im Falle der flammwidrigen Zusammensetzungen eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Diese Mischung dient als Modell für ein aggressives Reinigungs-/Entfettungsmittel. Im Falle der nicht flammwidrigen Zusammensetzungen wird eine Mischung aus 50 Vol.-% Isooctan und 50 Vol.-% Toluol verwendet. Diese Mischung dient als Modell für einen Otto-Kraftstoff. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt und die Zeit bis zum Bruchversagen in den jeweiligen Medien als Funktion der Vordehnung bestimmt. Beurteilt wird die minimale Vordehnung, bei der innerhalb von 5 min Bruchversagen eintritt.

25 Das Brandverhalten wurde nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung 127 mm x 12,7 mm x 1,5 mm gemessen.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bzw. daraus erhaltenen Prüfkörper ist in der Tabelle 1 und der Tabelle 2 wiedergegeben.

- 25 -

Tabelle 1: Flammwidrige Formmassen und ihre Eigenschaften

		V1*	1	2	V2*	V3*	V4*
Komponenten [Gew.-Teile]							
A1	PC (verzweigt)	84,8	84,7	84,7	84,8	84,7	84,7
A2	PC (linear)						
B1	ABS	3,5			3,5		
B2	AES		4,7			4,7	
B3	A(Si+A)S			4,7			4,7
C	BDP	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1
D1	PTFE-Masterbatch	1,3	-	-	1,3	-	-
D2	PTFE- Masterbatch	-	0,2	0,2	-	0,2	0,2
E1	PETS	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
E2	Phosphitstabilisator	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Pfropfmodifikator aus B und D		4,7	4,8	4,8	4,7	4,8	4,8
PTFE aus D		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Eigenschaften							
ESC (Randfaserdehnung in %)		1,2	2,2	2,0	1,4	1,0	1,6
UL94 V-Bewertung		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

* Vergleichsversuch

- 26 -

Tabelle 2: Nicht flammwidrige Formmassen und ihre Eigenschaften

		3	4	V5	V6
Komponenten [Gew.-Teile]					
A3	PC (verzweigt)	56,5	56,5	-	-
A4	PC (linear)	-	-	56,5	56,5
B2	AES	24,8		24,8	-
B3	A(Si+A)S	-	24,8	-	24,8
B4	SAN	17,8	17,8	17,8	17,8
E1	PETS	0,7	0,7	0,7	0,7
E2	Phosphitstabilisator	0,2	0,2	0,2	0,1
Eigenschaften					
	ESC (Randfaserdehnung in %)	2,4	>2,4	2,0	2,4

Aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen der Tabellen 1 und 2 geht hervor, dass – unabhängig davon, ob die Zusammensetzungen Flammenschutzmittel enthalten – Polycarbonat-Zusammensetzungen mit Butadien-freien Ppropfpolymerisaten auf Basis von verzweigtem Polycarbonat besseres ESC-Verhalten aufweisen als äquivalente Zusammensetzungen mit linearem Polycarbonat gleicher Lösungsviskosität. Bei PC+ABS-Zusammensetzungen mit Polybutadienkautschuk-basierendem Ppropfpolymerisat wird ein entgegengesetztes Verhalten beobachtet, d.h. das ESC-Verhalten ist hier besser bei Verwendung von linearem Polycarbonat (vgl. V1 und V2).

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend

- 5 A) 40 bis 99,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat und
 B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Ppropfpolymerisat, mit einer von Polybutadienkautschuk verschiedenen Ppropfgrundlage,

10 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polycarbonat oder Polyestercarbonat um ein verzweigtes Polymer handelt, welches auf trifunktionellen oder tetrafunktionellen phenolischen Monomereinheiten als Verzweiger basiert, die als polymerisationsfähige funktionelle Gruppen auch Amin-Funktionalitäten enthalten können.

15

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, in denen B ein teilchenförmiges Ppropfpolymerisat ist, welches durch Emulsionspolymerisation hergestellt wurde.

20

3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2, in denen B ein Ppropfpolymerisat mit einer Ppropfgrundlage ausgewählt aus der Gruppe der EPDM-Kautschuke, Silikonkautschuke, Acrylatkautschuke und Silikon-Acrylat-Kompositkautschuke ist.

25

4. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 3, in denen B ein Ppropfpolymerisat mit einer Ppropfhülle aus

50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten, kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder (Meth)acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylestern und

30

- 28 -

1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyaniden, (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylestern und/oder Derivaten ungesättigter Carbonsäuren

ist.

5

5. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, in denen B freies (Co)Polymer aus gegebenenfalls kernsubstituierten Vinylaromaten, (Meth)acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylestern, Vinylcyaniden und/oder Derivaten ungesättigter Carbonsäuren enthält.

10

6. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, in denen A ein aromatisches Poly(ester)carbonat mit Isatinbiscresol als Verzweiger ist.

15

7. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 3, in denen der Verzweigergehalt im aromatischen Polycarbonat A zwischen 0,01 und 5 mol-%, bezogen auf die Summe aus Diphenol und Verzweiger im Poly(ester)carbonat beträgt.

20

8. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 3, in denen der Verzweigergehalt im aromatischen Poly(ester)carbonat A zwischen 0,1 und 0,5 mol-%, bezogen auf die Summe aus Diphenol und Verzweiger im Poly(ester)carbonat beträgt.

25

9. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, in denen das Poly(ester)carbonat A eine relative Lösungsviskosität von 1,25 bis 1,35, gemessen in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml aufweist.

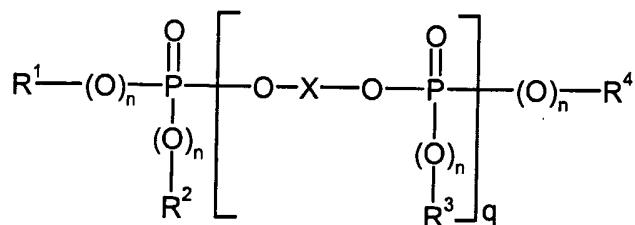
10. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend als Flammeschutzmittel mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Phosphor-, Silizium-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen.

30

11. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend mindestens ein halogen-freies, Phosphor-basierendes Flamschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphazene, Phosphoramidate und Phosphonatamine.

5

12. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 11 enthaltend mindestens ein Phosphor- oder Phosphonsäureester der allgemeinen Formel



10

worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch 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

q eine Zahl von 0,5 bis 30 und

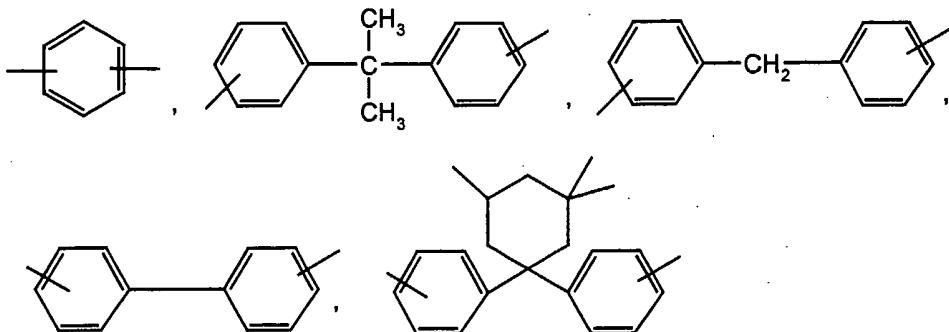
20

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

13. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 12, in denen X ausgewählt ist aus der Gruppe

- 30 -



14. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 13, in denen q einen Wert zwischen 1 und 2 annimmt.
- 5
15. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10 enthaltend zusätzlich ein Antitropfmittel ausgewählt aus der Gruppe der fluorierten Polyolefine, der Silikone und Aramidfasern.
- 10 16. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10, in denen das Flammeschutzmittel in einer Menge von bis zu 25 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe aus A) Polycarbonat und B) Pfpolymerisat zum Einsatz kommt.
- 15 17. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 15, in denen das Antitropfmittel in einer Menge von bis zu 0,5 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe aus A) Polycarbonat und B) Pfpolymerisat zum Einsatz kommt.
- 20 18. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend zusätzlich mindestens ein weiteres Polymer ausgewählt aus der Gruppe der Polyester, Polyphenylenoxide und -sulfide, Epoxid- und Phenolharze, Novolake und Polyether.
- 25 19. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend zusätzlich mindestens ein Polymeradditiv ausgewählt aus der Gruppe der Hitzestabilisatoren, Hydrolysestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Fließ- und Verarbeitungshilfsmittel, Gleit- und Entformungsmittel, UV-Absorber, Antioxidantien, Antistatika, Konservierungsmittel, Haftvermittler, faser-, plättchen- oder teilchenförmige

- 31 -

Füllstoffe und Verstärkungsstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Nukleierungsmittel, Verschäumungsmittel, weitere flammhemmende Zusätze und Mittel zur Verringerung der Rauchentwicklung.

- 5 20. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen.
21. Formteile enthaltend Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08K5/523 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 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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/123567 A1 (ECKEL THOMAS ET AL) 5 September 2002 (2002-09-05) paragraph '0008! - paragraph '0062! paragraph '0080! - paragraph '0132!; claims 1,2,6-8 ---	1-16, 18-21
X	EP 0 410 221 A (BAYER AG) 30 January 1991 (1991-01-30) abstract page 7, line 7-40 page 11, line 40 -page 12, line 52 page 16, line 56 -page 19, line 6; claims --- -/-	1-12, 15-21

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

28 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

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

Meier, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12994

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 99/36474 A (ZOBEL MICHAEL ;BAYER AG (DE); ECKEL THOMAS (DE); JANKE NIKOLAUS (D) 22 July 1999 (1999-07-22)</p> <p>abstract</p> <p>page 2, line 11 -page 14, line 20</p> <p>page 16, line 5 -page 17, line 20</p> <p>page 20, line 26 -page 21, line 15; claims</p> <p>---</p>	1-5,7-21
X	<p>WO 02/086839 A (BAYER AG ;BRAIG THOMAS (DE); FRIEDEMANN PAUL (DE); JOACHIMI DETLEV) 31 October 2002 (2002-10-31)</p> <p>page 10, line 9 -page 16, line 10</p> <p>page 24, line 12-18</p> <p>page 25, line 1-17</p> <p>page 28, line 5 -page 35, line 6</p> <p>page 41, line 15 -page 42, line 5; claims 1,9-20; examples</p> <p>---</p>	1-14, 16-21
P,X	<p>WO 03/054085 A (KIRCHER KLAUS ;BAYER AG (DE); ECKEL THOMAS (DE); SEIDEL ANDREAS (D) 3 July 2003 (2003-07-03)</p> <p>abstract</p> <p>page 2, line 26 -page 8, line 5</p> <p>page 9, line 20 -page 17, line 10</p> <p>page 18, line 11 -page 21, line 20;</p> <p>claims; examples</p> <p>-----</p>	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12994

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2002123567	A1	05-09-2002	DE	10047483 A1		11-04-2002
			DE	10105714 A1		06-06-2002
			AU	8773201 A		08-04-2002
			AU	9185901 A		08-04-2002
			BR	0114145 A		29-07-2003
			BR	0114186 A		22-07-2003
			CA	2423012 A1		21-03-2003
			CN	1466604 T		07-01-2004
			CN	1476468 T		18-02-2004
			WO	0226886 A1		04-04-2002
			WO	0226862 A1		04-04-2002
			EP	1325080 A1		09-07-2003
			EP	1325056 A1		09-07-2003
			US	2003092873 A1		15-05-2003
			US	2002120092 A1		29-08-2002
EP 0410221	A	30-01-1991	DE	3924493 A1		31-01-1991
			DE	59000153 D1		16-07-1992
			EP	0410221 A2		30-01-1991
			ES	2031717 T3		16-12-1992
			JP	3030060 B2		10-04-2000
			JP	3066747 A		22-03-1991
WO 9936474	A	22-07-1999	DE	19801198 A1		22-07-1999
			AU	2715899 A		02-08-1999
			BR	9906970 A		10-10-2000
			CA	2318430 A1		22-07-1999
			CN	1288480 T		21-03-2001
			WO	9936474 A1		22-07-1999
			EP	1047728 A1		02-11-2000
			JP	2002509175 T		26-03-2002
			US	6686404 B1		03-02-2004
WO 02086839	A	31-10-2002	DE	10119681 A1		24-10-2002
			WO	02086839 A2		31-10-2002
			EP	1383836 A2		28-01-2004
			US	2003022989 A1		30-01-2003
WO 03054085	A	03-07-2003	DE	10162747 A1		03-07-2003
			WO	03054085 A1		03-07-2003
			US	2003153658 A1		14-08-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12994

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/523 C08L69/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K 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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Erzähnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/123567 A1 (ECKEL THOMAS ET AL) 5. September 2002 (2002-09-05) Absatz '0008! – Absatz '0062! Absatz '0080! – Absatz '0132!; Ansprüche 1,2,6-8 ---	1-16, 18-21
X	EP 0 410 221 A (BAYER AG) 30. Januar 1991 (1991-01-30) Zusammenfassung Seite 7, Zeile 7-40 Seite 11, Zeile 40 -Seite 12, Zeile 52 Seite 16, Zeile 56 -Seite 19, Zeile 6; Ansprüche --- -/-	1-12, 15-21



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 Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. April 2004	07/05/2004
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 Meier, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12994

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/36474 A (ZOBEL MICHAEL ;BAYER AG (DE); ECKEL THOMAS (DE); JANKE NIKOLAUS (D) 22. Juli 1999 (1999-07-22) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 11 -Seite 14, Zeile 20 Seite 16, Zeile 5 -Seite 17, Zeile 20 Seite 20, Zeile 26 -Seite 21, Zeile 15; Ansprüche --- WO 02/086839 A (BAYER AG ;BRAIG THOMAS (DE); FRIEDEMANN PAUL (DE); JOACHIMI DETLEV) 31. Oktober 2002 (2002-10-31) Seite 10, Zeile 9 -Seite 16, Zeile 10 Seite 24, Zeile 12-18 Seite 25, Zeile 1-17 Seite 28, Zeile 5 -Seite 35, Zeile 6 Seite 41, Zeile 15 -Seite 42, Zeile 5; Ansprüche 1,9-20; Beispiele --- WO 03/054085 A (KIRCHER KLAUS ;BAYER AG (DE); ECKEL THOMAS (DE); SEIDEL ANDREAS (D) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 26 -Seite 8, Zeile 5 Seite 9, Zeile 20 -Seite 17, Zeile 10 Seite 18, Zeile 11 -Seite 21, Zeile 20; Ansprüche; Beispiele -----	1-5,7-21
X		1-14, 16-21
P,X		1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12994

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2002123567	A1	05-09-2002	DE	10047483 A1		11-04-2002
			DE	10105714 A1		06-06-2002
			AU	8773201 A		08-04-2002
			AU	9185901 A		08-04-2002
			BR	0114145 A		29-07-2003
			BR	0114186 A		22-07-2003
			CA	2423012 A1		21-03-2003
			CN	1466604 T		07-01-2004
			CN	1476468 T		18-02-2004
			WO	0226886 A1		04-04-2002
			WO	0226862 A1		04-04-2002
			EP	1325080 A1		09-07-2003
			EP	1325056 A1		09-07-2003
			US	2003092873 A1		15-05-2003
			US	2002120092 A1		29-08-2002
EP 0410221	A	30-01-1991	DE	3924493 A1		31-01-1991
			DE	59000153 D1		16-07-1992
			EP	0410221 A2		30-01-1991
			ES	2031717 T3		16-12-1992
			JP	3030060 B2		10-04-2000
			JP	3066747 A		22-03-1991
WO 9936474	A	22-07-1999	DE	19801198 A1		22-07-1999
			AU	2715899 A		02-08-1999
			BR	9906970 A		10-10-2000
			CA	2318430 A1		22-07-1999
			CN	1288480 T		21-03-2001
			WO	9936474 A1		22-07-1999
			EP	1047728 A1		02-11-2000
			JP	2002509175 T		26-03-2002
			US	6686404 B1		03-02-2004
WO 02086839	A	31-10-2002	DE	10119681 A1		24-10-2002
			WO	02086839 A2		31-10-2002
			EP	1383836 A2		28-01-2004
			US	2003022989 A1		30-01-2003
WO 03054085	A	03-07-2003	DE	10162747 A1		03-07-2003
			WO	03054085 A1		03-07-2003
			US	2003153658 A1		14-08-2003