

(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  
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/035672 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08K 5/00**

RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010924

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 47 777.9 14. Oktober 2002 (14.10.2002) 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): **HORN, Klaus**  
[DE/DE]; Bahnhofstr. 13, 41539 Dormagen (DE).  
**FRANSSEN, Hans** [NL/DE]; Tilsiterstr. 14, 47809  
Krefeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERI-  
ALSCIENCE AG**; Patents and Licensing, 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,

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (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 (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

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FLAMEPROOF POLYCARBONATES AND POLYESTER CARBONATES

(54) Bezeichnung: FLAMMGESCHÜTZTE POLYCARBONATE UND POLYESTERCARBONATE

(57) Abstract: The invention relates to flameproof compositions consisting of polycarbonate or polyester carbonate and certain salts  
as well as polytetrafluorethylene (PTFE) blends.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft flammgeschützte Zusammensetzungen aus Polycarbonat oder Polyes-  
tercarbonat und bestimmten Salzen sowie Polytetrafluorethylen (PTFE) Blends. Le A 36 239-Ausland- 16 -Le A 36 239-Ausland  
Th/by/NT- 1 -



WO 2004/035672 A1

**Flammgeschützte Polycarbonate und Polyestercarbonate**

Die vorliegende Erfindung betrifft flammgeschützte Zusammensetzungen aus Polycarbonat oder Polyestercarbonat und bestimmten Salzen sowie Polytetrafluorethylen (PTFE) Blends.

Die Wirkung von organischen Salzen als Flammschutzadditiv für Polycarbonate (PC) oder Polyestercarbonate (PEC) ist bekannt und z.B. in US-A 3 933 734, US-A 3 940 366, US-A 3 953 399, US-A 3 926 908 sowie in US-A 4 104 246 beschrieben.

Neben der Brennbarkeit wird in den üblichen Brandtests auch die Neigung zur Tropfenbildung und Endzündung der Unterlage beurteilt. Um das Abtropfen zu verhindern werden dem PC bzw. PEC üblicherweise Antitropfmittel wie beispielsweise PTFE zugesetzt. Bei der Einarbeitung von PTFE in PC oder PEC kommt es bei der Compoundierung zu Agglomeration der PTFE-Partikel die zu Schlieren- und Pickelbildung auf der Formteiloberfläche führt.

In US-A 5 804 654, EP-A 0 899 303 und EP-A 0 822 226 wird beschrieben, dass man zur Vermeidung dieser negativen Effekte PTFE-Blends einsetzen kann. Entsprechende Produkte sind z.B. unter den Bezeichnungen Metablen A-Serie von Misubishi-Rayon oder Blendex B449 von GE käuflich zu erhalten.

In WO-A 01/10957 werden Mischungen aus PC oder PEC und einem PTFE-Blend auf Basis eines Acrylat-Co-Polymers und Salzen beschrieben. Diese Mischungen zeigen eine flammhemmende Wirkung jedoch nur dann, wenn der Gehalt die Summe der Gehalte von Salzen und PTFE-Blend  $>0,65$  Gew.-% ist und der PTFE-Gehalt der PTFE-Blends kleiner 30 Gew.-% ist. Es wird im UL-Test ein V-0 bei Wanddicken größer 1,6 mm erhalten.

Es ist jedoch grundsätzlich, aus Kosten- und Ressourcengründen, wünschenswert, zufriedenstellenden Flammschutz mit möglichst geringen Aufwandmengen an Additiven zu erreichen.

- 5      Daher stellte sich ausgehend vom Stand der Technik die Aufgabe, eine Zusammensetzung verfügbar zu machen, welche eine zufriedenstellende Flammschutzwirkung bei geringen Aufwandmengen an Additiven ermöglicht.

- 10      Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gelöst.

- Es wurde überraschend gefunden, dass aromatische Polycarbonate und Polyester-carbonate in Kombination mit 0,2 bis 0,6 Gew.-%, bevorzugt 0,3-0,5 Gew.-% PTFE-Blends, sowie mit geringen Mengen, d.h. Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,08 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,06 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 0,03 Gew.-% bestimmter organischer Flamm-  
15      schuttsalze, wobei die Summe der beiden Additive vorzugsweise weniger als 0,65 Gew.-% betragen, messbar schneller verlöschen und im Brennbarkeitstest nach UL 94 ein V-0 bei geringen Wanddicken bis zu 1,2 mm und ein 5VB in Wanddicken  
20      bis zu 2,0 mm erreicht wird. Überraschenderweise wurde also gefunden, dass durch die Kombination von Salz und PTFE-Blend die PTFE-Komponente nicht mehr überwiegend als Antitropfmittel wirkt, sondern außerdem die Nachbrennzeit so stark verringert wird, dass nur noch der Zusatz einer sehr kleinen Menge Salz nötig wird, um einen vergleichbar guten Flammschutz zu erzielen wie mit reinem PTFE und  
25      hohen Salzmengen. Die Brennbarkeit wird auf Werte verringert wie sie durch den Zusatz der gleichen Mengen an Salz und reinem PTFE nicht zu erreichen ist.

- Dies ist um so überraschender als üblicherweise geringere Mengen an Salz in der Mischung schlechter verteilt werden können. Der Fachmann würde erwarten, dass  
30      die erfindungsgemäßen Konzentrationen wirkungslos seien.

Zudem sind die notwendigen Additive leicht, da kommerziell erhältlich, zugänglich und der Einsatz in diesen Mengen auch sehr kostengünstig.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonat- und Polyester碳酸atformmassen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Salze in Kombination mit geeigneten PTFE-Blends, entweder als solche oder in Form eines Polycarbonat- oder Polyester碳酸at-konzentrates in üblicher Weise mischt und in geeigneter Weise schmelzcompoundiert

10 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Formkörpern und Extrudaten, sowie die Formteile und Extrudate aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung.

15 Thermoplastische, aromatische Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate; die Polycarbonate können in bekannter Weise linear oder verzweigt sein.

20 Ein Teil, bis zu 80 Mol-%, vorzugsweise von 20 Mol-% bis zu 50 Mol-% der Carbonat-Gruppen in den erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein. Derartige Polycarbonate, die sowohl Säurereste der Kohlensäure als auch Säurereste von aromatischen Dicarbonsäuren in die Molekülkette eingebaut enthalten, sind, genau bezeichnet, aromatische Polyester碳酸ate. Sie sollen der Einfachheit halber in vorliegender Anmeldung unter dem Oberbegriff der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate subsumiert werden.

25

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarbonate erfolgt in bekannter Weise aus Diphenolen, Kohlensäurederivaten, gegebenenfalls Kettenabbrechern und gegebenenfalls Verzweigern, wobei zur Herstellung der Polyester碳酸ate ein Teil der Kohlensäurederivate durch aromatische Dicarbonsäuren oder

30

Derivate der Dicarbonsäuren ersetzt wird, und zwar je nach Maßgabe der in den aro-

matischen Polycarbonaten zu ersetzenden Carbonatstruktureinheiten durch aromatische Dicarbonsäureesterstruktureinheiten.

Einzelheiten der Herstellung von Polycarbonaten sind in Hunderten von Patentschriften seit etwa 40 Jahren niedergelegt. Beispielfhaft sei hier nur auf

- Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964;
- D.C. Prevorsek, B.T. Debona und Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960: "Synthesis of Poly(ester Carbonate) Copolymers" in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980)";
- D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 1 1, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich
- Dres. U. Grigo, K. Kircher und P. R. Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299

verwiesen.

Die thermoplastischen Polycarbonate einschließlich der thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonate haben mittlere Molekulargewichte  $M_w$  (ermittelt durch Messung der relativen Viskosität bei 25°C in  $CH_2Cl_2$  und einer Konzentration von 0,5 g pro 100 ml  $CH_2Cl_2$ ) von 12 000 bis 120 000, vorzugsweise von 15 000 bis 80 000 und insbesondere von 22 000 bis 60 000.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarbonate geeignete Diphenole sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Bis(hydroxyphenyl)-alkane, Bis(hydroxy-phenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-

sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, ( $\alpha,\alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

5 Bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenyl-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-m/p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-  
10 propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-m/p-diisopropyl-benzol, 2,2- und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenyl-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Diese und weitere geeignete Diphenole sind z.B. in den US-A-3 028 635, US-A-2 999 835, US-A-3 148 172, US-A-2 991 273, US-A-3 271 367, US-A-4 982 014 und US-A-2 999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften DE-A-1 570 703, DE-A-2 063 050, DE-A-2 036 052, DE-A-2 211 956 und DE-A-3 832 396, der französischen Patentschrift FR-A-1 561 518, in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964"  
20 sowie in den japanischen Offenlegungsschriften 62039/1986, 62040/1986 und 105550/1986 beschrieben.

Im Falle der Homopolycarbonate wird nur ein Diphenol eingesetzt, im Falle der Copolycarbonate werden mehrere Diphenole eingesetzt, wobei selbstverständlich die verwendeten Bisphenole, wie auch alle anderen der Synthese zugesetzten Chemikalien und Hilfsstoffe mit den aus ihrer eigenen Synthese stammenden Ver-  
30

unreinigungen kontaminiert sein können, obwohl es wünschenswert ist, mit möglichst sauberen Rohstoffen zu arbeiten.

Geeignete Kettenabbrecher sind sowohl Monophenole als auch Monocarbonsäuren.

5 Geeignete Monophenole sind Phenol, Alkylphenole wie Kresole, p-tert-Butylphenol, p-n-Octylphenol, p-iso-Octylphenol, p-n-Nonylphenol und p-iso-Nonylphenol, Halogenphenole wie p-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, p-Bromphenol und 2,4,6-Tribromphenol, bzw. deren Mischungen.

10 Geeignete Monocarbonsäuren sind Benzoesäure, Alkylbenzoesäuren und Halogenbenzoesäuren.

Bevorzugte Kettenabbrecher sind die Phenole der Formel (I)

15  $R^2\text{-Ph-OH}$  (I)

worin

$R^2$  für H oder einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkylrest steht.

20

Die Menge an einzusetzendem Kettenabbrecher beträgt 0,5 Mol-% bis 10 Mol-%, bezogen auf Mole an jeweils eingesetzten Diphenolen. Die Zugabe der Kettenabbrecher kann vor, während oder nach der Phosgenierung erfolgen.

25 Geeignete Verzweiger sind die in der Polycarbonatchemie bekannten tri- oder polyfunktionellen Verbindungen, insbesondere solche mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

30 Geeignete Verzweiger sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten, 2,4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxy-

phenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)phenyl)-orthoterephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxy-phenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxy-phenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis(4',4''-dihydroxy-triphenyl)-methyl)-benzol sowie 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

10 Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt 0,05 Mol-% bis 2,5 Mol-%, bezogen wiederum auf Mole an jeweils eingesetzten Diphenolen.

Die Verzweiger können entweder mit den Diphenolen und den Kettenabbrechern in der wässrig alkalischen Phase vorgelegt werden, oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst vor der Phosgenierung zugegeben werden.

Die Maßnahmen zur Herstellung der Polycarbonate sind dem Fachmann geläufig.

20 Für die Herstellung der Polyestercarbonate geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, tert.-Butylisophthalsäure, 3,3'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4-Benzophenondicarbonsäure, 3,4'-Benzophenondicarbonsäure, 4,4'-Diphenyletherdicarbonsäure, 4,4'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 2,2-Bis-(4-carboxyphenyl)-propan, Trimethyl-3-phenylindan-4,5'-dicarbonsäure.

25 Von den aromatischen Dicarbonsäuren werden besonders bevorzugt die Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure eingesetzt.

30 Derivate der Dicarbonsäuren sind die Dicarbonsäuredihalogenide und die Dicarbonsäuredialkylester, insbesondere die Dicarbonsäuredichloride und die Dicarbonsäuredimethylester.



Der Ersatz der Carbonatgruppen durch die aromatischen Dicarbonsäureestergruppen erfolgt im wesentlichen stöchiometrisch und auch quantitativ, so dass das molare Verhältnis der Reaktionspartner sich auch im fertigen Polyestercarbonat wiederfindet. Der Einbau der aromatischen Dicarbonsäureestergruppen kann sowohl  
5 statistisch als auch blockweise erfolgen.

Bevorzugte Herstellungsweisen der erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarbonate, einschließlich der Polyestercarbonate, sind das bekannte Phasengrenzflächenverfahren und das bekannte Schmelzumesterungsverfahren.  
10

Im ersten Fall dient als Kohlensäurederivat vorzugsweise Phosgen, im letzteren Fall vorzugsweise Diphenylcarbonat. Katalysatoren, Lösungsmittel, Aufarbeitung, Reaktionsbedingungen etc. für die Polycarbonatherstellung sind in beiden Fällen hinreichend beschrieben und bekannt.  
15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen durch Zugabe der erfindungsgemäßen PTFE-Blends und Salze geschieht z.B. während der Synthese in die Schmelze oder während eines Aufarbeitungs- oder Konzentrierungsschrittes, aber auch in die Lösung. Beispielsweise indem man die Polycarbonate, gelöst in einem Polycarbonatlösungsmittel, simultan oder sukzessive mit den erfindungsgemäßen PTFE-Blends und Salze und gegebenenfalls weiteren Additiven versetzt und das Polycarbonatlösungsmittel anschließend abdampft und das Polycarbonat isoliert. Alternativ auch indem man die erfindungsgemäßen PTFE-Blends und Salze und  
20 gegebenenfalls weitere Additive in die Polycarbonatschmelze dosiert und nach Durchmischung das additivierte Polycarbonat isoliert.  
25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Polycarbonate mit den erfindungsgemäßen PTFE-Blends und Salze entweder simultan oder sukzessive, entweder in Substanz oder in Lösung, vermischt,  
30

und danach die Gemische entweder bei Temperaturen zwischen 260°C und 450°C, vorzugsweise 260°C bis 420°C und ganz besonders bevorzugt 260° bis 380°C schmelzcompoundiert oder bei Temperaturen zwischen 250°C und 360°C schmelzextrudiert, oder die Polycarbonatlösungen eindampft und das erhaltene Gemisch  
5 granuliert.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen können noch die üblichen Additive, wie Glasfasern, Füllstoffe, Pigmente, UV-, Thermo-Stabilisatoren, Antioxidantien, Flammenschutzmittel, Schlagzähmodifikatoren und ggf. andere Entformungsmittel, in den für thermoplastische Polycarbonate üblichen Mengen  
10 enthalten.

Geeignete PTFE-Blends im Sinne der Erfindung sind alle physikalischen Mischungen von PTFE mit einer Schichtsubstanz welche die PTFE Ketten umhüllt und mit Polycarbonat bzw. Polyestercarbonat und PTFE verträglich ist und die  
15 Fibrillenstruktur der PTFE-Ketten innerhalb der Umhüllung unverändert läßt. Geeignete Substanzen sind beispielsweise Polyvinyl-derivate, bevorzugt SAN und Polyacrylate. In diesen Blends liegt PTFE in Anteilen von 30 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 40-60 Gew. % besonders bevorzugt von 40 bis 55 Gew. % vor. Solche  
20 Blends sind kommerziell erhältlich beispielsweise unter den Handelsnamen Blendex B449 der GE Speciality Chemicals oder der Metablen A-Serie von Mitsubishi Rayon. Die Präparation der Blends erfolgt durch die Vermischung einer PTFE-Emulsion mit einer Emulsion des geeigneten Blendpartners. Aus der erhaltenen Mischung wird durch ein geeignetes Verfahren wie Coagulation, Gefriertrocknung, Sprühtrocknung u.s.w. der Blend gewonnen.  
25

Der Zusatz von Alkali- bzw. Erdalkalisalzen zur Herstellung von flammwidrigen PC oder PEC ist bekannt, siehe beispielsweise: US-A 3 775 367, 3 836 490, 3 933 734, 3 940 366, 3 953 399, 3 926 908, 4 104 246, 4 469 833, 4 626 563, 4 254 015, 4 626 563 und 4 649 168.  
30

Geeignet sind Alkali- bzw. Erdalkalisalze von aliphatischen bzw. aromatischen Sulfonsäure- Sulfonamid- und Sulfonimidderivaten z.B.:

5 Natrium- oder Kaliumperfluorbutansulfat, Natrium- oder Kaliumperfluormethan-  
sulfonat, Natrium- oder Kaliumperfluoroctansulfat, Natrium- oder Kalium-2,5-di-  
chlorbenzolsulfat, Natrium- oder Kalium-2,4,5-trichlorbenzolsulfat, Natrium- oder  
Kalium-methylphosphonat, Natrium- oder Kalium-(2-phenyl-ethylen)-phosphonat,  
Natrium- oder Kaliumpentachlorbenzoat, Natrium- oder Kalium-2,4,6-trichlor-  
benzoat, Natrium- oder Kalium-2,4-dichlorbenzoat, Lithium-phenylphosphonat,  
10 Natrium- oder Kalium-diphenylsulfon-sulfonat, Natrium- oder Kalium-2-formyl-  
benzolsulfonat, Natrium- oder Kalium-(N-benzolsulfonyl)-benzolsulfonamid. Tri-  
natrium- oder Trikalium-hexafluoroaluminat, Dinatrium- oder Dikalium-hexa-  
fluorotitanat, Dinatrium- oder Dikalium-hexafluorosilikat, Dinatrium- oder Di-  
kalium-hexafluorozirkonat, Natrium- oder Kalium-pyrophosphat, Natrium- oder  
15 Kalium-metaphosphat, Natrium- oder Kalium-tetrafluoroborat, Natrium- oder  
Kalium-hexafluorophosphat, Natrium- oder Kalium- oder Lithiumphosphat, N-(p-  
tolylsulfonyl)-p-toluolsulfimid-Kaliumsalz, N-(N'-Benzylaminocarbonyl)-sulfanylimid-Kaliumsalz.

20 Bevorzugt werden Natrium- oder Kaliumperfluorbutansulfat, Natrium- oder Kalium-  
perfluoroctansulfat, Natrium- oder Kalium-diphenylsulfon-sulfonat und Natrium-  
oder Kalium-2,4,6-trichlorbenzoat und N-(p-tolylsulfonyl)-p-toluolsulfimid-Kalium-  
salz, N-(N'-Benzylaminocarbonyl)-sulfanylimid-Kaliumsalz ganz besonders bevor-  
zugt sind Kaliumperfluorbutansulfat und Natrium- oder Kalium-diphenylsulfon-  
25 sulfonat.

Ebenfalls sind Mischungen der genannten Salze geeignet.

30 Diese organischen Flammenschutzsalzen werden in Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-%,  
vorzugsweise 0,01 bis 0,08 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,06 Gew.-% und  
ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 0,03 Gew.-% in den Formmassen eingesetzt.

Neben den erfindungsgemäß einzusetzenden Salzen und PTFE-Blends können auch weitere, an sich bekannte Zusatzstoffe wie Glasfasern, Füllstoffe, Pigmente, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien und Entformungsmittel zugesetzt werden.

5

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform besteht in der zusätzlichen Verwendung anorganischer und organischer, bevorzugt anorganischer Pigmente als Additiv. Hierdurch wird die flammwidrige Wirkung nochmals verstärkt. Zusammensetzungen enthaltend PC oder PEC, die erfindungsgemäßen PTFE-Blends, und  
10 speziellen Salze plus mindestens ein anorganisches oder organisches, bevorzugt anorganisches Pigment sind daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Die anorganischen und organische Pigmente werden dabei in Mengen von  
15 0,01 Gew.-% bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% eingesetzt.

Anorganische Pigmente im Sinne der Erfindung sind Metalloxide, Schwefel-haltige Silicate, Metallsulfide und -selenide, komplexe Metallcyanide, Metallsulfate,  
20 -chromate und -molybdate.

Bevorzugte anorganische Pigmente sind Weiß-, Schwarz-, Bunt- und Glanzpigmente, die man aus anorganischen Grundstoffen durch chemische. und/oder physikalische Umwandlung wie Aufschließen, Fällen, Glühen usw. erhält. Beispielsweise seien  
25 genannt Titanweiß (Titandioxid), Bleiweiß, Zinkweiß, Lithophone, Antimonweiß, Manganschwarz, Kobaltschwarz und Antimonschwarz, Bleichromat, Mennige, Zinkgelb, Zinkgrün, Cadmiumrot, Kobaltblau, Berliner Blau, Ultramarin, Manganviolett, Schweinfurter Grün, Molybdatorange und Molybdatrot, Strontiumgelb, Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Cersulfid, Chromoxide wie Chromorange, -rot und -oxidgrün,  
30 Kobaltaluminiumoxid, Eisenoxide wie Eisenoxidschwarz und -rot, Wismutvanadat, Zinnoxid und gemischte Oxide oder Sulfide vom Typ Kobaltaluminiumchromoxide,

Natriumaluminiumsiliciumsulfid, Titanchromantimonoxide und Titanantimonnickeloxide.

5 Organische Pigmente sind beispielsweise Kupferphthalocyanine und Chlorkupferphthalocyanine.

Besonders bevorzugt sind Titandioxid, Bariumsulfat, Eisenoxide, Chromoxide und Kupferphthalocyanine.

10 Ganz besonders bevorzugt ist Titandioxid.

Die erfindungsgemäßen PC- und PEC-Formmassen können auf den üblichen Verarbeitungsmaschinen nach bekannten Methoden unter den für Polyestercarbonat üblichen Verarbeitungsparametern zu flammfesten Formkörpern und Folien verarbeitet werden.

15

Die Formmassen eignen sich bevorzugt für Spritzguss- und Extrusionsartikel, an die erhöhte Anforderungen bezüglich Flammfestigkeit gestellt werden.

20 Die Formteile finden beispielsweise Anwendung im Elektro-, Elektronik, Bau-, Fahrzeug- und/oder Flugzeugsektor.

### Beispiele

Allgemeines:

5 Als eine übliche Methode zur Bestimmung des Brandverhaltens von Teilen aus Poly(ester)carbonate ist der UL94-Test bekannt "Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances (Edition 5 10/29/96)" Underwriters Laboratories Inc. Hierbei kann die Einstufung in eine V- und eine 5V-Klasse erreicht werden. Als ein effektiver Flammenschutz für Poly(ester)carbonate  
10 gilt hierbei eine Klassifizierung im V-Test mit der Klasse V-0 in bis zu 1,2 mm Dicke und gleichzeitig ein Bestehen des 5VB-Testes in 2,0 mm Dicke. Bei beiden Tests führt eine Endzündung der Watte unterhalb der Probe, durch abtropfende brennende Teile, zur Abstufung in der Klassifizierung bzw. zum nicht bestehen des Tests. Die Intensität der Beflammung und die Beurteilung der Nachbrennzeiten  
15 variieren zwischen beiden Tests. Für Polycarbonat bedeutet dieses in Praxis, dass beim V-Test stärker das Nachbrennverhalten beurteilt wird, während beim 5VB-Test überwiegend das Tropfverhalten bewertet wird.

### Beispiel 1

20 93 Gew.-% eines aromatischen Polycarbonats auf Basis Bisphenol-A (Schmelz-Massefließrate 10, gemessen nach ISO1133 / Makrolon 2805) wurde bei 280°C auf einem Doppelwellenextruder aufgeschmolzen. Dann dosierte man eine Mischung aus 6,55 Gew.-% eines zu Pulver vermahlenden aromatischen Polycarbonates auf Basis  
25 Bisphenol-A (Schmelz-Massefließrate 6,5, gemessen nach ISO1133 / Makrolon 3108), 0,05 Gew.-% Perfluorbutansulfonat-K-Salz und 0,4 Gew.-% PTFE-Blends aus einer physikalischen Mischung von PTFE und Methyl-Methacrylat-/Butyl-Acrylat-Co-Polymer (mit ca. 40 Gew.-% PTFE / Metablen A-3800) direkt in die Polycarbonatschmelze. Der Polymerstrang wurde gekühlt und granuliert. Das Granulat  
30 wurde im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet und auf einer Spritzgussmaschine bei 280°C zu Prüfkörpern mit den Abmessungen 127 x 12 x Dicke ver-

arbeitet. Die Prüfstäbe wurden dann einer Brennbarkeitsprüfung gemäß Vorschrift UL 94 (Brennbarkeit fester Kunststoffproben, Underwriter Laboratories) unterworfen und in der Dicke 1,5mm der Brennbarkeitsklasse V-0 zugeordnet. Außerdem wurde der 5VB-Test in den Dicken von 3,0 und 2,4mm bestanden. Bei den Beispiele 2 bis 5 wurde entsprechend verfahren. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Die Zusammensetzung gemäß Beispiel 6 wurde analog mit zusätzlich Titandioxidpigment enthaltendem Material durchgeführt und bestand den 5VB-Test selbst noch bei 2,0 mm.

#### 10 Vergleichsbeispiel 1

93 Gew.-% eines aromatischen Polycarbonats auf Basis Bisphenol-A (Schmelz-Massefließrate 10, gemessen nach ISO1133 / Makrolon 2805) wurde bei 280°C auf einem Doppelwellenextruder aufgeschmolzen. Dann dosierte man eine Mischung aus 6,7 Gew.-% eines zu Pulver vermahlenden aromatischen Polycarbonates auf Basis Bisphenol-A (Schmelz-Massefließrate 6,5, gemessen nach ISO1133 / Makrolon 3108), 0,05 Gew.-% Perfluorbutansulfonat-K-Salz und 0,25 Gew.-% eines PTFE-Pulvers (100%-ig PTFE Hostaflon TF2021) direkt in die Polycarbonatschmelze. Der Polymerstrang wurde gekühlt und granuliert. Das Granulat wurde im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet und auf einer Spritzgussmaschine bei 280°C zu Prüfkörpern mit den Abmessungen 127 x 12 x Dicke verarbeitet. Die Prüfstäbe wurden dann einer Brennbarkeitsprüfung gemäß Vorschrift UL 94 (Brennbarkeit fester Kunststoffproben, Underwriter Laboratories) unterworfen und in den Dicken von 2,4 und 1,5mm der Brennbarkeitsklasse V-2 zugeordnet. Außerdem wurde der 5VB-Test in den Dicken von 3,0 und 2,4mm nicht bestanden.

Bei den Vergleichsbeispielen 2 bis 6 wurde entsprechend verfahren Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Tabelle 1**

		Vergleichsbeispiele					Beispiele:					
		-1	-2	-3	-4	-6	-1	-2	-3	-4	-5	-6
5	Makrolon 2805	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	90
	Makrolon 3108	6,55	6,65	6,7	6,95	6,5	6,55	6,57	6,55	6,45	6,475	7,65
	Salz 1	0,2	0,1	0,05	0,05		0,05	0,03		0,05	0,025	0,05
	Salz 2								0,05			
	PTFE	0,25	0,25	0,25								
10	PTFE-Blend 1						0,4	0,4	0,4			
	PTFE-Blend 2					0,5				0,5	0,5	0,5
	Titandioxid					0,5						1,5
	UL94-V 2,4mm		V-2	V-2	V-2		V-0	V-0	V-0			
	Nbz.* [s]		burning drip down				13/14	15/16	14/16			
15	1,5mm	V-0	V-2	V-2	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0		V-0	V-0
	Nbz.* [s]	24/13	burning drip down		45/49	65/13	14/13	15/13	22/24		14/15	15/11
	1,2mm	V-1				V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	Nbz.* [s]	68/23				62/26	33/21	28/16	39/35	16/16	18/15	20/10
	UL94-5VB 3,0mm	passed	failed	failed	failed	failed	passed	passed	passed		passed	
	2,4mm	failed			failed	failed	passed	passed	failed	passed	passed	passed
	2,0mm						failed	failed				passed

\*=Nachbrennzeit, Gesamtbrenndauer je Satz (5 x 2 Beflammungen) nach 2Tagen / 7Tagen

PC: Makrolon 2805 - Granulat (Bayer-AG)

Makrolon 3108 – Pulver (Bayer-AG)

Salz 1: Perfluorbutansulfonat-K-Salz

20 Salz 2: Diphenyl-Sulfon-3-Sulfonat-K-Salz

PTFE: Hostaflon TF2021

PTFE-Blend 1: Metablen A-3800 (ca. 40% PTFE CAS 9002-84-0 und ca. 60 % Methylmethacrylat/Butylacrylat copolymer CAS 25852-37-3 von Misubishi-Rayon)

25 PTFE-Blend 2: Blendex B449 (ca. 50% PTFE und ca. 50 % SAN [aus 80 % Styrol und 20 % Acrylnitril] von GEP-A)

Wie man den Beispielen, insbesondere Vergleichsbeispiel 6 im Vergleich zu den Beispielen 4 und 6, leicht entnehmen kann, erreicht man durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung unerwartet gute Flammschutzeigenschaften.



**Patentansprüche**

1. Zusammensetzungen, enthaltend Polycarbonate oder Polyestercarbonate, 0,2 bis 0,6 Gew.-% PTFE-Blends, welche 30 bis 70 Gew. -% PTFE enthalten,  
5 und 0,01 bis 0,1 Gew. -% organische Flammenschutzsalze.
2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich noch mindestens ein anorganisches oder organisches Pigment enthält.  
10
3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,01-0,08 Gew.-% an organischen Flammenschutzsalzen enthalten.
4. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie  
15 0,3 bis 0,5 Gew.-% PTFE-Blends enthält.
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe aus PTFE-Blend und organischem Flammenschutzsalz weniger als 0,65 Gew.-% beträgt.  
20
6. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,01-5 Gew.-% anorganische und/oder organische Pigmente enthält.
7. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, da-  
25 durch gekennzeichnet, dass man die entsprechenden Anteile schmelzcom-  
poundiert.
8. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern und Extrudaten.  
30
9. Formkörper und Extrudate aus Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K

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

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

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, 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 6 462 111 B1 (FISCHER JOHN MICHAEL ET AL) 8 October 2002 (2002-10-08) column 6, line 20; claims 1,8-11; examples 15,16; table 3	1-9
X	WO 02 50185 A (GEN ELECTRIC) 27 June 2002 (2002-06-27) page 16, line 6 - line 13; claims 1,2,16,17 page 17, line 3 - line 6 page 14, line 16 - line 20 page 24, line 11 page 19, line 20 -page 20, line 3 page 28, line 6 - line 8 examples 1-3	1-9

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

7 January 2004

Date of mailing of the international search report

16/01/2004

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

Lohner, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10924

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6462111	B1	08-10-2002	WO 03050176 A1	19-06-2003
WO 0250185	A	27-06-2002	US 2002120044 A1	29-08-2002
			US 2002111405 A1	15-08-2002
			AU 3976902 A	01-07-2002
			EP 1349893 A2	08-10-2003
			WO 0250185 A2	27-06-2002

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K

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

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

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 462 111 B1 (FISCHER JOHN MICHAEL ET AL) 8. Oktober 2002 (2002-10-08) Spalte 6, Zeile 20; Ansprüche 1,8-11; Beispiele 15,16; Tabelle 3 ----	1-9
X	WO 02 50185 A (GEN ELECTRIC) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Seite 16, Zeile 6 - Zeile 13; Ansprüche 1,2,16,17 Seite 17, Zeile 3 - Zeile 6 Seite 14, Zeile 16 - Zeile 20 Seite 24, Zeile 11 Seite 19, Zeile 20 -Seite 20, Zeile 3 Seite 28, Zeile 6 - Zeile 8 Beispiele 1-3 -----	1-9



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

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/01/2004

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

Lohner, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10924

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6462111	B1	08-10-2002	WO	03050176 A1	19-06-2003
WO 0250185	A	27-06-2002	US	2002120044 A1	29-08-2002
			US	2002111405 A1	15-08-2002
			AU	3976902 A	01-07-2002
			EP	1349893 A2	08-10-2003
			WO	0250185 A2	27-06-2002