



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 23 837 T2 2008.10.23

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 451 247 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 23 837.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US02/39295

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 795 787.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/050179

(86) PCT-Anmeldetag: 09.12.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 19.06.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 01.09.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 28.11.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 23.10.2008

(51) Int Cl.⁸: C08K 5/103 (2006.01)

C08L 23/20 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

16334 10.12.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Topas Advanced Polymers, Inc., Florence, K.Y., US

(72) Erfinder:

HAMMOND, Douglas A., D121 Glendale, CA 91502,
US; HEUKELBACH, Dirk, 64331 Weiterstadt, DE

(74) Vertreter:

Ackermann, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
60313 Frankfurt

(54) Bezeichnung: CYCLOOLEFIN COPOLYMER HARZE MIT VERBESSERTEN OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

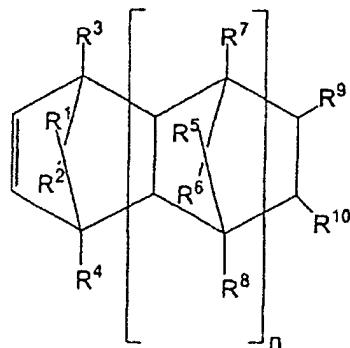
Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****1. Technisches Gebiet**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Cycloolefincopolymer-Harze (COC-Harze) zur Verwendung bei präzisionsoptischen Anwendungen.

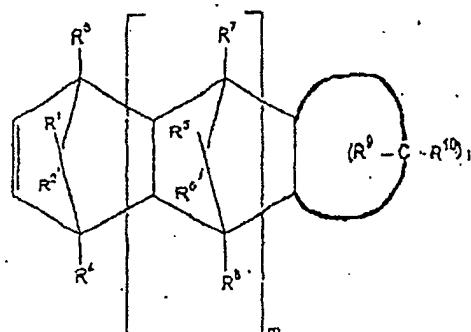
2. Stand der Technik

[0002] Ein oder mehrere Cycloolefincopolymere enthaltende Harze sind zur Verwendung bei verschiedenen optischen Anwendungen, beispielsweise für Optical Disks oder Compact Disks, Informationsaufzeichnungsmedien und -grundplatten, Lichtleitfasern und dergleichen, beschrieben worden. So wird beispielsweise in der US-PS 5,439,722 ein Cycloolefincopolymer aus mindestens einem Cycloolefincopolymer für Aufzeichnungsmedien beschrieben, wobei das Cycloolefincopolymer eine Molmassenverteilung $M_w/M_n <$ etwa 2, ein Molekulargewicht kleiner/gleich etwa 30.000 g/mol und eine Glasübergangstemperatur von etwa 100°C bis 200°C aufweist. In der US-PS 5,439,722 werden auch Elends aus zwei oder mehr COCs beschrieben.

[0003] COC-Zusammensetzungen zur Verwendung in Informationsaufzeichnungsmedien und Informationsaufzeichnungsgrundplatten werden in der US-PS 4,874,808 beschrieben. Im einzelnen werden dort Zusammensetzungen beschrieben, die (A) ein statistisches Copolymer vom Cycloolefin-Typ, das eine Ethylenkomponente und eine Cycloolefinkomponente der allgemeinen Formel



oder



worin n und m jeweils für 0 oder eine positive ganze Zahl stehen, 1 für eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 3 steht, R¹ bis R¹⁰ jeweils für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe stehen, enthält und eine intrinsische Viskosität von 0,05–10 dl/g, gemessen bei 135°C in Dekalin, und eine Erweichungstemperatur von mindestens 70°C aufweist, und (B) ein statistisches Copolymer vom Cycloolefin-Typ, das eine Ethylenkomponente und eine Cycloolefinkomponente, die durch eine der obigen allgemeinen Formeln wiedergegeben wird, enthält und eine intrinsische Viskosität von 0,01–5 dl/g, gemessen bei 135°C in Dekalin, und eine Erweichungstemperatur von weniger als 70°C aufweist, enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente (A) zu Komponente (B) im Bereich von 100/0,1 bis 100/10 liegt. Die Kombination aus Komponente (A) und Komponente (B) soll Zusammensetzungen mit verbesserter Haftung liefern. Außerdem wird in der genannten Patentschrift angegeben, daß die Zusammensetzung neben dem statisti-

schen Copolymer (A) vom Cycloolefin-Typ und dem statistischen Copolymer (B) vom Cycloolefin-Typ Stabilisatoren wie phenolische Antioxidantien, Metallsalze von Fettsäuren und Fettsäureester mehrwertiger Alkohole enthalten kann. In Spalte 15, Zeilen 3 bis 19, wird angegeben, daß "... phenolische Antioxidantien gemäß obiger Illustration in einer Menge von 0,01–10 Gewichtsteilen und vorzugsweise 0,05–3 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Zusammensetzung auf Basis von statistischen Copolymeren vom Cycloolefin-Typ, verwendet werden. Ganz analog werden die Fettsäureester mehrwertiger Alkohole in einer Menge von 0,01–10 Gewichtsteilen und vorzugsweise 0,05–3 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Zusammensetzungen, verwendet."

[0004] In der US-PS 4,874,808 werden Zusammensetzungen speziell exemplifiziert, die ein Cycloolefincopolymer (A) mit einer Erweichungstemperatur im Bereich von 153°C bis 155°C, ein Cycloolefincopolymer (B) mit einer Erweichungstemperatur im Bereich von 39°C bis 45°C, 0,5% Tetrakis[methylen-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]methan (ein phenolisches Antioxidans), 0,05% Zinkstearat und 0,5% Glycerinmonostearat enthalten, wobei die Mengen an phenolischem Antioxidans, Zinkstearat und Glycerinmonostearat sich auf das Gesamtgewicht der COC-Komponenten (A) und (B) beziehen. In der genannten Patentschrift sind Haftungs- und Transparenzdaten angegeben, aber keine Silberstreifenbildungs- und Farbtondaten für diese Zusammensetzungen.

[0005] In der US-PS 4,874,808 sind ferner Zusammensetzungen exemplifiziert, die ein einziges statistisches Copolymer vom Cycloolefin-Typ, 0,05 Gew.-% Zinkstearat, 0,6 Gew.-% eines phenolischen Antioxidans und 0,6 bis 9,6 Gew.-% eines Fettsäureesters eines mehrwertigen Alkohols, der entweder, wie im Fall der Beispiele 16 bis 18, teilverestert oder, wie im Fall von Beispiel 21, vollverestert war, enthalten. Beispiel 19 der genannten Patentschrift exemplifiziert eine Zusammensetzung, die ein einziges statistisches Copolymer vom Cycloolefin-Typ, 0,6 Gew.-% eines phenolischen Antioxidans und 0,05 Gew.-% Zinkstearat enthält; Beispiel 22 exemplifiziert eine Zusammensetzung, die ein einziges statistisches Copolymer vom Cycloolefin-Typ, einen teilveresterten Fettsäureester eines mehrwertigen Alkohols und Zinkstearat enthält. Aus den Zusammensetzungen, die das einzige statistische Copolymer vom Cycloolefin-Typ enthalten, hergestellte Formprüfkörper wurden auf Eigenschaften wie u. a. Farbton (b-Wert) und Silberstreifenbildung untersucht. Aus den Zusammensetzungen, die das phenolische Antioxidans, einen teilveresterten Fettsäureester eines mehrwertigen Alkohols und Zinkstearat enthielten (d. h. den Zusammensetzungen gemäß den Beispielen 16 bis 18), hergestellte Prüfkörper zeigten weniger Silberstreifenbildung und Vergilbung als Funktion des Farbtonwerts „b“ als aus den Zusammensetzungen ohne Antioxidans (d. h. der Zusammensetzung gemäß Beispiel 22) hergestellte Prüfkörper oder aus den Zusammensetzungen ohne den Fettsäureester des mehrwertigen Alkohols (d. h. der Zusammensetzung gemäß Beispiel 19) hergestellte Prüfkörper oder Prüfkörper, die einen vollveresterten Fettsäureester eines mehrwertigen Alkohols enthielten (d. h. die Zusammensetzung gemäß Beispiel 21). Insbesondere hatten aus den Zusammensetzungen 16 bis 18 hergestellte Prüfkörper Farbtonwerte (b-Werte) im Bereich von 1,0 bis 1,2; im Gegensatz dazu hatten aus den Zusammensetzungen 19, 21 und 22 hergestellte Prüfkörper b-Werte im Bereich von 3,0 bis 5,0.

[0006] Für optische Anwendungen, die extreme Klarheit erfordern, ist es wünschenswert, Silberstreifenbildung und Vergilbung zu minimieren. Auf der Hunter-Farbskala wird die Vergilbung durch den Hunter-b-Farbwert wiedergegeben. Für präzisionsoptische Anwendungen, wie beispielsweise Grundplatten für optische Anzeigen, Lichtverstärkungsplatten, Präzisionslinsen, lichtemittierende Dioden, Lichtwellenleiter und dergleichen, sind Cycloolefincopolymer-Harze mit Hunter-b-Farbwerten von weniger als 1,0 gewünscht. Im Rest der Beschreibung und in den Ansprüchen bezieht sich „Hunter-b-Farbwert“ auf den b-Wert eines gemäß der nachstehend angeführten „Hunter-Farbprüfmethode“ geprüften Materials.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0007] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Vergilbung eines Cycloolefincopolymer-Harzes mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) von etwa 100°C bis etwa 220°C durch Einarbeitung eines Fettsäureesters eines mehrwertigen Alkohols und etwa 10 Gew.-% eines zweiten Cycloolefincopolymers mit einer T_g von mehr als etwa 50°C, die aber um mindestens etwa 25°C unter der Glasübergangstemperatur des ersten Cycloolefincopolymers liegt, verringert werden kann. Außerdem stellt sich heraus, daß das resultierende Harz eine verringerte Silberstreifenbildung (die auch als „Splaying“ bezeichnet wird) und Trübung aufweist. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung in einer Ausführungsform ein Cycloolefincopolymer-Harz mit einem Hunter-b-Farbwert von weniger als 1,0, enthaltend:

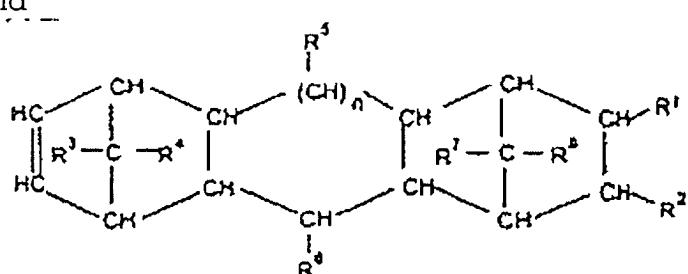
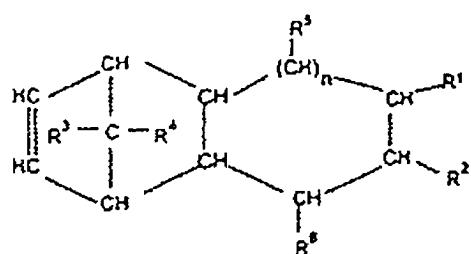
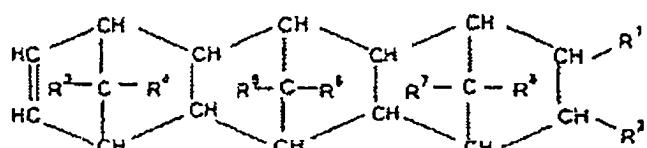
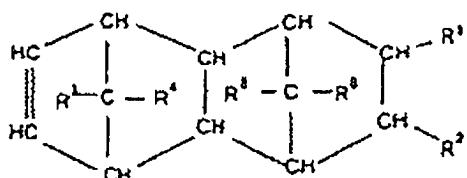
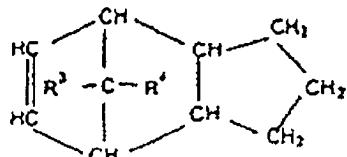
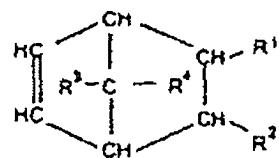
- (a) ein erstes Cycloolefincopolymer mit einer Glasübergangstemperatur von 100°C bis 220°C und einer intrinsischen Viskosität von 5 bis 1000 ml/g, gemessen in Dekalin bei 135°C,
- (b) bis zu etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, eines zweiten Cycloolefincopoly-

mers mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als etwa 50°C und einer intrinsischen Viskosität von 1 bis 500 ml/g, gemessen in Dekalin bei 135°C, und
(c) 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, mindestens eines Gleitmittels aus der Gruppe bestehend aus Fettsäureestern aliphatischer mehrwertiger Alkohole,

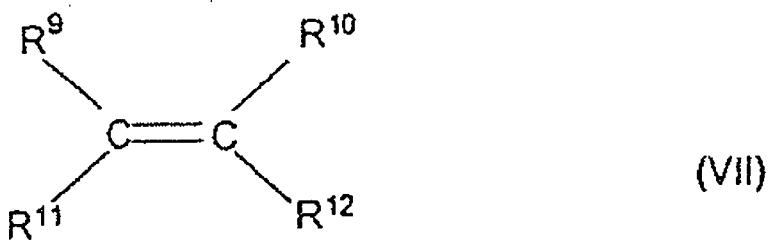
mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur des zweiten Cycloolefincopolymers um mindestens 25°C unter der Glasübergangstemperatur des ersten Cycloolefincopolymers liegt, und wobei das Harz weitgehend frei von Zinkstearat ist.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die bei der Ausübung der vorliegenden Erfindung verwendeten Cycloolefincopolymere sind statistische Copolymeren, die von (a) mindestens einem Cycloolefin aus der Gruppe bestehend aus:



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander unter Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkylgruppen, C_6-C_{20} -Arylgruppen, F, Cl, Br und I ausgewählt sind und n für eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 5 steht;
(b) einem nichtcyclischen 1-Olefin der Formel:



worin R⁹ bis R¹² unabhängig voneinander unter Wasserstoff und C₁-C₈-Alkylgruppen ausgewählt sind; und gegebenenfalls (c) einem Cycloolefin der Formel:



worin m für eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 10 steht, abgeleitete Einheiten enthalten. Von besonderem Interesse sind bei der Ausübung der vorliegenden Erfindung Cycloolefincopolymere mit Einheiten, die sich von Ethylen und einem Copolymer der Formel I ableiten.

[0009] Das erste Cycloolefincopolymer hat eine Glasübergangstemperatur von 100°C bis 220°C, wobei Copolymere mit Glasübergangstemperaturen von 100°C bis 185°C und insbesondere von 100°C bis 160°C von besonderem Interesse sind, da sie bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen verarbeitet werden können. Wünschenswerterweise ist die Molmassenverteilung (M_w/M_n) des ersten Cycloolefincopolymers kleiner als 2.

[0010] Zur Vermeidung von Zusammensetzungen mit unerwünscht verringriger Verwendungstemperatur sollte das zweite Cycloolefincopolymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als etwa 50°C aufweisen, mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur des zweiten Cycloolefincopolymers um mindestens 25°C unter der Glasübergangstemperatur des ersten Cycloolefincopolymers liegt. Von besonderem Interesse ist es bei der Ausübung der vorliegenden Erfindung, als zweites Cycloolefincopolymer ein Copolymer mit einer Glasübergangstemperatur von etwa 55°C bis etwa 85°C und insbesondere etwa 55°C bis etwa 70°C einzusetzen; man kann jedoch auch Copolymere mit höheren Glasübergangstemperaturen als zweites Cycloolefincopolymer einsetzen, wenn das erste Cycloolefincopolymer eine höhere Glasübergangstemperatur aufweist, beispielsweise eine Glasübergangstemperatur von mehr als 185°C, und höhere Verwendungstemperaturen gewünscht sind. Bei vielen Anwendungen, die Hochtemperaturtauglichkeit erfordern, beispielsweise Informatiōnspeichergrundplatten, Präzisionslinsen, Lichtwellenleiter und dergleichen, ist es wünschenswert, in der resultierenden Zusammensetzung eine Tg von mindestens etwa 130°C beizubehalten.

[0011] Die Herstellung von Cycloolefincopolymeren ist in der Technik gut bekannt und beispielsweise in den US-Patentschriften 4,874,808 und 5,439,722, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben. Die Cycloolefincopolymere können bei Temperaturen von -78°C bis 200°C und Drücken von 0,01 bis 200 bar mit einem oder mehreren Katalysatorsystemen, die mindestens eine Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Cokatalysator und gegebenenfalls ein Substratmaterial enthalten, hergestellt werden. Zur Verwendung als derartige Übergangsmetallverbindungen sind Metallocene gut geeignet. Cycloolefincopolymere und Katalysatorsysteme, die bei ihrer Herstellung verwendet werden können, sind beispielsweise in den US-Patentschriften 5,008,356, 5,087,677, 5,371,158 und 5,324,801 beschrieben.

[0012] Zur Verringerung der Trübung und Maximierung der Verträglichkeit ist es wünschenswert, daß sich das erste und das zweite Cycloolefincopolymer von Cycloolefin-Ausgangsstoffen ableiten, die chemisch weitgehend gleich sind. So leitet sich beispielsweise dann, wenn sich das erste Cycloolefincopolymer von Ethylen und Norbornen ableitet, das zweite Cycloolefincopolymer vorzugsweise ebenfalls von Ethylen und Norbornen ab. Ferner ist es für die Mischbarkeit von Vorteil, daß die Herstellung jedes cyclischen Oleins zu einer ähnlichen Verteilung von Polyethylen- und Polynorbornen-Blöcken führt, was im allgemeinen durch die Verwendung gleicher oder ähnlicher Katalysatoren erreicht wird.

[0013] Das zweite Cycloolefincopolymer liegt in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vor. Von besonderem Interesse sind bei der Ausübung der vorliegenden Erfindung Zusammensetzungen, die das zweite Cycloolefincopolymer in Mengen von etwa 0,5 bis etwa 5 Gewichtsprozent und insbesondere von etwa 2 bis etwa 5 Ge-

wichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthalten.

[0014] Bei den zur Verwendung bei der Ausübung der vorliegenden Erfindung geeigneten Fettsäureestern handelt es sich um Fettsäureester aliphatischer mehrwertiger Alkohole. Bevorzugt sind Fettsäureester, die durch Reaktion zwischen einer gesättigten natürlichen oder synthetischen Fettsäure und einem mehrwertigen Alkohol mit mindestens drei Hydroxylgruppen, wie zur teilweisen oder vollständigen Veresterung der Hydroxylgruppen des mehrwertigen Alkohols, erhältlich sind. Beispiele für derartige Fettsäuren sind C₁₂- bis C₅₀-Fettsäuren, wie beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachidinsäure, Behensäure, Ölsäure und dergleichen, wobei C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren von besonderem Interesse sind. Die in Rede stehenden Fettsäuren können sich aus der Umsetzung von Gemischen derartiger Fettsäuren und aliphatischer mehrwertiger Alkohole ableiten. Beispiele für geeignete mehrwertige Alkohole sind Glycerin, Diglycerin, Pentaerythrit, Sorbitol und dergleichen und Gemische davon. Zu den geeigneten Fettsäureestern gehören beispielsweise Glycerinmonolaurat, Glycerinmonostearat, Glycerindistearat, Pentaerythritdistearat, Pentaerythrit-tetrastearat, Sorbitolmonolaurat, Sorbitolmonostearat und dergleichen und Gemische davon. Bevorzugt sind Fettsäureester von Pentaerythrit, insbesondere Pentaerythrittetraestearat und Pentaerythritdistearat. Fettsäureester sind im Handel von zahlreichen Zulieferern erhältlich; Beispiele hierfür sind Produkte, die von Lonaz Inc. unter den Handelsnamen Glycolube® P und Glycolube® 155 erhältlich sind. Die Fettsäureester liegen in den in Rede stehenden Zusammensetzungen im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vor.

[0015] Es wurde nun gefunden, daß durch Kombination der Cycloolefincopolymer- und Fettsäureester-Komponenten in den oben angegebenen Mengen Zusammensetzungen mit einem Hunter-b-Farbwert von weniger als 1,0 und vorzugsweise weniger als 0,8 bereitgestellt werden können. In bestimmten bevorzugten Ausführungsformen liefert die Kombination der in Rede stehenden Polyolefin- und Fettsäureester-Komponenten Zusammensetzungen, die bei Verarbeitung zu Formteilen ein im wesentlichen farbloses oder „wasserklares“ Aussehen besitzen.

[0016] Gewünschtenfalls können die in Rede stehenden Zusammensetzungen ein oder mehrere zusätzliche fakultative Additive enthalten, wie beispielsweise Antioxidantien, Stabilisatoren und dergleichen, vorausgesetzt, daß derartige Additive die optischen Eigenschaften der Zusammensetzung nicht auf unerwünschte Weise beeinflussen. Zur Verwendung in den in Rede stehenden Zusammensetzungen geeignete Antioxidantien sind u. a. phenolische Antioxidantien, Phosphit-, Phosphonit- und Lacton-Antioxidantien und Gemische davon. Es folgen Beispiele für einige der zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung geeignete Antioxidantien: Tetrakis[methylen(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]methan; Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat; Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit und dergleichen. Sofern vorhanden, liegt die Gesamtmenge derartiger zusätzlicher fakultativer Additive typischerweise nicht über 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. In aller Regel beträgt die Gesamtmenge derartiger zusätzlicher fakultativer Additive, sofern vorhanden, 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0017] Die Zugabe von Metallsalzen, beispielsweise Metallsalzen von Fettsäuren, z. B. Zinkstearat, kann zur Verfärbung der resultierenden Zusammensetzung führen. Daher muß die Zusammensetzung weitgehend frei von Zinkstearat sein.

[0018] Die Zusammensetzungen können durch herkömmliche Schmelzemischtechniken hergestellt werden, bei denen die Cycloolefincopolymere, der Stabilisator und, sofern vorhanden, zusätzliche Additive bei erhöhter Temperatur und Scherung vereinigt werden. Die Reihenfolge, in der die verschiedenen Zusammensetzungskomponenten vereinigt werden, ist nicht kritisch; gewünschtenfalls können die Komponenten in einem einzigen Schritt oder in mehreren Schritten vereinigt werden. In der Regel erfolgt die Herstellung der Zusammensetzungen durch Extrusionscompoundieren der Komponenten bei Schmelztemperaturen von etwa 240°C bis etwa 270°C, je nach den speziell verwendeten Komponenten und ihren relativen Mengen. Bei einem anderen Herstellungsverfahren werden alle Additive während der Polymerherstellung über eine Lösung zugegeben. Hierbei werden die Stabilisatoren in einer geeigneten Lösung gelöst und vor der abschließenden Entgasung und Pelletierung in die Polymer/Lösungsmittel-Mischung dosiert. Dieses Verfahren gewährleistet eine sehr einheitliche Verteilung der Komponenten, speziell die Verteilung des Cycloolefins mit niedriger Tg in dem Cycloolefin mit höherer Tg.

[0019] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich zur Verwendung bei der Herstellung von präzisionsoptischen Formkörpern einschließlich beispielsweise Informationsspeichermedien wie CD, DVD, CD-R, DVD-R, DVD-RW, DVD-R+W, DVD-RAM, Linsen, Grundplatten für optische Anzeigen, Lichtverstär-

kungsplatten, LEDs, Spiegel, Prismen und Lichtwellenleiter.

[0020] In einer Ausführungsform von besonderem Interesse betrifft die vorliegende Erfindung ein Cycloolefin-Harz mit einem Hunter-b-Farbwert von weniger als 0,8, im wesentlichen bestehend aus:

- (a) einem ersten Cycloolefincopolymer mit einer Glasübergangstemperatur von 120°C bis 160°C und einer intrinsischen Viskosität von etwa 5 bis etwa 1000 ml/g, gemessen in Dekalin bei 135°C,
- (b) bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, eines zweiten Cycloolefincopolymers mit einer Glasübergangstemperatur von 55°C bis 85°C und einer intrinsischen Viskosität von 1 bis etwa 500 ml/g, gemessen in Dekalin bei 135°C,
- (c) 0,05 bis etwa 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, mindestens eines Fettsäureesters eines mehrwertigen Alkohols und
- (d) gegebenenfalls bis zu 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, eines Antioxydans.

BEISPIELE

[0021] Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern, ohne sie in irgendeiner Weise einzuschränken. Sofern nicht anders vermerkt, beziehen sich alle Teile- und Prozentangaben auf das Gewicht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0022] Durch Extrusionscompoundierung der in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten in den dort angegebenen Mengen in einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder von Werner and Pfeiderer mit einem Schneckendurchmesser von 30 mm wurden Harze hergestellt. Die Schmelzetemperatur wurde bei ungefähr 260°C gehalten. Über dem Einzugsteil wurde Stickstoff zur Minimierung von oxidativem Abbau verwendet. Die Harze wurden extrudiert, aufgefangen und pelletiert.

[0023] In Tabelle 1 werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

COC 1	Cycloolefincopolymer Topas®, Qualität 5013 (Tg 145°C), erhältlich von Ticona, dem Geschäftsbereich Technische Kunststoffe der Celanese AG.
COC 2	Cycloolefincopolymer Topas®, Qualität „TM“ (Tg 65°C), erhältlich von Ticona, dem Geschäftsbereich Technische Kunststoffe der Celanese AG.
PETS	Pentaerythrittetraestearat
PEDS	Pentaerythritdistearat
Znst	Zinkstearat

[0024] Die Harze wurden zu Prüfkörpern (Scheiben mit einem Durchmesser von 2,5 Zoll (6,35 cm) und einer Dicke von 1/8 Zoll (0,32 cm), geformt mit einem Vollkörper-Seitenanschnitt; und/oder Scheiben mit einem Durchmesser von 4 Zoll (10,16 cm) und einer Dicke von 1/8 Zoll (0,32 cm), ebenfalls geformt mit einem Vollkörper-Seitenanschnitt) geformt. Die Scheiben mit einem Durchmesser von 4 Zoll (10,16 cm) wurden auf einer NCIII-Spritzgießmaschine von Demag mit einer Kapazität von 94 Kubikzentimeter und einer Allzweckschnecke mit einem Schneckendurchmesser von 32 mm und einer bis zur Güte SPE Nr. 1 endbearbeiteten Form geformt. Dabei wurden die folgenden Formgebungsbedingungen verwendet:

Schmelzetemperatur: 240°C

Formtemperatur: 120°C

Schneckengeschwindigkeit: 125 U/min

Zykluszeit: 40 Sekunden

Injectionsgeschwindigkeit: 25 mm/s

[0025] Die Scheiben mit einem Durchmesser von 2,5 Zoll (6,35 cm) wurden auf einer All-Rounder-220-110-Spritzgießmaschine von Arburg mit einer Kapazität von 63 Kubikzentimeter und einer Allzweckschnecke mit einem Schneckendurchmesser von 25 mm und einer bis zur Güte SPE Nr. 1 endbearbeiteten Form geformt. Dabei wurden die folgenden Formgebungsbedingungen verwendet:

Schmelzetemperatur: 240°C

Formtemperatur: 120°C

Schneckengeschwindigkeit: 150 U/min

Zykluszeit: 30 Sekunden

Injectionsgeschwindigkeit: 25 mm/s

[0026] Die Beurteilung des Splays erfolgte durch visuelle Untersuchung der Scheiben mit einem Durchmes-

ser von 4 Zoll (10,16 cm) und einer Dicke von 1/8 Zoll (0,32 cm). Die Splay-Daten der Formprüfkörper sind in Tabelle 1 angegeben.

[0027] Die Beurteilung der Farbe erfolgte auf einem Macbeth-Color-Eye-CE7000-Spektralphotometer (Fa. Gretagmacbeth) mit Messung der L-, a- und b-Werte gemäß ASTM-Methode E1348 (D65-Lichtquelle; 10-Grad-Beobachter) an den wie oben beschrieben geformten Scheiben mit einem Durchmesser von 2,5 Zoll (6,35 cm) und einer Dicke von 1/8 Zoll (0,32 cm), wobei eine derartige Verfahrensweise zur Farbbeurteilung hier als „Hunter-Farbprüfmethode“ bezeichnet wird. Das Spektralphotometer wurde auch zur Messung des Gelbwerts (YI, yellowness index) der Prüfkörper gemäß ASTM E313 (D65-Lichtquelle; 10-Grad-Beobachter) verwendet. Zur Messung der Trübung auf demselben Instrument wurde der Prüfkörper so in einen mit der indexgleichen Flüssigkeit Benzylalkohol gefüllten Behälter eingebracht, daß die Oberfläche des Prüfkörpers vollständig mit der Flüssigkeit benetzt ist. Die angegebenen Trübungswerte geben die Subtraktion des an dem flüssigkeitsgefüllten Probenhalter ohne die Probe gemessenen Werts von der gleichen Anordnung mit eingebrachter Probe wieder. Die Hunter- a-, -b- und -L-Werte sowie die YI- und Trübungsdaten der Formprüfkörper sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

BEISPIEL	KOMPONENTE (GEW.-%)					SPLAY-DATEN
	COC1	COC2	PETS	PEDS	Znst	
V ₁	100,0	-	-	-	-	Splay auf der ganzen Oberfläche.
V ₂	97,5	2,5	-	-	-	Splay auf dem größten Teil der Oberfläche.
V ₃	99,9	-	0,1	-	-	Splay auf dem größten Teil der Oberfläche.
V ₄	97,45	2,5	-	-	0,05	-
V ₅	96,85	2,5	-	0,6	0,05	-
E ₁	97,4	2,5	0,1	-	-	Viel weniger Splay als bei V ₁ , V ₂ und V ₃ .
E ₂	97,5	2,5	-	0,1	-	-

Tabelle 2

ZUSAMMENSETZUNG	YI	TRÜBUNG (%)	HUNTER-FARBWERT		
			L	A	B
V ₄	1,83	0,484	95,58	-0,18	1,28
V ₅	1,71	0,48	95,18	-0,13	1,14
E ₁	0,94	0,001	96,28	-0,1	0,7
E ₂	0,93	0,001	96,19	-0,08	0,7

Patentansprüche

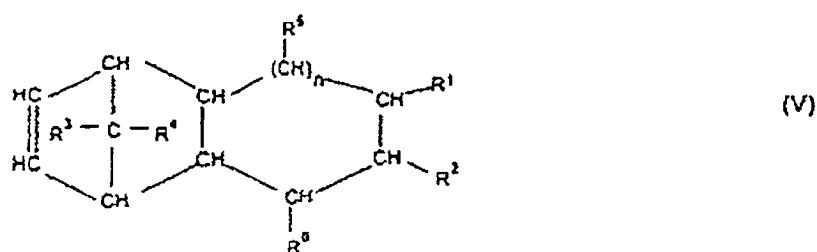
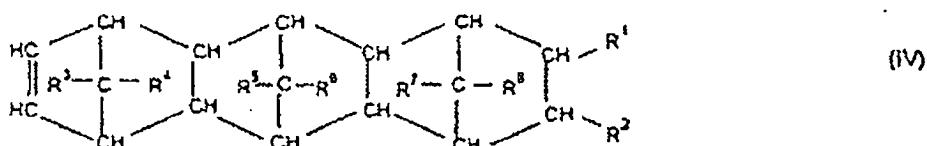
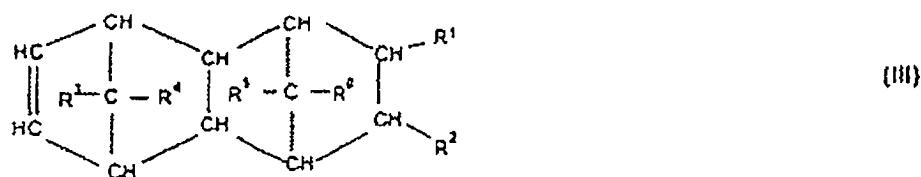
1. Cycloolefincopolymer-Harz mit einem Hunter-b-Farbwert von weniger als 1,0, enthaltend:
(a) ein erstes Cycloolefincopolymer mit einer Glasübergangstemperatur von 100°C bis 220°C und einer intrin-

sischen Viskosität von 5 bis 1000 ml/g, gemessen in Dekalin bei 135°C,

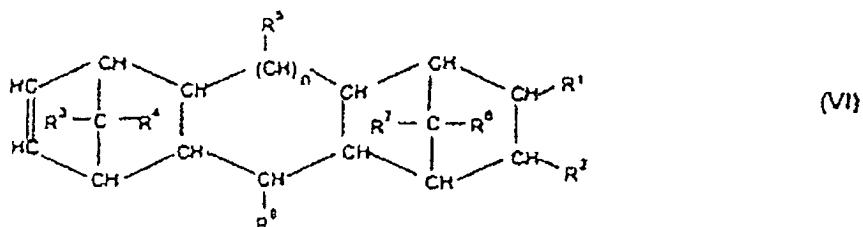
(b) bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, eines zweiten Cycloolefincopolymers mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als 50°C und einer intrinsischen Viskosität von 1 bis 500 ml/g, gemessen in Dekalin bei 135°C, und

(c) 0,01 bis 3%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, mindestens eines Gleitmittels aus der Gruppe bestehend aus Fettsäureestern aliphatischer mehrwertiger Alkohole, mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur des zweiten Cycloolefincopolymers um mindestens 25°C unter der Glasübergangstemperatur des ersten Cycloolefincopolymers liegt, und wobei das Harz weitgehend frei von Zinkstearat ist.

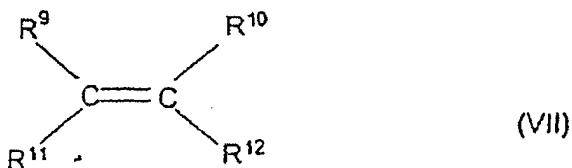
2. Harz nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem ersten und dem zweiten Cycloolefincopolymer um statistische Copolymeren handelt, die von (a) mindestens einem Cycloolefin aus der Gruppe bestehend aus:



und



worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander unter Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkylgruppen C₆-C₂₀-Arylgruppen, F, Cl, Br und I ausgewählt sind und n für eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 5 steht; (b) einem nichtcyclischen 1-Olefin der Formel:



worin R⁹ bis R¹² unabhängig voneinander unter Wasserstoff und C₁-C₈-Alkylgruppen ausgewählt sind; und gegebenenfalls (c) einem Cycloolefin der Formel:



worin m für eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 10 steht, abgeleitete Einheiten enthalten.

3. Harz nach Anspruch 2, bei dem das zweite Cycloolefincopolymer in einer Menge von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, vorliegt und das Gleitmittel in einer Menge von 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, vorliegt.

4. Harz nach Anspruch 3, bei dem das erste Cycloolefincopolymer eine Tg von 100°C bis 185°C aufweist und das zweite Cycloolefincopolymer eine Tg von 55°C bis 70°C aufweist.

5. Harz nach Anspruch 4, bei dem das erste und das zweite Cycloolefincopolymer Einheiten enthalten, die sich von Ethylen und einem Copolymer der Formel



ableiten.

6. Harz nach Anspruch 1 mit einem Hunter-b-Farbwert von weniger als 0,8.

7. Harz nach Anspruch 1, bei dem das Gleitmittel aus der Gruppe bestehend aus Pentaerythrittetraestearat, Pentaerythritdistearat und Mischungen davon ausgewählt ist.

8. Harz nach Anspruch 7, bei dem es sich bei dem Gleitmittel um Pentaerythrittetraestearat handelt.

9. Cycloolefin-Harz mit einem Hunter-b-Farbwert von weniger als 0,8, im wesentlichen bestehend aus: (a) einem ersten Cycloolefincopolymer mit einer Glasübergangstemperatur von 120°C bis 160°C und einer intrinsischen Viskosität von 5 bis 1000 ml/g, gemessen in Dekalin bei 135°C,

(b) etwa 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, eines zweiten Cycloolefincopolymers mit einer Glasübergangstemperatur von 55°C bis 85°C und einer intrinsischen Viskosität von 1 bis 500 ml/g, gemessen in Dekalin bei 135°C,

(c) 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, mindestens eines Fettsäureesters eines mehrwertigen Alkohols und

(d) gegebenenfalls bis zu 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, eines Antioxidans, wobei das Harz weitgehend frei von Zinkstearat ist.

10. Harz nach Anspruch 9, bei dem das zweite Cycloolefincopolymer eine Tg von 55°C bis 70°C aufweist.

11. Harz nach Anspruch 10, bei dem die Molmassenverteilung (M_w/M_n) des ersten Cycloolefincopolymers

kleiner als 2 ist.

12. Harz nach Anspruch 11, bei dem das zweite Cycloolefincopolymer in einer Menge von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, vorliegt.

13. Harz nach Anspruch 10, bei dem das erste und das zweite Cycloolefincopolymer sich von Cycloolefin-Ausgangsstoffen ableiten, die chemisch weitgehend gleich sind.

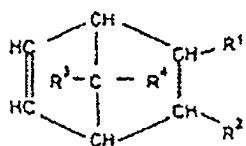
14. Harz nach Anspruch 13, bei dem das erste und das zweite Cycloolefincopolymer sich von Ethylen und Norbornen ableiten.

15. Harz nach Anspruch 9, das weitgehend frei von Metallsalzen von Fettsäuren ist.

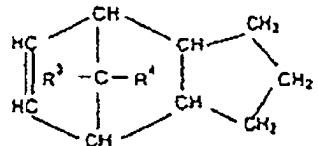
16. Harz nach Anspruch 13, bei dem das Gleitmittel in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harzes, vorliegt.

17. Harz nach Anspruch 13, bei dem das Antioxidans mindestens ein phenolisches Antioxidans umfaßt.

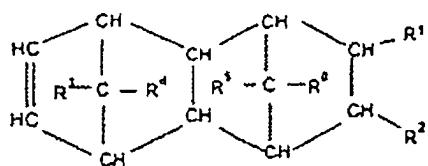
18. Harz nach Anspruch 9, bei dem es sich bei dem ersten und dem zweiten Cycloolefincopolymer um statistische Copolymer handelt, die von Ethylen und mindestens einem Cycloolefin aus der Gruppe bestehend aus:



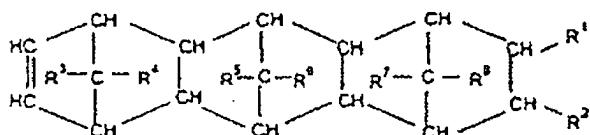
(I)



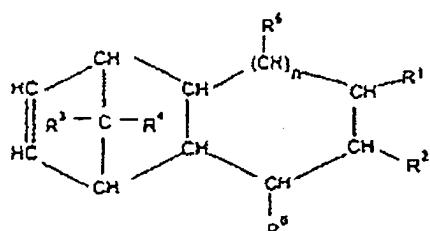
(II)



(III)

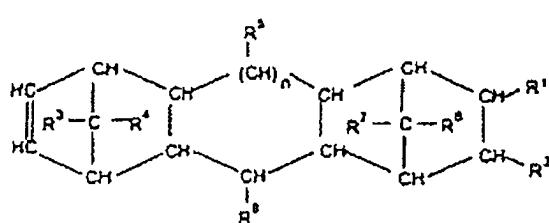


(IV)



(V)

und



(VI)

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander unter Wasserstoff-, C_1-C_{20} -Alkylgruppen, C_6-C_{20} -Arylgruppen, F, Cl, Br und I ausgewählt sind und n für eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 5 steht, abgeleitete Einheiten enthalten.

19. Formkörper für optische Anwendungen aus dem Harz gemäß Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen