

WO 2011/038841 A1

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2011/038841 A1

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum

7. April 2011 (07.04.2011)

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 5/49 (2006.01) C08K 5/526 (2006.01)
C08K 5/50 (2006.01) C08K 5/5397 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/005724

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. September 2010 (17.09.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 043 513.1
30. September 2009 (30.09.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEHRMANN, Rolf** [DE/DE]; Scheiblerstr. 101, 47800 Krefeld (DE). **HEUER, Helmut-Werner** [DE/DE]; Kastanienstr. 7, 47829 Krefeld (DE). **BOUMANS, Anke** [DE/DE]; Hauer Heide 10, 47551 Bedburg-Hau (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, SM, 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: POLYCARBONATE COMPOSITIONS HAVING IMPROVED OPTICAL PROPERTIES

(54) Bezeichnung : POLYCARBONATZUSAMMENSETZUNGEN MIT VERBESSERTEN OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to polycarbonate compositions and copolycarbonate compositions having improved optical properties, and to the production and use thereof for producing moulded parts, and moulded parts that can be obtained therefrom. Said compositions contain a polycarbonate or copolycarbonate containing bisphenol-A and at least one pair of a phosphorus compound with the oxidation value +3 and a phosphorus compound with the oxidation value +5. In a pair, the phosphorus compound with the oxidation value +5 respectively corresponds to the oxidised form of the phosphorus compound with the oxidation value +3, and the content of the most oxidised compound is lower than the compound with the lower oxidation value.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonatzusammensetzungen und Copolycarbonatzusammensetzungen mit verbesserten optischen Eigenschaften sowie deren Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Formteilen und daraus erhältliche Formteile, wobei die Zusammensetzungen ein Bisphenol-A haltiges Polycarbonat oder Copolycarbonat und mindestens ein Paar einer Phosphorverbindung mit der Oxidationszahl +3 und einer Phosphorverbindung mit der Oxidationszahl +5 enthalten und wobei in einem Paar jeweils die Phosphorverbindung mit der Oxidationszahl +5 der oxidierten Form der Phosphorverbindung der Oxidationszahl +3 entspricht und der Gehalt der höher oxidierten Verbindung geringer ist als der Verbindung mit der niedrigeren Oxidationszahl.

Polycarbonatzusammensetzungen mit verbesserten optischen Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonatzusammensetzungen und Copolycarbonatzusammensetzungen, z. B. Blends, mit verbesserten optischen Eigenschaften sowie deren
5 Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Formteilen und daraus erhältliche Formteile.

Polycarbonate gehören zur Gruppe der technischen Thermoplaste. Sie finden vielseitige Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich, als Gehäusewerkstoff von Leuchten und bei Anwendungen, bei denen besondere mechanische in Verbindung mit guten optischen
10 Eigenschaften gefordert sind.

Weitere große Einsatzgebiet sind daher optische Datenspeicher, z.B. CDs- und DVDs, Blu-ray-Discs und HD-DVDs, Extrusionsanwendungen zur Herstellung von Polycarbonatplatten, Streuscheiben und andere Displayanwendungen, optische Anwendungen im Automobilbereich, z.B. Verscheibungen, Kunststoffabdeckungen, Lichtleiterlemente und Polymerlichtleiterfasern und
15 Diffusor Sheets für Hintergrundbeleuchtungen, LED-Anwendungen, Linsen, Kollimatoren sowie Lampenabdeckungen für Langfeldleuchten, aber auch die Herstellung von Wasserflaschen.

Bei allen diesen Anwendungen werden immer gute optische Eigenschaften in Verbindung mit guten mechanischen Eigenschaften und rheologischen Eigenschaften, z.B. guter Fließfähigkeit, bei
20 gleichzeitig hoher thermischer Belastbarkeit, insbesondere bei der Herstellung oder Verarbeitung, gefordert.

Bei kontinuierlichen Herstellverfahren von Polycarbonaten wie z. B. nach dem Phasengrenzflächen- oder dem Schmelzpolykondensationsverfahren werden die
25 Polycarbonatschmelzen starkem thermischem Stress und hoher Scherenergie in den Aufarbeitungsaggregaten ausgesetzt, wodurch bereits hier Schädigungen im Polymer auftreten können, die sich in der Herabsetzung der optischen Eigenschaften, oft in Form von verminderter Transmission und einem erhöhten Yellowness Index, äußern.

Aus EP0789053 A1 sind Mischungen von Phosphinen und Siliciumverbindungen zur Langzeitstabilisierung von Polycarbonaten bekannt, jedoch werden keine Mischungen zur Stabilisierung der Zusammensetzung während der Verarbeitung beschrieben.

In WO 00/73386 werden Polycarbonatformmassen zur Herstellung von Artikeln mit verminderter Staubanlagerung beschrieben, in denen Antioxidantien aus der Gruppe der Phosphine,

Diphosphonite, Hydroxyphenylpropionate und anderen handelsüblichen Phosphorverbindungen eingesetzt werden. Das Problem der Stabilisierung der optischen Eigenschaften von Zusammensetzungen und die Verwendung von Phosphin/Phosphinoxid-Mischungen werden jedoch weder genannt noch beschrieben.

5

In EP 0625521 A1 werden Bisphosphinoxiddihydroxyarylmonomere als Monomerbausteine für Polycarbonate eingesetzt, um Polycarbonate mit hoher Glasübergangstemperatur, hoher Schlagzähigkeit und guter Flammhemmung zu erhalten.

10

Die EP 0346761 B1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten nach dem Phasengrenzflächenverfahren unter Zuhilfenahme von Phosphinen bzw. Phosphinoxiden als Prozesskatalysatoren bei der Polykondensation, wobei die Katalysatoren bei der Aufarbeitung aus dem Polymer entfernt werden.

15

In keinem dieser den Stand der Technik kennzeichnenden Dokumente wird jedoch ein Hinweis darauf gegeben, wie die optischen Eigenschaften von Polycarbonatzusammensetzungen unter Erhalt der guten mechanischen Eigenschaften verbessert werden können, obwohl ein Bedarf an optisch hervorragenden Zusammensetzungen in den oben genannten Einsatzgebieten besteht.

20

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, aromatische Polycarbonatzusammensetzungen und Copolycarbonatzusammensetzungen mit verbesserten optischen Eigenschaften unter Erhalt der guten rheologischen Eigenschaften zu entwickeln. Insbesondere sollte bei diesen Zusammensetzungen der Yellowness Index erniedrigt und die Transmission erhöht werden.

25

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Mischungen von Phosphorverbindungen in den Oxidationsstufen +3 und +5 in situ erzeugt oder die den Polycarbonatzusammensetzungen zugefügt werden, den in einem kontinuierlichen Polycarbonatherstellungsprozess nach dem Phasengrenzflächenverfahren bzw. der Schmelzepolykondensation hergestellten

30

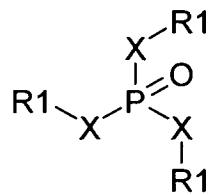
Zusammensetzungen ein verbessertes optisches Eigenschaftsprofil bei gleichbleibenden rheologischen Eigenschaften vermitteln.

35

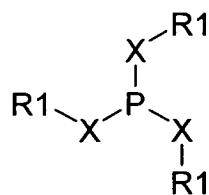
Sowohl in situ erzeugte als auch zugesetzte Paare von Phosphorverbindungen der Formeln (1) bis (6) in den Oxidationsstufen +5 und +3, die als Additiv bei der Herstellung zugesetzt werden verringern den Yellowness Index und erhöhen die Transmission der Polymerzusammensetzungen. Als Paar einer Phosphorverbindung sind hierbei Verbindungen der Oxidationsstufe +3 und +5 zu

verstehen, wobei die Verbindung der Oxidationsstufe +5 das Oxidationsprodukt der Verbindung der Oxidationsstufe +3 ist.

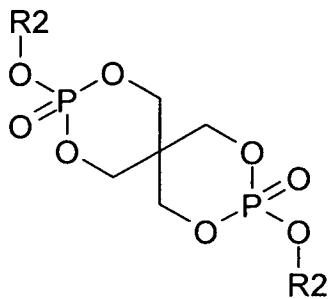
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Polycarbonatzusammensetzungen enthaltend
5 Paare von Phosphorverbindungen der Formeln (1) und (2) oder (3) und (4) oder (5) und (6) oder Mischungen von mindestens zwei Paaren dieser Formeln.



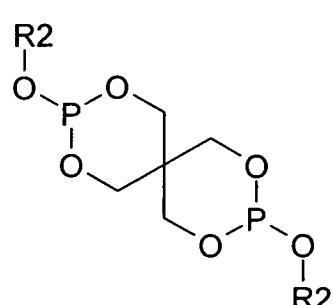
(1)



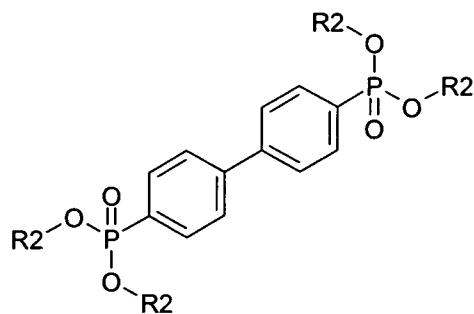
(2)



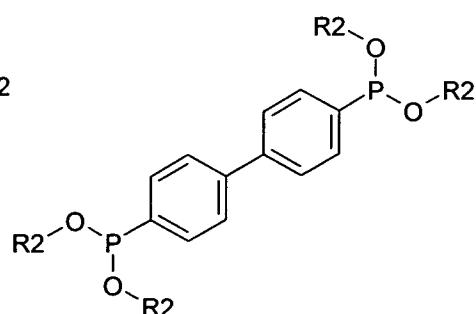
(3)



(4)



(5)



(6)

wobei X für eine chemische Einfachbindung oder für ein Sauerstoffatom stehen kann, und R1 und R2 unabhängig von einander für einen Phenylrest oder einen substituierten Phenylrest stehen kann. Der Phenylrest ist vorzugsweise mit C₁ – C₈-Alkyl, verzweigtem C₁ – C₈-Alkyl, oder

Cumyl substituiert, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können, gleiche Substituenten jedoch bevorzugt sind.

Bevorzugt sind die Phenylreste in den Positionen 2 und 4 oder 2, 4 und 6 substituiert.

Ganz besonders bevorzugt sind tert-Butylsubstituenten in diesen Positionen.

5

Der Phenylrest kann maximal 5 Substituenten tragen, wobei ein, zwei oder drei Substituenten bevorzugt und zwei oder drei Substituenten besonders bevorzugt sind.

10 Ferner können gleich benannte Reste R in einer Verbindung im Rahmen der gegebenen Definitionen unterschiedlich sein, wobei jedoch gleiche Reste bevorzugt sind.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Verbindung (1), (3) oder (5) in situ in einem kontinuierlichen Prozess erzeugt, in dem die korrespondierende Verbindung (2), (4) oder (6) über ein Seitenaggregat einer Polycarbonatschmelze vorzugsweise unter Luftausschluss zudosiert werden und sich die Verbindungen (1), (3) oder (5) in einer in situ Reaktion innerhalb der Produktionsaggregate bilden, wobei die Konzentration von Verbindung (2), (4) oder (6) im anschließend isolierten Polycarbonatgranulat größer ist als die der Verbindung (1), (3) oder (5).

20 Der Übergang der Oxidationszahl +3 nach +5 kann in den Phosphorverbindungen (4) und (6) auch schrittweise erfolgen, d. h. dass zunächst erst eines der beiden Phosphoratome der Oxidationszahl +3 oxidiert wird, so dass Phosphorverbindungen vorliegen können, die sowohl über eine Oxidationszahl +3 als auch + 5 verfügen, wobei in einem solchen Fall die beiden Phosphorgruppen getrennt voneinander betrachtet werden müssen.

25

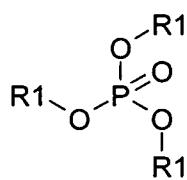
Der Gehalt an Verbindungen der Formeln (2), (4) oder (6) in der Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 5 bis 1500 ppm, bevorzugt 10 bis 1200 ppm, weiter bevorzugt 30 bis 1000 ppm, noch weiter bevorzugt 50 bis 800 ppm, besonders bevorzugt 80 bis 400 ppm und am stärksten bevorzugt 100 bis 325 ppm.

30

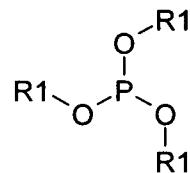
Der Gehalt an Verbindungen der Formeln (1), (3) oder (5) in der Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 5 bis 300 ppm, bevorzugt 10 bis 200 ppm, weiter bevorzugt 15 bis 100 ppm, und besonders bevorzugt 20 bis 60 ppm.

Die Menge von Verbindungen nach einer der Formeln (1), (3) oder (5) beträgt von von 2% bis 49 %, bevorzugt 2% bis 45 %, besonders bevorzugt 3% bis 40% ganz besonders bevorzugt 4% bis 35 % bezogen auf die Gesamtmasse der Verbindungen der Formeln (1) – (6).

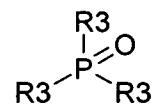
- 5 In einer alternativen Ausführungsform werden die korrespondierenden Verbindungen der Oxidationsstufen +3 und +5 der Polycarbonatschmelze zugegeben, wobei der Anteil an Verbindungen der Oxidationsstufe +3 größer ist als der Anteil der Verbindungen der Oxidationsstufe +5.
- 10 Besonders bevorzugt sind Polycarbonatzusammensetzungen enthaltend Paare der von den Formeln (1) – (6) abgeleiteten Formeln (7) und (8) bzw. (9) und (10) bzw. (11) und (12) bzw. (13) und (14)



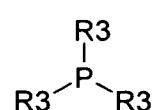
(7)



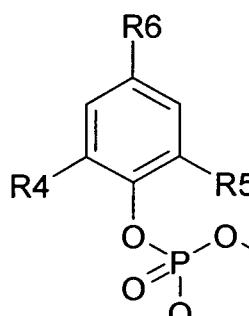
(8)



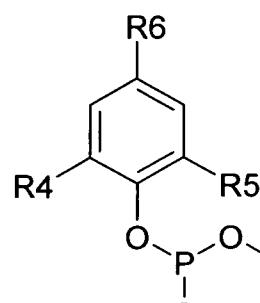
(9)



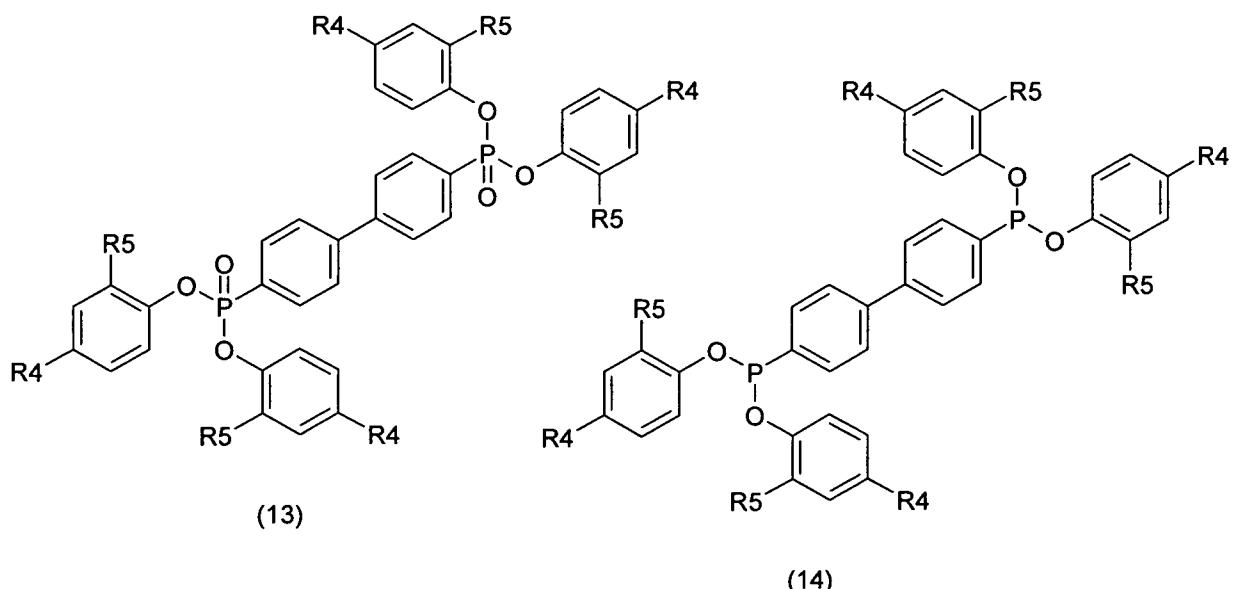
(10)



(11)



(12)



wobei R1 und R3 unabhängig von einander für einen Phenylrest oder einen substituierten Phenylrest stehen kann. Der Phenylrest ist vorzugsweise mit C₁ – C₈-Alkyl, verzweigtem C₁ – C₈-Alkyl, oder Cumyl substituiert, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können, gleiche Substituenten jedoch bevorzugt sind.

und R4, R5 und R6 für H, verzweigtes C₁ – C₈- Alkyl oder Cumyl, vorzugsweise tert-Butyl oder Cumyl stehen.

10

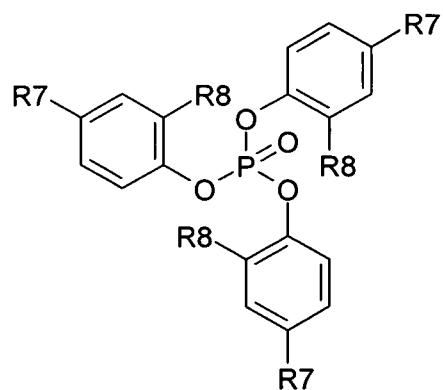
Bevorzugt werden die Verbindungen (7), (9), (11) und (13) ebenfalls wie oben beschrieben *in situ* in einem kontinuierlichen Prozess erzeugt, in dem die Verbindung (8), (10), (12) bzw. (14) über ein Seitenaggregat einer Polycarbonatschmelze, vorzugsweise unter Luftausschluss, zudosiert werden und sich die Verbindungen (7), (9), (11) und (13) in einer *in situ* Reaktion innerhalb der Produktionsaggregate bilden, wobei die Konzentration der Verbindungen (7), (9), (11) und (13) im anschließend isolierten Polycarbonatgranulat kleiner ist als die der Verbindungen (8), (10), (12) oder (14).

20

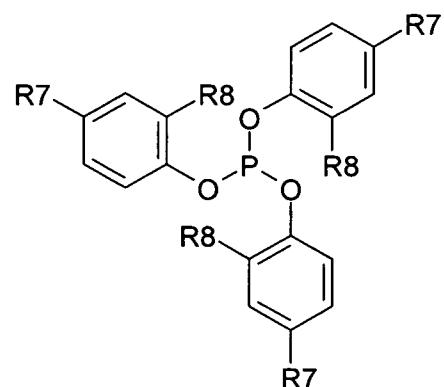
Alternativ können aber auch Paare dieser Verbindungen oder Mischungen von Paaren zugesetzt werden.

Besonders bevorzugt sind ferner Polycarbonatzusammensetzungen enthaltend Paare der Formeln (15) und (16) oder (17) und (18) oder (19) und (20) oder (21) und (22) sowie Mischungen dieser Paare.

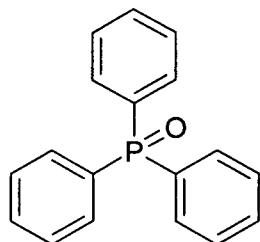
- 7 -



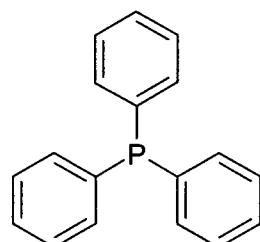
(15)



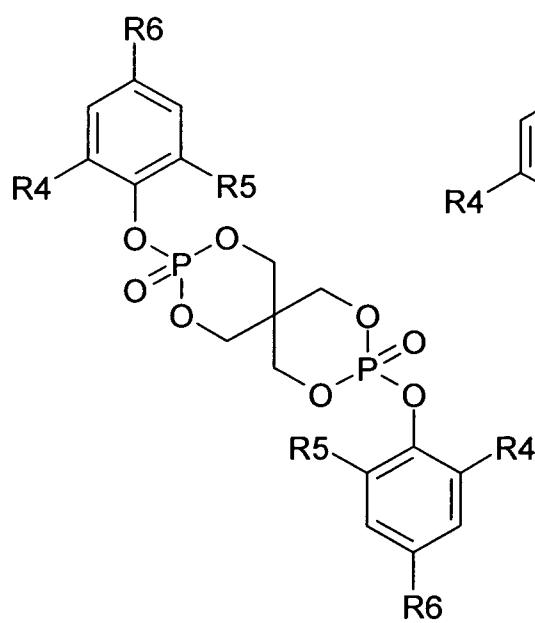
(16)



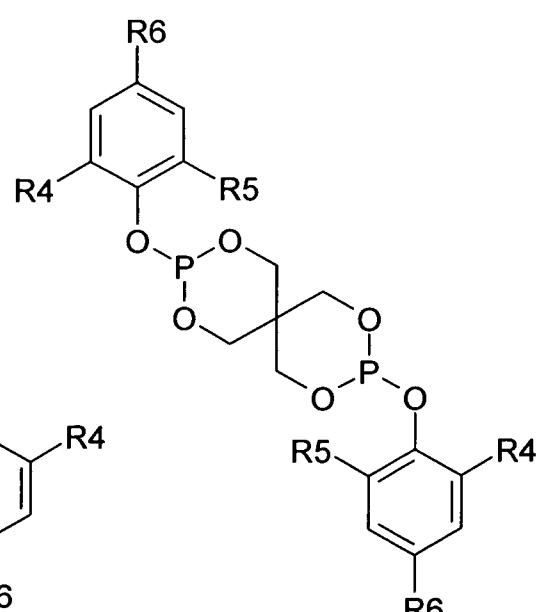
(17)



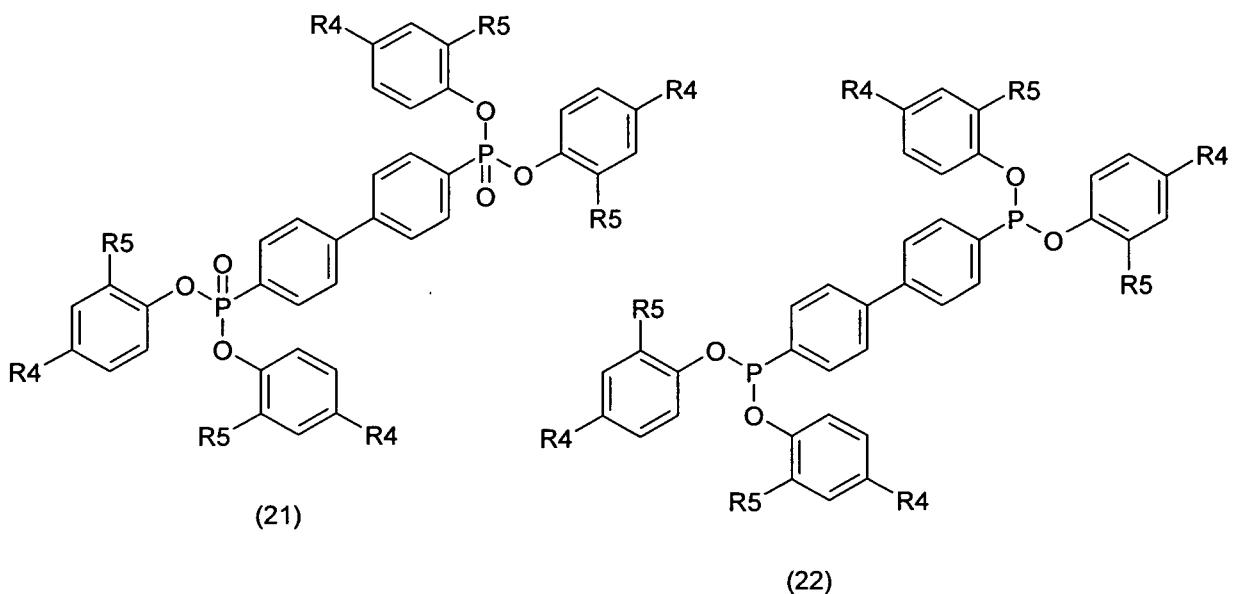
(18)



(19)



(20)



wobei R4, R5, R6, R7 und R8 für H, verzweigtes C₁ – C₈- Alkyl oder Cumyl, vorzugsweise tert-
5 Butyl oder Cumyl stehen.

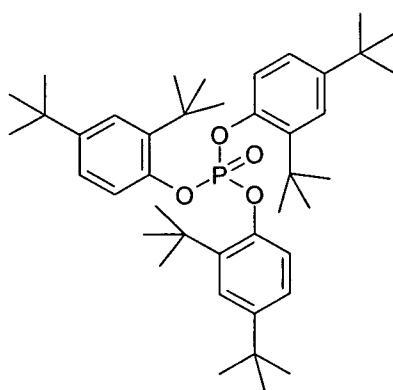
Wie oben werden die Verbindungen (15), (17), (19) und (21) vorzugsweise in situ in einem kontinuierlichen Prozess erzeugt, in dem die Verbindung (16), (18), (20) und (22) über ein Seitenaggregat einer Polycarbonatschmelze unter Luftausschluss zudosiert werden und sich die
10 Verbindungen (15), (17), (19) und (21) in einer in situ Reaktion innerhalb der Produktionsaggregate bilden, wobei die Konzentration der (15), (17), (19) und (21) im anschließend isolierten Polycarbonatgranulat kleiner ist als die der Verbindungen (16), (18), (20) und (22).

15

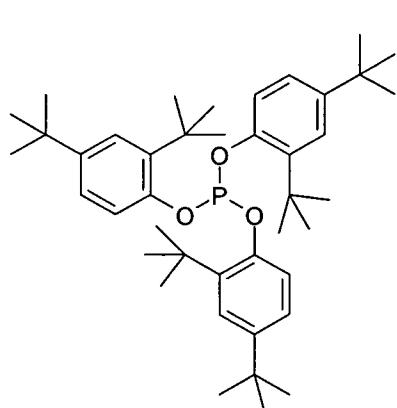
Alternativ können aber auch Paare dieser Verbindungen oder Mischungen von Paaren zugesetzt werden.

20 Ganz besonders bevorzugt sind ferner Polycarbonatzusammensetzungen enthaltend Mischungen der Formeln (23) und (24) oder (17) und (18) oder (25) und (26) oder (27) und (28) sowie Mischungen dieser Paare, wobei eine Mischung der Formeln 17 und 18 am stärksten bevorzugt ist.

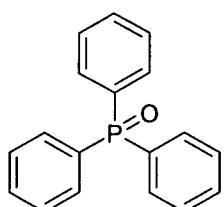
- 9 -



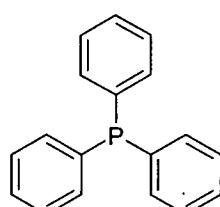
(23)



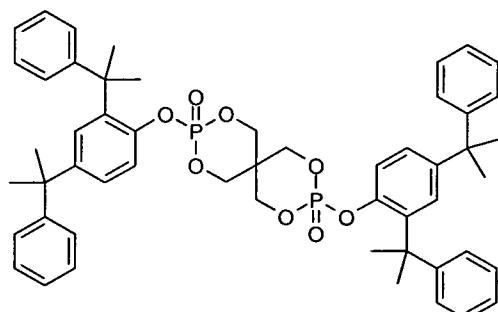
(24)



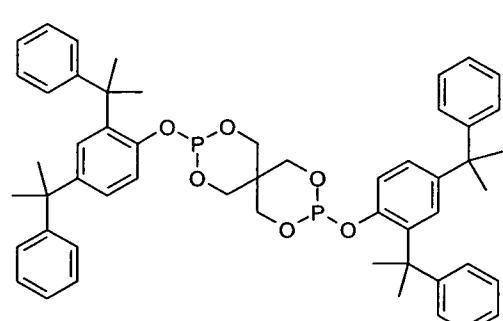
(17)



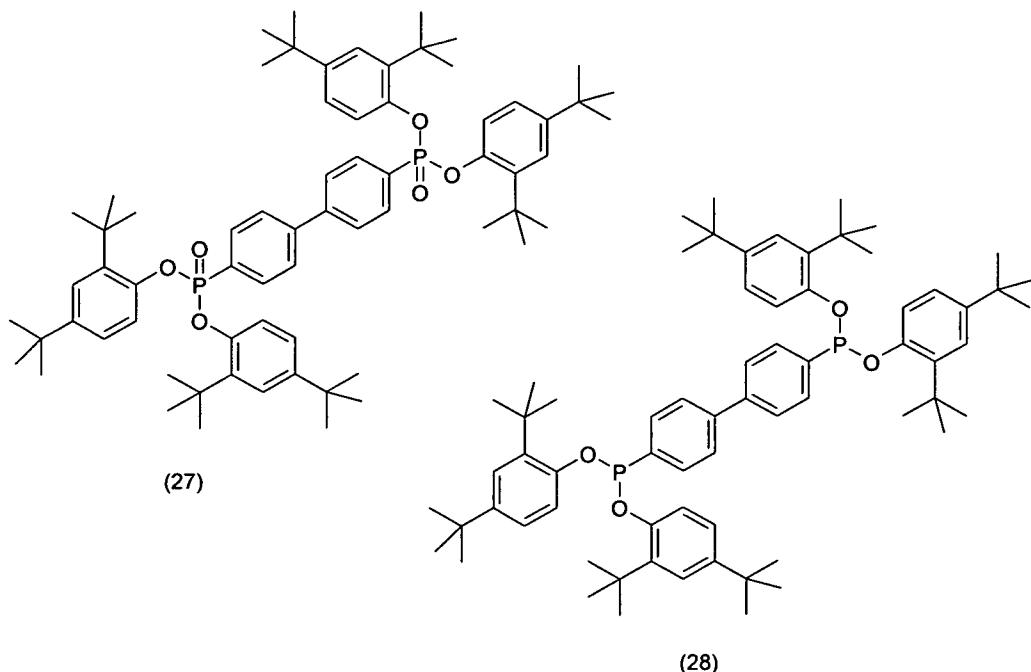
(18)



(25)



(26)



Auch diese Verbindungen können wie oben beschrieben hergestellt und/oder durch Additivierung zugesetzt werden.

5

Verbindungen mit Strukturelementen der Formeln (1) bis (28) werden als sekundäre Antioxidantien bezeichnet (Hydroperoxid-Zersetzer) bzw. deren Folgeprodukte (Plastics Additives Handbook, 5th Edition, Hanser Verlag München, 2001).

10

Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können optional auch noch weitere primäre Antioxidantien (z.B. Radikalfänger), wie sterisch gehinderte Phenole oder HALS-Stabilisatoren zugesetzt werden (Plastics Additives Handbook, 5th Edition, Hanser Verlag München, 2001).

15

Das Verhältnis von sekundären zu primären Antioxidantien kann zwischen 6:1 bis 1:6, bevorzugt 5:1 bis 1:5 besonders bevorzugt 4:1 bis 1:4 und ganz besonders bevorzugt 3:1 bis 1:3 betragen.

20

Thermoplastische, aromatische Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate; die Polycarbonate können in bekannter Weise linear oder verzweigt sein.

Die thermoplastischen Polycarbonate, Copolycarbonate einschließlich der thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonate, beide unter dem Begriff Polycarbonat zusammengefasst, haben Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel M_w , ermittelt durch Gelpermeationschromatographie

(GPC) Messung, Polycarbonateichung) von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise von 15.000 bis 100.000 und besonders bevorzugt von 17.000 – 70.000 g/mol.

Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können weiterhin mindestens ein Additiv enthalten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus UV-Stabilisatoren und Entformungsmitteln sowie gegebenenfalls Farbstoffen.

5

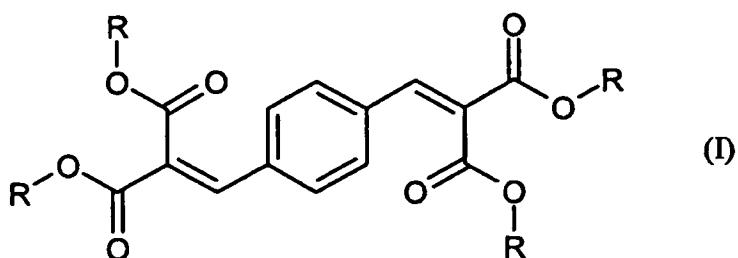
Der Anteil dieser Additive in der Zusammensetzung beträgt im allgemeinen 0,001 bis 1,000, bevorzugt 0,005 bis 0,800, besonders bevorzugt 0,04 bis 0,50 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung).

10

Als UV-Stabilisatoren sind organische UV-Stabilisatoren geeignet. Die UV-Stabilisatoren sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die Benzotriazole (z. B. Tinuvine der Fa. Ciba), Triazine CGX-06 der Fa. Ciba), Benzophenone (Uvinole der Fa. BASF), Cyanacrylate (Uvinole der Fa. BASF), Zimtsäureester und Oxalanilide sowie Mischungen dieser UV-Stabilisatoren umfaßt.

Beispiele für geeignete UV-Absorber sind:

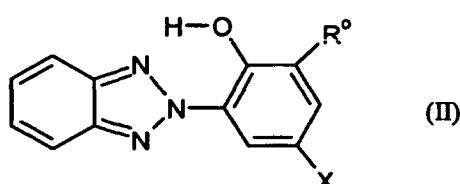
a) Malonester der Formel (I):



15

Worin R Alkyl bedeutet. Bevorzugt steht R für C1-C6-Alkyl, insbesondere für C1-C4-Alkyl und besonders bevorzugt für Ethyl.

b) Benzotriazol-Derivate nach Formel (II):

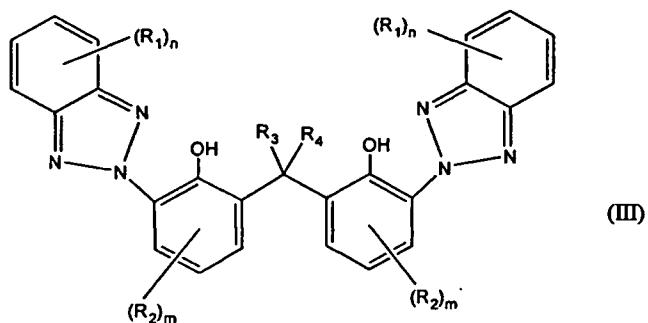


20

In Formel (II) sind R° enthaltend und X gleich oder verschieden und bedeuten H oder Alkyl oder Alkylaryl.

Bevorzugt sind dabei Tinuvin® 329 mit X = 1,1,3,3-Tetramethylbutyl und R° = H, Tinuvin® 350 mit X = tert-Butyl und R° = 2-Butyl und Tinuvin® 234 mit X und R° = 1,1-Dimethyl-l-phenyl

5 c) Dimere Benzotriazol-Derivate nach Formel (III):



In Formel (III) sind R1 und R2 gleich oder verschieden und bedeuten H, Halogen, C1- C10-Alkyl, C5- C10-Cycloalkyl, C7-C13 -Aralkyl, C6-C14 -Aryl, -OR5 oder -(CO)-O-R 5 mit R5 = H oder C1-C4-Alkyl.

10

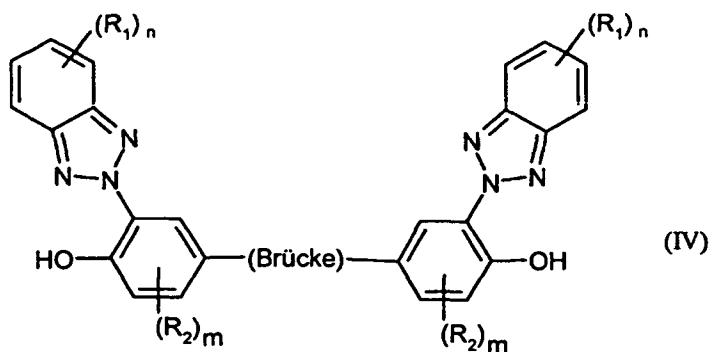
In Formel (III) sind R3 und R4 ebenfalls gleich oder verschieden und bedeuten H, C1-C 4-Alkyl, C5- C6 -Cycloalkyl, Benzyl oder C6-C14-Aryl.

In Formel (III) bedeuten m 1,2 oder 3 und n 1,2,3 oder 4.

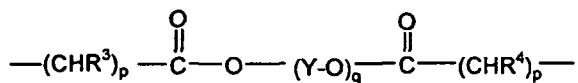
15

Bevorzugt ist dabei Tinuvin® 360 mit R1 = R3 = R4 = H; n = 4; R2 = 1,1,3,3-Tetramethylbutyl; m = 1

d) Dimere Benzotriazol-Derivate nach Formel (IV):



worin die Brücke

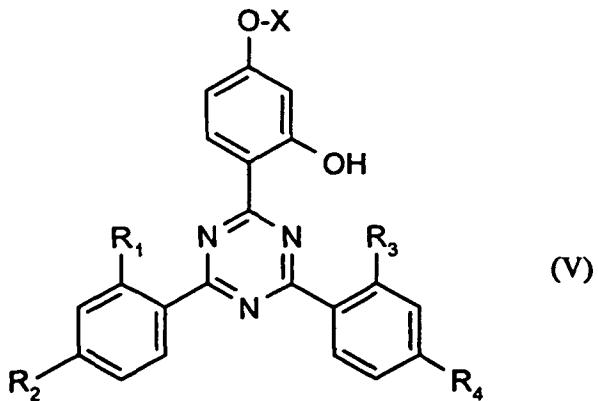


bedeutet, R1 , R2 , m und n die für Formel (III) genannte Bedeutung haben, und worin p eine ganze
5 Zahl von 0 bis 3 ist, q eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, Y gleich -CH2-CH2-, -(CH2)3-, -(CH2)4-,
-(CH2)5-, -(CH2)6-, oder CH(CH3)-CH2-ist und R3 und R4 die für Formel (III) genannte
Bedeutung haben.

Bevorzugt ist dabei Tinuvin® 840 mit R1 = H; n = 4; R2 = tert-Butyl; m = 1; R2 ist in ortho-Stellung zur OH-Gruppe angebracht; R3 = R4 = H; p = 2; Y = -(CH2)5-; q = 1

10

e) Triazin-Derivate nach Formel (V):

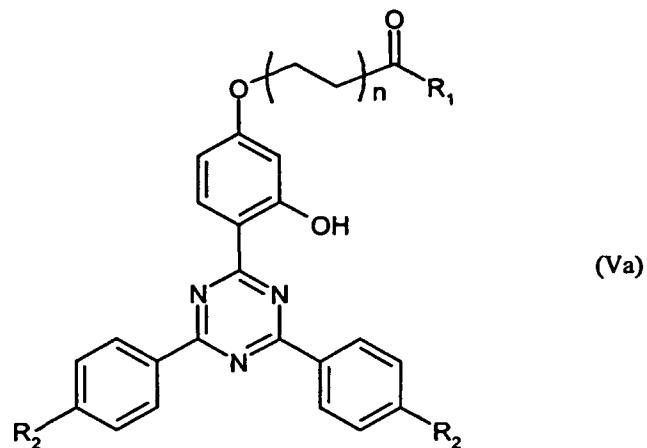


worin R1, R2, R3, R4 gleich oder verschieden sind und H, Alkyl, Aryl, CN oder Halogen sind und X gleich Alkyl, vorzugsweise iso-Octyl, ist.

Bevorzugt ist dabei Tinuvin® 1577 mit R1 = R2 = R3 = R4 = H; X = Hexyl sowie Cyasorb® UV-1 164 mit R1 = R2 = R3 = R4 = Methyl; X Octyl

5

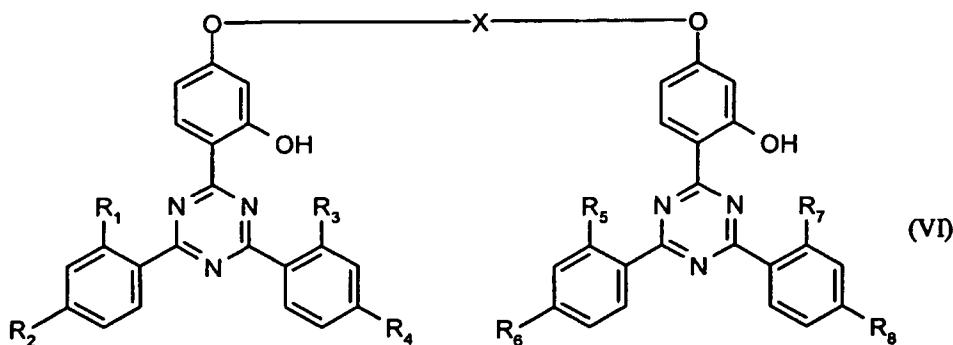
f) Triazin-Derivate der folgenden Formel (Va):



worin R1 gleich C1 Alkyl bis C17-Alkyl bedeutet, R2 gleich H oder C1-Alkyl bis C4-Alkyl bedeutet und n gleich 0 bis 20 ist.

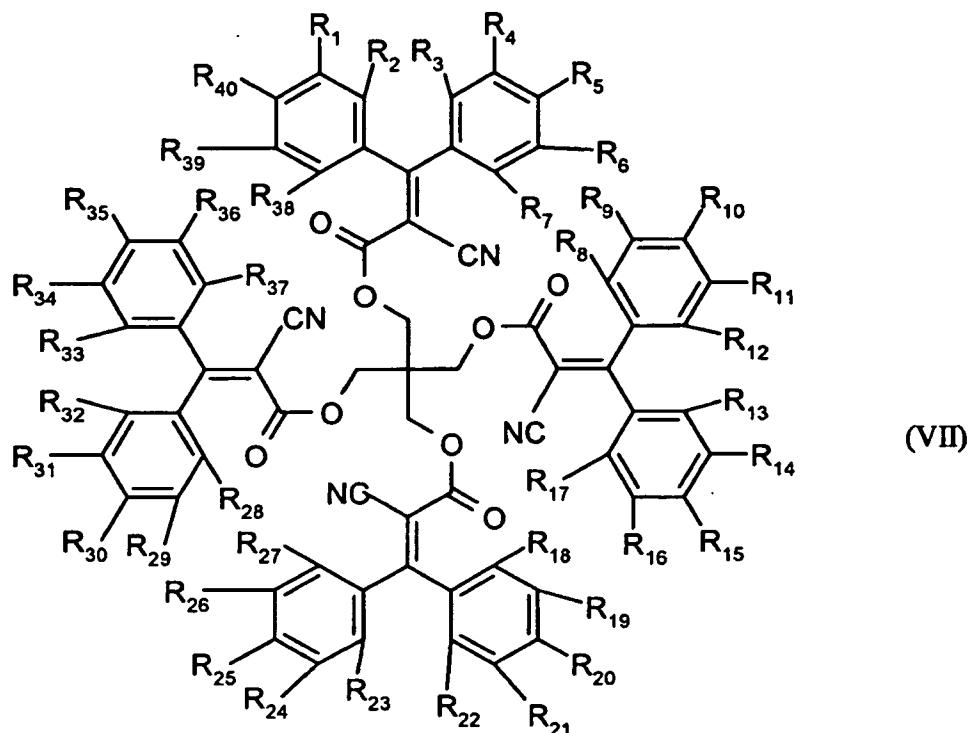
10

g) Dimere Triazin-Derivate der Formel (VI):



worin R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 gleich oder verschieden sein können und H, Alkyl, CN oder Halogen bedeuten und X gleich Alkyliden, vorzugsweise Methyliden oder -(CH₂ CH₂-O-)_nC(=O)- ist und n für 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3.

5 h) Diarylcyanocrylates der Formel (VII):



worin R1 bis R40 gleich oder verschieden sein können und H, Alkyl, CN oder Halogen bedeuten.

Bevorzugt ist dabei Uvinul® 3030 mit R1 bis R40 = H.

- 10 Besonders bevorzugte UV-Stabilisatoren für die erfindungsgemäßen Formmassen sind Verbindungen aus der Gruppe, die aus den Benzotriazolen (b) und dimeren Benzotriazolen (c und d), den Malonestern (a) und den Cyanacrylates (h) sowie Mischungen dieser Verbindungen besteht.
- 15 Die UV-Stabilisatoren werden eingesetzt in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 15,00 Gew.-% bezogen auf die Formmasse, bevorzugt in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 1,00 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,08 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 0,4 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Die den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegebenenfalls zugesetzten Entformungsmittel sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die Pentaerythrittetraesterat, Glycerinmonostearat, Stearylstearat und Propoandiolstearat sowie deren Mischungen umfaßt. Die Entformungsmittel werden eingesetzt in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 2,00 Gew.-% bezogen auf die Formmasse, bevorzugt in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,15 Gew.-% bis 0,60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

- 10 Als primäre Antioxidantien kommen bevorzugt sterisch gehinderte Phenole (z. B. Irganox-Typen der Fa. Ciba, beispielsweise Irganox 1076 (Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat), Irganox 1010 (Pentaerythritol-tetrakis(3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat) oder Irganox 1035 (Thiodiethylen bis (3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat)) zum Einsatz.
- 15 Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche Additive wie andere Thermostabilisatoren, Antistatika, Farbmittel, Fließhilfsmittel und Flammenschutzmittel enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarbonate erfolgt prinzipiell in bekannter Weise aus Diphenolen, Kohlensäurederivaten und gegebenenfalls Verzweigern.

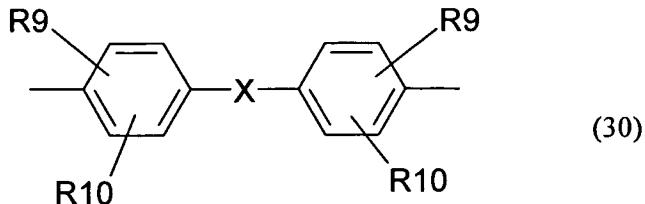
- 20 Allgemein sind Verfahren zur Polycarbonatsynthese bekannt und in zahlreichen Publikationen beschrieben. EP-A 0 517 044, WO 2006/072344, EP-A 1 609 818, WO 2006/072344 und EP-A 1 609 818 und dort zitierte Dokumente beschreiben beispielsweise das Phasengrenzflächen und das Schmelzeverfahren zur Herstellung von Polycarbonat.
- 25 Für die Herstellung von Polycarbonaten geeignete Dihydroxyarylverbindungen sind solche der Formel (29)



in welcher

- 30 Z ein aromatischer Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische Kerne enthalten kann, substituiert sein kann und aliphatische oder cycloaliphatische Reste bzw. Alkylaryle oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann.

Bevorzugt steht Z in Formel (29) für einen Rest der Formel (30)



in der

R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für H, C₁-C₁₈-Alkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy, Halogen wie Cl oder Br oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl- oder Aralkyl, bevorzugt für H oder C₁-C₁₂-Alkyl, besonders bevorzugt für H oder C₁-C₈-Alkyl und ganz besonders bevorzugt für H oder Methyl stehen, und

X (Formel 30) für eine Einfachbindung, -SO₂-, -CO-, -O-, -S-, C₁- bis C₆-Alkylen, C₂- bis C₅-Alkyldien oder für C₆- bis C₁₂-Arylen, welches gegebenenfalls mit weiteren Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, steht.

Bevorzugt steht X für eine Einfachbindung, C₁ bis C₅-Alkylen, C₂ bis C₅-Alkyldien, C₅ bis C₁₂-Cycloalkyldien, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, besonders bevorzugt steht X für eine Einfachbindung, Isopropyliden, C₅ bis C₁₂ Cycloalkyldien oder Sauerstoff.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarbonate geeignete Diphenole sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, α,α'-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie deren alkylierte, kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

20

Bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenyl-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(3-methyl, 4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,3-Bis-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzol (Bisphenol M), 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,3-Bis-[2-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (BPA), 4,4'-Dihydroxydiphenyl (DOD) und 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (TMC).

5 Diese und weitere geeignete Diphenole sind z.B. in den US-A -PS 2 999 835, 3 148 172, 2 991
273, 3 271 367, 4 982 014 und 2 999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063
050, 2 036 052, 2 211 956 und 3 832 396, der französischen Patentschrift 1 561 518, in der
Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New
York 1964, S. 28ff; S.102ff", und in "D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate
10 Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, S. 72ff." beschrieben.

15 Im Falle der Homopolycarbonate wird nur ein Diphenol eingesetzt, im Falle von Copolycarbonaten werden zwei oder mehr Diphenole eingesetzt. Die verwendeten Diphenole, wie auch alle anderen der Synthese zugesetzten Chemikalien und Hilfsstoffe können mit den aus ihrer eigenen Synthese, Handhabung und Lagerung stammenden Verunreinigungen kontaminiert sein. Es ist jedoch wünschenswert, mit möglichst reinen Rohstoffen zu arbeiten.

20 Die Durchführung der Polycarbonatsynthese erfolgt kontinuierlich. Die Reaktion in der Phasengrenzfläche (LPC-Verfahren) kann in Umpumpreaktoren, Rohrreaktoren, oder Rührkesselkaskaden oder deren Kombinationen erfolgen, wobei durch Verwendung der bereits erwähnten Mischorgane sicherzustellen ist, dass wässrige und organische Phase sich möglichst erst dann entmischen, wenn das Synthesegemisch ausreagiert hat, d.h. kein verseifbares Chlor von Phosgen oder Chlorkohlensäureestern mehr enthält.

25 Die Menge an einzusetzenden Kettenabrecher in Form von Monophenolen wie Phenol, tert.-Butylphenol oder Cumylphenol beträgt 0,5 Mol-% bis 10,0 Mol-%, bevorzugt 1,0 Mol-% bis 8,0 Mol-%, besonders bevorzugt 2.0 Mol-% bis 6.0 Mol-% bezogen auf Mole an jeweils eingesetzten Diphenolen. Die Zugabe der Kettenabbrecher kann vor, während oder nach der Phosgenierung erfolgen, bevorzugt als Lösung in einem Lösungsmittelgemisch aus Methylenchlorid und Chlorbenzol (8-15 Gew.-%-ig).

30 Die in der Phasengrenzflächensynthese verwendeten Katalysatoren sind tert. Amine, insbesondere Triethylamin, Tributylamin, Trioctylamin, N-Ethylpiperidin, N-Methylpiperidin, N-i/n-Propylpiperidin, besonders bevorzugt Triethylamin und N-Ethylpiperidin. Die Katalysatoren können einzeln, im Gemisch oder auch neben- und nacheinander der Synthese zugesetzt werden, gegebenenfalls auch vor der Phosgenierung, bevorzugt sind jedoch Dosierungen nach der

Phosgeneintragung. Die Dosierung des Katalysators oder der Katalysatoren kann in Substanz, in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise dem der Polycarbonatsynthese, oder auch als wässrige Lösung, im Falle der tert. Amine dann als deren Ammoniumsalze mit Säuren, bevorzugt Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure, erfolgen. Bei Verwendung mehrerer Katalysatoren oder der
5 Dosierung von Teilmengen der Katalysatorgesamtmenge können natürlich auch unterschiedliche Dosierungsweisen an verschiedenen Orten oder zu verschiedenen Zeiten vorgenommen werden. Die Gesamtmenge der verwendeten Katalysatoren liegt zwischen 0,001 bis 10,000 Mol % bezogen auf Mole eingesetzte Bisphenole, bevorzugt 0,01 bis 8,00 Mol %, besonders bevorzugt 0,05 bis 5,00 Mol %.

10

Die organische Phase wird mit entsalztem oder destilliertem Wasser wiederholt gewaschen. Die Abtrennung der, gegebenenfalls mit Teilen der wässrigen Phase dispergierten, organischen Phase nach den einzelnen Waschschritten geschieht mittels Absetzkessel, Rührkessel, Coalescer oder Separatoren bzw. Kombinationen aus diesen Massnahmen, wobei das Waschwasser zwischen den
15 Waschschritten gegebenenfalls unter Verwendung von aktiven oder passiven Mischorganen zudosiert werden kann.

Die Isolierung des Polymers aus der Lösung kann durch Verdampfen des Lösungsmittels mittels Temperatur, Vakuum oder eines erhitzen Schleppgases erfolgen.

20

Aus den so erhaltenen hochkonzentrierten Polymerschmelzen können die Reste des Lösungsmittels entweder direkt aus der Schmelze mit Ausdampfextrudern, Dünnschichtverdampfern, Fallfilmverdampfern, Strangverdampfern oder durch Frikionskompaktierung, gegebenenfalls auch unter Zusatz eines Schleppmittels, wie Stickstoff oder Kohlendioxid oder unter Verwendung von
25 Vakuum, entfernt werden, alternativ auch durch anschließende Kristallisation und Ausheizen der Reste des Lösungsmittels in der festen Phase.

Die Reaktion in der Schmelze (Schmelzpolykondensationsverfahren, SPC-Verfahren) kann nach dem Umesterungsverfahren diskontinuierlich oder auch kontinuierlich gestaltet werden. Nachdem
30 die Dihydroxyarylverbindungen und Diarylcarbonate, ggf. mit weiteren Verbindungen, als Schmelze vorliegen, wird in Gegenwart eines geeigneten Katalysators die Umsetzung gestartet werden. Der Umsatz bzw. das Molekulargewicht wird bei steigenden Temperaturen und fallenden Drücken in geeigneten Apparaten und Vorrichtungen durch Abführen der sich abspaltenden Monohydroxyarylverbindung solange erhöht, bis der angestrebte Endzustand erreicht ist. Durch
35 Wahl des Verhältnisses Dihydroxyarylverbindung zu Diarylcarbonat, der durch Wahl der

Verfahrensweise bzw. Anlage zur Herstellung des Polycarbonats gegebenen Verlustrate des Diarylcarbonats über die Brüden und ggf. zugesetzter Verbindungen, wie beispielsweise einer höhersiedenden Monohydroxyarylverbindung, werden die Endgruppen in Art und Konzentration geprägt.

5

Vorzugsweise ist das kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Dihydroxyarylverbindungen mit dem Diarylcarbonat, ggf. auch anderer zugesetzter Reaktanten unter Verwendung der Katalysatoren aufgeschmolzen werden und nach einer Vorkondensation ohne Abtrennen der gebildeten Monohydroxyarylverbindung in sich dann daran anschließenden mehreren Reaktions-Verdampfer-Stufen bei schrittweise steigenden Temperaturen und schrittweise fallenden Drucken das Molekulargewicht bis zum gewünschten Niveau aufgebaut wird.

Die für die einzelnen Reaktions-Verdampfer-Stufen geeigneten Vorrichtungen, Apparate und Reaktoren sind entsprechend dem Verfahrensverlauf Wärmetauscher, Entspannungsapparate, Abscheider, Kolonnen, Verdampfer, Rührbehälter und Reaktoren oder sonstige käufliche Apparate, welche die nötige Verweilzeit bei ausgewählten Temperaturen und Drucken bereitstellen. Die gewählten Vorrichtungen müssen den nötigen Wärmeeintrag ermöglichen und so konstruiert sein, dass sie den kontinuierlich wachsenden Schmelzviskositäten gerecht werden.

Alle Vorrichtungen sind über Pumpen, Rohrleitungen und Ventile miteinander verbunden. Die Rohrleitungen zwischen allen Einrichtungen sollten selbstverständlich so kurz wie möglich sein und die Krümmungen der Leitungen so gering wie möglich gehalten werden, um unnötig verlängerte Verweilzeiten zu vermeiden. Dabei sind die äußerer, das heißt technischen Rahmenbedingungen und Belange für Montagen chemischer Anlagen zu berücksichtigen.

Zur Durchführung des Verfahrens nach einer bevorzugten kontinuierlichen Verfahrensweise können die Reaktionspartner entweder gemeinsam aufgeschmolzen oder aber die feste Dihydroxyarylverbindung in der Diarylcarbonatschmelze oder das feste Diarylcarbonat in der Schmelze der Dihydroxyarylverbindung gelöst werden oder beide Rohstoffe werden als Schmelze, bevorzugt direkt aus der Herstellung, zusammengeführt. Die Verweilzeiten der getrennten Schmelzen der Rohstoffe, insbesondere die der Schmelze der Dihydroxyarylverbindung, werden so kurz wie möglich eingestellt. Das Schmelzegemisch kann dagegen wegen des im Vergleich zu den einzelnen Rohstoffen erniedrigten Schmelzpunktes des Rohstoffgemisches bei entsprechend niedrigeren Temperaturen ohne Qualitätseinbußen länger verweilen.

Danach wird der Katalysator, vorzugsweise in Phenol gelöst, zugemischt und die Schmelze auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Diese beträgt zu Beginn des technisch bedeutsamen Prozesses zur Herstellung von Polycarbonat aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und Diphenylcarbonat 180 bis 220°C, vorzugsweise 190 bis 210°C, ganz besonders bevorzugt 190°C. Bei Verweilzeiten von 5 bis 90 min, vorzugsweise 30 bis 60 min, wird das Reaktionsgleichgewicht eingestellt, ohne dass die gebildete Hydroxyarylverbindung entnommen wird. Die Reaktion kann bei Atmosphärendruck, aber aus technischen Gründen auch bei Überdruck gefahren werden. Der bevorzugte Druck in technischen Anlagen beträgt 2 bis 15 bar absolut.

Das Schmelzgemisch wird in eine erste Vakuumkammer, deren Druck auf 100 bis 400 mbar, vorzugsweise auf 150 bis 300 mbar eingestellt wird, entspannt und direkt danach in einer geeigneten Vorrichtung bei gleichem Druck wieder auf die Eintrittstemperatur erhitzt. Bei dem Entspannungsvorgang wird die entstandene Hydroxyarylverbindung mit noch vorhandenen Monomeren verdampft. Nach einer Verweilzeit von 5 bis 30 min in einer Sumpfvorlage ggf. mit Umpumpung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wird das Reaktionsgemisch in eine

15 zweite Vakuumkammer, deren Druck 50 bis 200 mbar, vorzugsweise 80 bis 150 mbar beträgt, entspannt und direkt danach in einer geeigneten Vorrichtung bei gleichem Druck auf eine Temperatur von 190 bis 250°C, bevorzugt 210 bis 240°C, besonders bevorzugt 210 bis 230°C, erwärmt. Auch hierbei wird die entstandene Hydroxyarylverbindung mit noch vorhandenen Monomeren ver-dampft. Nach einer Verweilzeit von 5 bis 30 min in einer Sumpfvorlage, ggf. mit Umpumpung, bei

20 gleichem Druck und gleicher Temperatur wird das Reaktionsgemisch in eine dritte Vakuum-kammer, deren Druck 30 bis 150 mbar, vorzugsweise 50 bis 120 mbar beträgt, entspannt und direkt danach in einer geeigneten Vorrichtung bei gleichem Druck auf eine Temperatur von 220 bis 280°C, bevorzugt 240 bis 270°C, besonders bevorzugt 240 bis 260°C, erwärmt. Auch hierbei wird die entstandene Hydroxyarylverbindung mit noch vorhandenen Monomeren verdampft. Nach einer

25 Verweilzeit von 5 bis 20 min in einer Sumpfvorlage ggf. mit Umpumpung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wird das Reaktionsgemisch in eine weitere Vakuumkammer, deren Druck bei 5 bis 100 mbar, bevorzugt 15 bis 100 mbar, besonders bevorzugt 20 bis 80 mbar beträgt, entspannt und direkt danach in einer geeigneten Vorrichtung bei gleichem Druck auf eine Temperatur von 250 bis 300°C, vorzugsweise 260 bis 290°C, besonders bevorzugt 260 bis 280°C, erwärmt. Auch

30 hierbei wird die entstandene Hydroxyarylverbindung mit noch vorhandenen Monomeren verdampft.

Die Zahl dieser Stufen, hier beispielhaft 4, kann zwischen 2 und 6 variieren. Die Temperaturen und Drücke sind bei Änderung der Stufigkeit entsprechend anzupassen, um vergleichbare Resultate zu erhalten.

Die in diesen Stufen erreichte relative Viskosität des Vorkondensats des oligomeren Carbonats liegt zwischen 1,04 und 1,20, bevorzugt zwischen 1,05 und 1,15, besonders bevorzugt zwischen 1,06 bis 1,10.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das so erzeugte Oligocarbonat nach einer Verweilzeit von 5 bis 20 min in einer Sumpfvorlage gegebenenfalls mit Umpumpung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wie in der letzten Flash-/Verdampferstufe in einen Scheiben- oder Korbreaktor gefördert und bei 250 bis 310°C, bevorzugt 250 bis 290°C, besonders bevorzugt 250 bis 280°C, bei Drucken von 1 bis 15 mbar, vorzugsweise 2 bis 10 mbar, bei Verweilzeiten von 30 bis 90 min, vorzugsweise 30 bis 60 min, weiter aufkondensiert. Das Produkt erreicht eine relative Viskosität von 1,12 bis 1,28, bevorzugt 1,13 bis 1,26, besonders bevorzugt 1,13 bis 1,24. Die aus diesem Reaktor (Mittelviskos-Reaktor) verlassende Schmelze wird in einem weiteren Scheiben- oder Korbreaktor (Hochviskos-Reaktor) auf die gewünschte Endviskosität bzw. das Endmolekulargewicht durch Abtrennen des Kondensationsproduktes Phenol gebracht. Dabei betragen die Temperaturen 270 bis 330°C, bevorzugt 280 bis 320°C, besonders bevorzugt 280 bis 310°C, der Druck 0,01 bis 3,00 mbar, vorzugsweise 0,2 bis 2,0 mbar, bei Verweilzeiten von 60 bis 180 min, vorzugsweise 75 bis 150 min. Die rel. Viskositäten werden auf das für die vorgesehene Anwendung nötige Niveau eingestellt und betragen 1,18 bis 1,40, bevorzugt 1,18 bis 1,36, besonders bevorzugt 1,18 bis 1,34.

Die Funktion der beiden Korbreaktoren kann auch in einem Korbreaktor zusammengefasst werden.

Die Brüden aus allen Verfahrensstufen werden unmittelbar abgeleitet, gesammelt und aufgearbeitet. Diese Aufarbeitung erfolgt in der Regel destillativ, um hohe Reinheiten der Produkte zu erzielen.

In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung werden der Schmelze durch Seitenextruder im Extruder die oben beschriebenen Phosphor III- und Phosphor V-Verbindungen sowie optional weitere Additive zugesetzt.

Hierzu werden der Polycarbonatschmelze vor dem Abspinnen (Granulierung) über ein Seitenaggregat (Seitenextruder) die Verbindungen aus der Gruppe, die die Formeln (2), (4), und (6) sowie deren Mischungne umfaßt, als reine Substanz oder als Masterbatch (max. 10 Gew.-%) in Polycarbonat zugeführt. Dieser Masterbatch kann ggf. weitere Additive wie UV-Stabilisatoren, Entformungsmittel oder Farbadditive enthalten.

Vorzugsweise wird im Anschluß an die Zugabe der Phosphorverbindung(en) wird in einem weiteren Schritt der Gehalt an Phosphorverbindungen der Oxidationsstufen +3 und +5 nach den Formeln (1) – (6) bestimmt, wobei der Gehalt an Phosphorverbindungen der Oxidationsstufen +3 größer sein muß als der an Phosphorverbindungen der Oxidationsstufen +5. Sofern der Gehalt an Phosphorverbindungen der Oxidationsstufen +3 kleiner ist als der von Phosphorverbindungen der Oxidationsstufen +5 wird in einem weiteren Schritt zusätzliches Phosphorverbindungen der Oxidationsstufen +3 zur Polycarbonatschmelze zudosiert

Der Zusatz von Additiven dient der Verlängerung der Nutzungsdauer der Polycarbonatzusammensetzung durch Stabilisatoren, die einen Abbau der Zusammensetzungsbestandteile verhindern, der Farbgebung des Endprodukts, der Vereinfachung der Verarbeitung (z.B. Entformer, Fließhilfsmittel, Antistatika) oder der Anpassung der Polymereigenschaften an bestimmte Belastungen (Schlagzähmodifikatoren, wie Kautschuke; Flammschutzmittel, Farbmittel, Glasfasern).

Diese Additive können einzeln oder in beliebigen Mischungen oder mehreren verschiedenen Mischungen der Polymerschmelze zugesetzt werden und zwar direkt bei der Isolierung des Polymeren oder aber nach Aufschmelzung von Granulat in einem sogenannten Compoundierungsschritt. Dabei können die Additive beziehungsweise deren Mischungen als Feststoff, also als Pulver, oder als Schmelze der Polymerschmelze zugesetzt werden. Eine andere Art der Dosierung ist die Verwendung von Masterbatches oder Mischungen von Masterbatches der Additive oder Additivmischungen.

Geeignete übliche Additive für Polycarbonatzusammensetzungen sind beispielsweise beschrieben in "Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999", im "Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, München 2001" oder in WO 99/55772, S. 15-25.

Desweiteren können Farbmittel, wie organische Farbstoffe oder Pigmente oder anorganische Pigmente, IR-Absorber, einzeln, im Gemisch oder auch in Kombination mit Stabilisatoren, Glas(hohl)kugeln, anorganischen Füllstoffen oder organische oder anorganische Streupigmente zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonat-Zusammensetzungen können auf üblichen Maschinen, beispielsweise auf Extrudern oder Spritzgussmaschinen, zu beliebigen Formkörpern, bzw. Formteile zu Folien oder Platten oder Flaschen, in üblicher Weise verarbeitet werden.

Die so erhältlichen Polycarbonatzusammensetzungen mit verbesserten optischen Eigenschaften gemäß vorliegender Erfindung, können zur Herstellung von Extrudaten (Platten, Folien und deren Laminate; z. B. für Kartenanwendungen und Rohre) und Formkörpern (Flaschen), insbesondere

solchen zur Verwendung im transparenten Bereich, besonders im Bereich optischer Anwendungen wie z.B. Platten, Stegplatten, Verglasungen, Streu- oder Abdeckscheiben, Lampenabdeckungen, Kunststoffabdeckscheiben, Lichtleitelemente oder optischer Datenspeicher, wie Audio-CD, CD-R(W), DVD, DVD-R(W), Minidiscs in ihren verschiedenen nur lesbaren oder aber einmalbeschreibbaren gegebenenfalls auch wiederholt beschreibbaren Ausführungsformen sowie 5 Datenträger für near-field-Optiken. Weiterhin zur Herstellung von Gegenständen für den Elektro/Elektronik und IT-Bereich.

Ein weiteres großes Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Polycarbonatzusammensetzungen sind 10 Streuscheiben und andere Displayanwendungen, aber auch optische Anwendungen im Automobilbereich, wie Verscheibungen, Kunststoffabdeckungen, Streuscheiben oder Lichtleiterlemente, Kollimatoren, Linsen, LED-Anwendungen, Polymerlichtleiterfasern, Diffusor Sheets für Hintergrundbeleuchtung, sowie Lampenabdeckungen für Langfeldleuchten.

Die Polycarbonat-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch zur Herstellung 15 von Compounds, Blends wie z. B. PC/ABS, PCASA, PC/SAN, PC/PBT ,PC/PET oder PC/PETG und Bauteilen verwendet werden, die besondere Anforderungen an optische und mechanische Eigenschaften stellen, wie beispielsweise LED Anwendungen, Linsen Kollimatoren, Leuchtdioden, Lichtleiter, Lampenabdeckungen, Automobilbereich wie Frontscheinwerfer und Verscheibungen., Medizinbereich wie Dialysatoren, Konnektoren, Hähne, Verpackung wie Flaschen, Behälter.

20 Die Extrudate und Formkörper bzw. Formteile aus den erfindungsgemäßen Polymeren sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Beispiele

Verwendete Rohstoffe:

25 **PC 1** ist ein Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A und Phosgen mit einer Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von 14,5 cm³/10 min (260°C/2,16 kg).

PC 2 ist ein Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A und Phosgen mit einem MVR von 15,7 cm³/10 min (260°C/2,16 kg).

PC 3 ist ein Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A und Phosgen mit einem MVR von 15,5 cm³/10 min (260°C/2,16 kg).

PC 4 ist ein Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A und Phosgen mit einem MVR von 8,9 cm³/10 min (260°C/2,16 kg).

TPP: Triphenylphosphin

5 Irgafos 168: Phosphit der Fa. BASF/Ciba (Tris-(2,4-di-tert.-butyl)phenyl-phosphit)

Charakterisierung der erfindungsgemäßen Formmassen (Testmethoden):

Farbmessung:

Bestimmung des Yellowness-Index YI an Formkörpern durch Messung an Normprüfkörpern (4 mm Dicke) nach ASTM E313.

10 Bestimmung der Transmission an Formkörpern durch Messung an Normprüfkörpern (4 mm Dicke) nach ASTM E313.

Die Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) erfolgt bei 300°C und 1,2 kg Belastung bzw. bei 260°C und 2,16 kg Belastung mit einem Schmelzindexprüfgerät nach ISO 1133.

15 Die Bestimmung des I-MVR erfolgt analog wie oben beschrieben (ISO 1133), allerdings erst nach einer thermischen Dauerbelastung von 20 Minuten.

Tab. 1 zeigt den erfindungsgemäßen Effekt der verbesserten optischen Eigenschaften, speziell die erhöhte Transmission und den reduzierten Yellowness Index bei erhöhter Verarbeitungstemperatur.

Ergebnisse:		Vergleich	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
		1				
TPP-Gehalt	ppm	-	168	321	310	192
TPPO-Gehalt	ppm	-	32	26	55	23
MVR 260°C (2,16 kg)	ml/10min	13,2	14,5	15,7	15,5	8,9
IMVR20' 260°C (2,16 kg)	ml/10min	13,3	13,9	15,0	15,0	8,8
Delta MVR / IMVR20'		0,1	-0,6	-0,7	-0,5	-0,1
opt.Daten 280°C/80°C						
Transmission	%	89,97	90,02	89,96	90,0	90,0
Y.I.		1,19	0,91	1	0,9	0,9
opt.Daten 300°C/80°C						
Transmission	%	90	89,99	89,99	90	-
Y.I.		1,17	0,96	0,44	0,9	-
opt.Daten 320°C/80°C						
Transmission	%	89,98	90,03	89,96	89,9	-
Y.I.		1,28	0,98	1,02	1,0	-
opt.Daten 320°C/80°C						
5-fache VWZ						
Transmission	%	89,94	90,01	89,92	89,9	-
Y.I.		1,37	1,1	1,05	1,1	-
opt.Daten 340°C/80°C						
Transmission	%	89,84	89,93	89,79	89,8	-
Y.I.		1,72	1,25	1,18	1,1	-
opt.Daten 340°C/80°C						
5-fache VWZ						
Transmission	%	89,83	89,89	89,7	89,7	-
Y.I.		1,69	1,48	1,53	1,3	-

Wie sich aus Tabelle 1 deutlich ergibt, weisen die erfundungsgemäßen Zusammensetzung eine deutlich bessere Thermostabilität gegenüber unsubstituierten Polycarbonatzusammensetzungen auf.

Der Y.I. fällt signifikant, während Transmission und Schmelzflußverhalten praktisch unverändert bleiben, wobei dieser Effekt bei hohen Verarbeitungstemperaturen und langen Verweilzeiten besonders ausgeprägt ist.

Bei den Versuchen in Tabelle 2 wurde gezeigt, dass die direkte Einarbeitung der erfindungsgemäßen Phosphorverbindungen bei der Herstellung der Polycarbonate essentiell ist (PC 5 und PC 6), während während das Nichtvorhandensein der Paare von Phosphorverbindungen der Oxidationsstufen +3 und +5 in der Polycarbonatzusammensetzung zu einem deutlich höheren Y.I. und einer geringeren Transmission führt.

Das erfindungsgemäße PC 5 ist ein BPA-Polycarbonat mit einem MVR von 10,0 cm³/10 min (1,2 kg, 300°C gemäß ISO 1133)

Das erfindungsgemäße PC 6 ist ein BPA-Polycarbonat mit einem MVR von 13,2 cm³/10 min (1,2 kg, 300°C gemäß ISO 1133)

Das Vergleichsbeispiel PC 7 ist ein BPA-Polycarbonat mit einem MVR von 13,0 cm³/10 min (1,2 kg, 300°C gemäß ISO 1133)

15 Tab. 2

		PC 5 erfindungsgemäß	PC6 erfindungsgemäß	PC 7 Vergleich 2
TPP Gehalt	ppm	191		
TPPO Gehalt	ppm	27		
Irgafos 168 Gehalt	ppm		129	
Irgafos 168 Oxid Gehalt	ppm		6	
Transmission @ 4mm	%	89,74	89,79	89,36
YI	--	1,24	1,36	1,75

Man erkennt, dass die erfindungsgemäßen Polycarbonatzusammensetzungen PC5 und PC 6 eine deutlich höhere Transmission bei gleichzeitig reduziertem Yellowness Index aufweisen.

Bei den Versuchen in Tabelle 3 wurde gezeigt, dass die direkte Einarbeitung der erfindungsgemäßen Phosphorverbindungen bei der Herstellung der Polycarbonate essentiell ist (PC 5), während eine nachträgliche Compoundierung der Phosphin/Phosphinoxidmischung Zusammensetzungen mit einem deutlich höheren Y.I. und einer geringeren Transmission ergibt.

5 Das erfindungsgemäße PC 8 ist ein BPA-Polycarbonat mit einem MVR von 12,5 cm³/10 min (1,2 kg, 300°C gemäß ISO 1133)

Das Vergleichsbeispiel PC 9 ist ein BPA-Polycarbonat mit einem MVR von 12,5 cm³/10 min (1,2 kg, 300°C gemäß ISO 1133), bei dem in einem Compoundierschritt 250 ppm TPP eingearbeitet
10 wurden.

Tab. 3

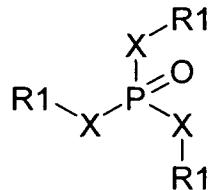
Ergebnisse		PC 8 erfindungsgemäß	PC9 Vergleich 3
TPP Gehalt	ppm	190	41
TPPO Gehalt	ppm	27	84
Transmission @ 4mm	%	89,81	89,05
YI	--	1,29	1,48

Man erkennt, dass die erfindungsgemäße Polycarbonatzusammensetzung PC 8 eine deutlich höhere Transmission bei gleichzeitig reduziertem Yellowness Index gegenüber dem nachträglich compoundierten PC 9 aufweist.

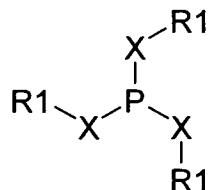
Patentansprüche

1. Zusammensetzung, enthaltend ein Bisphenol-A haltiges Polycarbonat oder Copolycarbonat und mindestens ein Paar einer Phosphorverbindung mit der Oxidationszahl +3 und einer

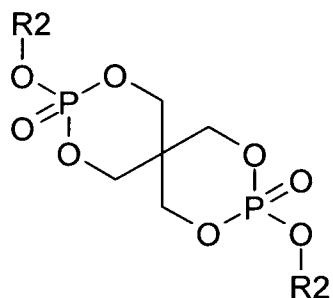
5 Phosphorverbindung mit der Oxidationszahl +5 gemäß einer der Formeln (1) – (6)



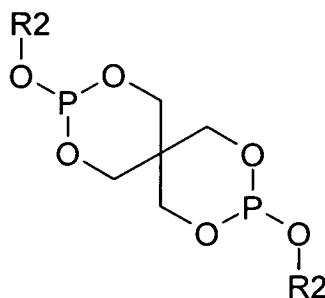
(1)



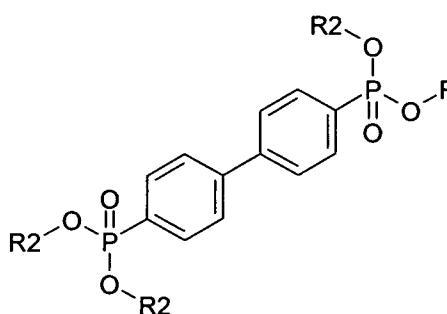
(2)



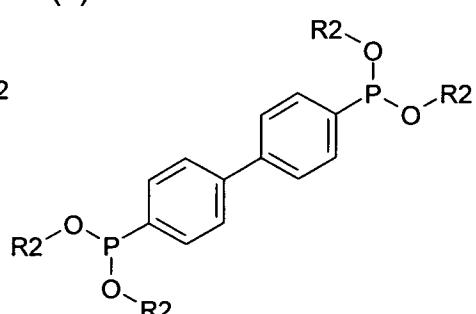
(3)



(4)



(5)



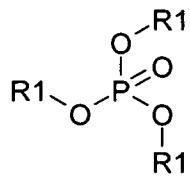
(6)

mit

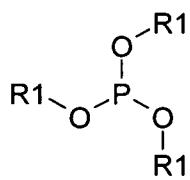
X = einer chemischen Einfachbindung oder einem Sauerstoffatom, und

10 R1 und R2 unabhängig voneinander und untereinander einem Phenylrest oder einem substituierten Phenylrest, wobei in einem Paar jeweils die Phosphorverbindung mit der Oxidationszahl +5 der oxidierten Form der Phosphorverbindung der Oxidationszahl +3 entspricht und der Gehalt der höher oxidierten Verbindung geringer ist als der Verbindung mit der niedrigeren Oxidationszahl.

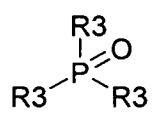
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbindungspaar der Phosphorverbindungen ausgewählt ist aus den Verbindungen gemäß den Formeln (7) bis (28)



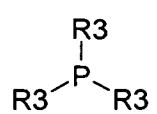
(7)



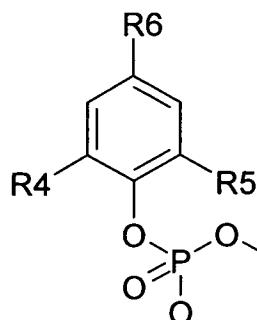
(8)



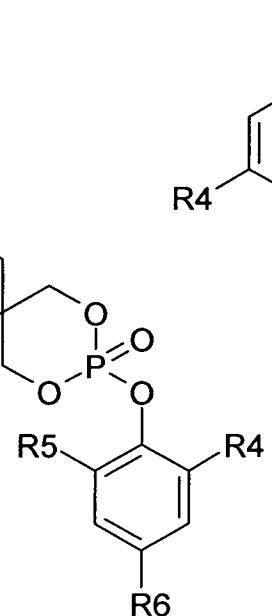
(9)



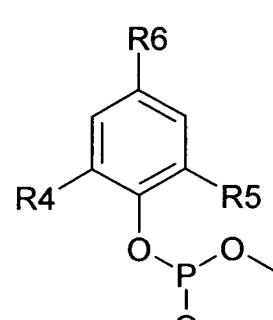
(10)



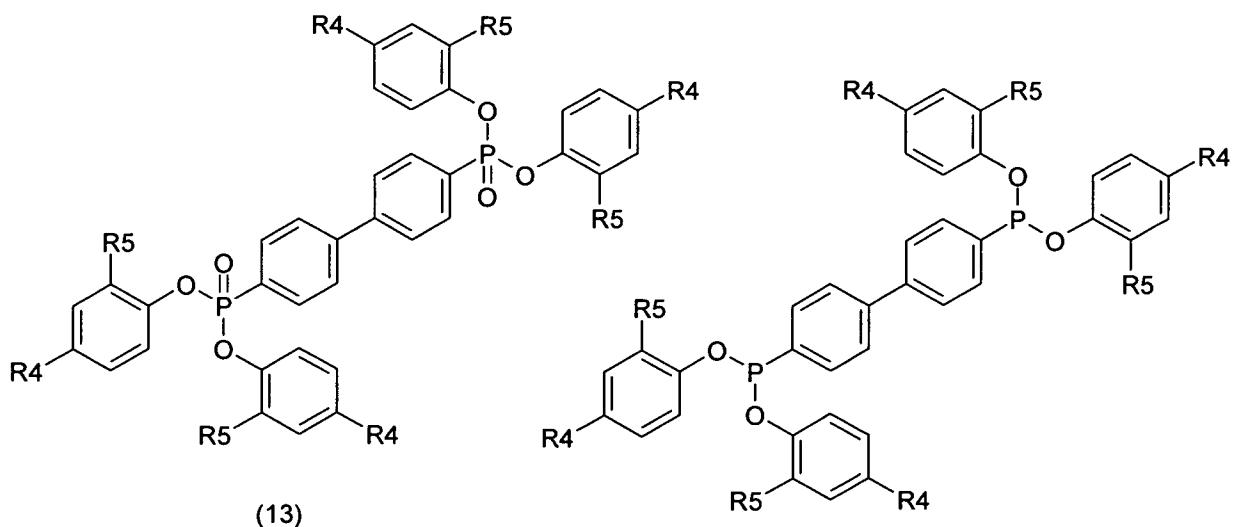
(11)



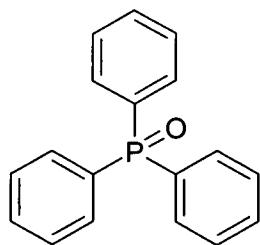
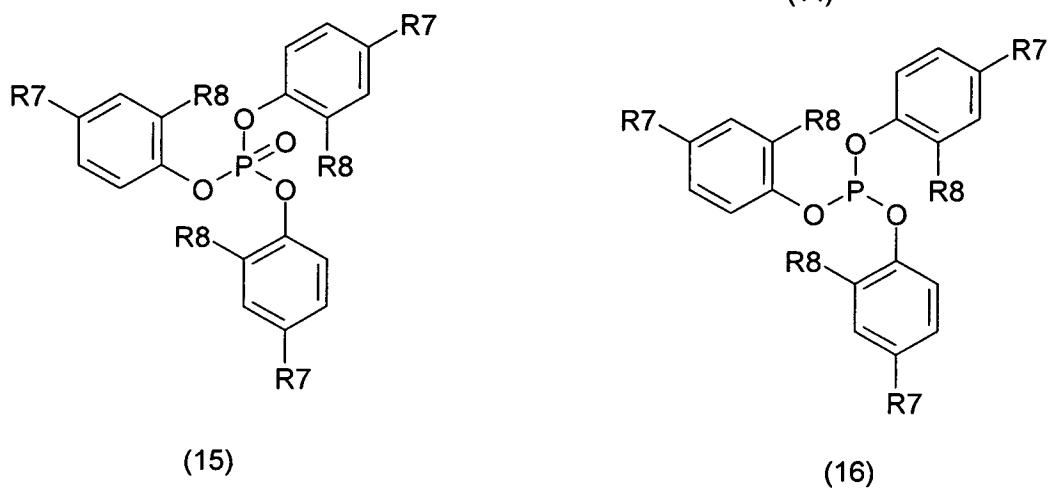
(12)



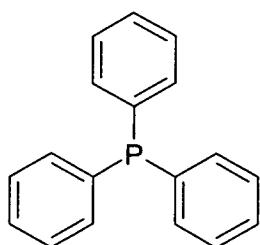
- 32 -



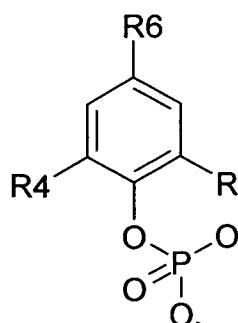
(14)



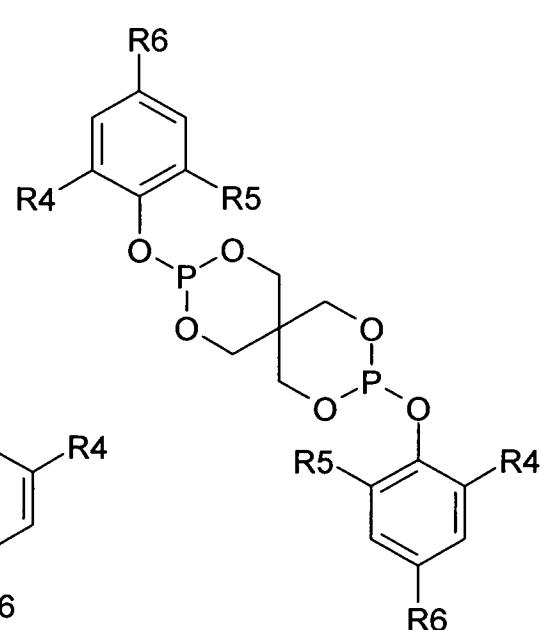
(17)



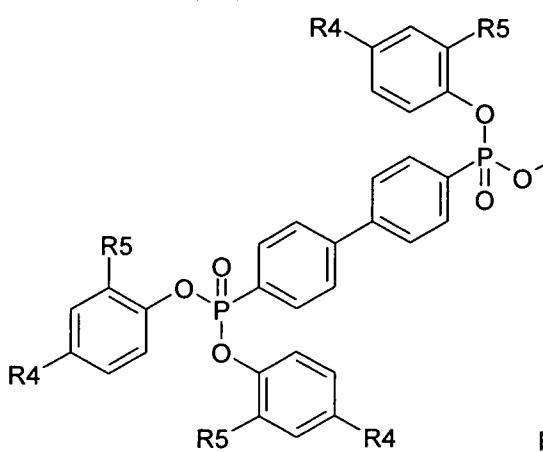
(18)



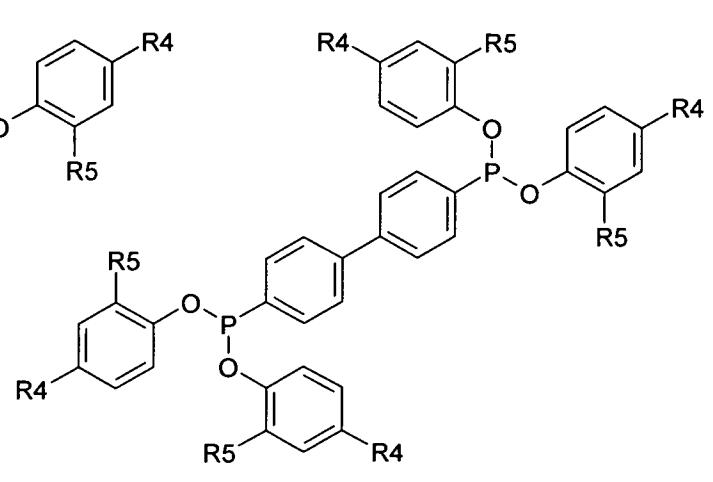
(19)



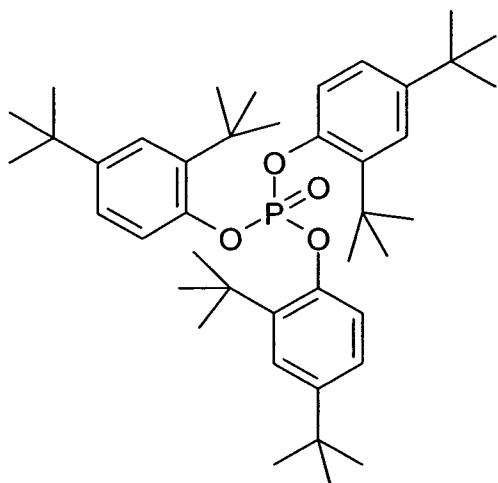
(20)



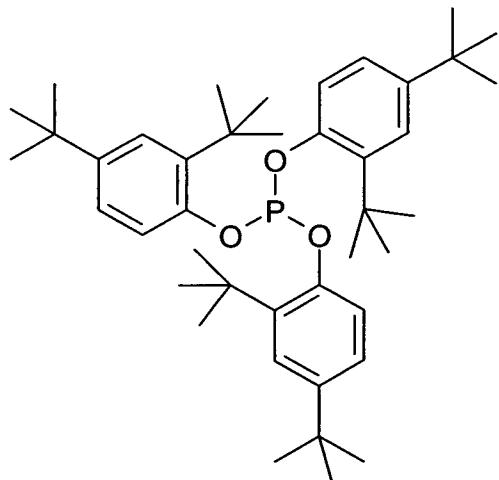
(21)



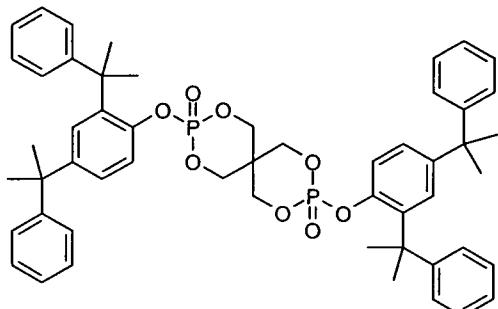
(22)



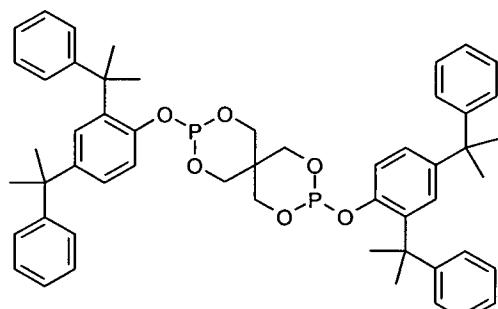
(23)



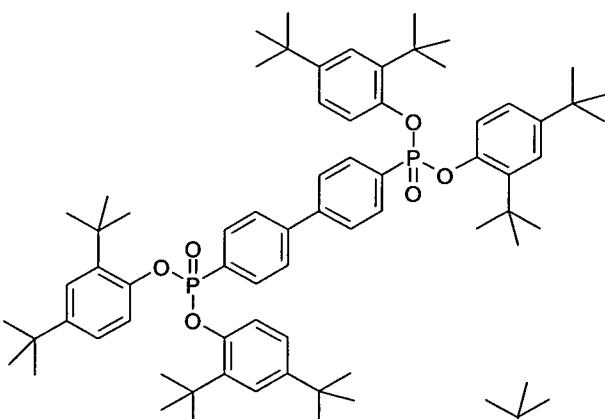
(24)



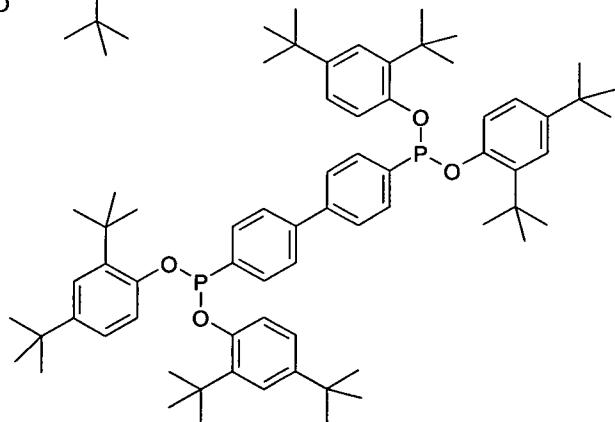
(25)



(26)



(27)



(28)

wobei R1 und R3 unabhängig von einander für einen Phenylrest oder einen substituierten Phenylrest stehen, und

wobei R4, R5, R6, R7 und R8 für H, verzweigtes C₁ – C₈- Alkyl oder Cumyl, vorzugsweise tert-Butyl oder Cumyl stehen.

5

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, der Gehalt an Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +3 im Verbindungs paar in der Zusammensetzung 5 bis 1500 ppm beträgt.

10

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +3 im Verbindungs paar in der Zusammensetzung vorzugsweise 100 bis 325 ppm beträgt.

15

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, der Gehalt an Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +5 im Verbindungs paar in der Zusammensetzung 5 bis 300 ppm beträgt.

20

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, der Gehalt an Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +5 im Verbindungs paar in der Zusammensetzung 20 bis 60 ppm beträgt.

25

7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +5 im Verbindungs paar von 2% bis 49 %, bevorzugt 2% bis 45 %, besonders bevorzugt 3% bis 40% ganz besonders bevorzugt 4% bis 35 %, bezogen auf die Gesamtmasse der Verbindungen der Formeln (1) – (6) enthalten sind.

30

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von sekundären zu primären Antioxidantien zwischen 6:1 bis 1:6 beträgt.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Additiv enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus UV-Stabilisatoren, Entformungsmitteln und Farbmitteln.

35

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber aus der Gruppe der Benzotriazole, der Triazine, der Cyanacrylate oder der Malonester ausgewählt ist.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polycarbonat ein Molekulargewichte M_w von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise von 15.000 bis 100.000 und besonders bevorzugt von 17.000 – 70.000 g/mol aufweist.

5

12. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend die Schritte:

10 a) Herstellung einer Polycarbonatzusammensetzung aus einem in einem kontinuierlichen Verfahren nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder Schmelzeverfahren gewonnen Basisharzes und Einbringen einer Phosphorverbindung mit einer Oxidationsstufe +3 der Formel (2), (4) oder (6) in einem kontinuierlichen Prozess über ein Seitenaggregat mit Erzeugung einer korrespondierenden Phosphorverbindung der Oxidationsstufe +5 der Formel (1), (3) oder (5) in einer in situ Reaktion innerhalb des Produktionsaggregats, gegebenenfalls unter Luftausschluss.

15

13. . Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 zur Verwendung bei der Herstellung von Blends und Compounds.

20

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin die folgenden Schritte umfaßt:

25 b) Bestimmung des Gehalts an Phosphorverbindungen der Oxidationsstufen +3 und +5 nach den Formeln (1) – (6),

c) optionale Zugabe von zusätzlichen Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +3 zur Polycarbonatschmelze.

15. Extrudate und Formkörper enthaltend Zusammensetzungen nach Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/005724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C08K5/49	C08K5/50	C08K5/526	C08K5/5397
ADD.				

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	WO 02/077087 A1 (BAYER AG [DE]; HAESE WILFRIED [DE]; MASON JAMES [DE]) 3 October 2002 (2002-10-03) pages 11,26,28, lines 20-25,11-12,22 -----	1-15
X	WO 2007/022863 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; RUEDIGER CLAUS [DE]; KRANER KLAUS [DE];) 1 March 2007 (2007-03-01) page 13, lines 19-25; table 1 pages 20-24 -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

20 October 2010

Date of mailing of the international search report

27/10/2010

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

Authorized officer

Jansen, Reinier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/005724

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 02077087	A1	03-10-2002		AT 397034 T CN 1516719 A DE 10114803 A1 EP 1379583 A1 ES 2305202 T3 HK 1068361 A1 JP 4128874 B2 JP 2004526028 T US 2002173566 A1		15-06-2008 28-07-2004 10-10-2002 14-01-2004 01-11-2008 20-10-2006 30-07-2008 26-08-2004 21-11-2002
WO 2007022863	A1	01-03-2007		AU 2006284223 A1 CA 2619498 A1 CN 101292179 A DE 102005039413 A1 EP 1920275 A1 JP 2009504892 T KR 20080047401 A US 2007060704 A1		01-03-2007 01-03-2007 22-10-2008 22-02-2007 14-05-2008 05-02-2009 28-05-2008 15-03-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/005724

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08K5/49 C08K5/50 C08K5/526 C08K5/5397 ADD.			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC			
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte 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	WO 02/077087 A1 (BAYER AG [DE]; HAESE WILFRIED [DE]; MASON JAMES [DE]) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) Seiten 11,26,28, Zeilen 20-25,11-12,22 -----	1-15	
X	WO 2007/022863 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; RUEDIGER CLAUS [DE]; KRÄMER KLAUS [DE];) 1. März 2007 (2007-03-01) Seite 13, Zeilen 19-25; Tabelle 1 Seiten 20-24 -----	1-15	
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum 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 Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist			
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum 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 erfindischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindischer 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	
20. Oktober 2010		27/10/2010	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Jansen, Reinier	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/005724

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02077087	A1 03-10-2002	AT 397034	T	15-06-2008
		CN 1516719	A	28-07-2004
		DE 10114803	A1	10-10-2002
		EP 1379583	A1	14-01-2004
		ES 2305202	T3	01-11-2008
		HK 1068361	A1	20-10-2006
		JP 4128874	B2	30-07-2008
		JP 2004526028	T	26-08-2004
		US 2002173566	A1	21-11-2002
<hr/>				
WO 2007022863	A1 01-03-2007	AU 2006284223	A1	01-03-2007
		CA 2619498	A1	01-03-2007
		CN 101292179	A	22-10-2008
		DE 102005039413	A1	22-02-2007
		EP 1920275	A1	14-05-2008
		JP 2009504892	T	05-02-2009
		KR 20080047401	A	28-05-2008
		US 2007060704	A1	15-03-2007
<hr/>				