



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 16 768 T2** 2006.02.23

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 216 272 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 16 768.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/21573**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 953 875.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/016224**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.06.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **15.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/00** (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

152010 P 01.09.1999 US

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

VAN NUFFEL, T., Claude, B-9041 Oostakker, BE

(54) Bezeichnung: **POLYCARBONATZUSAMMENSETZUNGEN, DIE CYANACRYLSÄUREESTERVERBINDUNGEN
ENTHALTEN**

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 eingelegt, 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

[0001] Polycarbonatharze bieten ein ausgezeichnetes Gleichgewicht der Eigenschaften im Hinblick auf Lichtdurchlässigkeit, Zähigkeit, Formbeständigkeit und Wärmebeständigkeit. Diese Eigenschaften machen Polycarbonat ideal geeignet für die Herstellung vieler Arten von gepreßten, geformten oder anderweitig gefertigten Gegenständen, insbesondere mit Schichten oder sonstigen Strukturen, und von Teilen zur Verwendung bei Glaserarbeiten und sonstigen Anwendungen im Freien. Wie die meisten organischen Polymere zerfallen Polycarbonate jedoch, wenn sie ultraviolettem Licht ausgesetzt sind. Da das Polycarbonat bedeutende Mengen an energiereichem Licht absorbiert und zu zerfallen beginnt, wird es bekanntlich gelb und trüb und verliert seine Zähigkeit. Da Polycarbonate ihren Wert und ihre Brauchbarkeit zum großen Teil ihren ausgezeichneten optischen Eigenschaften verdanken, d.h. geringe Farbe und hohe Klarheit, müssen sie unbedingt vor UV-Strahlung geschützt werden.

[0002] Die Verwendung verschiedener Arten von UV-Absorbern bei der Stabilisierung von Polymeren ist wohlbekannt. Siehe zum Beispiel das US-Patent Nr. 3,215,725 (Bis-cyanodiphenylacrylsäureester); das US-Patent Nr. 4,812,498 (Bis-benzotriazole); das US-Patent Nr. 5,288,778; das GB-Patent Nr. 2,290,745 und die EP 825,226 (Triazinverbindungen); das US-Patent Nr. 5,821,380 (multifunktionelle 2-Cyanoacrylsäureester); die EP 68,327 (zyklische Iminoester, die auch als Benzoxazinone bezeichnet werden) und die EP 110,221 (Benzophenone und Benzotriazole). Die Wirkung dieser Stabilisatoren besteht darin, einfallende UV-Strahlung zu absorbieren und die absorbierte Energie auf eine zerstörungsfreie Art zu verteilen. Ihre Wirksamkeit beim Verhindern eines durch UV-Strahlung bedingten Zerfalls des Polymers hängt insgesamt von zahlreichen Faktoren ab, einschließlich des Absorptionsvermögens, der Kompatibilität, Stabilität und Verteilung in dem Polymer. Ihre Wirksamkeit hinsichtlich der UV-Absorption ist abhängig von ihrer Konzentration in dem Polymer, vor allem in der Nähe der Oberfläche. Die Konzentration des UV-Absorbers in der Nähe der Oberfläche des Polymers ist sehr wünschenswert, um das Eindringen von UV-Licht zu verhindern, und wird als effizienter und kostengünstiger angesehen als die Verteilung des UV-Absorbers im Kern des Polymers.

[0003] Für eine wirksame UV-Stabilisierung von Polymeren ist es daher entscheidend, nach der Verarbeitung und auf lange Sicht gesehen wirksame Konzentrationen von UV-Absorbern in der Nähe der Oberfläche zu haben. Sowohl chemische als auch physikalische Verluste des UV-Absorbers werden die Konzentration von UV-Absorbern in Polymeren beeinflussen. Chemische Verluste resultieren aus den thermischen, photooxidativen und oxidativen Reaktionen, die die Verbindungen selbst unwirksam machen bzw. verbrauchen. Ein physikalischer Verlust des UV-Absorbers bedeutet den Materialabtrag von der Oberfläche durch Verdampfen oder Lösen, der nicht kompensiert wird durch seinen Ersatz in der Oberflächenschicht durch Diffusion aus dem Kernpolymer.

[0004] Wenn UV-Absorber physikalisch aus Polymeren verlorengehen, kann dies zu unerwünschten Wirkungen wie zum Beispiel Rauchen oder Belagbildung beim Folienstrangpressen oder Saften und Formschwitzen beim Spritzgießen führen. Alle diese Phänomene werden zu verminderten UV-Absorberkonzentrationen in dem Harz und zu verminderten Produktionsraten infolge häufiger, notwendiger Reinigungsmaßnahmen an den Geräten führen. Eine verbesserte Retention eines UV-Absorbers sorgt dagegen für eine wirksamere Stabilisierung bei dem gewünschten Verwendungszweck und auch für eine bessere Verarbeitbarkeit infolge verminderter Rauchens, Formschwitzens und Saftens und verminderter Belagbildung.

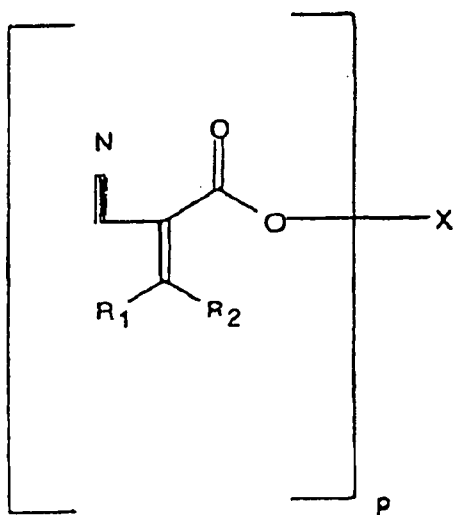
[0005] Zur Verbesserung der UV-Beständigkeit von Polycarbonat wurden verschiedene Verfahren eingesetzt. Übliche Methoden bestehen darin, UV-Absorber als Zusätze in dem Polycarbonat zu verwenden und Oberflächenschichten oder sonstige Oberflächenbehandlungen aufzubringen, um Strukturen herzustellen, wo die UV-Absorber in den Oberflächen- bzw. Außenschichten konzentriert werden können, um zu verhindern, daß UV-Strahlung tiefer in die Hauptdicke der Polycarbonatschicht eindringt und diese zerfallen läßt. Es wurde eine Anzahl von Verfahren und Techniken entwickelt, um UV-Absorber nahe- bei oder an der Oberfläche polymerer Materialien zu konzentrieren. Dazu gehören die Oberflächenimprägnierung (siehe zum Beispiel die US-Patente Nr. 3,309,220; 3,043,709; 4,861,664 und 4,937,026); das Beschichten eines Kunststoffgegenstands mit Lösungen, die thermoplastische Harze und UV-Absorber enthalten (siehe zum Beispiel die US-Patente Nr. 4,668,588 und 4,353,965); das thermische Aufkleben von Folienschichten (siehe zum Beispiel die JP 07-9,560); und die Koextrusion (siehe zum Beispiel die Europäischen Patentveröffentlichungen EP 110,221, EP 247,480, EP 320,632, EP 338,355 und EP 825,226; das GB-Patent Nr. 2,290,745 und die US-Patente Nr. 4,264,680 und 5,108,835). Bei diesen und anderen Veröffentlichungen zum Thema Koextrusion liegt die Betonung auf der Verwendung von Verbindungen mit höherem Molekulargewicht und niedrigerer Flüchtigkeit, wenn diese in höheren Konzentrationen in koextrudierten Oberflächenschichten verwendet werden.

[0006] Außerdem ist es allgemein bekannt, Polycarbonatzusammensetzungen verschiedene andere Arten von zusätzlichen Stabilisatoren beizumengen, um eine Verfärbung des Polymers und des fertigen Gegenstands während der Verarbeitung und bei der Endanwendung zu verhindern. Die US-Patent Nr. 4,812,498; 5,288,778 und 5,821,380 sowie das GB-Patent Nr. 2,290,745 lehren alle die Verwendung zahlreicher Co-Stabilisatoren. Die Verwendung von Phosphitstabilisatoren in Kombination mit einem triazinartigen UV-Absorber wurde in EP 825,226 beschrieben. Die JP 10-044,356, die JP 10-044,357 und die JP 10-044,358 lehren die Verwendung einer Polycarbonatharzen zugesetzten oder auf diese aufgetragenen Kombination von triazinartigem UV-Absorber, Phosphit und Stabilisatoren aus behindertem Phenol. Das GB-Patent Nr. 2,322,861 lehrt die Stabilisierung von Polycarbonaten mit Zusätzen vom Benzofuran-2-on-lacton-Typ unter wahlweiser Verwendung eines weiten Bereichs an zusätzlichen Co-Stabilisatoren vieler verschiedener Arten. Im Falle von Polycarbonatformulierungen und vor allem koextrudierbaren Zusammensetzungen, die eine hohe Konzentration von UV-Absorbern enthalten, ist es jedoch immer wünschenswert, verbesserte Kombinationen von physikalischen Eigenschaften, die Verarbeitung betreffenden Eigenschaften und das Aussehen betreffenden Eigenschaften zu haben. Es ist insbesondere wünschenswert, solche verbesserten Harze, verbesserten stabilisierten Gegenstände und verbesserten Verfahren dort zu haben, wo sich die Stabilisatoren weniger verflüchtigen und während und nach der Verarbeitung besser in den Zusammensetzungen und Gegenständen gehalten werden.

[0007] Somit ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, verbesserte Polycarbonatzusammensetzungen und verbesserte gepreßte, geformte oder anderweitig gefertigte Gegenstände mit dem entsprechenden UV-Schutz (Beständigkeit der physikalischen Eigenschaften und des Aussehens) für Anwendungen im Freien bereitzustellen. Außerdem ist es eine Aufgabe, verbesserte Verfahren zur Herstellung dieser verbesserten gepreßten, geformten oder anderweitig gefertigten Gegenstände bereitzustellen.

[0008] Diese Erfindung betrifft eine Polycarbonatharzzusammensetzung nach Anspruch 1. Vorzugsweise umfassen solche Polycarbonatharzzusammensetzungen von 0,05 bis 15 Gew.-% UV-Absorber vom Cyanacrylsäureester-Typ, 20 bis 1500 ppm phosphitartigen Stabilisator, von 10 bis 750 ppm Stabilisator von der Art eines behinderten Phenols und von 5 bis 400 ppm lactonartigen Stabilisator. Polycarbonatharzzusammensetzungen gemäß der Erfindung umfassen wünschenswerterweise mindestens 2 Gew.-% Cyanacrylsäureester-Verbindung bezogen auf das Gewicht von Polycarbonat und werden vorteilhafterweise in Oberflächenschichten verwendet oder anderweitig auf die Oberfläche von Gegenständen, vorzugsweise Gegenständen aus Polycarbonat, aufgetragen.

[0009] Bei einer bevorzugten, alternativen Ausführungsform umfassen die Polycarbonatharzzusammensetzungen eine Cyanacrylsäureesterverbindung gemäß der folgenden Formel:



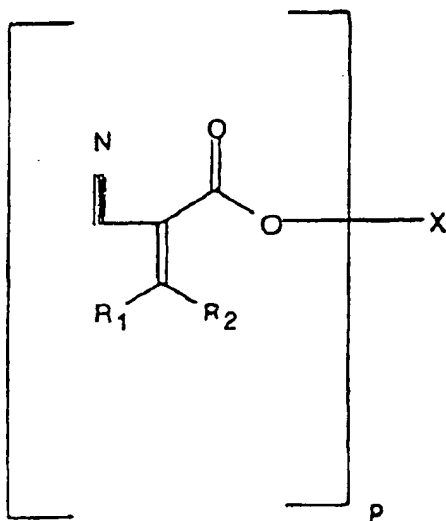
wo die Substituenten R_1 und R_2 jeweils Wasserstoff oder ein Radikal mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern sind und mindestens eines der Radikale R_1 oder R_2 von Wasserstoff verschieden sein muß; p einen Durchschnittswert von mindestens 3 hat; X das Radikal eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und mindestens p Hydroxylgruppen ist, wobei ein cycloaliphatisches Radikal wahlweise 1 oder 2 Heteroatome enthält, und wobei ein aliphatisches Radikal wahlweise durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen ist.

[0010] Bei einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei dieser Erfindung um einen Gegenstand, der aus einer Harzzusammensetzung gemäß obiger Beschreibung gepreßt, geformt oder anderweitig gefertigt ist. Bei weiteren Ausführungsformen zeigt sich, daß diese Arten von Harzzusammensetzungen viele Arten von verbesserten gepreßten, geformten oder anderweitig gefertigten Gegenständen bereitstellen, einschließlich extrudierter Folienstrukturen und Gegenstände oder Strukturen, die blasgeformt, warmgeformt, spritzgegossen, spritzblasgeformt, spritzgeprägt, geschäumt oder folienblasgeformt wurden.

[0011] Es hat sich gezeigt, daß die verbesserten Harzzusammensetzungen und die verbesserten Gegenstände, die hergestellt werden können, eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen UV-Strahlung haben und verbesserte Kombinationen von Grundfarbe, Farbbeständigkeit (Wärmebeständigkeit) und anderen physikalischen Eigenschaften einschließlich einer besonders verbesserten Beständigkeit gegen Rißbildung und besonders verbesserten Oberflächeneigenschaften bereitstellen. Außerdem wurde festgestellt, daß der UV-Absorber und der/die zugesetzte(n) Stabilisator(en), der/die gemäß der vorliegenden Erfindung zugesetzt wurde(n), bei den fertigen Polycarbonatzusammensetzungen/-gegenständen für eine ver-, minderte Farbtintensität bzw. ein vermindertes Gelbwerden sorgen. Dies kann besonders auffällig sein bei dem Harzgranulat, wenn hohe Konzentrationen von UV-Absorbern einem Harz beigemischt werden, das als koextrudierbare Oberflächenschicht verwendet werden soll, oder wenn es extrudierte Folien oder sonstige Gegenstände in einer Vielzahl von Dicken gibt, die aufeinandergestapelt bzw. aneinandergereiht werden.

[0012] Außerdem wurde festgestellt, daß die Erfindung bei einer weiteren Ausführungsform verbesserte Verfahren zur Herstellung solcher Gegenstände bereitstellt, wo es in vermindertem Maße zur Belagbildung, zum Rauchen, Formschwitzen und/oder Saften kommt.

[0013] Die Polycarbonatzusammensetzungen, Gegenstände und Verfahren gemäß der Erfindung basieren auf der Verwendung spezieller cyanacrylsäureesterartiger UV-Absorber mit einem Molekulargewicht von mindestens 500 g/mol. Diese Verbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung werden in dem US-Patent Nr. 5,821,380 gelehrt. Diese Verbindungen werden allgemein dargestellt durch die folgende Formel:

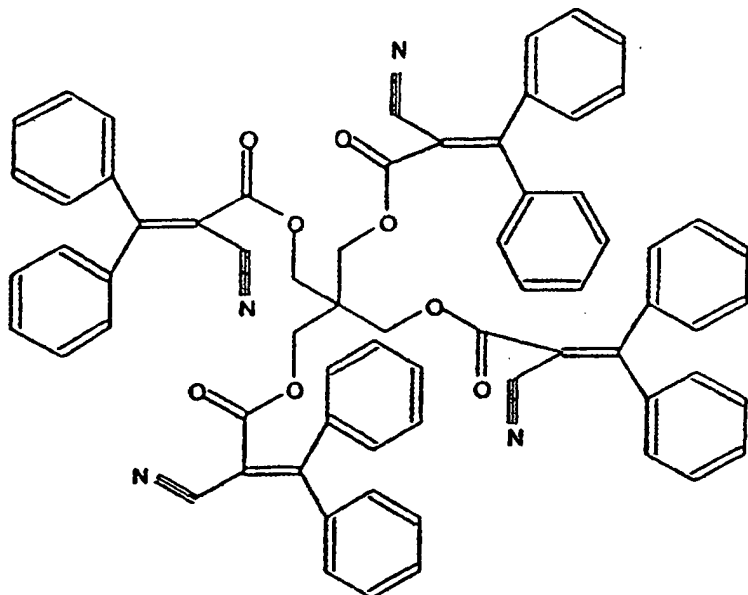


wo die Substituenten R_1 und R_2 jeweils Wasserstoff oder ein Radikal mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern sind und mindestens eines der Radikale R_1 oder R_2 von Wasserstoff verschieden sein muß; p einen Durchschnittswert von 2 bis 10 hat, vorzugsweise mindestens 3 und mehr bevorzugt einen Wert von 4; X das Radikal eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und mindestens p Hydroxylgruppen ist, wobei ein cycloaliphatisches Radikal wahlweise 1 oder 2 Heteroatome enthält, und wobei ein aliphatisches Radikal wahlweise durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen ist.

[0014] Diese Cyanacrylsäureesterverbindungen mit höherem Molekulargewicht sind so ausgewählt, daß sie optimierte Vorteile und Eigenschaften im Bereich der UV-Stabilisierungsleistung, eine verbesserte Verarbeitbarkeit (infolge verminderter Flüchtigkeit, verminderter Belagbildung und verminderten Rauchens) und bessere Funktionsfähigkeit und besseres Aussehen bei den fertigen Gegenständen bieten. Im allgemeinen sollten diese Verbindungen ein Molekulargewicht größer als 500, vorzugsweise größer als 700, mehr bevorzugt größer als 800 und am meisten bevorzugt größer als 900 g/mol haben. Im allgemeinen gibt es bei höheren Molekulargewichten eine abnehmende Löslichkeit in Polycarbonat und steigende Kosten, und die Molekulargewichte dieser Verbindungen sollten nicht größer sein als 2500, vorzugsweise nicht größer als 2000, mehr

bevorzugt nicht größer als 1800 und am meisten bevorzugt nicht größer 1600 g/mol.

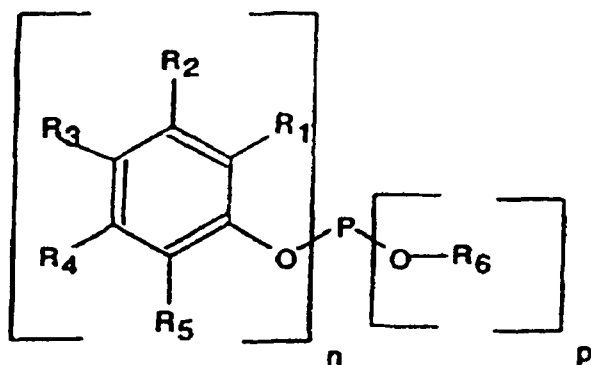
[0015] Ein bevorzugtes Beispiel für die erfindungsgemäßen UV-Absorber ist: 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis-[(2-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methoxy]propan mit dem Handelsnamen Uvinul 3030, im Handel erhältlich von BASF. Es hat die allgemeine Molekülstruktur $C_{69}H_{48}N_4O_8$, ein Molekulargewicht von 1060 g/mol, einen Schmelzpunkt von 170–180°C und die CAS-Nummer 178671-58-4. Es wird dargestellt durch die folgende Struktur:



[0016] Die in die Polycarbonatharze gemäß der vorliegenden Erfindung aufzunehmenden Mengen der cyanacrylsäureesterartigen UV-Absorber werden schwanken, je nachdem ob sie in "Standard"konzentrationen über die gesamte Dicke oder den Kern des zu stabilisierenden Polycarbonats verwendet werden sollen oder als Konzentrat, Deckschicht oder Oberflächenbeschichtung, wo relativ hohe Konzentrationen verwendet werden, um den Durchtritt von UV-Strahlung bis zu dem Substratgegenstand bzw. den Schichten bei einer relativ dünnen Schichtdicke vollständig zu blockieren. Um die Polycarbonatharze mittels UV-Absorption zu schützen, können diese Verbindungen im allgemeinen in "Standard"konzentrationen von mindestens 0,05 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Polycarbonatharzes, dem die Verbindung beigemischt wird, vorzugsweise mindestens 0,10 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 0,15 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 0,20 Gew.-% verwendet werden. Im Falle der Herstellung eines Konzentratharzes, Deckschichtharzes oder einer anderen Art von Oberflächenbeschichtung können diese Verbindungen in Konzentrationen von mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 3 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 4 Gew.-% verwendet werden. Bei höheren Konzentrationsstufen nimmt der UV-Schutz im allgemeinen ab, und die Konzentrationen dieser Verbindungen sollten nicht größer sein als 15 Gew.-%, vorzugsweise nicht größer als 12 Gew.-%, mehr bevorzugt nicht größer als 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt nicht größer als 8 Gew.-%.

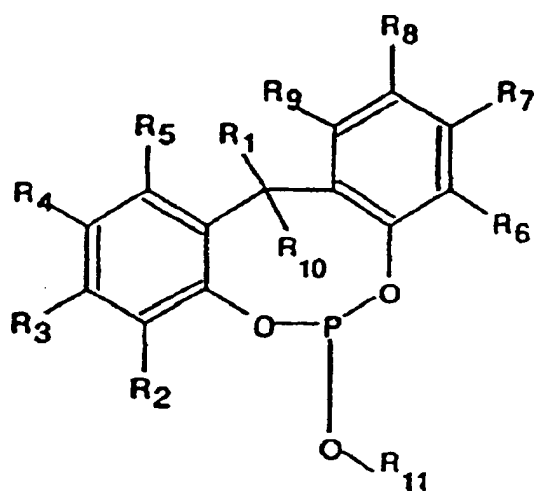
[0017] Außerdem wird bei den Zusammensetzungen/Gegenständen/Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ein zusätzlicher Phenylphosphit-Stabilisator verwendet, wo es vorzugsweise mindestens zwei Substitutionen pro an das $P(O)_3$ (Phosphit) gebundene Phenylgruppe(n) gibt und wobei es sich um ein Mono- oder Diphosphit handeln kann. Diese Verbindungen sind allgemein bekannt und werden gelehrt in JP 10-044,356, JP 10-044,357 und JP 10-044,358. Diese Verbindungen werden allgemein dargestellt durch die folgenden Strukturen:

Bei Monophosphaten durch die folgenden Strukturen allgemein dargestellte Verbindungen:



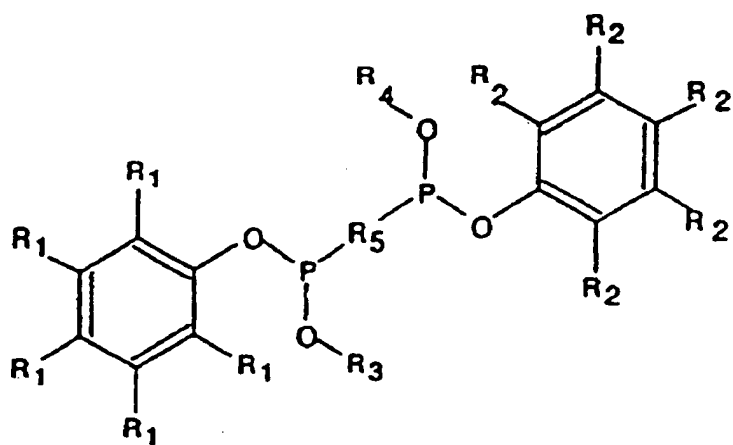
wobei die R-Substituenten gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl, -OR₇ oder -COOR₇ sein können, wobei R₇ H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl oder C₆-C₁₄-Aryl ist, und vorausgesetzt, daß mindestens zwei der 5 R-Gruppen pro Phenylring von H verschieden sind; n hat einen Wert von 1 bis 3, vorzugsweise 3; und p ist 3-n.

[0018] Oder



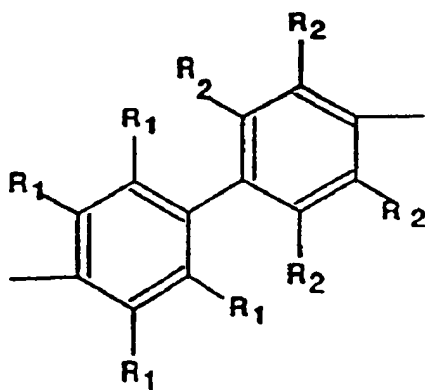
wobei die R-Substituenten gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl, -OR₁₂ oder -COOR₁₂ sein können, wobei R₁₂ H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl oder C₆-C₁₄-Aryl ist, und vorausgesetzt, daß mindestens zwei der 5 R-Gruppen pro Phenylring von H verschieden sind.

[0019] Bei Diphosphiten durch die folgende Struktur allgemein dargestellte Verbindungen:

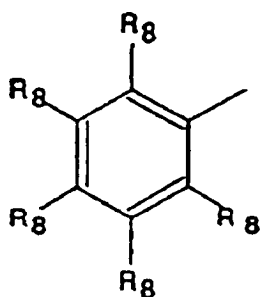


wobei die Substituenten R₁, R₂, R₃ und R₄ gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl, -OR₆ oder -COOR₆ sein können, wobei R₆ H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl oder C₆-C₁₄-Aryl ist, und vorausgesetzt, daß mindestens zwei der 5 R-Gruppen pro Phenylring von H verschieden sind; R₅ ist zweiwertig und kann C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cyc-

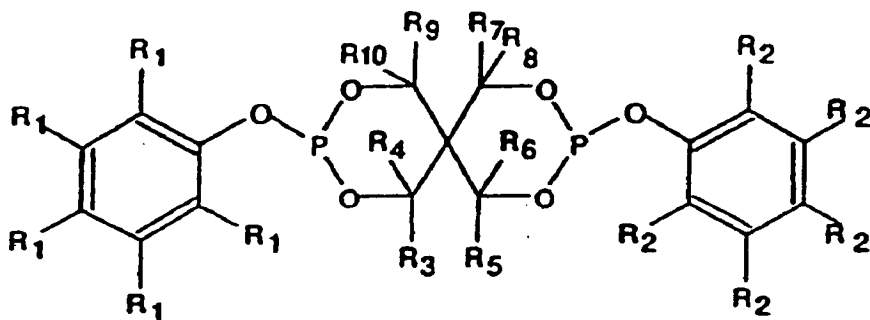
loalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder



sein, wobei die Substituenten R₁ und R₂ gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl, -OR₆ oder -COOR₆ sein können, wobei R₆ H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl oder C₆-C₁₄-Aryl ist, und die Substituenten R₃ und R₄ auch



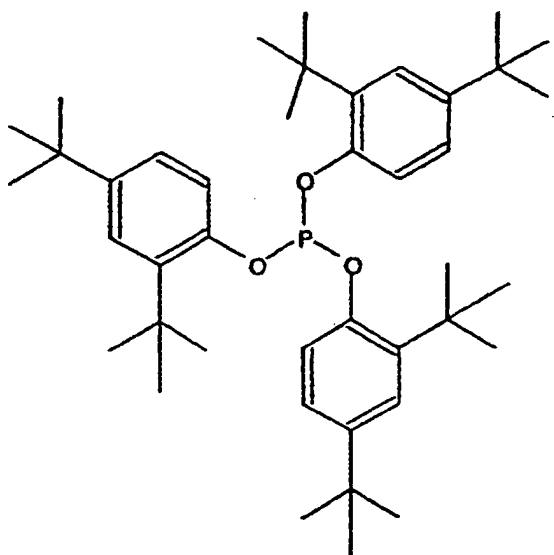
sein können, wobei die R₆-Substituenten gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl, -OR₆ oder -COOR₆ sein können, wobei R₆ H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl oder C₆-C₁₄-Aryl ist, und vorausgesetzt, daß mindestens zwei der 5 R-Gruppen pro Phenylring von H verschieden sind;
oder durch die folgende Struktur allgemein dargestellte Diphosphitverbindungen:



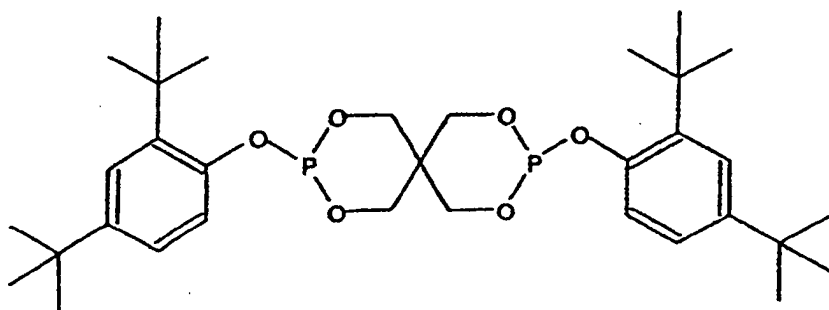
wobei die Substituenten R₁ bis R₁₀ gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl, -OR₁₁ oder -COOR₁₁ sein können, wobei R₁₁ H, C₁-C₁₅-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₂₀-Aralkyl oder C₆-C₁₄-Aryl ist, vorausgesetzt, daß mindestens zwei der 5 R-Gruppen pro Phenylring von H verschieden sind.

[0020] Die Auswahl geeigneter und bevorzugter Phosphitverbindungen beruht auf der Bereitstellung optimierter Kombinationen ihrer bekannten sekundären oxidationshemmenden Eigenschaften (Umsetzung mit Hydroperoxiden, die einen weiteren Zerfall des Polycarbonats verhindert) zusammen mit einem überraschenden Beitrag zur UV-Beständigkeit, Farbreduktion, Farbbeständigkeit, Verminderung der Belagbildung und Verminderung des Rauchens.

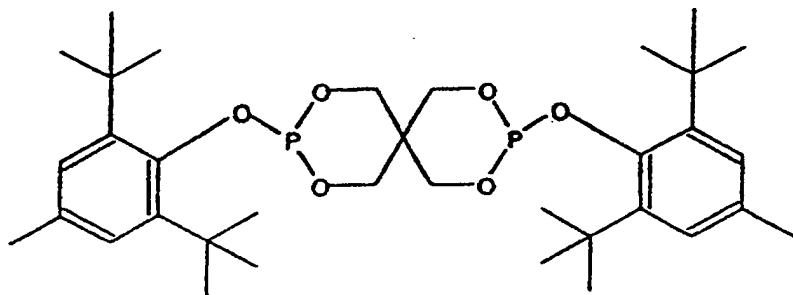
[0021] Einer der bevorzugten Phosphitstabilisatoren ist Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, unter dem Handelsnamen Irgafos 168 im Handel erhältlich von Ciba Geigy, und wird dargestellt durch die folgende Struktur:



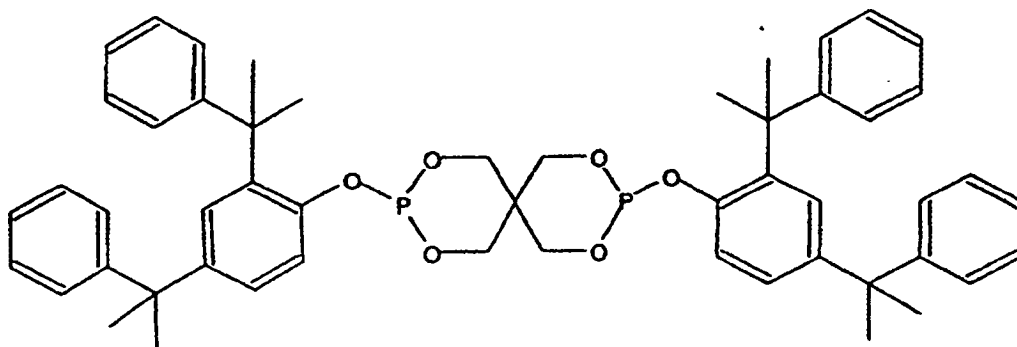
[0022] Weitere bevorzugte Phenylphosphit-Stabilisatoren sind Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit:



das unter der Bezeichnung Alkanox P-24 im Handel erhältlich ist von Great Lakes Chemical; und Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit:

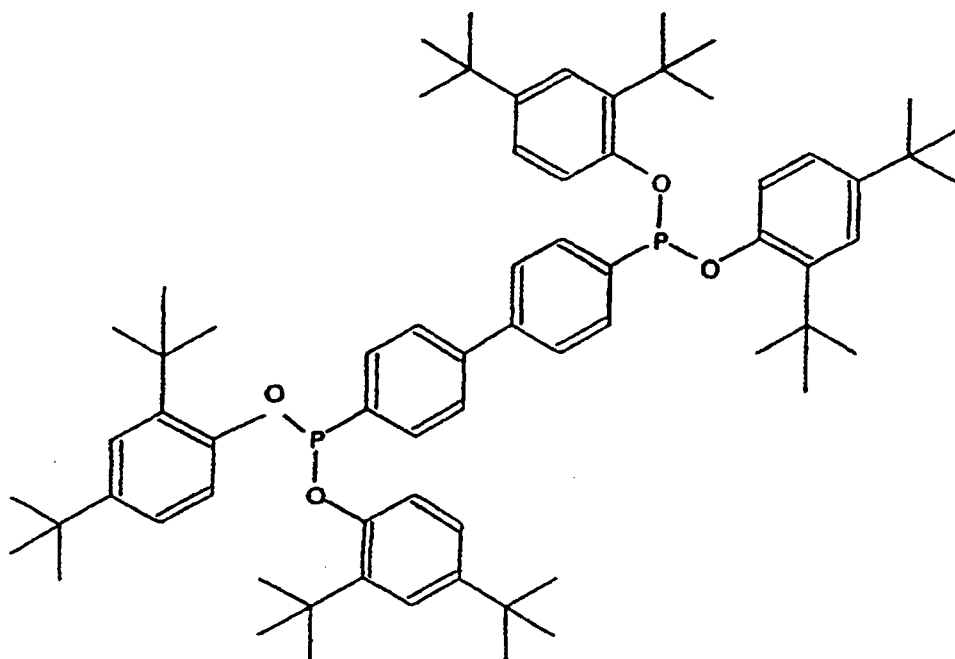


das unter der Bezeichnung ADK STAB PEP-36 im Handel erhältlich ist von ASAHI DENKA KOGYO K.K.; und Bis (2,4-dicumylphenyl)pentaerythritoldiphosphit

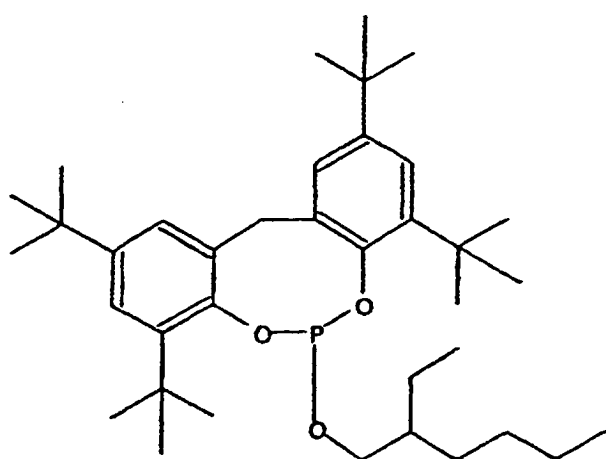


das unter der Bezeichnung ALKANOX 28 im Handel erhältlich ist von Great Lakes Chemical und unter der Bezeichnung DOVERPHOS S-9228 von Dover Chemical Corp.;

und Tetrakis(2,4-di-tert-butyl-phenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit:



das unter der Bezeichnung Irgafos P-EPQ im Handel erhältlich ist von Ciba Specialty Chemicals Inc. und unter der Bezeichnung Alkanox 24-44 von Great Lakes Chemical; und 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert-butyl-phenyl)octyl-phosphit:

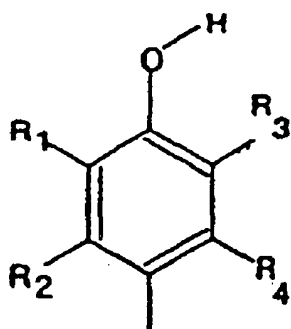


das unter der Bezeichnung ADK STAB HP-10 im Handel erhältlich ist von Asahi Denka Kogyo K. K.

[0023] Die in die Polycarbonatharze gemäß der vorliegenden Erfindung aufzunehmenden Mengen des Phosphitstabilisators werden je nach dem gewünschten Gleichgewicht der obengenannten Kombinationen von Eigenschaften und Kosten schwanken. Um merkliche stabilisierende Wirkungen und Vorteile bereitzustellen, sollten die Phosphitstabilisatoren im allgemeinen in Konzentrationen von mindestens 20 Teilen pro Million (ppm) bezogen auf das Gewicht des Polycarbonatharzes, dem die Verbindung beigemischt wird, vorzugsweise mindestens 30 ppm und am meisten bevorzugt mindestens 50 ppm verwendet werden. Im allgemeinen nimmt der Nutzen bei höheren Konzentrationen wieder ab, und die Konzentrationen dieser Verbindungen sollten nicht größer sein als 1500 ppm, vorzugsweise nicht größer als 1000 ppm und am meisten bevorzugt nicht größer als 750 ppm.

[0024] Neben dem Phosphitstabilisator werden auch Stabilisatoren von der Art eines behinderten Phenols und vom Lactontyp verwendet.

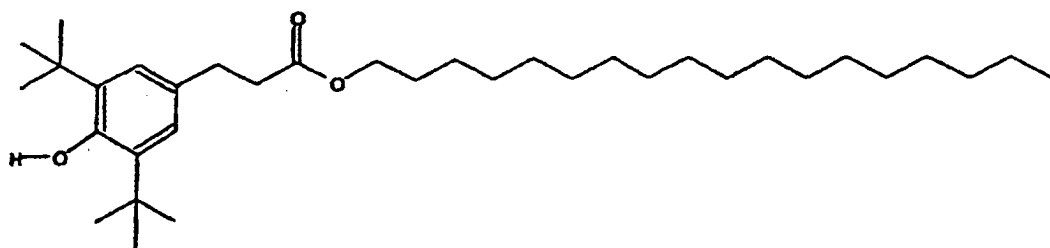
[0025] Bei den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung wird daher auch ein Stabilisator von der Art eines behinderten Phenols verwendet. Diese Stabilisatoren und Verfahren zu ihrer Herstellung sind allgemein bekannt und im Handel erhältlich. Diese Verbindungen enthalten im allgemeinen mindestens eine Gruppe, die dargestellt wird durch die folgende Struktur:



wobei R_1 bis R_4 ausgewählt sind aus H, C_1 - C_{15} -Alkyl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 - C_{20} -Aralkyl, C_6 - C_{14} -Aryl und dies unabhängig voneinander sein können, und vorausgesetzt, daß mindestens R_1 und R_3 von H verschieden sind. Eine oder mehrere dieser Gruppen sind durch die unbestimmte offene Valenz an jedes aus einer großen Vielzahl von Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylradikalen gebunden, die bis zu 30 Kohlenstoffatome haben und wahlweise unterbrochen sind durch bis zu 8 nicht benachbarte Schwefelatome, Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen, Sauerstoffatome und/oder Carboxylgruppen. Es sei angemerkt, daß die behinderten Phenolverbindungen Mono-, Di-, Tri- und Tetraphenole sein können, einschließlich Kombinationen von zwei oder mehr davon.

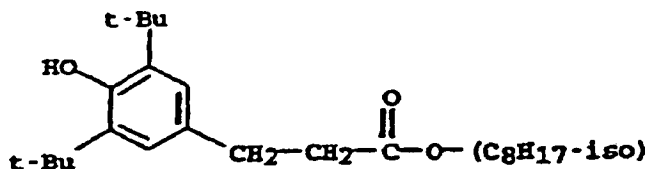
[0026] Die Auswahl geeigneter und bevorzugter Stabilisatoren von der Art eines behinderten Phenols beruht auf der Bereitstellung des bekannten Vorteils der primären oxidationshemmenden Wirkung (Umsetzung mit Peroxiden zur Verminderung des autokatalytischen Zerfalls von Polycarbonat) und auf dem überraschenden Beitrag zur UV-Beständigkeit, verminderten Farbe, Farbbeständigkeit, verminderten Belagbildung und zum verminderten Rauchen, was mit den endgültigen Formulierungen erreicht wird.

[0027] Ein bevorzugtes behindertes Phenol ist Octadecyl-3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, das unter dem Handelsnamen Irganox 1076 im Handel erhältlich ist von Ciba Specialty Chemical Inc. und allgemein dargestellt wird durch die folgende Struktur:

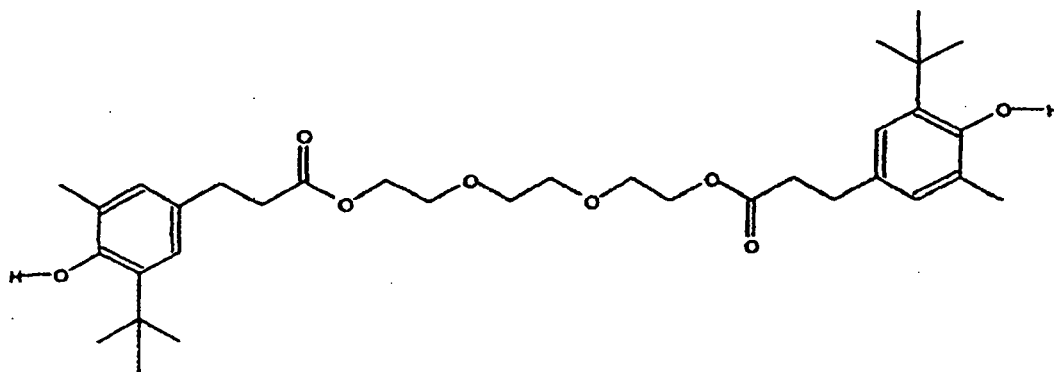


[0028] Weitere bevorzugte behinderte Phenole umfassen jene, die unter den folgenden Handelsnamen erhältlich sind und dargestellt werden durch die angegebenen chemischen Formeln:

Monophenole wie Irganox 1135:

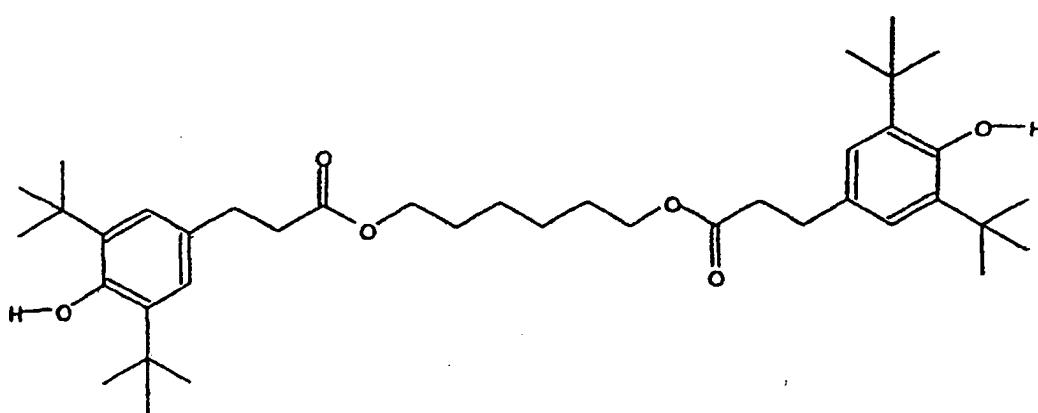


Diphenole wie Irganox 245

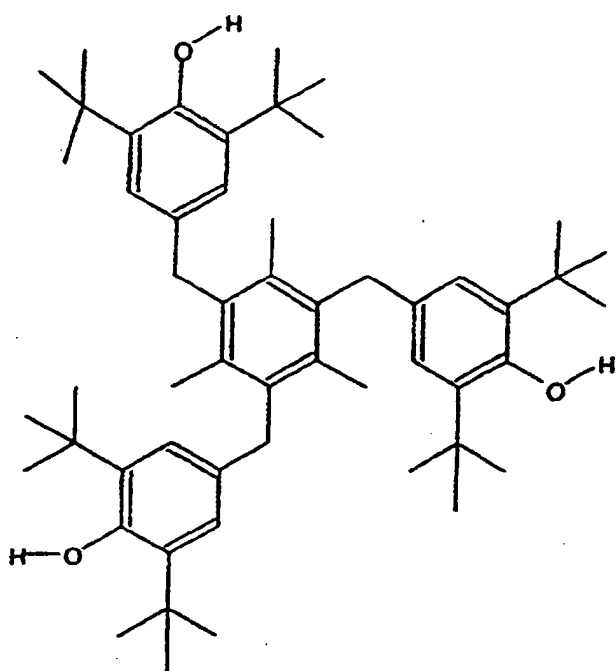


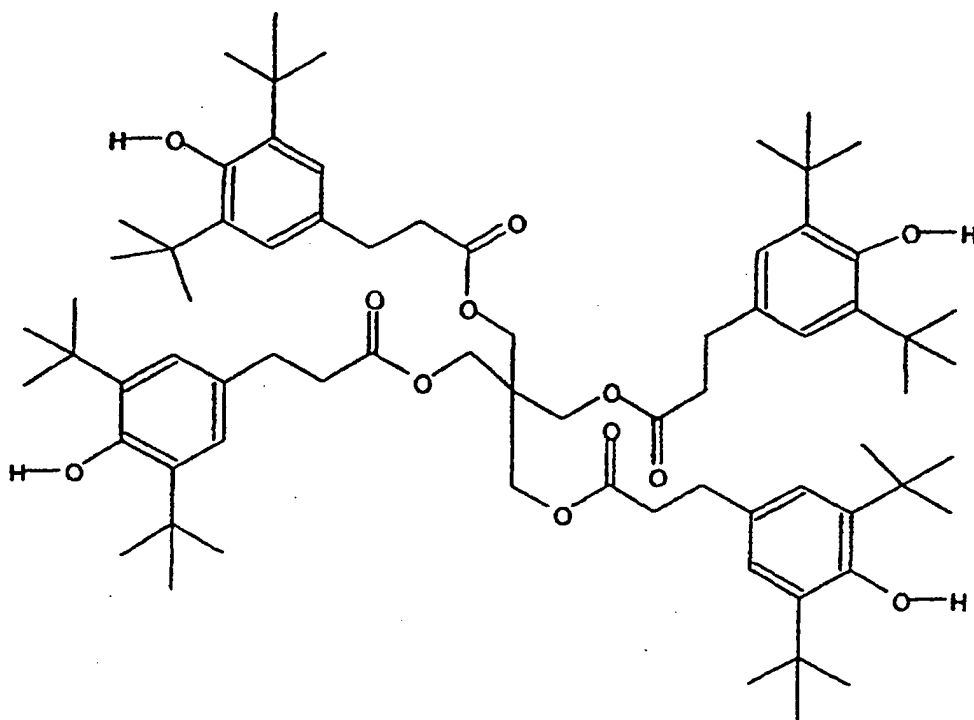
und

Irganox 259:



Triphenole wie Irganox 1330

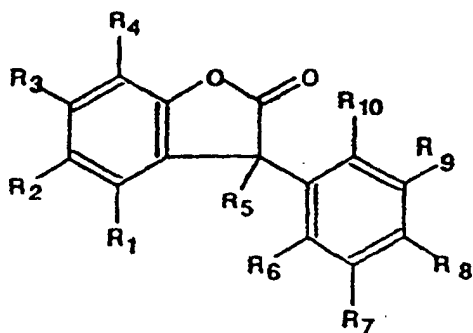




[0029] Um merkliche stabilisierende Wirkungen bereitzustellen, sollte der Stabilisator von der Art eines behinderten Phenols im allgemeinen in Konzentrationen von mindestens 10 Teilen pro Million (ppm) bezogen auf das Gewicht des Polycarbonatharzes, dem die Verbindung beigemischt wird, verwendet werden, vorzugsweise in Konzentrationen von mindestens 15 ppm und am meisten bevorzugt mindestens 25 ppm. Im allgemeinen nimmt der Nutzen bei höheren Konzentrationsstufen ab, und die Konzentrationen dieser Verbindungen sollten nicht größer sein als 2000 ppm, vorzugsweise nicht größer als 1500 ppm und am meisten bevorzugt nicht größer als 1000 ppm.

[0030] Bei den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung wird außerdem ein Stabilisator von der Art eines Benzofuran-2-ons (Stabilisator vom Lactontyp) verwendet. Diese Stabilisatoren und Verfahren zu ihrer Herstellung sind allgemein bekannt und werden gelehrt in dem GB-Patent Nr. 2,322,861 und den US-Patenten Nr. 4,325,863; 5,175,312; 5,252,643; 5,216,052; 5,369,159; 5,488,177; 5,356,966; 5,367,008; 5,428,162; 5,428,177; und 5,516,920.

[0031] Vorzugsweise wird ein Stabilisator von der Art eines Benzofuran-2-ons (Stabilisator vom Lactontyp) gemäß der folgenden Beschreibung verwendet:

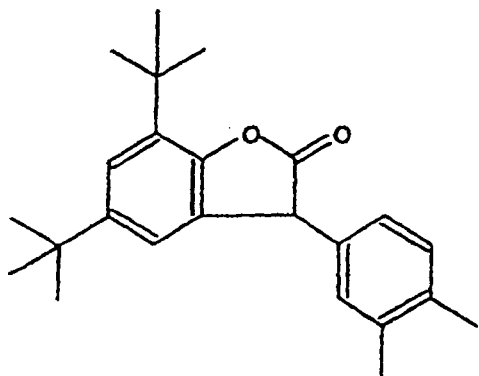


wobei R_1 , R_3 und R_5 Wasserstoff sind, R_2 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl sind, R_6 bis R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-OCH_2CH_2-O-R_{11}$ sind, R_{11} C_2 - C_4 -Alkanoyl ist, und wobei vorausgesetzt wird, daß mindestens zwei von R_6 bis R_{10} Wasserstoff sind.

[0032] Die Auswahl geeigneter und bevorzugter Stabilisatoren vom Lactontyp beruht auf der Bereitstellung ihres bekannten Nutzens des Abfangens freier Radikale (die Bildung freier Radikale ist der erste Schritt, der zu dem autokatalytischen Zerfall von Polycarbonat führt) in Kombination mit dem Erreichen ihres unerwarteten

Beitrags zur UV-Beständigkeit, verminderten Farbe, Farbbeständigkeit, verminderten Belagbildung und zu dem verminderten Rauchen, was in den fertigen Formulierungen erreicht wird.

[0033] Ein bevorzugter Stabilisator vom Benzofuran-2-on-Typ bzw. vom Lactontyp ist 2(3H)-Benzofuranon, 5,7-Bis(1,1-dimethylethyl)-3-(3,4-dimethylphenyl), erhältlich unter dem Handelsnamen HP-136 von Ciba Specialty Chemicals Inc., und wird allgemein dargestellt durch die folgende Struktur:



[0034] Um die merklichen Wirkungen/Nutzen bereitzustellen, sollte der Stabilisator vom Lactontyp im allgemeinen in Konzentrationen von mindestens 5 Teilen pro Million (ppm) bezogen auf das Gewicht des Polycarbonatharzes, dem die Verbindung beigemischt wird, verwendet werden, vorzugsweise in Konzentrationen von mindestens 10 ppm und am meisten bevorzugt mindestens 15 ppm. Im allgemeinen nimmt der Nutzen bei höheren Konzentrationsstufen ab, und die Konzentrationen dieser Verbindungen sollten nicht größer sein als 750 ppm, vorzugsweise nicht größer als 500 ppm und am meisten bevorzugt nicht größer als 400 ppm.

[0035] Vorformulierte Mischungen dieser drei Arten von Stabilisatoren (Phosphit, behindertes Phenol und Lacton) sind im Handel erhältlich von Ciba Specialty Chemicals Inc., wie nachfolgend mit den jeweiligen (Gewichts)verhältnissen der drei Komponenten angegeben:

Irganox HP 2215	: Verhältnis 2/4/1	Irganox 1010:Irgafos 168:HP-136
Irganox HP 2225	: Verhältnis 3/3/1	Irganox 1010:Irgafos 168:HP-136
Irganox HP 2251	: Verhältnis 3/2/1	Irganox 1010:Irgafos 168:HP-136
Irganox HP 2921	: Verhältnis 2/3/1	Irganox 1076:Irgafos 168:HP-136
Irganox XP 420	: Verhältnis 3/2/1	Irganox 1010:Irgafos P-EPQ:HP-136
Irganox XP 420	: Verhältnis 3/2/1	Irganox 1076:Irgafos P-EPQ:HP-136

[0036] Alle Arten von Polycarbonat sind im allgemeinen geeignet zur Verwendung in den Harzen, Gegenständen und Verfahren der vorliegenden Erfindung. Viele Arten von geeigneten Polycarbonaten sind wohl bekannt und im Handel erhältlich. Geeignete Arten von Polycarbonaten umfassen lineare und verzweigte Polycarbonate sowie Mischungen derselben. Wie oben erwähnt, betrifft die vorliegende Erfindung sowohl Formulierungen auf der Basis von Polycarbonatharzen, die direkt verwendet werden können, um gepreßte, geformte oder anderweitig gefertigte Gegenstände herzustellen ("kernstabilisierte Harze"), als auch Formulierungen auf der Basis von Polycarbonatharzen, die als Oberflächen- bzw. Außenbeschichtung oder -schicht verwendet werden können ("Deckschichtharze"), um Substratgegenstände oder Kernschichten zu schützen, bei denen es sich um ein Polycarbonatharz desselben oder eines anderen Typs oder um ein anderes Polymerharz handeln kann.

Tabelle I

Beispiele für einige bevorzugte Polycarbonatharze

	MFR	Mw	Mn	MWD	Typ
Calibre 600-3:	3	36500	13700	2,66	Verzweigt
Calibre 200-3:	3	38700	14200	2,72	Linear
Calibre 200-15:	15	26400	10500	2,52	Linear

[0037] Bei den in Tabelle I aufgeführten Materialien handelt es sich, wie gezeigt, um im Handel erhältliche Polycarbonatharze der Marke Calibre von der Dow Chemical Company. Die Molekulargewichte der Komponenten wurden mittels Gel-Permeationschromatographie (GPC) ermittelt. Die Fließfähigkeits- bzw. MFR-Werte wurden nach ASTM D-1238 bei 300°C und einer Masse von 1,2 kg gemessen und sind in Gramm pro 10 Minuten (g/10 min) angegeben. Wenn nicht anders angegeben, bezieht sich hierin der Verweis auf "Molekulargewicht" auf das gewichtsgemittelte Molekulargewicht ("Mw"), das bei den Carbonatpolymeren mittels Gel-Permeationschromatographie mit Bisphenol A als Standardpolycarbonat ermittelt wurde. Andernfalls können auch Viskositätsmessung oder Lichtstreuung zur Ermittlung des gewichtsgemittelten Molekulargewichts herangezogen werden.

[0038] Die Polycarbonatharze der vorliegenden Erfindung können mit jedem der bekannten Polycarbonatpolymerisationsverfahren hergestellt werden, so zum Beispiel nach dem Grenzflächenverfahren, dem Lösungsverfahren oder nach den weiterentwickelten, mit einer Schmelze oder dem festen Aggregatzustand arbeitenden Versionen des mit Umesterung arbeitenden Verfahrens zur Polymerisation des Carbonatpolymers.

[0039] Im allgemeinen werden diese Carbonatpolymere aus einer oder mehreren, mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden Komponenten hergestellt, indem die mehrere Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung, wie zum Beispiel ein Diphenol, mit einem Carbonatvorläufer wie zum Beispiel Phosgen, einem Halogenformat oder einem Carbonatester wie zum Beispiel Diphenyl oder Dimethylcarbonat umgesetzt wird. Aromatische Carbonatpolymere werden bevorzugt, und aromatische Diphenole werden bevorzugt zur Verwendung als zumindest Teil der mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung, wobei bevorzugte Diphenole unter anderem folgende umfassen: 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), Phenol, 4,4'-(9-H-fluoren-9-yliden)bis(bis-hydroxyphenylfluoren), 4,4'-Thiodiphenol (TDP), 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan (Bisphenol AP); Phenolphthalein; Bis(4-hydroxyphenyl)diphenylmethan; Tetrabrombisphenol A (TBBA); und Tetrachlorbisphenol A (TCBA). Diese Carbonatpolymere schließen auch aromatische Carbonatpolymere ein, die aus zwei oder mehr verschiedenen zweiwertigen Phenolen oder aus einer Kombination eines zweiwertigen Phenols und eines Glycols oder aus einem Polyester mit endständigen Hydroxyl- oder Säuregruppen oder, wenn ein Carbonatcopolymer oder -heteropolymer gewünscht wird, aus einer Dicarbonsäure hergestellt wurden.

[0040] Geeignete Arten und Mengen von Kettenabbruchmitteln (normalerweise monophenolische Verbindungen) und, im Falle verzweigter Polycarbonate, Verzweigungsmitteln (normalerweise Phenole mit drei oder mehr Hydroxylgruppen) können verwendet werden, um das gewünschte Molekulargewicht und die gewünschten Verzweigungsgrade bei der verzweigten Komponente mit höherem Molekulargewicht zu erhalten. Geeignete Verzweigungsmittel sind im allgemeinen eines oder mehrere der folgenden: Phloroglucin; Phloroglucid; 2,6-Dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)hepten-3; 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)hepten-2; 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)penten-2; 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)pentan; 1,3,5-Tri(4-hydroxyphenyl)benzol; 1,3,5-Tri(2-hydroxyphenyl)benzen; 1,1,1-Tri(4-hydroxyphenyl)ethan; 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenol; Tetra(4-hydroxyphenyl)methan; Trisphenol; Bis(2,4-dihydroxyphenyl)keton; 1,4-bis(4,4-dihydroxytriphenylmethyl)benzen; α,α',α'' -Tri(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-trisopropylbenzol; 3,3-Bis(4-hydroxyaryl)oxyindol; Isatinbisphenol; 5-Chlorisatin; 5,7-Dichlorisatin; 5-Bromisatin; Trimellithsäure; Pyromellithsäure; Benzophenontetracarbonsäure; und für die entsprechenden Verbindungen die Säurechloride und sonstigen reaktionsfähigen Kondensationsderivate derselben. Besonders bevorzugte Verzweigungsmittel sind Phloroglucin; Phloroglucid; 1,1,1-Tri(4-hydroxyphenyl)ethan; Trimellithsäure; Pyromellithsäure; Benzophenontetracarbonsäure und deren Säurechloride; 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenol und 1,3,5-Tri(4-hydroxyphenyl)benzen.

[0041] Es wurde festgestellt, daß die Konzentrationen des Verzweigungsmittels in den Komponenten des verzweigten Carbonatpolymers zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung im Bereich von 0,005 bis 0,1 Mol Verzweigungsmittel pro Mol Dihydroxyverbindung, vorzugsweise von 0,01 bis 0,8 und mehr bevorzugt von 0,1 bis 0,6 liegen sollten.

[0042] Egal mit welchem Produktionsverfahren es hergestellt wird und egal von welcher Art es ist, sollte das Carbonatpolymer im allgemeinen ein Molekulargewicht haben, welches das gewünschte Gleichgewicht der Verarbeitungsmerkmale (Fließfähigkeit, Schmelzfestigkeit, Scherempfindlichkeit) und der physikalischen Eigenschaften (Zähigkeit, Oberflächeneigenschaften) gemäß dem bekannten Kompromiß dazwischen bereitstellt. Im allgemeinen sollte das Polycarbonatharz ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von mindestens 18.000, vorzugsweise mindestens 20.000 und mehr bevorzugt mindestens 21.000 haben, nicht größer als 42.000, vorzugsweise nicht größer als 41.000 und mehr bevorzugt nicht größer als 40.000.

[0043] Im allgemeinen sind verzweigte Carbonatpolymere im Handel erhältlich und sollten ein gewichtsgemitt-

teltes Molekulargewicht von mindestens 22.000, vorzugsweise mindestens 25.000 und mehr bevorzugt mindestens 27.000 haben. Um ein verzweigtes Polymer mit minimierten Gelkonzentrationen und weiteren nützlichen Wirkungen der verzweigten Komponente zu erhalten, hat sich gezeigt, daß das gewichtsgemittelte Molekulargewicht eines verzweigten Polymers nicht höher sein sollte als 39.000, vorzugsweise nicht höher als 38.000, am meisten bevorzugt nicht höher als 37.000. Es wurde festgestellt, daß das verzweigte Carbonatpolymer in diesem Bereich eine Fließfähigkeit von mindestens 2 Gramm pro 10 Minuten ($\text{g}/10'$), vorzugsweise mindestens 2,5 $\text{g}/10'$, am meisten bevorzugt mindestens 3,0 $\text{g}/10'$ und vorzugsweise nicht mehr als 30 $\text{g}/10'$, mehr bevorzugt nicht mehr als 15 $\text{g}/10'$ und am meisten bevorzugt nicht mehr als 12 $\text{g}/10'$ haben sollte. Im allgemeinen kann indirekt festgestellt werden, ob es einen ausreichenden Grad der Verzweigung bei dem verzweigten Carbonatpolymer gibt, indem die Änderung in der Scherempfindlichkeit infolge der Beimengung des verzweigten Carbonatpolymers zu einer Carbonatpolymermischung gemessen wird. Diese Messungen der Scherempfindlichkeit können nach Standardverfahren mittels dynamischer mechanischer Spektroskopie (DMS) oder durch Kapillarrheometrie vorgenommen werden.

[0044] Geeignete lineare Carbonatpolymere sind in der Literatur bekannt und im Handel erhältlich. Um die gewünschte Zähigkeit und Beständigkeit gegen Reißbildung zu erhalten, wurde festgestellt, daß die lineare Carbonatpolymerkomponente ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von mindestens 18.000, vorzugsweise mindestens 20.000 und am meisten bevorzugt mindestens 21.000 haben sollte. Um den gewünschten Grad des Polymerschmelzflusses und der Verarbeitbarkeit zu halten, wurde festgestellt, daß die lineare Carbonatpolymerkomponente ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von nicht mehr als 42.000, vorzugsweise nicht mehr als 41.000, am meisten bevorzugt nicht mehr als 40.000 haben sollte. Es hat sich gezeigt, daß das lineare Carbonatpolymer in diesem Bereich eine Fließfähigkeit von mindestens 2 $\text{g}/10'$, vorzugsweise mindestens 2,5 $\text{g}/10'$ und am meisten bevorzugt mindestens 3,0 $\text{g}/10'$ haben sollte, vorzugsweise nicht mehr als 80 $\text{g}/10'$, mehr bevorzugt nicht mehr als 40 $\text{g}/10'$ und am meisten bevorzugt nicht mehr als 35 $\text{g}/10'$.

[0045] Für die vorliegende Erfindung können Mischzusammensetzungen aus einem verzweigten Polycarbonat und einer linearen Carbonatpolymerkomponente verwendet werden. Es versteht sich, daß die zur Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung geeigneten Polycarbonatharze ein direkt aus einem Polymerisationsverfahren erhaltenes Einkomponenten-Carbonatpolymer sein können. Das Carbonatpolymer kann dagegen auch auf einer Kombination von zwei Komponenten derselben Art mit unterschiedlichem Molekulargewicht und unterschiedlicher Fließfähigkeit basieren, die miteinander vermischt werden, um das gewünschte Produkt mit mittlerer Fließfähigkeit zu erhalten.

[0046] Die zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung geeigneten verzweigten und linearen Carbonatpolymere schließen außerdem Carbonatpolymere ein, die aus zwei oder mehr verschiedenen, mehrere Hydroxylgruppen, vorzugsweise zwei Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen und vorzugsweise aus Phenolen hergestellt sind oder aus einer Kombination aus einer mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung, wie zum Beispiel einem Diphenol, und einem Glycol oder einem Polyester mit endständigen Hydroxyl- oder Säuregruppen oder aus einer Dicarbonsäure, wenn ein Carbonatcopolymer oder -heteropolymer gewünscht wird. Es ist auch möglich, multifunktionelle Carbonsäuren, insbesondere aromatische Carbonsäuren, zu verwenden und Poly(estercarbonat)harze wie zum Beispiel die bekannten aromatischen Poly(estercarbonate) herzustellen. Die bekannten siliciumhaltigen Carbonatmonomere können ebenfalls verwendet werden, um siliciumhaltige Carbonatpolymere herzustellen, die sich zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung eignen.

[0047] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der oben beschriebenen Polycarbonatzusammensetzungen zum Bereitstellen des folgenden weiten Bereichs an verbesserten Verfahren zur Herstellung gepreßter, geformter oder anderweitig gefertigter Gegenstände und verbesserter Gegenstände mit verbesserten Kombinationen des Schutzes gegen UV-Strahlung, mit verbesserter Farbe und Farbbeständigkeit bei verminderter Belagbildung während der Verarbeitung. Spritzgieß-, Spritzblas-, Spritzpräge-, Extrusions-, Blasform-, Folienblas-, Warmform- und Schäumverfahren für Polycarbonatharze sind in der Technik wohlbekannt und werden kommerziell praktiziert, um einen weiten Bereich an Teilen und Strukturen herzustellen. Bekanntlich umfassen Extrusionsverfahren zur Herstellung von Folien, Profilen und ähnlichen Strukturen die Schritte des Schmelzens, Pressens des geschmolzenen Polymers durch eine Düse, ggf. Kalibrierens und Abkühlens. Bekanntlich umfassen Blasformverfahren zur Herstellung von Flaschen, Behältern, Instrumententafeln und ähnlichen Strukturen die Schritte des Extrudierens eines dehnbaren Rohlings, des Ausdehnens oder Aufblasens des Rohlings zu der gewünschten Form und des Abkühlens. Bekanntlich umfassen Warmformverfahren zur Herstellung von Schalen, Behältern, Pralinenformen und ähnlichen Strukturen die Schritte des Herstellens einer warmformbaren Folie oder Vorform, des Erwärmens der an die Form der gewünschten Form anliegenden Folie oder Vorform, des Aufbringens eines Drucks (Luftdruck oder eine physische Kraft) oder Sogs, um die Folie oder Vorform in der Form entsprechend zu formen, und des Abkühlens.

[0048] Bekanntlich umfassen Schäumverfahren zur Herstellung von Elektronikteilen, Bürogeräten und ähnlichen Strukturen die Schritte des Aufbringens von ausreichend Wärme oder sonstiger Energie zum Aktivieren eines Treibmittels, das dem durch Wärme erweichten Carbonatpolymer beigemischt ist, wobei anschließend die Schaumstoffporen aufgeweitet werden und optional geformt wird.

[0049] Die Verbesserungen bei Harzen, Verfahren und Gegenständen und Strukturen gemäß der vorliegenden Erfindung sind zurückzuführen auf die verbesserte UV-Beständigkeit, verbesserte Farbe und Farbbeständigkeit und die verminderte Neigung zur Belagbildung und zum Rauchen, was im Vergleich zu einem herkömmlichen Harz eine verbesserte Produktivität ergibt. Neben den UV-Absorbern und Wärmestabilisatoren gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Polycarbonatzusammensetzung vorteilhafterweise die herkömmlichen Arten und Mengen der Zusatzkomponenten enthalten, die Carbonatpolymeren häufig beigemischt sind. Diese Komponenten können Zusätze für die Flammbeständigkeit, Füllstoffe (d.h. Glasfasern, Talkum und Tonerde), Pigmente, Farbstoffe, Formtrennmittel, schlagzähmachende Zusätze, antistatische Zusätze sowie die sonst in Carbonatpolymerzusammensetzungen üblicherweise verwendeten Zusätze umfassen. Die Harze gemäß der Erfindung werden außerdem vorteilhafterweise in Mischzusammensetzungen mit anderen Polymerharzen verwendet, zum Beispiel in einem aromatischen Monovinylidenpolymer, das wahlweise einen schlagzähmachenden Zusatz (zum Beispiel ABS oder AES) enthält.

Experimente

[0050] Es wurden mehrere Experimente durchgeführt, die die Vorteile von Harzen gemäß der vorliegenden Erfindung im Hinblick auf UV-Beständigkeit, Verhinderung eines Wärmeverlusts der UV-Absorber und verbesserte Grundfarbe und Farbbeständigkeit zeigten. Diese Experimente dienen der weiteren Veranschaulichung der Erfindung und sollten nicht als ihren Umfang einschränkend verstanden werden.

Polycarbonat

[0051] Das bei allen diesen Experimenten verwendete Polycarbonatharz war das Polycarbonatharz der Marke Calibre 200—im Handel erhältlich von der Dow Chemical Company. Dieses Harz ist ein aus Bisphenol A als Bisphenol und Phosgen als Carbonatvorläufer hergestelltes lineares Polycarbonat mit einem Molekulargewicht (gewichtsgemittelt) von 26400 (gemessen durch GPC) und einer Fließfähigkeit von 15 Gramm pro 10 Minuten (gemessen nach ASTM D-1238 (300°C/1,2 kg)).

Zusätze

[0052] Bei den Experimenten wurden folgende UV-Absorber verwendet:

Cyanacrylsäureester – Handelsname Uvinul 3030 von BASF (auch bezeichnet als "Uvinul" oder "Uvinul 3030")

Molekulargewicht: 1060 g/mol

Chemische Bezeichnung: 1,3-Bis[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis-[(2-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methylpropan

Dimeres Benzotriazol – Handelsname LA-31 von Adeka Argus (auch bezeichnet als "LA-31")

Molekulargewicht: 662 g/mol

Chemische Bezeichnung: 2,2'-Methylen-bis-(6-{2N-benzotriazol-2-yl}-4-{1,1,3,3-tetramethylbutyl}-phenol)

Triazin – Handelsname Tinuvin 1577 von Ciba Geigy (auch bezeichnet als "Tinuvin" oder "Tinuvin 1577")

Molekulargewicht: 429 g/mol

Chemische Bezeichnung: 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxyphenol

[0053] Bei den Experimenten wurden folgende "Co-Stabilisatoren" verwendet:

Phosphitartige Stabilisatoren – Handelsname Irgafos 168 von Ciba Specialty

Chemicals Inc. (auch bezeichnet als "P 168")

Molekulargewicht: 646 g/mol

Chemische Bezeichnung: Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit

Von der Art eines behinderten Phenols – Handelsname Irganox 1076 von Ciba

Specialty Chemicals Inc. (auch bezeichnet als "I 1076")

Molekulargewicht: 530 g/mol

Chemische Bezeichnung: Octadecyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat

Vom Lactontyp – Handelsname HP-136 von Ciba Specialty Chemicals Inc. (auch bezeichnet als "HP 136")

Molekulargewicht: 354 g/mol

Chemische Bezeichnung: 2(3H)-Benzofuranon, 5,7-Bis(1,1-dimethylethyl)-3-(3,4-dimethylphenyl).

Ermittlung der anfänglichen Grundfarbe und Farbbeständigkeit

[0054] Für die Zwecke einer solchen Bewertung wurden die Zusätze (UV-Absorber und Stabilisatoren) in den Polycarbonatchargen in Konzentrationen zwischen 3.000 und 50.000 ppm (zwischen 0,3 und 5 Gew.-%) auf einem Extruder mit zwei parallel rotierenden Schnecken von Werner und Pfleiderer vom Typ ZSK-25 compoundiert. Das bei dem Extruder verwendete Temperaturprofil war folgendes: 240°C–250°C–260°C–270°C–280°C–290°C–300°C–300°C.

[0055] Vor dem Compoundieren wurde das Polycarbonat 4 Stunden bei 120°C getrocknet. Die anfängliche Grundfarbe wurde auf dem erzeugten Granulat mit einem Hunterlab Colorquest Colorimeter gemessen. Das Granulat wird in eine 50mm mal 50mm mal 50mm große Quarzküvette gegeben und die Farbe wird im Reflexionsmodus gemessen. Farbe wird ausgedrückt mit dem Vergilbungsgrad YI D1925 sowie mit den Werten CIE Lab L*, a* und b*. Jede Messung wird mindestens fünfmal wiederholt, und es wird ein Durchschnitt berechnet.

[0056] Das Polycarbonatgranulat wird anschließend auf einer Spritzgießmaschine vom Typ ARBURG 800–325 Allrounder 370 CMD zu Farbchips spritzgegossen. Die Farbe wird auf den 3,0 mm großen Plättchen mit dem Hunterlab Colorquest Colorimeter gemessen. Bei dem transparenten Polycarbonat erfolgt die Messung im Durchstrahlungsmodus. Als Farbdaten werden der Vergilbungsgrad YI D1925 sowie die Werte CIE Lab L*, a* und b* aufgezeichnet. Jede Messung wird mindestens fünfmal wiederholt, und es wird ein Durchschnitt berechnet.

[0057] Die Bedingungen beim Spritzgießen wurden variiert, um die Empfindlichkeit der verschiedenen Harze auf der Anfangsfarbe und die Farbstabilität zu beurteilen. Insbesondere wurden an der Düse Spritzgießtemperaturen von 320°C und 380°C verwendet, wenn die UV-Absorberkonzentrationen unter 1 Gew.-% lagen. Bei höheren UV-Absorberkonzentrationen wurden an der Düse Spritzgießtemperaturen von 280°C verwendet. Alle anderen Spritzgießparameter wurden konstant gehalten.

[0058] Von Trichter zu Düse wurde ein ansteigendes Temperaturprofil verwendet. Pro Zone war eine Zunahme von 10°C eingestellt. Bei einer eingestellten Düsentemperatur von 380°C wurde zum Beispiel ein Temperaturprofil von 340–350–360–370–380°C verwendet. Der Einfachheit halber wird bei den Experimenten nur die eingestellte Düsentemperatur erwähnt.

[0059] Die Verweilzeit in der Trommel wurde konstant gehalten, indem die Taktzeit der Maschine auf 40 Sekunden eingestellt wurde. Berücksichtigt man die Trommelvolumina und das Teilgewicht, dann entspricht dies einer Verweilzeit in der Trommel von insgesamt 5 Minuten. In jedem Fall wurde ein fünfstufiges Haltedruckprofil verwendet. Pro Stufe wurde der Haltedruck um 100 bar herabgesetzt. Ein typisches Haltedruckprofil war 1200–1100–1000–900–800 bar. Während des Spritzgießens wurde das Teilgewicht fortwährend überwacht. Wenn es zu einer Abweichung kam, dann wurde dies durch Regulieren der Haltedrucke korrigiert. Korrekturmaßnahmen wurden in Schritten von 100 bar über das gesamte Haltedruckprofil hinweg vorgenommen.

[0060] Der Unterschied zwischen der bei 380°C und der bei 320°C gemessenen Farbe gilt als Maß für die Wärmebeständigkeit der Polycarbonatmaterialien.

Prüfung der UV-Beständigkeit

[0061] Spritzgegossene Plättchen, geformt im Rahmen der Untersuchung der Wärmebeständigkeit (bei 320°C), wurden in einem QUV-B-Test unter Verwendung von 313nm-Lampen bewertet, wo die Proben 4 Stunden bei 60°C UV-Strahlung ausgesetzt waren und anschließend 4 Stunden bei 50°C Wasserkondensation ausgesetzt waren (in einem erwärmten gesättigten Gemisch aus Luft und Wasserdampf – ASTM G 53–88).

Ermittlung des Verlusts an UV-Zusatz

[0062] Experimente zum Herausdiffundieren aus einem Polymerplättchen werden wie folgt durchgeführt. Zum Zweck einer solchen Bewertung wurde ein Granulat der Polycarbonatzusammensetzungen, die die UV-Zusätze und Wärmestabilisatoren enthielten und gemäß obiger Beschreibung hergestellt waren, genommen und auf einer Formpreßmaschine vom Typ Akila bei einer Temperatur von 260°C zu quadratischen Plättchen mit einer Größe von 50mm mal 50mm und einer Dicke von 0,5 mm gepreßt.

[0063] Auf diesen Plättchen wurde der anfängliche UV-Absorbergehalt mit Hilfe eines HPLC-Analyseverfahrens ermittelt. Diese Plättchen wurden bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Verweilzeiten in ei-

nen Umluftofen gelegt. Nach dem Aufenthalt in dem Ofen wurde der Gehalt des UV-Absorbers erneut gemessen und mit dem Anfangsgehalt verglichen.

[0064] Die Abnahme im UV-Absorbergehalt kann als Maß für den Grad des Rauchens und der Belagbildung angesehen werden, zu dem es während der Materialverarbeitung wie zum Beispiel durch Spritzgießen oder (Ko-)Extrusion von Folienstrukturen kommen kann.

[0065] Polycarbonat wurde mit den in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Konzentrationen der verschiedenen Zusätze unter Verwendung der oben beschriebenen Compoundierungsbedingungen compoundingiert. Das Material wurde anhand der Grundfarbe, Farbbeständigkeit und UV-Beständigkeit nach den oben beschriebenen Verfahren bewertet. Die Leistung ist in der nachstehenden Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1

Exp. Nr.	UV-Absorber	P 168	I 1076	HP 136
1*	---	---	---	---
2*	---	400 ppm	---	---
3*	---	115 ppm	55 ppm	30 ppm
4*	Tinuvin 3000 ppm	---	---	---
5*	Tinuvin 3000 ppm	400 ppm	---	---
6*	LA31 3000 ppm	---	---	---
7*	LA31 3000 ppm	400 ppm	---	---
8*	Uvinul 3000 ppm	---	---	---
9*	Uvinul 3000 ppm	400 ppm	---	---
10	Uvinul 3000 ppm	115 ppm	55ppm	30 ppm

Tabelle 2

Exp. Nr.	Zusätze	B* Gra-nulat	YI Gra-nulat	YI 320°C	YI 380°C	Δ YI	YI 320°C QUV-B (700 h)	Δ YI
1*	Keine	2,78		3,55	3,86	0,31		
2*	P 168	1,20		3,16	3,55	0,39		
3*	P 168 + I 1076 + HP 136	1,75		3,03	3,16	0,13		
4*	Tinuvin	6,45	11,20	4,42	4,49	0,07	12,79	8,37
5*	Tinuvin + P 168	6,25	10,69	4,10	4,28	0,18	12,99	8,89
6*	LA31	3,74	6,11	3,70	4,01	0,31	13,84	10,14
7*	LA31 + P 168	3,94	6,55	3,52	3,65	0,13	13,68	10,16
8*	Uvinul	3,62	6,28	2,89	3,89	1,00	14,05	11,16
9*	Uvinul + P 168	3,82	6,72	2,72	3,45	0,73	13,25	10,53
10	Uvinul + P 168 + I 1076 + HP 136	2,40	3,66	2,43	3,00	0,57	12,01	9,58

Experiment 11*

[0066] Polycarbonat 200-15 wurde mit 4,33 Gew.-% Uvinul 303 und 1000 ppm P 168 unter Verwendung der

oben beschriebenen Compoundierungsbedingungen compoundiert. Das Material wurde anhand der Grundfarbe nach den oben beschriebenen Verfahren bewertet. Außerdem wurden Desorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Verweilzeiten durchgeführt. Es zeigte sich die folgende Leistung hinsichtlich der Farbstabilität, und die Desorptionsleistung ist in Tabelle 3 unten angegeben.

Experiment 11*	YI	YI
	Granulat	(280°C)
	25,44	10,88

Tabelle 3

Desorption	ZEIT (Minuten)				
TEMPERATUR (°C)	0	20	40	60	80
240	4,33	4,23	4,19	4,15	4,12
260	4,33	4,19	4,12	4,08	4,02
280	4,33	4,13	4,11	3,97	3,74
DELTA = VERLUST					
240	0	0,10	0,14	0,18	0,21
260	0	0,14	0,19	0,25	0,31
280	0	0,20	0,22	0,36	0,59

Experiment 12*

[0067] Polycarbonat 200–15 wurde mit 4,64 Gew.-% Uvinul 3030, 670 ppm P 168 und 330 ppm I 1076 unter Verwendung der oben beschriebenen Compoundierungsbedingungen compoundiert. Das Material wurde anhand der Grundfarbe nach den oben beschriebenen Verfahren bewertet. Außerdem wurden Desorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Verweilzeiten durchgeführt. Es zeigte sich die folgende Leistung hinsichtlich der Farbbeständigkeit, und die Desorptionsleistung ist in Tabelle 4 unten angegeben.

Experiment 12*	YI	YI
	Granulat	(280°C)
	24,38	11,06

Tabelle 4

Desorption	ZEIT (Minuten)				
TEMPERATUR (°C)	0	20	40	60	80
240	4,64	4,61	4,58	4,41	4,40
260	4,64	4,47	4,38	4,34	4,23
280	4,64	4,45	4,34	4,22	4,09
DELTA = VERLUST					
240	0	0,03	0,06	0,23	0,24
260	0	0,17	0,26	0,30	0,41
280	0	0,19	0,30	0,42	0,55

Experiment 13

[0068] Polycarbonat 200–15 wurde mit 4,31 Gew.-% Uvinul 3030, 570 ppm P 168 und 280 ppm I 1076 und 150 ppm HP 136 unter Verwendung der oben beschriebenen Compoundierungsbedingungen compoundiert. Das Material wurde anhand der Grundfarbe nach den oben beschriebenen Verfahren bewertet. Außerdem wurden Desorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Verweilzeiten durchgeführt. Es zeigte sich die folgende Leistung hinsichtlich der Farbbeständigkeit, und die Desorptionsleistung ist in Tabelle 5 unten angegeben.

Experiment 13	YI	YI
	Granulat	(280°C)
	18,75	9,25

Tabelle 5

Desorption	ZEIT (Minuten)				
TEMPERATUR (°C)	0	20	40	60	80
240	4,31	4,29	4,26	4,24	4,15
260	4,31	4,23	4,15	4,11	4,03
280	4,31	4,16	4,14	4,10	3,89
DELTA = VERLUST					
240	0	0,02	0,05	0,07	0,16
260	0	0,08	0,16	0,20	0,28
280	0	0,15	0,17	0,21	0,42

Experiment 14*

[0069] Polycarbonat 200–15 wurde mit 4,73 Gew.-% Tinuvin 1577 und 1000 ppm P 168 unter Verwendung der oben beschriebenen Compoundierungsbedingungen compoundiert. Das Material wurde anhand der Grundfarbe nach den oben beschriebenen Verfahren bewertet. Außerdem wurden Desorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Verweilzeiten durchgeführt. Es zeigte sich die folgende Leistung hinsichtlich der Farbbeständigkeit, und die Desorptionsleistung ist in Tabelle 6 unten angegeben.

Experiment 14*	YI	YI
	Granulat	(280°C)
	39,61	21,17

Tabelle 6

Desorption	ZEIT (Minuten)				
TEMPERATUR (°C)	0	20	40	60	80
240	4,73	4,72	4,56	4,44	4,29
260	4,73	4,59	3,92	3,86	3,54
280	4,73	4,05	3,60	3,45	3,31
DELTA = VERLUST					
240	0	0,01	0,17	0,29	0,44
260	0	0,14	0,81	0,87	1,19
280	0	0,68	1,13	1,28	1,42

Experiment 15*

[0070] Polycarbonat 200–15 wurde mit 4,66 Gew.-% LA 31 und 1000 ppm P 168 unter Verwendung der oben beschriebenen Compoundierungsbedingungen compoundiert. Das Material wurde anhand der Grundfarbe nach den oben beschriebenen Verfahren bewertet. Außerdem wurden Desorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Verweilzeiten durchgeführt. Es zeigte sich die folgende Leistung hinsichtlich der Farbbeständigkeit, und die Desorptionsleistung ist in Tabelle 7 unten angegeben.

Experiment 15*

YI

Granulat

29,02

YI

(280°C)

14,97

Tabelle 7

Desorption	ZEIT (Minuten)				
TEMPERATUR (°C)	0	20	40	60	80
240	4,66	4,53	4,51	4,46	4,28
260	4,66	4,53	4,06	3,97	3,92
280	4,66	4,12	3,85	3,73	3,09
DELTA = VERLUST					
240	0	0,13	0,15	0,20	0,38
260	0	0,13	0,58	0,69	0,74
280	0	0,54	0,81	0,93	1,57

[0071] Anhand dieser Experimente sind die folgenden Vergleiche möglich:

Exp. Nr.	Zusätze		Pellet YI	Gepreßt YI	% Verlust an UV-Absorber in 80 Minuten		
	UV	Sonstige			240°C	260°C	280°C
11*	Uvinul	P 168	25,44	10,88	4,9	7,2	13,6
12*	Uvinul	P 168 + I 1076	24,38	11,06	5,2	8,8	11,9
13	Uvinul	P 168 + I 1076 + HP 136	18,75	9,25	3,7	6,5	9,7
14*	Tinuvin	P 168	39,61	21,17	9,3	25,2	30,0
15*	LA-31	P 168	29,02	14,97	8,2	15,9	33,7

* Kein Beispiel der vorliegenden Erfindung

[0072] Aus diesen Daten kann man schließen, daß die Polycarbonatzusammensetzungen mit Uvinul 3030 und dem Phosphitstabilisator, und vorzugsweise dem Paket aus zwei und drei Wärmestabilisatoren, das beste Gleichgewicht aus Farbe und Retention des UV-Absorbers ergeben. Uvinul 3030 ergibt außerdem die schwächste Farbe im Vergleich zu den bekannten UV-Absorberformulierungen vom dimeren Benzotriazoltyp und vom Triazintyp. Uvinul 3030 ergibt die beste Leistung im Hinblick auf den physischen Verlust an UV-Absorber, und überraschenderweise ist bei Verwendung der drei Wärmestabilisatoren eine verminderte Flüchtigkeit des UV-Absorbers festzustellen.

[0073] Es ist zu bemerken, daß Polycarbonatzusammensetzungen, Gegenstände und Fertigungsverfahren gemäß der Erfindung verbesserte Kombinationen der Beständigkeit gegen UV-Strahlung, Farbe und Farbbeständigkeit und Retention des UV-Absorbers in dem Harz während der Verarbeitung bereitstellen, wobei ein vernachlässigbarer Grad des Rauchens, der Belagbildung, des Formschwitzens und des Saftens sichergestellt ist. Man hat festgestellt, daß die vorliegende Erfindung verbesserte Verfahren zur Herstellung von, unter anderem, extrudierten Folienstrukturen, blasgeformten, warmgeformten, spritzgegossenen, spritzblasgeformten, spritzgeprägten, folienblasgeformten oder geschäumten Teilen oder Strukturen bereitgestellt hat. Es ist zu bemerken, daß die resultierenden Teile oder Strukturen gemäß der vorliegenden Erfindung durch die Verwendung der beschriebenen Polycarbonatharzzusammensetzungen überraschend verbessert wurden, und die gepreßten, geformten oder anderweitig gefertigten Gegenstände werden verbesserte Kombinationen physikalischer und optischer Eigenschaften haben, insbesondere einschließlich einer verbesserten UV-Beständigkeit, Farbe, Farbbeständigkeit, Beständigkeit gegen Rißbildung und verbesserten Oberflächeneigenschaften, ohne daß es zu Problemen hinsichtlich eines Wärmeverlusts der UV-Absorber kommt, was zu Problemen der Belagbildung, des Rauchens, des Formschwitzens und Saftens führt, was alles die Produktionsgeschwindigkeit bei kommerziellen Anwendungen herabsetzt.

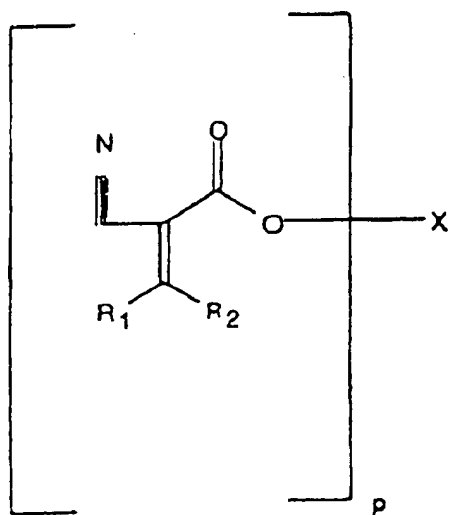
Patentansprüche

1. Polycarbonatharzzusammensetzung, die ein Polycarbonat, eine Cyanacrylsäureesterverbindung mit einem Molekulargewicht von mindestens 500 g/mol und nicht mehr als 2500 g/mol, Phenylphosphit als Stabilisator, behindertes Phenol als Stabilisator und Lacton als Stabilisator umfaßt.

2. Polycarbonatharzzusammensetzung nach Anspruch 1, die im wesentlichen aus 0,05 bis 15 Gew.-% Cyanacrylsäureesterverbindung, 20 bis 1500 ppm Phenylphosphit als Stabilisator, 10 bis 750 ppm behindertem Phenol als Stabilisator und 5 bis 400 ppm Lacton als Stabilisator besteht, wobei Gewichtsprozent und ppm auf das Gewicht des Polycarbonatharzes bezogen sind.

3. Polycarbonatharzzusammensetzung nach Anspruch 1 mit mindestens 2 Gew.-% Cyanacrylsäureesterverbindung bezogen auf das Gewicht von Polycarbonat.

4. Polycarbonatharzzusammensetzung nach Anspruch 1 mit einer Cyanacrylsäureesterverbindung gemäß der folgenden Formel:



wo die Substituenten R_1 und R_2 jeweils Wasserstoff oder ein Radikal mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern sind und mindestens eines der Radikale R_1 oder R_2 von Wasserstoff verschieden sein muß; p einen Durchschnittswert von mindestens 3 hat; X das Radikal eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und mindestens p Hydroxylgruppen ist, wobei ein cycloaliphatisches Radikal wahlweise 1 oder 2 Heteroatome enthält, und wobei ein aliphatisches Radikal wahlweise durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen ist.

5. Gegenstand, der aus einer Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 gepreßt, geformt oder anderweitig gefertigt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen