

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 43/80, 43/78, 43/56 // (A01N 43/80, 57:20, 47:36, 43:70, 43:50, 43:18, 43:10, 37:40, 37:38, 37:22, 35:10) (A01N 43/78, 57:20, 47:36, 43:70, 43:50, 43:18, 43:10, 37:40, 37:38, 37:22, 35:10)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00030 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04058 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juni 1999 (12.06.99) (30) Prioritätsdaten: 198 28 539.6 26. Juni 1998 (26.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (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). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, 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, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, 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). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: HERBICIDAL MIXTURES EXHIBITING A SYNERGISTIC EFFECT (54) Bezeichnung: HERBIZIDE MISCHUNGEN MIT SYNERGISTISCHER WIRKUNG (57) Abstract The invention relates to molding materials which are furnished with phosphazenes and which are based on polycarbonate and graft polymers selected from the group of silicone rubbers, EP(D)M rubbers, and acrylate type rubbers used as a graft base which exhibit an excellent flame protection and very good mechanical properties such as resistance to stress cracking or notch impact strength. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphazenen ausgerüstete Formmassen auf Basis Polycarbonat und Pfropfpolymerisaten ausgewählt aus der Gruppe der Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Spannungsrißbeständigkeit oder Kerbschlagzähigkeit aufweisen.			

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	Aserbaidshan	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			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			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		

HERBIZIDE MISCHUNGEN MIT SYNERGISTISCHER WIRKUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphazenen ausgerüstete Formmassen auf Basis Polycarbonat und Pffropfpolymerisaten ausgewählt aus der Gruppe der Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage, die einen ausgezeichneten Flammenschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Spannungsrißbeständigkeit oder Kerbschlagzähigkeit aufweisen.

In DE-A 196 16 968 werden polymerisierbare Phosphazenderivate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als aushärtbare Bindemittel für Lacke, Beschichtungen, Füllmittel, Spachtelmassen, Klebstoffe, Formteile oder Folien beschrieben.

In WO 97/400 92 werden flammgeschützte Formmassen aus thermoplastischen Polymeren und unsubstituierten Phosphazenen (Typ $\text{PN}_{n-x}\text{H}_{1-y}$) beschrieben.

EP-A 728 811 beschreibt eine thermoplastische Mischung bestehend aus aromatischem Polycarbonat, Pffropfcopolymer auf Basis von Dienen, Copolymer und Phosphazenen, welche gute Flammsechutzeigenschaften, Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polycarbonat-Formmassen mit einer ausgezeichneten Flammfestigkeit und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrißstabilität. Dieses Eigenschaftsspektrum wird besonders bei Anwendungen im Bereich Datentechnik wie etwa für Gehäuse von Monitoren, Druckern, Printern, Kopierern usw. gefordert.

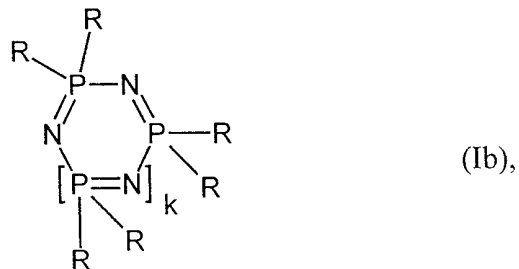
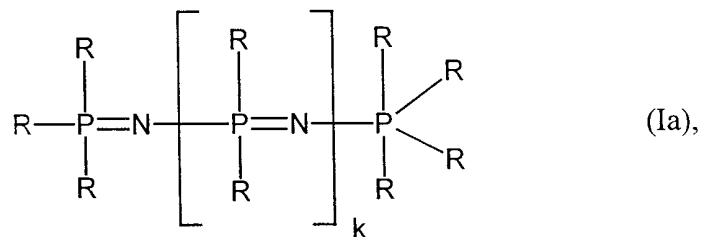
Es wurde nun gefunden, daß Formmassen auf Basis Polycarbonat und Pffropfpolymerisaten ausgewählt aus der Gruppe der Silikon-, EP(D)M- und

Acrylatkautschuke, die Phosphazene enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen enthaltend

5

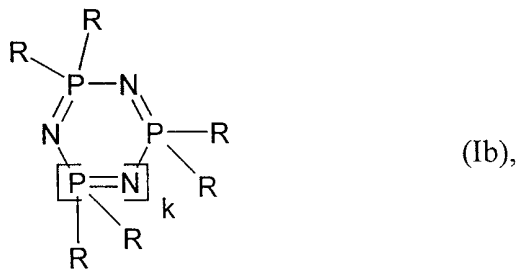
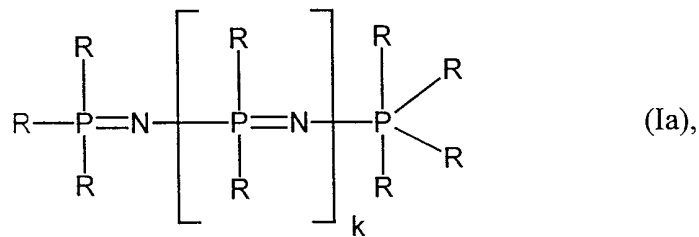
- A) Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat,
- B) mindestens ein kautschukelastisches Pfropfpolymerisat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuk als Pfropfgrundlage,
- C) mindestens ein thermoplastisches Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinyl(co)polymerisaten und Polyalkylenterephthalaten und
- 15 D) mindestens ein Phosphazen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphazenen der Formeln



20

worin

- 5 R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, oder C₁- bis C₈- Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, C₆- bis C₂₀-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C₁-C₄-alkyl, steht,
- 10 k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10 steht.
- 15 Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise thermoplastische Formmassen enthaltend
- A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat
- 20 B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines kautschukelaktischen Ppropfpolymerisats, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuken als Ppropfgrundlage,
- 25 C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,
- 30 D) 0,1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, insbesondere 5 bis 25 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphazene der Formeln



5

worin

10 R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, oder C₁- bis C₈- Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, C₆- bis C₂₀-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C₁-C₄-alkyl, steht,

15

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

20 E) 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

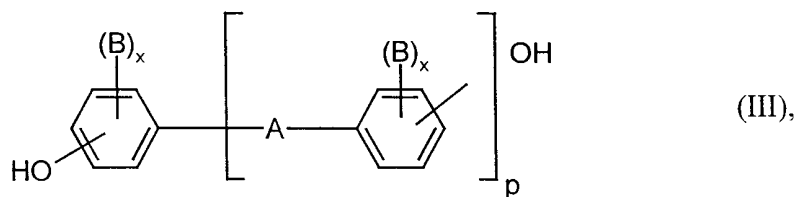
Komponente A

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

10

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von
 Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
 matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-
 geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung
 15 von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
 wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispie-
 lweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

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

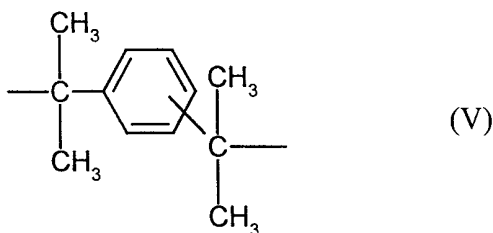
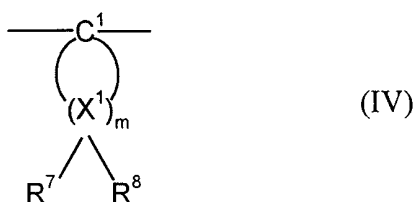


wobei

25

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

5 oder ein Rest der Formel (IV) oder (V)



10

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

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

15

p 1 oder 0 sind, und

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

20

X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁷ und R⁸ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, 5 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, 1,1-10 Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. 15

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

20 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 25 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 30 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 dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr 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 (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

15

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

20

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

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 Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

5 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 C_1 - C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 - C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

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

15 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).

20

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 25 Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 30 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.

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

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

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

Komponente B

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere kautschukelastische Pfropfpolymerisate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, Acrylat- und EP(D)M-Kautschuken als Pfropfgrundlage.

Die Komponente B umfaßt vorzugsweise ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 80, insbesondere 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

- 5 B.2 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 20, insbesondere 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, Acrylat- und EP(D)M-Kautschuken.

10 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 .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

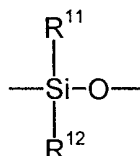
- 15 B.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

- 20 B.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 40 bis 20 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).

25 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.

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

Erfindungsgemäß geeignete Silikonkautschuke B.2 bestehen überwiegend aus Struktureinheiten



5

wobei

R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sein können, und C_1 - C_6 -Alkyl oder Cycloalkyl oder C_6 - C_{12} -Aryl bedeuten.

10

Bevorzugte Silikonkautschuke B.2 sind teilchenförmig mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 0,09 bis 1 μm , vorzugsweise 0,09 bis 0,4 μm und einem Gelgehalt von mehr als 70 Gew.-%, insbesondere 73 bis 98 Gew.-% und sind erhältlich aus

15

- 1) Dihalogenorganosilanen
- 2) 0 bis 10 Mol-%, bezogen auf 1), Trihalogensilanen und
- 3) 0 bis 3 Mol-%, bezogen auf 1), Tetrahalogensilanen und
- 4) 0 bis 0.5 Mol-%, bezogen auf 1), Halogentriorganosilanen,

20

wobei die organischen Reste in den Verbindungen 1), 2), 4)

α) C_1 - C_6 -Alkyl oder Cyclohexyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl,

25

β) C_6 - C_{12} -Aryl, vorzugsweise Phenyl,

γ) C_1 - C_6 -Alkenyl, vorzugsweise Vinyl oder Allyl,

δ) Mercapto-C₁-C₆-alkyl, vorzugsweise Mercaptopropyl

sind, mit der Maßgabe, daß die Summe ($\gamma + \delta$) 2 bis 10 Mol-%, bezogen auf alle organischen Reste der Verbindungen 1), 2) und 4) ist, und das Molverhältnis $\gamma:\delta =$

5 3:1 bis 1:3, vorzugsweise 2:1 bis 1:2.

Bevorzugte Silikonkautschuke B.2 enthalten als organische Reste mindestens 80 Mol-% Methylgruppen. Endgruppe ist im allgemeinen eine Diorganyl-hydroxyl-siloxy-Einheit, vorzugsweise eine Dimethylhydroxysiloxy-Einheit.

10

Für die Herstellung der Silikonkautschuke B.2 bevorzugte Silane 1) bis 4) enthalten als Halogensubstituenten Chlor.

15

"Erhältlich" bedeutet, daß der Silikonkautschuk B.2 nicht unbedingt aus den Halogenverbindungen 1) bis 4) hergestellt werden muß. Es sollen auch Silikonkautschuke B.2 gleicher Struktur, die aus Silanen mit anderen hydrolysierbaren Gruppen, wie z.B. C₁-C₆-Alkoxygruppen, oder aus cyclischen Suloxanoligomeren hergestellt worden sind, umfaßt werden.

20

Als eine besonders bevorzugte Komponente B.2 werden Silikonpfropfkautschuke genannt. Diese können beispielsweise nach einem dreistufigen Verfahren hergestellt werden.

25

In der ersten Stufe werden Monomere wie Dimethyldichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan oder Dichlorsilane mit anderen Substituenten zu den durch Destillation einfach zu reinigenden cyclischen Oligomeren (Octamethylcyclotetrasiloxan oder Tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxan) umgesetzt (vgl. Chemie in unserer Zeit 4 (1987), 121-127).

In der zweiten Stufe werden aus diesen cyclischen Oligomeren unter Zugabe von Mercaptopropylmethyldimethoxysilan durch ringöffnende kationische Polymerisation die vernetzten Silikonkautschuke erhalten.

- 5 In der dritten Stufe werden die erhaltenen Silikonkautschuke, die über pfropfaktive Vinyl- und Mercaptogruppen verfügen, mit Vinylmonomeren (oder Gemischen) radikalisch pfropfpolymerisiert.

- 10 Vorzugsweise werden in der zweiten Stufe Mischungen aus cyclischen Siloxan oligomeren wie Octamethylcyclotetrasiloxan und Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan in Emulsion ringöffnend kationisch polymerisiert. Die Silikonkautschuke fallen teilchenförmig als Emulsion an.

- 15 Besonders bevorzugt arbeitet man gemäß GB-PS 1 024 014, mit Alkylbenzolsulfonsäuren, die sowohl katalytisch als auch als Emulgator wirksam sind. Nach der Polymerisation wird die Säure neutralisiert. Anstelle von Alkylbenzolsulfonsäuren können auch n-Alkylsulfonsäuren eingesetzt werden. Es ist auch möglich, neben der Sulfonsäure auch zusätzlich Co-Emulgatoren einzusetzen.

- 20 Co-Emulgatoren können nichtionisch oder anionisch sein. Als anionische Co-Emulgatoren kommen insbesondere Salze der n-Alkyl- oder Alkylbenzolsulfonsäuren in Frage. Nichtionische Co-Emulgatoren sind Polyoxyethylenderivate von Fettalkoholen und Fettsäuren. Beispiele sind POE (3)-Laurylalkohol, POE (20)-Oleylalkohol, POE (7)-Nonylalkohol oder POE (10)-Stearat. (Die Schreibweise
25 POE (Zahl).....alkohol bedeutet, daß an ein Molekül alkohol so viele Einheiten Ethylenoxid addiert worden sind, wie der Zahl entsprechen. POE steht für Polyethylenoxid. Die Zahl ist ein Mittelwert.)

- 30 Die vernetzungs- und pfropfaktiven Gruppen (Vinyl- und Mercaptogruppen, vgl. organische Reste γ und δ) können in den Silikonkautschuk durch Verwendung entsprechender Siloxan oligomerer eingefügt werden. Solche sind z.B. Tetramethyltetra-

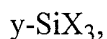
vinylcyclotetrasiloxan, oder γ -Mercaptopropylmethyldimethoxysiloxan oder dessen Hydrolysat.

5 Sie werden dem Hauptoligomer, z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan, in der zweiten Stufe in den gewünschten Mengen beigelegt.

Analog kann auch der Einbau längerkettiger Alkylreste, wie z.B. Ethyl, Propyl oder dgl. bzw. der Einbau von Phenylgruppen erreicht werden.

10 Eine ausreichende Vernetzung des Silikonkautschuks kann schon erreicht werden, wenn die Reste γ und δ bei der Emulsionspolymerisation miteinander reagieren, so daß die Zugabe eines externen Vernetzers entbehrlich sein kann. Jedoch kann ein vernetzendes Silan bei der zweiten Reaktionsstufe zugelegt werden, um den Vernetzungsgrad des Silikonkautschuks zu erhöhen.

15 Verzweigungen und Vernetzungen können durch Zugabe von z.B. Tetraethoxysilan oder eines Silans der Formel



20

wobei

X eine hydrolysierbare Gruppe, insbesondere ein Alkoxy- oder Halogenrest, und

25 y ein organischer Rest ist,

erzielt werden.

Bevorzugte Silane $y\text{-SiX}_3$ sind Methyltrimethoxysilan und Phenyltrimethoxysilan.

30

Der Gelgehalt wird bei 25°C in Aceton bestimmt (vgl. DE-AS 2 521 288, SP. 6, Z. 17 bis 37). Er beträgt bei den erfindungsgemäßen Silikonkautschuken mindestens 70 %, vorzugsweise 73 bis 98 Gew.-%.

- 5 Gefropfte Silikonkautschuke B können durch radikalische Pfropfpolymerisation, beispielsweise analog DE-PS 2 421 288, hergestellt werden.

10 Zur Herstellung des gefropften Silikonkautschuks in der dritten Stufe können die Pfropfmonomeren in Anwesenheit des Silikonkautschuks radikalisch pfropfpolymerisiert werden, insbesondere bei 40 bis 90°C. Die Pfropfpolymerisation kann in Suspension, Dispersion oder Emulsion durchgeführt werden. Bevorzugt ist die kontinuierliche oder diskontinuierliche Emulsionspolymerisation. Diese Pfropfpolymerisation wird mit Radikalinitiatoren durchgeführt (z.B. Peroxiden, Azoverbindungen, Hydroperoxiden, Persulfaten, Perphosphaten) und gegebenenfalls unter
15 Einsatz von anionischen Emulgatoren, z.B. Carboxoniumsalzen, Sulfonsäuresalzen oder organischen Sulfaten. Dabei bilden sich Pfropfpolymerisate mit hohen Pfropfausbeuten, d.h. ein großer Anteil des Polymerisates der Pfropfmonomeren wird an den Silikonkautschuk chemisch gebunden. Der Silikonkautschuk besitzt pfropfaktive Reste, so daß besondere Maßnahmen für starke Pfropfung überflüssig sind.

20 Die gefropften Silikonkautschuke können durch Pfropfpolymerisation von 5 bis 95 Gew.-Teilen, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teilen eines Vinylmonomeren oder eines Vinylmonomeregemisches auf 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teile Silikonkautschuk hergestellt werden.

25 Ein besonders bevorzugtes Vinylmonomeres ist Styrol oder Methylmethacrylat. Geeignete Vinylmonomermischungen bestehen aus 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol (oder anderen Alkyl- oder Halogen-kernsubstituierten Styrolen) oder Methylmethacrylat einerseits und aus 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure-C₁-C₁₈-alkylester, Methacrylsäure-C₁-C₁₆-alkylester, Maleinsäureanhydrid oder substituierten Maleinimiden andererseits. Als weitere Vinylmonomere
30

können zusätzlich in kleineren Mengen Acrylsäureester von primären oder sekundären aliphatischen C₂-C₁₀-Alkoholen, vorzugsweise n-Butylacrylat oder Acryl- oder Methylacrylsäureester des tert.-Butanols, vorzugsweise t-Butylacrylat, anwesend sein. Ein besonders bevorzugtes Monomerengemisch ist 30 bis 5 40 Gew.-Teile α -Methylstyrol, 52 bis 62 Gew.-Teile Methylmethacrylat und 4 bis 14 Gew.-Teile Acrylnitril.

Die so gefropften Silikonkautschuke können in bekannter Weise aufgearbeitet werden, z.B. durch Koagulation der Latices mit Elektrolyten (Salzen, Säuren oder 10 Gemischen davon) und anschließende Reinigung und Trocknung.

Bei der Herstellung der gefropften Silikonkautschuke bilden sich im allgemeinen neben dem eigentlichen Pfropfcopolymerisat in bestimmtem Ausmaß auch freie Polymerisate bzw. Copolymerisate der die Pfropfhülle bildenden Pfropfmonomeren. 15 Hier ist gefropfter Silikonkautschuk das durch Polymerisation der Pfropfmonomeren in Gegenwart des Silikonkautschuks erhaltene Produkt, genau genommen also im allgemeinen ein Gemisch aus Pfropfcopolymerisat und freiem (Co-)Polymerisat der Pfropfmonomeren bezeichnet.

20 Pfropfpolymerisate auf Acrylatbasis sind vorzugsweise aus

- (a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfpolymerisat, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pfropfgrundlage und
- 25 (b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfpolymerisat mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren (vgl. B.1) als Pfropfmonomere.

Die Acrylatkautschuke (a) sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisier-

30

baren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

- 5 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.

- 15 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.

- 20 Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Kautschukgrundlage.

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

- 30 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage 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.

Die Polymerisate auf Acrylatbasis sind allgemein bekannt, lassen sich nach
5 bekannter Verfahren herstellen (z.B. EP-A 244 857) bzw. sind käufliche Produkte.

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg
10 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)
15 bestimmt werden.

Als EP(D)M-Pfropfgrundlage wird mindestens ein Ethylen und Propylen enthaltendes Copolymerisat oder Terpolymerisat mit einer nur geringen Anzahl von Doppelbindungen eingesetzt (vgl. EP-A 163 411, EP-A 244 857).

20 Als EP(D)M-Kautschuke werden solche verwendet, die eine Glasstemperatur im Bereich von -60 bis -40°C aufweisen. Die Kautschuke haben nur eine geringe Anzahl von Doppelbindungen, d.h. weniger als 20 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome, insbesondere 3 bis 10 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome. Beispiele für solche Kautschuke sind aus Ethylen-Propylen bestehende Copolymerisate, sowie Ethylen-
25 Propylen-Terpolymerisate. Letztere werden durch Polymerisation von mindestens 30 Gew.-% Ethylen, mindestens 30 Gew.-% Propylen und 0,5 bis 15 Gew.-% einer nichtkonjugierten diolefinischen Komponente hergestellt. Als Terkomponente werden in der Regel Diolefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, wie 5-Ethylidenbornorbornen, Dicyclopentadien, 2,2,1-Dicyclopentadien und 1,4-Hexadien angewendet.
30 Ferner sind geeignet Polyalkylenamere wie Polypentenamer, Polyoctenamer, Polydodecanamer oder Gemische dieser Stoffe. Ferner kommen auch teilhydrierte

Polybutadienkautschuke in Betracht, bei denen mindestens 70 % Restdoppelbindungen hydriert sind. Von den vorstehend genannten Kautschuken werden insbesondere die Ethylen-Propylen-Copolymerisate sowie die Ethylen-Propylen-Terpolymerisate (EPDM-Kautschuke) angewendet. In der Regel haben EPDM-Kautschuke eine Mooney-Viskosität ML_{1-4} (100°C) von 25 bis 120. Sie sind im Handel erhältlich.

Die Herstellung des Pfropfpolymerisats auf EP(D)M-Basis kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Vorzugsweise wird eine Lösung des EP(D)M-Elastomeren (Kautschuks) in dem Monomergemisch und (gegebenenfalls) indifferenten Lösungsmitteln hergestellt und durch Radikalstarter, wie Azoverbindungen oder Peroxide bei höheren Temperaturen die Pfropfreaktion durchgeführt. Beispielfhaft seien die Verfahren der DE-AS 23 02 014 und DE-OS 25 33 991 genannt. Es ist auch möglich wie US-PS 4 202 948 beschrieben in Suspension zu arbeiten.

Komponente C

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

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 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.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

- C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

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

- Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

- (Co)Polymerisate gemäß Komponente C.1 entstehen häufig bei der Pffropfpolymerisation 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.1 bezieht diese Nebenprodukte der Pffropfpolymerisation von B nicht ein.

- Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

- Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäure-

reste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

10

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

20

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

25

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

30

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

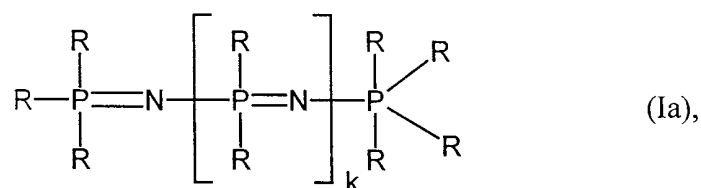
5

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

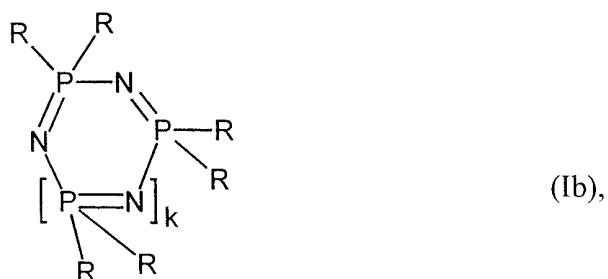
- 10 Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Komponente D

- 15 Phosphazene gemäß Komponente D, welche gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind lineare Phosphazene gemäß Formel (Ia) oder cyclische Phosphazene gemäß Formel (Ib)



20



wobei

k und R die oben angegebene Bedeutung haben.

5 Beispielhaft seien genannt:

Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene.

Bevorzugt ist Phenoxyphosphazen.

10

Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (Ia) und (Ib) können verschieden sein.

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

Komponente E

20 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 fluorierten Polyolefine F eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte

25 Polyolefine F 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, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite

30 623-654; "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).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch
5 Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² 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
10 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 µm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form
15 einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.
20

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

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat zum
30 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, 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.

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

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
schutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Phosphorverbindungen wie Triphenylphosphat oder m-Phenylen-bis-(diphenylphosphat), organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliciumoxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert,

wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

5 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.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen.

10

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit und ihrer guten mechanischen Eigenschaften zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit.

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 Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

20

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

25

Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge (FR), Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, wärmeisolierte Transport-

30

behältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

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

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art,
10 vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele

Komponente A

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

10

B.1 Silikonpfropfkautschuk

1. Herstellung der Silikonkautschuk-Emulsion

15

38,4 Gew.-Teile Octamethylcyclotetrasiloxan, 1,2 Gew.-Teile Tetramethyl-
travincylcyclotetrasiloxan und 1 Gew.-Teil Mercaptopropylmethyldi-
methoxysilan werden miteinander verrührt. 0,5 Gew.-Teile Dodecylben-
zolsulfonsäure werden zugefügt, anschließend 58,4 Gew.-Teile Wasser
20 innerhalb einer Stunde zugegeben. Dabei wird intensiv gerührt. Die Voremul-
sion wird mit Hilfe einer Hochdruckemulgiemaschine zweimal bei 200 bar
homogenisiert. Man gibt weitere 0,5 Gew.-Teile Dodecylbenzolsulfonsäure
hinzu. Die Emulsion wird 2 Stunden bei 85°C und anschließend 36 Stunden
bei 20°C gerührt. Neutralisiert wird mit Hilfe von 5n-NaOH. Es resultiert eine
25 stabile Emulsion mit einem Feststoffgehalt von ca. 36 Gew.-%. Das Polymer
besitzt einen Gelgehalt von 82 Gew.-%, gemessen in Toluol; der mittlere
Teilchendurchmesser d_{50} beträgt 300 nm.

2. Herstellung des gepfropften Silikonkautschuks

30

In einem Reaktor werden vorgelegt:

2107 Gew.-Teile Latex gemäß 1) und
1073 Gew.-Teile Wasser.

- 5 Nach Initiierung mit einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxydisulfat in 195 Gew.-Teilen Wasser bei 65°C werden jeweils folgende Lösungen zur Herstellung des Pfropfkautschukes innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig eingespeist:

- 10 Lösung 1: 540 Gew.-Teile Styrol und
210 Gew.-Teile Acrylnitril;

Lösung 2: 375 Gew.-Teile Wasser und
15 Gew.-Teile Natriumsalz von C₁₄-C₁₈-Alkylsulfonsäuren.

- 15 Anschließend wird jeweils innerhalb von 6 Stunden bei 65°C auspolymerisiert. Es resultiert ein Latex mit einem Feststoffgehalt von ca. 33 Gew.-%.

- 20 Nach Koagulation mit einer wäßrigen Magnesiumchlorid/Essigsäurelösung, Filtration und Trocknung im Vakuum werden die Pfropfpolymerisate in Form weißer Pulver erhalten.

B.2 Acrylatpfropfkautschuk

- 25 Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisates aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polyacrylatkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$) hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

B.3 EPDM-Pfropfkautschuk

Pfropfpolymerisat von 50 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 50 Gew.-Teile vernetzten EPDM-Kautschuk der Fa. Uniroyal Chemical Company, Handelsname Royaltuf 372 P20.

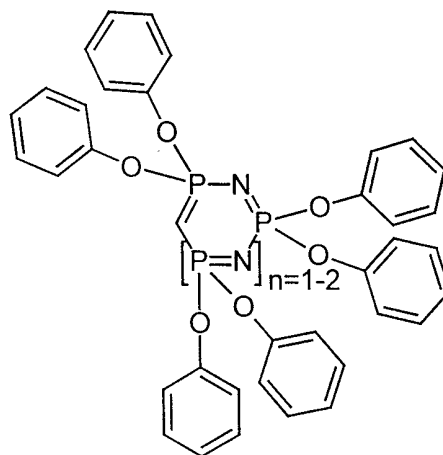
B.4 Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,40 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente C

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

Komponente D

Phenoxyphosphazen der Formel



Handelsprodukt P-3800 der Firma Nippon Soda Co., Ltd., Japan.

Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion (SAN-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 $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$) hergestellt durch Emulsionspolymerisation) in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat 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 $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (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.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm.

5 Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wurde an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Verarbeitungstemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wurde eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper wurden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wurde über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der
10 Vordehnung im Testmedium beurteilt.

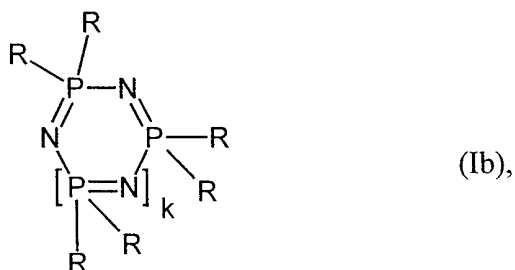
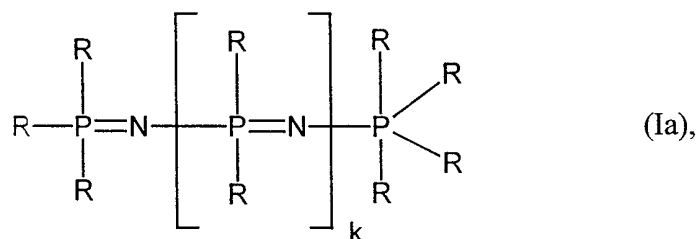
Tabelle: Formmassen und ihre Eigenschaften

	1	2	3	4 Vergleich
Komponenten (Gew.-Teile)				
A	66,7	66,7	66,7	66,7
B.1	7,3	-	-	-
B.2	-	7,3	-	-
B.3	-	-	7,3	-
B.4	-	-	-	7,3
C	9,4	9,4	9,4	9,4
D	12,0	12,0	12,0	12,0
E	4,2	4,2	4,2	4,2
Entformungsmittel	0,4	0,4	0,4	0,4
Eigenschaften				
ak (ISO 180/1A) (kJ/m ²)	61	61	64	51
Vicat B120 (ISO 306) (°C)	107	107	108	103
ESC-Verhalten				
Bruch bei $\epsilon_x = 2,4 \%$ (min:sec)	7:30	5:50	9:10	4:20
UL 94V 1,6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine günstige Eigenschaftskombination aus Flammenschutz und mechanischen Eigenschaften aus. Überraschenderweise werden durch die gegenüber dem Stand der Technik (Dienkautschuk) geänderten Kautschukgrundlagen Kerbschlagzähigkeit und ESC-Verhalten, das als Maß für die Chemikalienbeständigkeit angesehen werden kann, entscheidend verbessert. In der Spannungsrißbeständigkeit widerstehen die erfindungsgemäßen Formmassen einem Bruch wesentlich länger, was für kritische Anwendungen (Teile mit komplizierten Geometrien) entscheidend sein kann.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend
- 5 A) Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat,
- B) mindestens ein kautschukelastisches Pfropfpolymerisat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuk als Pfropfgrundlage,
- 10 C) mindestens ein thermoplastisches Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinyl(co)polymerisaten und Polyalkylenterephthalaten und
- D) mindestens eines Phosphazens ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 15 Phosphazenen der Formeln



- 5 R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl oder C₁- bis C₈- Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl steht, und
- 10 k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15 steht.
2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend
40 - 99 Gew.-Teile Komponente A,
10 0,5 - 60 Gew.-Teile Komponente B,
0 - 45 Gew.-Teile Komponente C,
0,1 - 50 Gew.-Teile Komponente D, und
0,05 - 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.
- 15 3. Formmassen gemäß Anspruch 1 und 2, wobei Komponente B) ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von
- B.1 5 bis 95 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren auf
- 20 B.2 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen <10°C ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, Acrylat- und EP(D)M-Kautschuken.
4. Formmassen gemäß Anspruch 3, wobei Vinylmonomer B.1 sind:
- 25 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und
- B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide, (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkyl-
30 ester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren.

5. Formmassen gemäß Anspruch 4, wobei Monomere
- B.1.1 ausgewählt sind aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat und
- 5 B.2 aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.
6. Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei Komponente C.1 Vinyl(co)polymerisate von mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyaniden, (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate ungesättigter Carbonsäuren ist.
- 10 7. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend wenigstens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.
- 15 8. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche enthaltend ein Flamm-
schutzmittel, welches verschieden von Komponente D ist.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Komponenten A bis E und gegebenenfalls Additive vermischt und schmelzcompoundiert.
- 25 10. Verwendung der Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Formkörpern.
11. Formkörper bzw. Formteile, hergestellt aus Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 8.
- 30 12. Gehäuseteile gemäß Anspruch 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N43/80 A01N43/78 A01N43/56 //(A01N43/80.57:20,47:36,
43:70,43:50,43:18,43:10,37:40,37:38,37:22,35:10),(A01N43/78,
57:20,47:36,43:70,43:50,43:18,43:10,37:40,37:38,37:22,35:10)

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 A01N

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.
P, X	WO 98 28981 A (TAKAHASHI AKIHIRO ;YAMADA SHIGEO (JP); KAWANA TAKASHI (JP); KOGUCH) 9 July 1998 (1998-07-09) abstract; table 1 ---	1-15, 17-19, 21-31
Y	EP 0 900 795 A (NIPPON SODA CO) 10 March 1999 (1999-03-10) cited in the application siehe Vergleichsverbindungen A - D (S. 18) und Absätze 0083 und 0084 (S. 19). ---	1-31
Y	WO 96 26206 A (BASF AG ;DEYN WOLFGANG VON (DE); HILL REGINA LUISE (DE); KARDORFF) 29 August 1996 (1996-08-29) page 30, line 25-41 --- -/--	1-31

☒ 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

30 September 1999

Date of mailing of the international search report

11/10/1999

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

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04058

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 23135 A (IDEMITSU KOSAN CO) 3 July 1997 (1997-07-03) abstract ---	1-31
A	DATABASE WPI Week 9435, 1994 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 283222 XP002117131 "Herbicidal composition used in tablet form." & JP 06 211610 A (NISSAN CHEM. IND. LTD.), 2 August 1994 (1994-08-02) abstract -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04058

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9828981	A	09-07-1998	NONE	
EP 0900795	A	10-03-1999	JP 10007673 A	13-01-1998
			AU 1671097 A	19-11-1997
			AU 1670797 A	19-11-1997
			AU 1670897 A	17-10-1997
			AU 1670997 A	19-11-1997
			AU 2405897 A	19-11-1997
			CA 2252543 A	06-11-1997
			CN 1216534 A	12-05-1999
			CN 1216543 A	12-05-1999
			EP 0891972 A	20-01-1999
			JP 10237072 A	08-09-1998
			WO 9741116 A	06-11-1997
			WO 9735850 A	02-10-1997
			WO 9741117 A	06-11-1997
			WO 9741118 A	06-11-1997
			WO 9741105 A	06-11-1998
			WO 9821187 A	22-05-1998
WO 9626206	A	29-08-1996	AU 4665596 A	11-09-1996
			BG 101825 A	30-04-1998
			BR 9607333 A	25-11-1997
			CA 2210693 A	29-08-1996
			CN 1175951 A	11-03-1998
			CZ 9702473 A	13-05-1998
			EP 0811007 A	10-12-1997
			FI 973471 A	22-08-1997
			HU 9800725 A	28-07-1998
			JP 11500438 T	12-01-1999
			LT 97145 A,B	26-01-1998
			LV 11895 A	20-12-1997
			LV 11895 B	20-03-1998
			NO 973861 A	22-10-1997
			NZ 301272 A	25-02-1999
			PL 322277 A	19-01-1998
			SK 104297 A	08-07-1998
			US 5846907 A	08-12-1998
WO 9723135	A	03-07-1997	NONE	
JP 6211610	A	02-08-1994	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04058

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A01N43/80 A01N43/78 A01N43/56 //(A01N43/80.57:20,47:36,
43:70,43:50,43:18,43:10,37:40,37:38,37:22,35:10),(A01N43/78,
57:20,47:36,43:70,43:50,43:18,43:10,37:40,37:38,37:22,35:10)

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

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.
P,X	WO 98 28981 A (TAKAHASHI AKIHIRO ;YAMADA SHIGEO (JP); KAWANA TAKASHI (JP); KOGUCH) 9. Juli 1998 (1998-07-09) Zusammenfassung; Tabelle 1 ---	1-15, 17-19, 21-31
Y	EP 0 900 795 A (NIPPON SODA CO) 10. März 1999 (1999-03-10) in der Anmeldung erwähnt siehe Vergleichsverbindungen A - D (S. 18) und Absätze 0083 und 0084 (S. 19). ---	1-31
Y	WO 96 26206 A (BASF AG ;DEYN WOLFGANG VON (DE); HILL REGINA LUISE (DE); KARDORFF) 29. August 1996 (1996-08-29) Seite 30, Zeile 25-41 --- -/--	1-31

☒ 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

30. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/10/1999

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

Klaver, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04058

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 97 23135 A (IDEMITSU KOSAN CO) 3. Juli 1997 (1997-07-03) Zusammenfassung ---	1-31
A	DATABASE WPI Week 9435, 1994 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 283222 XP002117131 "Herbicide composition used in tablet form." & JP 06 211610 A (NISSAN CHEM. IND. LTD.), 2. August 1994 (1994-08-02) Zusammenfassung -----	1-31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04058

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9828981 A	09-07-1998	KEINE	
EP 0900795 A	10-03-1999	JP 10007673 A	13-01-1998
		AU 1671097 A	19-11-1997
		AU 1670797 A	19-11-1997
		AU 1670897 A	17-10-1997
		AU 1670997 A	19-11-1997
		AU 2405897 A	19-11-1997
		CA 2252543 A	06-11-1997
		CN 1216534 A	12-05-1999
		CN 1216543 A	12-05-1999
		EP 0891972 A	20-01-1999
		JP 10237072 A	08-09-1998
		WO 9741116 A	06-11-1997
		WO 9735850 A	02-10-1997
		WO 9741117 A	06-11-1997
		WO 9741118 A	06-11-1997
		WO 9741105 A	06-11-1998
		WO 9821187 A	22-05-1998
WO 9626206 A	29-08-1996	AU 4665596 A	11-09-1996
		BG 101825 A	30-04-1998
		BR 9607333 A	25-11-1997
		CA 2210693 A	29-08-1996
		CN 1175951 A	11-03-1998
		CZ 9702473 A	13-05-1998
		EP 0811007 A	10-12-1997
		FI 973471 A	22-08-1997
		HU 9800725 A	28-07-1998
		JP 11500438 T	12-01-1999
		LT 97145 A, B	26-01-1998
		LV 11895 A	20-12-1997
		LV 11895 B	20-03-1998
		NO 973861 A	22-10-1997
		NZ 301272 A	25-02-1999
		PL 322277 A	19-01-1998
		SK 104297 A	08-07-1998
		US 5846907 A	08-12-1998
WO 9723135 A	03-07-1997	KEINE	
JP 6211610 A	02-08-1994	KEINE	