

(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. September 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/66640 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 51/04, (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
55/02, C08F 279/02, 279/04, C08L 69/00, C08K 5/523 SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02190 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 2001 (27.02.2001) 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,  
(25) Einreichungssprache: Deutsch MZ, 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.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
(30) Angaben zur Priorität: eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
100 11 544.6 9. März 2000 (09.03.2000) DE TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
100 36 056.4 25. Juli 2000 (25.07.2000) DE ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): EICHENAUER,  
Herbert [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Strasse 3, 41539  
Dormagen (DE). ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauen-  
strasse 51, 41540 Dormagen (DE). WARTH, Holger  
[DE/DE]; Pommernallee 18, 41539 Dormagen (DE).  
WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirch-  
ner-Strasse 41, 51375 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 01/66640 A1

(54) Title: POLYCARBONATE MOLDING MATERIALS CONTAINING GRAFT RUBBER

(54) Bezeichnung: POLYCARBONAT-FORMMASSEN MIT PFROPFKAUTSCHUK

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic polycarbonate/graft polymerizate molding materials comprising improved  
mechanical properties (especially impact strength and elongation at tear) and an improved processing behavior (flow behavior).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Polycarbonat/Pfropfpolymerisat-Formmassen mit  
verbesserten mechanischen Eigenschaften (insbesondere Schlagzähigkeit und Reißdehnung) und verbessertem Verarbeitungsver-  
halten (Fließverhalten).

## POLYCARBONAT-FORMMASSEN MIT PFROPFKAUTSCHUK

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Polycarbonat/Pfropfpolymerisat-  
5 Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften (insbesondere Schlagzähigkeit und Reißdehnung) und verbessertem Verarbeitungsverhalten (Fließverhalten).

Die speziellen Pfropfkautschuke gemäß der vorliegenden Erfindung sind allgemein  
bekannt (EP-A 745 624 bzw. US-A 5 741 853). Sie zeichnen sich durch gute Zähigkeit,  
10 Verarbeitbarkeit und Oberflächenqualität (Glanz, Farbeindruck) aus. Es wird allgemein erwähnt, dass die Pfropfkautschuke in Thermoplastharzen wie aromatische Polycarbonate, Polyester, Polyamide eingesetzt werden können, wobei der Anteil der Pfropfkautschuke in den Formmassen vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis  
15 75 Gew.-% beträgt. Es ist dem Dokument kein Hinweis zu entnehmen, welche vorteilhaften Eigenschaften solche Formmassen besitzen. EP-A 745 624 offenbart nicht die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Anmeldung.

Aus DE-A 196 39 821 sind Polycarbonat-ABS-Mischungen bekannt, deren ABS-Teil  
aus einer Mischung von Pfropfpolymerisaten mit unterschiedlicher Teilchengröße  
20 besteht und die sich durch ein verbessertes Verarbeitungsverhalten auszeichnen. Das mit solchen Formmassen erreichbare Niveau an mechanischen Eigenschaften, speziell die Kombination aus Kerbschlagzähigkeit und Reißdehnung, ist jedoch für viele Anwendungen nicht ausreichend.

25 Auch bei den flammwidrigen Polycarbonat-ABS-Formmassen werden zunehmend höhere Anforderungen an die mechanische Eigenschaften gestellt.

Der Einsatz von organischen Phosphaten wie Oligophosphaten als Flammschutzmittel für Polycarbonat-Formmassen ist bekannt und beispielsweise beschrieben in  
30 EP-A 0 363 608, EP-A 0 771 851 und EP-A 0 755 977. Problematisch beim Einsatz

von solchen Oligophosphaten als Flammenschutzmittel ist stets die damit einhergehende Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

5 Es bestand daher die Aufgabe, Polycarbonat/Pfropfpolymerisat- (insbesondere vom ABS-Typ) Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere einer Kombination von Schlagzähigkeit und Reißdehnung und verbessertem Verarbeitungsverhalten bereitzustellen.

10 Es wurde nun gefunden, dass der Einsatz von speziellen Pfropfkautschuksystemen mit spezieller bimodaler Teilchengrößenverteilung und speziellen Gelgehalten in den Kautschukgrundlagen in Polycarbonaten Formmassen ergeben, die das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung enthaltend

15

A) 5 bis 95 Gew.-Teile, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat,

20 B) 1 bis 50 Gew.-Teile, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.-Teile mindestens eines Pfropfkautschuks, welcher erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch  $\alpha$ -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart von mindestens zwei Kautschuklatices vom Typ  
25 (B1) und (B2), welche jeweils 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren Vinylmonomeren copolymerisiert enthalten, und wobei das Massenverhältnis von eingesetzten Monomeren zu eingesetzten Kautschuklatices 25:75 bis 70:30 beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschuklatex (B1) einen Teilchendurchmesser  $d_{50} \leq 350$  nm, vorzugsweise 260 bis 310 nm, eine Breite der Teilchengrößenverteilung (gemessen als  $d_{90}-d_{10}$  aus der integralen Teilchengrößenverteilung)  
30 von 30 bis 100 nm, vorzugsweise von 40 bis 80 nm, und einen Gelgehalt

5  $\leq 70$  Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-%, besitzt und der Kautschuklatex (B2) einen Teilchendurchmesser  $d_{50} \geq 350$  nm, vorzugsweise 380 bis 450 nm, eine Breite der Teilchengrößenverteilung (gemessen als  $d_{90}-d_{10}$  aus der integralen Teilchengrößenverteilung) von 50 bis 500 nm, vorzugsweise von 100 bis 400 nm, und einen Gelgehalt  $\geq 70$  Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 90 Gew.-%, aufweist, und der Unterschied im mittleren Teilchendurchmesser  $\geq 50$  nm, vorzugsweise  $\geq 80$  nm, besonders bevorzugt  $\geq 100$  nm beträgt,

10 C) 0 bis 50 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-Teile, mindestens eines thermoplastischen Homo-, Co- oder Terpolymerisats enthaltend Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen daraus,

und gegebenenfalls

15

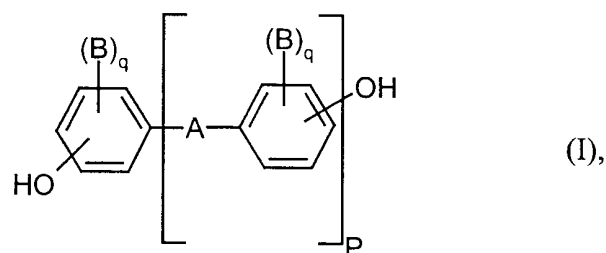
D) 0,5 bis 25 Gew.-Teile, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-Teile (jeweils pro 100 Gew.-Teile A+B+C+D) mindestens eines Flammenschutzmittel sowie gegebenenfalls übliche Additive wie Gleitmittel, Antistatika, Entformungsmittel oder Mischungen daraus,

20

Die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten A + B + C + D ergibt 100.

#### Komponente A

25 Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (I)



worin

A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalky-  
 5 den, -S- oder -SO<sub>2</sub>-,

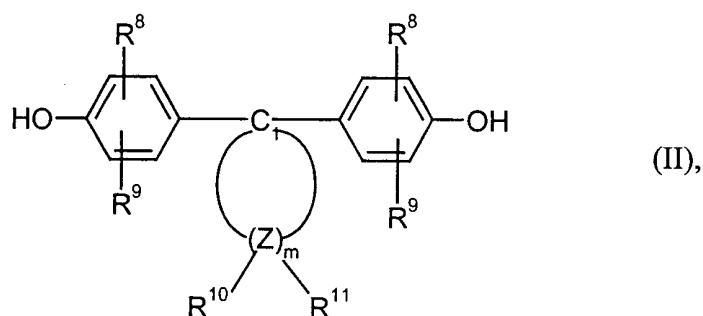
5

B Chlor, Brom,

q 0, 1 oder 2 und

10 p 1 oder 0 sind

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (II),



15 worin

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder  
 Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, bevorzugt Phenyl, und  
 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Benzyl,

20

m eine ganze Zahl von 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5,

R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff  
 oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl

25

und

Z Kohlenstoff bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom Z  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleichzeitig Alkyl bedeuten.

5 Geeignete Diphenole der Formel (I) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

10 Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

15 Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethylcyclopentan.

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

20

Komponente A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

25 Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

30 Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethyl-

butyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 (Le A 19 006) oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 3 506 472.2 (Le A 23 654), wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol), p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethyl-  
5 heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole der Formeln (I) und/oder  
10 (II).

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A haben mittlere Molekulargewichte ( $\bar{M}_w$ , Gewichtsmittel, gemessen z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

15 Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionalen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

20 Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 60 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan.

25 Bevorzugte Polycarbonate können auch Copolycarbonate mit Polysiloxan-Strukturen sein.

### Komponente B

Bei der Pfropfpolymerisation wird ein Gemisch aus mindestens zwei Kautschuklatices, je einen von Typ B1 und B2, eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis B1:B2 beträgt, bezogen auf den jeweiligen Feststoffanteil der Latices, vorzugsweise 90:10 bis 10:90, besonders bevorzugt 60:40 bis 30:70.

Geeignete Kautschuklatices sind beispielsweise und bevorzugt ausgewählt aus Dienkautschuken, EP(D)M-Kautschuken, also solchen auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dienen, sowie Acrylatkautschuken. Sie weisen im allgemeinen Glasübergangstemperaturen unterhalb 10°C, vorzugsweise 0°C, besonders bevorzugt unterhalb -10°C auf. Bevorzugt sind Dienkautschuke. Besonders bevorzugt sind Dienkautschuke auf Basis Butadien, die als Comonomere bis zu 50, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf die gesamte zur Kautschuklatexherstellung eingesetzte Monomermenge) weitere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isopren, Chloropren, Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylstyrole, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylate, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylate, Alkylenglycoldiacrylate, Alkylenglykoldimethacrylate, Divinylbenzol oder Mischungen hieraus enthalten können. Bevorzugte Comonomere sind Styrol, Acrylnitril oder Methyl(meth)acrylat oder Mischungen hieraus. Besonders bevorzugt ist Polybutadien. Die Kautschuklatices B1 und B2 können durch Emulsionspolymerisation der entsprechenden Monomeren hergestellt werden. Diese Polymerisation ist bekannt und z.B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 674 (1961), Thieme Verlag Stuttgart, beschrieben. Es ist auch möglich, nach bekannten Methoden zunächst ein feinteiligen Kautschuklatex herzustellen und diesen anschließend in bekannter Weise zur Einstellung der erforderlichen Teilchengröße zu agglomerieren.

Einschlägige Techniken sind beschrieben (vergl. EP-A 0 029 613; EP-A 0 007 810; DD-A 144 415 DE-A 1 233 131; DE-A 1 258 076; DE-A 2 101 650; US-A 1 379 391).

Ebenfalls kann nach der sogenannten Saatpolymerisationstechnik gearbeitet werden, bei der zunächst ein feinteiliges Butadienpolymerisat hergestellt und dann durch Weiterumsatz mit Butadien enthaltenden Monomeren zu größeren Teilchen weiterpolymerisiert wird.

5

Vorzugsweise erfolgt die Pffropfpolymerisation durch Monomerenzulauf zum Gemisch der Butadienpolymerisatlatices B1 und B2 in der Weise, dass innerhalb der ersten Hälfte der Monomerenlaufzeit 55 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 65 bis 75 Gew.-% der Monomeren zudosiert werden.

10

Prinzipiell kann man die Butadienpolymerisatlatices B1 und B2 auch herstellen durch Emulgieren von feinteiligen Butadienpolymerisaten in wässrigen Medien (vergl. japanische Patentanmeldung JP-A 55 125 102).

15

Der Butadienpolymerisatlatex B1 besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50} \leq 350$  nm, vorzugsweise 260 bis 310 nm, eine Breite der Teilchengrößenverteilung (gemessen als  $d_{90}-d_{10}$  aus der integralen Teilchengrößenverteilung) von 30 bis 100 nm, vorzugsweise von 40 bis 80 nm, und einen Gelgehalt  $\leq 70$  Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-%.

20

Der Kautschuklatex B2 besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50} \geq 350$  nm, vorzugsweise 380 bis 450 nm, eine Breite der Teilchengrößenverteilung (gemessen als  $d_{90}-d_{10}$  aus der integralen Teilchengrößenverteilung) von 50 bis 500 nm, vorzugsweise von 100 bis 400 nm, und einen Gelgehalt  $\geq 70$  Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 90 Gew.-%.

25

Die erfindungsgemäßen Kautschuklatices zeichnen sich dadurch aus, dass der Unterschied im mittleren Teilchendurchmesser  $\geq 50$  nm, vorzugsweise  $\geq 80$  nm und besonders bevorzugt  $\geq 100$  nm beträgt. Ganz besonders bevorzugt haben die Kautschuklatices einen Unterschied im mittleren Teilchendurchmesser von 80 bis 350 nm, vorzugsweise 100 bis 250 nm.

30

Die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$  sowie der  $d_{10}$ - und  $d_{90}$ -Werte kann durch Ultrazentrifugemessung erfolgen (vgl. W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, S. 782 bis 796 (1972)), die angegebenen Werte für den Gelgehalt  
5 beziehen sich auf die Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

Die Gelgehalte der Kautschuklatices B1 und B2 können in prinzipiell bekannter Weise  
10 durch Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen eingestellt werden (z.B. hohe Reaktionstemperatur und/oder Polymerisation bis zu hohem Umsatz sowie gegebenenfalls Zusatz vernetzend wirkender Substanzen zur Erzielung eines hohen Gelgehaltes oder z.B. niedrige Reaktionstemperatur und/oder Abbruch der Polymerisationsreaktion vor Eintreten einer zu starken Vernetzung sowie gegebenenfalls Zusatz von Molekulargewichtsreglern wie beispielsweise n-Dodecylmercaptan oder t-Dodecylmercaptan zur  
15 Erzielung eines niedrigen Gelgehaltes). Als Emulgatoren können die üblichen anionischen Emulgatoren wie Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Aralkylsulfonate, Seifen gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren sowie alkalischer disproportionierter oder hydrierter Abietin- oder Tallölsäuren verwendet werden, vorzugsweise werden Emul-  
20 gatoren mit Carboxylgruppen (z.B. Salze von  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Fettsäuren, disproportionierte Abietinsäure) eingesetzt.

Die Pfropfpolymerisation kann so durchgeführt werden, dass das Monomergemisch  
25 kontinuierlich zu dem Gemisch der Kautschuklatices B1 und B2 gegeben und polymerisiert wird.

Dabei werden bevorzugt spezielle Monomer: Kautschuk-Verhältnisse und eine definierte Vorgehensweise bei der Monomerzugabe zum Kautschuklatex eingehalten.

30 Zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Produkte werden vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-Teile, eines Gemisches aus Styrol und

Acrylnitril, das gegebenenfalls bis zu 50 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmenge der in der Pffropfpolymerisation eingesetzten Monomeren) eines oder mehrerer Comonomerer enthalten kann, in Gegenwart von vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf Feststoff) des Butadienpolymerisatlatex-Gemisches aus B1 und B2 polymerisiert.

Die bei dieser Pffropfpolymerisation eingesetzten Monomeren sind vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 90:10 bis 50:50, besonders bevorzugt im Gew.-Verhältnis 65:35 bis 80:20, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch copolymerisierbare Monomere, vorzugsweise durch  $\alpha$ -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden können.

Zusätzlich können bei der Pffropfpolymerisation Molekulargewichtsregler eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomermenge in der Pffropfpolymerisationstufe). Geeignete Molekulargewichtsregler sind beispielsweise n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, dimeres  $\alpha$ -Methylstyrol, Terpinolen.

Als Initiatoren kommen anorganische und organische Peroxide, z.B.  $H_2O_2$ , Di-tert-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Azoinitiatoren wie z.B. Azobisisobutyronitril, anorganische Persalze wie Ammonium-, Natrium-, oder Kaliumpersulfat, Kaliumperphosphat, Natriumperborat sowie Redox-Systeme in Betracht, die sich aus einem in der Regel organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel zusammensetzen, wobei im Reaktionsmedium zusätzlich Schwermetallionen vorhanden sind (siehe H. Logemann in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 14/1, S. 263 bis 297).

Die Reaktionstemperatur ist 25°C bis 160°C, vorzugsweise 40°C bis 90°C. Als Emulgatoren können die obengenannten Verbindungen eingesetzt werden.

Zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Produkte wird die Pffropfpolymerisation vorzugsweise durch Monomerenzulauf derart durchgeführt werden, dass innerhalb der ersten Hälfte der Gesamtmonomerzudosierzeit 55 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 65 bis 75 Gew.-% der gesamten bei der Pffropfpolymerisation einzusetzenden Monomeren zudosiert werden; der verbleibende Monomeranteil wird innerhalb der zweiten Hälfte der Gesamtmonomerzudosierzeit zudosiert.

Schließlich wird das so erzeugte Pffropfpolymerisat mit mindestens einem thermoplastischen Harz (Komponente C) gemischt. Dies ist auf verschiedene Weise möglich. Wurde das Thermoplastharz selbst durch Emulsionspolymerisation erzeugt, so können die Latices gemischt und gemeinsam ausgefällt und aufgearbeitet werden. Wurde das Thermoplastharz durch Lösungs- oder Massepolymerisation hergestellt, so muss das Pffropfpolymerisat durch bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder durch Zusatz von Salzen und/oder Säuren, Waschen der Fällprodukte und Trocknung des Pulvers isoliert und danach mit dem vorzugsweise in Granulatform vorliegenden Thermoplastharz vermischt werden (vorzugsweise auf Mehrwalzenstühlen, Mischextrudern oder Innenknetern); diese Methode wird bevorzugt angewandt.

#### Komponente C

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

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

- 5 C.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und
- 10 C.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

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

- 15 Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1 Styrol und C.2 Acrylnitril.

Bevorzugte Vinylharze sind Copolymerisate aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat ersetzt sein kann.

20

Die (Co)Polymerisate gemäß C sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen (siehe z.B. DE-AS 2 420 385, DE-A 2 724 360). Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

25

#### Komponente D

- 30 Als erfindungsgemäß einzusetzende Komponente D kommen Flammenschutzmittel sowie gegebenenfalls übliche Additive wie Gleitmittel, Antistatika, Entformungsmittel, Nukleiermittel oder Mischungen in Frage.

Beispiele für Flammenschutzmittel sind sowohl halogenhaltige als auch halogenfreie Verbindungen.

- 5 Geeignete Halogenverbindungen sind organische Chlor- und/oder Bromverbindungen.

Halogenhaltige Flammenschutzmittel sind beispielsweise

- 10 1. Chlorierte und bromierte Diphenyle, wie Octachlordiphenyl, Decachlordiphenyl, Octabromdiphenyl, Decabromdiphenyl.
2. Chlorierte und bromierte Diphenylether, wie Octa- und Decachlordiphenylether und Octa- und Decabromdiphenylether.
- 15 3. Chloriertes und bromiertes Phthalsäureanhydrid und seine Derivate, wie Phthalimide und Bisphthalimide, z.B. Tetrachlor- und Tetrabromphthalsäureanhydrid, Tetrachlor- und Tetrabromphthalimid, N,N'-Ethylen-bis-tetrachlor- und N,N'-Ethylen-bis-tetrabromphthalimid, N-Methyltetrachlor- und N-Methyltetrabromphthalimid.
- 20 4. Chlorierte und bromierte Bisphenole, wie 2,2-Bis-(3,5-di-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(3,5-di-brom-4-hydroxyphenyl)-propan.
- 25 5. 2,2-Bis-(3,5-di-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan-Oligocarbonat und 2,2-Bis-(3,5-di-brom-4-hydroxyphenyl)-propan-Oligocarbonat mit einem mittleren Polykondensationsgrad von 2 bis 20.

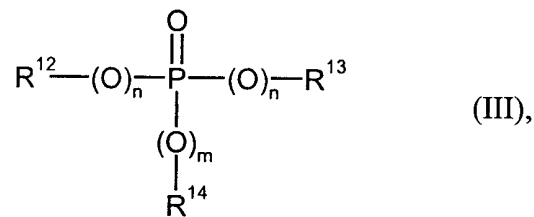
30 Bromverbindungen werden gegenüber den Chlorverbindungen bevorzugt. Bevorzugt sind halogenfreie Flammenschutzmittel.

Vorzugsweise als Flammschutzmittel geeignet sind alle üblicherweise hierfür verwendeten Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphinoxide und Derivate von Säuren des Phosphors und Salze von Säuren und Säurederivaten des Phosphors.

- 5 Bevorzugt werden Derivate (z.B. Ester) von Säuren des Phosphors und deren Salze, wobei Säuren des Phosphors, Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure, phosphorige Säure, auch jeweils in dehydratisierter Form einschließt, Salze bevorzugt Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze dieser Säuren sind und auch deren Derivate (beispielsweise teilveresterter Säuren) eingeschlossen sind.

10

Besonders bevorzugte Phosphorverbindungen sind solche der Formel (III)



in denen

15

$\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  unabhängig voneinander ein gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes  $\text{C}_5$ - oder  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes und/oder aralkyliertes  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl

20

und

$n$  und  $m$  unabhängig voneinander 0 oder 1 sind,

25

Diese Phosphorverbindungen sind generell bekannt (siehe beispielsweise Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 18, Seiten 301 ff, 1979). Die aralkylierten Phosphorverbindungen sind beispielsweise in der DE-OS 38 24 356 0 beschrieben.

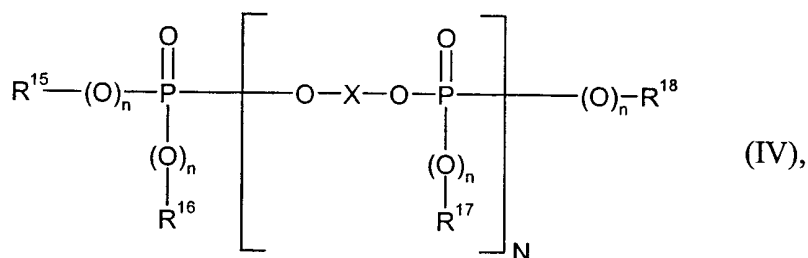
Gegebenenfalls halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylreste gemäß Verbindungen der Formel (III) und (IV) können einfach oder mehrfach halogeniert, linear oder verzweigt sein. Beispiele für Alkylreste sind Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Butyl, Methyl oder Octyl.

Gegebenenfalls halogenierte und/oder alkylierte C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Cycloalkyle gemäß Verbindungen der Formel (III) und/oder (IV) sind gegebenenfalls einfach bis mehrfach halogenierte und/oder alkylierte C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Cycloalkyle, also z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, 3,3,3-Trimethylcyclohexyl und vollchloriertes Cyclohexyl.

Gegebenenfalls halogenierte und/oder alkylierte und/oder aralkylierte C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Arylreste gemäß Verbindungen der Formel (III) sind gegebenenfalls ein oder mehrkernig, einfach oder mehrfach halogeniert und/oder alkyliert und/oder aralkyliert, z.B. Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl, Pentabromphenyl, Phenyl, Kresyl, Isopropylphenyl, benzylsubstituiertes Phenyl und Naphthyl.

Erfindungsgemäß einsetzbare Phosphorverbindungen der Formel (III) sind z.B. Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropyl-phenyl)phosphat, Tris-(p-benzylphenyl)phosphat, Triphenylphosphinoxid, Methanphosphorsäuredimethylester, Methanphosphorsäurediphenylester und Phenylphosphorsäurediethylester.

Geeignete Flammschutzmittel sind weiterhin oligomere Phosphorverbindungen der Formel (IV)



worin

5  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryl, vorzugsweise Phenyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$ -Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

10 N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten; vorzugsweise abgeleitet Diphenolen der Formel (I), insbesondere von Bisphenol A, Hydrochinon oder Resorcin.

15

Bei Mischungen mehrerer Phosphate der Formel (IV) stellt N einen Mittelwert zwischen 1 und 5 dar.

20 Das Molekulargewicht der Phosphorverbindungen der Formel (IV) ist im allgemeinen kleiner 2000 g/Mol, vorzugsweise kleiner 1000 g/Mol. Diese sind beispielsweise in der EP-A 0 363 608 beschrieben.

Bevorzugte Flammschutzmittel sind auch Mischungen aus Phosphorverbindungen der Formel (III) und Phosphorverbindungen der Formel (IV).

25

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten im allgemeinen 0,5 bis 25, vorzugsweise 2 bis 20, insbesondere 3 bis 15 Gew.-Teile Phosphorverbindungen (bezogen auf 100 Gew.-Teile Gesamtzusammensetzung) als Flammenschutzmittel.

- 5 Beispiele für Gleitmittel sind Kohlenwasserstoffe ( z.B. Paraffinöle, Polyethylenwachse), Alkohole (z.B. Stearylalkohol), Carbonsäuren (z.B. Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure), Carbonsäureamide (Stearinsäureamid, Ethylendiaminbisstearylamid), Carbonsäureester (z.B. n-Butylstearat, Stearylstearat, Glycerinmonostearat, Glycerintristearat, Pentaerythrittristearat); bevorzugte Gleitmittel sind Carbon-
- 10 säureamide und Carbonsäureester.

- Beispiele für Antistatika sind kationaktive Verbindungen (z.B. quartäre Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumsalze), anionaktive Verbindungen (z.B. Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylphosphate, Carboxylate in Form von Alkali- oder Erd-
- 15 alkalimetallsalzen), nichtionogene Verbindungen (z.B. Polyethylenglykolester, Polyethylenglykoether, Fettsäureester, ethoxylierte Fettamine); bevorzugte Antistatika sind nichtionogene Verbindungen.

- Beispiele für Entformungsmittel sind Calciumstearat, Zinkstearat, Pentaerithrit-tetra-
- 20 stearat; bevorzugtes Entformungsmittel ist Pentaerithrittristearat.

- Bei bestimmten Anforderungen bezüglich Flammenschutz können die Polycarbonat/Pfropfpolymerisat-Formmassen fluorierte Polyolefine enthalten. Diese sind hoch-
- 25 molekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über  $-30^{\circ}\text{C}$ , in der Regel von über  $100^{\circ}\text{C}$ , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis  $20\ \mu\text{m}$ . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine eine Dichte von 1,2 bis  $2,3\ \text{g/cm}^3$ . Bevorzugte fluorierte Polyolefine sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-
- 30 Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. „Vinyl und Related Polymer“ 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, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 - 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 5 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).

Im allgemeinen enthalten die Zusammensetzungen 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,6 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin (bezogen auf 100 Gew.-Teile Gesamtzusammensetzung). 10

Besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten

A) 60 bis 98 Gew.-Teile, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 75 bis 90 Gew.-Teile mindestens eines aromatischen Polycarbonats und/oder Polyestercarbonats, 15

B) 0,5 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-Teile, besonders 2 bis 20 Gew.-Teile mindestens eines Pflropfkautschuks gemäß Komponente B, 20

C) 0 bis 40 Gew.-Teile, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-Teile, insbesondere 0 bis 20 Gew.-Teile Vinyl(co)polymerisat,

D) 0,5 bis 25 Gew.-Teile, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-Teile, insbesondere 3 bis 15 Gew.-Teile mindestens einer Phosphorverbindung ausgewählt aus Verbindungen der Formel (III) oder (IV) oder Mischungen hieraus, 25

E) 0,01 bis 1,5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 0,8 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin 30

wobei die Summe der Gewichtsteile 100 ergibt.

Neben den genannten Additiven können die erfindungsgemäßen Formmassen weiterhin Stabilisatoren, Pigmente, Füllstoffe und Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Füllstoffe sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid oder Wollastonit. Bevorzugt Verstärkungsstoffe sind Glas- oder Kohlefasern.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, enthaltend die Komponenten A bis D und gegebenenfalls weitere bekannte Zusätze wie Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füll- und Verstärkungsstoffe und/oder Nukleiermittel, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellen-schnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, enthaltend die Komponenten A bis D sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füll- und Verstärkungsstoffe und/oder Nukleiermittel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Komponenten A bis D sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Fließmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe und/oder Nukleiermitteln nach erfolgter Vermischung bei Temperaturen von 200 bis 330°C in gebräuchlichen Aggregaten schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.

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.

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, oder Abdeckplatten für Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie wer-

den außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

5 Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z.B. Datentechnik-Gehäuseteile), wo besonders hohe Ansprüche an Kerbschlagzähigkeit, Reißdehnung und Spannungsrissbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

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

## Beispiele

### Eingesetzte Komponenten

- 5      A1: Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,28 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml
- 10     A2: Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,20 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml
- 15     B0: Pffropfpolymerisat erhalten durch Emulsionspolymerisation von 40 Gew.-Teilen eines Monomergemisches aus Styrol und Acrylnitril (Gew.-Verhältnis 73:27) in Gegenwart von 60 Gew.-Teilen (gerechnet als Feststoff) eines Polybutadienlatex mit einer mittleren Teilchengröße ( $d_{50}$ ) von ca. 280 nm, Zugabe von ca. 1,0 Gew.-Teilen eines phenolischen Antioxidans, Koagulation mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch und Trocknen des Polymerpulvers,
- 20     B1: 29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische Polymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex (Latex B1) mit einem  $d_{50}$ -Wert von 277 nm, einem  $d_{90}$ - $d_{10}$ -Wert von 44 nm und einem Gelgehalt von 58 Gew.-% und 29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische
- 25     Polymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex (Latex B2) mit einem  $d_{50}$ -Wert von 415 nm, einem  $d_{90}$ - $d_{10}$ -Wert von 144 nm und einem Gelgehalt von 83 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 70°C erwärmt wird.
- 30     Danach werden innerhalb von 6 h parallel 0,26 Gew.-Teile tert.-Butylhydroperoxid und 0,22 Gew.-Teile Natriumascorbat sowie 42 Gew.-Teile eines Mo-

5 nomerengemisches (Styrol/Acrylnitril = 73 : 27) zudosiert, wobei die Temperatur während der letzten beiden Stunden auf 82°C angehoben wird. Parallel dazu werden 1,72 Gew.-Teile (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen) zudosiert.

10 Nach einer 4-stündigen Nachreaktionszeit wird der Ppropflatex nach Zugabe von ca. 1,0 Gew.-Teilen eines phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende Pulver bei 70°C im Vakuum getrocknet.

15 C: Styrol/Acrylnitril-Copolygemisch mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72:28 mol einer Gewichtviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylfomamid bei 20°C)

D1: Flammenschutzmittel: Resorcin-oligophosphat, Fyrolflex® RDP der AKZO Nobel Chemicals GmbH, Düren, Deutschland

20 D2: Flammenschutzmittel: Triphenylphosphat, Disflamoll® TP der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland

25 E: Fluoriertes Polyolefin: Das Tetrafluorethylenpolymerisat wird als koagulierte Mischung aus einer Ppropfpolymerisat-Emulsion gemäß B1 in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat B1 zum Tetrafluorethylenpolymerisat in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, die Teilchengröße liegt zwischen 50 und 500 nm. Die Ppropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-%.

30

Entformungsmittel: Pentaerithrittrastearat

Die oben beschriebenen Komponenten werden in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen in einem Innenknetter bei ca. 200°C bis 220°C homogen vermischt und anschließend in Granulatform überführt.

Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

		1 (Vgl.)	2
A1		42,6	42,6
B0		23,8	-
B1		-	23,8
C		32,7	32,7
Entformungsmittel		0,4	0,4
$a_k$	[kJ/m <sup>2</sup> ]	57,9	70,0
Vicat B 120	[°C]	109	111
Reißdehnung	[%]	23,2	114,4
MVR (260/5)	[cm <sup>3</sup> /10min]	10,9	11,8

10

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup>.

Die Bestimmung der Reißdehnung erfolgt nach ISO 527.

15

Die MVR (Schmelzvolumenfließrate) wird nach ISO 1133 bestimmt. Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach IO 180/1A.

Das Brandverhalten wird nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung 127x12,7x1,6 mm gemessen, hergestellt auf einer Spritzgussmaschine bei 260°C.

20

Tabelle 2: Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

		3 (Vgl.)	4
A2		69,0	69,0
B0		6,6	-
B1		-	6,6
C		8,9	8,9
D1		8,1	8,1
D2		2,7	2,7
E		4,2	4,2
Entformungsmittel		0,4	0,4
$a_k$	[kJ/m <sup>2</sup> ]	45	49
Vicat B 120	[°C]	96	98
Reißdehnung	[%]	28	46
MVR (260/5)	[ccm/10min]	42,7	49,4
Gesamtnachbrennzeit UL 94 1,6 mm	[sec]	38	22

- 5 Sowohl in Tabelle 1 als auch in Tabelle 2 (flammwidrige PC/ABS-Formmassen) zeigen die erfindungsgemäßen Formmassen, die ein spezielles Ppropfpolymerisat enthalten, deutliche Eigenschaftverbesserungen hinsichtlich Kerbschlagzähigkeit und Reißdehnung.

**Patentansprüche**

## 1. Polycarbonat-Zusammensetzungen enthaltend

5 A) 5 bis 95 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat,

10 B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines Pfropfkautschuks, welcher erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch  $\alpha$ -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart von mindestens zwei Kautschuklatices vom Typ (B1) und (B2), welche jeweils 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren Vinylmonomeren copolymerisiert enthalten, und wobei das Massenverhältnis von eingesetzten Monomeren zu eingesetzten Kautschuklatices 25:75 bis 70:30 beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschuklatex (B1) einen Teilchendurchmesser  $d_{50} \leq 350$  nm, eine Breite der Teilchengrößenverteilung (gemessen als  $d_{90}-d_{10}$  aus der integralen Teilchengrößenverteilung) von 30 bis 100 nm, und einen Gelgehalt  $\leq 70$  Gew.-%, aufweist und der Kautschuklatex (B2) einen Teilchendurchmesser  $d_{50} \geq 350$  nm, eine Breite der Teilchengrößenverteilung (gemessen als  $d_{90}-d_{10}$  aus der integralen Teilchengrößenverteilung) von 50 bis 500 nm und einen Gelgehalt  $\geq 70$  Gew.-%, aufweist und der Unterschied im mittleren Teilchendurchmesser von B1 und B2  $\geq 50$  nm beträgt,

25

C) 0 bis 50 Gew.-Teile, mindestens eines thermoplastischen Homo-, Co- oder Terpolymerisats enthaltend mindestens ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und N-substituiertem Maleinimid,

30

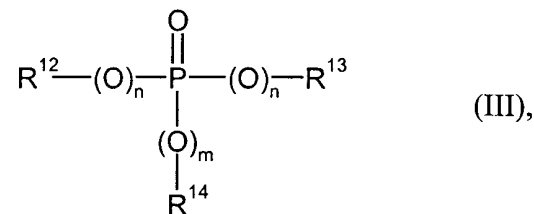
und gegebenenfalls

D) 0,5 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines Flammenschutzmittel sowie gegebenenfalls übliche Additive,

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

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend Flammenschutzmittel ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe

10 der Phosphate oder Mischungen hieraus der Formel (III)



in denen

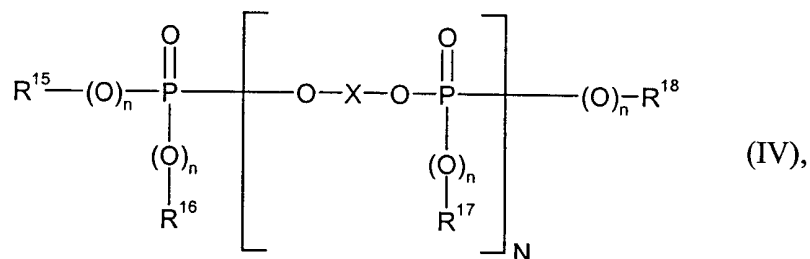
15  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  unabhängig voneinander ein gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes  $\text{C}_5$ - oder  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes und/oder aralkyliertes  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl

20 und

n und m unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, und

oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (IV)

25



worin

5  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$ -Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

10 N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten.

15 3. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1 und 2 enthaltend 10 bis 90 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonate oder Mischungen hieraus.

20 4. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 20 bis 80 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonate oder Mischungen hieraus.

5. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 2 bis 40 Gew.-Teile Komponente B.

25 6. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 3 bis 30 Gew.-Teile Komponente B.

7. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 0 bis 40 Gew.-Teile Komponente C.
- 5 8. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 0 bis 30 Gew.-Teile Komponente C.
9. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 2 bis 20 Gew.-Teile Komponente D.
- 10 10. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Kautschuklatices B1 und B2 ausgewählt sind aus Dienkautschuken, EP(D)M-Kautschuken und Acrylatkautschuken oder Mischungen hieraus.
- 15 11. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Kautschuklatices Dienkautschuke sind.
- 20 12. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Kautschuklatices Dienkautschuke auf Basis Butadien sind, die als Comonomere bis zu 50 Gew.-% (bezogen auf die gesamte zur Kautschuklatexherstellung eingesetzte Monomermenge) weitere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isopren, Chloropren, Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylstyrole, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylate, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylate, Alkylenglycoldiacrylate, Alkylenglykoldimethacrylate, 25 Divinylbenzol oder Mischungen hieraus enthalten können. Bevorzugte Comonomere sind Styrol, Acrylnitril oder Methyl(meth)acrylat oder Mischungen hieraus.
- 30 13. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Comonomere ausgewählt sind aus der Gruppe Styrol, Acrylnitril, Methyl(meta)acrylat und Mischungen hieraus.

14. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend ein oder mehrere Polymerisate enthaltend Styrol und Acrylnitril, wobei zusätzlich  $\alpha$ -Methylstyrol oder Methylmethacrylat oder eine Mischung hieraus enthalten sein kann.
- 5
15. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend weitere Komponenten, ausgewählt aus mindestens einer aus der Gruppe der Flammschutzadditive, Gleitmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Pigmente, Farbstoffe, Füll- und Verstärkungsstoffe, Entformungsmittel und Nukleierungsmittel.
- 10
16. Polycarbonat-Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend mindestens eine Phosphorverbindung ausgewählt aus der Gruppe der Phosphate der Formel (III), wobei  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  und  $R^{14}$  unabhängig voneinander für Phenyl oder dessen halogenierte oder alkylierte Derivate und  $n$  und  $m$  1 bedeuten, und der oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (IV), wobei  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  unabhängig voneinander Phenyl oder dessen halogenierte oder alkylierte Derivate,  $n$  1,  $N$  1 bis 5 und X
- 15
- $\text{X} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{X}$ 
  
 oder Phenyl bedeuten.
- 20
17. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Formkörpern, Platten oder Folien.
18. Formkörper, Platten oder Folien erhältlich aus Zusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1 bis 16.
- 25
19. Gehäuseteile, Abdeckplatten für Bausektor und Teile für den KFZ-Sektor gemäß Anspruch 18.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02190

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C08L51/04 C08L55/02 C08F279/02 C08F279/04 C08L69/00  
C08K5/523

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 C08F 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, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 883 189 A (LEITZ EDGAR ET AL) 16 March 1999 (1999-03-16)	1,3-15, 17-19
Y	* claims 1,5,2-6 ; column 5, line 11-column 6, line 33; column 8, line 30-48 * column 8, line 46,47 ---	2,16
X	US 5 883 190 A (EICHENAUER HERBERT) 16 March 1999 (1999-03-16)	1,3-15, 17-19
Y	* claims 1, 5, 2-6 ; column 5, line 11-column 6, line 34 *  column 8, line 39 ---  -/--	2,16

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

3 July 2001

Date of mailing of the international search report

12/07/2001

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

Hammond, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02190

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 0 745 624 A (BAYER AG) 4 December 1996 (1996-12-04) cited in the application * claims 1, 5, 2-6 ; page 4, line 39- page 6, line 8 *  page 7, line 16-21 ----	1,3-15, 17-19
X	US 5 969 041 A (SCHMIDT ADOLF ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19) * claims 1, 3, 12, 4-20; column 5, line 52-column 7, line 10 *  column 9, line 6 ----	1,3-15, 17-19
X	WO 00 04067 A (BAYER AG ;EICHENAUER HERBERT (DE)) 27 January 2000 (2000-01-27) * claims 1-5, 10, 9, 12, 13, ; page 12 line 18-page 15, line 10 ; page 3, line 25-page 5, line 15 ; page 7, line 24-page 8, line 8 ; page 12, line 5 *  page 18, line 24-27 ----	1,3-15, 17-19
P,X	DE 198 58 731 A (BAYER AG) 21 June 2000 (2000-06-21) * claims 1, 6 ; page 6, line 45 * page 4, line 36 -page 5, line 30 ----	1,3-15, 17-19
Y	EP 0 482 451 A (BAYER AG) 29 April 1992 (1992-04-29) claims 1-5 ----	2,16
Y	WO 00 00544 A (ZOBEL MICHAEL ;BAYER AG (DE); ECKEL THOMAS (DE); WITTMANN DIETER ()) 6 January 2000 (2000-01-06) * claims 1-15 * page 11, line 10 -page 12, line 19 -----	2,16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02190

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5883189    A	16-03-1999	DE 19649255 A	04-06-1998
		AU 4688997 A	04-06-1998
		BR 9706037 A	06-07-1999
		EP 0845496 A	03-06-1998
		JP 10158343 A	16-06-1998
US 5883190    A	16-03-1999	DE 19649249 A	04-06-1998
		AU 722242 B	27-07-2000
		AU 4689097 A	04-06-1998
		BR 9706038 A	08-06-1999
		EP 0845497 A	03-06-1998
		JP 10158342 A	16-06-1998
EP 0745624    A	04-12-1996	DE 19520286 A	05-12-1996
		DE 59602592 D	09-09-1999
		ES 2135817 T	01-11-1999
		JP 8333500 A	17-12-1996
		US 5741853 A	21-04-1998
		US 5969041    A	19-10-1999
BR 9703891 A	03-11-1998		
EP 0818480 A	14-01-1998		
JP 10067912 A	10-03-1998		
WO 0004067    A	27-01-2000	DE 19831735 A	20-01-2000
		AU 4906899 A	07-02-2000
		BR 9912059 A	03-04-2001
		EP 1098918 A	16-05-2001
DE 19858731    A	21-06-2000	AU 1971400 A	12-07-2000
		WO 0037559 A	29-06-2000
EP 0482451    A	29-04-1992	DE 4033806 A	30-04-1992
		DE 59107649 D	09-05-1996
		ES 2084748 T	16-05-1996
		JP 5017678 A	26-01-1993
		US 5552465 A	03-09-1996
WO 0000544    A	06-01-2000	DE 19828535 A	30-12-1999
		AU 4609299 A	17-01-2000
		BR 9911577 A	20-03-2001
		EP 1095099 A	02-05-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02190

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L51/04 C08L55/02 C08F279/02 C08F279/04 C08L69/00  
C08K5/523

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08F 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, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 883 189 A (LEITZ EDGAR ET AL) 16. März 1999 (1999-03-16)	1,3-15, 17-19
Y	* Ansprüche 1,5,2-6 ; Spalte 5, Zeile 11 - Spalte 6, Zeile 33 ; Spalte 8, Zeile 30-48 * Spalte 8, Zeile 46,47 ---	2,16
X	US 5 883 190 A (EICHENAUER HERBERT) 16. März 1999 (1999-03-16)	1,3-15, 17-19
Y	* Ansprüche 1,5,2-6 ; Spalte 5, Zeile 11 - Spalte 6, Zeile 34 * Spalte 8, Zeile 39 ---	2,16
	-/--	

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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Juli 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/07/2001

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

Hammond, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02190

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 745 624 A (BAYER AG) 4. Dezember 1996 (1996-12-04) in der Anmeldung erwähnt * Ansprüche 1,5,2-6 ; Seite 4, Zeile 39 - Seite 6, Zeile 8 * Seite 7, Zeile 16-21 ---	1,3-15, 17-19
X	US 5 969 041 A (SCHMIDT ADOLF ET AL) 19. Oktober 1999 (1999-10-19) * Ansprüche 1,3,12,4-20 ; Spalte 5, Zeile 52 - Spalte 7, Zeile 10 * Spalte 9, Zeile 6 ---	1,3-15, 17-19
X	WO 00 04067 A (BAYER AG ;EICHENAUER HERBERT (DE)) 27. Januar 2000 (2000-01-27) * Ansprüche 1-5,10,9,12,13 ; Seite 12, Zeile 18 - Seite 15, Zeile 10 ; Seite 3, Zeile 25 - Seite 5, Zeile 15 ; Seite 7, Zeile 24 - Seite 8, Zeile 8 ; Seite 12, Zeile 5 * Seite 18, Zeile 24-27 ---	1,3-15, 17-19
P,X	DE 198 58 731 A (BAYER AG) 21. Juni 2000 (2000-06-21) * Ansprüche 1,6 ; Seite 6, Zeile 45 * Seite 4, Zeile 36 -Seite 5, Zeile 30 ---	1,3-15, 17-19
Y	EP 0 482 451 A (BAYER AG) 29. April 1992 (1992-04-29) Ansprüche 1-5 ---	2,16
Y	WO 00 00544 A (ZOBEL MICHAEL ;BAYER AG (DE); ECKEL THOMAS (DE); WITTMANN DIETER ( ) 6. Januar 2000 (2000-01-06) * Ansprüche 1-15 * Seite 11, Zeile 10 -Seite 12, Zeile 19 -----	2,16

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02190

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5883189 A	16-03-1999	DE 19649255 A	04-06-1998
		AU 4688997 A	04-06-1998
		BR 9706037 A	06-07-1999
		EP 0845496 A	03-06-1998
		JP 10158343 A	16-06-1998
US 5883190 A	16-03-1999	DE 19649249 A	04-06-1998
		AU 722242 B	27-07-2000
		AU 4689097 A	04-06-1998
		BR 9706038 A	08-06-1999
		EP 0845497 A	03-06-1998
		JP 10158342 A	16-06-1998
EP 0745624 A	04-12-1996	DE 19520286 A	05-12-1996
		DE 59602592 D	09-09-1999
		ES 2135817 T	01-11-1999
		JP 8333500 A	17-12-1996
		US 5741853 A	21-04-1998
US 5969041 A	19-10-1999	DE 19627423 A	15-01-1998
		BR 9703891 A	03-11-1998
		EP 0818480 A	14-01-1998
		JP 10067912 A	10-03-1998
WO 0004067 A	27-01-2000	DE 19831735 A	20-01-2000
		AU 4906899 A	07-02-2000
		BR 9912059 A	03-04-2001
		EP 1098918 A	16-05-2001
DE 19858731 A	21-06-2000	AU 1971400 A	12-07-2000
		WO 0037559 A	29-06-2000
EP 0482451 A	29-04-1992	DE 4033806 A	30-04-1992
		DE 59107649 D	09-05-1996
		ES 2084748 T	16-05-1996
		JP 5017678 A	26-01-1993
		US 5552465 A	03-09-1996
WO 0000544 A	06-01-2000	DE 19828535 A	30-12-1999
		AU 4609299 A	17-01-2000
		BR 9911577 A	20-03-2001
		EP 1095099 A	02-05-2001