



<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C08L 69/00, C08K 5/523, 3/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/36474</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juli 1999 (22.07.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00024</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Januar 1999 (05.01.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 01 198.9 15. Januar 1998 (15.01.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Strasse 10, D-40547 Düsseldorf (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). JANKE, Nikolaus [DE/DE]; Moltkestrasse 11, D-41539 Dormagen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: FLAME-RESISTANT POLYCARBONATE ABS MOULDING COMPOUNDS</p>		
<p>(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-ABS-FORMMASSEN</p>		
$ \begin{array}{c} \text{R}^1(\text{O})_n-\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \\ \begin{array}{l} \\ (\text{O})_n \\ \\ \text{R}^2 \end{array} \\ \left[\text{O}-\text{X}-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]_N \\ \begin{array}{l} \\ (\text{O})_n \\ \\ \text{R}^3 \end{array} \\ \text{-(O)}_n-\text{R}^4 \end{array} \quad (I) $		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention relates to flame-resistant thermoplastic moulding compounds containing an aromatic polycarbonate or a polyester carbonate, a graft polymer, a thermoplastic vinyl copolymer, a fluorinated polyolefin, 0.5 to 20 parts by weight of at least one phosphorus compound of general formula (I), the average degree of polycondensation N of the constituent D always being >5, a fine inorganic powder with an average particle diameter of 0.1 to 200 nm and/or a monophosphorous compound, the sum of the parts by weight of all of the constituents being 100.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat, Pfropfpolymerisat, thermoplastisches Vinylcopolymerisat, fluoriertes Polyolefin, 0,5 bis 20 Gew.-Teile wenigstens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I), wobei der durchschnittliche Polykondensationsgrad N der Komponente D immer > 5 ist, feinstteiliges anorganisches Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,1 bis 200 nm und/oder Monophosphorverbindung, wobei die Summe der Gew.-Teile aller Komponenten 100 ergibt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat-ABS-Formmassen mit einer ausgezeichneten Flammfestigkeit, die als Flammenschutzmittelkombination oligomere Phosphorverbindungen mit einem durchschnittlichen Polykondensationsgrad von >5 und anorganische Nanopartikeln und/oder Monophosphate enthalten.

In EP-A 0 640 655 werden Formmassen aus aromatischen Polycarbonaten, styrolhaltigen Copolymerisaten und Ppropfpolymerisaten beschrieben, die mit monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen mit Polykondensationsgrad von 1 bis 2 flammwidrig ausgerüstet werden können.

In EP-A 0 363 608 werden flammwidrige Polymermischungen aus aromatischen Polycarbonaten, styrolhaltigen Copolymeren oder Ppropfcopolymeren sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. Um eine ausreichende Flammwidrigkeit zu erzielen, muß der Polykondensationsgrad der Phosphorverbindungen im Bereich von 1,2 bis 1,7 liegen. Beispiele belegen, daß bei einem Polykondensationsgrad von 2,8 ein ungenügender Flammenschutz resultiert.

In der EP-A 0 103 230 werden Formmassen aus speziellen Polycarbonaten, styrolhaltigen Copolymeren oder Ppropfcopolymeren beschrieben, die ebenfalls mit Polyphosphaten flammfest ausgerüstet werden können. Die zum Einsatz kommenden Polyphosphate haben bevorzugt einen Polykondensationsgrad von 4 bis 25, wobei, um eine ausreichende Flammfestigkeit zu erzielen, entweder ein zweites halogenhaltiges Flammenschutzmittel in Kombination mit den Polyphosphaten verwendet werden muß oder die Polyphosphate in relativ großen Mengen eingesetzt werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen herzustellen, die mit Phosphorverbindungen mit einem möglichst

hohen durchschnittlichen Polykondensationsgrad in üblichen Mengen hervorragend flammfest ausgerüstet werden können, um die Neigung der Flammschutzmittel, während der Verarbeitung an die Oberfläche zu migrieren, so gering wie möglich zu halten. Außerdem sollten die Polycarbonat-ABS-Formmassen über gute mechanische
5 Eigenschaften verfügen.

Überraschenderweise gelingt dies durch den Einsatz von oligomeren Phosphorverbindungen, vorzugsweise Phosphatverbindungen, mit einem Polykondensationsgrad >5 in üblichen Mengen in Kombination mit anorganischen Nanopartikeln und/oder
10 Monophosphorverbindungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

15 A. 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 50 bis 80 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats oder Polyesterarbonats,

B. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile, wenigstens eines Pfropfpolymerisats von

20

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

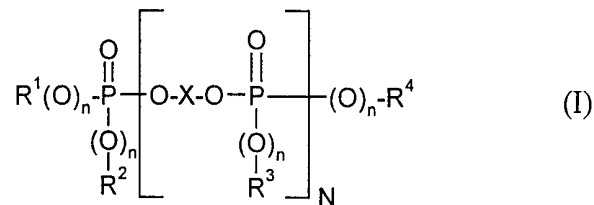
25

B.2 95 bis 45, vorzugsweise 70 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur <10°C, vorzugsweise <0°C, besonders bevorzugt < -20°C,

30

C. 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile thermoplastisches Vinylcopolymerisat,

- D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile, wenigstens einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



5

worin

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

10

n unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 1,

15

N eine Zahl von 5 bis 30, vorzugsweise von 5,5 bis 20, besonders bevorzugt von 6 bis 10 bedeuten,

wobei bei Mischungen oligomerer Phosphorverbindungen der durchschnittliche Polykondensationsgrad N der Komponente D > 5, ist,

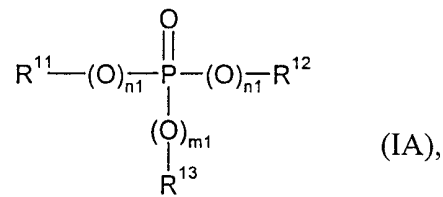
20

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

- E. 0 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,15 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins, und

25

- F.1 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile eines feinstteiligen anorganischen Pulvers mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von kleiner gleich 200 nm, und/oder
- 5 F.2 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 18, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile einer Monophosphorverbindung der Formel (IA)



worin

10

R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl oder gegebenenfalls halogeniertes C_6 - C_{20} -Aryl,

m_1 0 oder 1 und

15

n_1 0 oder 1 bedeuten,

wobei die Summe aller Gew.-Teile $A+B+C+D+E+F$ 100 ergibt.

20

Ganz besonders bevorzugt sind auch Formmassen, in denen das Gewichtsverhältnis der Komponenten B:C, sofern C vorhanden ist, zwischen 2:1 und 1:4, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:3 liegt.

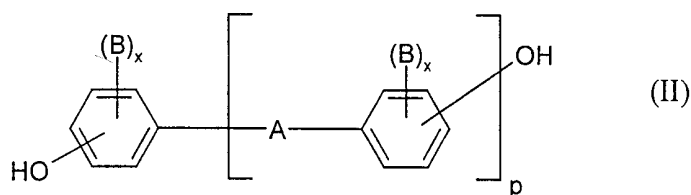
Komponente A

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

10

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von Di-
 phenolen mit Kohlendioxid, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
 matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-
 geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung
 15 von Kettenabbruchern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
 wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispiels-
 weise Triphenolen oder Tetraphenolen.

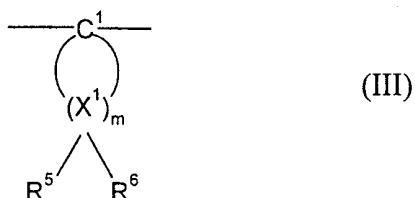
Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen
 20 Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)



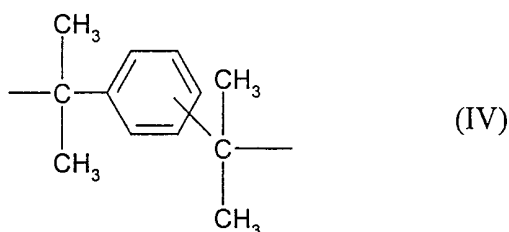
wobei

25 A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyli-
 den, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, ein C₆-C₁₂-Arylenrest, der mit weiteren

gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden Ringen kondensiert sein kann, ein Rest der Formel (III)



5 oder ein Rest der Formel (IV)



10 die Reste B, unabhängig voneinander, jeweils einen C₁-C₈-Alkylrest, vorzugsweise Methyl, ein Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, einen C₆-C₁₀-Aryl-, vorzugsweise Phenyl-, C₇-C₁₂-Aralkyl-Rest, vorzugsweise Benzyl,

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

15

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

X¹ Kohlenstoff und

20

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-(hydroxylphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierte oder chlorierte 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).

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

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

- 5 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an \geq drei-funktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit \geq drei phenolischen Gruppen.
- 10 Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen), Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (siehe beispielsweise aus US-Patent 3 419 634)
- 15 bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-haltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

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

20

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

25

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

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

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

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.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

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

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretetrachlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretetrachlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte

Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

5 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.

10

Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

15

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml CH_2Cl_2 -Lösung bei 25°C).

20

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

Komponente B

25

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

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

30

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

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

5

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

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

10

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

15

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

20

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

25

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

30

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

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

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

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

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

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

30

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Komponente C

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate.

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

C.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₄)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

5

C.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

10

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

15 Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus C.1 Styrol und C.2 Acrylnitril.

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

20

(Co)Polymerisate gemäß Komponente C entstehen häufig bei der Pfropfpolymerisation der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere B.1 auf kleine Mengen Kautschuk B.2 gepfropft werden. Die gegebenenfalls erfindungsgemäß auch einzusetzende Menge an C bezieht diese Nebenprodukte der Pfropfpolymerisation von B nicht ein.

25

Für bestimmte Einsatzzwecke sollte jedoch die Komponente C in den erfindungsgemäßen Formmassen vorliegen.

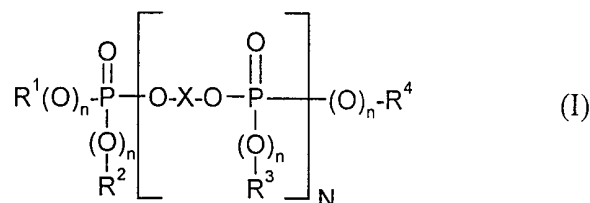
30

Liegt die Komponente C in den Formmassen vor, so sollte das Gewichtsverhältnis der Komponenten B:C zwischen 2:1 und 1:4, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:2, liegen, um für bestimmte Einsatzzwecke das gewünschte mechanische Wertenniveau zu erreichen.

5

Komponente D

Die Komponente D umfaßt wenigstens eine Phosphorverbindung der Formel (I)



10

In der Formel bedeuten R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt sind C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl. Die aromatischen Gruppen R¹, R², R³ und R⁴ können ihrerseits mit Halogen- oder Alkylgruppen substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie entsprechende bromierte und chlorierte Derivate davon.

15

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen der Formel (II) ab. Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

20

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

25

N steht für eine Zahl von 5 bis 30. Im Falle von Mischungen oligomerer Phosphorverbindungen bedeutet N der durchschnittliche Polykondensationsgrad der Kompo-

nente D, der immer >5 , vorzugsweise von 5,5 bis 20, besonders bevorzugt von 6 bis 10 ist.

Komponente E

5

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die

10 fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall,

15 Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

20

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

25

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und einer Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 und werden vorzugsweise in Form

30

einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate B eingesetzt.

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

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

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

20 In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, 25 bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

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

Komponente F

Die Komponente F umfaßt sowohl feinstteilige anorganische Pulver F.1 als auch Monophosphorverbindungen F.2 der Formel (IA).

5

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden feinstteiligen anorganischen Pulver F.1 bestehen vorzugsweise aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, oder aus Verbindungen dieser Metalle mit den Elementen Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium bzw. Mischungen davon.

10

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

15

Bevorzugt bestehen die feinstteiligen anorganischen Pulver aus Oxiden, polaren Anionen, Phosphaten, Hydroxiden, vorzugsweise aus TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , Böhmit, ZrO_2 , Al_2O_3 , Aluminiumphosphate, Eisenoxide, ferner TiN , WC , $\text{AlO}(\text{OH})$, Sb_2O_3 , Eisenoxide, NaSO_4 , Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate. Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar.

20

Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

25

Besonders bevorzugt sind hydrathaltige Aluminiumoxide, z.B. Böhmit oder TiO_2 .

30

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

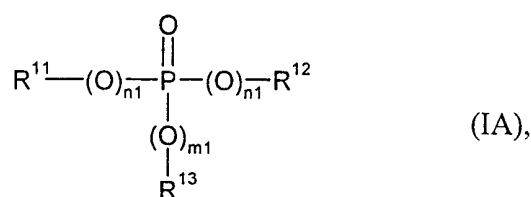
5 Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782-796.

10 Das anorganische Pulver wird in Mengen von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das thermoplastische Material in die thermoplastische Formmasse eingearbeitet.

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

20 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Formmassen eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren von Formmassen und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven und wenigstens einer Komponente der erfindungsgemäßen Formmassen in Monomeren oder Lösungsmitteln, oder die Cofällung von einer thermoplastischen Komponente und den feinstteiligen anorganischen Pulvern, z.B. durch Cofällung einer wäßrigen Emulsion und den feinstteiligen anorganischen Pulvern dar, gegebenenfalls in Form von Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen
25 Materialien.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen können als weitere Flammenschutzmittel eine oder mehrere Monophosphorverbindungen der Formel (IA) (Komponente F.2)



enthalten, wobei

5 R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl oder gegebenenfalls halogeniertes C_6 - C_{20} -Aryl,

m_1 0 oder 1 und

n_1 0 oder 1 bedeuten.

10

Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente F.2 sind generell bekannt (siehe beispielsweise 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).

15

Bevorzugte Substituenten R^{11} bis R^{13} umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl und Pentabromphenyl, Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Chlor und/oder Brom substituiertes Phenyl.

20

25

Bevorzugte Phosphorverbindungen F.2 umfassen beispielsweise Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und Trikresylphosphinoxid.

Der angestrebte Flammenschutz der erfindungsgemäßen Formmassen kann also erreicht werden, indem man

- 5 - oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) in Kombination mit synergistisch wirkenden feinsteiligen anorganischen Pulvern F.1

oder

- 10 - oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) in Kombination mit Monophosphorbindungen F.2 der Formel

oder wenn besonders hohe Anforderungen an den Flammenschutz gestellt werden

- 15 - oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) in Kombination mit synergistisch wirkenden feinsteiligen anorganischem Pulver F.1 und mit Monophosphorverbindungen F.2 der Formel (IA)

20 einsetzt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüber hinaus wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe, Pigmente und/oder Verstärkungsmaterialien enthalten. Als anorganische Verstärkungsmaterialien kommen Glasfasern, gegebenenfalls
25 geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial, wie Kaolin, Talk, Glimmer, Mika, Kohlefasern in Frage. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern, vorzugsweise mit einer Länge von 1 bis 10 mm und einem Durchmesser von <120 µm in
30 einer Menge von 1 bis 40 Gew.-Teilen eingesetzt; vorzugsweise sind die Glasfasern oberflächenbehandelt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis F und gegebenenfalls weitere bekannte Zusätze wie Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Gleit- und Entformungsmittel, sowie Antistatika und Verstärkungsmaterialien, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise
5 vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

10

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

15

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

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

25

Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von Formteilen, wo besonders hohe Ansprüche an die Flammwidrigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art,

vorzugsweise der obengenannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele**Komponente A**

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

Komponente B

10

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

15

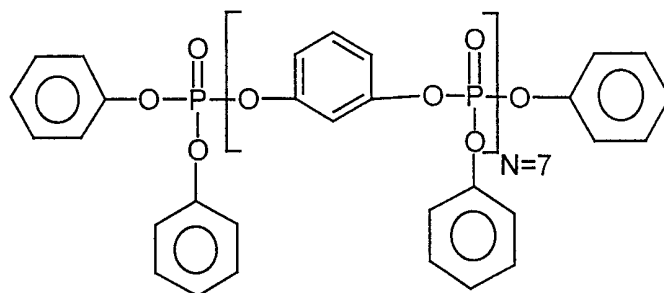
Komponente C

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

20

Komponente D

Oligophosphat von m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat) mit $N = 7$.



25

Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E 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 0,4 µm.

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von 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. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

Komponente F

25

F.1 Pural 200, ein Aluminiumoxidhydroxid (Fa. Condea, Hamburg, Deutschland)
mittlere Teilchengröße ca. 50 nm

F.2 Triphenylphosphat, Disflamoll TP der Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis F erfolgte auf einem 3-l-Innenknetter. Die Formkörper wurden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C
5 hergestellt.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung 80x10x4 mm³ bei Raumtemperatur.

10 Die Flammfestigkeit wird nach UL 94V bestimmt.

Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1

Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1 Vergleich	2	3	4
Komponenten				
(Gew.-Teile)				
A	66,7	66,7	66,7	66,7
B	7,3	7,3	7,3	7,3
C	9,4	9,4	9,4	9,4
D	12,0	12,0	9,0	9,0
E	4,2	4,2	4,2	4,2
F.1	-	0,75	-	0,75
F.2	-	-	3,0	3,0
Eigenschaften:				
ak (ISO 1801A[kJ/m])	15	18	55	62
UL 94 V 3,2 mm				
Bewertung	n.B.	V1	VO	VO
Gesamt NBZ* (s)	136	39	22	26
UL 94 V 1,6 mm				
Bewertung	n.B.	V1	VO	VO
Gesamt NBZ* (s)	266	53	27	22

5 * NBZ = Nachbrennzeit

Aus der Tabelle geht die überraschende Verbesserung der Flammfestigkeit und der mechanischen Eigenschaften durch Einsatz der erfindungsgemäßen Flammschutzmittelkombination hervor.

Patentansprüche

1. Flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

5 A. 5 bis 95 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats oder Polyester-carbonats

B. 0,5 bis 60 Gew.-Teile wenigstens eines Pfropfpolymerisats von

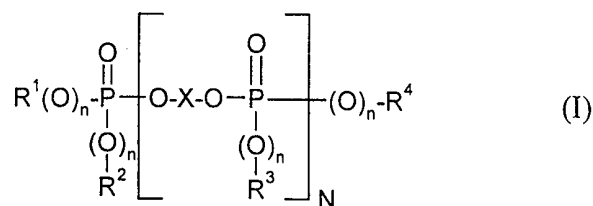
10 B.1 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

B.2 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glas-umwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$

15 C. 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinylcopolymerisat,

D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile wenigstens einer Phosphorverbindung der all-gemeinen Formel (I)

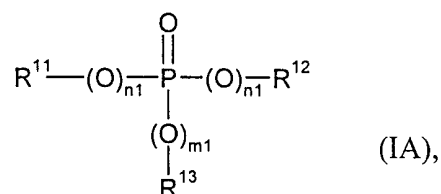
20



worin

25 R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander, jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl,

- n unabhängig voneinander 0 oder 1,
- N eine durchschnittliche Zahl von 5 bis 30 ist,
- 5 X für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen steht,
- E 0 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins, und
- 10 F.1 0,5 bis 40 Gew.-Teilen eines feinstteiligen anorganischen Pulvers mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser kleiner gleich 200 nm und/oder
- F.2 0,5 bis 20 Gew.-Teilen einer Monophosphorverbindung der Formel
15 (IA)



worin

- 20 R¹¹, R¹² und R¹³ unabhängig voneinander gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₈-Alkyl oder gegebenenfalls halogeniertes C₆-C₂₀-Aryl,

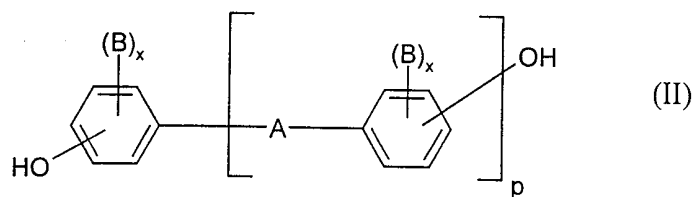
m₁ 0 oder 1 und

n₁ 0 oder 1 bedeuten,

25

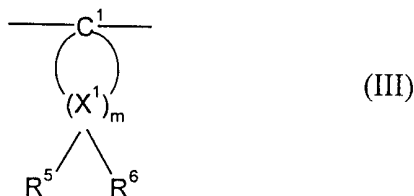
wobei die Summe der Gew.-Teile aller Komponenten 100 ergibt.

2. Formmassen nach Anspruch 1, wobei die Phosphorverbindungen der Formel (I) ein durchschnittliches N von 5,5 bis 20 aufweisen.
3. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei in Formel (I) R¹ bis R⁴ jeweils unabhängig voneinander ein gegebenenfalls bromierter oder chlorierter Kresyl-, Phenyl-, Xylenyl-, Propylphenyl- oder Butylphenylrest bedeutet und X sich von Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon, gegebenenfalls chloriert oder bromiert, ableitet.
4. Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei X in Formel (I) sich von Diphenolen der Formel (II) ableitet:

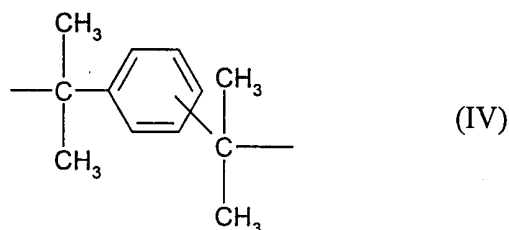


wobei

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, ein C₆-C₁₂-Arylenrest, der mit weiteren gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden Ringen kondensiert sein kann, ein Rest der Formel (III)



oder ein Rest der Formel (IV)



- die Reste B, unabhängig voneinander, jeweils einen C₁-C₈-Alkylrest,
Halogen, einen C₆-C₁₀-Aryl-, C₇-C₁₂-Aralkyl-Rest bedeuten,
- 5
- x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- p 1 oder 0 sind, und
- 10 R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander
Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,
- X¹ Kohlenstoff und
- 15 m eine ganze Zahl von 4 bis 7 bedeutet, mit der Maßgabe, daß an
mindestens einem Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.
5. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Monophosphor-
verbindung F.2 der Formel (IA) ausgewählt ist aus mindestens einer der Ver-
bindungen Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrom-
20 propyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresyl-
phosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(iso-
propylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphos-

phonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

- 5 6. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend als Komponente F.1 Verbindungen eines der Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit dem Element Sauerstoff, Schwefel, bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff, oder Silicium oder deren Mischungen.
- 10 7. Formmassen nach Anspruch 6, enthaltend als Komponente F.1 Verbindungen von wenigstens einem der Metalle der 2. bis 5. Hauptgruppe oder der 4. bis 8. Nebengruppe mit dem Element Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff, Silicium bzw. deren Mischungen.
- 15 8. Formmassen nach Anspruch 7, wobei Komponente F.1 ein Oxid, Hydroxid oder Phosphat ist.
- 20 9. Formmassen nach Anspruch 8, wobei Komponente F.1 ausgewählt ist aus mindestens einer der Verbindungen TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , Böhmit, ZrO_2 , Al_2O_3 , Aluminiumphosphate, Eisenoxide, deren Mischungen und dotierte Verbindungen.
10. Formmassen nach Anspruch 9, wobei Komponente F.1 Böhmit oder TiO_2 ist.
- 25 11. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das anorganische Pulver F.1 einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser kleiner gleich 200 nm aufweist.
- 30 12. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 11 enthaltend 30 bis 90 Gew.-Teile der Komponente A, 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente B, 0 bis 30

Gew.-Teile der Komponente C, 1 bis 18 Gew.-Teile der Komponente D und 1 bis 25 Gew.-Teile der Komponente F.1 und/oder 1 bis 18 Gew.-Teile F.2.

- 5 13. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, enthaltend 50 bis 80 Gew.-Teile der Komponente A, 2 bis 25 Gew.-Teile der Komponente B, 2 bis 25 Gew.-Teile der Komponente C, 2 bis 15 Gew.-Teile der Komponente D und 2 bis 15 Gew.-Teile der Komponente F.1 und/oder 2 bis 15 Gew.-Teile der Komponente F.2.
- 10 14. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten B:C zwischen 2:1 und 1:4, liegt.
- 15 15. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfgrundlage B.2 ein Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk ist.
- 20 16. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel, anorganische Verstärkungsmaterialien und/oder Antistatika enthalten.
17. Verwendung der Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Formkörpern.
- 25 18. Formkörper hergestellt aus Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08L69/00 C08K5/523 C08K3/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 761 746 A (BAYER) 12 March 1997 see page 10, line 27 - line 30; claims 1,5,10,12,15,16 see page 8, line 14 - line 15 ---	1,7-11
A	EP 0 363 608 A (GEN. ELECTRIC) 18 April 1990 cited in the application see claim 1; table C ---	1
X	EP 0 640 655 A (BAYER) 1 March 1995 cited in the application see claims 1,3,5,8,9 ---	1,4,5
P,A	WO 98 53002 A (BAYER) 26 November 1998 see page 17, paragraph 4; claims 1,5 ---	1-4
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 1999

Date of mailing of the international search report

22/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/00024

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 99 07782 A (BAYER) 18 February 1999 see claims 1,3,4,9,10 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00024

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 761746 A	12-03-1997	DE 19530200 A	20-02-1997
		US 5849827 A	15-12-1998
EP 363608 A	18-04-1990	NL 8802346 A	17-04-1990
		AU 630629 B	05-11-1992
		AU 4334989 A	18-04-1990
		DE 68912700 D	10-03-1994
		DE 68912700 T	25-08-1994
		ES 2061834 T	16-12-1994
		JP 2115262 A	27-04-1990
		WO 9003417 A	05-04-1990
		US 5204394 A	20-04-1993
		EP 640655 A	01-03-1995
JP 7082466 A	28-03-1995		
US 5672645 A	30-09-1997		
WO 9853002 A	26-11-1998	DE 19721628 A	26-11-1998
		AU 7763298 A	11-12-1998
WO 9907782 A	18-02-1999	DE 19734661 A	18-02-1999
		AU 9070898 A	01-03-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00024

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08L69/00 C08K5/523 C08K3/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C08K

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 761 746 A (BAYER) 12. März 1997 siehe Seite 10, Zeile 27 - Zeile 30; Ansprüche 1,5,10,12,15,16 siehe Seite 8, Zeile 14 - Zeile 15 ---	1,7-11
A	EP 0 363 608 A (GEN. ELECTRIC) 18. April 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Tabelle C ---	1
X	EP 0 640 655 A (BAYER) 1. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,3,5,8,9 ---	1,4,5
P,A	WO 98 53002 A (BAYER) 26. November 1998 siehe Seite 17, Absatz 4; Ansprüche 1,5 ---	1-4
	-/--	

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00024

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 99 07782 A (BAYER) 18. Februar 1999 siehe Ansprüche 1,3,4,9,10 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung ..., die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 761746	A	12-03-1997	DE 19530200 A	20-02-1997
			US 5849827 A	15-12-1998
EP 363608	A	18-04-1990	NL 8802346 A	17-04-1990
			AU 630629 B	05-11-1992
			AU 4334989 A	18-04-1990
			DE 68912700 D	10-03-1994
			DE 68912700 T	25-08-1994
			ES 2061834 T	16-12-1994
			JP 2115262 A	27-04-1990
			WO 9003417 A	05-04-1990
			US 5204394 A	20-04-1993
EP 640655	A	01-03-1995	DE 4328656 A	02-03-1995
			JP 7082466 A	28-03-1995
			US 5672645 A	30-09-1997
WO 9853002	A	26-11-1998	DE 19721628 A	26-11-1998
			AU 7763298 A	11-12-1998
WO 9907782	A	18-02-1999	DE 19734661 A	18-02-1999
			AU 9070898 A	01-03-1999