

(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
10. Februar 2005 (10.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/012405 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 7/04**, [DE/US]; 122 South Jamestown Rd., Moon Twp., PA 15108 (US).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/007712

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juli 2004 (13.07.2004)

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
103 33 927.2 25. Juli 2003 (25.07.2003) 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): **HEUER, Helmut-Werner** [DE/DE]; Kastanienstr. 7, 47829 Krefeld (DE). **WEHRMANN, Rolf** [DE/DE]; Scheiblerstr. 101, 47800 Krefeld (DE). **BRAUN, Sylvia** [DE/DE]; Kirchstr. 20, 47239 Duisburg (DE). **RÜDIGER, Claus** [DE/DE]; Klosterstr. 42, 47798 Krefeld (DE). **ROELOFS, Marco** [DE/DE]; Kimplerstr. 13, 47807 Krefeld (DE). **NISING, Wolfgang** [DE/DE]; Mainstr. 4, 53757 Sankt Augustin (DE). **ANDERS, Siegfried** [DE/DE]; Humperdinckstr. 4, 51147 Köln (DE). **RÖHNER, Jürgen** [DE/DE]; Brambachstr. 86, 51069 Köln (DE). **GORNY, Rüdiger**

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2005/012405 A1

(54) **Title:** POLYFORMALS AS A COEXTRUDED PROTECTIVE LAYER ON POLYCARBONATE

(54) **Bezeichnung:** POLYFORMALE ALS COEXTRUSIONSSCHUTZSCHICHT AUF POLYCARBONAT

(57) **Abstract:** The invention relates to multilayer products, particularly web plates or solid plates, comprising at least one layer that contains a thermoplastic and at least one layer which contains a thermoplastic based on polyformals or copolyformals. Also disclosed are compositions containing polyformals or copolyformals and UV absorbers.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft mehrschichtige Erzeugnisse, insbesondere Stegplatten oder Massivplatten, umfassend mindestens eine Schicht enthaltend einen Thermoplasten und mindestens eine Schicht enthaltend einen Thermoplasten auf Basis von Polyformalen oder Copolyformalen, sowie Zusammensetzungen enthaltend Polyformale oder Copolyformale und UV-Absorber

Polyformale als Coextrusionsschutzschicht auf Polycarbonat

Die vorliegende Erfindung betrifft mehrschichtige Erzeugnisse, insbesondere Stegplatten oder Massivplatten, umfassend mindestens eine Schicht enthaltend einen transparenten Thermoplasten und mindestens eine Schicht enthaltend einen transparenten Thermoplasten auf Basis von 5 Polyformalen oder Copolyformalen, sowie Zusammensetzungen enthaltend Polyformale oder Copolyformale und UV-Absorber.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher mehrschichtigen Erzeugnisse, wie Stegplatten oder Massivplatten sowie andere Erzeugnisse welche die genannte mehrschichtige Stegplatte oder Massivplatte enthalten.

10 Stegplatten werden beispielsweise in der Regel ein- oder zweiseitig mit UV-Coextrusions- schicht(en) auf den Außenseiten versehen, um sie vor der Schädigung (z.B. Vergilbung) durch UV-Licht zu schützen. Aber auch andere mehrschichtige Erzeugnisse werden so vor Schädigungen durch UV-Licht geschützt.

Im Folgenden wird der Stand der Technik zu mehrschichtigen Erzeugnissen zusammengefasst:

15 EP-A 0 110 221 offenbart Platten aus zwei Schichten Polycarbonat, wobei eine Schicht wenigstens 3 Gew.-% eines UV-Absorbers enthält. Die Herstellung dieser Platten kann gemäß EP-A 0 110 221 durch Coextrusion erfolgen.

EP-A 0 320 632 offenbart Formkörper aus zwei Schichten aus thermoplastischem Kunststoff, bevorzugt Polycarbonat, wobei eine Schicht spezielle substituierte Benzotriazole als UV-Absorber 20 enthält. EP-A 0 320 632 offenbart auch die Herstellung dieser Formkörper durch Coextrusion.

EP-A 0 247 480 offenbart mehrschichtige Platten, in denen neben einer Schicht aus thermoplastischem Kunststoff eine Schicht aus verzweigtem Polycarbonat vorhanden ist, wobei die Schicht aus Polycarbonat spezielle substituierte Benzotriazole als UV-Absorber enthält. Die Herstellung dieser Platten durch Coextrusion wird ebenfalls offenbart.

25 EP-A 0 500 496 offenbart Polymerzusammensetzungen, die mit speziellen Triazinen gegen UV- Licht stabilisiert sind sowie deren Verwendung als Außenschicht in Mehrschichtsystemen. Als Polymere werden Polycarbonat, Polyester, Polyamide, Polyacetale, Polyphenylenoxid und Poly- phenylensulfid genannt.

Alle aus dem Stand der Technik bekannten Produkte erreichen jedoch nicht in jeder Hinsicht, 30 insbesondere was die Langzeitstabilität gegenüber UV-Licht betrifft, zufriedenstellende Ergebnisse.

Ausgehend vom Stand der Technik ergibt sich daher die Aufgabe, eine mehrschichtige Platte bereitzustellen, die gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Eigenschaften, z.B. eine verbesserte Langzeitstabilität gegenüber UV-Licht, Verbesserung der Thermoalterungseigenschaften und der Hydrolysebeständigkeit zeigt.

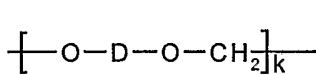
- 5 Diese Aufgabe liegt der vorliegenden Erfindung zu Grunde.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch Beschichtungen, welche bestimmte Polyformale bzw. Copolyformale als Polymerbasis enthalten gelöst.

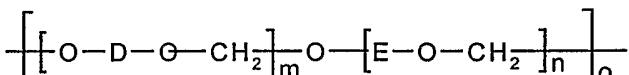
- Die Beschichtungen von Produkten auf Basis der Polyformale oder Copolyformale zeigen eine überraschende Überlegenheit gegenüber dem Stand der Technik in Bezug auf UV-Beständigkeit
10 und insbesondere in Bezug auf die deutlich größere Hydrolysebeständigkeit.

Dies ist insbesondere deshalb überraschend, weil man die Polyformale als Vollacetale auffassen kann, welche nach gängiger Lehrmeinung des Fachmanns eine große Hydrolyseempfindlichkeit zumindest in saurer Umgebung zeigen sollten. Im Gegensatz dazu sind die Beschichtungen aus Polyformalen jedoch auch gegenüber sauren Lösungen hydrolysestabil und dies sogar bei höheren
15 Temperaturen.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind somit Beschichtungen welche Polyformale bzw. Copolyformale der allgemeinen Formeln (1a) bzw. (1b) enthalten,

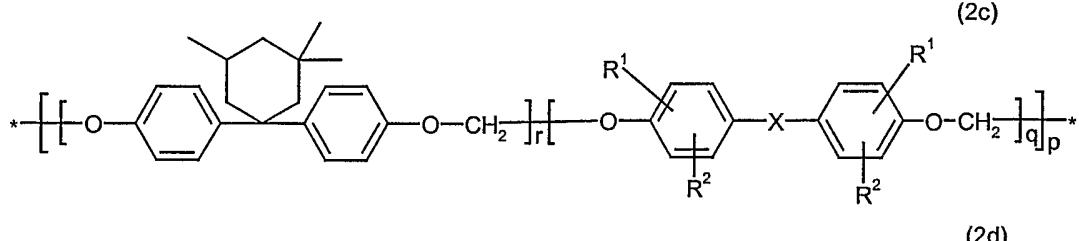
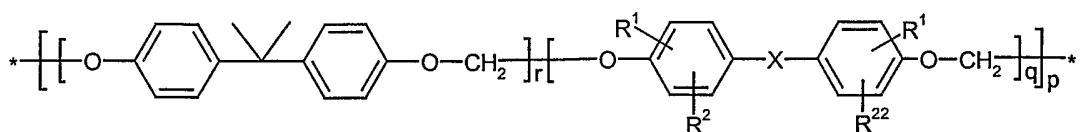
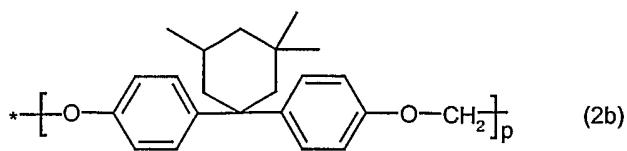
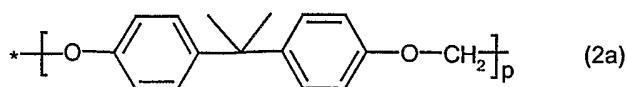


1a



1b

worin die Reste O-D-O und O-E-O für beliebige Diphenolatreste stehen, in denen -D- und -E-
20 aromatische Reste mit 6 bis 40 C-Atomen, bevorzugt C₆ bis C₂₁ C-Atomen sind, die einen oder mehrere aromatische oder kondensierte, ggf Heteroatome enthaltende aromatische Kerne enthalten können und ggf. mit C₁-C₁₂-Alkylresten oder Halogen substituiert sind und aliphatische Reste, cycloaliphatische Reste, aromatische Kerne oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten können und in denen k für eine ganze Zahl zwischen 1 und 1500, bevorzugt zwischen 2 und 1000
25 besonders bevorzugt zwischen 2 und 700 und ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 500 und insbesondere bevorzugt zwischen 5 und 300 steht, o für Zahlen zwischen 1 und 1500, bevorzugt zwischen 1 und 1000 besonders bevorzugt zwischen 1 und 700 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 500 und insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 300 steht, und m für eine Bruchzahl z/o und n für eine Bruchzahl (o-z)/o steht wobei z für Zahlen zwischen 0 und o steht.



Bevorzugte Struktureinheiten der erfindungsgemäßen Polyformale und Copolyformale leiten sich von allgemeinen Strukturen der Formeln (2a), (2b), (2c) und (2d) ab, wobei die Klammer die zugrunde liegenden Diphenolatreste beschreibt, in denen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für H,

5 lineare oder verzweigte $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ Alkyl- oder Alkoxyreste, Halogen wie Cl oder Br oder für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest, bevorzugt für H oder lineare oder verzweigte $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl-, besonders bevorzugt für H oder $\text{C}_1\text{-C}_8$ Alkylreste und ganz besonders bevorzugt für H oder Methyl stehen,

10 X für eine Einfachbindung, einen C_1 - bis C_6 -Alkylen-, C_2 - bis C_5 -Alkyliden-, C_5 - bis C_6 -Cyclo-alkylidenrest, der mit C_1 - bis C_6 -Alkyl, vorzugsweise Methyl- oder Ethylresten substituiert sein kann, oder einen C_6 - bis C_{12} -Arylenrest, der ggf. mit weiteren Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, steht, wobei p für eine ganze Zahl zwischen 1 und 1500, bevorzugt zwischen 2 und 1000, besonders bevorzugt zwischen 2 und 700 und ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 500 und insbesondere zwischen 5 und 300 steht. p für Zahlen zwischen 1 und 1500, bevorzugt zwischen 1 und 1000 besonders bevorzugt zwischen 1 und 700 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 500 und insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 300 steht, und q für eine Bruchzahl z/p und r für eine Bruchzahl $(p-z)/p$ steht wobei z für Zahlen zwischen 0 und p steht.

Besonders bevorzugt leiten sich die Bisphenolatreste in den Formeln (1) und (2) von den im Folgenden noch genannten, geeigneten Bisphenolen ab.

Beispielhaft werden für die Bisphenole, die der allgemeinen Formel (1) zugrundeliegen, Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxybiphenyle, 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 kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen, und auch α,ω -Bis-(hydroxyphenyl)-polysiloxane genannt.

Bevorzugte Bisphenole sind beispielsweise 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 1,4-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)2-propyl]benzol, 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M), 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3-chlor-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, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Besonders bevorzugte Bisphenole sind beispielsweise 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M), 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC).

Ganz besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M) und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC).

Die Bisphenole können sowohl allein als auch im Gemisch miteinander verwendet werden; es sind sowohl Homopolyformale als auch Copolyformale einbezogen. Die Bisphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. H. J. Buysch et al., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 5. Ed., Vol. 19, p. 348).

Als Kettenabbrecher für die als Materialien in der coextrudierten Beschichtung eingesetzten Polyformale werden bevorzugt Phenole wie Phenol, Alkylphenole wie Kresol und 4-tert.-Butylphenol,

Chlorphenol, Bromphenol, Cumylphenol oder deren Mischungen, in Mengen von 1-20 Mol-% bevorzugt 2-10 Mol-% je Mol Bisphenol, eingesetzt. Bevorzugt sind Phenol, 4-tert.-Butylphenol bzw. Cumylphenol.

Die Herstellung von Polyformalen und Copolyformalen der Formeln (1a) und (1b) bzw. (2 a-d) geschieht beispielsweise durch ein Lösungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass Bisphenole und Kettenabbrecher in einer homogenen Lösung aus Methylenchlorid oder alpha,alpha-Dichlortoluol und einem geeigneten hochsiedenden Lösungsmittel wie beispielsweise N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), N-Methylcaprolactam (NMC), Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol oder Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart einer Base, bevorzugt Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, bei Temperaturen zwischen 30 und 160°C mit Methylenchlorid oder alpha,alpha-Dichlortoluol zur Reaktion gebracht werden. Bevorzugte hochsiedende Lösungsmittel sind NMP, DMF, DMSO und NMC, besonders bevorzugt NMP, NMC, DMSO und ganz besonders bevorzugt NMP und NMC. Die Reaktionsführung kann auch mehrstufig erfolgen. Die gegebenenfalls notwendige Abtrennung der cyclischen Verunreinigungen erfolgt nach Neutralwäsche der organischen Phase durch einen Fällprozess in bzw. durch einen fraktionierten Knetprozess des Rohproduktes mit einem die cyclischen Verbindungen lösenden Lösungsmittel, z.B. Aceton. Die cyclischen Verunreinigungen lösen sich nahezu vollständig im Lösungsmittel und können durch portionsweises Kneten und Wechseln des Lösungsmittels fast vollständig abgetrennt werden. Durch Einsatz von bspw. ca. 10 Litern Aceton, welches in beispielsweise 5 Portionen zu einer Polyformalmenge von ca. 6 kg zugegeben wird kann ein Gehalt an Zyklen nach Kneten deutlich unter 1 % erreicht werden.

Die zyklischen Polyformale und Copolyformale können auch durch einen Fällprozess in geeigneten Lösungsmitteln, die als Nichtlöser für das gewünschte Polymer und als Löser für die unerwünschten Zyklen fungieren, abgetrennt werden. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Alkohole oder Ketone.

Die Reaktionstemperatur beträgt 30°C bis 160°C, bevorzugt 40°C bis 100°C besonders bevorzugt 50°C bis 80°C und ganz besonders bevorzugt 60°C bis 80°C.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der beschriebenen Polyformale und Copolyformale zur Herstellung von mehrschichtigen Erzeugnissen, bspw. Coextrudaten wie mehrschichtige Platten, diese mehrschichtigen Platten selbst und weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser mehrschichtigen Platte durch Coextrusion, sowie Zusammensetzungen enthaltend diese Polyformale bzw. Copolyformale und UV-Absorber.

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Erzeugnis, das die genannte mehrschichtige Platte oder andere auf Polyformalbasis beschichtete Produkte enthält. Dabei ist dieses Erzeugnis, welches bspw. die genannte mehrschichtige Platte enthält, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verscheibung, Gewächshaus, Wintergarten, Veranda, Carport, 5 Bushaltestelle, Überdachung, Trennwand, Kassenhaus, Verkehrsschild, Reklametafel, Display, Lichtelement, Photovoltaikmodul und Solarkollektor.

Das erfindungsgemäße mehrschichtige Erzeugnis hat zahlreiche Vorteile. Insbesondere hat es den Vorteil, dass durch die UV-Schutzschicht auf Polyformalbasis eine deutliche Verbesserung der Langzeitbeständigkeit, insbesondere der UV- und Hydrolysebeständigkeit, erreicht wird. Außerdem ist die Platte leicht und kostengünstig herstellbar, alle Ausgangsstoffe sind verfügbar und kostengünstig. Auch die übrigen positiven Eigenschaften des Polycarbonats, zum Beispiel seine guten optischen und mechanischen Eigenschaften, werden in dem erfindungsgemäßen mehrschichtigen Erzeugnis nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigt. 10

Die erfindungsgemäßen mehrschichtige Erzeugnisse haben weitere Vorteile gegenüber dem Stand der Technik. Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Erzeugnisse sind durch Coextrusion herstellbar. Damit ergeben sich Vorteile gegenüber einem durch Lackierung hergestellten Erzeugnis. So verdampfen bei der Coextrusion keine Lösungsmittel, wie dies bei Lackierungen der Fall ist. 15

Außerdem ist die Lagerungsfähigkeit von Lacken begrenzt. Diesen Nachteil hat die Coextrusion nicht.

20 Außerdem erfordern Lacke eine aufwendige Technik. Zum Beispiel erfordern sie explosionsgeschützte Aggregate bei der Verwendung von organischen Lösungsmitteln, das Recycling von Lösungsmitteln, und damit teure Investitionen in Anlagen. Diesen Nachteil hat die Coextrusion nicht.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die genannte mehrschichtige 25 Platte, wobei die Basisschicht aus Polycarbonat und/oder Copolycarbonat und/oder Polyester und/oder Copolyester und/oder Polyestercarbonaten und/oder Polymethylmethacrylat und/oder Polyacrylaten und/oder Blends aus Polycarbonat und Polyestern und/oder Polymethylmethacrylaten und die Coex-Schicht aus Polyformalen oder Copolyformalen oder deren Blends mit (Co)Polycarbonat und/oder (Co)Polyestern besteht.

30 Erfindungsgemäß sind diejenigen mehrschichtigen Erzeugnis bevorzugt, bei denen die Coexschicht zusätzlich 0 bis 20 Gew.-% UV-Absorber enthält und 10 bis 500 μm dick ist.

Die Stegplatten können Stegdoppelplatten, Stegdreifachplatten, Stegvierfachplatten usw. sein. Die Stegplatten können auch unterschiedliche Profile wie z.B. X-Profile bzw. XX-Profile besitzen. Außerdem können die Stegplatten auch gewellte Stegplatten sein.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine zweischichtige Platte, 5 bestehend aus einer Schicht aus Polycarbonat und aus einer Coexschicht aus Polyformal oder Co-polyformal oder einem Polycarbonat-Polyformal-Blend.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine dreischichtige Platte bestehend aus einer Schicht aus Polycarbonat als Basisschicht und zwei darüber liegenden Coexschichten die jeweils gleich oder verschieden aus Polyformal oder Copolyformal oder einem 10 Polycarbonat-Polyformal-Blend bestehen.

In einer besonderen Ausführungsform sind die mehrschichtigen Erzeugnisse transparent.

Sowohl das Basismaterial als auch die Coexschicht(en) in den erfindungsgemäßen mehrschichtigen Platten können Additive enthalten.

Die Coexschicht kann insbesondere UV-Absorber und Entformungsmittel enthalten.

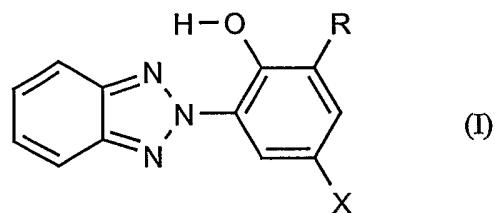
15 Die UV-Absorber bzw. deren Mischungen sind dabei allgemein in Konzentrationen von 0-20 Gew.-% vorhanden. Bevorzugt sind dabei 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%. Diese Mengen gelten allgemein sind jedoch je nach UV-Absorber vom Fachmann individuell durch wenige Routineversuche zu präzisieren. Falls 20 zwei oder mehr Coexschichten vorhanden sind, kann der Anteil an UV-Absorber in diesen Schichten auch unterschiedlich sein.

Die entsprechenden Zusammensetzungen aus Polyformalen bzw. Copolyformalen und UV-Absorbern sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Die oben im Allgemeinen genannten sowie die im Folgenden für einzelne UV-Absorber genannten Konzentrationen der UV-Absorber gelten auch für diese Zusammensetzungen.

25 Beispiele für UV-Absorber, die erfindungsgemäß verwendet werden können, und deren bevorzugte Konzentrationen in der Beschichtung werden im Folgenden beschrieben.

a) Benzotriazol-Derivate nach Formel (I):

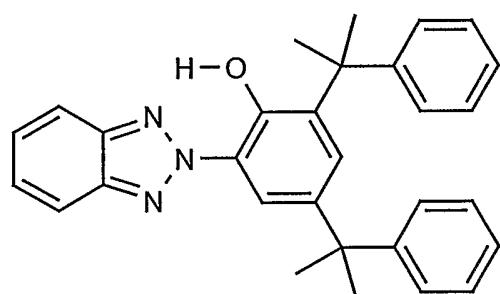


In Formel (I) sind R und X gleich oder verschieden und bedeuten H oder Alkyl oder Alkylaryl.

Bevorzugt ist dabei Tinuvin 329 mit X = 1,1,3,3-Tetramethylbutyl und R = H

5 Tinuvin 350 mit X = tert-Butyl und R = 2-Butyl

Tinuvin 234 mit X = R = 1,1-Dimethyl-1-phenyl

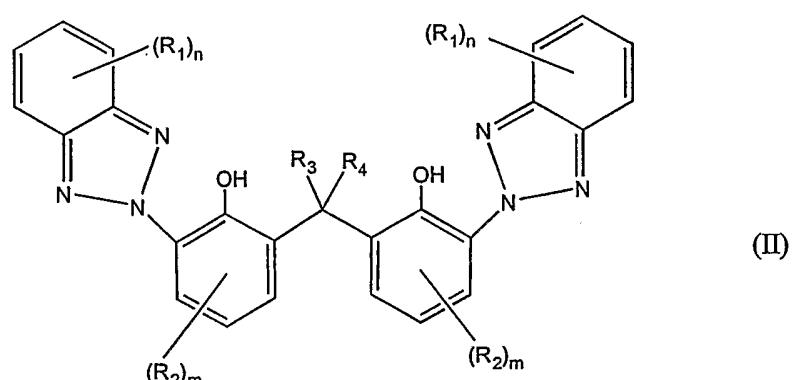


Tinuvin 234

Vorzugsbereich: 0,00001 – 1,5 Gew-% und 2-20 Gew-%, besonders bevorzugt 0,01- 1,0 Gew-%

10 und 3-10 Gew-%, ganz besonders bevorzugt 0,1–0,5 Gew-% und 4-8 Gew-%.

b) Dimere Benzotriazol-Derivate nach Formel (II):



In Formel (II) 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-R⁵ mit R⁵ = H oder C₁-C₄-Alkyl.

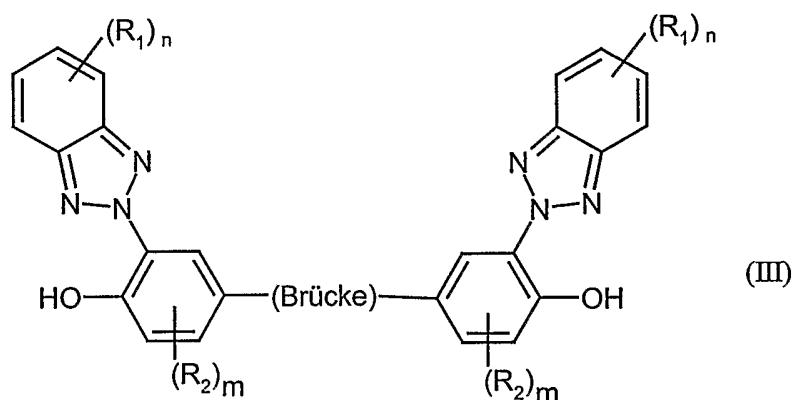
In Formel (II) sind R³ und R⁴ ebenfalls gleich oder verschieden und bedeuten H, C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Benzyl oder C₆-C₁₄-Aryl.

5 In Formel (II) bedeutet m 1,2 oder 3 und n 1,2,3 oder 4.

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

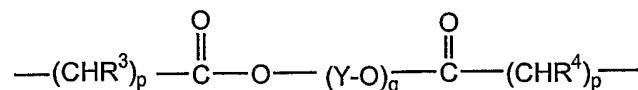
Vorzugsbereiche: 0,00001-1,5 Gew-% und 2-20 Gew-%, besonders bevorzugt 0,01-1,0 Gew-% und 3-10 Gew-%, ganz besonders bevorzugt 0,1-0,5 Gew-% und 4-8 Gew-%.

b1) Dimere Benzotriazol-Derivate nach Formel (III):



10

worin die Brücke



bedeutet,

R¹, R², m und n die für Formel (II) genannte Bedeutung haben, und worin

15 p eine ganze 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

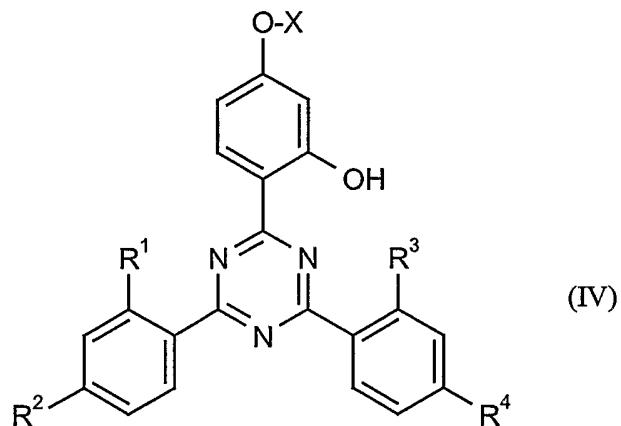
R^3 und R^4 die für Formel (II) genannte Bedeutung haben.

Bevorzugt ist dabei Tinuvin 840 mit $R^1 = H$; $n = 4$; $R^2 = \text{tert-Butyl}$; $m = 1$; R^2 ist in ortho-Stellung zur OH-Gruppe angebracht; $R^3 = R^4 = H$; $p = 2$; $Y = -(CH_2)_5-$; $q = 1$

Vorzugsbereiche: 0,00001-1,5 Gew-% und 2-20 Gew-%, besonders bevorzugt 0,01-1,0 Gew-%

5 und 3-10 Gew-%, ganz besonders bevorzugt 0,1-0,5 Gew-% und 4-8 Gew-% .

c) Triazin-Derivate nach Formel (IV):



worin

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 in Formel (IV) gleich oder verschieden sind und H oder Alkyl oder CN oder

10 Halogen sind und X gleich Alkyl ist.

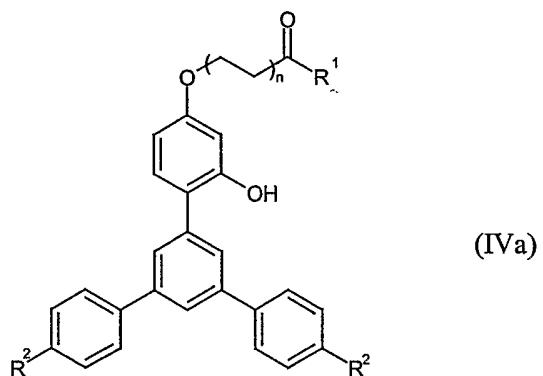
Bevorzugt ist dabei Tinuvin 1577 mit $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$; X = Hexyl

Cyasorb UV-1164 mit $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Methyl}$; X = Octyl

Vorzugsbereiche: 0,00001-1,0 Gew-% und 1,5-10 Gew-%, besonders bevorzugt 0,01-0,8 Gew-%

und 2-8 Gew-%, ganz besonders bevorzugt 0,1-0,5 Gew-% und 3-7 Gew-%.

d) Triazin-Derivate der folgenden Formel (IVa)



worin

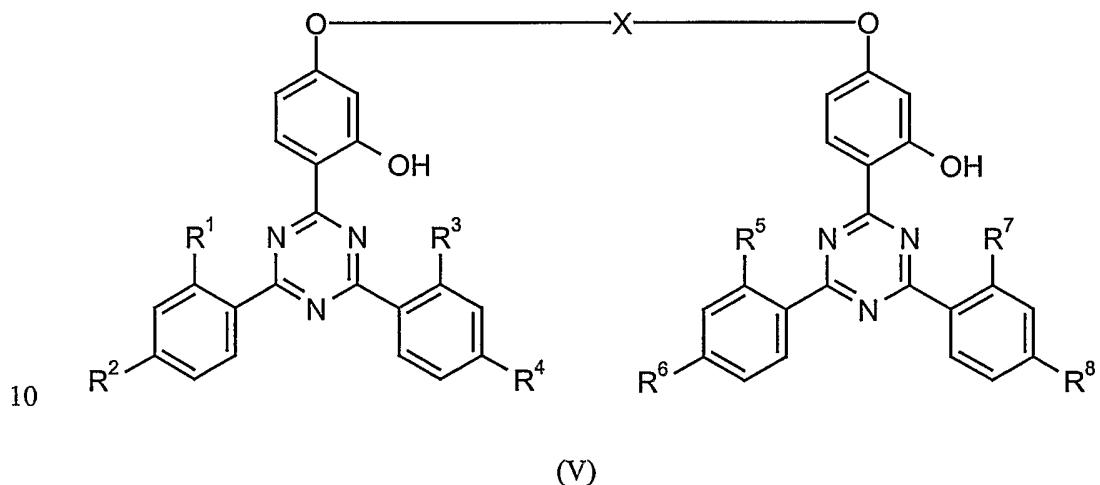
R^1 gleich C₁-Alkyl bis C₁₇-Alkyl bedeutet,

5 R^2 gleich H oder C₁-Alkyl bis C₄-Alkyl bedeutet und

n gleich 0 bis 20 ist.

Vorzugsbereiche: 0,00001-1,0 Gew-% und 1,5-10 Gew-%, besonders bevorzugt 0,01-0,8 Gew-% und 2-8 Gew-%, ganz besonders bevorzugt 0,1-0,5 Gew-% und 3-7 Gew-%.

e) Dimere Triazin-Derivate der Formel (V):



worin

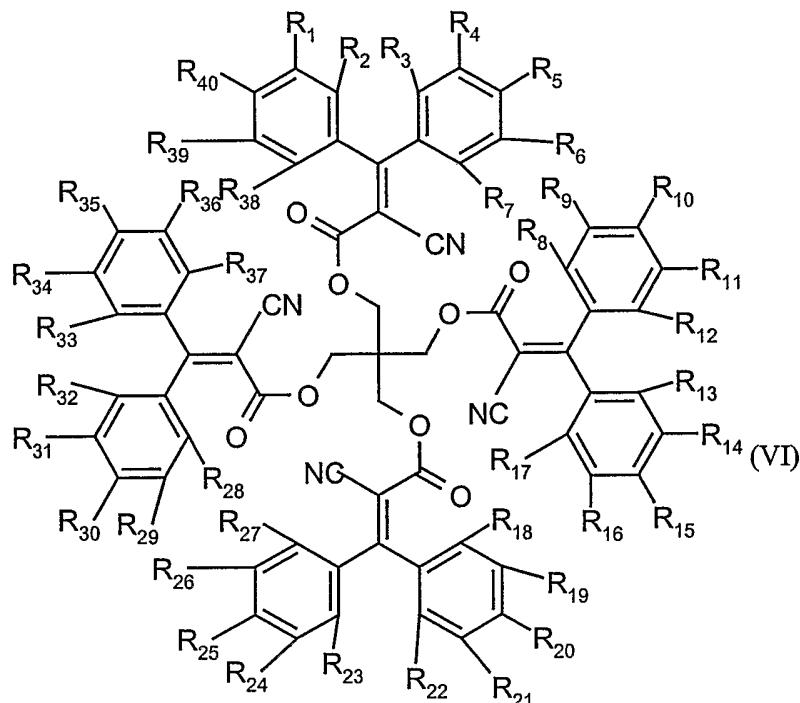
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ in Formel (V) gleich oder verschieden sein können und H oder Alkyl oder CN oder Halogen bedeuten

15 und

X gleich Alkyl oder $-(CH_2CH_2-O-)^n-C(=O)-$ ist.

Vorzugsbereiche: 0,00001-1,0 Gew-% und 1,5-10 Gew-%, besonders bevorzugt 0,01-0,8 Gew-% und 2-8 Gew-%, ganz besonders bevorzugt 0,1-0,5 Gew-% und 3-7 Gew-%.

f) Diarylcyanocrylate der Formel (VI):



5

worin

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

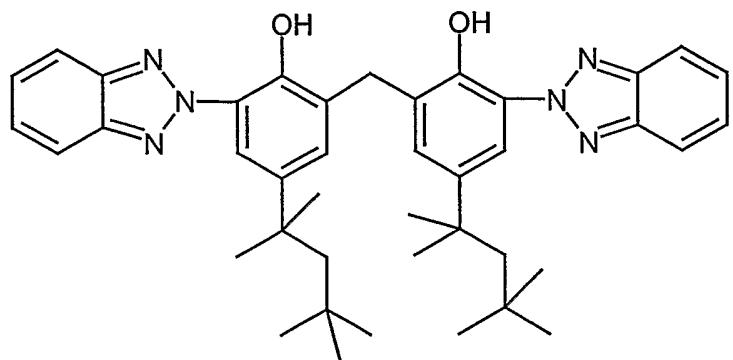
Bevorzugt ist dabei Uvinul 3030 mit R1 bis R40 = H

Vorzugsbereiche: 0,00001-1,5 Gew.-% und 2-20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01-1,0 Gew.-%

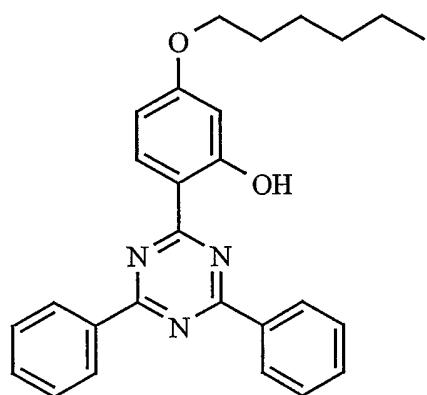
10 und 3-10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1-0,5 Gew-% und 4-8 Gew.-%.

Ganz besonders bevorzugt sind die UV-Absorber ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und Uvinul 3030

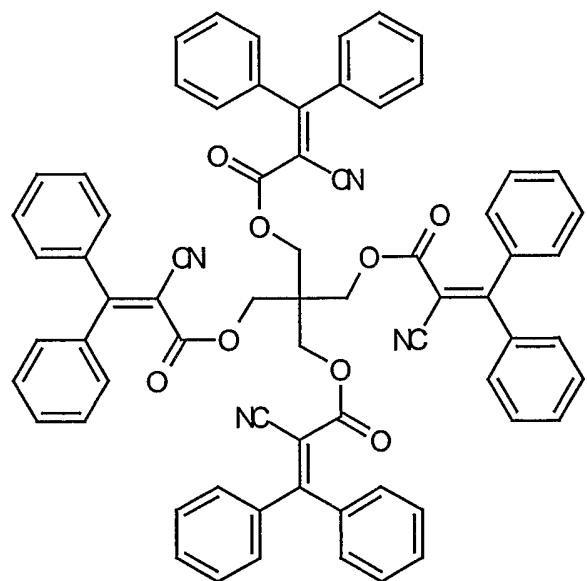
Tinuvin 360:



Tinuvin 1577



Uvinul 3030



Zusätzlich können die Schichten neben den UV-Stabilisatoren noch andere übliche Verarbeitungshilfsmittel insbesondere Entformungsmittel und Fließmittel sowie die in Polycarbonaten üblichen Stabilisatoren insbesondere Thermostabilisatoren sowie Farbmittel und optische Aufheller und anorganische Pigmente enthalten.

- 5 Als weitere, neben den Polyformal- und Copolyformalschichten, sind, insbesondere als Basis- schicht der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Erzeugnisse, Schichten aus allen bekannten Polycarbonate geeignet.

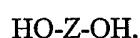
Geeignete Polycarbonate sind bspw. Homopolycarbonate, Copolycarbonate und thermoplastische Polyestercarbonate.

- 10 Sie haben bevorzugt mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von 18.000 bis 40.000, vorzugsweise von 26.000 bis 36.000 und insbesondere von 28.000 bis 35.000, ermittelt durch Messung der relativen Lösungviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol/o- Dichlorbenzol geeicht durch Lichtstreuung.

- 15 Zur Herstellung von Polycarbonaten sei beispielhaft auf „Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonats, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964“, und auf „D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, 'Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers' in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980)“, und auf „D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, 20 'Polycarbonates' in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718“ und schließlich auf „Dres. U. Grigo, K. Kircher und P.R. Müller 'Polycarbonate' in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299“ verwiesen.

- 25 Die Herstellung der Polycarbonate erfolgt vorzugsweise nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder dem Schmelze-Umesterungsverfahren und wird im Folgenden beispielhaft an dem Phasengrenzflächenverfahren beschrieben.

Als Ausgangsverbindungen bevorzugt einzusetzende Verbindungen sind Bisphenole der allgemeinen Formel



- 30 worin

Z ein divalenter organischer Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält.

Beispiele solcher Verbindungen sind Bisphenole, die zu der Gruppe der Dihydroxydiphenyle, Bis(hydroxyphenyl)alkane, Indanbisphenole, Bis(hydroxyphenyl)ether, Bis(hydroxyphenyl)-5 sulfone, Bis(hydroxyphenyl)ketone und α,α' -Bis(hydroxyphenyl)- diisopropylbenzole gehören.

Besonders bevorzugte Bisphenole, die zu den vorgenannten Verbindungsgruppen gehören, sind Bisphenol-A, Tetraalkylbisphenol-A, 1,3-Bis-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzol (Bisphenol M), 1,1-Bis-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (BP-TMC) sowie gegebenenfalls deren Gemische.

10 Bevorzugt werden die erfindungsgemäß einzusetzenden Bisphenolverbindungen mit Kohlensäureverbindungen, insbesondere Phosgen, oder beim Schmelzeumesterungsprozess mit Diphenylcarbonat bzw. Dimethylcarbonat, umgesetzt.

Polyestercarbonate werden bevorzugt durch Umsetzung der bereits genannten Bisphenole, mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure und gegebenenfalls Kohlensäureäquivalente 15 erhalten. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 3,3'- oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure und Benzophenondicarbonsäuren. Ein Teil, bis zu 80 Mol.-%, vorzugsweise von 20 bis 50 Mol-% der Carbonatgruppen in den Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein.

20 Beim Phasengrenzflächenverfahren verwendete inerte organische Lösungsmittel sind beispielsweise Dichlormethan, die verschiedenen Dichlorethane und Chlorpropanverbindungen, Tetrachlormethan, Trichlormethan, Chlorbenzol und Chlortoluol, vorzugsweise werden Chlorbenzol oder Dichlormethan bzw. Gemische aus Dichlormethan und Chlorbenzol eingesetzt.

25 Die Phasengrenzflächenreaktion kann durch Katalysatoren wie tertiäre Amine, insbesondere N-Alkylpiperidine oder Oniumsalze beschleunigt werden. Bevorzugt werden Tributylamin, Triethylamin und N-Ethylpiperidin verwendet. Im Falle des Schmelzeumesterungsprozesses werden bevorzugt die in DE-A 4238123 genannten Katalysatoren verwendet.

30 Die Polycarbonate können durch den Einsatz geringer Mengen Verzweiger bewusst und kontrolliert verzweigt werden. Einige geeignete Verzweiger sind: Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2; 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan; 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol; 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan; Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan; 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan; 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isopropyl-phenol; 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol; 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-

(2,4-dihydroxyphenyl)-propan; Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-orthoterephthal-säureester; Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan; Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan; $\alpha, \alpha', \alpha''$ -Tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzol; 2,4-Dihydroxybenzoësäure; Trimesinsäure; Cyanurchlorid; 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol; 1,4-5 Bis-(4',4"-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol und insbesondere 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan und Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Die gegebenenfalls mitzuverwendenden 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, an Verzweigern bzw. Mischungen der Verzweigern, können mit den Diphenolen zusammen eingesetzt, aber auch in einem späteren Stadium der Synthese zugegeben werden.

10 Als Kettenabbrecher werden bevorzugt Phenole wie Phenol, Alkylphenole wie Kresol und 4-tert.-Butylphenol, Chlorphenol, Bromphenol, Cumylphenol oder deren Mischungen verwendet in Mengen von 1-20 Mol-% bevorzugt 2-10 Mol-% je Mol Bisphenol. Bevorzugt sind Phenol, 4-tert.-Butylphenol bzw. Cumylphenol.

15 Kettenabbrecher und Verzweiger können getrennt oder aber auch zusammen mit dem Bisphenol den Synthesen zugesetzt werden.

Die Herstellung der Polycarbonate nach dem Schmelzeumesterungsprozess ist in DE-A 42 38 123 beispielhaft beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind das Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A, das Homopolycarbonat auf Basis von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und die 20 Copolycarbonate auf Basis der beiden Monomere Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und die Copolycarbonate auf Basis der beiden Monomere Bisphenol A und 4,4'-Dihydroxydiphenyl (DOD).

Das Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A ist besonders bevorzugt.

Alle in den erfindungsgemäßen Erzeugnissen verwendeten Thermoplasten können Stabilisatoren 25 enthalten. Geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise Phosphine, Phosphite oder Si enthaltende Stabilisatoren und weitere in EP-A 0 500 496 beschriebene Verbindungen. Beispielhaft seien Triphenylphosphite, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)phosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosponit und Triarylphosphit genannt. Besonders bevorzugt sind Triphenylphosphin und Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit.

30 Diese Stabilisatoren können in allen Schichten der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Platte vorhanden sein. Also sowohl in der sogenannten Basis als auch in der oder in den sogenannten

Coexschichten. In jeder Schicht können unterschiedliche Additive bzw. Konzentrationen an Additiven vorhanden sein.

Ferner kann die erfindungsgemäße mehrschichtige Platte 0,01 bis 0,5 Gew.-% der Ester oder Teilester von ein- bis sechswertigen Alkoholen, insbesondere des Glycerins, des Pentaerythrins oder von Guerbetalkoholen enthalten.

Einwertige Alkohole sind beispielsweise Stearylalkohol, Palmitylalkohol und Guerbetalkohole.

Ein zweiwertiger Alkohol ist beispielsweise Glycol.

Ein dreiwertiger Alkohol ist beispielsweise Glycerin.

Vierwertige Alkohole sind beispielsweise Pentaerythrit und Mesoerythrit.

10 Fünfwertige Alkohole sind beispielsweise Arabit, Ribit und Xylit.

Sechswertige Alkohole sind beispielsweise Mannit, Glucit (Sorbit) und Dulcit.

Die Ester sind bevorzugt die Monoester, Diester, Triester, Tetraester, Pentaester und Hexaester oder deren Mischungen, insbesondere statistische Mischungen, aus gesättigten, aliphatischen C₁₀ bis C₃₆-Monocarbonsäuren und gegebenenfalls Hydroxy-Monocarbonsäuren, vorzugsweise mit 15 gesättigten, aliphatischen C₁₄ bis C₃₂-Monocarbonsäuren und gegebenenfalls Hydroxy-Monocarbonsäuren.

Die kommerziell erhältlichen Fettsäureester, insbesondere des Pentaerythrins und des Glycerins, können herstellungsbedingt <60% unterschiedlicher Teilester enthalten.

20 Gesättigte, aliphatische Monocarbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen sind beispielsweise Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure und Montansäuren.

Bevorzugte gesättigte, aliphatische Monocarbonsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen sind beispielsweise Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Arachinsäure und Behensäure.

25 Besonders bevorzugt sind gesättigte, aliphatische Monocarbonsäuren wie Palmitinsäure, Stearin-säure und Hydroxystearinsäure.

Die gesättigten, aliphatischen C₁₀ bis C₃₆-Carbonsäuren und die Fettsäureester sind als solche entweder literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Beispiele für Penta-

erythritfettsäureester sind die der besonders bevorzugten, vorstehend genannten Monocarbon-säuren.

Besonders bevorzugt sind Ester des Pentaerythrits und des Glycerins mit Stearinsäure und Palmitinsäure.

- 5 Besonders bevorzugt sind auch Ester von Guerbetalkoholen und des Glycerins mit Stearinsäure und Palmitinsäure und gegebenenfalls Hydroxystearinsäure.

Diese Ester können sowohl in der Basis als auch in der oder in den Coexschichten vorhanden sein. In jeder Schicht können unterschiedliche Additive bzw. Konzentrationen vorhanden sein.

Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Platten können Antistatika enthalten.

- 10 Beispiele für Antistatika sind kationaktive Verbindungen, beispielsweise quartäre Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumsalze, anionaktive Verbindungen, beispielsweise Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylphosphate, Carboxylate in Form von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen, nichtionogene Verbindungen, beispielsweise Polyethylenglykolester, Polyethylenglykolether, Fettsäureester, ethoxylierte Fettamine. Bevorzugte Antistatika sind nichtionogene Verbindungen.

- 15 Diese Antistatika können sowohl in der Basis als auch in der oder in den Coexschichten vorhanden sein. In jeder Schicht können unterschiedliche Additive bzw. Konzentrationen vorhanden sein. Sie werden bevorzugt in der oder in den Coex-Schichten verwendet.

Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Platten können organische Farbstoffe, anorganische Farbpigmente, Fluoreszenzfarbstoffe und besonders bevorzugt optische Aufheller enthalten.

- 20 Diese Farbmittel können sowohl in der Basis als auch in der oder in den Coexschichten vorhanden sein. In jeder Schicht können unterschiedliche Additive bzw. Konzentrationen vorhanden sein.

Alle für die Herstellung der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Platte verwandten Formmassen, deren Einsatzstoffe und Lösungsmittel können aus ihrer Herstellung und Lagerung mit entsprechenden Verunreinigungen kontaminiert sein, wobei es das Ziel ist, mit so sauberen

- 25 Ausgangsstoffen wie möglich zu arbeiten.

Das Vermischen der einzelnen Bestandteile in den Formmassen kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen und zwar sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur.

Die Einarbeitung der Zusätze in die Formmassen für die erfindungsgemäßen Platten insbesondere der UV-Absorber und weiterer vorgenannter Additive erfolgt bevorzugt in bekannter Weise durch Vermischen von Polymergranulat mit den Zusätzen bei Temperaturen von etwa 200 bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Einschneckenextrudern und Doppelwellenextrudern 5 beispielsweise durch Schmelzecomoundierung oder Schmelzeextrusion oder durch Vermischen der Lösungen des Polymers mit Lösungen der Additive und anschließende Verdampfung der Lösungsmittel in bekannter Weise. Der Anteil der Additive in der Formmasse kann in weiten Grenzen variiert werden und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Formmasse. Der Gesamtanteil der Additive in der Formmasse beträgt bevorzugt etwa bis zu 20 Gew.-%, 10 vorzugsweise 0,2 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Formmasse.

Die Einarbeitung der UV-Absorber in die Formmassen kann beispielsweise auch geschehen durch Vermischen von Lösungen der UV-Absorber und gegebenenfalls weiterer vorgenannter Additive mit Lösungen der Kunststoffe in geeigneten organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, Halogenalkanen, Halogenaromaten, Chlorbenzol und Xylenen. Die Substanzgemische werden dann bevorzugt in bekannter Weise via Extrusion homogenisiert; die Lösungsgemische werden bevorzugt in bekannter Weise durch Ausdampfen des Lösungsmittels und anschließender Extrusion entfernt, beispielsweise compoundiert. 15

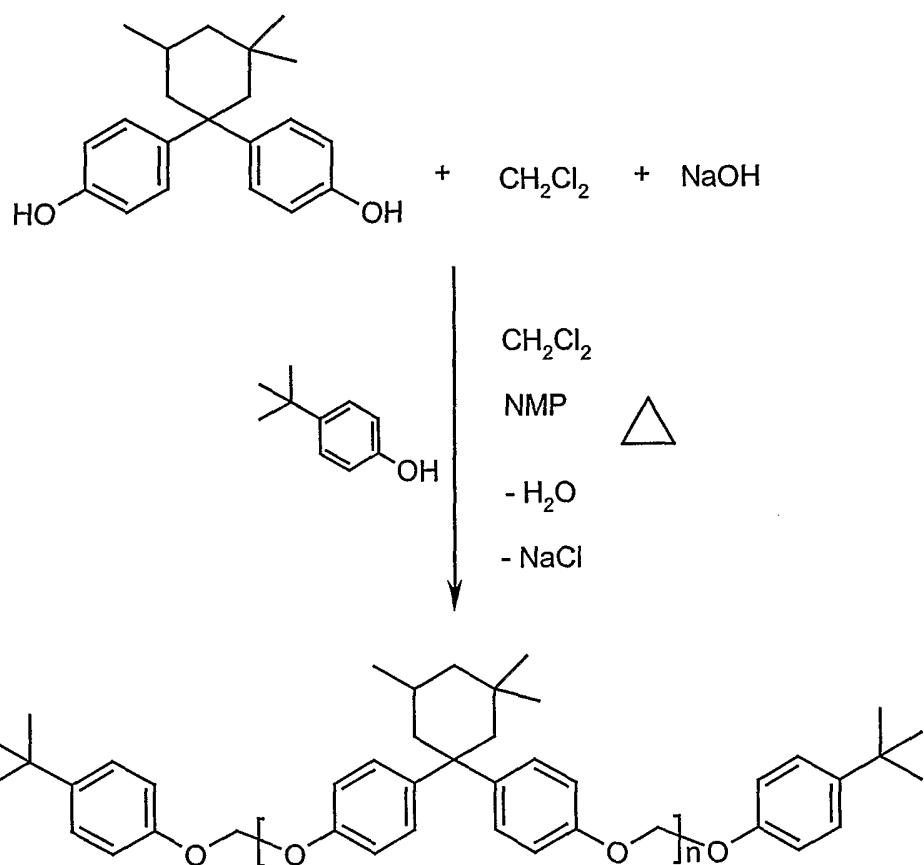
Die Bearbeitung der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Platten z.B. durch Tiefziehen oder durch Oberflächenbearbeitungen, wie z.B. Ausrüstung mit Kratzfestlacken, wasserspreitenden Schichten 20 und ähnliches sind möglich und die durch diese Verfahren hergestellten Erzeugnisse sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Coextrusion als solche ist literaturbekannt (siehe beispielsweise EP-A 0 110 221 und EP-A 0 110 238). Im vorliegenden Fall wird vorzugsweise wie folgt verfahren. An einem Coextrusionsadapter sind Extruder zur Erzeugung der Kernschicht und Deckschicht(en) angeschlossen. 25 Der Adapter ist so konstruiert, dass die die Deckschicht(en) formende Schmelze als dünne Schicht haftend auf die Schmelze der Kernschicht aufgebracht werden. Der so erzeugte mehrschichtige Schmelzestrang wird dann in der anschließend angeschlossenen Düse in die gewünschte Form (Steg- oder Massivplatte) gebracht. Anschließend wird in bekannter Weise mittels Kalandrierung (Massivplatte) oder Vakuumkalibrierung (Stegplatte) die Schmelze unter kontrollierten Bedingungen abgekühlt und anschließend abgelängt. Gegebenenfalls kann nach der Kalibrierung ein Temperofen zur Eliminierung von Spannungen angebracht werden. Anstelle des vor der Düse angebrachten Adapters kann auch die Düse selbst so ausgelegt sein, dass dort die Zusammenführung der Schmelzen erfolgt. 30

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert ohne auf diese beschränkt zu sein. Die erfindungsgemäßen Beispiele geben lediglich bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wider.

BeispieleBeispiel 1

Synthese des Homopolyformals aus Bisphenol TMC:

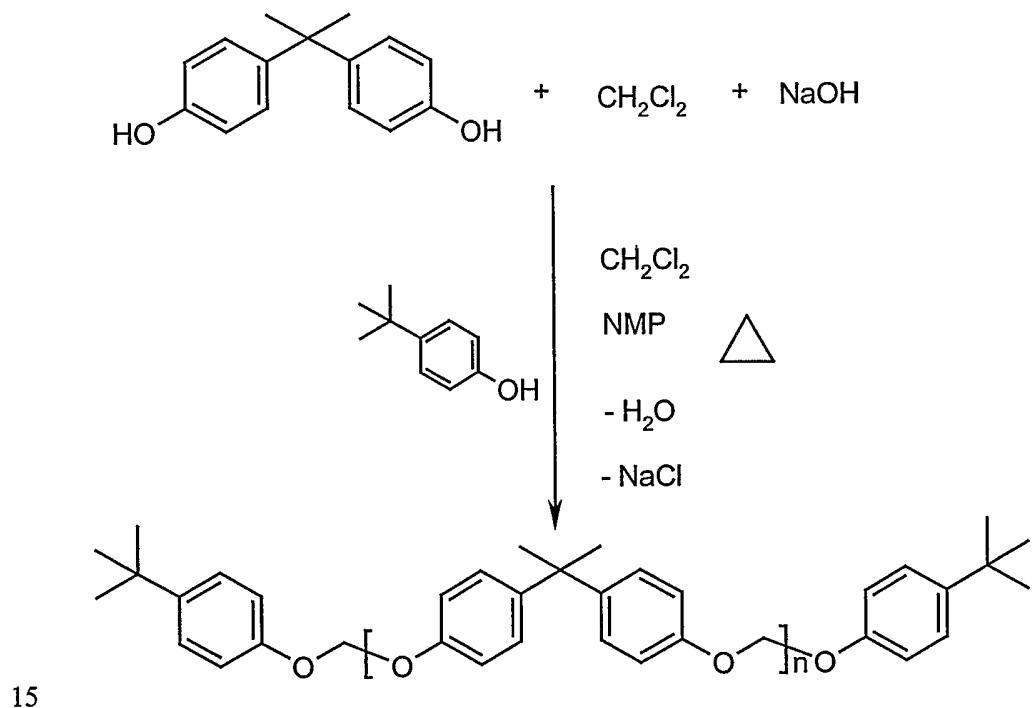


5 7 kg (22,55 mol) Bisphenol TMC, 2,255 kg (56,38 mol) Natriumhydroxid-Plätzchen und 51,07 g (0,34 mol) fein gemörsertes p-tert-Butylphenol (Aldrich) in 500 ml Methylenchlorid werden zu einem Lösungsmittelgemisch aus 28,7 kg Methylenchlorid und 40,18 kg N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Rühren und Stickstoffschutzgas hinzugegeben. Nach Homogenisierung wird auf Rückfluß (78°C) aufgeheizt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem 10 Abkühlen bis auf 25°C wird der Reaktionsansatz mit 35 l Methylenchlorid und 20 l entmineralisiertem Wasser verdünnt. In einem Separator wird der Ansatz mit Wasser neutral und salzfrei (Leitfähigkeit $< 15 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) gewaschen. Die organische Phase aus dem Separator wird abgetrennt und in einem Eindampfkessel der Lösungsmittelaustausch Methylenchlorid gegen Chlorbenzol vorgenommen. Anschließend erfolgt die Extrusion des Materials über einen Ausdampfextruder 15 ZSK 32 bei einer Temperatur von 270°C mit abschließender Granulierung. Diese Synthese-
prozedur wird 2-mal durchgeführt. Dabei erhält man nach dem Verwerfen von Vorlaufmaterial insgesamt 9,85 kg Polyformal als transparentes Granulat. Dieses enthält noch niedermolekulare

5 cyclische Formale als Verunreinigung. Das Material wird auf zwei Teile aufgeteilt und jeweils mit ca. 5 l Aceton über Nacht angequollen. Die erhaltenen Massen werden mit mehreren Portionen frischem Aceton solange geknetet, bis keine Cyclen mehr nachgewiesen werden können. Nach Vereinigen des aufgereinigten Materials und Auflösen in Chlorbenzol wird nochmals bei 280 °C über den Ausdampfextruder extrudiert. Dabei erhält man nach dem Verwerfen von Vorlaufmaterial insgesamt 7,31 kg Polyformal als transparentes Granulat.

Analytik:

- Molekulargewicht Mw = 38345, Mn = 20138, D = 1,90 nach GPC (Eichung gegen Polycarbonat).
- 10 • Glastemperatur Tg = 170,8°C
- Relative Lösungsviskosität in Methylenchlorid (0,5 g/100 ml Lösung) = 1,234
- Nachweis der Cyclenfreiheit des Polymers durch GPC (Oligomere im niedermolekularen Bereich), sowie MALDI-TOF (Molmasse der Cyclen im Vergleich zur Molmasse der offenkettigen Analoga)



Beispiel 2

Homopolyformal aus Bisphenol A:

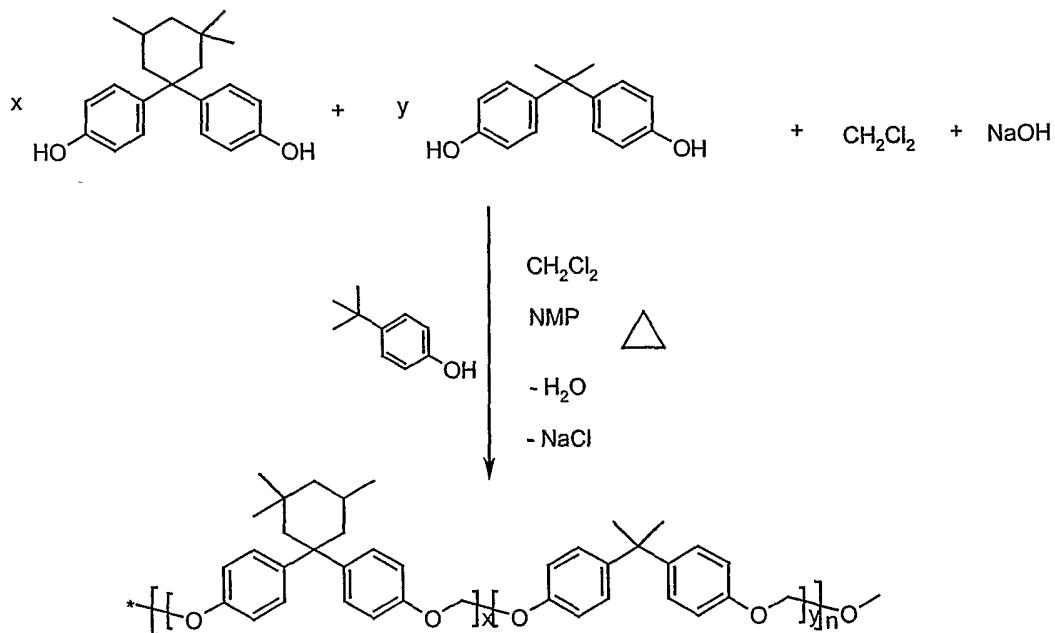
7 kg (30,66 mol) Bisphenol A (Bayer AG) , 3,066 kg (76,65 mol) Natriumhydroxid-Plätzchen und 69,4 g (0,462 mol) fein gemörsertes p-tert-Butylphenol (Aldrich) in 500 ml Methylenchlorid 5 werden zu einem Lösungsmittelgemisch aus 28,7 kg Methylenchlorid und 40,18 kg N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Rühren und Stickstoffschutzgas hinzugegeben. Nach Homogenisierung wird auf Rückfluß (78°C) aufgeheizt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen bis auf 25°C wird der Reaktionsansatz mit 20 l Methylenchlorid und 20 l entmineralisiertem Wasser verdünnt. In einem Separator wird der Ansatz mit Wasser neutral und 10 salzfrei (Leitfähigkeit < 15 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) gewaschen. Die organische Phase aus dem Separator wird abgetrennt und in einem Eindampfkessel der Lösungsmittelaustausch Methylenchlorid gegen Chlorbenzol vorgenommen. Anschließend erfolgt die Extrusion des Materials über einen Ausdampfextruder ZSK 32 bei einer Temperatur von 200°C mit abschließender Granulierung. Diese Syntheseprozedur wird 2-mal durchgeführt. Dabei erhält man nach dem Verwerfen von 15 Vorlaufmaterial insgesamt 11,99 kg Polyformal als transparentes Granulat.

Analytik:

- Molekulargewicht Mw = 31732, Mn = 3465 nach GPC (Eichung gegen Polycarbonat). Hierbei wurden die Zyklen nicht abgetrennt. Ein Anquellen des Materials mit Aceton ist nicht möglich, wodurch das Abtrennen der Zyklen ebenfalls nicht möglich ist.
- 20 • Glastemperatur Tg = 89°C
- Relative Lösungviskosität in Methylenchlorid (0,5 g/100 ml Lösung) = 1,237/1,239 (Doppelbestimmung)

Beispiel 3

Synthese des Copolyformals aus Bisphenol TMC und Bisphenol A



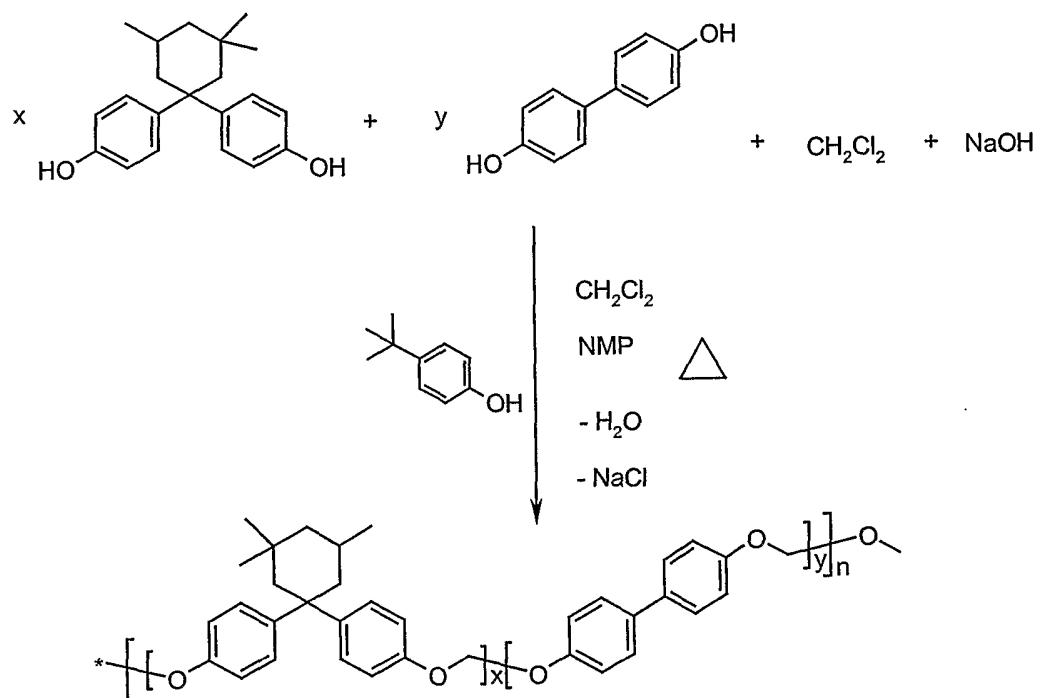
5,432 kg (17,5 mol) Bisphenol TMC ($x=70$ mol-%), 1,712 kg (7,5 mol) Bisphenol A ($y=30$ mol-%), 2,5 kg (62,5 mol) Natriumhydroxid-Plätzchen und 56,33 g (0,375 mol) fein gemörsertes p-tert-Butylphenol (Aldrich) in 500 ml Methylenchlorid werden zu einem Lösungsmittelgemisch aus 28,7 kg Methylenchlorid und 40,18 kg N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Rühren und Stickstoffschutzgas hinzugegeben. Nach Homogenisierung wird auf Rückfluß (78°C) aufgeheizt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen bis auf 25°C wird der 10 Reaktionsansatz mit 35 l Methylenchlorid und 20 l entmineralisiertem Wasser verdünnt. In einem Separator wird der Ansatz mit Wasser neutral und salzfrei (Leitfähigkeit $< 15 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) gewaschen. Die organische Phase aus dem Separator wird abgetrennt und in einem Eindampfkessel der Lösungsmittelaustausch Methylenchlorid gegen Chlorbenzol vorgenommen. Anschließend erfolgt die Extrusion des Materials über einen Ausdampfextruder ZSK 32 bei einer Temperatur von 280°C 15 mit abschließender Granulierung. Dabei erhält man nach dem Verwerfen von Vorlaufmaterial insgesamt 5,14 kg Copolyformal als transparentes Granulat. Dieses enthält noch niedermolekulare Cyclen als Verunreinigung. Das Material wird mit ca. 5 l Aceton über Nacht angequollen. Die erhaltenen Masse wird mit mehreren Portionen frischem Aceton solange geknetet, bis keine 20 Cyclen mehr nachgewiesen werden können. Das aufgereinigte Material wird in Chlorbenzol aufgelöst und nochmals bei 270°C über den Ausdampfextruder extrudiert. Dabei erhält man nach dem Verwerfen von Vorlaufmaterial 3,11 kg Polyformal als transparentes Granulat.

Analytik:

- Molekulargewicht Mw = 39901, Mn = 19538, D = 2,04 nach GPC (Eichung gegen Polycarbonat).
 - Glastemperatur Tg = 148,2°C
 - Relative Lösungsviskosität in Methylenchlorid (0,5 g/100 ml Lösung) = 1,244/1,244
- 5 (Granulat)
- $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 zeigt das erwartete Einbauverhältnis = 0,7/0,3 der Monomere TMC/BPA (Integral der chemischen Verschiebungen von cyclischen Aliphatgruppen (TMC) zu Methylgruppen (BPA))

Beispiel 4:

10 Synthese des Copolyformals aus Bisphenol TMC und 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD)



15 3,749 kg (12,07 mol) Bisphenol TMC ($x=90$ mol-%), 0,2497 kg (1,34 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD) ($y=10$ mol-%), 1,339 kg (33,48 mol) Natriumhydroxid-Plätzchen und 20,12 g (0,134 mol) fein gemörsertes p-tert-Butylphenol (Aldrich) in 200 ml Methylenchlorid werden zu einem Lösungsmittelgemisch aus 12,01 Methylenchlorid und 22,25 kg N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Rühren und Stickstoffschutzgas hinzugegeben. Nach Homogenisierung wird auf Rückfluß (78°C) aufgeheizt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen bis auf 25°C wird der Reaktionsansatz mit 35 1 Methylenchlorid und 20 1

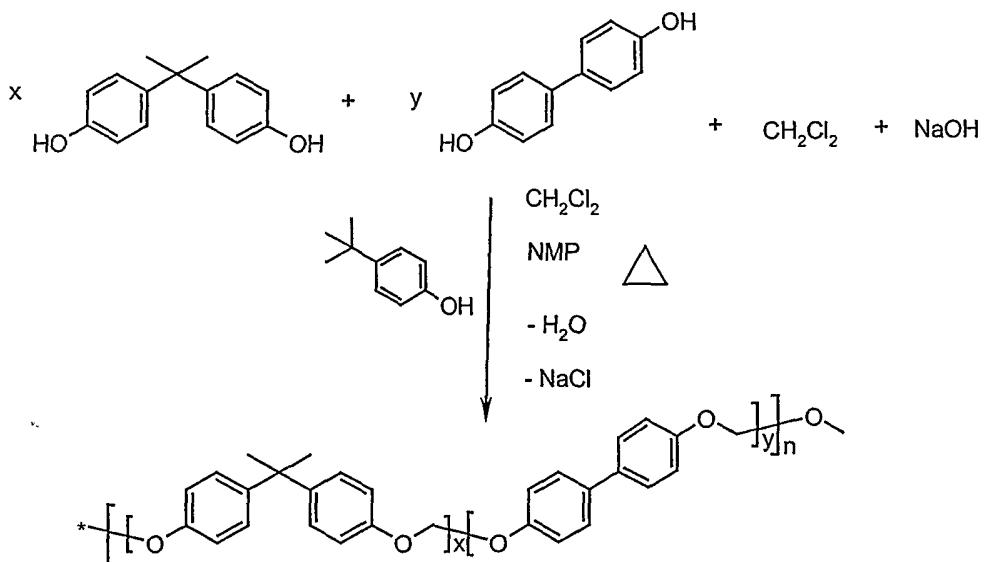
entmineralisiertem Wasser verdünnt. In einem Separator wird der Ansatz mit Wasser neutral und salzfrei (Leitfähigkeit < 15 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) gewaschen. Die organische Phase aus dem Separator wird abgetrennt und in einem Eindampfkessel der Lösungsmittelaustausch Methylenechlorid gegen Chlorbenzol vorgenommen. Anschließend erfolgt die Extrusion des Materials über einen 5 Ausdampfextruder ZSK 32 bei einer Temperatur von 280°C mit abschließender Granulierung. Dabei erhält man nach dem Verwerfen von Vorlaufmaterial insgesamt 2,62 kg Copolyformal als transparentes Granulat. Dieses enthält noch niedermolekulare Cyclen als Verunreinigung. Das Material wird mit ca. 5 l Aceton über Nacht angequollen. Die erhaltenen Masse wird mit mehreren Portionen frischem Aceton solange geknetet, bis keine Cyclen mehr nachgewiesen werden können. 10 Das aufgereinigte Material wird in Chlorbenzol aufgelöst und nochmals bei 240°C über den Ausdampfextruder extrudiert. Dabei erhält man nach dem Verwerfen von Vorlaufmaterial das Polyformal als transparentes Granulat.

Analytik:

- Molekulargewicht $M_w = 44287$, $M_n = 17877$, $D = 2,48$ nach GPC (Eichung gegen 15 Polycarbonat).
- Glastemperatur $T_g = 167^\circ\text{C}$

Beispiel 5:

Synthese des Copolyformals aus Bisphenol A und 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD)



- 20 22,37 g (0,0098 mol) Bisphenol A ($x=70$ mol-%), 7,82 g (0,0042 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD) ($y=30$ mol-%), 14,0 g (0,35 mol) Natriumhydroxid-Plätzchen und 0,21 g (0,0014 mol) fein

gemörsertes p-tert-Butylphenol (Aldrich) werden zu einem Lösungsmittelgemisch aus 125 ml Methylenechlorid und 225 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Rühren und Stickstoffschutzgas hinzugegeben. Nach Homogenisierung wird auf Rückfluß (78°C) aufgeheizt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen bis auf 25°C wird der Reaktionsansatz mit 5 Methylenechlorid und entmineralisiertem Wasser verdünnt. Und anschließend mit Wasser neutral und salzfrei (Leitfähigkeit <15 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt. Die Isolierung des Polymers erfolgt durch Ausfällen in Methanol. Nach dem Waschen des Produktes mit Wasser und Methanol und Trocknung bei 80°C erhält man das Polyformal als weiße Polymerfäden.

10 Analytik:

- Molekulargewicht $M_w = 19057$, $M_n = 4839$, $D = 3,94$ nach GPC (Eichung gegen Polycarbonat).

Beispiel 6:

Hydrolysetest des BPA-Polyformals aus Beispiel 2

15 Der Hydrolysetest erfolgt durch Belastung mit folgenden Hydrolysemedien/Temperaturbedingungen und zeitabhängiger Ermittlung der Molekulargewichtsveränderung durch Messung der relativen Lösungsviskosität in Methylenchlorid (0,5 g/100 ml Lösung):

Hydrolysemedium: 0,1 N HCl / 80°C

0,1 N NaOH / 80°C

20 dest. Wasser / ca. 100°C

Es ergeben sich folgende Ergebnisse bis zu einer Gesamtbelastungsdauer von 21 Tagen (jeweils Mehrfachbestimmungen):

a) Hydrolysemedium: 0,1 N HCl / 80°C

Zeit [Tage] relative Lösungsviskosität η_{rel}

25	0	1,237 / 1,239 (Nullprobe)
	7	1,237 / 1,238 / 1,236 / 1,237 / 1,237 / 1,238
	14	1,237 / 1,237 / 1,236 / 1,237 / 1,237 / 1,237
	21	1,236 / 1,239 / 1,235 / 1,236 / 1,235 / 1,235

a) Hydrolysemedium: 0,1 N NaOH / 80°C

<u>Zeit [Tage]</u>	<u>relative Lösungsviskosität η_{rel}</u>
0	1,237 / 1,239 (Nullprobe)
7	1,237 / 1,238 / 1,237 / 1,237 / 1,236 / 1,237
14	1,237 / 1,237 / 1,236 / 1,236 / 1,236 / 1,236
21	1,236 / 1,236 / 1,236 / 1,236 / 1,236 / 1,235

a) Hydrolysemedium: destilliertes Wasser / ca. 100°C

<u>Zeit [Tage]</u>	<u>relative Lösungsviskosität η_{rel}</u>
0	1,237 / 1,239 (Nullprobe)
7	1,238 / 1,237 / 1,238 / 1,237 / 1,237 / 1,237
14	nicht gemessen
21	1,238 / 1,237 / 1,237 / 1,237 / 1,237 / 1,235

Beispiel 7:

Hydrolysetest des TMC/BPA-Copolyformals (70/30) aus Beispiel 3

Der Hydrolysetest erfolgt durch Belastung mit folgenden Hydrolysemedien/Temperaturbedingungen und :zeitabhängiger Ermittlung der Molekulargewichtsveränderung durch Messung der relativen Lösungsviskosität in Methylenchlorid (0,5 g/100 ml Lösung):

Hydrolysemedium: 0,1 N HCl / 80°C
0,1 N NaOH / 80°C
dest. Wasser / ca. 100°C

Es ergeben sich folgende Ergebnisse bis zu einer Gesamtbelaustungsdauer von 21 Tagen (jeweils Mehrfachbestimmungen):

a) Hydrolysemedium: 0,1 N HCl / 80°C

<u>Zeit [Tage]</u>	<u>relative Lösungsviskosität η_{rel}</u>
0	1,242 / 1,242 (Nullprobe; nach Verspritzen zum 80x10x4-Stab)
7	1,242 / 1,242 / 1,243 / 1,243 / 1,242 / 1,243
14	1,240 / 1,241 / 1,240 / 1,242 / 1,241 / 1,241
21	1,243 / 1,243 / 1,243 / 1,242 / 1,243 / 1,243

a) Hydrolysemedium: 0,1 N NaOH / 80°C

<u>Zeit [Tage]</u>	<u>relative Lösungsviskosität η_{rel}</u>
0	1,242 / 1,242 (Nullprobe)
7	1,243 / 1,242 / 1,243 / 1,243 / 1,243 / 1,243
5	14 1,240 / 1,241 / 1,241 / 1,241 / 1,242 / 1,242
	21 1,242 / 1,242 / 1,243 / 1,242 / 1,243 / 1,242

a) Hydrolysemedium: destilliertes Wasser / ca. 100°C

<u>Zeit [Tage]</u>	<u>relative Lösungsviskosität η_{rel}</u>
0	1,242 / 1,242 (Nullprobe)
10	7 1,242 / 1,243 / 1,242 / 1,243 / 1,243 / 1,242
	14 1,241 / 1,241 / 1,241 / 1,242 / 1,241 / 1,241
	21 1,242 / 1,243 / 1,242 / 1,241 / 1,244 / 1,243

Beispiel 8:

Hydrolysetest eines TMC-Polyformals

15 (analog aus Beispiel 1, jedoch mit größerem Molekulargewicht;

- Molekulargewicht Mw = 50311, Mn = 21637, D = 2,32 nach GPC (Eichung gegen Polycarbonat).
- Glastemperatur Tg = 172°C
- Relative Lösungsviskosität in Methylenchlorid (0,5 g/100 ml Lösung) = 1,288 / 1,290

20 Der Hydrolysetest erfolgt durch Belastung mit folgenden Hydrolysemedien/Temperaturbedingungen und zeitabhängiger Ermittlung der Molekulargewichtsveränderung durch Messung der relativen Lösungsviskosität in Methylenchlorid (0,5 g/100 ml Lösung):

Hydrolysemedium: 0,1 N HCl / 80°C

0,1 N NaOH / 80°C

25 dest. Wasser / ca. 100°C

Es ergeben sich folgende Ergebnisse bis zu einer Gesamtbelastungsdauer von 21 Tagen (jeweils Mehrfachbestimmungen):

a) Hydrolysemedium: 0,1 N HCl / 80°C

<u>Zeit [Tage]</u>	<u>relative Lösungsviskosität η_{rel}</u>
0	1,288 / 1,290 (Nullprobe; nach Verspritzen zum 80x10x4-Stab)
7	1,291 / 1,290 / 1,289 / 1,288 / 1,288 / 1,290
14	1,288 / 1,288 / 1,289 / 1,289 / 1,288 / 1,288
21	1,288 / 1,288 / 1,289 / 1,289 / 1,289 / 1,289

a) Hydrolysemedium: 0,1 N NaOH / 80°C

<u>Zeit [Tage]</u>	<u>relative Lösungsviskosität η_{rel}</u>
0	1,288 / 1,290 (Nullprobe)

10	7	1,289 / 1,289 / 1,290 / 1,290 / 1,289 / 1,289
	14	1,287 / 1,289 / 1,288 / 1,289 / 1,286 / 1,287
	21	1,287 / 1,288 / 1,294 / 1,294 / 1,288 / 1,288

a) Hydrolysemedium: destilliertes Wasser / ca. 100°C

<u>Zeit [Tage]</u>	<u>relative Lösungsviskosität η_{rel}</u>
0	1,288 / 1,290 (Nullprobe)

7	1,285
14	1,281
21	1,284

20

Beispiel 9:

Hydrolysetest des Polycarbonates Makrolon® 2808, Bayer AG (Vergleichsexperimente)

Der Hydrolysetest erfolgt durch Belastung mit folgenden Hydrolysemedien/Temperaturbedingungen und zeitabhängiger Ermittlung der Molekulargewichtsveränderung durch Messung der 25 relativen Lösungsviskosität in Methylchlorid (0,5 g/100 ml Lösung):

Hydrolysemedium: 0,1 N HCl / 80°C
 0,1 N NaOH / 80°C
 dest. Wasser / ca. 100°C

30 Es ergeben sich folgende Ergebnisse bis zu einer Gesamtbelastungsdauer von 21 Tagen (jeweils Mehrfachbestimmungen):

a) Hydrolysemedium: 0,1 N HCl / 80°C

Zeit [Tage] relative Lösungsviskosität η_{rel}

	0	1,284 / 1,289 (Nullprobe; nach Verspritzen zum 80x10x4-Stab)
	7	1,282 / 1,280 / 1,281 / 1,283 / 1,278 / 1,280
5	14	1,280 / 1,281 / 1,278 / 1,279 / 1,280 / 1,280
	21	1,275 / 1,276 / 1,276 / 1,276 / 1,277 / 1,277

a) Hydrolysemedium: 0,1 N NaOH / 80°C

Zeit [Tage] relative Lösungsviskosität η_{rel}

10	0	1,284 / 1,289 (Nullprobe)
	7	1,279 / 1,280 / 1,279 / 1,279 / 1,280 / 1,280
	14	1,277 / 1,277 / 1,277 / 1,277 / 1,279 / 1,279
	21	1,277 / 1,277 / 1,274 / 1,274 / 1,279 / 1,282

15 15 a) Hydrolysemedium: destilliertes Wasser / ca. 100°C

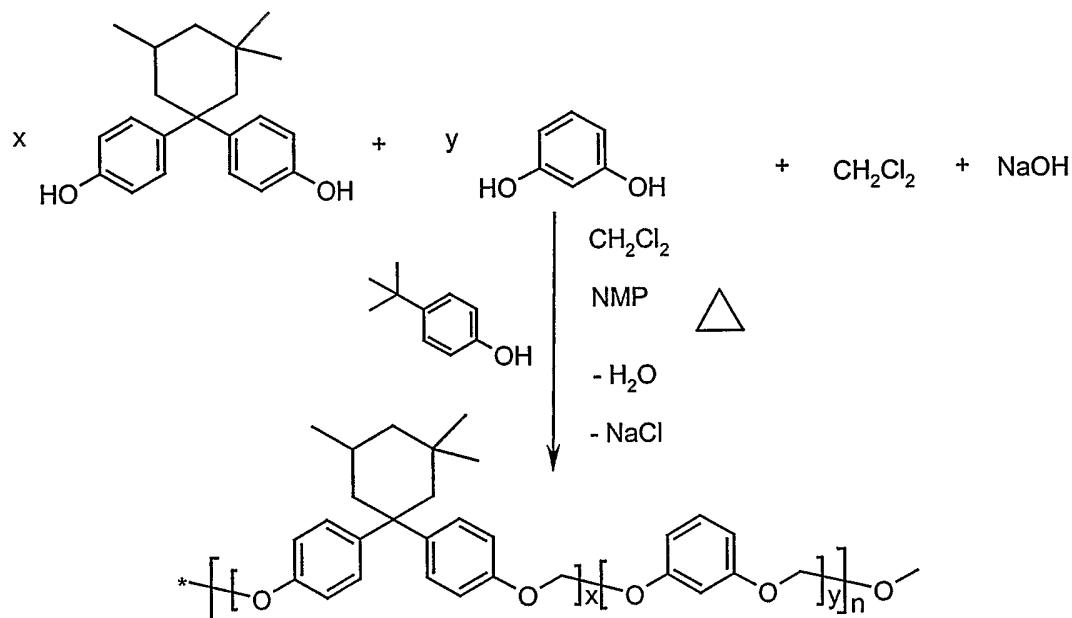
Zeit [Tage] relative Lösungsviskosität η_{rel}

	0	1,284 / 1,289 (Nullprobe)
	7	1,272
	14	1,273
20	21	1,273

Man sieht deutlich, dass sich die Lösungsviskosität von Polycarbonat nach Hydrolysebelastung stärker verringert, als dies bei Polyformalen der Fall ist. Dies bedeutet, dass Polycarbonat leichter abgebaut werden kann, und somit weniger stabil ist, als Polyformal. Eine Coextrusionsschicht aus 25 Polyformal wirkt also als Schutzschicht gegen vorzeitige Schädigung der Platte.

Beispiel 10:

Synthese des Copolyformals aus Bisphenol TMC und Resorcin:



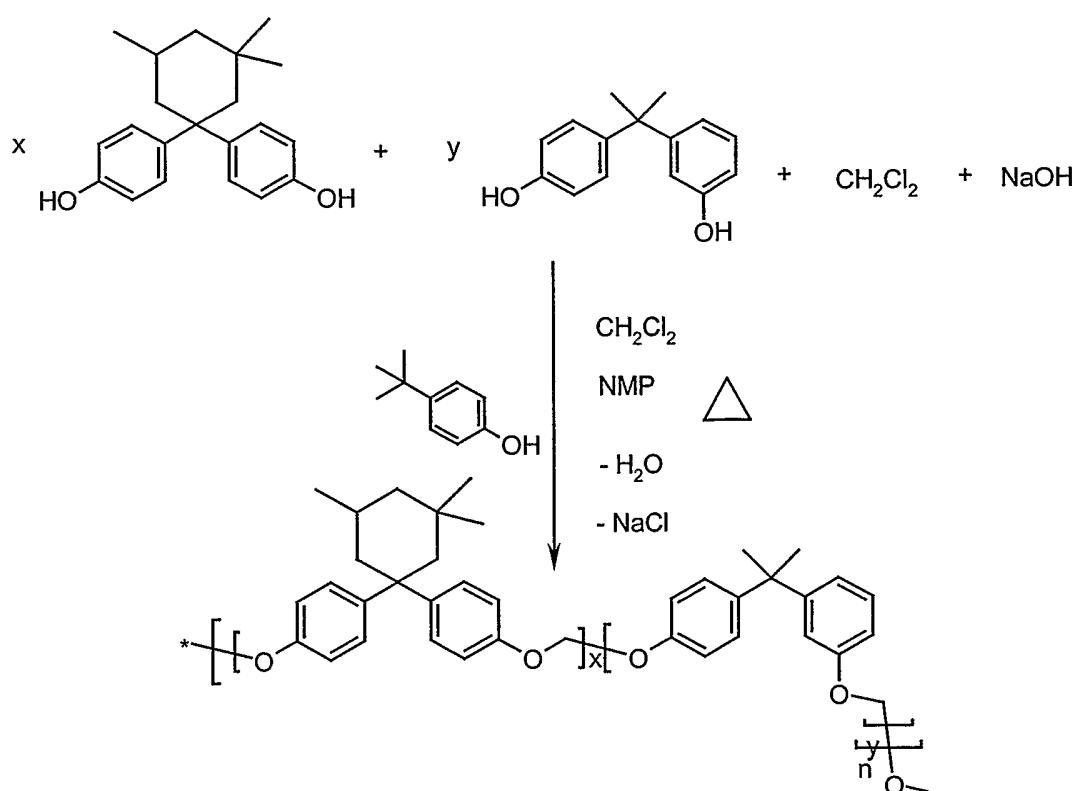
39,1 g (0,126 mol) Bisphenol TMC ($x=90$ mol-%), 1,542 g (0,014 mol) Resorcin ($y=10$ mol-%),
 5 14,0 g (0,35 mol) Natriumhydroxid-Plätzchen und 0,21 g (0,0014 mol) fein gemörsertes p-tert-
 Butylphenol (Aldrich) werden zu einem Lösungsmittelgemisch aus 125 ml Methylenchlorid und
 225 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Rühren und Stickstoffsitzgas hinzugegeben. Nach
 Homogenisierung wird auf Rückfluss ($78^\circ C$) aufgeheizt und eine Stunde lang bei dieser Tempe-
 ratur gerührt. Nach dem Abkühlen bis auf $25^\circ C$ wird der Reaktionsansatz mit Methylenchlorid und
 10 entmineralisiertem Wasser verdünnt. und anschließend mit Wasser neutral und salzfrei
 (Leitfähigkeit $< 15 \mu S \cdot cm^{-1}$) gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt. Die Isolierung des
 Polymers erfolgt durch Ausfällen in Methanol. Nach dem Waschen des Produktes mit Wasser und
 Methanol und Abtrennen der Cyclen mit Aceton sowie Trocknung bei $80^\circ C$ erhält man das
 Polyformal als weiße Polymerfäden.

15 Analytik:

- Molekulargewicht $M_w = 32008$, $M_n = 12251$, $D = 2,6$ nach GPC (Eichung gegen Polycarbonat).
- Glastemperatur $T_g = 163^\circ C$

Beispiel 11:

Synthese des Copolyformals aus Bisphenol TMC und m-p-Bisphenol A



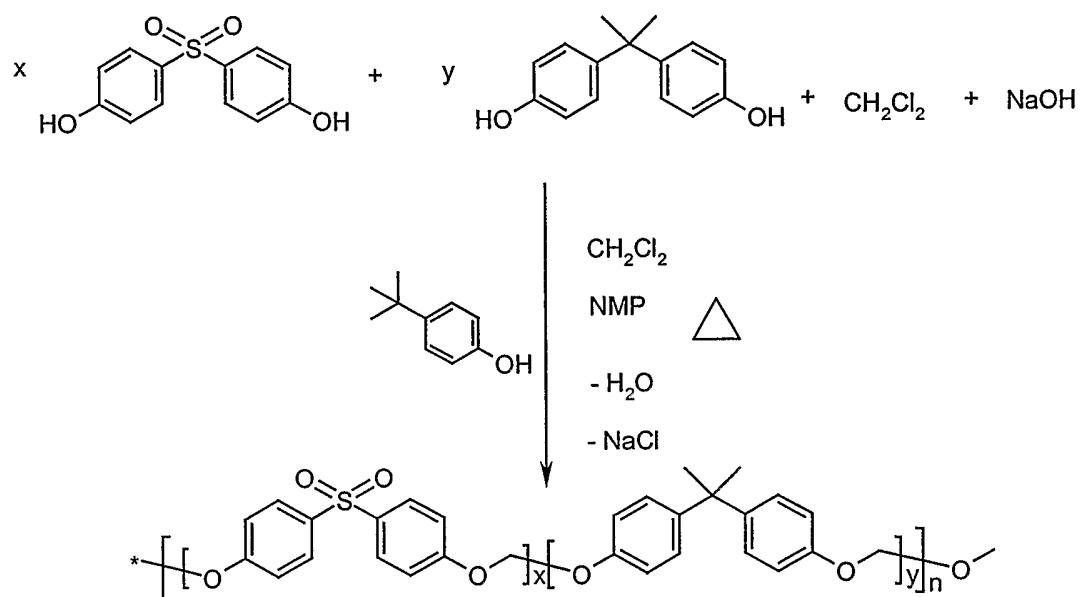
14,84 g (0,065 mol) Bisphenol TMC (x=50 mol-%), 20,18 g (0,065 mol) m,p-Bisphenol A (3,4-
5 Isopropylidenediphenol) (y=50 mol-%), 14,0 g (0,35 mol) Natriumhydroxid-Plätzchen und 0,21 g
(0,0014 mol) fein gemörsertes p-tert-Butylphenol (Aldrich) werden zu einem Lösungsmittel-
gemisch aus 125 ml Methylenchlorid und 225 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Rühren und
Stickstoffschutzgas hinzugegeben. Nach Homogenisierung wird auf Rückfluss (78°C) aufgeheizt
und eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen bis auf 25°C wird der
10 Reaktionsansatz mit Methylenchlorid und entmineralisiertem Wasser verdünnt. und anschließend
mit Wasser neutral und salzfrei (Leitfähigkeit < 15 µS.cm⁻¹) gewaschen. Die organische Phase
wird abgetrennt. Die Isolierung des Polymers erfolgt durch Ausfällen in Methanol. Nach dem
Waschen des Produktes mit Wasser und Methanol und Abtrennen der Cyclen mit Aceton sowie
Trocknung bei 80°C erhält man das Polyformal als weiße Polymerfäden.

Analytik:

- Molekulargewicht Mw = 28254, Mn = 16312, D = 1,73 nach GPC (Eichung gegen Polycarbonat).
- Glastemperatur Tg = 92°C

5 **Beispiel 12:**

Synthese des Copolyformals aus Bisphenol A und 4,4'-Sulfondiphenol



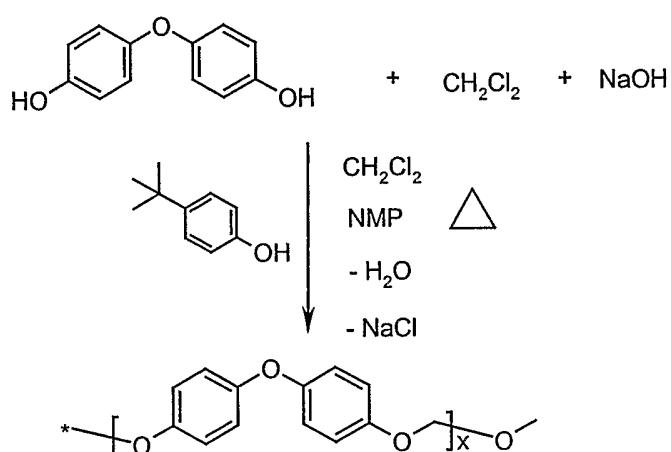
36,29 g (0,145 mol) 4,4'-Sulfondiphenol ($x=50$ mol-%), 33,46 g (0,145 mol) Bisphenol A ($y=50$ mol-%), 28,8 g (0,72 mol) Natriumhydroxid-Plätzchen und 0,436 g (0,0029 mol) fein gemörsertes 10 p-tert-Butylphenol (Aldrich) werden zu einem Lösungsmittelgemisch aus 300 ml Methylenchlorid und 570 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Rühren und Stickstoffschutzgas hinzugegeben. Nach Homogenisierung wird auf Rückfluss (78°C) aufgeheizt und eine Stunde lang bei dieser 15 Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen bis auf 25°C wird der Reaktionsansatz mit Methylenchlorid und entmineralisiertem Wasser verdünnt. und anschließend mit Wasser neutral und salzfrei (Leitfähigkeit $< 15 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt. Die Isolierung des 15 Polymers erfolgt durch Ausfällen in Methanol. Nach dem Waschen des Produktes mit Wasser und Methanol und Abtrennen der Cyclen mit Aceton sowie Trocknung bei 80°C erhält man das Polymer als weiße Polymerfäden.

Analytik:

- Molekulargewicht $M_w = 21546$, $M_n = 7786$, $D = 2,76$ nach GPC (Eichung gegen Polycarbonat).
- Glastemperatur $T_g = 131^\circ\text{C}$

5 **Beispiel 13:**

Synthese des Polyformals aus 4,4'-Dihydroxyphenylether



28,30 g (0,14 mol) 4,4'-Dihydroxyphenylether (Bayer AG), 14,0 g (0,35 mol) Natriumhydroxid-
Plätzchen und 0,21 g (0,0014 mol) fein gemörsertes p-tert-Butylphenol (Aldrich) werden zu einem
10 Lösungsmittelgemisch aus 125 ml Methylenchlorid und 225 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)
unter Rühren und Stickstoffschutzgas hinzugegeben. Nach Homogenisierung wird auf Rückfluss
(78°C) aufgeheizt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen bis auf
25°C wird der Reaktionsansatz mit Methylenchlorid und entmineralisiertem Wasser verdünnt, und
anschließend mit Wasser neutral und salzfrei (Leitfähigkeit $< 15 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) gewaschen. Die
15 organische Phase wird abgetrennt. Die Isolierung des Polymers erfolgt durch Ausfällen in
Methanol. Nach dem Waschen des Produktes mit Wasser und Methanol und Abtrennen der Cyclen
mit Aceton sowie Trocknung bei 80°C erhält man das Polyformal als weiße Polymerfäden.

Analytik:

- Molekulargewicht $M_w = 24034$, $M_n = 9769$, $D = 2,46$ nach GPC (Eichung gegen Polycarbonat).
- Glastemperatur $T_g = 57^\circ\text{C}$

Beispiel 14:**Massivplatten:**

3 mm dicke coextrudierte Massivplatten, A bis D, wurden aus folgenden Zusammensetzungen (Formmassen) erhalten:

- 5 Als Basismaterial für die Platten A bis D wurde Makrolon® 3103 (lineares Bisphenol-A Homopolycarbonat der Firma Bayer AG, Leverkusen, Deutschland mit dem Schmelzflussindex (MFR) von 6,5 g/10 min bei 300°C und 1,2 kg Belastung (gemessen nach ISO 1133)) verwendet. Makrolon® 3103 enthält UV-Absorber.

- 10 Als Coextrusionsschicht wurden die Polyformale A bis D mit den in der Tabelle angegebenen Zusammensetzungen der auf Basis von TMC-Polyformal bzw. BPA-Polyformal mit einer Lösungsviskosität von 1,234 bzw. 1,237 verwendet.

Die Dicke der Coextrusionsschicht betrug jeweils etwa 50 µm.

Die folgende Tabelle fasst den Aufbau der Platten zusammen:

Platte	Coextrusionsschicht
A	TMC-Polyformal mit 5 Gew.-% Tinuvin 360*)
B	TMC-Polyformal
C	BPA-Polyformal mit 5 Gew.-% Tinuvin 360
D	BPA-Polyformal

- 15 *) Tinuvin® 360 ist 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazolylphenol] und ist im Handel erhältlich als Tinuvin® 360 der Fa. Ciba Spezialitätenchemie, Lampertheim, Deutschland.

Beispiel 15:

- Das Polyformal aus Beispiel 2 wird mit 7 Gew.-% Tinuvin 360 versetzt. Aus dieser Mischung wird 20 eine 50 Mikrometer dicke Folie hergestellt (Gießfilm). Analog stellt man eine Folie aus Makrolon 3108 mit 7 Gew.-% Tinuvin 360 her (Vergleichsprobe 1).

Diese Folien werden als Schutzschicht auf 4 mm dicke Polycarbonatplatten aus Makrolon 2600 durch Plattieren aufgebracht. Als weitere Vergleichsprobe 2 dient eine Polycarbonatplatte aus Makrolon 2600 ohne weitere Schutzschicht.

Die UV-Absorber-haltigen Polyformalproben sowie die Vergleichsproben 1 und 2 werden einer Bewitterung im Xenon WOM (Fa. Atlas) unter folgenden Bedingungen ausgesetzt:

Bewitterung mit Beregung: Zyklus 102:18

Bestrahlungsstärke: 1400 W/m² (bei 300 – 800 nm)

5 3,3 W / m² (bei 420 nm)
0,9 W/m² (bei 340 nm)

Schwarztafel-Temperatur: 85°C

Innenraum-Temperatur: 67°C

Folgende Ergebnisse werden nach 2000 Stunden Bewitterung erhalten:

Probe	T [%], 0 Stunden	T [%], 2000 Stunden	YI 0 Stunden	YI 2000 Stunden	Tr [%] 0 Stunden	Tr [%] 2000 Stunden
Polyformal mit UV-Absorber	87 86,5	86,5 86,5	7 7	7 7	3 3	12 12
Polycarbonat ohne UV-Absorber	87,5 64	54 64	7 7	33,5 34,5	1 1	69 80
Polycarbonat mit UV-Absorber	87 86,5	86 86,5	7 7	7,5 9,5	3 3	19,5 20

10

T= Transmission

YI = Yellowness-Index

Tr = Trübung

Durch mikroskopischer Beobachtung ist bei den Blindproben außerdem eine sehr starke Riss-

15 bildung festzustellen. Im Vergleich dazu sind bei der Polyformalprobe keine Risse zu beobachten.

Die verwendeten Maschinen und Apparate zur Herstellung der mehrschichtigen Massivplatten werden im Folgenden beschrieben:

Die Einrichtung bestand aus:

- dem Hauptextruder mit einer Schnecke der Länge 33 D und einem Durchmesser von 20 60 mm mit Entgasung
- dem Coexadapter (Feedblocksystem)

- einem Coextruder zum Aufbringen der Deckschicht mit einer Schnecke der Länge 25 D und einem Durchmesser von 30 mm.

- der speziellen Breitschlitzdüse mit 350 mm Breite

- dem Glättkalander

5 • der Rollbahn

- der Abzugeinrichtung

- der Ablängevorrichtung (Säge)

- dem Ablagetisch

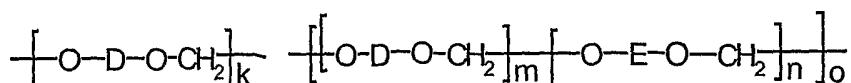
Das Polycarbonat des Basismaterials wurde dem Fülltrichter des Hauptextruders zugeführt, das

10 Coextrusionsmaterial dem des Coextruders. Im jeweiligen Plastifiziersystem (Zylinder/Schnecke) erfolgte das Aufschmelzen und Fördern des jeweiligen Materials. Beide Materialschmelzen wurden im Coexadapter zusammengeführt und bildeten nach Verlassen der Düse und Abkühlen im Kalander einen Verbund. Die weiteren Einrichtungen dienten dem Transport, Ablängen und Ablegen der coextrudierten Platten.

15 Die erhaltenen Platten wurden anschließend visuell begutachtet. Man erhält transparente zur Verwendung wie beschrieben geeignete Platten.

Patentansprüche

1. Mehrschichtiges Erzeugnis umfassend eine Schicht enthaltend mindestens einen beliebigen Thermoplasten und eine Schicht enthaltend als Thermoplasten ein Polyformal oder Copolyformal.
- 5 2. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass es in mindestens einer Coextrusionsschicht Polyformale bzw. Copolyformale der allgemeinen Formeln (1a) bzw. (1b) enthält,



1a

1b

worin die Reste O-D-O und O-E-O für beliebige Diphenolatreste stehen, in denen -D- und -E- aromatische Reste mit 6 bis 40 C-Atomen sind, die einen oder mehrere aromatische oder kondensierte, ggf Heteroatome enthaltende aromatische Kerne enthalten können und ggf. mit C₁-C₁₂-Alkylresten oder Halogen substituiert sind und aliphatische Reste, cycloaliphatische Reste, aromatische Kerne oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten können und in denen k für eine ganze Zahl zwischen 1 und 1500 und m für eine Bruchzahl z/o und n für eine Bruchzahl (o-z)/o steht wobei z für Zahlen zwischen 0 und o steht.

3. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1 wobei die Basisschicht aus Polycarbonat, Copolycarbonat, Polyester, Copolyester, Polyestercarbonat, Polycarbonat-Polyester Blend oder Polymethylmethacrylat besteht.
- 20 4. Mehrschichtiges Erzeugnis nach Anspruch 1, wobei das Basispolymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus dem Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A, dem Homopolycarbonat auf Basis von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, den Copolycarbonaten auf Basis der beiden Monomere Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und den Copolycarbonaten auf Basis der beiden Monomere Bisphenol A und 4,4'-Dihydroxydiphenyl.
- 25 5. Mehrschichtiges Erzeugnis nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung zusätzlich 1 bis 20 Gew.-% UV-Absorber enthält.

6. Mehrschichtiges Erzeugnis nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung 10 bis 500 µm dick ist.
7. Verfahren zur Herstellung der mehrschichtigen Erzeugnisse nach einem der Ansprüche 1 bis 9 durch Coextrusion.
- 5 8. Erzeugnis, das ein mehrschichtiges Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.
9. Zusammensetzung enthaltend ein Polyformal bzw. Copolyformal gemäß Anspruch 1 und einen UV-Absorber.
10. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 11 als Coextrusionsmaterial.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007712A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J7/04 B32B27/00

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)

IPC 7 C08J B32B

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, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 163 833 A (JOHNSON DONALD S) 7 August 1979 (1979-08-07) claim 1 -----	1
A	EP 0 110 221 A (ROEHM GMBH) 13 June 1984 (1984-06-13) cited in the application claim 1 -----	1, 3-5, 9

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- °T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- °X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- °Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- °&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

26 October 2004

03/11/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/007712

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4163833	A	07-08-1979	CA	1132587 A1		28-09-1982
EP 0110221	A	13-06-1984	DE	8233007 U1		24-03-1983
			AT	26420 T		15-04-1987
			DE	3370772 D1		14-05-1987
			EP	0110221 A2		13-06-1984
			ES	8500585 A1		16-01-1985
			JP	3054626 B		20-08-1991
			JP	59101360 A		11-06-1984
			NO	833920 A ,B,		28-05-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007712

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J7/04 B32B27/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff 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, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 163 833 A (JOHNSON DONALD S) 7. August 1979 (1979-08-07) Anspruch 1	1
A	EP 0 110 221 A (ROEHM GMBH) 13. Juni 1984 (1984-06-13) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1, 3-5, 9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

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 Aussstellung 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

26. Oktober 2004

03/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen	
PCT/EP2004/007712	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4163833	A	07-08-1979	CA	1132587 A1		28-09-1982
EP 0110221	A	13-06-1984	DE	8233007 U1		24-03-1983
			AT	26420 T		15-04-1987
			DE	3370772 D1		14-05-1987
			EP	0110221 A2		13-06-1984
			ES	8500585 A1		16-01-1985
			JP	3054626 B		20-08-1991
			JP	59101360 A		11-06-1984
			NO	833920 A ,B,		28-05-1984