

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-501949**(P2005-501949A)**(43) 公表日 **平成17年1月20日(2005.1.20)**(51) Int.Cl.⁷**C08G 64/40**

F I

C O 8 G 64/40

テーマコード (参考)

4 J O 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2003-525070 (P2003-525070)	(71) 出願人	504037346
(86) (22) 出願日	平成14年8月19日 (2002.8.19)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月27日 (2004.2.27)		Bayer Material Science AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/009237		ドイツ連邦共和国デー－5 1 3 6 8 レーフ エルクーゼン
(87) 国際公開番号	W02003/020805	(74) 代理人	100062144
(87) 国際公開日	平成15年3月13日 (2003.3.13)		弁理士 青山 稔
(31) 優先権主張番号	101 42 735.2	(74) 代理人	100088801
(32) 優先日	平成13年8月31日 (2001.8.31)		弁理士 山本 宗雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100122297
			弁理士 西下 正石
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートのリサイクル方法

(57) 【要約】

本発明は、技術的にリサイクル可能な高分子量素材を得るために、縮合により低分子量ポリカーボネート残留物、生産廃棄物、残余物、リサイクル物および類似のポリカーボネート素材を化学材料リサイクルする方法に関する。本発明は、更に上記リサイクル方法により得られるポリカーボネート、それらの使用方法、並びに上記ポリカーボネートから製造される成形体および押出物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族ポリカーボネートおよびコカーボネートの縮合方法であって、該（コ）カーボネートを好適なユニット中で溶融し、該溶融物をバッチ式または連続的に運転される好適な反応器装置に供給し、任意にビスフェノールまたは末端OH基を有するオリゴカーボネートおよび任意にエステル交換触媒を加えて、該ポリカーボネート溶融物を圧力5 m b a rおよび滞留時間0.02～4時間で、250～350の温度範囲で溶融エステル交換反応させることを特徴とする縮合方法。

【請求項 2】

温度範囲280～320で行われる請求項1記載の方法。

10

【請求項 3】

前記用いられるポリカーボネートおよびコカーボネートの分子量を、従来のフェノール連鎖停止剤を用いて調節する請求項1記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリカーボネートまたはコカーボネートが、ビスフェノールとの混合物中で重量比100:0～100:10で用いられ、或いは末端OH基を有するオリゴカーボネートとの混合物中で重量比100:0～100:50で用いられる請求項1記載の方法。

【請求項 5】

前記溶融物の縮合が、ポリカーボネート用の従来のエステル交換触媒を用いて促進される請求項1記載の方法。

20

【請求項 6】

異なるポリカーボネートの混合物を縮合する請求項1記載の方法。

【請求項 7】

請求項1記載の方法によって得られるポリカーボネート。

【請求項 8】

成形物および押出物を作成するための請求項7記載のポリカーボネートの使用方法。

【請求項 9】

A B Sおよび種々のポリエステル等の他の熱可塑性樹脂とのブレンドを作製するための請求項7記載のポリカーボネートの使用方法。

【請求項 10】

請求項7記載のポリカーボネートの成形物および押出物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、技術的に有用な高分子量素材を製造するために、低分子量ポリカーボネート残留物、生産廃棄物、残余物、リサイクル物および類似ポリカーボネート組成物を化学材料リサイクルする方法、このリサイクル方法から得られるポリカーボネート、それらの使用方法、並びにこれらのポリカーボネートから得られる成形物および押出物に関する。

【背景技術】

【0002】

40

ビスフェノールA等のポリカーボネート類は、ほとんど高品質特性、例えば高透過性、耐熱成形性および強靱性を有する工業用非晶質熱可塑性樹脂であり、例えばビスフェノールAおよびコビスフェノールから形成される芳香族コポリカーボネートにも用いられる。従って、中古の成形部品または製造スクラップがエコロジ的に必要なリサイクルおよび経済的に妥当なリサイクルへと送られるべき場合、そのような材料の製造コストおよびそれらの特性レベルは、要求されるリサイクル方法を正当化する。加工コストと経済性との間の分配は、多くの他の熱可塑性樹脂より芳香族ポリカーボネートに対して、かなり有用であり、2以上の工程から成る方法が基本的には相応しい。しかしながら、努力することによって、より安価に製造することを可能とするために、公知の方法より簡単で、かつより経済的な方法をいつも発見することができる。

50

【 0 0 0 3 】

他の熱可塑性樹脂に関して、機械的特性および物理特性のレベルは、その分子量に決定的に依存する。しかしながら、生産廃棄物、リサイクル物等は、必要な分子量を、しばしば有さないか、またはもはや有していない。従って、生産廃棄物またはリサイクル物からリサイクルする直接材料は、非常に限定された範囲にのみ可能である。

【 0 0 0 4 】

従って、ポリカーボネート残分、生産廃棄物、リサイクル物および類似のポリカーボネート組成物をリサイクルする場合、分子量を計画した新しい用途に十分なレベルに増加することが望ましく、必須である。従って、例えばコンパクトディスク用 P C 製品からの低分子量製造スクラップを、射出成形に必要な分子量領域に増加することが望ましい。また、コンパクトディスクの離層により得られる P C リサイクル物の平均分子量は、上記材料を、例えば P C / A B S ブレンドの製品中の成分として使用可能とするのに十分に増加されるべきである。

10

【 0 0 0 5 】

化学材料リサイクル用のポリカーボネート成形組成物に関する文献はほとんどない。特許文献 1 には、反応性鎖長延長剤を用いる、分解低分子量重縮合物、例えばポリアミド、ポリエステルおよびポリカーボネートの分子量を増加する方法が開示されている。これらの鎖長延長剤はプラスチック溶融液中、例えば押出機中、従来の化合条件下で、上記ポリマーの官能性分子鎖末端と反応する。鎖長延長剤として、特殊なビスエポキシ樹脂単独、または特にエポキシ樹脂、ビスオキサゾリン、ジシアネート、テトラカルボン酸二無水物、ビスマレイン酸イミドおよびカルボジイミドとの組み合わせが挙げられる。しかしながら、ポリカーボネートを使用する方法として機能する例はない。本出願人自身の試行では、特許文献 1 に記載の方法を用いてポリカーボネートの分子量の増加は見られなかった。

20

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 には、ビスフェノールおよびエステル化カーボネートユニットが得られるまでの、ヒドロキシ化合物、特にフェノールとのエステル交換、次いで上記溶融物中での再合成によるポリカーボネートの化学的リサイクル方法が開示されている。この方法においてビスフェノールおよび上記カーボネートユニットは得られるが、エステル交換によりポリカーボネートが最初に完全に分解される。再生されるべく有用な結合の分解に加えて、上記方法は複雑で経費がかかる。

30

【 0 0 0 7 】

特許文献 3 は、低沸点モノフェノールとのエステル交換による、従来のポリカーボネートのオリゴマーへの分解の点で、上記特許明細書と実質的に異なる。従って、特殊な末端 O H 基含有量を有する高粘度オリゴマーを、最終段階において正確な反応条件下で溶融物中で重縮合されて所望のポリカーボネートを生成するモノフェノールの分離を用いた再縮合によって、最初に上記分解生成物から生成し、任意にジアリールカーボネートを添加する。この特許文献においても、上記ポリカーボネートを最初に分解し、更に工程が必要となる。更に不利な点は、末端 O H 基を有するオリゴマーが、対応するポリマーよりかなり熱および酸化の負荷を受け易く、すぐに退色し、ダメージを受けることである。従って、上記縮合工程は敏感であり、そのような影響を最小にする正確な反応を達成するために複雑な制御を行わなければならない。

40

【 0 0 0 8 】

最後に、特許文献 4 には、ジアリールカーボネートを用いて分解してオリゴマーを生成することによるポリカーボネートの化学的リサイクル方法が開示されている。上記オリゴマーを特殊な溶媒中で結晶化し、洗浄して乾燥した後、任意にビスフェノールおよび触媒を添加して、再縮合してポリカーボネートを生成する。このリサイクル方法の不利な点は、前述の特許文献 2 および 3 の方法と同様である。

【 特許文献 1 】

欧州特許 E P A 9 3 1 8 1 0

【 特許文献 2 】

50

独 国 特 許 D E P S 4 3 2 6 9 0 6

【特許文献3】

独 国 特 許 D E O S 4 2 4 0 3 1 4

【特許文献4】

独 国 特 許 D E O S 4 4 2 1 7 0 1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記のような従来の技術をベースとして、ポリカーボネートの分子量をできるだけ簡単かつ効率的に増加しうる方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

減圧下で簡単に溶融し、任意にビスフェノールまたは末端OH基を有する好適なオリゴカーボネートを添加して高分子量ポリカーボネートを直接生成することによって、ポリカーボネートを縮合することができることを見出した。

【0011】

即ち、本発明は、有用にビスフェノールまたは末端OH基を有するオリゴカーボネートを添加して反応を促進し、任意に触媒を使用して、ポリカーボネートを溶融物中で縮合し得ることを特徴とし、出発原料のポリカーボネートより高い分子量を有するポリカーボネートが得られるポリカーボネートの縮合方法に関する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の方法において、粒質または粉碎PC成形部品としての、縮合されるべきポリカーボネート、好ましくはビスフェノールA-ポリカーボネートは、好適な機械を使用して溶融物に変換され、次いでバッチ式または連続的に運転される反応器装置内で縮合される。この時の好適な反応パラメータの値は、圧力、温度および滞留時間である。要すれば、好適な触媒を選択し、添加してもよい。

【0013】

好適な反応パラメータ範囲は、例えば圧力は0.01~5mbar、好ましくは0.1~2mbar、溶融温度は250~350、好ましくは280~320、および平均滞留時間はスクリー型または押出機で0.01~0.3時間、攪拌タンク、混練装置およびディスクまたはカゴ形反応器で0.2~4時間である。ディスクまたはカゴ形反応器を使用する場合、滞留時間0.5~2時間が好ましい。

30

【0014】

連続工程では、圧力および温度は、所定の範囲以下および範囲内の時間プログラム内で変化してもよい。連続工程は通常、好適な温度および圧力条件下で定常運転され、圧力および温度プロフィールは、上記反応器の長さに沿って設定されてもよい。

【0015】

本発明の好ましい態様、特に好ましいまたは最も好ましい態様は、好ましい、特に好ましいまたは最も好ましいに従って記載されたパラメータ、定義および説明を用いた態様である。

40

【0016】

しかしながら、前述および後述したような、一般的な定義、パラメータまたは説明、或いは好ましい範囲に挙げられたそれらを任意にお互いと、即ち、特定範囲内および好ましい範囲内で組み合わせてもよい。

【0017】

用いられるポリカーボネートは、フェノール性末端基の平均濃度100ppmOH以上、好ましくは100~1500ppm、特に400~1000ppmを有し、また、ビスフェノール、好ましくはビスフェノールA、または末端OH基を有するオリゴカーボネートを加えることによって溶融物中で明確に硬化される。溶融物中でより高い分子量に変換す

50

る場合、分離される揮発成分は蒸気によって上記反応器装置から排出される。ここで生じる少量は、工程をかなり簡略化する好適な手段によって、工程から放出される。

【0018】

縮合は、好適な攪拌タンク、スクリュウまたは混練装置、押出機、ディスクまたはカゴ形反応器、それらの装置の組み合わせの中で行ってもよい。連続加工に対しては、独国特許出願第10119851号または独国特許DE C2 44 47 422に記載のように、押出機、或いはカゴ形またはディスク反応器、特にカゴ形またはディスク反応器が好ましい。カゴ形またはディスク反応器はまた、不連続加工にも好適である。

【0019】

縮合は、要すれば縮合触媒の添加によって、促進されるべきである。好適な触媒およびそれらを使用する濃度は、文献(H.シュネル(Schneel)のケミストリー・アンド・フィジックス・オブ・ポリカーボネーツ(Chemistry and Physics of Polycarbonates)、ポリマー・レビューズ(Polymer Reviews)、第9巻、第44~51頁、ウィレイ・アンド・サンズ(Wiley & Sons)、1964年；独国特許DE PS 1 031 512；欧州特許EP A 360 578；欧州特許EP A 351 168；米国特許US A 3 442 854)に開示されているものを使用することができる。

10

【0020】

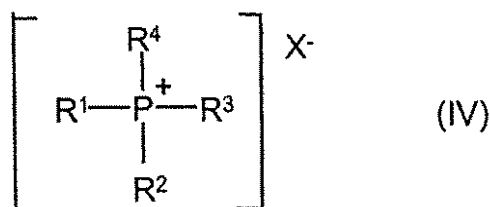
オニウム塩として以下に記載するアルカリ性作用を有するアルカリまたはアルカリ土類化合物およびアンモニウム塩またはホスホニウム塩が好ましい。

20

【0021】

本発明のホスホニウム塩として、以下の式(IV)

【化1】



30

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一であっても、異なってもよく、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $C_7 \sim C_{10}$ アラルキルまたは $C_5 \sim C_6$ シクロアルキル、好ましくはメチルまたは $C_6 \sim C_{14}$ アリール、特にメチルまたはフェニルであり、 X^- はアニオン、例えば水酸化物、スルフェート、硫酸水素、炭酸水素、カーボネート、ハロゲン化合物(好ましくは塩化物)、または式ORのアルコラート(ここで、Rは $C_6 \sim C_{14}$ アリールまたは $C_7 \sim C_{12}$ アラルキル、好ましくはフェニルである))を有するものが挙げられる。

【0022】

好ましい触媒としては、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムヒドロキシド、テトラフェニルホスホニウムフェノラートが挙げられ、特にテトラフェニルホスホニウムフェノラートが好ましい。

40

【0023】

更に好ましい触媒としては、単独で用いても、任意にオニウム塩に加えてもよく、アルカリ性作用を有するアルカリ金属およびアルカリ土類金属の化合物、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウム、好ましくはナトリウムの、水酸化物、アルコキシドおよびアリールオキシドが挙げられる。水酸化ナトリウムおよびナトリウムフェノラートおよびビスフェノールAのナトリウムビスフェノラートが最も好ましい。

【0024】

上記ポリカーボネートを、好ましくは溶融ユニットとしてのスクリュウによって、縮合反

50

応器に導入する。ビスフェノールまたは末端OH基を有するオリゴマーを末端OH基濃度を増加するために加える場合、上記スクリュウは同時に混練ユニットでもある。逆流洗浄装置を備えたまたは備えていない溶融スクリーンを、上記スクリュウと縮合反応器との間に配置して、高流動性溶融物から5 μ m以上の特殊な異物粒子を保持してもよい。重縮合後に縮合反応器から流動する溶融物を、ギアポンプによって排出される。ここで、上記溶融物はスタティックミキサーまたは押出機を通して供給され、添加剤と混合して、粒状化するために供給する前に生成されるポリカーボネートの特殊な配合物を固化する。

【0025】

使用可能な添加剤が、例えば国際公開WO 第99/55772号パンフレット、第15～25頁、独国特許出願番号No. 10122496.6およびR. ゲヒテル (Gaechter) およびH. メーレル (Mueller) の「プラスチック・アディティブズ (Plastics Additives)」、ハンセル・パブリッシャーズ (Hanser Publishers)、1983年に開示されている。原則として、添加剤は上記反応の如何なる時点で加えてもよいが、粉状化の前が好ましい。

10

【0026】

どのようなビスフェノールまたは末端OH基を有するオリゴカーボネートを、任意に上記ポリカーボネートに加えて縮合してもよい。縮合されるべきポリカーボネートがベースとする上記ビスフェノールまたは末端OH基を有するオリゴカーボネートが好ましい。

【0027】

使用したポリカーボネートの重量に対する、上記ビスフェノールまたはオリゴカーボネートの配合量は、ビスフェノールに対して(ビスフェノール:ポリカーボネート)0:100～10:100、好ましくは0.1:100～5:100、特に好ましくは0.2:100～1:100であり、オリゴカーボネートに対して(オリゴカーボネート:ポリカーボネート)0:100～50:100、好ましくは0.5:100～30:100、特に好ましくは1:100～10:100である。

20

【0028】

本発明に使用可能な、または縮合されるべきポリカーボネートのベースを形成可能なビスフェノールの例として、国際公開WO A1 第01/05866号パンフレット第6～8頁に記載の、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)2-メチルブタン、2,4-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)2-メチルブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、 α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)p-ジイソプロピルベンゼン、2,2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが好ましい。特に好ましいジフェノールは、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)および1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンである。2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)および1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが最も好ましく、更に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましい。従って、これらのビスフェノールから得られるオリゴマーも、本発明に使用可能である。

30

40

【0029】

使用するポリカーボネートは、ジクロロメタン中の相対溶液粘度を測定することにより決定し、光散乱により校正した平均分子量Mw 15,000～30,000、好ましくは1

50

6, 000 ~ 25, 000、特に好ましくは17, 000 ~ 22, 000を有する。PCリサイクル物が好ましく、コンパクトディスクから得られたPCリサイクル物が特に好ましい。

【0030】

使用するポリカーボネートおよびコポリカーボネートは、公知の相境界または溶融エステル交換法から生成されてもよく、従って、異なる連鎖停止剤を含有してもよい。

【0031】

フェノール、オクチルフェノール、クミルフェノールおよびtブチルフェノールが好適な連鎖停止剤である。ポリカーボネート用の他のタイプの連鎖停止剤として、国際公開WO A1 第01/05866号パンフレット第4~6頁に開示されているものを使用することができる。これらは、例えば異なるポリカーボネートの混合による、連鎖停止剤の混合物であってもよい。溶融エステル交換法から得られるポリカーボネートは、好ましくは連鎖停止剤としての製造用に用いたジフェニルカーボネートのフェノールを有する。

10

【0032】

均一に合成したポリカーボネートおよび種々のポリカーボネートの混合物の両方を縮合してもよい。上記ポリカーボネートは、それらの平均分子量、使用されるビスフェノールおよび/または使用される連鎖停止剤、使用される分岐剤 (branching agent) 等に関して異なってもよい。更に、上記ポリカーボネートは、連鎖分岐剤 (chain branching agent) を含有してもよい。従来の連鎖分岐剤として、国際公開WO A1 第01/05866号パンフレット第8~9頁に開示されているものを使用することができる。同様のビスフェノールから生成されるポリカーボネート、特にビスフェノールAが好ましい。

20

【0033】

特に縮合される消費廃棄物および製造スクラップから得られるPCリサイクル物が同一タイプでない場合、混合物が生じる。

【0034】

本発明の方法によって得られるポリカーボネートは、従来の装置、例えば押出機または射出成形機により加工され、従来の方法により、どんなタイプの成形体、例えばフィルムまたはシートを作製することができる。更に、本発明のポリカーボネートは、他のポリマー、例えばポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ABSおよびポリスチレンに混合してもよい。これらの材料を、好ましくは従来の装置により、最終製品のポリカーボネートに加えてもよいが、必要であれば製造工程の他の段階で加えてもよい。

30

【0035】

本発明はまた、本発明の製造方法によって得ることができるポリカーボネート自体を提供する。それらは、紫外線光、例えば不可視光線を照射した時に蛍光を発する蛍光活性センター (fluorescence-active centre) が存在することにより、一次材料、即ち、公知の市販材料とは異なる。この光学的作用は、例えばリサイクルする材料の分類工程でプラスチックを認識するため、またはリサイクル物および一次材料の区別をするために用いることができる。

【0036】

特性を変化または改良するために、補助物質および補強剤を本発明のポリカーボネートに混合してもよい。熱安定剤および紫外線安定剤、流動剤 (flowing agent)、離型剤、難燃剤、加水分解安定剤、微粉碎鉱物、繊維、例えばアルキルホスフィットおよびアリールホスフィット、アルキルホスフェートおよびアリールホスフェート、アルキルホスファンおよびアリールホスファン、低分子量カルボン酸エステル、ハロゲン化合物、塩、白亜、石英粉、ガラス繊維および炭素繊維、顔料、染料およびそれらの組み合わせが、特にこの用途に好適である。そのような化合物が、国際公開WO 第99/55772号パンフレット、第15~25頁、およびR. ゲヒテル (Gaechter) およびH. メーレル (Mueller) の「プラスチック・アディティブズ (Plastics Additives)」、ハンセル・パブリッセルズ (Hanser Publis

40

50

h e r s)、1983年に開示されている。

【0037】

これらの添加剤は、排出ユニットが好ましいが、溶融スクリュウおよび排出スクリュウまたは直接、溶融反応器に添加してもよい。

【0038】

多くの機械的に要求される用途に対して、本発明によって生成したポリカーボネートを使用してもよい。従って、それらは、様々な特徴を有する成形体および押出物の製造に好適である。適用可能な用途として、

建物、車両および航空機の多くの領域、およびヘルメットのバイザーとして必要である公知の安全スクリーン、

フィルム、特にスキーフィルム、

ブロー成形体（例えば、米国特許第2 964 794号明細書を参照）、例えば1～5ガロンの水用ボトル、

半透明シート、特に駅、温室等の建物および照明設備を覆うための多層シート、

光学的データ貯蔵ユニット、

交通信号灯の外被または交通標識、

発泡材料（例えば、独国特許DE AS 1 031 507を参照）

糸およびワイヤー（例えば、独国特許DE AS 1 137 167およびDE OS 1 785 137を参照）、

照明用途のガラス繊維含有半透明プラスチック（例えば、DE OS 1 554 020を参照）、

半透明および光拡散成形部品製造用の硫酸バリウム、二酸化チタンおよび/または二酸化ジルコニウムまたは有機重合性アクリレートゴムを含有する半透明プラスチック（欧州特許EP A 634 445、EP A 269 324）、

小型精密射出成形部品、例えばレンズ取付台（任意に、総重量に対して約1～10重量%のMoS₂を含有するガラス繊維を含有するポリカーボネートがこの用途に用いられる）

、
光学装置部品、特にカメラおよびカムコーダーのレンズ（例えば、DE OS 2 701 173を参照）、

光通信媒体、特に光ファイバーケーブル（例えば、欧州特許EP A 1 0 089 801を参照）、

導電体用並びにプラグ外被およびピン・アンド・ソケット（pin-and-socket）コネクタ用電気絶縁材料、

香水、アフターシェイブおよび汗への耐性を改良した携帯電話用外被、

ネットワーク・インターフェイス装置、

有機光伝導体用キャリア材料、

ライト、例えばヘッドライト、光拡散スクリーンまたは内部レンズ（internal lense）、

医療用途、例えば酸素発生器、透析器、

食品用途、例えばボトル、食卓用刃物およびチョコレート型、

任意にABSまたは好適なゴムとの好適なブレンドの形での、燃料および潤滑油に接触するかもしれない自動車工業での用途、例えばバンパー

スポーツ器具、例えばスラロームのポールまたはスキーブーツのバックル、

家庭用具、例えば台所のシンク、郵便受け外被、

外被、例えば分配器ケース、電動歯ブラシ用外被およびヘアードライヤー外被、

良好な耐洗浄液性を有する透明洗濯機窓、

保護メガネ、視力矯正メガネ、

台所蒸気、特に油蒸気に対する耐性を改良した台所用電灯カバー、

薬用包装フィルム、

チップボックスおよびチップキャリヤ、

10

20

30

40

50

そして他の用途、例えば厩舎扉 (s t a b l e d o o r) または動物用ケージである。

【実施例】

【0039】

本発明の目的を以下の実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0040】

実施例 1

空気循環乾燥機中で予備乾燥後 (120 で 2 時間)、欧州特許 E P - A 5 3 7 5 6 7 (第 1、2、5、6 頁) に記載の方法によりコンパクトディスクの離層によって得られた粉砕 P C を溶融し、2 軸スクリー - Z S K 2 5 (ウェルナー・アンド・プフライデナー (W e r n e r & P f l e i d e r e r)) によって 300 のカゴ形反応器に連続供給した。用いたポリカーボネートに対して 0 . 25 重量 % のビスフェノール A の縮合されるポリカーボネートの一部との混合物を上記溶融スクリー中に同時に秤量した。全体の中で、上記供給スクリーによる P C 供給流れは 20 k g / 時間であった。縮合触媒は使用しなかった。上記縮合反応器は、末端に溶融物入口および出口、並びにガス区域中の真空接続部を有するドラムであり、その中でディスクを有する軸が上記溶融物中に浸漬されゆっくり回転している。回転速度は 0 . 8 r p m、溶融物の平均滞留時間は 180 分間であった。上記溶融物温度は 300、反応器のガス区域での圧力は 0 . 7 ~ 0 . 8 m b a r であった。上記縮合溶融物を粒状化ユニットを備えたギアポンプによって排出した。得られた上記 P C 粒質の特性およびその出発原料を表 1 に示した。

【0041】

〔表 1〕

ディスク反応器中のコンパクトディスク (離層後) からのリサイクル品の縮合

特 性	単 位	出発物 ¹⁾		縮合物 ²⁾	
		A	B	C	
			(A+BPA)	(A+BPA)	
機械的性質					
破断時伸び	%	3.5	82	91	
衝撃強さ					
IZOD 衝撃強さ , RT	kJ/m ²	28	n.b.	n.b.	10
IZOD	kJ/m ²	8 b	67t		
ノッチ付 衝撃強さ , RT		61t/17b			
含有量					
フェノール性 OH	ppm	600	500	600	
流動性					
MVR 300°C/1.2 kg	cm ³ /10 分	65	16	23	20
相対熔融粘度	-	1.202	1.271	1.248	
1) A: CDから粉碎材料を離層することによって再生したCDリサイクル品					
2) B: A + 0.25 重量% BPA, 310/300°C, 0.8 mbar, 180 分 平均滞留時間					
C: A + 0.25 重量% BPA, 300/290°C, 0.7 mbar, 180 分 平均滞留時間					
b = 脆い ; t = 強靱 ; n.b. = 破壊せず					

10

20

30

【 0 0 4 2 】

実施例 2

同様に、製造廃棄物からの低分子量 P C 粒質を縮合して、高分子量ポリカーボネートを生成了。前述のように、この実施例ではビスフェノール A は用いたが、縮合触媒は使用しなかった。上記材料の値を表 2 に比較して示した。

【 0 0 4 3 】

〔 表 2 〕

ディスク反応器中のコンパクトディスク製造用低分子量 P C 粒質の縮合

特 性	単 位	出発物 ¹⁾	縮合物 ²⁾
		D	E
		Makrolon DP 1-1265	(D+BPA)
機械的性質			
破断時伸び	%	60	100
衝撃強さ			
IZOD 衝撃強さ ,	kJ/m ²	28	n.b.
RT			
IZOD	kJ/m ²	10	60
ノッチ付衝撃強さ , RT			
含有量			
OH	ppm	130	550
流動性			
MVR 300°C/1.2 kg	cm ³ /10分	71	40
相対溶融粘度	-	1.195	1.223

1) D: 1次材料粉質

2) E: D + 0.25重量% BPA, 320/310°C, 0.75 mbar, 180 分 平均滞留時間

【 0 0 4 4 】

実施例 3

最後に、コンパクトディスクの離層によって得られた粉碎 P C もまた押出機中で縮合した。使用した押出機は、スクリュウ長さに沿って最初の 0 . 4 m に 0 . 8 m 長さの脱気ドームを備えた 1 . 4 m 長さの二軸スクリュウ Z S K 2 5 (ウェルナー・アンド・プフライデナー (W e r n e r & P f l e i d e r e r)) であった。この実施例では、溶融縮合をエステル交換触媒の添加なしに行った。配合割合で添加する前に、上記材料を空気再循環乾燥機中で予備乾燥した (1 2 0 で 2 時間) 。その結果を表 3 に示した。

【 0 0 4 5 】

〔表 3〕

二軸スクリュウ (Z S K 2 5 、 ウェルナー・アンド・プフライデナー) による離層後コンパクトディスク・リサイクル物の縮合

特 性	単 位	出発物 ¹⁾	縮合物 ²⁾	
		F	G	
		(from F)		
機械的性質				
破断時伸び	%	2.7	61	
衝撃強さ				
IZOD 衝撃強さ , RT	kJ/m ²	11b	n.b.	10
IZOD				
ノッチ付衝撃強さ , RT	kJ/m ²	35b	n.b.	
含有量				
OH	ppm	440	140	
流動性				
MVR 300°C/1.2 kg	cm ³ /10 分	82	18	
相対溶融粘度	-	1.202	1.255	20
0. 25重量% BPA 添加の他の 出発原料の縮合				
OH 含有量	ppm	260	120	
相対溶融粘度	-	1.198	1.265	
1) F: CDから粉碎材料を離層することによって再生したCD リサイクル品				
2) G: 320－340°C, 0. 5－1 mbar, 2kg／時間処理量100rpm, 3－5分平均滞留時間で溶融結合したF				
b = 脆い ; n.b. = 破壊せず				

30

40

【 0 0 4 6 】

測定方法

ISO 527の破断時伸び、弾性率；ISO 180/1CまたはISO 180/4Aの衝撃強さ/ノッチ付き衝撃強さ；Ti錯体のTiCl₄を用いた光度計によるフェノール性OH；ISO 1133のMVR；ジクロロメタン中のPC溶液の相対溶融粘度（5 g PC / l）。

【 0 0 4 7 】

上記結果から明らかなように、本発明の方法によれば、低分子量PC（A、D、F）を、より優れた機械的特性、例えば破断時伸びおよび衝撃強さ/ノッチ付き衝撃強さを有する高粘度ポリカーボネート（B、C、E、G）に縮合することができる。

【国際公開パンフレット】

(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. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/020805 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08J 11/06,
C08G 64/42

MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Akteuzeichen: PC1/LP02/09237

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. August 2002 (19.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GI,
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, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
101 42 735.2 31. August 2001 (31.08.2001) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer i) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AF, AG, AI, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GI, 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,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, 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): HÄHNSEN, Heinrich
[DE/DE]; Akazienhof 15, 47228 Duisburg (DE); HUCKS,
Uwe [DE/DE]; Am Marienstift 30, 46519 Alpen (DE);
KRATSCHMER, Silke [DE/DE]; Augustastr. 19, 47829
Krefeld (DE); SCHRAUT, Manfred [DE/DE]; Scheiff-
genweg 30, 47809 Krefeld (DE).

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

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(81) Bestimmungsstaaten (national): AL, AG, AI, 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,
GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LI, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

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 03/020805 A1

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING POLYCARBONATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERWERTUNG VON POLYCARBONATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the chemical/material recycling of low-molecular-weight polycarbonate residues, production wastes, remainders, recyclates and similar polycarbonate masses, by condensation, to give technically recyclable higher molecular weight masses. The invention further relates to polycarbonates from the above recycling, use thereof and moulded bodies and extrudates made from said polycarbonates.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur chemisch-werkstofflichen Verwertung von nieder-molekularen Polycarbonatrückständen, -produktionsabfällen, -resten, -zyklaten und ähnlichen Polycarbonatmassen durch Aufkon-densation zu technisch verwertbaren höheren Molmassen, Polycarbonate aus dieser Verwertung, deren Verwendung sowie Formkör-per und Extrudate aus diesen Polycarbonaten.

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 1 -

Verfahren zur Verwertung von Polycarbonaten

- Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur chemisch-werkstofflichen Verwertung von niedermolekularen Polycarbonatrückständen, -produktionsabfällen, -resten, -rezyklaten und ähnlichen Polycarbonatmassen durch Aufkondensation zu technisch verwertbaren höheren Molmassen, Polycarbonate aus dieser Verwertung, deren Verwendung sowie Formkörper und Extrudate aus diesen Polycarbonaten.
- 10 Polycarbonate, bspw. aus Bisphenol A, sind zumeist amorphe technische Thermoplaste mit hochwertigen Eigenschaften, wie z.B. hohe Transparenz, Wärmeformbeständigkeit und Zähigkeit. Gleiches gilt auch für aromatische Copolycarbonate, die beispielsweise aus Bisphenol A und einem Cobisphenol aufgebaut sind. Die Herstellkosten solcher Materialien und ihr Eigenschaftsniveau rechtfertigen daher
- 15 auch anspruchsvollere Verwertungsverfahren, wenn ausgediente Formteile oder Produktionsausschuss einer ökologisch notwendigen und wirtschaftlich sinnvollen Verwertung zugeführt werden sollen. Die Schere zwischen Verfahrenskosten und Wirtschaftlichkeit liegt bei aromatischen Polycarbonaten wesentlich günstiger als bei vielen anderen Thermoplasten, so dass sich grundsätzlich auch Verfahren lohnen, die
- 20 aus mehreren Prozessschritten bestehen. Es besteht jedoch immer das Bestreben, einfachere und wirtschaftlichere Verfahren als die bekannten zu finden, um preiswerter produzieren zu können
- Das mechanische und physikalische Eigenschaftsniveau von Polycarbonat ist wie bei
- 25 allen Thermoplasten entscheidend vom Molekulargewicht abhängig. Produktionsabfälle, Rezyklate etc. besitzen jedoch häufig nicht bzw. nicht mehr die erforderlichen Molekulargewichte. Daher ist eine direkte werkstoffliche Wiederverwertung von Produktionsabfällen oder Rezyklaten nur sehr eingeschränkt möglich.
- 30 Bei der Wiederverwertung von Polycarbonatrückständen, -produktionsabfällen, -resten, -rezyklaten und ähnlichen Polycarbonatmassen ist es daher wünschenswert

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 2 -

und wesentlich, das Molekulargewicht auf ein für die geplante neue Anwendung hinreichendes Niveau anzuheben. So möchte man z.B. niedermolekularen Produktionsausschuss aus der PC-Herstellung für Compact Discs in den Molekulargewichtsbereich für die Spritzgussverarbeitung anheben. Oder das mittlere Molekulargewicht von PC-Rezyklat aus der Entschichtung von Compact Discs soll so weit erhöht werden, dass das Material z.B. als Komponente in der Herstellung von PC/ABS-Blends eingesetzt werden kann.

Eine Aufkondensation von zur chemisch-werkstofflichen Verwertung anstehenden Polycarbonatformmassen wird in der Literatur wenig beschrieben. So wird in EP-A 931 810 ein Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung von abgebauten niedermolekularen Polykondensaten wie Polyamiden, Polyestern und Polycarbonaten unter Verwendung von reaktiven Kettenverlängerern offenbart. Diese Kettenverlängerer reagieren in der Kunststoffschmelze, z.B. auf einem Extruder, unter üblichen Compoundierbedingungen mit den funktionellen Kettenenden des Polymeren. Als Kettenverlängerer werden spezielle Bisepoxide genannt oder diese in Kombination mit u. a. Epoxiden, Bisoxazolinen, Dicyanaten, Tetracarbonsäuredianhydriden, Bismaleinimiden und Carbodiimiden. Es wird jedoch kein Beispiel für das Funktionieren des Verfahrens mit Polycarbonat gegeben. Eigene Versuche der Anmelderin zeigten für Polycarbonat keinen Molekulargewichtsaufbau nach dem in EP-A 931 810 beschriebenen Verfahren.

Gegenstand der DE-PS 43 26 906 ist ein Verfahren zum chemischen Recycling von Polycarbonat durch Umesterung mit Hydroxyverbindungen, insbesondere Phenol, bis zum Gewinn des Bisphenols und der veresterten Carbonateinheit und anschließende Resynthese von Polycarbonat in der Schmelze. Dieses Verfahren arbeitet zwar unter Erhalt des Bisphenols und der Carbonateinheit, es wird aber das Polycarbonat durch Umesterung zunächst total abgebaut. Neben dem Abbau nützlicher Bindungen, die hinterher wieder aufgebaut werden müssen, ist auch die Verfahrensführung aufwendig und teuer.

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 3 -

Die DE-OS 42 40 314 unterscheidet sich von vorstehender Patentschrift im wesentlichen durch einen vorgeschalteten Abbau des Polycarbonats zu Oligomeren, der durch Umesterung mit niedrigsiedenden Monophenolen erfolgt. Anschließend wird aus dem Abbauprodukt und ggf. einem Zusatz von Diarylcarbonat durch

5 Rekondensation unter Abspaltung des Monophenols zunächst ein höherviskoses Oligomer mit einem bestimmten Gehalt an OH-Endgruppen erzeugt, welches dann in der letzten Stufe unter verschärften Reaktionsbedingungen in der Schmelze zum gewünschten Polycarbonat polykondensiert wird. Auch hier wird das Polycarbonat zunächst abgebaut, womit ein zusätzlicher Verfahrensschritt notwendig wird.

10 Nachteilig ist ebenfalls, dass Oligomere mit OH-Endgruppen wesentlich empfindlicher gegen thermische und oxidative Belastung als die entsprechenden Polymere sind und rasch verfärben und geschädigt werden. Der Aufkondensationsprozess ist daher empfindlich und muss aufwendig kontrolliert werden, um eine präzise Reaktionsführung, die solche Effekte minimiert, zu

15 erreichen.

DE-OS 44 21 701 schließlich offenbart ein Verfahren zum chemischen Recycling von Polycarbonaten durch Abbau mit Diarylcarbonaten zu Oligomeren. Nach deren Kristallisation in einem bestimmten Lösungsmittel, Reinigung und Trocknung

20 werden diese zu Polycarbonat, ggf. unter Zusatz von Bisphenolen und eines Katalysators, wieder aufkondensiert. Die Nachteile dieses Recyclingprozesses sind die gleichen wie bei den vorbeschriebenen Verfahren gemäß DE-PS 43 26 906 und DE-OS 42 40 314.

25 Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe somit darin, ein Verfahren bereitzustellen, welches in möglichst einfacher und effizienter Art und Weise die Erhöhung des Molekulargewichts von Polycarbonaten ermöglicht.

Es wurde nun gefunden, dass es überraschenderweise möglich ist, Polycarbonate

30 durch einfaches Aufschmelzen im Vakuum, gegebenenfalls mit Bisphenolen oder

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 4 -

geeigneten Oligocarbonaten mit OH-Endgruppen, direkt zu Polycarbonaten höherer Molgewichte aufzukondensieren.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Verfahren zur Aufkondensation von Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass Polycarbonate in der Schmelze, zweckmäßigerweise unter Zusatz von Bisphenolen oder Oligocarbonaten mit OH-Endgruppen zur Beschleunigung der Reaktion, ggf. unter Verwendung von Katalysatoren, aufkondensiert werden können, wobei Polycarbonate erhalten werden, die ein höheres Molekulargewicht gegenüber dem Ausgangspolycarbonat aufweisen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das aufzukondensierende Polycarbonat, bevorzugt Bisphenol A-Polycarbonat, als Granulat oder Mahlgut von PC-Formteilen mittels geeigneter Maschinen in die Schmelze überführt, die dann in einer batchweise oder kontinuierlich betriebenen Reaktorvorrichtung aufkondensiert wird. Hierzu sind geeignete Werte für die Reaktionsparameter Druck, Temperatur und Verweilzeit zu wählen. Ebenso sind, falls notwendig, geeignete Katalysatoren zu wählen und zuzusetzen.

Geeignete Bereiche der Reaktionsparameter sind beispielsweise 0,01 bis 5 mbar, bevorzugt 0,1 bis 2 mbar, 250-350°C Schmelzetemperatur, bevorzugt 280-320°C und mittlere Verweilzeiten von 0,01 bis 0,3 Stunden für Schnecken- bzw. Extrudermaschinen sowie 0,2 bis 4 Stunden für Rührkessel, Knetapparate und Scheiben- oder Korbreaktoren. Bevorzugt sind im Fall der Scheiben- oder Korbreaktoren Verweilzeiten von 0,5 bis 2 Stunden.

Druck und Temperatur können bei diskontinuierlichen Verfahren in einem Zeitprogramm bis zum Erreichen der angegebenen Bereiche und in den angegebenen Bereichen variiert werden. Kontinuierliche Prozesse werden bei den geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen üblicherweise konstant gefahren, wobei über die Reaktorlänge Druck- und Temperaturprofile eingestellt werden können.

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 5 -

Bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt sind Ausführungsformen, in welchen die unter bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt genannten Parameter, Definitionen und Erläuterungen angewandt werden.

- 5 Die oben und im folgenden aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Definitionen, Parameter bzw. Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden.
- 10 Das eingesetzte Polycarbonat weist entweder bereits eine mittlere Konzentration an phenolischen Endgruppen von über 100 ppm OH, bevorzugt 100 – 1500 ppm, besonders bevorzugt 400 – 1000 ppm, auf, oder diese wird in der Schmelze durch Zusatz von Bisphenolen, vorzugsweise Bisphenol A, oder Oligocarbonaten mit OH-Endgruppen, gezielt eingestellt. Bei der Umsetzung in der Schmelze zu höheren
- 15 Molekulargewichten werden abgespaltene flüchtige Anteile über die Brücken aus der Reaktorvorrichtung abgeleitet. Die dabei anfallenden geringen Mengen werden auf geeignete Weise aus dem Prozess ausgeschleust, was das Verfahren erheblich vereinfacht.
- 20 Die Aufkondensation kann in geeigneten Rührkesseln, Schnecken- oder Knetapparaten, Extrudern, Scheiben- oder Korbreaktoren, und in Kombinationen solcher Apparate durchgeführt werden. Bevorzugt sind für kontinuierliche Verfahrensweisen Extruder oder Korb- bzw. Scheibenreaktoren, besonders bevorzugt Korb- bzw. Scheibenreaktoren, wie in DE Anm. Nr. 1 011 98 51 oder DE -C2 44 47 422 be-
- 25 schrieben. Korb- oder Scheibenreaktoren sind auch für eine diskontinuierliche Verfahrensführung geeignet.

- Die Aufkondensation muss gegebenenfalls durch Zusatz eines Kondensationskatalysators beschleunigt werden. Geeignete Katalysatoren und deren Einsatz-
- 30 konzentrationen können der Literatur entnommen werden (Chemistry and Physics of

WO 03/020805

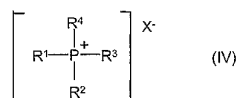
PCT/EP02/09237

- 6 -

Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, Seiten 44-51, John Wiley & Sons, 1964; DE-PS 1 031 512; EP-A 360 578; EP-A 351 168; US-A 3 442 854).

Bevorzugt sind alkalisch wirkende Alkali- oder Erdalkaliverbindungen sowie Ammonium- oder Phosphoniumsalze, im folgenden als Oniumsalze bezeichnet.

Phosphoniumsalze im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (IV),



wobei R^{1-4} dieselben oder verschiedene C_1 - C_{10} -Alkyle, C_6 - C_{10} -Aryle, C_7 - C_{10} -Aralkyle oder C_5 - C_6 -Cycloalkyle sein können, bevorzugt Methyl oder C_6 - C_{14} -Aryle, besonders bevorzugt Methyl oder Phenyl, und X^- ein Anion wie Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, ein Halogenid, bevorzugt Chlorid, oder ein Alkoholat der Formel OR sein kann, wobei R C_6 - C_{14} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt Phenyl, sein kann.

Bevorzugte Katalysatoren sind

Tetraphenylphosphoniumchlorid,

Tetraphenylphosphoniumhydroxid,

Tetraphenylphosphoniumphenolat,

besonders bevorzugt Tetraphenylphosphoniumphenolat.

Weiterhin bevorzugte Katalysatoren, die allein oder gegebenenfalls zusätzlich zu einem Oniumsalz verwendet werden können, sind alkalisch wirkende Verbindungen von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, wie Hydroxide, Alkoxide und Aryloxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, vorzugsweise von

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 7 -

Natrium. Am meisten bevorzugt sind Natriumhydroxid und Natriumphenolat sowie das Natriumbisphenolat von Bisphenol A.

Die Einführung des Polycarbonats in den Kondensationsreaktor geschieht vorzugsweise über eine Schnecke als Aufschmelzaggregat. Wenn Bisphenole oder Oligomere mit OH-Endgruppen zur Erhöhung der OH-Endgruppenkonzentration zudosiert werden, ist die Schnecke gleichzeitig auch Mischaggregat. Zwischen Schnecke und Kondensationsreaktor kann ein Schmelzesieb mit oder ohne Rückspüleinrichtung positioniert werden, um aus der dünnflüssigen Schmelze partikuläre Kontaminanten $\geq 5 \mu\text{m}$ zurückzuhalten. Die nach der Polykondensation aus dem Kondensationsreaktor abfließende Schmelze wird mittels einer Zahnradpumpe ausgetragen. Dabei kann die Schmelze über statische Mischer oder Extruder geleitet und mit Additiven und sonstigen Zusatzstoffen zur Einstellung spezieller Formulierungen der erzeugten Polycarbonate vermischt werden, um dann zur Granulation geführt zu werden.

Mögliche Additive werden z.B. in WO 99/55772, S. 15 – 25, DE Anm. Nr. 10122496.6 und in "Plastics Additives", R. Gächter und H. Müller, Hanser Publishers 1983, beschrieben. Prinzipiell kann die Zugabe der Additive zu jedem Zeitpunkt der Reaktion geschehen, bevorzugt vor der Granulierung.

Dem aufzukondensierenden Polycarbonat kann wahlweise ein beliebiges Bisphenol oder ein Oligocarbonat mit OH-Endgruppen zugesetzt werden. Bevorzugt wird das Bisphenol oder das OH-haltige Oligocarbonat zugesetzt, welches dem aufzukondensierenden Polycarbonat zugrundeliegt.

Die Dosierung des Bisphenols oder des Oligocarbonats im Gewichtsverhältnis zum eingesetzten Polycarbonat liegt beim Bisphenol im Bereich von 0:100 bis 10:100, bevorzugt von 0.1:100 bis 5:100, besonders bevorzugt von 0.2:100 bis 1:100, und beim Oligocarbonat im Bereich von 0:100 bis 50:100, bevorzugt von 0.5:100 bis 30:100, besonders bevorzugt von 1:100 bis 10:100.

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 8 -

Beispiele für Bisphenole, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, bzw. auch die Basis der aufzukondensierenden Polycarbonate darstellen können, sind in der WO-A1 01/05866, S. 6-8, zu finden. Bevorzugt ist 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan. Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und 1,1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan. Ganz besonders bevorzugt werden 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und 1,1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, insbesondere 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A). Dementsprechend können ebenfalls die aus diesen Bisphenolen gewonnenen Oligomere erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Das eingesetzte Polycarbonat weist ein mittleres Molekulargewicht M_w von 15.000 bis 30.000 auf, bevorzugt 16.000 bis 25.000, besonders bevorzugt von 17.000 bis 22.000, ermittelt durch Messung der relativen Lösungsviskosität in Dichlormethan, geeicht durch Lichtstreuung. Bevorzugt wird ein PC-Rezyklat, besonders bevorzugt ein PC-Rezyklat aus Compact Discs eingesetzt.

Die eingesetzten Polycarbonate und Copolycarbonate können dem bekannten Phasengrenzflächen- oder Schmelzeumesterungsprozess entstammen und können deshalb unterschiedliche Kettenabbrecher enthalten.

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 9 -

Als Kettenabbrecher geeignet sind bspw. Phenol, Octylphenol, Cumylphenol und t-Butylphenol. Weitere typische Kettenabbrecher für Polycarbonat können der WO-A1 01/05866, S. 4-6, entnommen werden. Es können auch Mischungen von Kettenabbrechern, z.B. über die Mischung von unterschiedlichen Polycarbonaten, auftreten.

5 Polycarbonate aus dem Schmelzeumesterungsverfahren haben vorzugsweise das Phenol des für die Herstellung verwendeten Diphenylcarbonats als Kettenabbrecher.

Es kann sowohl einheitlich synthetisiertes Polycarbonat als auch eine Mischung verschiedener Polycarbonate aufkondensiert werden. Die Polycarbonate können sich

10 dabei im Hinblick auf das mittlere Molekulargewicht, das verwendete Bisphenol und/oder den verwendeten Kettenabbrecher, Verzweiger etc. unterscheiden. Weiterhin können die Polycarbonate Kettenverzweiger enthalten. Übliche Kettenverzweiger können ebenfalls der WO-A1 01/05866, S. 8-9, entnommen werden. Bevorzugt sind Polycarbonate, die aus dem gleichen Bisphenol aufgebaut sind, besonders bevorzugt

15 aus Bisphenol A.

Mischungen treten besonders dann auf, wenn uneinheitliche PC-Rezyklate aus Gebrauchsabfällen und Verarbeitungsausschuss aufkondensiert werden sollen.

20 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate können auf üblichen Maschinen, beispielsweise auf Extrudern oder Spritzgußmaschinen, zu beliebigen Formkörpern, beispielsweise zu Folien oder Platten, in üblicher Weise verarbeitet werden. Weiterhin können den erfindungsgemäßen Polycarbonaten auch andere Polymere zugemischt werden, z.B. Polyolefine, Polyurethane, Polyester, ABS

25 und Polystyrol. Der Zusatz dieser Stoffe erfolgt vorzugsweise auf herkömmlichen Aggregaten zum fertigen Polycarbonat, kann jedoch, je nach den Erfordernissen, auch auf einer anderen Stufe des Herstellverfahrens erfolgen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate selbst sind

30 ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie unterscheiden sich von Primärware, also der bekannten handelsüblichen Ware, durch das Vorhandensein

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 10 -

fluoreszenzaktiver Zentren, die bei Bestrahlung mit UV-Licht, z.B. Schwarzlicht, fluoreszieren. Dieser optische Effekt kann z.B. bei Sortiervorgängen des werkstofflichen Recyclings zur Kunststofferkennung genutzt werden oder zur Unterscheidung zwischen einem Rezyklat und Primärware.

5

Zur Änderung bzw. Verbesserung bestimmter Eigenschaften können den erfindungsgemäßen Polycarbonaten Hilfs- und Verstärkungsstoffe zugemischt werden. Als solche sind u. a. in Betracht zu ziehen: Thermo- und UV-Stabilisatoren, Fließhilfsmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Hydrolysestabilisatoren, 10 fein zerteilte Mineralien, Faserstoffe, z.B. Alkyl- und Arylphosphite, -phosphate, -phosphane, niedermolekulare Carbonsäureester, Halogenverbindungen, Salze, Kreide, Quarzmehl, Glas- und Kohlenstofffasern, Pigmente, Farbstoffe und deren Kombination. Solche Verbindungen werden z.B. in WO 99/55772, S. 15 – 25, und in "Plastics Additives", R. Gächter und H. Müller, Hanser Publishers 1983, beschrieben. 15

Diese Zusätze können z.B. in die Aufschmelz- und Austragsschnecke oder auch direkt in den Schmelzreaktor dosiert werden, bevorzugt ist jedoch das Austragsaggregat. 20

Die erfindungsgemäß hergestellten Polycarbonate können in vielen mechanisch anspruchsvollen Anwendungen eingesetzt werden. Sie eignen sich somit zur Herstellung von Formkörpern und Extrudaten verschiedenster Ausprägung. Mögliche Anwendungen sind 25

- Sicherheitsscheiben, die bekanntlich in vielen Bereichen von Gebäuden, Fahrzeugen und Flugzeugen erforderlich sind, sowie als Schilde von Helmen,
- Folien, insbesondere Skifolien,
- Blaskörper (siehe beispielsweise US-Patent 2 964 794), beispielsweise 1 bis 5 30 Gallon Wasserflaschen,

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 11 -

- lichtdurchlässige Platten, insbesondere Stegplatten, beispielsweise zum Abdecken von Gebäuden wie Bahnhöfen, Gewächshäusern und Beleuchtungsanlagen,
- optische Datenspeicher,
- 5 - Ampelgehäuse oder Verkehrsschilder,
- Schaumstoffe (siehe beispielsweise DE-AS 1 031 507),
- Fäden und Drähte (siehe beispielsweise DE-AS 1 137 167 und DE-OS 1 785 137),
- transluzente Kunststoffe mit einem Gehalt an Glasfasern für lichttechnische Zwecke (siehe beispielsweise DE-OS 1 554 020),
- 10 - transluzente Kunststoffe mit einem Gehalt an Bariumsulfat, Titandioxid und oder Zirkoniumoxid bzw. organischen polymeren Acrylatkautschuken (EP-A 634 445, EP-A 269324) zur Herstellung von lichtdurchlässigen und lichtstreuenden Formteilen,
- 15 - Präzisionsspritzgußteilen, wie beispielsweise Linsenhalterungen (hierzu verwendet man Polycarbonate mit einem Gehalt an Glasfasern, die gegebenenfalls zusätzlich etwa 1 - 10 Gew.-% MoS₂, bezogen auf Gesamtgewicht, enthalten),
- optische Geräteteile, insbesondere Linsen für Foto- und Filmkameras (siehe beispielsweise DE-OS 2 701 173),
- 20 - Lichtübertragungsträger, insbesondere Lichtleiterkabel (siehe beispielsweise EP-A1 0 089 801),
- Elektroisolierstoffe für elektrische Leiter und für Steckergehäuse sowie Steckverbinder,
- 25 - Mobiltelefongehäusen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Parfüm, Rasierwasser und Hautschweiß,
- Network interface devices,
- Trägermaterialien für organische Fotoleiter,
- Leuchten, z.B. Scheinwerferlampen, als sogenannte "head-lamps",
- 30 - Streulichtscheiben oder innere Linsen,
- medizinische Anwendungen, z.B. Oxygenatoren, Dialysatoren,

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 12 -

- Lebensmittelanwendungen, wie z.B. Flaschen, Geschirr und Schokoladenformen,
- Anwendungen im Automobilbereich, wo Kontakt zu Kraftstoffen und Schmiermitteln auftreten kann, wie beispielsweise Stoßfänger, ggf. in Form geeigneter Blends mit ABS oder geeigneten Kautschuken,
- 5 - Sportartikel, wie z.B. Slalomstangen oder Skischuhschnallen,
- Haushaltsartikel, wie z.B. Küchenspülen und Briefkastengehäuse,
- Gehäuse, wie z.B. Elektroverteilerschränke, Gehäuse für Elektrozahnbürsten und Föngehäuse,
- 10 - Transparente Waschmaschinen – Bullaugen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber der Waschlösung,
- Schutzbrillen, optische Korrekturbrillen,
- Lampenabdeckungen für Kücheneinrichtungen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Küchendunst, insbesondere Öldämpfen,
- 15 - Verpackungsfolien für Arzneimittel,
- Chip-Boxen und Chip-Träger,
- Sowie sonstige Anwendungen, wie z.B. Stallmasttüren oder Tierkäfige.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung
 20 illustrieren ohne ihn damit einzuschränken.

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 13 -

Beispiel 1

PC-Mahlgut aus der Entschichtung von Compact Discs nach dem in der EP-A 537 567 (S. 1, 2, 5, 6) beschriebenen Verfahren wurden nach Vortrocknung im Umlufttrockner (2 h/120°C) über eine Zweiwellesschnecke ZSK 25 (Werner & Pfleiderer) aufgeschmolzen und kontinuierlich bei 300°C in einen Korbreaktor dosiert. Über eine Waage wurde eine Mischung aus 0.25 Gew.-% Bisphenol A, bezogen auf eingesetztes Polycarbonat, mit einem Teil des zu kondensierenden Polycarbonats gleichzeitig mit in die Aufschmelzschnecke dosiert. Insgesamt betrug der PC-Zustrom über die Feedschnecke 20 kg/h. Ein Kondensationskatalysator wurde nicht eingesetzt. Der Kondensationsreaktor war eine Trommel mit Schmelzeein- und auslass an den Enden sowie einem Vakuumanschluss im Gasraum, in der eine Welle mit Scheiben, die in die Schmelze eintauchte, langsam rotierte. Die Drehzahl betrug 0,8 Umdrehungen pro Minute; die mittlere Verweilzeit der Schmelze betrug etwa 180 Minuten. Die Schmelzetemperatur betrug 300°C, der Druck im Gasraum des Reaktors 0.7-0.8 mbar. Der Austrag der aufkondensierten Schmelze erfolgte über eine Zahnradpumpe mit anschließender Granuliereinheit. Die Eigenschaften der so erhaltenen PC-Granulate und des Ausgangsmaterials wurden in Tabelle 1 zusammengefasst.

20

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 14 -

Tabelle 1: Aufkondensation von Rezyklat aus Compact Discs (nach Entschichtung) in einem Scheibenreaktor

Eigenschaften	Dimension	Ausgang ¹⁾		Aufkondensate	
		A	B	C	D
			(A+BPA)	(A+B)	(A+B)
Mechanik					
Reißdehnung	%	3.5	82	91	
Schlagzähigkeit					
IZOD-Schlagzähigkeit, RT	kJ/m²	28	n.g.		n.g.
IZOD-	kJ/m²	8 s	67z		
Kerbschlagzähigkeit, RT		61z/17s			
Gehalte					
phenolisches OH	ppm	600	500		600
Fließfähigkeit					
MVR 300°C/1.2 kg	cm³/10 min	65	16		21
rel. Lösungsviskosität	-	1.202	1.271		1.248

1)A: CD-Rezyklat, gewonnen durch Entschichtung von Mahlgut aus CD-Platten

2)B: A + 0.25 Gew.-% BPA, 310/300°C, 0.8 mbar, 180 min mittl. Verweilzeit

C: A + 0.25 Gew.-% BPA, 300/290°C, 0.7 mbar, 180 min mittl. Verweilzeit

s = spröde; z = zäh; n.g. = nicht gebrochen

5 Beispiel 2

Ebenso wurde niedermolekulares PC-Granulat aus Produktionsabfällen zu einem höhermolekularen Polycarbonat aufkondensiert. Auch hierbei wurde Bisphenol A und kein Kondensationskatalysator wie zuvor eingesetzt. Die Materialwerte wurden

10 vergleichend in Tabelle 2 zusammengestellt.

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 15 -

Tabelle 2: Aufkondensation von niedermolekularem PC-Granulat für die Herstellung von Compact Discs in einem Scheibenreaktor

Eigenschaften	Dimension	Ausgang ¹⁾	Aufkondensa:
		D	E
		Makrolon DP 1-1265	(D+BPA)
Mechanik			
Reißdehnung	%	60	100
Schlagzähigkeit			
IZOD-Schlagzähigkeit, RT	kJ/m ²	28	n.g.
IZOD-	kJ/m ²	10	60
Kerbschlagzähigkeit, RT			
Gehalte			
OH	ppm	130	550
Fließfähigkeit			
MVR 300°C/1.2 kg	cm ³ /10 min	71	40
rel. Lösungsviskosität	-	1.195	1.223
1) D: Primärware-Granulat			
2) E: D + 0.25 Gew.-% BPA, 320/310°C, 0.75 mbar, 180 min mittl. Verweilzeit			

5 **Beispiel 3**

Schließlich wurde PC-Mahlgut aus der Entschichtung von Compact Discs auch auf einem Extruder aufkondensiert. Dabei handelte es sich um eine Zweiwellenschnecke ZSK 32 (Werner & Pfleiderer) von 1.4 m Länge mit einem 0.8 m langen Vakuudom, beginnend bei 0.4 m der Schneckenlänge. Die Schmelzekondensation wurde auch hier ohne Zusatz eines Umesterungskatalysators gefahren. Vor Aufgabe über eine Dosierwaage wurde das Material im Umlufttrockner vorgetrocknet (2 h/120°C). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 16 -

Tabelle 3: Aufkondensation von Compact Disc-Rezyklat nach Entschichtung auf einer Zweiwellenschnecke (ZSK 32, Werner & Pfleiderer)

Eigenschaften	Dimension	Ausgang ¹⁾ F	Aufkondensat ²⁾ G (aus F)
Mechanik			
Reißdehnung	%	2.7	61
Schlagzähigkeit			
IZOD-Schlagzähigkeit,	kJ/m ²	11s	n.g.
RT	kJ/m ²	35s	n.g.
IZOD-Kerbschlagzähigkeit, RT			
Gehalte			
OH	ppm	440	140
Fließfähigkeit			
MVR 300°C/1.2 kg	cm ³ /10	82	18
rel. Lösungsviskosität	min	1.202	1.255
-			
Aufkondensation eines anderen Ausgangsmaterials (F') unter Zusatz von 0,25 Gew.-% BPA:			
OH-Gehalt	ppm	260	120
rel. Lösungsviskosität	-	1.198	1.265
1)F: CD-Rezyklat, gewonnen durch Entschichtung von Mahlgut aus CD-Platten			
2)G: F schmelzekondensiert bei 320-340°C, 0.5-1 mbar, 2 kg/h Durchsatz, 100 U/min, 3-5 min mittl. Verweilzeit			
s =spröde; n.g. = nicht gebrochen			

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 17 -

Messmethoden:

5 Reißdehnung, E-Modul nach ISO 527; Schlag-/Kerbschlagzähigkeit nach ISO 180/1C bzw. ISO 180/4A; phenolisches OH photometrisch mit TiCl_4 am Ti-Komplex; MVR nach ISO 1133; rel. Lösungsviskosität an PC-Lösung in Dichlormethan (5 g PC/l).

10 Man erkennt deutlich, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren das Molekulargewicht von niedermolekularen Polycarbonaten (A, D, F) zu mittel- und hochviskosen Polycarbonaten (B, C, E, G) mit besseren mechanischen Eigenschaften wie Reißdehnung und Schlag-/Kerbschlagzähigkeit aufkondensiert werden kann.

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 18 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufkondensation von aromatischen Polycarbonaten und Copolycarbonaten, dadurch gekennzeichnet, dass man das (Co)Polycarbonat in
5 geeigneten Aggregaten aufschmilzt und die Schmelze einer geeigneten batchweise oder kontinuierlich betriebenen Reaktorvorrichtung zuführt, ggf. unter Zusatz eines Bisphenols oder Oligocarbonats mit OH-Endgruppen sowie ggf. eines Umesterungskatalysators, und die Polycarbonatschmelze im
10 Temperaturbereich von 250-350°C, bei einem Druck unterhalb von 5 mbar und einer Verweilzeit von 0.02 – 4 Stunden einer Schmelzumesterungsreaktion unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass in einem
15 Temperaturbereich von 280-320°C gearbeitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das
Molekulargewicht der eingesetzten Polycarbonate und Copolycarbonate mit
üblichen phenolischen Kettenabbrechern geregelt ist.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Polycarbonat oder Copolycarbonat im Gemisch mit einem Bisphenol im Gewichtsverhältnis 100:0 bis 100:10 oder mit einem Oligocarbonat mit OH-Endgruppen im Gewichtsverhältnis 100:0 bis 100:50 eingesetzt wird.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Aufkondensation der Schmelze durch einen üblichen Umesterungskatalysator für Polycarbonat beschleunigt wird.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen verschiedener Polycarbonate aufkondensiert werden.

WO 03/020805

PCT/EP02/09237

- 19 -

7. Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass es nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 erhältlich ist.
8. Verwendung des Polycarbonats gemäß Anspruch 7 für die Herstellung von
5 Formkörpern und Extrudaten.
9. Verwendung des Polycarbonats nach Anspruch 7 für die Herstellung von Blends mit anderen thermoplastischen Kunststoffen wie ABS und verschiedene Polyester.
10
10. Formkörper und Extrudate aus Polycarbonat gemäß Anspruch 7.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/09237
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J11/06 C08G64/42		
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 C08J C08G		
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) WPI Data, EPO-internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 33 132 A (BAYER AG) 25 January 2001 (2001-01-25) page 5, line 8 - line 34 -----	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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. *A* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 November 2002		Date of mailing of the international search report 20/11/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5518 Patentplan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3010		Authorized officer Decocker, L

Form PCT/IB/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational Application No.
PCT/EP 02/09237

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19933132 A	25-01-2001	DE 19933132 A1	25-01-2001
		AU 6432200 A	05-02-2001
		BR 0012577 A	16-04-2002
		CN 1361802 T	31-07-2002
		NO 0105866 A1	25-01-2001
		EP 1203041 A1	08-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/09237
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J11/06 C08G64/42		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J C08G		
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) WPI Data, EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	DE 199 33 132 A (BAYER AG) 25. Januar 2001 (2001-01-25) Seite 5, Zeile 8 - Zeile 34 -----	1-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen. <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist.... *E* älteres Dokument, das jedoch aus am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist. *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beseitigt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgedr.) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung ohne Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht. *P* Veröffentlichung, die von dem internationalen Anmeldedatum, aber auch 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 erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden. *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger 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 14. November 2002		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 20/11/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 6018 Patentlaan 2 NL - 2000 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Reaktionsdeklarator Decocker, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
 Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Abkürzungen
 PCT/EP 02/09237

Im Recherchenbericht angeführtes Patentsdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19933132 A	25-01-2001	DE 19933132 A1	25-01-2001
		AU 6432200 A	05-02-2001
		BR 0012577 A	16-04-2002
		CN 1361802 T	31-07-2002
		NO 0105866 A1	25-01-2001
		EP 1203041 A1	08-05-2002

Formblatt PCT/ISA/210 (Antrag Patentfamilie) Juli 1992

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ハイニンリッヒ・ヘンゼン

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 2 2 8 デュースブルク、アカーツィエンホーフ 1 5 番

(72)発明者 ウヴェ・フックス

ドイツ連邦共和国デー - 4 6 5 1 9 アルペン、アム・マリーエンシュティフト 3 0 番

(72)発明者 ジルケ・クラッチュマー

ドイツ連邦共和国デー - 6 0 4 8 8 フランクフルト、イム・フォーゲルザング 1 1 番

(72)発明者 マンフレート・シュラウト

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 9 クレーフェルト、シャイフゲンスヴェーク 3 0 番

Fターム(参考) 4J029 AA09 AB04 AB07 AE01 BB13 HC03 JE17 KB16 KE02 KE05

KG03 KH08 KJ01 KJ02