

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

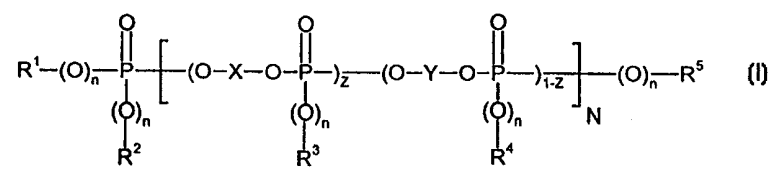


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08K 5/523, C08L 69/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/29476 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08412 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. November 1999 (04.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 53 108.7 18. November 1998 (18.11.98) 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). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). STÖLTING, Jörn [DE/DE]; Roggendorfstrasse 69, D-51061 Köln (DE). ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Strasse 10, D-40547 Düsseldorf (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	

(54) Title: FLAME RESISTANT THERMOSTABLE POLYCARBONATE ABS MOULDING COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE WÄRMFORMBESTÄNDIGE POLYCARBONAT-ABS-FORMMASSEN



(57) Abstract
The invention relates to a thermoplastic moulding compound containing at least two components chosen from the group of aromatic poly(ester)carbonates, graft polymers of one or more vinyl monomers on one or more graft bases with a glass transition temperature <10 °C, a thermoplastic vinyl (co)polymer and a polyalkylene terephthalate; and 0.5 to 20 parts by weight of a phosphorus compound of general formula (I).

(57) Zusammenfassung
Thermoplastische Formmasse, enthaltend mindestens 2 Komponenten ausgewählt aus der Gruppe der aromatischen Poly(ester)carbonate, Pfropfpolymerisate von einem oder mehreren Vinylmonomeren auf eine oder mehrere Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur <10 °C, thermoplastischem Vinyl(co)polymerisat und Polyalkylenterephthalat sowie 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I).

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	Aserbaidshjan	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		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Flammwidrige wärmeformbeständige Polycarbonat-ABS-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, eine hohe Wärmeformbeständigkeit und ein gutes Verarbeitungsverhalten aufweisen.

US-A 5 061 745 beschreibt Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, Ppropfpolymerisat und Monophosphat. Diese Mischungen zeigen zwar ein gutes Fließverhalten, wegen der stark weichmachenden Wirkung der Monophosphate ist die Wärmeformbeständigkeit oft nicht ausreichend.

In EP-A 0 640 655 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Ppropfpolymerisaten beschrieben, die mit monomeren und/oder oligomeren Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden können. Durch die Anwesenheit der monomeren Phosphate kann häufig nicht das geforderte Niveau der Wärmeformbeständigkeit erreicht werden.

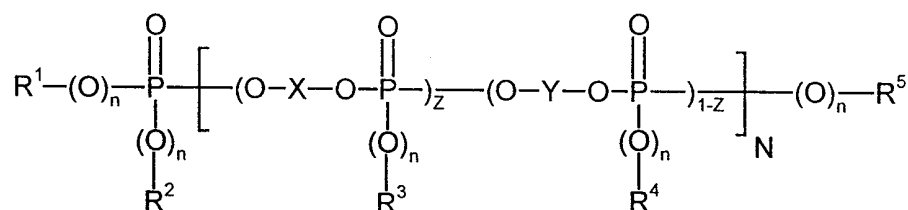
EP-A 747 424 beschreibt die Verwendung einer Kombination von Phosphat mit einem Molekulargewicht von ungefähr 500 bis 2 000 und von Phosphat mit einem Molekulargewicht von ungefähr 2 300 bis 11 000 als Flammenschutzmittel in thermoplastischen Harzen, wobei eine Vielzahl von thermoplastischen Harzen aufgezählt werden.

In EP-A-0363608 werden flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Ppropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. Für manche Anwendungen, wie beispielsweise Formteile im Inneren von Gehäuseteilen, ist die Wärmeformbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, flammwidrige Polycarbonat-ABS-
Formmassen herzustellen, die eine ausgezeichnete Wärmeformbeständigkeit neben
gutem Verarbeitungsverhalten aufweisen. Mit dieser Eigenschaftskombination eig-
nen sich die Materialien besonders für Gehäuse im Bereich stromführender Teile, da
5 dann mit einer hohen thermischen Belastung zu rechnen ist.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch den Einsatz der erfindungs-
gemäßen Phosphorverbindungen, die sich im Aufbau durch verschiedene Struktur-
einheiten auszeichnen, flammwidrige Formmassen erhalten werden, die Formkörpern
10 mit einem sehr guten mechanischen Eigenschaftsniveau und einer herausragenden
Wärmeformbeständigkeit bei gutem Verarbeitungsverhalten, ergeben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind thermoplastische Formmassen enthal-
tend mindestens 2 Komponenten ausgewählt aus der Gruppe der aromatischen
15 Poly(ester)carbonate, Pfropfpolymerisate von einem oder mehreren Vinylmonomeren
auf eine oder mehrere Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$,
thermoplastischem Vinyl(co)polymerisat und Polyalkylenterephthalat sowie 0,5 bis
20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



20

worin

X und Y für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen
25 stehen und X und Y verschieden voneinander sind,

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

5 z 0,05 bis 0,95, vorzugsweise 0,15 bis 0,85,

n unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 1,

N 0,5 bis 30 bedeuten.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

15 A) 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat

B) 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teile, wenigstens eines Pfropfpolymerisats von

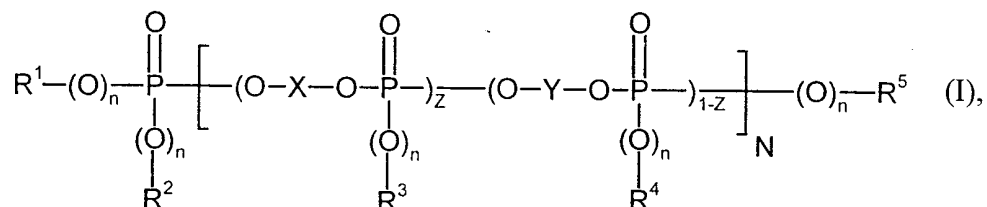
20 B.1 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren auf

25 B.2 5 bis 95, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur < 10°C, vorzugsweise 0°C, besonders bevorzugt < -20°C,

C) 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25, Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat und/oder thermoplastisches Polyalkylenterephthalat

30

- 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

X und Y für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen stehen und X und Y verschieden voneinander sind,

10

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

15

z 0,05 bis 0,95, vorzugsweise 0,15 bis 0,85,

n unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 1,

20

N 0,5 bis 30 bedeuten

- E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile, fluoriertes Polyolefin.

25

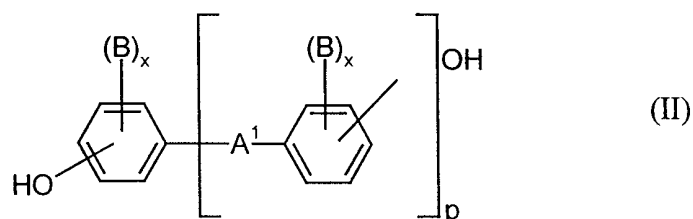
Komponente A

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 bei-
 spielsweise 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 aroma-
 tischer Polyester-carbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

10

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von
 Diphenolen mit Kohlendioxid-halogeniden, 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 Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)

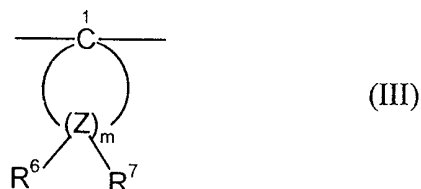


wobei

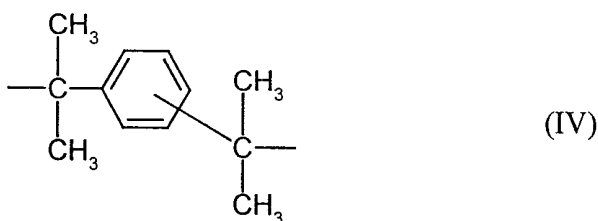
25

A¹ eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, welches mit weiteren gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, oder ein Rest der Formel

5



oder ein Rest der Formel (IV)



10

B unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, C₆-C₁₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Benzyl,

15

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

20

R⁶ und R⁷ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl,

Z Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z

5

R⁶ und R⁷ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-
(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hy-
droxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,
10 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α - Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole wie
deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Diphenylphenol, Bisphenol-A, 2,4- Bis-
15 (4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1- Bis-
(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-
Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Deri-
vate 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)-pro-
pan.
20

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

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

25

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeig-
nete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder
30 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethyl-

butyl)-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 einzusetzen-
5 den 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.
10

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.
15

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate als 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 aus US-Patent 3 419 634) bzw.
20 nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger 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.
25

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

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

Bei der Herstellung von Polyester-carbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehaloge-nid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

10

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyester-carbonate kom-men 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
15 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 Mono-carbonsäurechlorid-Kettenabbrechern auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

20

Die aromatischen Polyester-carbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäu-ren eingebaut enthalten.

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

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäu-rechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3'-4,4'-Benzophe-non-tetracarbonsäuretetrachlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretetrachlorid oder
30 Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf einge-

setzte 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, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 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 die 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 Poly(ester)carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Poly(ester)carbonat 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 erfindungsgemäß Komponente B stellt Pffropfpolymerisate dar. Diese umfassen Pffropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren-erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Thoughened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate B sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pffropfpolymerisate B umfassen Pffropfpolymerisate aus:

15

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus

20

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methyalkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

25

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf

30

B.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C,

Bevorzugte Pffropfpolymerisate B sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestern gepfropfte Grundlagen B.2 wie Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (=US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (=US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate, 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) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pffropfpolymerisate B sind erhältlich durch Pffropfreaktion von

α 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pffropfpolymerisat B, mindestens eines (Meth)-Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth)-Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol, als Pffropfaufgabe B.1 auf

β 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pffropfpolymerisat B, eines Butadienpolymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf β , Butadienresten als Pffropfgrundlage B.2.

Der Gelanteil der Pffropfgrundlage β beträgt im allgemeinen mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pffropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pffropfpolymerisats B.2 0,05 bis 2 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm .

(Meth)-Acrylsäureester α sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

5

Die Pfropfgrundlage β kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf β , Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pfropfgrundlage β besteht aus reinem Polybutadien.

10

Der Pfropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pfropfmonomeren zur Pfropfgrundlage und ist dimensionslos.

15

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

20

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. auch Pfropfpolymerisate aus

τ . 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur $< -20^{\circ}\text{C}$ als Pfropfgrundlage B.2 und

25

δ . 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren als Pfropfmonomere B.1.

30

Die Acrylatkautschuke τ der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf τ , anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten poly-

merisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; 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.

10

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

15

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

20

Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pflropfgrundlage τ .

25

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

30

Bevorzugt „andere“ polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pflropfgrundlage τ dienen

können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage τ sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

5

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

10

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

15

Die Pffropfpolymerisate B können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

20

Da bei der Pffropfreaktion die Pffropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pffropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pffropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pffropfmonomere in Gegenwart der Pffropfgrundlage gewonnen werden.

25

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

Komponente C

30

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
5 (Co)Polymerisate aus

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kern-substituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie
10 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)
15 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.
20

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 Mas-
25 sepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2) sind Reaktionsprodukte aus aro-
30 matischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethyl-

estern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

5 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.

10 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.

15 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,
20 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
25 (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

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
30 Pentaerythrit.

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.

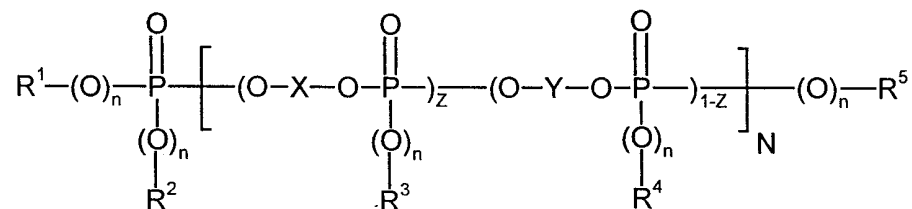
Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

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

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

Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammschutzmittel wenigstens eine Phosphorverbindung der Formel (I)



In der Formel haben die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, X, Y, n, N und z die oben angegebene Bedeutung.

Die aromatischen Gruppen in der Definition von R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ können ihrerseits unabhängig voneinander mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die
5 entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

N steht für Werte von 0,3 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6. Bei Gemischen von Phosphorverbindungen kann N die obengenannten durchschnittlichen Werte annehmen. In diesem Gemisch können Monophosphorverbindungen und/oder oligomere und/oder polymere Phosphorverbindungen enthalten sein. Im Falle von N = 0
10 beschreibt die Formel (I) Monophosphorverbindungen.

X und Y in der Formel (I) sind jeweils verschieden und stehen für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Bevorzugte Reste leiten sich von Diphenolen gemäß Formel (II) ab.
15

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α - Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole wie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.
20

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Diphenylphenol, Bisphenol-A, 2,4- Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis-(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.
25
30

Besonders bevorzugte Diphenole sind Bisphenol A, Resorcin, Hydrochinon, Dihydroxydiphenyl und Dihydroxydiphenylsulfon.

5 Mischungen aus Phosphorverbindungen der Formel (I), vorzugsweise mono- und/oder oligomeren Phosphaten der Formel (I), mit durchschnittlichen N-Werten von 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6 werden als Komponente D besonders bevorzugt eingesetzt.

10 Vorzugsweise werden in der Mischung monomere und oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) so gewählt, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% aus oligomeren- und aus 90 bis 10 Gew.-% aus Mono-Phosphorverbindungen der Formel (I). Vorzugsweise werden die monomeren Phosphorverbindungen und/oder Mono-Phosphatverbindungen im Bereich von 12 bis 50, insbesondere von 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt von
15 15 bis 40 Gew.-% mit der komplementären Menge an oligomeren Phosphatverbindungen gemischt.

Als Monophosphorverbindungen, d.h. $N = O$ kommen Verbindungen in Frage wie Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat,
20 Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder
25 Trikresylphosphinoxid.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie bzw. lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (vgl. z.B. Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 179; Houben-Weyl, Methoden der Organischen chemie, Bd. 12/1,
30 S. 43; Beistein, Bd. 6, S. 177), indem zum Aufbau wenigstens 2 verschiedene Dihydroxyverbindungen, z.B. Bisphenole, Hydrochinon, eingesetzt werden.

Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstempe-
raturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise
5 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 E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugt fluoriierte
Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen
10 (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 623-
654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970,
15 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
20 Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale
bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisul-
fat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugs-
weise 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
25 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 μm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluoriierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolyme-
risate 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/cm^3 und werden vorzugsweise in Form
30 einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E
mit Emulsionen der Pfropfpolymerisate B 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/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

5

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

10

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B schließt den Anteil des Ppropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Ppropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen nicht ein.

15

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat B zum fluorierten Polyolefin E bei 95:5 bis 60:40. Die Emulsionsmischung wird 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.

20

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

25

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe, Pigmente und/oder Verstärkungsmaterialien enthalten. Als anorganische Verstärkungsmaterialien kommen Glasfasern, ggf. geschnitten oder gemahlen,

30

5 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 $<20\mu\text{m}$ in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-Teilen eingesetzt; vorzugsweise sind die Glasfasern oberflächenbehandelt.

10 Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüber hinaus wenigstens eine polare Verbindung wenigstens eines der Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe von Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff und Silizium als feinstverteiltes anorganisches Pulver enthalten. Vorzugsweise werden als polare Verbindung ein Oxid oder Hydroxid, vorzugsweise TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , Böhmit, ZrO_2 , Al_2O_3 , Eisenoxide, deren Mischungen und dotierte Verbindungen, besonders bevorzugt Böhmit oder TiO_2 , mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von $<200\text{ nm}$, vorzugsweise 0,1 - 100 nm, besonders bevorzugt 1 - 50 nm, eingesetzt.

20 Die erfindungsgemäßen Formmassen können ein oder mehrere weitere, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammschutzmittel enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammschutzmittel von Komponente D verschiedene Phosphorverbindungen, 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 und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt. Diese Flammschutzmittel werden im allgemeinen in einer Menge bis zu 20 Gew.-% (bezogen auf die Gesamt-Formmasse) zugesetzt.

30

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel, Nanopartikel sowie Antistatika und Verstärkungsmaterialien und Flammenschutzmittel, werden hergestellt, indem man die
5 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.

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

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

25

Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, flächige Wandelemente,
30 Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, wärmeisolierte Transportbehälter, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für

Sanitär- und Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

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

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

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

Beispiele**Komponente A**

- 5 A1 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,278, gemessen in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel bei 25°C in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.
- 10 A2 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,202, gemessen in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel bei 25°C in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml

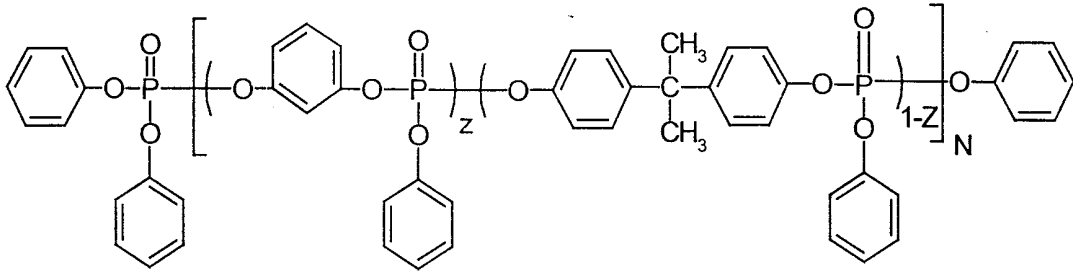
Komponente B

- 15 Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

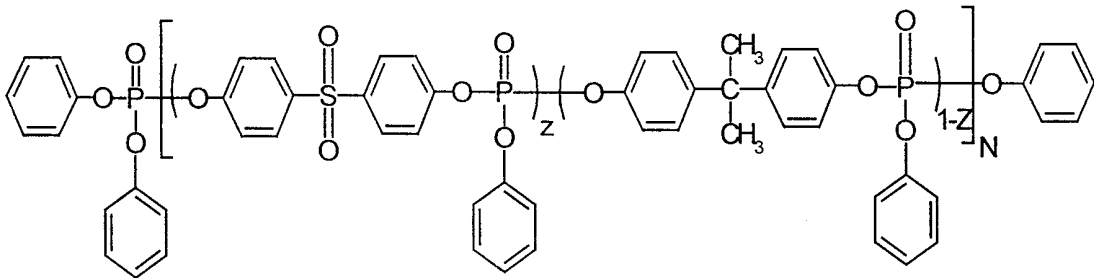
20 **Komponente C**

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).

25

Komponente D**D 1**

$$Z = 0,5 \quad N = 1,2$$

D 2

$$Z = 0,5 \quad N = 1,1$$

D 3 (Vergleich)

15

m-Phenylen-bis(diphenyl)-phosphat, Fyrolflex RDP® der Firma Akzo.

Komponente E

20

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß Komponente 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-Pfropf-
polymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittlere
5 Latexteilchendurchmesser von 0,4 μm .

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird
10 mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, be-
zogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C
wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essig-
säure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit ge-
waschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und
15 danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den wei-
teren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

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

5

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³ bei Raumtemperatur.

10

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460.

15

Das Spannungsrißverhalten wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³, Masstemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt und 5 min bei Zimmertemperatur im Testmedium simultan gelagert. Die Vordehnung δ_x beträgt 0,2 - 2,4 %. Das Spannungsrißverhalten wird über den Bruch in Abhängigkeit der Vordehnung und der Expositionszeit beurteilt.

20

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

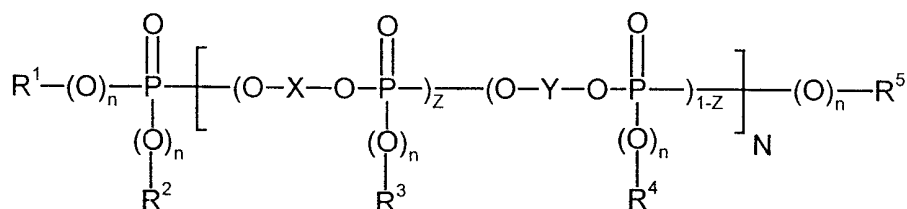
Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1	2	3
Vergleich			
<hr/>			
Komponenten			
[Gew.-Teile]			
A 1	42,2	42,2	42,2
A 2	26,2	26,2	26,2
B	6,8	6,8	6,8
C	9,3	9,3	9,3
D 1	-	12,0	-
D 2	-	-	12,0
D 3	12,0	-	-
E	4,2	4,2	4,2
Entformungsmittel	0,4	0,4	0,4
<hr/>			
Eigenschaften:			
Vicat B 120 [°C]	95	104	110
Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	35	39	37
Schmelzviskosität bei 260°C/Scherrate 1000 cm ⁻¹ [Pa s]	130	127	132
ESC-Verhalten			
5min/2,0%	-	BR 1:52	-
5min/1,8%	BR 3:05	-	BR 5:00
<hr/>			

Aus der Tabelle geht hervor, daß die erfindungsgemäßen flammwidrigen Formmassen eine sehr günstige Eigenschaftskombination aus mechanischen Eigenschaften, insbesondere eine Verbesserung der Spannungsrißbeständigkeit, Kerbschlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit zeigen. Dies ist umso überraschender, da trotz der z.T. deutlich höheren Wärmeformbeständigkeit die Schmelzeviskosität bei einer Verarbeitungstemperatur von 260°C nicht ansteigt, sondern auf dem Niveau des Vergleichsversuches bleibt. Dabei wird also deutlich, daß sich durch Einsatz von Phosphaten, die aus verschiedenen Struktureinheiten aufgebaut sind, verschiedene Eigenschaften wie mechanische oder thermische Eigenschaften gezielt verbessern lassen, ohne daß es zu einer Verschlechterung des Verarbeitungsverhaltens kommt.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse enthaltend mindestens 2 Komponenten ausgewählt aus der Gruppe der aromatischen Poly(ester)carbonate, Pfpfopolymerisate von einem oder mehreren Vinylmonomeren auf eine oder mehrere Pfpfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$, thermoplastischem Vinyl(co)polymerisat und Polyalkylenterephthalat sowie 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



10

worin

X und Y für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen stehen und X und Y verschieden voneinander sind,

15

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

20

Z 0,05 bis 0,95, vorzugsweise 0,15 bis 0,85,

n unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 1,

25

N 0,5 bis 30 bedeuten

als einer weiteren Komponente.

2. Thermoplastische Formmassen enthaltend

5 A. 5 bis 95 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat

B. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pflropfpolymerisat von

B.1 5 bis 95 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren auf

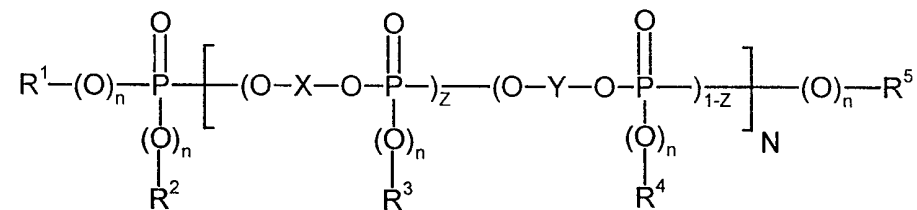
10

B.2 5 bis 95 Gew.-% einen oder mehrere Pflropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $< -10^{\circ}\text{C}$,

15

C. 0 bis 50 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat, und/oder Polyalkyenterephthalat

D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



20

worin

X und Y für einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30

25

C-Atomen stehen und X und Y verschieden voneinander sind,

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

5

z 0,05 bis 0,95, vorzugsweise 0,15 bis 0,85,

n unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 1,

10

N 0,5 bis 30 bedeuten,

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

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

15

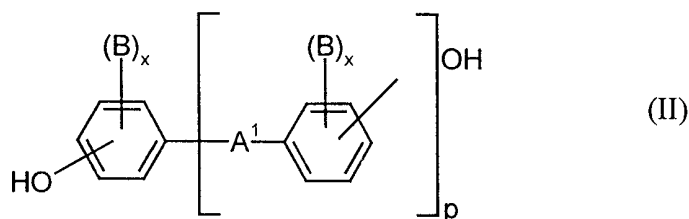
3. Formmassen nach Anspruch 1, wobei die Phosphorverbindungen der Formel (I) ein durchschnittliches N von 0,3 bis 20 aufweist.

20

4. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Phosphorverbindungen der Formel (I) ein Gemisch von Phosphorverbindungen mit durchschnittlichen Werten für N von 0,5 bis 10 sind.

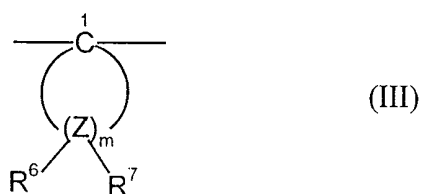
5. Formmassen nach Anspruch 1 bis 4, wobei in Formel (I) X und Y verschieden sind und sich von Diphenolen der Formel (II) ableiten:

25



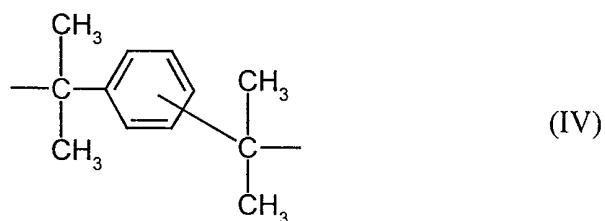
wobei

- 5 A¹ eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, welches mit weiteren gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, oder ein Rest der Formel



10

oder ein Rest der Formel (IV)



- 15 B unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, Halogen, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl,

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

- 20 p 1 oder 0 sind, und

R⁶ und R⁷ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,

Z Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7 bedeuten,

5 mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z

R⁶ und R⁷ gleichzeitig Alkyl sind.

6. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin X und Y in
10 Formel (I) verschieden sind und sich ableiten von Diphenolen ausgewählt aus
der Gruppe bestehend aus Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloal-
kane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-
(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-
15 (hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole wie deren kernbromierte und/oder kern-
chlorierte Derivate.
7. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die 0,01 bis 35
Gew.%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines weiteren
20 Flammenschutzmittels enthalten.
8. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend 10 bis 90
Gew.-Teile der Komponente A 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente B und 1
bis 18 Gew.-Teile der Komponente D.
25
9. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend 20 bis 80
Gew.-Teile der Komponente A, 2 bis 30 Gew.Teile der Komponente B und 2
bis 15 Gew.-Teile der Komponente D.

10. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfgrundlage B.2 ein Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk ist.
- 5 11. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend eine feinstteilige Verbindung der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe von Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff und Silizium.
- 10 12. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel, anorganische Verstärkungsmaterialien, Nanopartikeln und/oder Antistatika enthalten.
- 15 13. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
14. Formkörper, hergestellt aus Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/523 C08L69/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 829 517 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 18 March 1998 (1998-03-18) page 5, line 3 -page 6, line 51; table 1 page 7, line 37 - line 40	1-14
X	EP 0 697 441 A (BAYER AG) 21 February 1996 (1996-02-21) page 9, line 6 - line 49; claims; table 1	1-14
X	EP 0 869 150 A (BASF AG) 7 October 1998 (1998-10-07) page 6, line 11 - line 54; claims 1-4,8,9; table 1 page 7, line 53 -page 8, line 17	1-6,8-14

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

24 February 2000

Date of mailing of the international search report

06/03/2000

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) 340-3018

Authorized officer

Friederich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08412

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0829517 A	18-03-1998	JP 8319406 A US 5871570 A WO 9637555 A	03-12-1996 16-02-1999 28-11-1996
EP 0697441 A	21-02-1996	DE 4429319 A JP 8067810 A US 5741838 A	22-02-1996 12-03-1996 21-04-1998
EP 0869150 A	07-10-1998	DE 19714003 A	08-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08412

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08K5/523 C08L69/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08K C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 829 517 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 18. März 1998 (1998-03-18) Seite 5, Zeile 3 - Seite 6, Zeile 51; Tabelle 1 Seite 7, Zeile 37 - Zeile 40	1-14
X	EP 0 697 441 A (BAYER AG) 21. Februar 1996 (1996-02-21) Seite 9, Zeile 6 - Zeile 49; Ansprüche; Tabelle 1	1-14
X	EP 0 869 150 A (BASF AG) 7. Oktober 1998 (1998-10-07) Seite 6, Zeile 11 - Zeile 54; Ansprüche 1-4,8,9; Tabelle 1 Seite 7, Zeile 53 - Seite 8, Zeile 17	1-6,8-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. Februar 2000		06/03/2000
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) 340-3018		Bevollmächtigter Bediensteter Friederich, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08412

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0829517 A	18-03-1998	JP 8319406 A US 5871570 A WO 9637555 A	03-12-1996 16-02-1999 28-11-1996
EP 0697441 A	21-02-1996	DE 4429319 A JP 8067810 A US 5741838 A	22-02-1996 12-03-1996 21-04-1998
EP 0869150 A	07-10-1998	DE 19714003 A	08-10-1998