



(10) **DE 10 2009 058 462 A1** 2011.06.22

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 058 462.5**

(22) Anmeldetag: **16.12.2009**

(43) Offenlegungstag: **22.06.2011**

(51) Int Cl.: **C08J 7/12 (2006.01)**
C08L 69/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayer MaterialScience AG, 51373, Leverkusen,
DE; Hi-Bis GmbH, 06803, Greppin, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 102 16 263 A1

WO 2004/0 19 837 A1

(72) Erfinder:

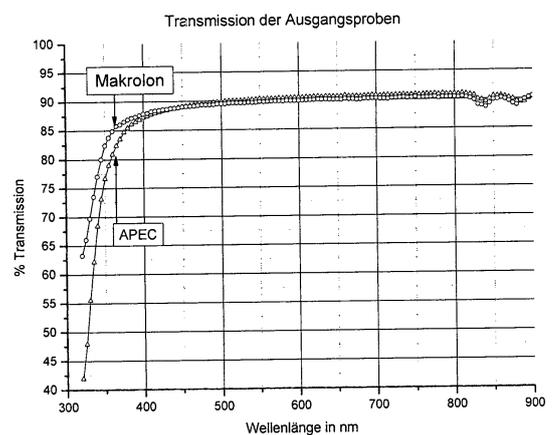
**Meyer, Alexander, Dr., 40489, Düsseldorf, DE;
Hildenbrand, Karlheinz, Dr., 47802, Krefeld, DE;
Rudolph, Dieter, 06217, Merseburg, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Polycarbonat mit erhöhter Transmission und bakterizider Wirksamkeit**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft speziell behandelte Polycarbonate und speziell behandelte Formkörper bzw. Spritzgussteile und Extrudate erhältlich aus Polycarbonat sowie Verfahren zur Oberflächenbehandlung dieser Polycarbonate, Formkörper bzw. Spritzgussteile und Extrudate mit bakterizider Wirksamkeit.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft speziell behandelte Polycarbonate und speziell behandelte Formkörper bzw. Spritzgussteile und Extrudate erhältlich aus Polycarbonat sowie Verfahren zur Oberflächenbehandlung dieser Polycarbonate, Formkörper bzw. Spritzgussteile und Extrudate mit bakterizider Wirksamkeit.

[0002] Diese speziell behandelten Polymere weisen zudem verbesserte optische Eigenschaften, wie z. B. eine erhöhte Transmission und geringere Reflexion auf. Die Kombination dieser Eigenschaften führt zu einem einzigartigen Eigenschaftsbild und damit zu besonderen Anwendungsbereichen.

[0003] So lassen sich diese Polycarbonate vor allem zur Herstellung transparenter Spritzgusskörper für den optischen Bereich wie z. B. Linsen oder Streuscheiben oder für Produkte aus dem Extrusionsbereich wie z. B. Platten oder Folien einsetzen.

[0004] Diese genannten Produkte sind häufig der äußeren Umgebung und somit Witterungseinflüssen ausgesetzt. Da sich Biomaterialien wie Bakterien und/oder Algen auf diesen Produkten anlagern, können diese die optische Durchlässigkeit vermindern. Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, die optischen Eigenschaften von Spritzgusskörpern oder Extrudaten vor dem Einfluss von Mikroorganismen zu schützen und gleichzeitig das Polycarbonat hinsichtlich der Transmission zu verbessern. Auch bei Polycarbonatfolien z. B. in der Telekommunikation wie z. B. Handyschalen und Handytastaturen kann antibakteriell ausgerüstetes Polycarbonat vorteilhaft sein. Bei Lichtsammelsystemen z. B. bei Photovoltaikanlagen können diese Polycarbonate ebenfalls von Vorteil sein. Ebenso für hochwertige Gehäuse und Display- und Lampenabdeckungen.

[0005] Dieses Verfahren ist sowohl für Polycarbonate, die über das Phasengrenzflächenverfahren als auch für Polycarbonate, die im Schmelzeumesterungsprozess hergestellt werden, geeignet.

[0006] Die Gasphasenfluorierung von Thermoplasten ist prinzipiell bekannt und beruht auf dem Austausch von Wasserstoffatomen im Material durch Fluor. Umfassende Darstellungen dazu findet man in der Monografie von Kharitonov, A. P.; Direct Fluorination of Polymers, Nova Science Publishers Inc., New York 2007 und und bei A. P. Kharitonov, R. Taege, G. Ferrier, V. V. Teplyakov, D. A. Syrtsova, G.-H. Koogs Journal of Fluorine Chemistry, Volume 126, Issue 2, February 2005, Seite 251–263, sowie bei A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugère, A. P. Kharitonov, L. N. Kharitonova, Journal of Fluorine Chemistry, Volume 128, Issue 4, April 2007, Seite 378–391. Durch die Gasphasenfluorierung sollen

vor allem die Barriereigenschaften, die Membraneigenschaften, das Haftvermögen, der Reibungswiderstand und die chemische Beständigkeit von Polymermaterialien verbessert werden. Grundlegende Untersuchungen zur Fluorierung von Polycarbonaten sind allerdings nicht bekannt.

[0007] In US-5,275,882 A wird der Metallbeschichtungsprozess eines Polycarbonats bzw. Polycarbonatblends beschrieben, welcher eine Fluorierung der Materialoberfläche umfasst. Im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung erfolgt jedoch keine Direktfluorierung in der Gasphase.

[0008] In US-3,413,266 A wird ein Verfahren zur Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit von Polycarbonat beschrieben. In diesem Verfahren wird Fluorgas eingesetzt. Das Verfahren unterscheidet sich jedoch von dem hier beschriebenen erfindungsgemäßen Prozess. In einem mehrstufigen Prozess erfolgt eine Langzeitfluorierung (bis zu 5 Stunden) unter Sauerstoffausschluss mit nachträglicher Wärmebehandlung. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung hat den Vorteil kürzerer Zykluszeiten.

[0009] In DE 102 16 263 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffbehältern beschrieben. Ein Verfahrensbestandteil ist der Kontakt des Behälters mit Fluorgas. Ziel der Fluorbehandlung der Behälter, die auch aus Polycarbonat bestehen können, mit einer Fluor-Inertgas-Mischung ist die Erzielung einer verbesserten Barrierewirkung gegenüber Latentwärmespeichermaterial auf Paraffinbasis. Das hier beschriebene Verfahren ist nicht zur Herstellung von bioziden Polycarbonatmaterialien mit guten optischen Eigenschaften geeignet.

[0010] In US-20050245693 A1 wird beabsichtigt, einen hohen Anteil des Wasserstoffs im gesamten Polymerkörper (u. a. auch an Polycarbonat) durch Fluor zu ersetzen. Es wird deshalb in Polymerschmelze oder in Polymerlösung fluoriert. Eine solche Vorgehensweise ändert die Gesamteigenschaften der Polymermatrix und ist technisch aufwendig.

[0011] Eine Verbesserung optischer oder bakterizider Eigenschaften ist in den voran genannten Offenlegungsschriften nicht bezweckt und kann auf die beschriebenen Weisen nicht erreicht werden.

[0012] In der DE 10 2006 041 835 A1 werden Doppelkammerkartuschen (u. a. auch aus Polycarbonat) zur Aufbewahrung von Dentalmaterialien mit Hilfe der Gasphasenfluorierung behandelt, um die Gas- und Flüssigkeitspermeabilität der Innenwand der Kartusche erheblich zu senken und so die Lagerstabilität der sensiblen Dentalmaterialien zu erhöhen. Auf die Verbesserung optischer oder bakterizider Eigenschaften wird nicht abgezielt. Die gewählten Fluorierungsbedingungen sind für die Erzielung höherer

Transmission ungünstig. Auch das hier beschriebene Verfahren ist nicht zur Herstellung von bioziden Polycarbonatmaterialien mit guten optischen Eigenschaften geeignet.

[0013] Um die optischen Eigenschaften von transparenten Polymer substraten entscheidend zu verbessern und die Grenzflächenreflexion zu reduzieren, wird in der DE 102 41 708 A1 die Polymeroberfläche durch Plasmabehandlung im Argon/Sauerstoff-Strom entspiegelt und anschließend mit einer Schutzschicht aus Diethylenglycolbisallylcarbonat (CR39) beschichtet. Dieses Verfahren ist zwar im Hinblick auf die Verbesserung der optischen Eigenschaften sehr wirkungsvoll, aber im Vergleich zur Gasphasenfluorierung sehr aufwendig. Außerdem kann eine antibakterielle Wirkung damit nicht erzielt werden.

[0014] Zu antibakteriell ausgerüsteten Polycarbonaten ist ebenfalls ein Stand der Technik dokumentiert.

[0015] EP 491 279 A1 beschreibt ein Fluorierungsverfahren, wobei fertige Formteile aus vernetztem Polyethylen durch Behandeln mit gasförmigem Fluor an der Oberfläche chemisch modifiziert werden. Solche Formteile weisen dann keimwachstumshemmende Eigenschaften auf. Die gewählten Fluorierungsbedingungen würden im Falle der Fluorierung von Polycarbonat unter gleichen Bedingungen zu einem thermisch oxidativen Abbau mit verschlechterten optischen Eigenschaften führen und sind deshalb nicht geeignet.

[0016] Um das Wachstum von Bakterien, Sporen oder Pilzen an Oberflächen technischer Werkstoffe einzudämmen, bzw. vollständig zu verhindern, gewinnen keimwachstumshemmende Ausrüstungen der entsprechenden Werkstoffe eine zunehmende Bedeutung. Es stehen eine Vielzahl von bioziden Wirkstoffen, bspw. Beta-Lactam Antibiotika oder Fluorchinolone, Antiseptika und Desinfektionsmittel, wie Chlorhexidin, Trichlosan, Octenidin oder quartäre Ammoniumsalze sowie metallische Wirkstoffe, wie Silber bzw. Silberionen zur Verfügung, die entweder auf die Oberfläche appliziert (beschichtet) werden oder, bspw. bei Kunststoffen über Compoundierprozesse homogen über den gesamten Werkstoff (bulk) verteilt werden. Bspw. beschreibt WO 2007/075643 ein Compoundierverfahren, wobei silberhaltige, antibakterielle Wirkstoffe in aromatische Polycarbonat Harze eincompoundiert werden. Das entsprechende Kunststoff Granulat kann dann zu antibakteriell wirksamen Kunststoff Formteilen weiter verarbeitet werden. Dieses Verfahren weist, neben der guten bioziden Wirksamkeit, zwei erhebliche Nachteile auf. Zum einen werden relativ hohe Wirkstoff Mengen (Silber in einer anorganischen Matrix) benötigt, wobei nur der an der Kunststoff Oberfläche lokalisierte Wirkstoff ausgenutzt werden kann. Das gilt insbesondere für Werkstoffe, bspw. für glasartige Kunststoffe mit gerin-

ger Polymerkettenbeweglichkeit, wie Polymethylmethacrylat (Plexiglas®) oder Polycarbonat (Makrolon®). Wegen der relativ hohen Wirkstoffmengen, die bei den entsprechenden Compoundier Prozessen benötigt werden, entstehen zwangsläufig relativ hohe Kosten. Darüber hinaus werden durch die eincompoundierten Wirkstoff Komponenten häufig die vorteilhaften Eigenschaften des Basismaterials nachteilig verändert. So wird bspw. bei den in WO 2007/075643 beschriebenen Compounds die an sich hervorragende Transparenz des Polycarbonat Werkstoffs erheblich reduziert.

[0017] Vor diesem Hintergrund werden die relativ teuren Wirkstoffe in zunehmendem Maße durch Beschichten an die entsprechende Oberfläche appliziert. Beispielsweise beschreibt EP 169 606 A1 ein derartiges Beschichtungsverfahren, wobei eine Biozid-Schicht mit einer Transport-Kontrollschicht (poröse Membranschicht) versehen wird. Bei derartigen Beschichtungen sind zwar geringere Wirkstoff Mengen erforderlich, die entsprechenden Prozesse sind jedoch mit einem erheblichen technischen Aufwand verbunden. Darüber hinaus ist die gleichmäßige Beschichtung von schwer zugänglichen Oberflächen, bspw. Innenwände von feinen Röhrchen, äußerst kritisch. Schließlich werden auch hierbei die mechanischen und optischen Eigenschaften des Basismaterials durch die Beschichtung verändert.

[0018] Es bestand daher die Aufgabe, Formkörper, Spritzgussartikel oder Extrudate aus Polycarbonat zur Verfügung zu stellen, welche einerseits dauerhaft hervorragende optische Eigenschaften, wie z. B. hohe Transmission aufweisen und gleichzeitig über eine antibakterielle Wirkung verfügen. Es war ferner eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein möglichst einfaches und kostengünstiges Verfahren zur bioziden, insbesondere antibakteriellen Ausrüstung von fertigen Bauteilen, insbesondere von Polycarbonat Formteilen zu entwickeln.

[0019] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich diese Eigenschaften durch eine spezielle Behandlungsmethode erreichen lassen. Bei dieser Methode wird das Substratmaterial bzw. der Spritzgusskörper oder das Extrudat mit Fluorgas unter Sauerstoffausschluss und in Gegenwart von Inertgasen, in Kontakt gebracht. Eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte Polycarbonatoberfläche weist bakterizide Wirkungen in Verbindung mit guten optischen Eigenschaften auf. Darüber hinaus weisen diese Schichten eine hohe mechanische Stabilität auf.

[0020] Als Inertgase eignen sich bevorzugt Stickstoff, Argon, Helium, Kohlenstoffdioxid, besonders bevorzugt Stickstoff.

[0021] Die Aufgabe wird durch das Verfahren umfassend wenigstens folgende Schritte gelöst:

- a) Einbringen eines oder mehrerer Spritzgusskörper und/oder Extrudate bestehend aus Polycarbonat in einen Reaktor,
- b) Inertisierung der Atmosphäre des Reaktors bis ein Sauerstoffgehalt unter 10 Vol-ppm erreicht ist,
- c) Einleiten einer Fluor-Inertgas Mischung welche aus etwa 0,5–20% Fluor enthält, wobei der Gesamtdruck im Reaktor während der Fluorierung bei 0,3–0,7 bar und die Temperatur bei der Fluorierung bei 1–50°C liegt, und die Verfahrensdauer 10–60 Minuten beträgt
- d) Nach der Fluorierung mehrfache Evakuierung und Spülung des Reaktors mit Inertgas und anschließend mit Luft
- e) Spülung der Spritzgusskörper bzw. Extrudate mit tensidhaltigen destilliertem Wasser und anschließend mit reinem destilliertem Wasser.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren gliedert sich in einer bevorzugten Ausführungsform in folgende Schritte:

1. Bereitstellung des Spritzgusskörpers oder Extrudats bestehend aus Polycarbonat. Treten oberflächliche Verunreinigungen des Polymerkörpers auf, so muss eine Reinigung mit geeigneten Medien wie z. B. mit Wasser oder mit Isopropanol und nachfolgender Trocknung erfolgen.
2. Der nach Schritt 1 gefertigte und vorbereitete Spritzgusskörper bzw. das Extrudat wird in einen Reaktor eingebracht. Die Atmosphäre des Reaktors wird solange inertisiert, d. h. solange evakuiert und mit Inertgas gespült, bis der Sauerstoffgehalt unter 10 Vol-ppm, bevorzugt unter 3 Vol-ppm gesunken ist. In den Reaktor wird nun eine Fluor-Inertgas Mischung eingeleitet, welche aus etwa 0,5–20% Fluor, bevorzugt 1–15% Fluor und insbesondere bevorzugt 8–10% Fluor enthält. Bevorzugt enthält das Gasgemisch Inertgas in einer Konzentration von 99,5–80, bevorzugt 99–85 und insbesondere bevorzugt 92–90%. Der Gesamtdruck im Reaktor liegt während der Fluorierung bei 0,3–0,7 bar. Die Temperatur bei der Fluorierung liegt bei 1–50°C, bevorzugt bei 5–40°C und insbesondere bevorzugt bei 15–30°C. Die Verfahrensdauer beträgt 10–60 Minuten, bevorzugt 15–25 Minuten. Die zur Fluorierung kommende Polycarbonatoberfläche im einzelnen Batch muss dabei so bemessen sein, dass die für die Fluorierung zur Verfügung stehende Fluormenge mindestens 0,5 g/m² Oberfläche des Polymermaterials, bevorzugt 1,5–8 g/m² Oberfläche des Polymermaterials beträgt. Um dies zu erreichen, kann die obige Prozedur auch mehrfach durchgeführt werden. Es ist ebenfalls möglich, Fluor mehrfach nachzuspeisen und darüber hinaus von Fluorierung zu Fluorierung einen steigenden Gradienten der Fluorkonzentration zu verwenden. Der Reak-

tor wird nach der Reaktion evakuiert, mit Inertgas gespült und danach mehrfach evakuiert und belüftet oder mit Inertgas gespült, um verbliebenes Fluor und Fluorwasserstoff zu entfernen.

[0023] Die Spritzgusskörper bzw. Extrudate werden entnommen und mit destilliertem Wasser gespült, das pro liter Wasser 50–70 mg einer Tensidmischung, bevorzugt 7–11 Gew.-% Na-C₁₄-C₁₇ Alkylsulfonat und 6–9% Gew.-% des Na-Salzes von Alkyl (C₁₂-C₁₃)-polyethylenglykol (2 EO)-Sulfat, enthält. Anschließend wird mit fließendem destilliertem Wasser nachgespült. Beide Reinigungsoperationen können durch die Anwendung von Mikrofasertüchern unterstützt werden. Um Oberflächen von hoher optischer Qualität zu erhalten wird auch die Trocknung durch die Anwendung von Mikrofasertüchern unterstützt.

[0024] Ferner Gegenstand der Erfindung sind Spritzgusskörper oder Extrudate aus Polycarbonat, die nach oben beschriebenen Verfahren erhalten werden und dadurch gekennzeichnet sind, dass sie eine Schicht aufweisen, die einen über die Schichtdicke konstanten Brechungsindex aufweist. Dieser Brechungsindex ist geringer als das darunterliegende Basismaterial (Polycarbonat).

[0025] Zur Herstellung von Polycarbonaten für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sei beispielhaft auf „Schnell“, Chemistry and Physics of Polycarbonats, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D. C. PREVORSEK, B. T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, „Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers“ in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75–90 (1980), auf D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, „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. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder dem Schmelzeumesterungsverfahren und wird zunächst beispielhaft an dem Phasengrenzflächenverfahren beschrieben.

[0026] Für die Herstellung der Polycarbonate geeignete Diphenole sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis(hydroxyphenyl)cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, alpha-alpha'-Bis-(hy-

droxyphenyl)-diisopropylbenzole, Phtalimidine abgeleitet von Isatin- oder Phenolphthaleinderivaten sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

[0027] Bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 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, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

[0028] Besonders bevorzugte Diphenole sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 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.

[0029] Diese und weitere geeignete Diphenole sind z. B. in US-3,028,635 A, US-2,999,825 A, US-3,148,172 A, US-2,991,273 A, US-3,271,367 A, US-4,982,014 A und US-2,999,846 A, in DE 1 570 703 A, DE 2 063 050 A, DE 2 036 052 A, DE 2 211 956 A und DE 3 832 396 A, in FR 1 561 518 A, in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964" sowie in JP 62039/1986 A, JP 62040/1986 A und JP 105550/1986 A beschrieben.

[0030] Im Fall der Homopolycarbonate ist nur ein Diphenol eingesetzt, im Fall der Copolycarbonate sind mehrere Diphenole eingesetzt.

[0031] Ein geeignetes Kohlendioxidderivat ist beispielsweise Phosgen.

[0032] Geeignete Kettenabbrecher, die bei der Herstellung der Polycarbonate eingesetzt werden können, sind sowohl Monophenole als auch Monocarbonsäuren. Geeignete Monophenole sind Phenol selbst, Alkylphenole wie Kresole, p-tert.-Butylphenol, p-n-Octylphenol, p-iso-Octylphenol, p-n-Nonylphenol und p-iso-Nonylphenol, Halogenphenole wie p-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, p-Bromphenol und 2,4,6-Tribromphenol, 2,4,6-Trijodphenol, p-Jodphenol, sowie deren Mischungen.

[0033] Im Falle des Phasengrenzflächenpolykondensationsverfahrens werden zur Regelung des

Molekulargewichtes monofunktionellen Kettenabbrecher, wie Phenol oder Alkylphenole, insbesondere Phenol, p-tert-Butylphenol, iso-Octylphenol, Cumylphenol, deren Chlorkohlensäureester oder Säurechloride von Monocarbonsäuren bzw. Gemischen aus diesen Kettenabbrechern benötigt. Diese werden entweder mit dem Bisphenolat bzw. den Bisphenolaten der Reaktion zugeführt oder aber zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Synthese zugesetzt, solange im Reaktionsgemisch noch Phosgen oder Chlorkohlensäureendgruppen vorhanden sind bzw. im Falle der Säurechloride und Chlorkohlensäureester als Kettenabbrecher solange genügend phenolische Endgruppen des sich bildenden Polymers zur Verfügung stehen. Vorzugsweise werden der oder die Kettenabbrecher jedoch nach der Phosgenierung an einem Ort oder zu einem Zeitpunkt zugegeben, wenn kein Phosgen mehr vorliegt, aber der Katalysator noch nicht dosiert wurde, bzw. sie werden vor dem Katalysator, mit dem Katalysator zusammen oder parallel dazu dosiert.

[0034] Die Menge an einzusetzendem Kettenabbrecher beträgt bevorzugt 0,1 bis 5 Mol%, bezogen auf Mole an jeweils eingesetzten Diphenolen. Die Zugabe der Kettenabbrecher kann vor, während oder nach der Phosgenierung erfolgen.

[0035] Geeignete Verzweiger sind die in der Polycarbonatchemie bekannten tri- oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, insbesondere solche mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

[0036] Geeignete Verzweiger sind beispielsweise 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-hydroxyphenylisopropyl)phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methylbenzol)-4-methylphenol, 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenyl)-orthoterephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-((4',4"-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol sowie 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

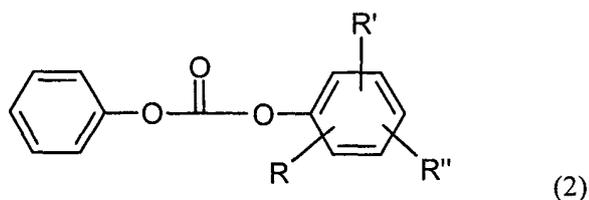
[0037] Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt bevorzugt 0,05 bis 2 Mol%, bezogen wiederum auf Mole an jeweils eingesetzten Diphenolen.

[0038] Die Verzweiger können entweder mit den Diphenolen und den Kettenabbrechern in der wässrig alkalischen Phase vorgelegt werden, oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst vor der Phosgenie-

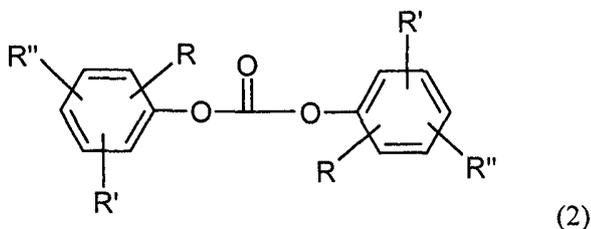
nung zugegeben werden. Im Fall des Umesterungsverfahrens werden die Verzweiger zusammen mit den Diphenolen eingesetzt.

[0039] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate ist weiterhin auch aus Diarylcarbonaten und Diphenolen nach dem bekannten Polycarbonatverfahren in der Schmelze, dem sogenannten Schmelzumesterungsverfahren, möglich, das z. B. in WO 01/05866 A und WO 01/05867 A beschrieben ist. Daneben werden Umesterungsverfahren (Acetatverfahren und Phenylesterverfahren) beispielsweise in den US-3,494,885 A, US-4,386,186 A, US-4,661,580 A, US-4,680,371 A und US-4,680,372 A, in den EP 26 120 A1, EP 26 121 A1, EP 26 684 A1, EP 28 030 A1, EP 39 845 A1, EP 39 845 A1, EP 91 602 A1, EP 97 970 A1, EP 79 075 A1, EP 146 887 A1, EP 156 103 A1, EP 234 913 A1 und EP 240 301 A1 sowie in den DE 14 95 626 A1 und DE 22 32 977 A1 beschrieben.

[0040] Diarylcarbonate sind solche Kohlensäurediester der Formel (2)



und Formel (VII),



wobei R, R' und R'' unabhängig voneinander H, gegebenenfalls verzweigte C₁-C₃₄-Alkyl/Cycloalkyl, C₇-C₃₄-Alkaryl oder C₆-C₃₄-Aryl bzw. C₆-C₃₄-Aryloxy darstellen können, beispielsweise Diphenylcarbonat, Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-butylphenylcarbonat, Isobutylphenyl-phenylcarbonat, Di-isobutylphenylcarbonat, tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-tert-butylphenylcarbonat, n-Pentylphenyl-phenylcarbonat, Di-(n-pentylphenyl)carbonat, n-Hexylphenyl-phenylcarbonat, Di-(n-hexylphenyl)carbonat, Cyclohexylphenyl-phenylcarbonat, Di-cyclohexylphenylcarbonat, Phenylphenol-phenylcarbonat, Di-phenylphenolcarbonat, Isooctylphenyl-phenylcarbonat, Di-isooctylphenylcarbonat, n-Nonylphenyl-phenylcarbonat, Di-(n-nonylphenyl)carbonat, Cumylphenyl-phenylcarbonat, Di-cumylphenylcarbonat, Naphthylphenyl-phenylcarbonat, Di-naphthylphenylcarbonat, Di-tert-butylphenyl-phenylcarbonat, Di-(di-tert-butylphe-

nyl)carbonat, Dicumylphenyl-phenylcarbonat, Di-(dicumylphenyl)carbonat, 4-Phenoxyphenyl-phenylcarbonat, Di-(4-phenoxyphenyl)carbonat, 3-Pentadecylphenyl-phenylcarbonat, Di-(3-pentadecylphenyl)carbonat, Tritylphenyl-phenylcarbonat, Di-tritylphenylcarbonat, bevorzugt Diphenylcarbonat, tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-tert-butylphenylcarbonat, Phenylphenol-phenylcarbonat, Di-phenylphenolcarbonat, Cumylphenyl-phenylcarbonat, Di-cumylphenylcarbonat, besonders bevorzugt Diphenylcarbonat.

[0041] Diphenole zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate bzw. Copolycarbonate können auch Polymerisate oder Kondensate mit phenolischen Endgruppen sein, so dass erfindungsgemäß auch Polycarbonate bzw. Copolycarbonate mit Blockstrukturen einbezogen sind.

[0042] Die erfindungsgemäßen Polycarbonate Zusammensetzungen können in bekannter Weise aufgearbeitet und zu beliebigen Formkörpern verarbeitet werden, beispielsweise durch Extrusion oder Spritzguss.

[0043] Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können noch andere aromatische Polycarbonate und/oder andere aromatische Polyestercarbonate und/oder andere.

[0044] Zudem kann den Polycarbonaten weitere untere genannten Zuschlagstoffe in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern (zum Beispiel Zweischneckenextruder, ZSK), Knetern, Grabender- oder Banbury-Mühlen zugesetzt und anschließend extrudiert werden. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden.

[0045] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in bekannter Weise aufgearbeitet und zu beliebigen Formkörpern verarbeitet werden, beispielsweise durch Extrusion, Spritzguss oder Extrusionsblasformen.

[0046] Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können noch die für diese Thermoplasten üblichen Additive wie Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, IR-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Antistatika und Pigmente, Farbmittel in den üblichen Mengen zugesetzt werden; gegebenenfalls können das Entformungsverhalten, das Fließverhalten, und/oder die Flammwidrigkeit noch durch Zusatz externer Entformungsmittel, Fließmittel, und/oder Flammschutzmittel verbessert werden (z. B. Alkyl- und Arylphosphite, -phosphate, -phosphane, -niedermolekulare Carbonsäureester, Halogenverbindungen, Salze, Kreide, Quarzmehl, Glas- und Kohlenstofffasern, Pigmente und deren Kombination. Solche Verbindungen

werden z. B. in WO 99/55772 A1, S. 15–25, und in "Plastics Additives", R. Gächter und H. Müller, Hanser Publishers 1983 sowie in "Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999", im "Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, München 2001" beschrieben).

[0047] Geeignete Antioxidantien bzw. Thermostabilisatoren sind beispielsweise:

Alkylierte Monophenole, Alkylthiomethylphenole, Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, Tocopherole, Hydroxylierte Thiodiphenylether, Alkylidenbisphenole, O-, N- und S-Benzylverbindungen, Hydroxybenzylierte Malonate, Aromatische Hydroxybenzylverbindungen, Triazinverbindungen, Acylaminophenole, Ester von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, Ester von β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure, Ester von β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, Ester von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure, Amide of β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, geeignete Thiosynergisten, sekundäre Antioxidantien, Phosphite, Phosphine und Phosphonite, Benzofuranone und Indolinone.

[0048] Bevorzugt sind organische Phosphite, Phosphine, Phosphonate und Phosphane, meist solche bei denen die organischen Reste völlig oder teilweise aus gegebenenfalls substituierten aromatischen Resten bestehen.

[0049] Als Komplexmierungsmittel für Schwermetalle und zur Neutralisation von Alkalispuren sind o/m Phosphorsäuren, ganz oder teilweise veresterte Phosphate oder Phosphite geeignet.

[0050] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Ultraviolett-Absorber. Zum Einsatz in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung geeignete Ultraviolett-Absorber sind Verbindungen, die eine möglichst geringe Transmission unterhalb 400 nm und eine möglichst hohe Transmission oberhalb von 400 nm besitzen. Derartige Verbindungen und deren Herstellung sind literaturbekannt und sind beispielsweise in den EP 839 623 A1, WO 96/15102 A und EP 500 496 A1 beschrieben. Für den Einsatz in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung besonders geeignete Ultraviolett-Absorber sind Benzotriazole, Triazine, Benzophenone und/oder arylierte Cyanoacrylate.

[0051] Besonders geeignete Ultraviolett-Absorber sind Hydroxy-Benzotriazole, wie 2-(3',5'-Bis-(1,1-dimethylbenzyl)-2'-hydroxy-phenyl)-benzotriazol (Tinuvin[®] TM 234, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(2'-Hydroxy-5'-(tert.-octyl)-phenyl)-benzotriazol (Tinuvin[®] TM 329, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-(tert.butyl)-phenyl)-benzotriazol (Tinuvin[®] TM 350, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), Bis-(3-(2H-benzotriazolyl)-2-hydroxy-

5-tert.-octyl)methan, (Tinuvin[®] TM 360, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(Hydroxy-2-hydroxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin (Tinuvin[®] TM 1577, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), sowie der Benzophenone 2,4-Dihydroxy-benzophenon (Chimassorb22[®] TM, Ciba Spezialitätenchemie, Basel) und 2-Hydroxy-4-(octyloxy)-benzophenon (Chimassorb[®] 81, Ciba, Basel), 2-Propenoic acid, 2-cyano-3,3-diphenyl-, 2,2-bis[[2-cyano-1-oxo-3,3-diphenyl-2-propenyl]oxy]-methyl]-1,3-propanediyl ester (9CI) (Uvinul[®] TM Uvinul 3030, BASF AG Ludwigshafen), CGX UVA 006 (Ciba Spezialitätenchemie, Basel) oder Hostavin B-Cap (Clariant AG). Es können auch Mischungen dieser Ultraviolett-Absorber eingesetzt werden.

[0052] Hinsichtlich der Menge des in der Zusammensetzung enthaltenen Ultraviolett-Absorbers liegen keine besonderen Beschränkungen vor, solange die gewünschte Absorption von UV-Strahlung sowie eine ausreichende Transparenz des aus der Zusammensetzung hergestellten Formkörpers gewährleistet sind. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Zusammensetzung Ultraviolett-Absorber in einer Menge von 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,07 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%.

[0053] Weitere UV-Absorber und Additive sind z. B. in WO 2009/059901 A1 beschrieben.

[0054] Polypropylenglykole allein oder in Kombination mit z. B. Sulfonen oder Sulfonamiden als Stabilisatoren können gegen die Schädigung durch Gamma-Strahlen verwendet werden.

[0055] Diese und andere Stabilisatoren können einzeln oder in Kombinationen verwendet werden und in den genannten Formen dem Polymer zugesetzt werden.

[0056] Außerdem können Verarbeitungshilfsmittel wie Entformungsmittel, meist Derivate langkettiger Fettsäuren, zugesetzt werden. Bevorzugt sind z. B. Pentaerythrittrastearat und Glycerinmonostearat. Sie werden allein oder im Gemisch vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der Zusammensetzung eingesetzt.

[0057] Geeignete flammhemmende Additive sind Phosphatester, d. h. Triphenylphosphat, Resorcin-diphosphorsäureester, Oligophosphate, bromhaltige Verbindungen, wie bromierte Phosphorsäureester, bromierte Oligocarbonate und Polycarbonate, sowie bevorzugt Salze fluoriertes organischer Sulfonsäuren. Insbesondere sind die Additive als Flammenschutzmittel geeignet, die in WO 2008125203 aufgeführt sind.

[0058] Geeignete Schlagzähmacher sind Butadienkautschuk mit aufgepfropftem Styrol-Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Ethylen-Propylen-Kautschuke mit aufgepfropftem Maleinsäureanhydrid, Ethyl- und Butylacrylatkautschuke mit aufgepfropftem Methylmethacrylat oder Styrol-Acrylnitril, interpenetrierende Siloxan- und Acrylat-Netzwerke mit aufgepfropftem Methylmethacrylat oder Styrol-Acrylnitril.

[0059] Des weiteren können Farbstoffe, wie organische Farbstoffe oder Pigmente oder anorganische Pigmente, IR-Absorber, einzeln, im Gemisch oder auch in Kombination mit Stabilisatoren, Glasfasern, Glas(hohl)kugeln, anorganischen Füllstoffen zugesetzt werden. Allerdings ist die Fluorierung von Füllstoff-haltigem Polycarbonat nicht bevorzugt, da es hierbei zu Komplikationen wie Vertrübung und Porenbildung kommen kann.

[0060] Die erfindungsgemäßen Polycarbonate und Copolycarbonate gegebenenfalls in Abmischung mit anderen Thermoplasten und/oder üblichen Additiven können zu beliebigen Formkörpern/Extrudaten verarbeitet überall dort eingesetzt werden, wo bereits bekannte Polycarbonate und Copolycarbonate eingesetzt werden. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils eignen sie sich als Konstruktionsmaterialien für Verscheibungen und anderen Konstruktionselementen an solarthermische Systemen. Außerdem sind sie einsetzbar als Material für Solarkollektoren (z. B. parabolische und flache Reflektoren und Konzentratoren auf Fresnel-Basis). Bei photovoltaischen Systemen eignen sie sich als schützende Verscheibung oder als Auflage für photoelektrische Schichten. Hierbei spielt die bakterizide Wirkung des Materials eine entscheidende Rolle in Hinblick auf die Standzeit der Anwendungen.

[0061] Die erfindungsgemäßen Polycarbonate und Copolycarbonate gegebenenfalls in Abmischung mit anderen Thermoplasten und/oder üblichen Additiven können zu beliebigen Formkörpern/Extrudaten verarbeitet überall dort eingesetzt werden, wo bereits bekannte Polycarbonate und Copolycarbonate eingesetzt werden. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils eignen sie sich als Substratmaterialien für Linsen, z. B. Fresnel-Linsen, Platten, Stegplatten, Verglasungen, Streuscheiben, Lampenabdeckungen oder optische Datenspeicher, wie Audio-CD, CD-R(W), DVD, DVD-R(W) etc., sind aber auch beispielsweise als Folien im Elektrosektor als Formteile im Fahrzeugbau und als Platten für Abdeckungen im Sicherheitsbereich einsetzbar. Weitere mögliche Anwendungen der erfindungsgemäßen Polycarbonate sind:
Sicherheitsscheiben, die bekanntlich in vielen Bereichen von Gebäuden, Fahrzeugen und Flugzeugen erforderlich sind, sowie als Schilde von Helmen.
Herstellung von Folien, insbesondere Skifolien.

Herstellung von Blaskörpern (siehe beispielsweise US-Patent 2 964 794), beispielsweise 1 bis 5 Gallon Wasserflaschen.

Herstellung von lichtdurchlässigen Platten, insbesondere von Hohlkammerplatten, beispielsweise zum Abdecken von Gebäuden wie Bahnhöfen, Gewächshäusern und Beleuchtungsanlagen.

Herstellung optischer Datenspeicher.

Zur Herstellung von Ampelgehäusen oder Verkehrsschildern.

Zur Herstellung von Schaumstoffen (siehe beispielsweise DE-B 1 031 507).

Zur Herstellung von Fäden und Drähten (siehe beispielsweise DE 1 137 167 B und DE 1 785 137 A).

Als transluzente Kunststoffe mit einem Gehalt an Glasfasern für lichttechnische Zwecke (siehe beispielsweise DE 1 554 020 A).

Als transluzente Kunststoffe mit einem Gehalt an Bariumsulfat, Titandioxid und oder Zirkoniumoxid bzw. organischen polymeren Acrylatkautschuken (EP 634 445 A, EP 269 324 A) zur Herstellung von lichtdurchlässigen und licht streuenden Formteilen.

Zur Herstellung von Präzisions-spritzgussteilchen, wie beispielsweise Linsenhalterungen. Hierzu verwendet man Polycarbonate mit einem Gehalt an Glasfasern, die gegebenenfalls zusätzlich etwa 1–10 Gew.-% MoS₂, bezogen auf Gesamtgewicht, enthalten.

Zur Herstellung optischer Geräteteile, insbesondere Linsen für Foto- und Filmkameras (siehe beispielsweise DE 2 701 173 A).

Als Lichtübertragungsträger, insbesondere als Lichtleiterkabel (siehe beispielsweise EP 89 801 A1).

Als Elektroisolierstoffe für elektrische Leiter und für Steckergehäuse sowie Steckverbinder.

Herstellung von Mobiltelefongehäusen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Parfüm, Rasierwasser und Hautschweiß.

Network interface devices

Als Trägermaterial für organische Fotoleiter.

Zur Herstellung von Leuchten, z. B. Scheinwerferlampen, als sogenannte "head-lamps", Streulichtscheiben oder innere Linsen.

Für medizinische Anwendungen, z. B. Oxygenatoren, Dialysatoren.

Für Lebensmittelanwendungen, wie z. B. Flaschen, Geschirr und Schokoladenformen.

Für Anwendungen im Automobilbereich, wo Kontakt zu Kraftstoffen und Schmiermitteln auftreten kann, wie beispielsweise Stoßfänger ggf. in Form geeigneter Blends mit ABS oder geeigneten Kautschuken.

Für Sportartikel, wie z. B. Slalomstangen oder Skischuhschnallen.

Für Haushaltsartikel, wie z. B. Küchenspülen und Briefkastengehäuse.

Für Gehäuse, wie z. B. Elektrovertilerschränke.

Gehäuse für Elektrozahnbürsten und Föngehäuse

Transparente Waschmaschinen-Bullaugen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber der Waschlösung.

Schutzbrillen, optische Korrekturbrillen.
Lampenabdeckungen für KÜcheneinrichtungen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber KÜchendunst insbesondere Öldämpfen.
Verpackungsfolien für Arzneimittel.
Chip-Boxen und Chip-Träger
Für sonstige Anwendungen, wie z. B. Stallmasttüren oder Tierkäfige.

[0062] Die Formkörper und Extrudate erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren sind ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung.

Beispiele

Optische Untersuchungen

[0063] Die Transmissions- und Reflexionsmessungen werden an einem Perkin Elmer Lambda 900 Spektralphotometer mit Photometerkugel (Bestimmung der Gesamttransmission) nach ASTM E1348 und ASTM D1003 soweit es die Transmission betrifft und nach ASTM E 1331 soweit es die Reflexion betrifft durchgeführt.

[0064] Die Transmissionspektren sind in den Abbildungen [Fig. 1–Fig. 13](#) gezeigt. Die jeweilige zugrundeliegende Fluorierungsmethode ist in den entsprechenden Beispielen beschrieben. Der in den Abbildungen verwendete Begriff Oxifluorierung dient zur Bezeichnung des nicht erfindungsgemäßen Fluorierungsverfahrens.

Verwendete Materialien:

Apec DP1-9379 von der Firma Bayer MaterialScience AG (Copolymer aus Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan) mit einer Schmelzvolumenrate (MVR) von 7 cm³/(10 min), gemessen bei 330°C und einem Auflagegewicht von 2,16 kg nach ISO 1133). Makrolon 2808 der Firma Bayer MaterialScience AG (Homopolymer aus Bisphenol A mit einer Schmelzvolumenrate (MVR) von 9,5 cm³/(10 min) gemessen bei 300°C und einem Auflagegewicht von 1,2 kg nach ISO 1133)

Spritzguss:

[0065] Das Granulat wird bei 120°C für 3 Stunden im Vakuum getrocknet und anschließend auf einer Spritzgussmaschine vom Typ Arburg 370 mit einer 25-Spritzeinheit bei einer Masstetperatur von 300°C und einer Werkzeugtemperatur von 90°C zu Farbmusterplatten mit den Abmessungen 60 mm × 40 mm × 4 mm verarbeitet. Die Platten werden nach Spritzguss in Folie eingeschweißt, um oberflächliche Verschmutzung zu vermeiden. Die Folie wird direkt vor dem jeweiligen Fluorierungsschritt entfernt. Eine

Reinigung der Platten vor der Fluorierung ist deshalb nicht nötig.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

[0066] Es werden optische Farbmusterplättchen 60 × 40 × 4 mm aus Apec DP1-9379 und aus Makrolon 2808 gefertigt. Die optische Farbmusterplatten werden ohne weitere Behandlung vermessen. Die Transmissionsspektren sind in [Fig. 1](#) gezeigt. Die optische Transmission $T_y[\%](D6510^\circ)$ der Probe von Apec DP1-9379 betrug 89,92%. Die optische Transmission $T_y[\%](D6510^\circ)$ der Probe von Makrolon 2808 betrug 89,56%.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

[0067] Es werden opt. Farbmusterplättchen 60 × 40 × 4 mm aus Apec DP1-9379 angefertigt. Die Platten werden ohne Vorbehandlung einer Fluorierung unter folgenden Bedingungen unterzogen: keine Inertisierung des Reaktors vor der Fluorierung, Reaktionsgas 10% Fluor in Stickstoff 5.0, Druck im Reaktor während der Reaktion 175 mbar, Reaktionstemperatur 24°C, Reaktorvolumen 62 l, Reaktionszeit 20 min

[0068] Das Transmissionspektrum ist in [Fig. 2](#) gezeigt:

Die Transmission ($T_y[\%](D6510^\circ)$) der fluorierten Probe beträgt 92,0%. Das ist eine Verbesserung von 2,1% gegenüber der unfluorierten Vergleichsprobe. Der gleichförmige Verlauf der Transmissionskurve zeigt an, dass der Brechungsindex über die aufgebrauchte Schichtdicke nicht konstant ist.

[0069] Um die Festigkeit der gebildeten Fluorschicht zu prüfen, wurde die Probe mit lauwarmen destilliertem detergenzienhaltigen Wasser 10 Minuten digeriert, mit destilliertem Wasser gespült und anschließend feucht und trocken mit einem Mikrofasertuch abgerieben. Das Ergebnis (Transmissionspektrum) ist in [Fig. 3](#) gezeigt.

[0070] Die Transmission ($T_y[\%](D6510^\circ)$) der fluorierten Probe von 92,0% wurde durch die Nachbehandlung auf das Ausgangsniveau von 90,0% verringert. Durch das hier (in Beispiel 2) beschriebene Verfahren konnten somit keine mechanisch stabilen Schichten erzielt werden.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

[0071] Es werden opt. Farbmusterplättchen 60 × 40 × 4 mm aus Makrolon 2808 hergestellt. Die Platten werden ohne Vorbehandlung einer Fluorierung unter folgenden Bedingungen unterzogen: keine Inertisierung des Reaktors vor der Fluorierung, Reaktionsgas 10% Fluor in Stickstoff 5.0, Druck im Reaktor während der Reaktion 175 mbar, Reaktionstemperatur

24°C, Reaktorvolumen 62 l, Reaktionszeit 20 min. Das Ergebnis in [Fig. 4](#) gezeigt.

[0072] Die Transmission ($T_y[\%](D6510^\circ)$) der fluorierten Probe beträgt 91,1%. Das ist eine Verbesserung von 1,5% gegenüber der unfluorierten Vergleichsprobe. Der gleichförmige Verlauf der Transmissionskurve zeigt an, dass der Brechungsindex über die aufgebrauchte Schichtdicke nicht konstant ist.

[0073] Um die Festigkeit der gebildeten Fluorschicht zu prüfen, wurde die Probe mit lauwarmen destilliertem detergenzienhaltigen Wasser 10 Minuten digeriert, mit destilliertem Wasser gespült und anschließend feucht und trocken mit einem Mikrofasertuch abgerieben. Das Transmissionspektrum ist in [Fig. 5](#) gezeigt.

[0074] Die Transmission $T_y[\%](D6510^\circ)$ der fluorierten Probe von 91,1% wurde durch die Nachbehandlung auf 89,7%, also dem Ausgangsniveau der nicht-fluorierten Probe, verringert. Durch das hier (in Beispiel 3) beschriebene Verfahren konnten somit keine mechanisch stabilen Schichten erzielt werden.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

[0075] Es werden opt. Farbmusterplättchen $60 \times 40 \times 4$ mm aus Apec DP1-9379 angefertigt. Die Platten werden ohne Vorbehandlung einer Fluorierung unter folgenden Bedingungen unterzogen: zweifache Inertisierung des Reaktors vor der Fluorierung mit Stickstoff 5.0, Reaktionsgas 10% Fluor in Stickstoff 5.0, Druck im Reaktor während der Reaktion 546 mbar, Reaktionstemperatur 24°C, Reaktorvolumen 62 l, Reaktionszeit 20 min.

[0076] Das entsprechende Transmissionspektrum ist in [Fig. 6](#) dargestellt. Die Transmission ($T_y[\%](D6510^\circ)$) der fluorierten Probe beträgt 92,6% ([Abb. 6](#)). Das ist eine Verbesserung von 2,7% gegenüber der nicht-fluorierten Vergleichsprobe. Der wellenförmige Verlauf der Transmissionskurve (Interferenzwellen) kennzeichnet eine Schicht, welche einen über die Schichtdicke konstanten Brechungsindex aufweist.

[0077] Um die Festigkeit der gebildeten Fluorschicht zu prüfen, wurde die Probe mit lauwarmen destilliertem detergenzienhaltigen Wasser 10 Minuten digeriert, mit destilliertem Wasser gespült und anschließend feucht und trocken mit einem Mikrofasertuch abgerieben. Das Ergebnis ist in [Fig. 7](#) gezeigt.

[0078] Die Transmission ($T_y[\%](D6510^\circ)$) der fluorierten Probe von 92,6% wurde durch die Nachbehandlung nicht verringert. Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu der erwünschten mechanischen Stabilität. Die guten optischen Eigenschaften bleiben auch nach mechanischer Beanspruchung erhalten.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

[0079] Es werden opt. Farbmusterplättchen $60 \times 40 \times 4$ mm aus Apec DP1-9379 angefertigt. Die Platten werden ohne Vorbehandlung einer Fluorierung unter folgenden Bedingungen unterzogen: zweifache Inertisierung des Reaktors vor der Fluorierung mit Stickstoff 5.0, Reaktionsgas 10% Fluor in Stickstoff 5.0, Druck im Reaktor während der Reaktion 546 mbar, Reaktionstemperatur 24°C, Reaktorvolumen 62 l, Reaktionszeit 60 min. das Ergebnis ist in [Fig. 8](#) gezeigt.

[0080] Die Transmission ($T_y[\%](D6510^\circ)$) der fluorierten Probe beträgt 93,5%. Das ist eine Verbesserung von 3,6% gegenüber der unfluorierten Vergleichsprobe. Der wellenförmige Verlauf der Transmissionskurve (Interferenzwellen) kennzeichnet eine Schicht, welche einen über die Schichtdicke konstanten Brechungsindex aufweist.

[0081] Um die Festigkeit der gebildeten Fluorschicht zu prüfen, wurde die Probe mit lauwarmen destilliertem detergenzienhaltigem Wasser 10 Minuten digeriert, mit destilliertem Wasser gespült und anschließend feucht und trocken mit einem Mikrofasertuch abgerieben.

[0082] Nach der Wäsche wurde ebenfalls ein Transmissionspektrum aufgenommen; das Ergebnis ist in [Fig. 9](#) gezeigt. Die Transmission ($T_y[\%](D6510^\circ)$) der fluorierten Probe von 93,5% wurde im Rahmen der Messgenauigkeit nicht verringert (93,3%). Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu der erwünschten mechanischen Stabilität. Die guten optischen Eigenschaften bleiben auch nach mechanischer Beanspruchung erhalten.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

[0083] Es werden opt. Farbmusterplättchen $60 \times 40 \times 4$ mm aus Makrolon 2808 angefertigt. Die Platten werden ohne Vorbehandlung einer Fluorierung unter folgenden Bedingungen unterzogen: zweifache Inertisierung des Reaktors vor der Fluorierung mit Stickstoff 5.0, Reaktionsgas 10% Fluor in Stickstoff 5.0, Druck im Reaktor während der Reaktion 546 mbar, Reaktionstemperatur 24°C, Reaktorvolumen 62 l, Reaktionszeit 20 min.

[0084] Das Transmissionspektrum ist in [Fig. 10](#) gezeigt. Die Transmission ($T_y[\%](D6510^\circ)$) der fluorierten Probe beträgt 94,5%. Das ist eine Verbesserung von 4,9% gegenüber der unfluorierten Vergleichsprobe. Der wellenförmige Verlauf der Transmissionskurve (Interferenzwellen) kennzeichnet eine Schicht, welche einen über die Schichtdicke konstanten Brechungsindex aufweist.

[0085] Um die Festigkeit der gebildeten Fluorschicht zu prüfen, wurde die Probe mit lauwarmen destilliertem detergenzienhaltigen Wasser 10 Minuten digeriert, mit destilliertem Wasser gespült und anschließend feucht und trocken mit einem Mikrofasertuch abgerieben.

[0086] Die Transmission ($Ty[\%](D6510^\circ)$) der fluorierten Probe von 94,5% wurde durch die Nachbehandlung nur unwesentlich auf 94,1% verringert (s. [Fig. 11](#)). Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu der erwünschten mechanischen Stabilität. Die guten optischen Eigenschaften bleiben auch nach mechanischer Beanspruchung erhalten.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

[0087] Es werden opt. Farbmusterplättchen $60 \times 40 \times 4$ mm aus Makrolon 2808 angefertigt. Die Platten werden ohne Vorbehandlung einer Fluorierung unter folgenden Bedingungen unterzogen: zweifache Inertisierung des Reaktors vor der Fluorierung mit Stickstoff 5.0, Reaktionsgas 10% Fluor in Stickstoff 5.0, Druck im Reaktor während der Reaktion 546 mbar, Reaktionstemperatur 24°C , Reaktorvolumen 62 l, Reaktionszeit 60 min

[0088] Das entsprechende Transmissionsspektrum ist in [Fig. 12](#) gezeigt. Die Transmission ($Ty[\%](D6510^\circ)$) der fluorierten Probe beträgt 93,9%. Das ist eine Verbesserung von 4,3% gegenüber der unfluorierten Vergleichsprobe. Der wellenförmige Verlauf der Transmissionskurve (Interferenzwellen) kennzeichnet eine Schicht, welche einen über die Schichtdicke konstanten Brechungsindex aufweist.

[0089] Um die Festigkeit der gebildeten Fluorschicht zu prüfen, wurde die Probe mit lauwarmen destilliertem detergenzienhaltigen Wasser 10 Minuten digeriert, mit destilliertem Wasser gespült und anschließend feucht und trocken mit einem Mikrofasertuch abgerieben. Das Ergebnis ist in [Fig. 13](#) dargestellt.

[0090] Die Transmission ($Ty[\%](D6510^\circ)$) der fluorierten Probe von 93,9% bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit konstant (93,7%) (s. [Fig. 13](#)). Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu der erwünschten mechanischen Stabilität. Die guten optischen Eigenschaften bleiben auch nach mechanischer Beanspruchung erhalten.

Test der bioziden Wirksamkeit

[0091] Als antibakteriell wirksam sind nach JIS Z 2801 (Japanese Industrial Standard) solche Oberflächen zu deklarieren, die mindestens eine log-Stufe Reduktion ($\geq 90\%$ Reduktion der Keimzahl) im Vergleich zur jeweiligen Kontrolle erreichen. Nach JIS Z 2801 wird zur Ermittlung der Keimzahl-Reduktion der Bakterienstamm *Staphylococcus aureus* eingesetzt.

Zum besseren Verständnis ist das biologische Testprotokoll nachfolgend detaillierter beschrieben.

[0092] Platten aus den Beispielen 2–7 werden im Rahmen dieses Tests untersucht.

[0093] Die Testprozedur erfolgt nach JIS (Japanese Industrial Standard) Z 2801

[0094] Testkeim *S. aureus* ATCC 29213 wird in einer Übernachtskultur auf Columbia Agar bei 37°C kultiviert. Anschließend werden einige Kolonien in PBS (phosphate buffered saline, pH 7,4) mit 50% Müller Hinton Medium aufgeschwemmt und eine Zellzahl von ca. 1×10^5 Keime/ml eingestellt.

[0095] Jeweils 100 μl dieser Suspension werden mit Hilfe eines 20×20 mm großen Parafilms auf dem Testmaterial (fluoriertes PC Plättchen aus Bsp. 4) verteilt, so dass die Fläche gleichmäßig mit Zellsuspension benetzt ist. Anschließend wird das Testmaterial mit der Bakterien-suspension 24 h bei 37°C in einer Feuchtkammer inkubiert.

[0096] Nach 24 h werden 20 μl der Zellsuspension zur Wachstumskontrolle entnommen. Die Zellzahl wird durch Reihenverdünnung und Ausplattieren der Verdünnungsstufen auf Agarplatten bestimmt. Dabei werden nur lebende Zellen ermittelt. Die Zellzahl wird als Colony forming units (CFU)/ml angegeben.

[0097] Anschließend wird der Parafilm vom Testmaterial entnommen und das Testmaterial 3-mal mit jeweils 4 ml PBS gewaschen um freischwimmende Zellen zu entfernen. Danach wird das Testmaterial in 15 ml PBS überführt und 120 s im Ultraschallbad beschallt, um die anheftenden Zellen abzulösen. Von der PBS Lösung, die die abgelösten Zellen enthält, wird ebenfalls eine Zellzahlbestimmung über Verdünnungsreihen und Ausplattierung auf Agarplatten durchgeführt. Auch hierbei werden nur lebende Zellen erfasst. Zellen, die durch den Ultraschallprozess abgetötet werden, werden nicht erfasst, so dass davon auszugehen ist, dass die tatsächliche Zellzahl anheftender Bakterien etwas größer ist.

[0098] In keiner der Testlösungen konnten noch lebende Bakterien gefunden werden (CFU/ml: 0)

[0099] Damit führt die Fluorierung bei allen Beispielen zu der erwünschten bakteriziden Wirkung jedoch zeigen nur die Platten, die nach dem erfindungsgemäßen Beispielen 4–7 erhalten wurden, die erwünschte Stabilität der optischen Schichten.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 5275882 A [0007]
- US 3413266 A [0008]
- DE 10216263 A1 [0009]
- US 20050245693 A1 [0010]
- DE 102006041835 A1 [0012]
- DE 10241708 A1 [0013]
- EP 491279 A1 [0015]
- WO 2007/075643 [0016, 0016]
- EP 169606 A1 [0017]
- US 3028635 A [0029]
- US 2999825 A [0029]
- US 3148172 A [0029]
- US 2991273 A [0029]
- US 3271367 A [0029]
- US 4982014 A [0029]
- US 2999846 A [0029]
- DE 1570703 A [0029]
- DE 2063050 A [0029]
- DE 2036052 A [0029]
- DE 2211956 A [0029]
- DE 3832396 A [0029]
- FR 1561518 A [0029]
- JP 62039/1986 A [0029]
- JP 62040/1986 A [0029]
- JP 105550/1986 A [0029]
- WO 01/05866 A [0039]
- WO 01/05867 A [0039]
- US 3494885 A [0039]
- US 4386186 A [0039]
- US 4661580 A [0039]
- US 4680371 A [0039]
- US 4680372 A [0039]
- EP 26120 A1 [0039]
- EP 26121 A1 [0039]
- EP 26684 A1 [0039]
- EP 28030 A1 [0039]
- EP 39845 A1 [0039, 0039]
- EP 91602 A1 [0039]
- EP 97970 A1 [0039]
- EP 79075 A1 [0039]
- EP 146887 A1 [0039]
- EP 156103 A1 [0039]
- EP 234913 A1 [0039]
- EP 240301 A1 [0039]
- DE 1495626 A1 [0039]
- DE 2232977 A1 [0039]
- WO 99/55772 A1 [0046]
- EP 839623 A1 [0050]
- WO 96/15102 A [0050]
- EP 500496 A1 [0050]
- WO 2009/059901 A1 [0053]
- WO 2008125203 [0057]
- US 2964794 [0061]
- DE 1031507 B [0061]
- DE 1137167 B [0061]
- DE 1785137 A [0061]
- DE 1554020 A [0061]
- EP 634445 A [0061]
- EP 269324 A [0061]
- DE 2701173 A [0061]
- EP 89801 A1 [0061]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Kharitonov, A. P.; Direct Fluorination of Polymers, Nova Science Publishers Inc., New York 2007 [0006]
- A. P. Kharitonov, R. Taege, G. Ferrier, V. V. Teplyakov, D. A. Syrtsova, G.-H. Koogs Journal of Fluorine Chemistry, Volume 126, Issue 2, February 2005, Seite 251–263 [0006]
- A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugère, A. P. Kharitonov, L. N. Kharitonova, Journal of Fluorine Chemistry, Volume 128, Issue 4, April 2007, Seite 378–391 [0006]
- „Schnell“, Chemistry and Physics of Polycarbonats, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964 [0025]
- D. C. PREVORSEK, B. T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, „Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers“ in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75–90 (1980) [0025]
- D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, „Polycarbonates“ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, Seiten 648–718 [0025]
- 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 [0025]
- Monographie „H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964“ [0029]

- "Plastics Additives", R. Gächter und H. Müller, Hanser Publishers 1983 [\[0046\]](#)
- Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999 [\[0046\]](#)
- Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, München 2001 [\[0046\]](#)
- ASTM E1348 [\[0063\]](#)
- ASTM D1003 [\[0063\]](#)
- ASTM E 1331 [\[0063\]](#)
- ISO 1133 [\[0064\]](#)
- ISO 1133 [\[0064\]](#)
- JIS Z 2801 [\[0091\]](#)
- JIS Z 2801 [\[0091\]](#)
- JIS (Japanese Industrial Standard) Z 2801 [\[0093\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat Spritzgusskörper oder Extrudate umfassend wenigstens folgende Schritte:

- a) Einbringen eines oder mehrerer Spritzgusskörper und/oder Extrudate bestehend aus Polycarbonat in einen Reaktor,
- b) Inertisierung der Atmosphäre des Reaktors bis ein Sauerstoffgehalt von 10 Vol-ppm oder weniger erreicht ist,
- c) Einleiten einer Fluor-Inertgasmischung, welche 0,5–20% Fluor enthält, wobei der Gesamtdruck im Reaktor während der Fluorierung bei 0,3–0,7 bar und die Temperatur bei der Fluorierung bei 1–50°C liegt, und die Verfahrensdauer 10–60 Minuten beträgt,
- d) nach der Fluorierung mehrfache Evakuierung und Spülung des Reaktors mit Inertgas und anschließend mit Luft,
- e) Spülung der Spritzgusskörper bzw. Extrudate mit tensidhaltigem destillierten Wasser und anschließend mit reinem destillierten Wasser.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerkörper in Schritt a) durch eine Reinigung mit geeigneten Medien und nachfolgender Trocknung von oberflächlichen Verunreinigungen befreit wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung des Polymerkörpers in Schritt a) mit Wasser oder mit Isopropanol und nachfolgender Trocknung erfolgt.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) die Inertisierung der Atmosphäre mit Stickstoff erfolgt.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffgehalt in der inertisierten Atmosphäre im Reaktor in Schritt b) 3 Vol-ppm oder weniger beträgt.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die Fluor-Inertgasmischung 1–15% Fluor enthält.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die Fluor-Inertgasmischung 8–10% Fluor enthält.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die Temperatur im Reaktor bei 5–40°C liegt.

9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die Temperatur im Reaktor bei 15–30°C liegt.

10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die Verfahrensdauer 15–25 Minuten beträgt.

11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die für die Fluorierung zur Verfügung stehende Fluormenge mindestens 0,5 g/m² Oberfläche des Polymermaterials beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die für die Fluorierung zur Verfügung stehende Fluormenge 1,5–8 g/m² Oberfläche des Polymermaterials beträgt.

13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt e) das Spülwasser pro Liter Wasser 50–70 mg einer Tensidmischung enthält und anschließend die Spritzgusskörper oder Extrudate mit fließendem destilliertem Wasser nachgespült werden.

14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt e) die Reinigungsoperationen und/oder die Trocknung durch die Anwendung von Mikrofasertüchern unterstützt werden.

15. Verwendung des Polycarbonats nach einem der voranstehenden Ansprüche als antibakterielles Material.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1:

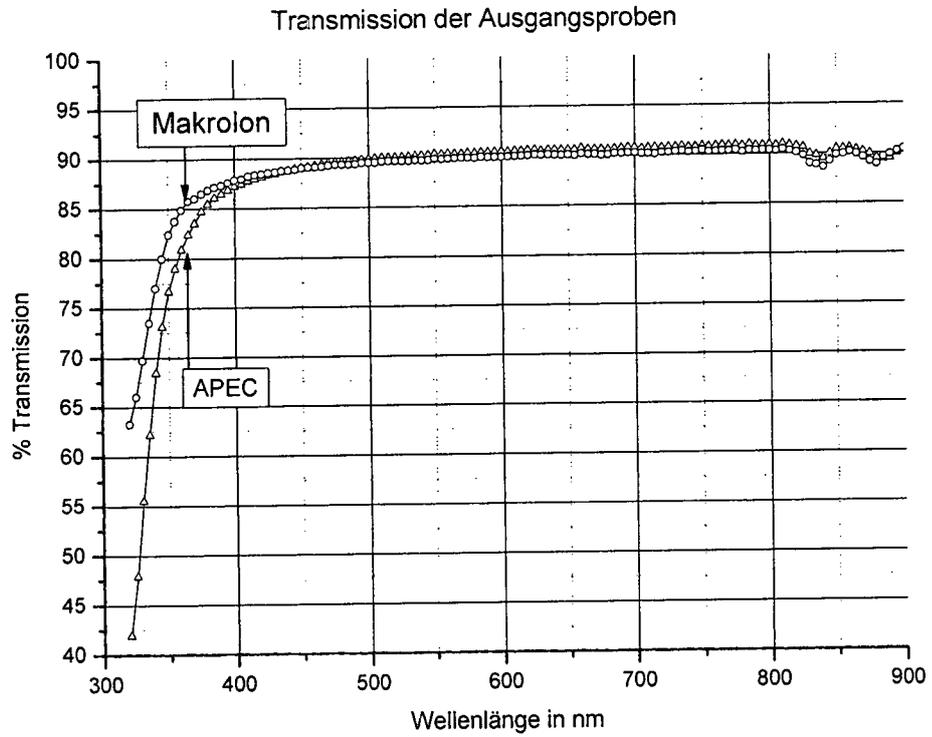


Fig. 2:

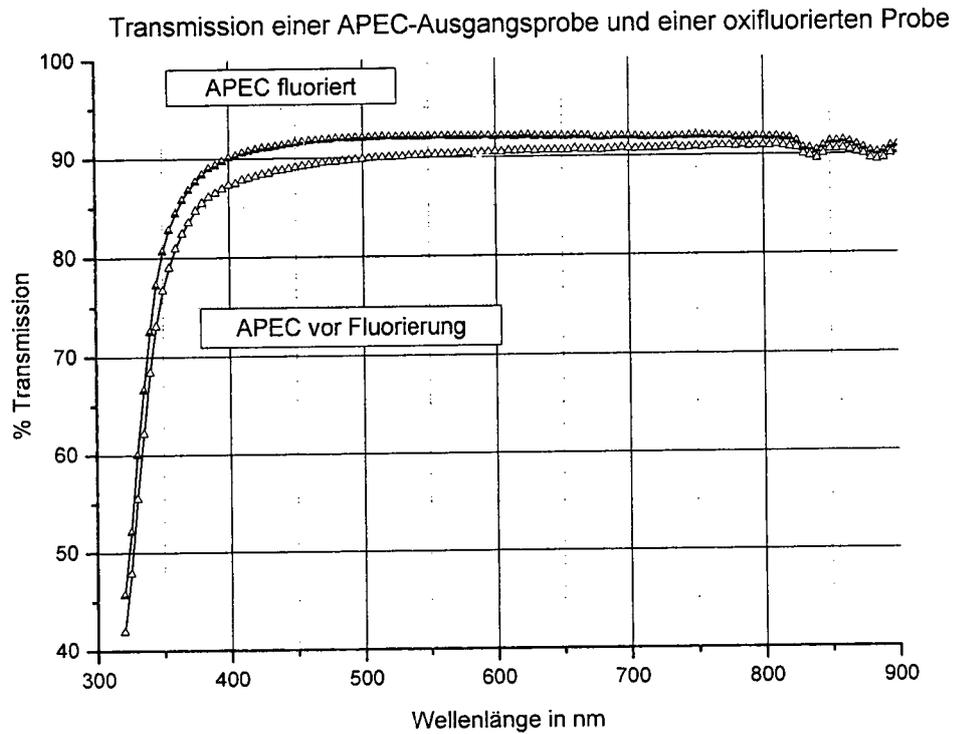


Fig. 3:

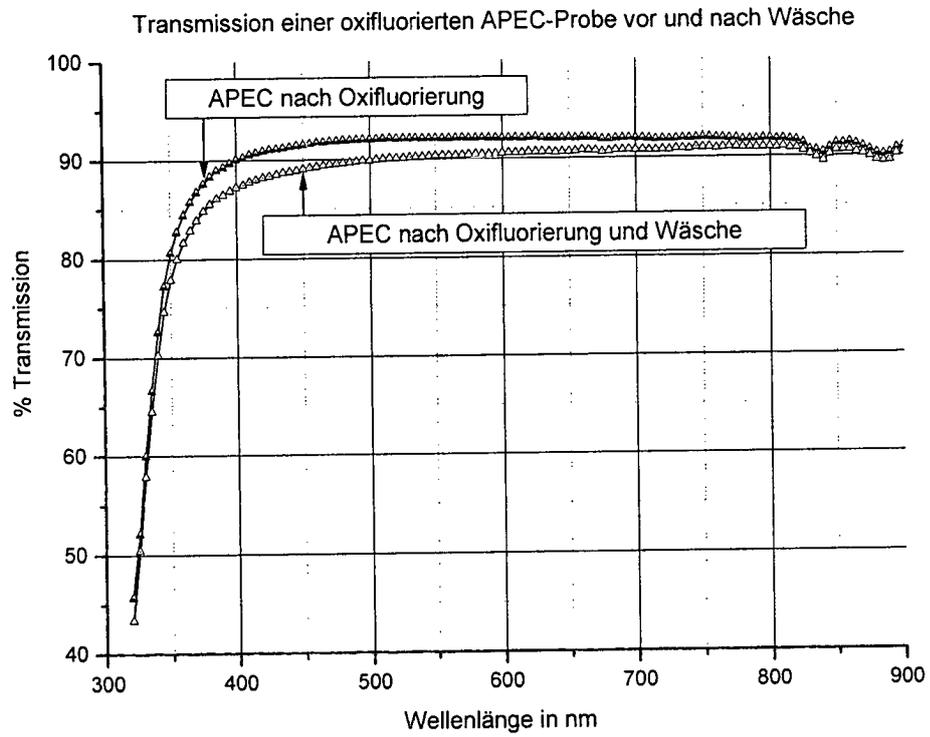


Fig. 4:

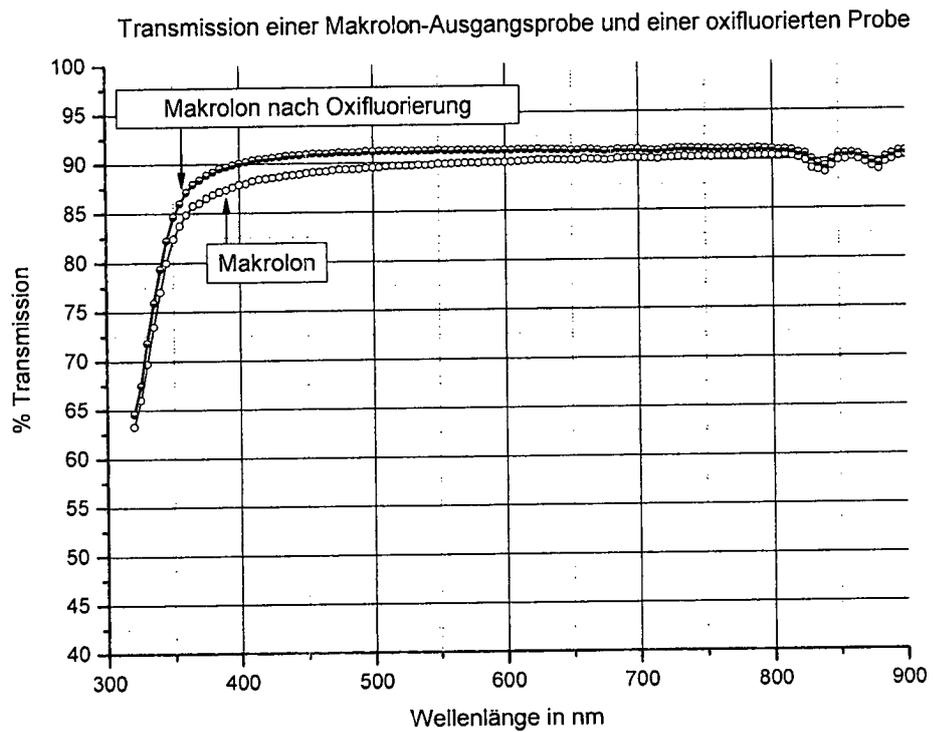


Fig. 5:

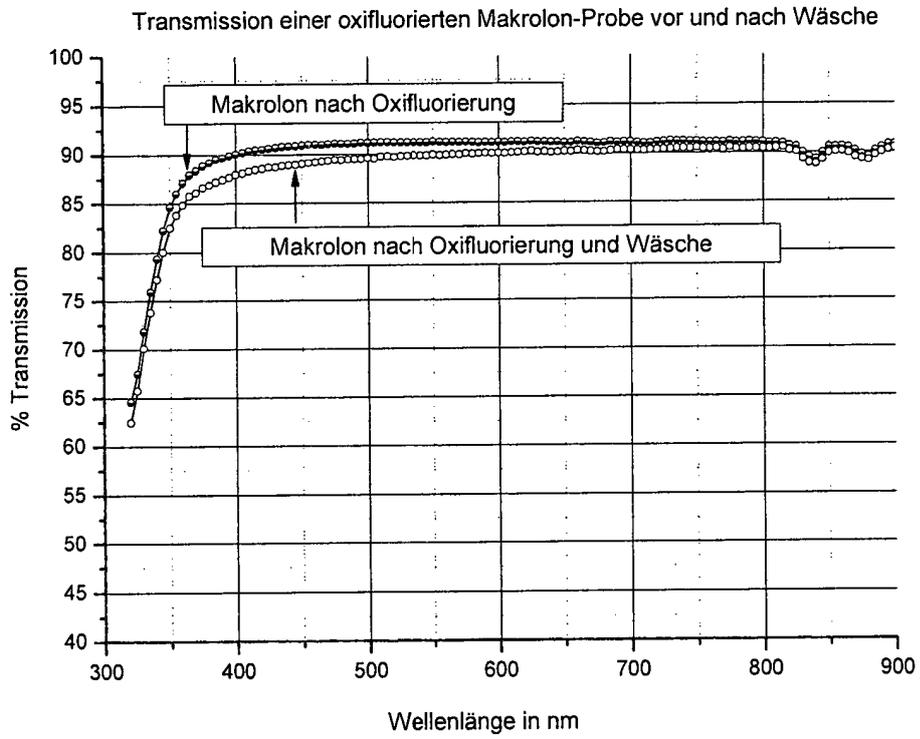


Fig. 6:

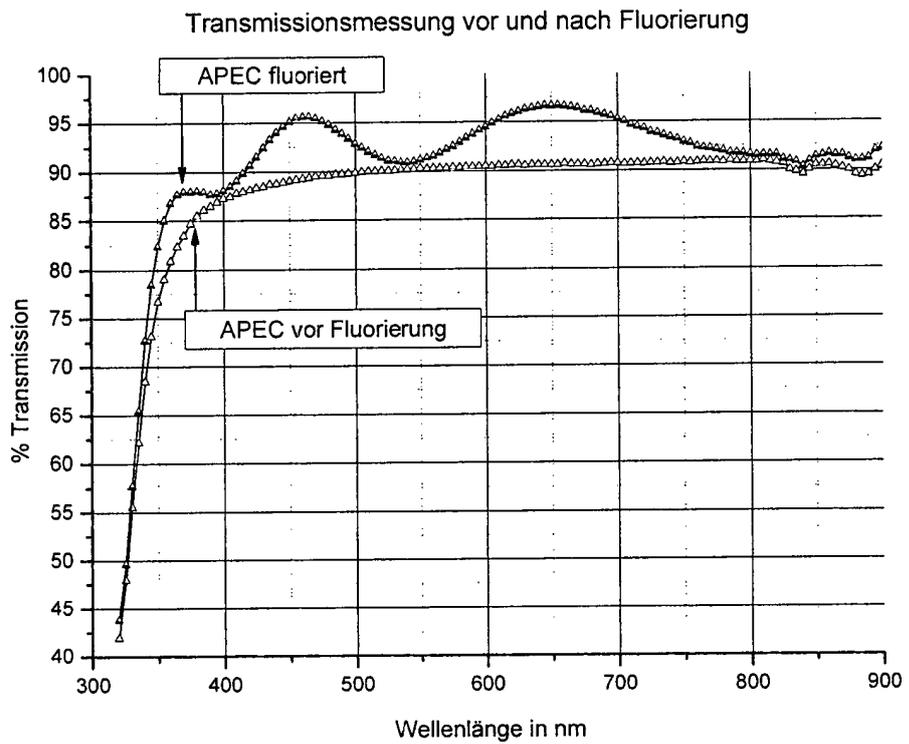


Fig. 7:

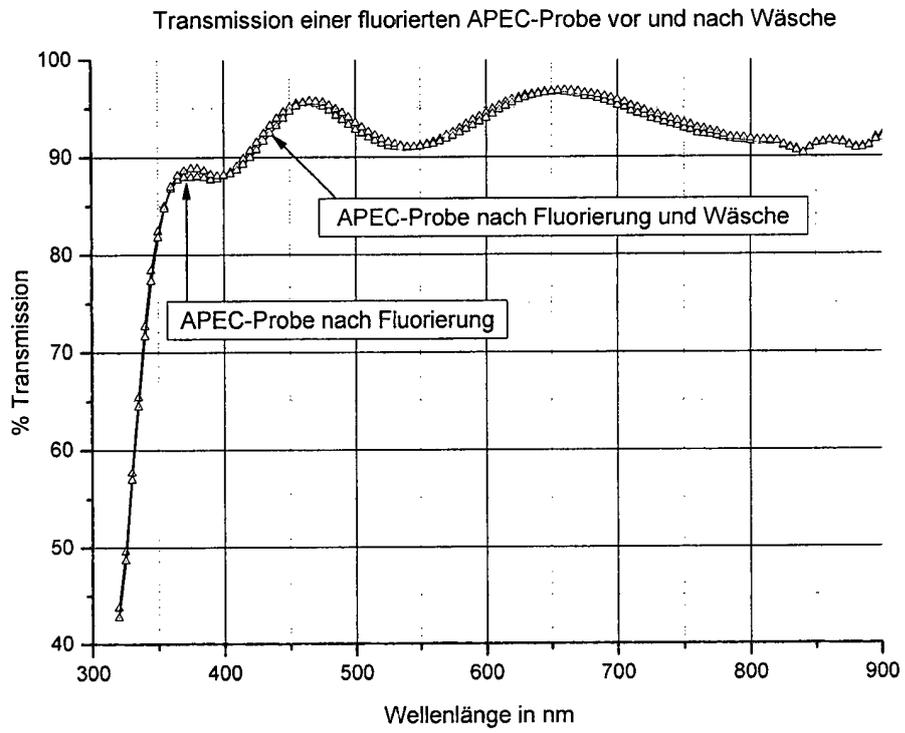


Fig. 8:

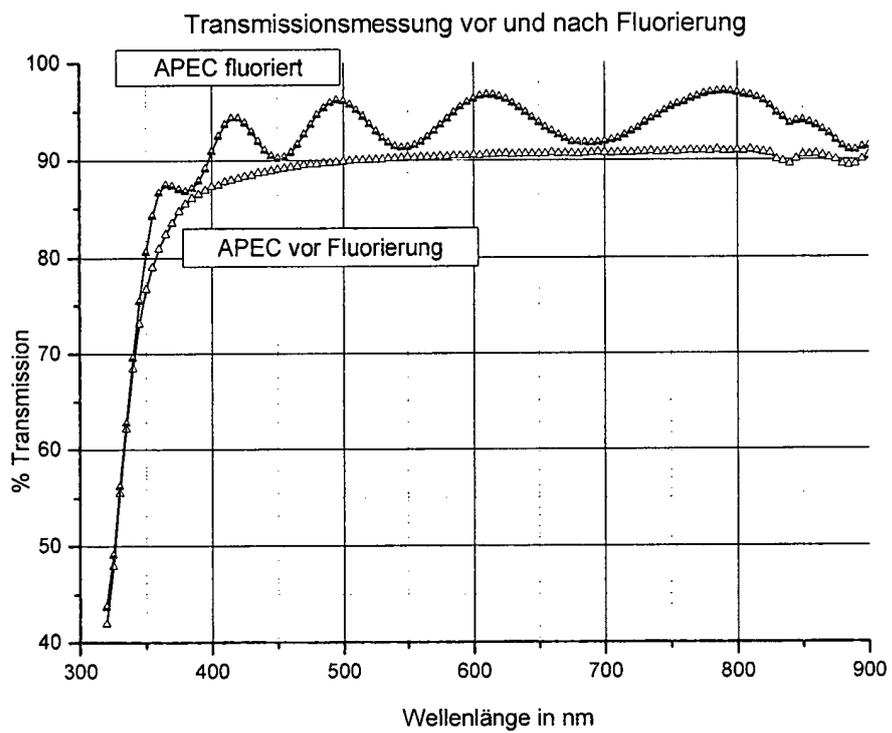


Fig. 9:

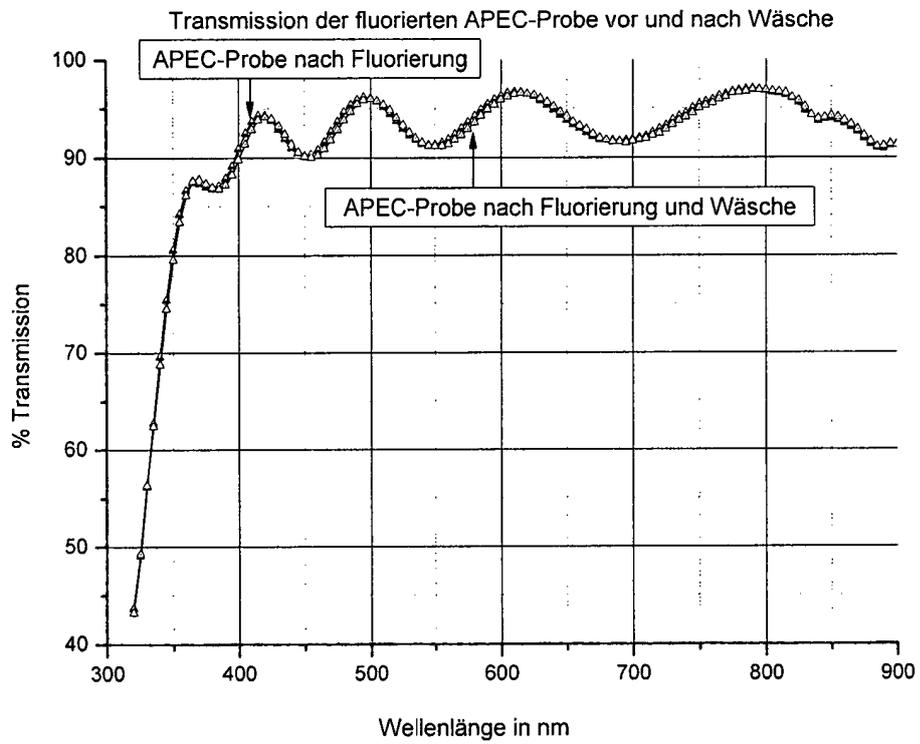


Fig. 10:

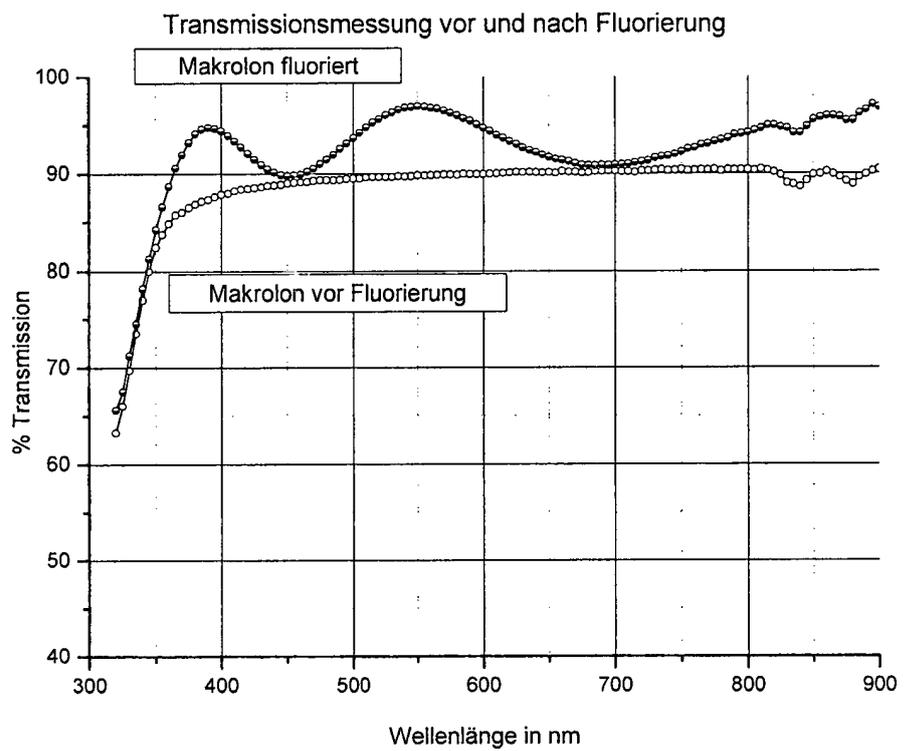


Fig. 11:

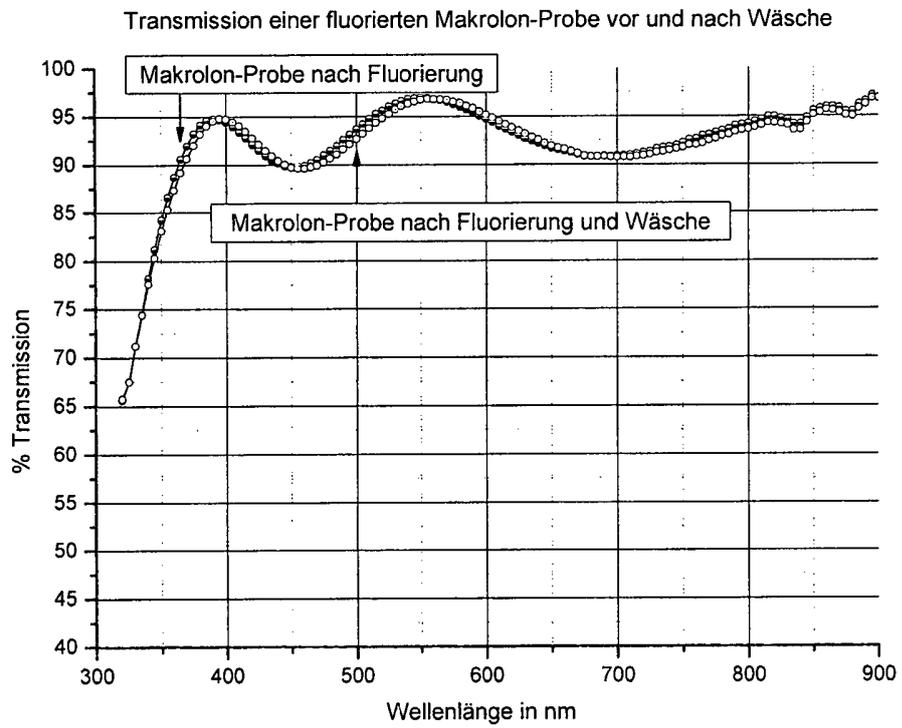


Fig. 12:

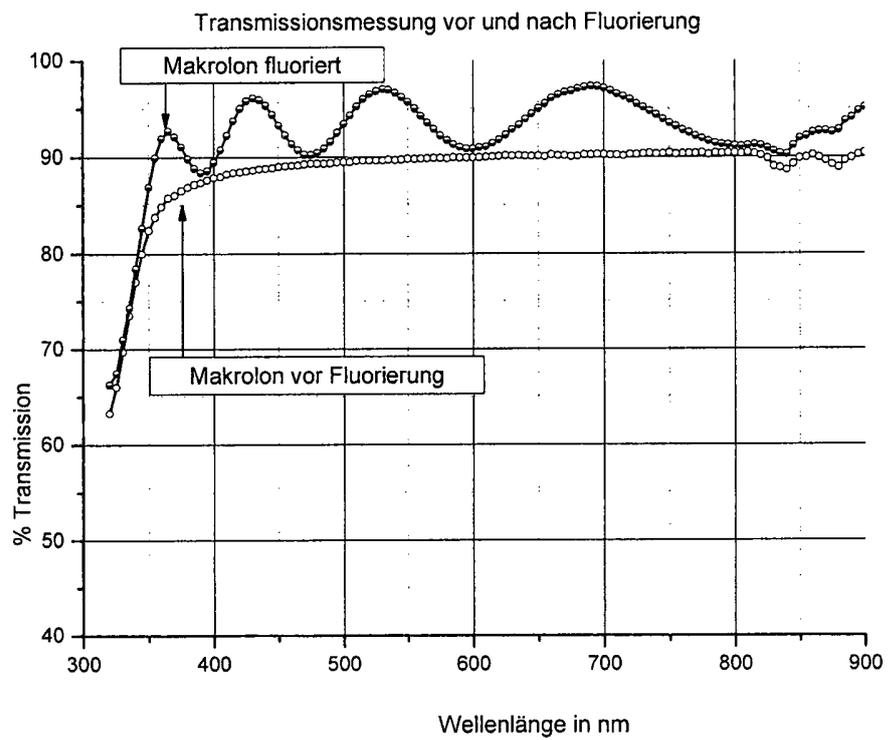


Fig. 13:

