

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Juni 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/46305 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 69/00**,
51/04, C08K 5/521

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13709

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. November 2001 (26.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 61 080.3 8. Dezember 2000 (08.12.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ECKEL, Thomas**
[DE/DE]; Pfauenstr. 51, 41540 Dormagen (DE). **SEI-
DEL, Andreas** [DE/DE]; Birnenweg 5, 41542 Dormagen
(DE). **KELLER, Bernd** [DE/DE]; Im Winkel 34, 47608
Geldern (DE). **WITTMANN, Dieter** [DE/DE]; Ernst-Lud-
wig-Kirchner-Str. 41, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

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

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



WO 02/46305 A1

(54) Title: POLYCARBONATE COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: POLYCARBONAT-ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to an impact-resistant modified polycarbonate composition containing a graft polymer and flame proofing agents. The ratio Z of the rubber-containing part B_a which is contained within the graft polymer (B), to the rubber-free part K of vinyl (co)polymer, is higher than 1 in the polycarbonate composition.

(57) Zusammenfassung: Schlagzähmodifizierte Pfropfpolymerisat und Flammschutzmittel enthaltende Polycarbonat-Zusammensetzung, wobei das Verhältnis Z des im Pfropfpolymerisat (B) enthaltenen kautschukhaltigen Anteils B_a zu dem kautschukfreien Anteil K an Vinyl(co)polymerisat in der Polycarbonat-Zusammensetzung grösser als 1 ist.

Polycarbonat-Zusammensetzungen

Die Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte, flammwidrige Polycarbonat-Zusammensetzungen mit verbesserter Kerbschlagzähigkeit im Tieftemperaturbereich.

Flammwidrige Polycarbonat/ABS-Formmassen sind aus zahlreichen Anwendungen bekannt. Die EP-A 0 640 655 beschreibt Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymerisaten und Pfropfpolymerisaten, die mit monomeren und/oder oligomeren organischen Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden können.

Die EP-A 0 363 608 offenbart flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfropfcopolymer sowie oligomeren organischen Phosphaten als Flammschutzadditive.

Die US 5 061 745 beschreibt Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymer und organischen Monophosphaten als Flammschutzadditive.

In keinem dieser Dokumente werden Formmassen mit guter Tieftemperaturzähigkeit beschrieben, die für Anwendungen im Fahrzeugbereich wie Kfz- oder Schienenfahrzeuge, im Flugzeugbau, Schiffbau und anderen Feldern geeignet wären.

Der Einsatz flammwidriger Polycarbonat-Zusammensetzungen für Anwendungen, beispielsweise im Fahrzeugbereich, erfordert eine Eigenschaftskombination aus hoher mechanischer Festigkeit auch im Tieftemperaturbereich und exzellenter Flammwidrigkeit. Häufig umfassen diese Anwendungen sicherheitsrelevante Teile, die hohen Schlag- oder Stoßbeanspruchungen ausgesetzt sein können. Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, schlagzähmodifizierte und gleichzeitig flamm-

widrige Polycarbonat-Zusammensetzungen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften im Tieftemperaturbereich bereitzustellen.

5 Gelöst wird diese Aufgabe durch schlagzähmodifizierte, flammwidrige, Ppropfpolymerisat enthaltende Polycarbonat-Zusammensetzungen, die ein spezielles Verhältnis von kautschukhaltigem Anteil im Ppropfpolymerisat zu kautschukfreiem Anteil an Vinyl(co)polymerisat in der Zusammensetzung aufweisen. Solche Zusammensetzungen haben vorzugsweise eine Kerbschlagzähigkeit von größer als etwa 20 kJ m², vorzugsweise größer als etwa 25 kJ m², gemessen nach ISO 180 1A
10 bei -20°C.

Vorteilhaft ist, dass die Anforderungen V-0 gemäß UL 94 V Test durch die erfindungsgemäße Polycarbonat-Zusammensetzung bei einer Dicke des Probekörpers ≤3,2 mm, vorzugsweise ≤1,6 mm, erfüllt sind. Dies bedeutet, dass ein Probekörper
15 aus den erfindungsgemäßen Polycarbonat-Zusammensetzungen nicht länger als 10 Sekunden nach Einwirkung einer Testflamme brennen darf; die Probekörper zeigen keine Gesamtflamzeit von mehr als 50 Sekunden bei der zweimaligen Flammeinwirkung auf jeden Probesatz; sie enthalten keine Probekörper, die vollständig bis hinauf zu der am oberen Ende der Probe befestigten Halteklammer abbrennen; sie weisen keine Proben auf, die die unterhalb der Probe angeordnete Watte
20 durch brennende Tropfen oder Teilchen entzünden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das gewünschte Eigenschaftsbild mit Polycarbonat-Zusammensetzungen erreicht, die
25

- A) ein aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat,
- B) einen Schlagzähmodifikator,
- 30 C) gegebenenfalls ein thermoplastisches Homo- und/oder Copolymer und

- 3 -

D) eine Phosphorverbindung

enthalten,

5 wobei das Verhältnis Z des in der Komponente B enthaltenen kautschukhaltigen Anteils B_a zu dem kautschukfreien Anteil K an Vinyl(co)polymerisat in der Polycarbonat-Zusammensetzung größer als 1; vorzugsweise größer als 1,5, besonders bevorzugt größer als 2 und insbesondere größer als 2,5 ist.

10 Der kautschukfreie Anteil K setzt sich zusammen aus dem kautschukfreien Anteil an Vinyl(co)polymerisat in der Komponente B und dem als Komponente C) gegebenenfalls zugesetzten Vinyl(co)polymerisat.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße
15 Polycarbonat-Zusammensetzung eine Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B 120 größer als etwa 100°C auf.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt

20 A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5, insbesondere 60 bis 95 Gew.-Teile Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat,

B) 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 25, insbesondere 3 bis 20 Gew.-Teile Schlagzähmodifikator,

25

C) 0 bis 30, insbesondere 0 bis 25 Gew.-Teile Homo- und/oder Copolymer und

D) 0,5 bis 30, vorzugsweise 1 bis 25, insbesondere 3,5 bis 15 Gew.-Teile Phosphorverbindung.

30

Alle Gewichtsteilangaben in der vorliegenden Anmeldung sind so normiert, dass die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten in der Zusammensetzung 100 ergibt.

Die erfindungsgemäß geeigneten Komponenten der tieftemperaturzäh, flammwidrig ausgerüsteten Polycarbonat-Zusammensetzungen werden nachfolgend beispielhaft erläutert.

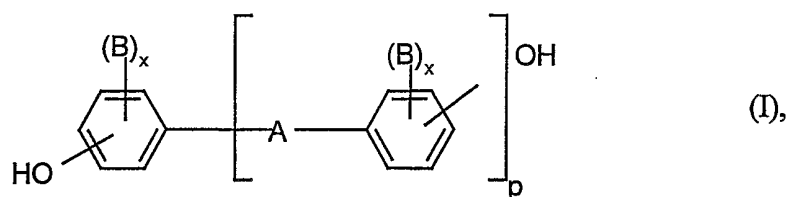
Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate (Komponente A) sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-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 Polyester-carbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate kann durch Umsetzen von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen, erfolgen.

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

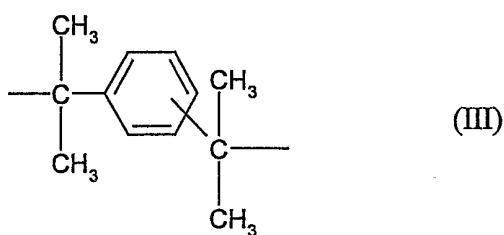
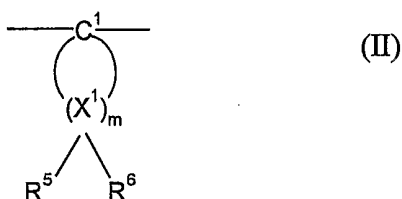
- 5 -



wobei

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

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



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

- x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

20

- p 1 oder 0 sind, und

R^5 und R^6 für jedes X^1 individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 bis C_6 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

5 X^1 Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X^1 , R^5 und R^6 gleichzeitig Alkyl sind.

10 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)- C_1 - C_5 -alkane, Bis-(hydroxyphenyl)- C_5 - C_6 -cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

15

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

20 Derivate wie 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A). Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

25

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol oder Dialkylphenole

30 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-Di-

methylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

- 5 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen beispielsweise mittels Ultrazentrifuge oder durch Streulichtmessung) von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 15.000 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 dreifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

- 15 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 Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind beispielsweise aus der US 3 419 634 bekannt und nach
20 literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan enthaltender Copolycarbonate wird in der DE-OS 33 34 782 beschrieben.

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

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

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

5 Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

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

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten. Sie können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (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-hydroxyphenylisopropyl)-phenol, 25 Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxy-

phenyl-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 1,20 bis 1,32 (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 eingesetzt werden. Sie können in der Zusammensetzung in einer Menge von 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5, Gewichtsteilen enthalten sein.

Komponente B

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

- 10 -

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

- 5 Die Pffropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 10 μm , vorzugsweise 0,1 bis 5 μm , besonders bevorzugt 0,2 bis 1 μm .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

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

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

20

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

25 B.1.2 Acrylnitril.

30

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

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

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

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

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

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

Der kautschukhaltige Anteil B_a (Angabe in Gew.-Teilen) der Komponente B für die Bestimmung des Verhältnisses Z ist der nicht lösliche Bestandteil des Pfropfpoly-

merisats. Der kautschukfreie Anteil K resultiert aus dem bei der Pfropfpolymerisation anfallenden Copolymerisat (B_b), welches löslich ist, und dem Copolymerisat (C), welches als Komponente C) der Mischung zusätzlich zugesetzt werden kann. Der kautschukfreie Anteil K an Copolymerisat ist also die Summe aus der
5 Menge B_b und C (in Gew.-Teilen). Das Verhältnis Z ist B_a/K .

Der kautschukfreie Anteil im Pfropfpolymerisat wird bestimmt, indem mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels wie beispielsweise Methylenchlorid, Aceton, Methylethylketon, Dimethylformamid, Dimethylacetat oder Mischungen von 2 oder
10 mehr dieser Lösungsmittel der lösliche Anteil extrahiert wird. Nach allgemein bekannter Aufarbeitung z.B. Fällung, erhält man den löslichen Anteil im Pfropfpolymerisat. Der Anteil der unlöslichen kautschukhaltigen Bestandteile lässt sich dann daraus berechnen.

15 Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 bis C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkyl-
20 ester, vorzugsweise Halogen- C_1 - C_8 -alkylester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere
25 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 Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole;
30 aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat. Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und hetero-

cyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfpfgrundlage B.2. Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens drei ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfpfgrundlage B.2 zu beschränken.

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

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

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

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

- 30 Die Pfpfpolymerisate können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40 und in am meisten bevorzugter Weise 2

bis 25 Gewichtsteilen eingesetzt werden. Es können auch Mischungen verschiedener Pfropfpolymerisate vorliegen.

Komponente C

5

Die Komponente C umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(Co)Polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

10

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

15

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

20

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

25

Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleinimid).

Die Vinyl(co)polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

30

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Masse-

polymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

- 5 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.
- 10 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.
- 15 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, Adipin-
- 20 säure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

- 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
- 25 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-
- 30 (4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 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-A 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und 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).

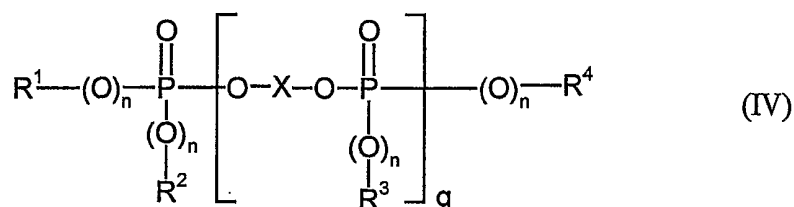
Die Vinyl(co)polymerisate oder Polyalkylenterephthalate können in Mengen von 0 bis 45, vorzugsweise 1 bis 30 und besonders bevorzugt 2 bis 25 Gewichtsteilen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sein.

Komponente D

Phosphorhaltige Flammenschutzmittel (D) im erfindungsgemäßen Sinne sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phospon-

säureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammenschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugte Mono- und oligomere Phosphor- bzw. Phosphonsäureester sind Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IV)



worin

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

n unabhängig voneinander, 0 oder 1

q 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

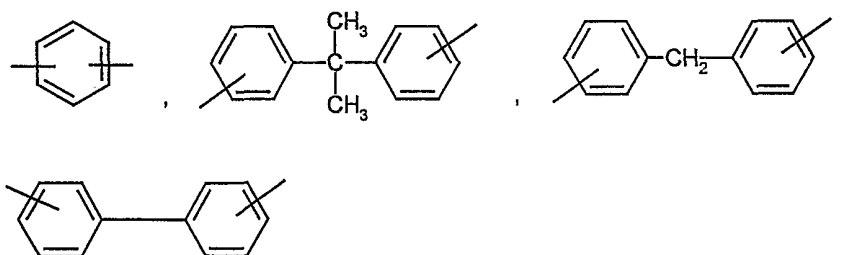
Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 bis C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 bis C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

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

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

q steht für Werte von 0 bis 30. Bei Einsatz von Mischungen verschiedener Komponenten der Formel (IV) können Mischungen vorzugsweise zahlen-gemittelte q-Werte von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6 verwendet werden.

X steht besonders bevorzugt für



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

Der Einsatz von oligomeren Phosphorsäureestern der Formel (IV), die sich vom Bisphenol A ableiten, ist besonders vorteilhaft, da die mit dieser Phosphorverbindung ausgerüsteten Zusammensetzungen eine besonders hohe Spannungsris- und Hydrolysebeständigkeit sowie eine besonders geringe Neigung zur Belagsbildung bei der Spritzgussverarbeitung aufweisen. Des weiteren lässt sich mit diesen Flamm-
5 schutzmitteln eine besonders hohe Wärmeformbeständigkeit erzielen.

Als erfindungsgemäße Komponente C können Monophosphate ($q=O$), Oligophosphate ($q=1-30$) oder Mischungen aus Mono- und Oligophosphaten eingesetzt werden.

10

Monophosphorverbindungen der Formel (IV) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphensäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphin-
15 oxid.

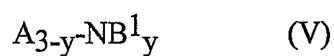
Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente C Formel (IV) sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Die mittleren q -Werte können bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für q berechnet werden.

30

Phosphonatamine sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (V)

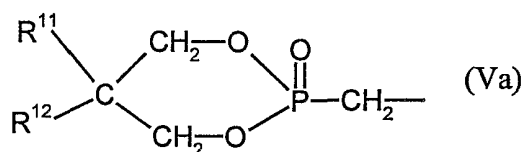
- 20 -



in welcher

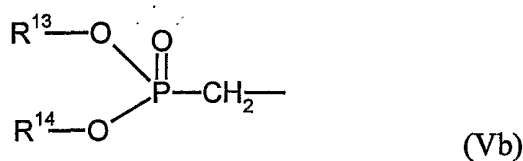
5

A für einen Rest der Formel (Va)



oder (Vb)

10



steht,

15 R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes C_6 bis C_{10} -Aryl, stehen,

20 R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C_1 bis C_{10} -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes C_6 bis C_{10} -Aryl stehen oder

R^{13} und R^{14} zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes C_3 bis C_{10} -Alkylen stehen,

25

y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

B¹ unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes C₂ bis C₈-Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes C₆ bis C₁₀-Aryl steht.

5 B¹ steht vorzugsweise unabhängig für Wasserstoff, für Ethyl, n- oder iso-Propyl, welche durch Halogen substituiert sein können, unsubstituiertes oder durch C₁ bis C₄-Alkyl und/oder Halogen substituiertes C₆ bis C₁₀-Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl.

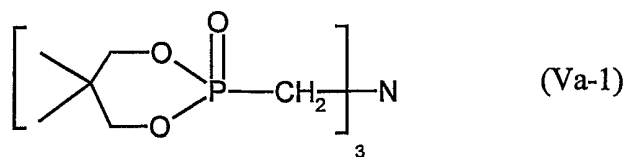
10 Alkyl in R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ steht unabhängig vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sek. oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

15 Substituiertes Alkyl in R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ steht unabhängig vorzugsweise für durch Halogen substituiertes C₁ bis C₁₀-Alkyl, insbesondere für ein- oder zweifach substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sek. oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

20 C₆ bis C₁₀-Aryl steht in R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig vorzugsweise für Phenyl, Naphthyl oder Binaphthyl, insbesondere o-Phenyl, o-Naphthyl, o-Binaphthyl, welche durch Halogen (im allgemeinen ein-, zwei- oder dreifach) substituiert sein können.

R¹³ und R¹⁴ können zusammen mit den Sauerstoffatomen, an die sie direkt gebunden sind, und dem Phosphoratom eine Ringstruktur bilden.

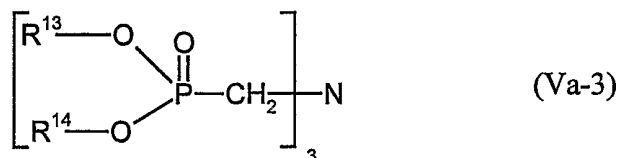
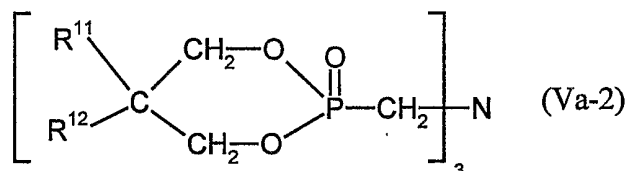
25 Beispielhaft und vorzugsweise werden genannt: 5,5,5',5',5,,,5,-Hexamethyl-tris(1,3,2-dioxaphosphorinan-methan)amino-2,2',2,,,-trioxid der Formel (Va-1)



1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinane-2-methanamin, N-[[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-di-chloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-di-chloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-di-chloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxide; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P2-dioxid.

Bevorzugt sind weiterhin:

Verbindungen der Formel (Va-2) oder (Va-3)

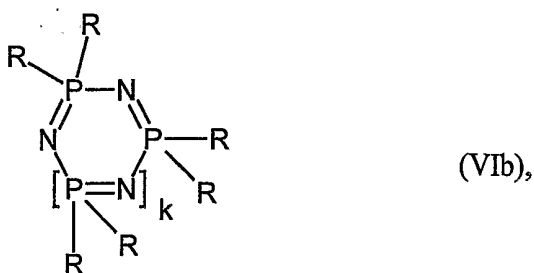
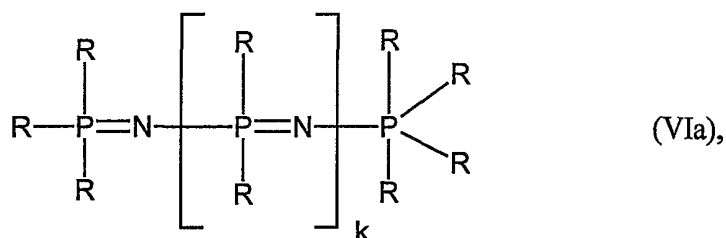


wobei

R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Va-2) und (Va-1). Die Herstellung der Phosphonatamine ist beispielsweise in US-PS 5 844 028 beschrieben.

5 Phosphazene sind Verbindungen der Formeln (VIa) und (VIb)



10 worin

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 bis 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,

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

Beispielhaft seien Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene genannt. Bevorzugt ist Phenoxyphosphazen.

5 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. Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728 811, DE-A 1 961668 und WO 97/40092 beschrieben.

10 Die Flammenschutzmittel können allein oder in beliebiger Mischung untereinander oder in Mischung mit anderen Flammenschutzmitteln eingesetzt werden. Das Phosphor enthaltende Flammenschutzmittel kann in einer Menge von 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 25 und in am meisten bevorzugter Weise 2 bis 20 Gewichtsteilen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzt werden.

15

Komponente E

Die Flammenschutzmittel entsprechend Komponente D werden oft in Kombination mit sogenannten Antidrippingmitteln verwendet, welche die Neigung des Materials zum brennenden Abtropfen im Brandfall verringern. Beispielhaft seien hier Verbindungen der Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern genannt. Diese können auch in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden fluorierte Polyolefine als Antidrippingmittel eingesetzt. Die fluorierten Polyolefine sind im allgemeinen in einer Menge von 0,01
20 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-Teilen in der Mischung enthalten.

25

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

30

Die fluorierten Polyolefine können sowohl in reiner Form als auch in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der fluorierten Polyolefine mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate (Komponente B) oder mit einer Emulsion eines Copolymerisats, vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril-Basis eingesetzt werden, wobei das fluorier-
5 te Polyolefin als Emulsion mit einer Emulsion des Pffropfpolymerisats oder des Copolymerisats gemischt und anschließend koaguliert wird.

Weiterhin können die fluorierten Polyolefine als Präcompound mit dem Pffropfpolymerisat (Komponente B) oder einem Copolymerisat, vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril-Basis, eingesetzt werden. Die fluorierten Polyolefine werden als Pulver mit
10 einem Pulver oder Granulat des Pffropfpolymerisats oder Copolymerisats vermischt und in der Schmelze im allgemeinen bei Temperaturen von 200 bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken compoundingiert.

15 Die fluorierten Polyolefine können auch in Form eines Masterbatches eingesetzt werden, der durch Emulsionspolymerisation mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomers in Gegenwart einer wässrigen Dispersion des fluorierten Polyolefins hergestellt wird. Bevorzugte Monomerkomponenten sind Styrol, Acrylnitril und deren Gemische. Das Polymerisat wird nach saurer Fällung und nachfolgender Trocknung als rieselfähiges Pulver eingesetzt.
20

Die Koagulate, Präcompounds oder Masterbatches besitzen üblicherweise Feststoffgehalte an fluoriertem Polyolefin von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 60
25 Gew.-%.

Komponente F

Die Komponente F umfasst feinstteilige anorganische Pulver, die nur in bis zu einer
30 Menge zugesetzt werden dürfen, so dass die beanspruchte Kerbschlagzähigkeit erhalten bleibt.

Geeignete feinstteilige anorganische Pulver F bestehen vorzugsweise aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, oder aus Verbindungen dieser Metalle mit wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium.

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

Bevorzugt bestehen die feinstteiligen anorganischen Pulver aus Oxiden, Phosphaten, 15 Hydroxiden, vorzugsweise aus TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , Böhmit, ZrO_2 , Al_2O_3 , Aluminiumphosphate, Eisenoxide, ferner TiN , WC , $\text{AlO}(\text{OH})$, SB_2O_3 Eisenoxide, NaSO_4 , Vanadianoxide, Zinkborat, Silikate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate. Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar.

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

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

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

30

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

- 5 Das anorganische Pulver wird in Mengen von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das thermoplastische Material in die thermoplastische Formmasse eingearbeitet.

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

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

Weitere Bestandteile

- 25 Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrittristearat, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe verschieden von Komponente F), sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum und Titandioxid.

- 5 Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
schutzmittels enthalten. Beispielfhaft werden als weitere Flammenschutzmittel orga-
nische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol,
anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen,
10 wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie
Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummeta-
borat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammonium-
molybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid
und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

- 15 Die Füll- und Verstärkungsstoffe sowie zusätzliche Flammenschutzmittel dürfen nur in
solchen Mengen der erfindungsgemäßen Formmasse zugesetzt werden, dass diese
den geforderten Kerbschlagzähigkeitswert nicht unterschreitet.

- 20 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 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 Doppel-
wellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert.

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

- 30 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer
ausgezeichneten Flammfestigkeit, insbesondere der kurzen Nachbrennzeit, und ihrer
guten mechanischen Eigenschaften im Tieftemperaturbereich und ihre hohe Wärme-

5 formbeständigkeit zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an mechanischen Eigenschaften im Tieftemperaturbereich wie etwa im Fahrzeugbereich. Aufgrund der Wärmeformbeständigkeit und rheologischen Eigenschaften sind Verarbeitungstemperaturen von $>240^{\circ}\text{C}$ bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguss hergestellt werden. Außer für Fahrzeug-Anwendungen sind die Zusammensetzungen noch für
10 folgende Anwendungen geeignet: Haushaltsgeräte, Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für Schienenfahrzeuge. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben, Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Busse, andere Kraftfahrzeuge und Luftfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren
15 enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

20 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
25 der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

30

Beispiele

Entsprechend den Angaben der Tabelle 1 werden fünf Polycarbonat-Zusammensetzungen hergestellt zu Prüfkörpern weiterverarbeitet und geprüft.

5

Komponente A1

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,272, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

10

Komponente A2

Verzweigtes Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,34, gemessen in Methylenchlorid als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/ml.

15

Komponente B

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,32 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

20

Mittels Extraktion in Methylethylketon, anschließender Fällung und Trocknung wird der kautschukhaltige Anteil B_a zu 80 Gew.-% und der kautschukfreie Anteil zu 20 Gew.-% bestimmt (bezogen auf B).

25

Komponente C

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

Komponente D1

10 Triphenylphosphat, Disflamoll TP[®] der Bayer AG.

Komponente D2

m-Phenylen-bis(di-phenylphosphat), Fyrolflex[®] der AKZO Nobel Chemicals GmbH.

15 Komponente D3

Bisphenol-A-basierendes Oligophosphat, Reofos BAPP der Great Lakes Chem.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

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

25 Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit a_K wird gemäß ISO 180/1 A durchgeführt. Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³. Das Brandverhalten der Proben wurde nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung 127 x 12,7 x 1,6 mm gemessen, hergestellt auf einer Spritzgußmaschine bei 260°C.

Tabelle 1					
Zusammensetzung [Gew.-%]	1	2	3	4	5
A1	69,8	83,1	69,1	70,0	-
A2					81,4
B	12,0	7,5	13,0	10,7	8,2
davon B _a	9,6	6,0	10,4	8,6	6,6
B _b	2,4	1,5	2,6	1,9	1,2
C	6,1	2,0	6,3	5,5	-
D1	11,3	6,6	-	-	-
D2	-	-	10,8	-	-
D3	-	-	-	13,0	10,0
PTFE	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2
Entformungsmittel	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2
Verhältnis $Z = B_a/B_b + c$	1,13	1,71	1,17	1,13	4,13
a _k -20°C [kJ/m ²]	24	25	27	25	38
Vicat B120 [°C]	90	109	95	102	114
UL94 V bei 1,6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

Die im unteren Teil der Tabelle dargestellten Ergebnisse

zeigen, dass alle Proben die gewünschte Kerbschlagzähigkeit von größer als 20 kJ/m²

- 5 bei -20 °C, eine gute bis sehr gute Wärmeformbeständigkeit aufweisen und die geforderte Flammwidrigkeit V-O besitzen.

Patentansprüche

1. Schlagzähmodifizierte Pffropfpolymerisat und Flammschutzmittel enthaltende Polycarbonat-Zusammensetzung, wobei das Verhältnis Z des im
5 Pffropfpolymerisat (B) enthaltenen kautschukhaltigen Anteils B_a zu dem kautschukfreien Anteil K an Vinyl(co)polymerisat in der Polycarbonat-Zusammensetzung größer als 1 ist.
2. Schlagzähmodifizierte, flammwidrige Pffropfpolymerisat enthaltende Poly-
10 carbonat-Zusammensetzung mit einer Kerbschlagzähigkeit von größer als 20 kJ/m^2 , gemessen nach ISO 180 1A bei -20°C .
3. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 die die An-
forderungen V-0 gemäß UL 94 V bei einer Dicke des Probekörpers $\leq 3,2 \text{ mm}$
15 erfüllt.
4. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
enthaltend als Polycarbonat aromatisches Polycarbonat, aromatisches
Polyestercarbonat oder ein Gemisch aus aromatischem Polycarbonat und
20 Polyestercarbonat.
5. Polycarbonatzusammensetzung nach 4, worin das Polycarbonat und/oder
Polyestercarbonat in einer Menge von 40 bis 99 Gew.-Teilen enthalten ist,
wobei die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten in der
25 Zusammensetzung 100 ergibt.
6. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das
Pffropfpolymerisat (B) aufgebaut ist aus
30 B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

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

- 5 7. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin das Pfropfpolymerisat in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-Teilen enthalten ist.
8. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 7, enthaltend 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat.
- 10 9. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 8, enthaltend mindestens ein thermoplastisches Polymer ausgewählt aus Vinyl(Co)-polymerisat und Polyalkylenterephthalat.
- 15 10. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin das thermoplastische Polymer in einer Menge von bis zu 30 Gew.-Teilen in der Zusammensetzung enthalten ist.
- 20 11. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin eine Phosphorverbindung in einer Menge von 0,5 bis 30 Gewichtsteilen enthalten ist.
12. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 11, enthaltend 1 bis 25 Gew.-Teile Phosphorverbindung.
- 25 13. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die Phosphorverbindung ein Oligophosphat ist.
- 30 14. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, worin fluorierte Polyolefine, organische Additive und/oder anorganische Teilchen wie Talk, Glimmer, Wollastonit, Quarz, Titandioxid und nanoskalige Verbindungen enthalten sind.

15. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 14 zur Herstellung von Formkörpern.
 - 5 16. Formkörper, enthaltend eine schlagzähmodifizierte Pfropfpolymerisat enthaltende Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14.
 17. Formkörper nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper ein Teil eines Kraftfahrzeugs, Schienenfahrzeugs, Luftfahrzeugs oder Wasserfahrzeugs ist.
- 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/13709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L69/00 C08L51/04 C08K5/521

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 C08L C08K

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 061 745 A (BUEKERS JOSEF ET AL) 29 October 1991 (1991-10-29) column 9, line 59 -column 10, line 2; claim 1; table 1 ----	1,2,15, 16
Y	US 4 550 138 A (PADDOCK CHARLES F ET AL) 29 October 1985 (1985-10-29) claims 1-9; examples; tables I,II column 1, line 6 - line 15 column 1, line 32 - line 51 ----	1,2,15, 16
X	US 4 812 515 A (KRESS HANS-JUERGEN ET AL) 14 March 1989 (1989-03-14) claim 4; examples; table 1 ----- -/--	1,2,15, 16

☒ 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

13 May 2002

Date of mailing of the international search report

22/05/2002

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Lohner, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/13709

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 363 608 A (GEN ELECTRIC) 18 April 1990 (1990-04-18) cited in the application claims 1,14; examples V,D,E; tables B,C -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/13709

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5061745	A	29-10-1991	DE 3819081 A1	07-12-1989
			DE 58909840 D1	01-10-1998
			EP 0345522 A2	13-12-1989
			ES 2120943 T3	16-11-1998
			JP 2032154 A	01-02-1990
			JP 6070177 B	07-09-1994
US 4550138	A	29-10-1985	CA 1229187 A1	10-11-1987
			DE 3579943 D1	08-11-1990
			EP 0163411 A1	04-12-1985
			JP 1877077 C	07-10-1994
			JP 5079699 B	04-11-1993
			JP 60233151 A	19-11-1985
US 4812515	A	14-03-1989	DE 3631539 A1	24-03-1988
			DE 3785713 D1	09-06-1993
			EP 0260558 A2	23-03-1988
			JP 63077968 A	08-04-1988
EP 0363608	A	18-04-1990	NL 8802346 A	17-04-1990
			AU 630629 B2	05-11-1992
			AU 4334989 A	18-04-1990
			BR 8907094 A	08-01-1991
			DE 68912700 D1	10-03-1994
			DE 68912700 T2	25-08-1994
			EP 0363608 A1	18-04-1990
			ES 2061834 T3	16-12-1994
			JP 2115262 A	27-04-1990
			KR 9305826 B1	25-06-1993
			WO 9003417 A1	05-04-1990
			US 5204394 A	20-04-1993

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L69/00 C08L51/04 C08K5/521

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08K

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

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 061 745 A (BUEKERS JOSEF ET AL) 29. Oktober 1991 (1991-10-29) Spalte 9, Zeile 59 - Spalte 10, Zeile 2; Anspruch 1; Tabelle 1 ---	1,2,15, 16
Y	US 4 550 138 A (PADDOCK CHARLES F ET AL) 29. Oktober 1985 (1985-10-29) Ansprüche 1-9; Beispiele; Tabellen I,II Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 15 Spalte 1, Zeile 32 - Zeile 51 ---	1,2,15, 16
X	US 4 812 515 A (KRESS HANS-JUERGEN ET AL) 14. März 1989 (1989-03-14) Anspruch 4; Beispiele; Tabelle 1 --- -/-	1,2,15, 16

☒ 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

13. Mai 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Lohner, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 363 608 A (GEN ELECTRIC) 18. April 1990 (1990-04-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,14; Beispiele V,D,E; Tabellen B,C -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/13709

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5061745	A	29-10-1991	DE 3819081 A1 07-12-1989
			DE 58909840 D1 01-10-1998
			EP 0345522 A2 13-12-1989
			ES 2120943 T3 16-11-1998
			JP 2032154 A 01-02-1990
			JP 6070177 B 07-09-1994
US 4550138	A	29-10-1985	CA 1229187 A1 10-11-1987
			DE 3579943 D1 08-11-1990
			EP 0163411 A1 04-12-1985
			JP 1877077 C 07-10-1994
			JP 5079699 B 04-11-1993
			JP 60233151 A 19-11-1985
US 4812515	A	14-03-1989	DE 3631539 A1 24-03-1988
			DE 3785713 D1 09-06-1993
			EP 0260558 A2 23-03-1988
			JP 63077968 A 08-04-1988
EP 0363608	A	18-04-1990	NL 8802346 A 17-04-1990
			AU 630629 B2 05-11-1992
			AU 4334989 A 18-04-1990
			BR 8907094 A 08-01-1991
			DE 68912700 D1 10-03-1994
			DE 68912700 T2 25-08-1994
			EP 0363608 A1 18-04-1990
			ES 2061834 T3 16-12-1994
			JP 2115262 A 27-04-1990
			KR 9305826 B1 25-06-1993
			WO 9003417 A1 05-04-1990
			US 5204394 A 20-04-1993