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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. November 2009 (12.11.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/135703 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 3/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/052380

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Februar 2009 (27.02.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 001 695.0 9. Mai 2008 (09.05.2008) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EVONIK RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KHRENOV, Victor** [RU/DE]; Reuterweg 60, 60323 Frankfurt (DE). **SADO, Krzysztof** [PL/DE]; Eschenweg 35, 55128 Mainz (DE). **MEHLER, Nils** [DE/DE]; In der Hohl 5, 64395 Brensbach (DE). **SCHULTES, Klaus** [DE/DE]; Platter Straße 51, 65193 Wiesbaden (DE). **ALBRECHT, Klaus** [DE/DE]; Vogelsbergstrasse 20, 55129 Mainz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

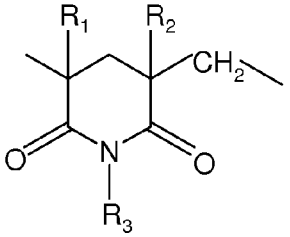
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

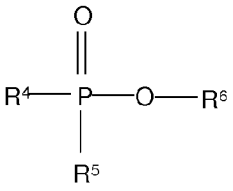
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: POLY(METH)ACRYLIMIDE HAVING IMPROVED OPTICAL AND COLOR PROPERTIES, PARTICULARLY UNDER THERMAL LOAD

(54) Bezeichnung: POLY(METH)ACRYLIMIDE MIT VERBESSERTEN OPTISCHEN UND FARBEIGENSCHAFTEN, INSBESONDERE BEI THERMISCHER BELASTUNG



(I)



(II)

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of molding compounds FM having improved optical and color properties, comprising a polymer PM, which includes units of the formula (I), where R_1 and R_2 are hydrogen and methyl, and R_3 is hydrogen, C1-C_{18}-alkyl, C_5-C_8-cycloalkyl, C_6-C_{10}-aryl, and C_6-C_{10}-aryl-C_1-C_4-alkyl, said groups being substitutable by up to three times with groups selected from the group consisting of C_1-C_4-alkoxy and halogen, produced in a generally known imidization reaction in a reaction extruder, an amount of one or more phosphorous compounds P having a reducing effect, which amount is effective for color stabilization, being added to the polymer PM after conclusion of the imidization reaction, characterized in that the phosphorous compounds are organic phosphorous compounds OP, selected from the group consisting of the compounds of formula (II), where R^4 and R^5 are hydrogen or an aromatic 6-member ring independent of each other, which may be substituted up to 5 times with a C_1-C_4-alkyl and/or C_5-C_8-cycloalkyl group. Molded bodies obtained according to the method, particularly optical fibers, have a low tendency toward yellowing under thermal load, together with low haze (cloudiness) and stable and high transparency.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2009/135703 A1

Verfahren zur Herstellung von Formmassen FM mit verbesserten optischen und Farbeigenschaften, bestehend aus einem Polymerisat PM, welches Einheiten der Formel (I) enthält, in der R_1 und R_2 für Wasserstoff und Methyl stehen und R_3 Wasserstoff, C1-C_{18}-Alkyl, C_5-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{10}-Aryl, C_6-C_{10}-Aryl-C_1-C_4-alkyl bedeutet, wobei diese Reste bis zu dreifach mit Resten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1-C_4-Alkoxy und Halogen substituiert sein können, hergestellt in einer an sich bekannten Imidisierungsreaktion in einem Reaktionsextruder, wobei dem Polymerisat PM nach Abschluss der Imidierungsreaktion eine zur Farbstabilisierung wirksame Menge einer oder mehrerer reduzierend wirkender Phosphor-Verbindungen P zugesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphor-Verbindungen organische Phosphor-Verbindungen OP sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel (II), worin R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen aromatischen 6-gliedrigen Ring bedeuten, der bis zu 5-fach mit einem C_1-C_4- Alkyl und/oder C_5-C_8-Cycloalkylgruppen substituiert sein kann. Nach dem Verfahren erhältliche Formkörper, insbesondere Lichtwellenleiter, weisen eine geringe Tendenz zur Vergilbung bei thermischer Belastung auf, gepaart mit einem niedrigen Haze (Trübung) sowie einer stabilen und hohen Transparenz.

Poly(meth)acrylimide mit verbesserten optischen und Farbeigenschaften, insbesondere bei thermischer Belastung

Die Erfindung betrifft die Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von wärmeformbeständigen Thermoplasten, insbesondere von Formmassen auf Basis von imidiertem Polymethylmethacrylat. Sie beschreibt Formmassen, die nach Verarbeitung zu Formkörpern, z. B. für Lichtleiteranwendungen, eine hohe Transparenz (> 90%), niedrigen Haze (< 1%) und nur eine geringe Zunahme des Gelbwertes bei thermischer Belastung aufweisen.

Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Formmassen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Polymere auf Basis von imidiertem Polymethylmethacrylat sind eine eigene Klasse hochtransparenter und dabei besonders wärmeformbeständiger Thermoplaste. Formkörper aus diesem Material können auf Dauer deutlich höheren Temperaturen ausgesetzt werden als Formkörper aus anderen hochtransparenten Thermoplasten wie z. B. Polymethylmethacrylat (PMMA). Naturgemäß steigt durch die höhere thermische Belastung auch die Gefahr der Verfärbung. Um diese Hochleistungs-Thermoplaste einsetzen zu können, z. B. für die Abdeckung von Lampen, ist es notwendig, sie möglichst gegen eine thermische bedingte Verfärbung, sichtbar als eine Zunahme des Gelbwertes, zu schützen. Der Gelbwert wird nach DIN 6167 (D65/10) bzw. nach ASTM D 1925 gemessen.

Für andere Anwendungen, wie beispielsweise als Lichtleiter, ist jedoch diese Beständigkeit gegen Gelbfärbung bei höheren Temperaturen nicht das einzig ausschlaggebende Kriterium. Zwar spielt z.B. bei Lichtleitern die thermische Stabilität

(insbesondere die Dauerstabilität) auch eine wichtige, aber im Vergleich zur gleichzeitigen Reduzierung von Gelbwert und Haze, bei zugleich hoher Transparenz, eher untergeordnete Rolle. In diesem Zusammenhang und innerhalb der vorliegenden Anmeldung wird der Haze nach der ISO 14782 (first edition 1999-08-15) bestimmt und die Transparenz wird nach ISO 13468-2 gemessen.

In der RD 321 114 wird ein Verfahren zur Verringerung der Gelbstichigkeit von Polymethacrylimiden beschrieben, indem man die Imidierung in einer sauerstofffreien Atmosphäre durchführt. Die Entfernung des Sauerstoffs ist hier nur durch ein aufwendiges Destillationsverfahren zu erreichen, was wirtschaftlich ungünstig ist.

In der EP-A 576 877 wird ein Polymerisat auf Basis Polymethacryl- und Polyacrylimid mit niedrigem Gelbwert beschrieben, wobei anorganische Salze der Phosphin- oder Phosphorsäure bei der Imidierungsreaktion zugesetzt werden.

Die Imidierungsreaktion besteht in einer Umsetzung eines Polymeren auf Basis von C_1-C_{20}-Alkylresten der Methacrylsäure und/oder der Acrylsäure mit Ammoniak oder einem primären alkylsubstituierten Amin. Sie erfolgt bei hohen Drucken und hohen Temperaturen in Schmelze oder in Lösung. Nach der EP-A 576 877 wird die Phosphorverbindung dem Reaktionsgemisch zugegeben und somit diesen drastischen Bedingungen ausgesetzt. Das Ergebnis ist eine Formmasse, die eine relativ geringe Gelbfärbung aufweist. Bei der Überprüfung dieses Standes der Technik durch die Anmelderin wurde aber gefunden, dass die aus diesen Formmassen hergestellten Formkörper bei thermischer Belastung deutliche Vergilbungserscheinungen zeigen. Sie liegen nur anfangs auf einem niedrigen Niveau bezüglich Gelbwert; mit Fortdauer der thermischen Belastung aber steigt der Gelbwert sukzessive an. Eine Stabilisierungswirkung durch die vorher zugesetzte reduzierende Phosphorverbindung ist hier kaum mehr erkennbar. Es ist daher anzunehmen, dass diese unter den Imidierungsbedingungen weitgehend verbraucht ist oder sich ersetzt hat.

Die Einsatzmengen an den Phosphorverbindungen liegen dementsprechend hoch, vermutlich um einen Wirkungsverlust auszugleichen: Es werden bevorzugt Mengen von 0,1 – 1 Gew.-% bezogen auf die Menge an zu imidierenden Polymeren eingesetzt. Eine Erhöhung der Zusatzmenge kommt kaum mehr in Frage, weil dabei andere Eigenschaften des Polymerisats verschlechtert werden: Es tritt nach den Erkenntnissen der Anmelderin bereits bei einem Zusatz von mehr als 0,1 % Gew.-% der reduzierenden Phosphorverbindung eine Trübung im Polymerisat auf.

Als Indiz für eine Zersetzung der reduzierenden Phosphorverbindung bei dem hier angesprochenen Verfahren mag gelten, dass bei Versuchen der Anmelderin entsprechend EP-A 576 877 die Entwicklung von Phosphin registriert wurde, insbesondere bei hohen Einsatzkonzentrationen. Als eine der hier stattfindenden Zersetzungsreaktionen ist demnach eine Disproportionierung des Hypophosphits anzunehmen.

Aus der gattungsbildenden EP-A 0 776 932 ist die Zugabe von anorganischen Hypophosphiten als Gelbwert reduzierende Stabilisatoren bekannt. Die ausschließlich anorganischen reduzierend wirkenden Phosphorverbindungen werden nicht während der Imidierungsreaktion eingesetzt, sondern nachträglich zum Polymethylmethacrylimid zugesetzt. Die in den Beispielen der EP-A 0 776 932 zur Erreichung der beschriebenen Gelbwerte eingesetzten Mengen an Stabilisator (Natriumhypophosphit) liegen bei 0,5 Gew.-% oder 1 Gew.-%. Bei solch hohen Stabilistaorkonzentrationen besitzt das stabilisierte PMMI allerdings einen vergleichsweise hohen und für eine Reihe von Anwendungen prohibitiven Haze-Wert. So wird aus den Beispielen der EP-A 0 776 932, insbesondere den Beispielen 8 bis 10, ersichtlich, dass mit zunehmendem Gehalt an Natriumhypophosphit auch der Haze zunimmt. Bei einem Gehalt von 2000 ppm werden beispielsweise Haze-Werte von ca. 10 gemessen. Diese sind jedoch für bestimmte Anwendungen (beispielsweise für Lichtleiter) einfach inakzeptabel.

Obwohl gemäß der EP-A 0 776 932 stabilisierte Formmassen die Herstellung von Formkörpern ermöglichen, die einen Gelbwert von < 2 oder auch < 1 aufweisen, besteht immer noch ein Bedarf an verbesserten, insbesondere stabileren Formmassen, die neben einem geringen Gelbwert und einer hohen Dauerhaftigkeit der Stabilisierung bei höheren Temperaturen und / oder bei längerer Belastungsdauer auch über einen sehr niedrigen Haze (Trübung) bei hoher Transparenz verfügen.

Der Einsatz von reduzierenden, organischen Phosphorverbindungen als Antioxidantien, die u. a. die Verfärbung von Kunststoff-Formmassen bei thermischer Belastung verhindern sollen, ist bekannt (vgl. beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 3, Seite 133, Wiley, New York, 1978). Sie werden fallweise auch den Formmassen vor der Verarbeitung, also beim Compoundierschritt zugegeben. So wird gemäß der japanischen Anmeldung Kokai Tokkyo JP 60 123 547 eine Verbesserung der Verfärbung von Copolymerisaten aus Methylmethacrylat-, Styrol- und Maleinsäureanhydrid-Monomereinheiten unter Spritzgussbedingungen bei höheren Temperaturen beobachtet, wenn solche Copolymerisate vor der Verarbeitung durch Spritzguss mit wenigstens einem Phosphaphenanthren-Derivat und zusätzlich einem sterisch gehinderten Phenol, einem Thiopropionsäureester oder einem Phosphorsäureester als Stabilisatoren gegen den oxidativen Abbau versetzt werden.

Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60 120 735 beschreibt Copolymerisate aus Methylmethacrylat, Vinylaromat und einpolymerisierten cyclischen Anhydriden, denen zur Erhöhung der thermischen Stabilität und zur Vermeidung der Verfärbung solcher Copolymerisate bei thermischer Beanspruchung in der Schmelze, beispielsweise im Spritzguss, Phosphorsäureester und weitere Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Phenole zugegeben werden.

In Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03 167 245 wird die Stabilisierung von Copolymerisaten aus Methylmethacrylat, N-substituierten Maleinimiden und weiteren copolymerisierbaren Monomeren mit Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der

alkylsubstituierten Triarylphosphite, der Dialkylpentaerythroldiphosphite sowie der Phosphaphenanthren-Derivate beansprucht.

Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63 163 306 umfasst Copolymerisate aus Methylmethacrylat und C_8-C_{20}-Alkylmethacrylat als Kernmaterial für optische Lichtleiterfasern, die als Stabilisatoren Phosphite, wie beispielsweise sterisch gehinderte Diarylpentaerythroldiphosphite oder Thiophosphite zur Vermeidung der Verfärbung der Copolymerisate bei thermischer Belastung enthalten.

In den hier genannten 4 japanischen Patenten sind durchwegs sterisch gehinderte, organische Phosphite genannt oder organische Phosphite zusammen mit sterisch gehinderten Phenolen.

In der JP 010 79 202 wird eine Imidierung von Copolymeren auf der Basis von MMA/Maleinsäureanhydrid offenbart. Es wird darauf hingewiesen, dass die Entgasung des entstandenen Reaktionsprodukts in Gegenwart von Phosphit-Stabilisatoren zu einer Formmasse mit niedrigerem Gelbwert führt.

Die JP 05 070 652 A offenbart den Einsatz von diversen organischen Phosphiten und Phosphoniten als Stabilisatoren bei der Verarbeitung von imidierten Polyacrylaten und Polymethacrylaten. Die entsprechenden Stabilisatoren werden nachträglich in die Polymermatrix durch einen Eincompoundierungsschritt eingearbeitet.

In der EP 463 754 wird beschrieben, dass der Einsatz von Trialkylphosphiten oder aliphatischen bizyklischen Diphosphiten zur Verringerung des Gelbwertes von PMMI führt. Des Weiteren wird angegeben, dass diese Stabilisatoren auch eine Langzeitfarbstabilität von PMMI bewirken.

Die EP 396 336 A offenbart die Verwendung sterisch gehinderter Organophosphite und

-phosphonite. Wie in der Patentanmeldung EP 463 754 A1 wird auch hier die Möglichkeit der Zugabe von Stabilisatoren beim Imidieren erwähnt, allerdings wird nur das nachträgliche Einarbeiten von Stabilisatoren beschrieben.

Schließlich beansprucht die DE 4 219 479 A, dass Hypophosphite bei der Zugabe während der Herstellung eine gelbwertstabilisierende Wirkung aufweisen. Das Patent beschränkt sich aber ausschließlich auf die anorganischen Hypophosphite. Außerdem wird im Patent erwähnt, dass die Zugabe von organischen phosphorhaltigen Stabilisatoren zur Verschlechterung der optischen Eigenschaften (u. a. Gelbwert) führt.

Polymethylmethacrylimid (PMMI) Formmassen zeichnen sich durch eine einzigartige Konstellation von physikalischen Eigenschaften aus und werden für verschiedene spezielle Anwendungen im Kfz- und Optikbereich eingesetzt. Eine Kombination aus hoher Wärmeformbeständigkeit, Transparenz und guter Witterungsbeständigkeit verleihen den PMMI Formmassen eine Sonderstellung auf diesen Marktsegmenten.

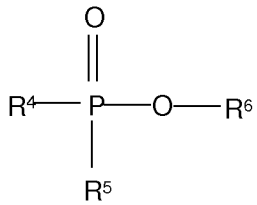
Bedingt durch deren hohe Wärmeformbeständigkeit, ist eine sehr hohe Energiezufuhr beim Herstellen (Reaktivextrusion von PMMA) und Weiterverarbeiten von PMMI Formmassen erforderlich. Die durch das Scheren und Aufheizen zu Stande kommende thermische Belastung, der sowohl die Polymermoleküle als auch die Reagenzien (bzw. zu entfernende Nebenprodukte) ausgesetzt sind, führt zu verschiedenen Nebenreaktionen (u. a. Zersetzungsreaktionen). In Folge dessen können diverse ungesättigte Strukturen entstehen, die eine Verschlechterung von optischen Eigenschaften (u. a. Entstehen von Eigenfarbe, Transparenzverluste) verursachen können. Es ist allgemein bekannt, dass bei Definition von Polymercompounds sehr oft diverse Stabilisatoren verwendet werden. Durch deren Einsatz kann die Verschlechterung von Materialeigenschaften verhindert oder kontrolliert werden.

In Anbetracht des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik bestand eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, durch den Einsatz geeigneter

Stabilisatoren oder Stabilisierungspakete PMMI Formmassen als auch Formkörper deutlich bezüglich der optischen Werte zu verbessern. Darüber hinaus sollen die guten optischen Eigenschaften auch während des Gebrauchzeitraumes der PMMI Formkörper erhalten bleiben. Des Weiteren sollen die Formmassen der Erfindung durch ein einfaches Verfahren in einem Schritt hergestellt werden können. Speziell war es Aufgabe der Erfindung, den Gelbwert respektive dessen Dauerhaftigkeit so zu verbessern, dass keine störende Trübung in Kauf genommen werden muss.

Diese Aufgaben sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die sich jedoch ohne weiteres aus der einleitenden Diskussion ableiten lassen, werden bei einem Verfahren zur Herstellung von Formmassen FM mit verbesserter Farbstabilität bei thermischer Belastung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 mit den Merkmalen des kennzeichnenden Teils von Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Verfahrensabwandlungen sind Gegenstand der auf den unabhängigen Verfahrensanspruch rückbezogenen Ansprüche.

Dadurch, dass beim Eingangs genannten Verfahren die Phosphor-Verbindungen organische Phosphor-Verbindungen OP sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel II

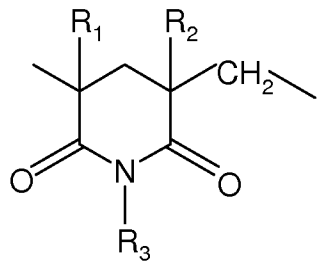


(II)

worin R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einem aromatischen 6-gliedrigen Ring bedeuten, der bis zu 5-fach mit einem C_1-C_4-Alkylrest substituiert sein kann, wobei wenigstens einer der Reste R^4 oder R^5 nicht Wasserstoff ist, und R^6 für Wasserstoff oder ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, Aluminium oder Ammonium steht, das mit bis zu vier C_1-C_4-Alkyl- und/oder C_5-C_8-Cycloalkylgruppen substituiert sein

kann, gelingt es auf nicht ohne weiteres absehbare Weise, farbstabile Formmassen FM bereitzustellen, die über eine ausgezeichnete Dauerhaftigkeit der Farbstabilität auch bei größerer und / oder längerer thermischen Beanspruchung verfügen und die zugleich sowohl einen vorteilhaften Haze und eine hohe Transparenz aufweisen. Dieses Eigenschaftsprofil von PMMI Formmassen ist in seiner Kombination bislang einzigartig.

Ausgangsprodukt für das erfindungsgemäße Verfahren ist ein fertiges Polymerisat PM auf Basis von Poly-(meth)acrylimid. Das Polymerisat PM enthält Einheiten der Formel I



(I)

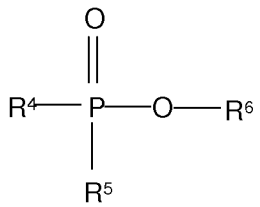
in der R_1 und R_2 für Wasserstoff und Methyl stehen und R_3 Wasserstoff, C_1-C_{18}-Alkyl, C_5-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{10}-Aryl, C_6-C_{10}-Aryl-C_1-C_4-Alkyl bedeutet, wobei diese Reste bis zu 3-fach mit Resten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy und Halogen substituiert sein können.

Das Verfahren zur Herstellung des Polymerisats PM berührt die vorliegende Erfindung nicht, der diesbezügliche Stand der Technik wird vorausgesetzt. Die Herstellung des Ausgangsproduktes wird z. B. in der DE-A 40 02 904, der EP-A 234 726, der US-A 4 246 374 der US-A 3 246 374 der EP-A 396 336 und der EP-A 576 877 offenbart.

Die in Formel I beschriebene Struktur ist zumindest 5 Gew.-%, bevorzugt zumindest 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% im Polymerisat enthalten, wobei die Imidgruppe bevorzugt mit Methyl (R_3=Methyl) substituiert ist. Auch R_1 und R_2 in Formel I sind bevorzugt Methylgruppen. Das besonders bevorzugte Polymer enthält demnach (N-Methyl)-dimethylglutarimid-Einheiten. Herstellungsbedingt können im Polymerisat nicht nur Glutarimid-Einheiten, sondern auch geringe Mengen Säure- und Anhydrideinheiten, sowie restliche (Meth)acrylester enthalten sein. Führt man die Imidierung an einem Polymeren aus, das Styrol, alpha-Methylstyrol, Methacrylonitril, Vinylacetat oder andere ethylenisch ungesättigte Comonomere wie Ethylen oder Butadien enthält, so bleiben sie von der Umsetzung unberührt und bilden einen Bestandteil der Polymerzusammensetzung des Ausgangsproduktes PM für das erfindungsgemäße Verfahren.

Die bevorzugten Polymerisate auf Basis Poly-N-Methylmethacrylimid sind besonders wärmeformbeständige Thermoplaste. Ihr Vicat-Wert liegt je nach Methylierungsgrad der Imidgruppe bei 120 °C bis über 200 °C. Erstere Werte werden bei geringen Imidierungsgraden um 5 %, letztere bei hohen Imidierungsgraden, wobei nur ein Teil der Substituenten an der Imidgruppe Methylreste sind, erzielt.

Die reduzierend wirkenden organischen Phosphorverbindungen OP gehorchen der Formel II



(II)

worin R^4, R^5 und R^6 unabhängig voneinander, die hierin weiter oben angegebene Bedeutung annehmen können.

Die reduzierend wirkenden organischen Phosphorverbindungen OP enthalten Phosphor in der Oxidationsstufe +1. Technisch leicht zugänglich sind hierbei Salze der Phosphinsäure (Hypophosphite) sowie die freien Säuren selbst. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es sich hierbei um organische Derivate der Phosphinsäure handelt. Es spielt dabei keine Rolle, ob die Salze oder die freien Säuren in der ortho- oder der meta-Form oder auch z. B. als Dimere vorliegen. Verwendbar sind Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- und Ammoniumsalze, wobei das Ammoniumion mit bis zu vier C_1-C_4-Alkyl- und/oder C_5-C_8-Cycloalkylgruppen substituiert sein kann.

Von besonderem Interesse für den Weiterverarbeitungsprozess sind die auf Phosphor (Oxidationsstufe 1) basierenden Stabilisatoren der Formel II, die noch zusätzlich über eine freie P-H Bindung verfügen. Hierzu gehören solche Verbindungen der Formel II, worin R^4 oder R^5 Wasserstoff ist. Substanzen solchen Aufbaus sind gegebenenfalls auch als Stabilisatoren für fertige PMMI-Formkörper besonders geeignet.
Von den Verbindungen der Formel (II) sind auch solche von besonderem Interesse, in denen einer der Reste R^4 oder R^5 Wasserstoff und der andere Rest ein aromatischer 6-gliedriger Ring, vorzugsweise ein Phenylrest, ist. Die Benzolphosphinsäure hat sich ebenso wie die Salze der Benzolphosphinsäure als besonders wirkungsvoll erwiesen.

In noch einer Abwandlung des Verfahrens der Erfindung haben sich Kombinationen von zwei oder mehreren Verbindungen der Formel II erwiesen. Ein spezielles Verfahren weist vorteilhaft als reduzierend wirkende organische Phosphorverbindung OP Benzolphosphinsäure in Mischung mit Benzolphosphinat-Natrium auf.

Bevorzugt sind auch Kombinationen von Verbindungen der Formel II mit anderen Phosphorverbindungen. So können Kombinationen mit anorganischen oder organischen Phosphiten besonders vorteilige Aspekte ergeben.

Besonders effektiv und auch preisgünstig erhältlich ist Natriumhypophosphit. Seine Verwendung in Kombination mit einer Verbindung der Formel II ist eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung. Obwohl es laut Literatur thermisch leicht unter Disproportionierung zerfällt, hat es sich für die Zwecke der Erfindung gut bewährt.

Stabiler sind Erdalkalihypophosphite, wie z.B. Calciumhypophosphit. Auch die Verwendung dieses Salzes in Kombination mit einer Verbindung der Formel II ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform. Es können selbstverständlich auch Salzmischungen eingesetzt werden.

Unerwartet im Vergleich zum Stand der Technik betreffend die Verwendung von reduzierenden anorganischen Phosphorverbindungen ist, dass erfindungsgemäß bereits geringste Konzentrationen davon ausreichen. So werden mit 0.005 Gew.-% bezogen auf das Polymere bereits erkennbare Wirkungen erzielt. Das Maximum an Wirkung kann bereits mit 0.02 bis 0.05 Gew.-% erreicht sein. Meist ist es nicht ratsam, die Konzentration höher als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise höher als 0,1 Gew.-% zu wählen. Es ist nicht sinnvoll, mehr als 1 Gew.-% an reduzierender organischer Phosphorverbindung OP zuzusetzen, da hier bereits gewisse Eigenschaftsverschlechterungen beobachtet werden können, wie z.B. eine Trübung im Polymerisat oder eine verschlechterte Witterungsbeständigkeit. Demnach sind Konzentrationen an reduzierend wirkenden organischen Phosphorverbindungen von mindestens 0.005 Gew.-% und weniger als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise als 0.1 Gew.-%, bezogen auf polymeres PM, bevorzugt.

Setzt man Mischungen aus organischem Phosphor (I) Verbindungen der Formel II mit anorganischen Phosphorverbindungen, vorzugsweise Hypophosphiten, ein, so kann die eingesetzte Menge über einen weiten Bereich variieren.

Zweckmäßig ist eine Gesamtmenge von Verbindungen der Formel II und anorganischer Phosphorverbindung im Bereich von 0,005 Gew.-% – 1 Gew.-%, wobei das Verhältnis (w/w) von Verbindung der Formel II zu anorganischer Phosphorverbindung im Bereich

von 100 : 1 bis > 1 : 1 liegt. Zweckmäßig sind Verhältnisse im Bereich von 5 : 1 bis > 1 : 1.

Die erfindungsgemäßen organischen reduzierenden Phosphorverbindungen OP werden in der Regel in Lösung appliziert. Meist ist Methanol und / oder Ethanol oder ein anderer Alkohol oder ein Alkohol/Wasser-Gemisch als Lösungsmittel am besten geeignet. Vorteilhaft werden die reduzierenden Phosphorverbindungen in möglichst konzentrierter Lösung angewandt. Als Richtwert sei eine Konzentration von 50 Gew.-% genannt. Sie ist bei Raumtemperatur üblich. Je nach Löse- und Applikationstemperatur sind auch andere Konzentrationen möglich bzw. notwendig, z.B. 30 Gew.-% bis 65 Gew.-%. Es ist überraschend, dass selbst ein so geringes Volumen an reduzierendem Agens, wie es eine konzentrierte Lösung der Phosphorverbindung darstellt, offensichtlich über die gesamte Polymercharge homogen verteilt werden kann.

Es ist aber auch möglich, die reduzierende organische Phosphorverbindung in Pulverform, also ohne Verwendung von Lösungsmittel zu applizieren.

Auch wenn es prinzipiell möglich ist, die Komponenten einer Mischung von reduzierenden Phosphorverbindungen nacheinander dem Polymeren zuzugeben, wird man in der Regel zuerst eine Mischung oder Lösung der Komponenten herstellen und diese in einem Schritt dem Polymeren zusetzen. Für die homogene Verteilung ist ein einkomponentiger Stabilisator vorteilhafter.
Auf die Zugabe von Blaupigmenten oder blauen Farbstoffen zur optischen Neutralisation eines allfälligen Gelbstiches kann ohne weiteres verzichtet werden.

Die Einarbeitung der reduzierend wirkenden organischen Phosphorverbindung OP erfolgt erfindungsgemäß zu einem späteren Zeitpunkt der Verarbeitung. Dadurch scheint ein vorzeitiger Zerfall des Entfärbungsmittels vermeidbar zu sein. Es wird vor allem nicht, wie im Stand der Technik, den hohen thermischen Belastungen bei der

Imidierung ausgesetzt. Die Zugabe erfolgt keinesfalls in den Reaktionsextruder, auf jeden Fall immer nach der Reaktionszone.

Eine Möglichkeit ist die Einarbeitung der reduzierend wirkenden organischen Phosphorverbindung unmittelbar nach Abschluss der Imidierungsreaktion in den dem Reaktionsextruder nachgeschalteten Entgasungsextruder. Die Dosierstelle wird so gewählt, dass die Zugabe in die bereits entgaste Schmelze erfolgt. Der Vorteil dieser Zugabemethode ist, dass kein zusätzlicher Verarbeitungsschritt notwendig ist und sie sich nahtlos an die Reaktion anschließt.

Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe der reduzierend wirkenden anorganischen Phosphorverbindung zum fertigen Polymerisat beim Compoundieren.

Zur Durchführung dieses erfindungsgemäßen Verfahrens soll das Polymerisat nach Möglichkeit in Teilchenform vorliegen. Geeignet sind z.B. besonders Granulate oder auch Mahlgut in den verschiedensten Mahlgraden. Bevorzugt wählt man eine mittlere Teilchengröße von 1-5 mm. Die Vermischung der reduzierenden organischen Phosphorverbindung mit dem in Teilchenform vorliegenden Polymeren PM erfolgt üblicherweise zunächst in langsam laufenden Mischaggregaten wie beispielsweise Trommel-, Rhönrad- oder Doppelkammerpflugscharmischern. Besonders bevorzugt sind so genannte Cavity-Transfer-Mischer. Die langsam laufenden Aggregate bewirken eine Vermischung, ohne dass die Phasengrenzen aufgehoben werden (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 2, Seiten 282 bis 311 Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1980). Diese Mischung wird im nachfolgenden Verarbeitungsschritt des Aufschmelzens thermoplastisch aufbereitet. Man verwendet hierzu heizbare Mischaggregate bei den dafür geeigneten Temperaturen, in der Regel zwischen 250 und 350 °C. Beispielsweise sind solche heizbaren Mischaggregate Ein- oder Mehrschneckenestruder oder Extruder mit oszillierender Schnecke sowie gegebenenfalls zusätzlich mit Scherstiften. Mit diesem Verfahren können die

erfindungsgemäßen Formmassen FM in Korngrößen von beispielsweise 1 bis 5 mm hergestellt werden.

Eine weitere Zugabevariation besteht darin, das imidierte Poly(meth)acrylat, das bereits in granulierter oder gemahlener Form vorliegt in einem separaten Extruder wieder aufzuschmelzen, und die reduzierend wirkenden organischen Phosphorverbindungen OP der Schmelze zuzusetzen. Sie kann hier z.B. als Lösung eingepumpt werden. Man erhält hier nach Abkühlen und Schneiden ebenfalls die erfindungsgemäße Formmasse FM. Vorteilhaft lässt sich diese Zugabevariation mit einer unmittelbar anschließenden formgebenden Verarbeitung verbinden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen FM werden zu Formkörpern FK verarbeitet. Dazu sind gebräuchlichen Verfahren der Technik wie Spritzgießen, Extrudieren, Pressen, Sintern, sowie auch andere Formgebungsverfahren geeignet. Der Gestaltung der Formkörper sind keine Grenzen gesetzt. Entsprechend ihrer hohen Wärmeformbeständigkeit liegt der Schwerpunkt der Anwendung naturgemäß bei Formkörpern, die hohen Temperaturen ausgesetzt sind, wie beispielsweise bei Lichtleiteranwendungen oder Linsen in der Beleuchtungstechnik, sowie bei Formteilen im temperaturbelasteten Bereichen von Kraftfahrzeugen wie bei Scheinwerferstreuscheiben, Rückleuchten oder Nebelleuchten u. a..

Das Verfahren der Einarbeitung der reduzierenden organischen Phosphorverbindung ist in der Regel ein einzelner, einfacher Verfahrensschritt, weil das Stabilisierungsmittel als eine Komponente zugesetzt wird. Es ist vorteilhaft, dass in das Herstellverfahren selbst nicht eingegriffen zu werden braucht, da das Polymere ein gängiges Produkt ist und bereits im technischen Maßstabe hergestellt wird. Bezüglich der Menge und der chemischen Natur der reduzierenden organischen Phosphorverbindung OP ist das Verfahren sehr kostengünstig: Es wird nur wenig Stabilisator gebraucht, der besonders preisgünstig ist.

Wichtig sind die anwendungstechnischen Vorteile. So ist der erfindungsgemäße Formkörper nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens praktisch farblos. Sein Gelbwert oder Y_i-Gelbindex – er wird nach DIN 6167 (D65/10) bzw. nach ASTM D 1925 gemessen – liegt bei unter 2, bevorzugt unter 1. Probekörper, die nicht in der erfindungsgemäßen Behandlung unterworfen wurden, die also ohne Zugabe von reduzierend wirkenden anorganischen Phosphorverbindungen compoundiert wurden, haben in der Regel Gelbwerte über 3.

Anstelle des Gelbwertes kann auch die Transmission einer spritzgegossenen Scheibe mit den Maßen von 60x45x3 mm zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften herangezogen werden. Die Transmission einer erfindungsmäßig hergestellten Scheibe liegt nahe dem theoretischen Wert von 92% Transmission, nämlich bei 86 bis 92% je nach Imidierungsgrad. Bevorzugt sind Werte der Transmission von > 90%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von > 90% bis 92%, noch mehr bevorzugt von 90,5% oder im Bereich von 90,5% bis 92%.

Der entscheidende Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist indes die hervorragende Farbstabilität des Formkörpers bei fortdauernder thermischer Belastung in Kombination mit einem hervorragenden Haze bei zugleich hoher Transparenz. Zwar ist eine Zunahme des Gelbwertes nicht immer ganz vermeidbar, aber sie ist in der Regel deutlich geringer als im Stand der Technik. Darüber hinaus verringert die Erfindung eine unerwünschte Zunahme des Haze weitestgehend. Geprüft wird die Farbstabilität eines Formkörpers FK durch eine thermische Belastung einer Prüfscheibe im Umluft-Trockenschrank bei 160 °C bis zu 1000 Stunden Lagerzeit. In bestimmten Zeitabständen wird der Gelbwert überprüft, wobei eine Kurve der Gelbwertzunahme erstellt werden kann. Erfindungsgemäße Formkörper zeigen eine Gelbwertzunahme im Schnitt nur von <0.02 pro Stunde. Es sind sogar Gelbwertzunahmen von weniger als 0.01 pro Stunde möglich. In Versuchen der Anmelderin – siehe Beispiele – wurden bei einer thermischen Belastung von 160 °C über 800 Stunden Gelbwerte von <1,5, in der Mehrzahl der Fälle <1,0 erreicht.

Die erfindungsgemäßen Formmassen FM finden auch Anwendung bei der Herstellung optisch anspruchsvoller Formteile. Gerade bei besonders langen Fließwegen und/oder komplizierten Formteilgeometrien sind hohe Verarbeitungstemperaturen notwendig. Hier stabilisieren die erfindungsgemäßen, reduzierenden organischen Phosphorverbindungen OP gegen eine Vergilbung des Formteils bei seiner Herstellung.

Gegenstand der Erfindung sind auch Formkörper FK erhältlich aus Formmassen FM, wie sie nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich sind.

In bevorzugter Ausführungsform kennzeichnet sich ein solcher Formkörper dadurch, dass er einen Gelbwert von <2, bevorzugt <1 aufweist. Der Haze liegt bevorzugt bei < 1,5 %, besonders bevorzugt bei < 1 %.

In vorteilhafter Ausgestaltung ist ein Formkörper der Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass er eine Transparenz im Bereich von > 89 % bis 92 %, bevorzugt > 90,5 % bis 92 % aufweist.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich beim Formkörper FK um einen Körper, welcher bei Lichtleiteranwendungen eingesetzt wird, ganz besonders zweckmäßig handelt es sich um einen Lichtwellenleiter.

Nachfolgend wird die Erfindung an Hand von Beispielen und gegebenenfalls Vergleichsbeispielen eingehender erläutert.

Beispiel 1 (Vergleich ohne Stabilisatorzugabe)

Auf einer Reaktionsextrusionsanlage bestehend aus einem Reaktionsextruder mit einem hochwirksamen Mischteil und einem Entgasungsextruder mit zwei Entgasungszonen

und angeschlossenen Vakuumleitungen wurde die polymeranaloge Reaktion, nämlich die Imidierung durchgeführt. Pro Stunde wurden in den Reaktionsextruder 10 kg einer PMMA-Formmasse eingebracht. Im ersten Teil der Mischstrecke befindet sich eine Einspeisestelle für Flüssigkeiten. In diese Einspeisestelle wurde als Reaktionsmittel 3.000 g Methylamin pro h zugeführt. Die mittlere Reaktionszeit betrug 5 Minuten bei einer Temperatur von 250 °C. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionsmischung im Entgasungsextruder entspannt, die gasförmigen und flüchtigen Anteile entfernt, und schließlich Stränge extrudiert, die gekühlt und zu Granulat geschnitten wurden.

Von dem erhaltenen Produkt wurde auf einer Spritzgießmaschine Arburg 221 eine Reihe von Probekörpern 65x40x3 mm spritzgegossen und daran der Gelbwert, Transparenz und Haze nach DIN 6167 und ISO 14782 bestimmt. Die nach ISO 306, Verfahren B 50, bestimmte Vicat - Erweichungstemperatur betrug 172,4 °C. Von den spritzgegossenen Probekörpern wurden vier Stück in einen Umluftwärmeschrank gelegt und bei 160 °C 1000 Stunden gelagert. Nach jeweils 144h, 336h, 504 h, 768 h und 1008 h Lagerzeit wurde ein Probekörper entnommen und abgekühlt. Anschließend wurden Gelbwert, Transparenz und Haze gemessen. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Beispiel (Vergleich)	Gelbwert	Transparenz [%]	Haze [%]
1	3,9	89,5	0,6

Tabelle 1: Warmlagerung bei 160°C (kein Stabilisator)

Dauer [h]	0	144	336	504	768	1008
Gelbwert	3,9	5,48	7,73	10,85	15,93	23,91
Transparenz [%]	89,5	89,2	88,9	-	87	85,2

Haze [%]	0,6	-	-	-	-	1,1

Man erkennt, dass ohne Stabilisatoren der Gelbwert bereits der nicht gelagerten Proben deutlich zu hoch ist. Allerdings bewegen sich die Werte für Haze und Transparenz noch im akzeptablen Bereich. Bei Warmlagerung steigt der Gelbwert stark an. Auch Transparenz und Haze verschlechtern sich mit zunehmender Dauer der thermischen Belastung der Proben.

Beispiel 2 (gemäß der Erfindung)

Zugabe eines organischen Hypophosphits zum fertigen PMMI-Granulat.

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, dass eine 10,4% (Gew. %) methanolische Lösung von benzolhypophosphoriger Säure (BHPS) in den nachgeschalteten Entgasungsextruder mit einer Dosierrate von 0,2KG/h zugegeben wurde. Die Dosierstelle wurde so gewählt, dass die Zugabe in die von flüchtigen und entgasbaren Bestandteilen befreite Schmelze erfolgte. Die Endkonzentration der BHPS in der PMMI-Formmasse betrug 3000 ppm. Von dem erhaltenen Granulat wurden gemäß Beispiel 1 Prüfkörper hergestellt und über eine Zeitdauer von 1000 h bei 160°C thermisch belastet. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Beispiel	Gelbwert	Transparenz [%]	Haze [%]
2	1,1	90,6	0,8

Tabelle 2: Warmlagerung bei 160°C (organisches Hypophosphit freie Säure)

Dauer [h]	0	144	336	504	768	1008
Gelbwert	1,1	1,92	2,47	3,27	5,26	7,76
Transparenz [%]	90,6	90,5	90,4	90	89,7	89,1
Haze [%]	0,8	-	-	-	-	0,7

Man erkennt, dass man durch den Einsatz von benzolhyphophosphoriger Säure gute Transparenz, niedrigeren Haze und Gelbwert erreichen kann. Bei Warmlagerung verändern sich die Werte für die Transparenz und Haze nur unwesentlich. Der Gelbwert steigt zwar an, aber das erreichbare Niveau ist akzeptabel.

Beispiel 3 (gemäß der Erfindung)

Zugabe eines organischen Hypophosphits zum fertigen PMMI-Granulat.

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren mit dem Unterschied, dass eine 8,4% (Gew. %) methanolische Lösung von Benzolhyphophosphoriger Säure Natrium Salz in den nachgeschalteten Entgasungsextruder mit einer Dosierrate von 0,2KG/h zugegeben wurde. Endkonzentration der BHPS Natrium Salz in PMMI-Formmasse betrug 2200ppm.Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Beispiel	Gelbwert	Transparenz [%]	Haze [%]
3	0,8	90,8	0,7

Tabelle 3: Warmlagerung bei 160°C (organisches Hypophosphit Natriumsalz)

Dauer [h]	0	264	528	768	1032
Gelbwert	0,8	2	3,57	5,98	9,02

Transparenz [%]	90,8	90,7	90,4	89,91	89,34
Haze [%]	0,7	-	-	-	0,8

Man erkennt, dass man durch den Einsatz von benzolhyphophosphoriger Säure Natrium Salz ebenfalls gute Transparenz, niedrigeren Haze und Gelbwert erreichen kann.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Zugabe eines anorganischen Hypophosphits zum fertigen PMMI-Granulat.

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren mit dem Unterschied, dass eine 3,75% (Gew. %) methanolische Lösung von Natriumhypophosphit in den nachgeschalteten Entgasungsextruder mit einer Dosierrate von 0,08KG/h zugegeben wurde. Die Endkonzentration des Natriumhypophosphits in der PMMI-Formmasse betrug 250 ppm. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Beispiel	Gelbwert	Transparenz [%]	Haze [%]
4	3,2	90,3	0,7

Tabelle 4 Warmlagerung bei 160°C. (anorganisches Hypophosphit Endkonzentration 1)

Dauer [h]	0	100	300	700	1008
Gelbwert	3,2	4,1	5,0	10,3	-
Transparenz [%]	90,2	90,2	90,0	89,0	-
Haze [%]	0,7	-	-	0,89	-

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Zugabe eines anorganischen Hypophosphits zum fertigen PMMI-Granulat.

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren mit dem Unterschied, dass eine 3,75% (Gew. %) methanolische Lösung von Natriumhypophosphit in den nachgeschalteten Entgasungsextruder mit einer Dosierrate von 0,26KG/h zugegeben wurde. Die Endkonzentration des Natriumhypophosphits in der PMMI-Formmasse betrug 750 ppm. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Beispiel	Gelbwert	Transparenz [%]	Haze [%]
5	2,2	90,4	0,9

Tabelle 5 Warmlagerung bei 160°C. (anorganisches Hypophosphit Endkonzentration 2)

Dauer [h]	0	100	300	700	1008
Gelbwert	2,2	3,1	4,5	8,5	-
Transparenz [%]	90,4	90,3	90,0	89,3	-
Haze [%]	0,9	-	-	1,3	-

Man erkennt bei den Beispielen 4 und 5 (Vergleichsbeispiele), dass Natriumhypophosphit und die PMMI-Schmelze - im Gegensatz zu organischen Stabilisatoren (Beispiele 2 und 3), die eine gute Kompatibilität mit der PMMI-Schmelze aufweisen und sich dadurch homogen auf molekularem Niveau in der Schmelze verteilen lassen – nicht miteinander verträglich sind. Beim Einarbeiten des anorganischen Stabilisators in PMMI bilden sich Kristalle von Natriumhyphophosphit im Polymer. Die dadurch verursachte Lichtstreuung führt dazu, dass die Trübheit (Haze) von Formkörpern zunimmt und deren Anwendung als Lichtleiter verhindert.

Beispiele 6 - 8 (gemäß der Erfindung) und Beispiele 9 - 11 (Vergleichsbeispiele)

Nachträgliche Compoundierung von Stabilisatoren

Vom erhaltenen Granulat wurden 15 kg in ein Edelstahlfass von 30 l eingefüllt und eine entsprechende Menge an Stabilisatoren eingewogen (s. Tabelle 5 - 6). Die Zugabe von Stabilisatoren erfolgte hier nach Abschluss der Imidierungsreaktion aber vor dem Compoundieren. Auf einem Taumelmischer wurden die Komponenten 4 Minuten innig vermischt und in den Trichter eines 25 mm (= d) Doppleschneckenextruders

eingebracht. Auf dem 32 x d langen Doppelschneckenextruder wurde die Mischung compoundiert.

Tabelle 6: Nachträgliche Stabilisierung von PMMI mit Benzolhypophosphoriger Säure

Beispiel	BHPS [ppm]	Transparenz [%]	Gelbwert	Haze [%]
6	0	88,9	6,4	1,0
7	1.000	89,7	2,3	1,9
8	1.500	89,9	1,8	1,3

Tabelle 7: Nachträgliche Stabilisierung von PMMI mit Natriumhypophopshit

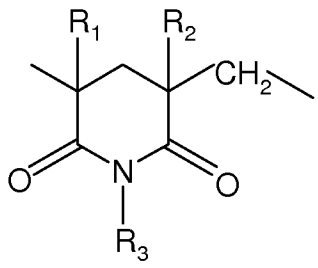
Beispiel	Natriumhypophosphit [ppm]	Transparenz [%]	Gelbwert	Haze [%]
9	100	89,5	3,2	2
10	1.000	87,8	2,9	2,5
11	2.000	83,5	2,9	10

Anhand der Beispiele 6 bis 8 kann man erkennen, dass eine nachträgliche Stabilisierung von PMMI mit organischen Stabilisatoren zwar dazu führt, dass der Gelbwert abnimmt. Der Haze nimmt jedoch zu, wenn man etwa die Beispiele 2 (3.000 ppm BHPS freie Säure) mit den Beispielen 7 (1.000 ppm BHPS freie Säure) und 8 (1.500 BHPS freie Säure) vergleicht. Daraus kann man schließen, dass es vorteilhaft ist, die Dosierung von Stabilisatoren in den Entgasungsextruder (Beispiele 2 und 3) vorzunehmen.

Aus den Beispielen 9 - 11 wiederum ist es ersichtlich, dass mit zunehmendem Gehalt an Natriumhypophosphit auch der Haze zunimmt und dass verglichen mit den Beispielen in denen BHPS als Stabilisator eingesetzt wird, der Haze verhältnismäßig schlechter ist.

Patentansprüche:

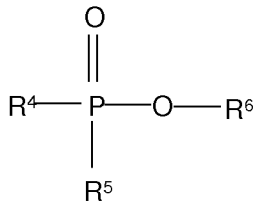
1. Verfahren zur Herstellung von Formmassen FM mit verbesserten optischen und Farbeigenschaften, bestehend aus einem Polymerisat PM, welches Einheiten der Formel I



(I)

enthält , in der R_1 und R_2 für Wasserstoff und Methyl stehen und R_3 Wasserstoff, C_1-C_{18}-Alkyl, C_5-C_8-Cycloalkyl, C_6-C_{10}-Aryl, C_6-C_{10}-Aryl-C_1-C_4-alkyl bedeutet, wobei diese Reste bis zu dreifach mit Resten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1-C_4-Alkoxy und Halogen substituiert sein können, hergestellt in einer an sich bekannten Imidisierungsreaktion in einem Reaktionsextruder,

wobei dem Polymerisat PM nach Abschluss der Imidierungsreaktion eine zur Farbstabilisierung wirksame Menge einer oder mehrerer reduzierend wirkender Phosphor-Verbindungen P zugesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphor-Verbindungen organische Phosphor-Verbindungen OP sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel II



(II)

worin R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen aromatischen 6-gliedrigen Ring bedeuten, der bis zu 5-fach mit einem C_1-C_4-Alkyl und/oder C_5-C_8-Cycloalkylgruppen substituiert sein kann.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnete, dass die reduzierend wirkende organische Phosphorverbindung AP in einer Menge von 0.005 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise unter 0,1 Gew.-% und wenigstens 0.005 Gew.-% bezogen auf das Polymerisat PM zugesetzt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnete, dass die reduzierend wirkende organische Phosphorverbindung AP in einer Menge von 0,3 Gew.-% und wenigstens 0.005 Gew.-% bezogen auf das Polymerisat PM zugesetzt wird

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die reduzierend wirkende organische Phosphorverbindung OP Benzolphosphinsäure ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die reduzierend wirkende organische Phosphorverbindung Benzolphosphinsäure in Mischung mit Benzolphosphinat-Natrium ist.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die reduzierend wirkende organische Phosphorverbindung in alkoholischer Lösung, vorzugsweise methanolischer und / oder ethanolischer Lösung, zugesetzt wird.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe der reduzierend wirkenden organischen Phosphorverbindung AP zu dem in Teilchenform vorliegenden Polymeriat PM durch Vermischen erfolgt, vorzugsweise mit einem Carity-Transfer-Mischer.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, das die Zugabe der reduzierend wirkenden organischen Phosphorverbindung AP in eine von flüchtigen Bestandteilen befreite Schmelze des Polymeren PM erfolgt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe der reduzierend wirkenden organischen Phosphorverbindung AP kontinuierlich in einen dem Reaktionsextruder nachgeschalteten Entgasungsextruder erfolgt.

10. Formkörper FK erhältlich aus Formmassen FM gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

11. Formkörper FK gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Gelbwert von <2 aufweist.

12. Formkörper FK gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Haze von < 1,5 % aufweist.

13. Formkörper FK gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Haze von < 1 % aufweist

14. Formkörper FK gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Transparenz im Bereich von > 89 % bis 92 % aufweist.

15. Formkörper FK gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Transparenz im Bereich von > 90,5 % bis 92 % aufweist.

16. Formkörper FK gemäß einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Lichtwellenleiter handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/052380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 53 955 A1 (BASF AG [DE]) 10 May 2001 (2001-05-10) claims 1-11; examples 1,2	1-16
X	WO 03/072647 A (ROEHM GMBH [DE]; STEIN PETER [DE]; GEYER WERNER [DE]; BARTHEL THOMAS [) 4 September 2003 (2003-09-04) claims 1-30; examples 1-8	1-16
X	EP 1 516 711 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 23 March 2005 (2005-03-23) claims 1,2; examples 1-3	1-16
X	DE 103 40 330 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 24 March 2005 (2005-03-24) claims 1-19; examples 1-9	1-16

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 Mai 2009	25/05/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Glomm, Bernhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/052380

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102 59 674 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 15 July 2004 (2004-07-15) claims 1-13; examples 1-5	1-16
X	WO 2004/025268 A (UNIV CARNEGIE MELLON [US]; WAGGONER ALAN S [US]; ARMITAGE BRUCE A [US]) 25 March 2004 (2004-03-25) claims 1-91; example 1	1-16
X	DE 100 52 239 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 2 May 2002 (2002-05-02) claims 1-14; examples 1-9	1-16
X	EP 0 576 877 A (BASF AG [DE]) 5 January 1994 (1994-01-05) claims 1-4; examples 1-12	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/052380

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19953955 A1	10-05-2001	WO 0134699 A1	17-05-2001
WO 03072647 A	04-09-2003	AU 2003248332 A1	09-09-2003
		BR 0307934 A	21-12-2004
		CA 2471317 A1	04-09-2003
		CN 1610719 A	27-04-2005
		EP 1478690 A1	24-11-2004
		JP 2005526871 T	08-09-2005
		MX PA04008343 A	26-11-2004
		US 2005090568 A1	28-04-2005
EP 1516711 A	23-03-2005	DE 10343099 B3	09-06-2005
		JP 2005088591 A	07-04-2005
		KR 20050028836 A	23-03-2005
		MX PA04008943 A	24-05-2005
		US 2005062203 A1	24-03-2005
DE 10340330 A1	24-03-2005	CA 2529610 A1	17-03-2005
		CN 1823101 A	23-08-2006
		EP 1658318 A1	24-05-2006
		WO 2005023883 A1	17-03-2005
		JP 2007504289 T	01-03-2007
		KR 20060110861 A	25-10-2006
		US 2007142588 A1	21-06-2007
DE 10259674 A1	15-07-2004	AT 363496 T	15-06-2007
		AU 2003304206 A1	04-01-2005
		CA 2509596 A1	23-12-2004
		CN 1729216 A	01-02-2006
		WO 2004111100 A1	23-12-2004
		EP 1572765 A1	14-09-2005
		US 2006035992 A1	16-02-2006
WO 2004025268 A	25-03-2004	AU 2003278832 A1	30-04-2004
DE 10052239 A1	02-05-2002	AU 1398802 A	06-05-2002
		WO 0234821 A1	02-05-2002
EP 0576877 A	05-01-1994	AT 136557 T	15-04-1996
		DE 4219479 A1	16-12-1993
		ES 2085076 T3	16-05-1996
		JP 6056922 A	01-03-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/052380

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08K3/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08K

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 53 955 A1 (BASF AG [DE]) 10. Mai 2001 (2001-05-10) Ansprüche 1-11; Beispiele 1,2	1-16
X	WO 03/072647 A (ROEHM GMBH [DE]; STEIN PETER [DE]; GEYER WERNER [DE]; BARTHEL THOMAS [) 4. September 2003 (2003-09-04) Ansprüche 1-30; Beispiele 1-8	1-16
X	EP 1 516 711 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 23. März 2005 (2005-03-23) Ansprüche 1,2; Beispiele 1-3	1-16
X	DE 103 40 330 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 24. März 2005 (2005-03-24) Ansprüche 1-19; Beispiele 1-9	1-16

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Mai 2009	25/05/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Glomm, Bernhard

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/052380

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 102 59 674 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 15. Juli 2004 (2004-07-15) Ansprüche 1-13; Beispiele 1-5	1-16
X	WO 2004/025268 A (UNIV CARNEGIE MELLON [US]; WAGGONER ALAN S [US]; ARMITAGE BRUCE A [US]) 25. März 2004 (2004-03-25) Ansprüche 1-91; Beispiel 1	1-16
X	DE 100 52 239 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 2. Mai 2002 (2002-05-02) Ansprüche 1-14; Beispiele 1-9	1-16
X	EP 0 576 877 A (BASF AG [DE]) 5. Januar 1994 (1994-01-05) Ansprüche 1-4; Beispiele 1-12	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/052380

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19953955 A1	10-05-2001	WO 0134699 A1	17-05-2001
WO 03072647 A	04-09-2003	AU 2003248332 A1	09-09-2003
		BR 0307934 A	21-12-2004
		CA 2471317 A1	04-09-2003
		CN 1610719 A	27-04-2005
		EP 1478690 A1	24-11-2004
		JP 2005526871 T	08-09-2005
		MX PA04008343 A	26-11-2004
		US 2005090568 A1	28-04-2005
EP 1516711 A	23-03-2005	DE 10343099 B3	09-06-2005
		JP 2005088591 A	07-04-2005
		KR 20050028836 A	23-03-2005
		MX PA04008943 A	24-05-2005
		US 2005062203 A1	24-03-2005
DE 10340330 A1	24-03-2005	CA 2529610 A1	17-03-2005
		CN 1823101 A	23-08-2006
		EP 1658318 A1	24-05-2006
		WO 2005023883 A1	17-03-2005
		JP 2007504289 T	01-03-2007
		KR 20060110861 A	25-10-2006
		US 2007142588 A1	21-06-2007
DE 10259674 A1	15-07-2004	AT 363496 T	15-06-2007
		AU 2003304206 A1	04-01-2005
		CA 2509596 A1	23-12-2004
		CN 1729216 A	01-02-2006
		WO 2004111100 A1	23-12-2004
		EP 1572765 A1	14-09-2005
		US 2006035992 A1	16-02-2006
WO 2004025268 A	25-03-2004	AU 2003278832 A1	30-04-2004
DE 10052239 A1	02-05-2002	AU 1398802 A	06-05-2002
		WO 0234821 A1	02-05-2002
EP 0576877 A	05-01-1994	AT 136557 T	15-04-1996
		DE 4219479 A1	16-12-1993
		ES 2085076 T3	16-05-1996
		JP 6056922 A	01-03-1994