

(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  
25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/05870 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 64/18, 64/20, 64/42, 77/448, 77/26, 77/388, 81/00, C08L 69/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06381 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, 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, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juli 2000 (06.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 33 077.8 19. Juli 1999 (19.07.1999) DE  
199 33 129.4 19. Juli 1999 (19.07.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KÖHLER, Burkhard [DE/DE]; Wiesdorfer Platz 10, D-51373 Leverkusen (DE). HORN, Klaus [DE/DE]; Bahnhofstrasse 13, D-41539 Dormagen (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**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.

(54) Title: POLYCARBONATES CONTAINING ASPARTIC ACID ESTER-FUNCTIONAL SILICONES

(54) Bezeichnung: POLYCARBONATE MIT ASPARAGINSÄUREESTERFUNKTIONELLEN SILIKONEN

(57) Abstract: The invention relates to aromatic polycarbonates containing aspartic acid ester-functional silicones as the modifier. Said polycarbonates are produced by reacting the aspartic acid ester-functional silicones with either bisphenols and carbonic acid derivatives, for example, according to the interphase method, or with a polycarbonate solution or melt. The invention also relates to the aspartic acid ester-functional silicones and to their production by reacting amino functional polysiloxane with fumaric or maleic acid esters.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft aromatische Polycarbonate mit asparaginsäurefunktionellen Silikonen als Modifikator. Sie werden hergestellt durch Reaktion der asparaginsäurefunktionellen Silikone entweder mit Bisphenolen und Kohlensäurederivaten z.B. nach dem Phasengrenzflächenverfahren, oder mit Polycarbonaten in Lösung oder Schmelze. Des weiteren werden die asparaginsäurefunktionellen Silikone und ihre Herstellung durch Umsetzung aminofunktioneller Polysiloxane mit Fumar- oder Maleinsäureestern beansprucht.



WO 01/05870 A1

### Polycarbonate mit asparaginsäureesterfunktionellen Silikonen

Die Erfindung betrifft aromatische Polycarbonate, enthaltend asparaginsäureesterfunktionelle Silikone, die sich durch eine sehr gute Tieftemperaturzähigkeit und ein  
5 sehr gutes ESC-Verhalten auszeichnen.

Aromatische Polycarbonate sind hochschlagzähe Kunststoffe, die sich durch eine sehr gute Raumtemperaturschlagzähigkeit auszeichnen. Nachteilig ist die Anfälligkeit  
10 gegen Lösungsmittel (Spannungsriß, ESC-Verhalten) und die nachlassende Kerbschlagzähigkeit bei Temperaturen unter 0°C.

Es wurde nun gefunden, dass aromatische Polycarbonate, enthaltend asparaginsäureesterfunktionelle Silikone, die sich durch Einbau der asparaginsäureesterfunktionellen Silikone während der Polycarbonatsynthese aus Bisphenolen und Kohlensäurederivaten oder durch Reaktion von unmodifizierten aromatischem Polycarbonat mit  
15 asparaginsäureesterfunktionellen Silikonen herstellen lassen, sich durch eine sehr gute Tieftemperaturzähigkeit und ein sehr gutes ESC-Verhalten auszeichnen.

Gegenstand der Erfindung sind daher aromatische Polycarbonate mit 1 bis  
20 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, asparaginsäureesterfunktionellen Silikonen, erhältlich durch Reaktion von Bisphenolen und asparaginsäureesterfunktionellen Silikonen mit Kohlensäurederivaten oder durch Reaktion von Polycarbonaten mit asparaginsäureesterfunktionellen Silikonen.

25 Vorzugsweise werden asparaginsäureesterfunktionelle Silikone verwendet, die erhältlich sind durch Addition von Fumarsäureester und/oder Maleinsäureestern der Formel (I)

30  $\text{ROOC-CH=CH-COOR}$  (I),

wobei R für einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest steht,

an aminofunktionelle Silikone.

5 Diese Verbindungen sind neu und ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind Maleinsäure- oder Fumarsäuremethylester, Maleinsäure- oder Fumarsäureethylester, Maleinsäure- oder Fumarsäure-n-propylester, Maleinsäure- oder Fumarsäureisopropylester, Maleinsäure- oder Fumarsäure-n-butylester, Maleinsäure- oder Fumarsäure-i-butylester, Maleinsäure- oder Fumarsäure-sec-butylester, Maleinsäure- oder Fumarsäure-tert-butylester, Maleinsäure- oder Fumarsäureallylester.

Die aminfunktionellen Silikone sind zugänglich durch Reaktion von offenkettigen Siloxanen und/oder zyklischen Oligosiloxanen, bei denen 45 bis 100 % der Substituenten an den Siloxangruppen Methylgruppen sind und der Rest vorzugsweise Phenylgruppen sind, mit Aminosilanen, vorzugsweise mit Aminosilanen der Formel (II)

20 
$$\text{H}_2\text{N-X-Si(OR)}_n(\text{CH}_3)_{3-n} \quad (\text{II}),$$

wobei

R der oben angegebenen Bedeutung entspricht,

25

X ein zweiwertiger organischer Rest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ist und

n 1 oder 2 oder 3, vorzugsweise 2 oder 3, ganz besonders bevorzugt 2 ist.

30

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 120 bis 250°C in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, basischen Katalysatoren, wie z.B. Alkalialkoholaten oder Metallkatalysatoren, wie z.B. Dibutylzinnoxid, SnCl<sub>2</sub>, Sn(II)carboxylaten, oder Übergangsmetallsalzen.

5

Die erfindungsgemäß verwendeten aminofunktionellen Silikone können auch durch polymeranaloge Hydrosilylierung von SiH-funktionellen Silikonen mit ungesättigten Aminen, vorzugsweise Allylamin, hergestellt werden.

10

Das Aminäquivalentgewicht der erfindungsgemäßen asparaginsäureesterfunktionellen Silikone und der als Edukte verwendeten aminofunktionellen Silikone beträgt 1000 bis 50000 g/Val, vorzugsweise 4000 bis 20000 g/Val. Das Molgewicht der asparaginsäureesterfunktionellen Silikone beträgt 2000 bis 5000000 g/Mol, vorzugsweise 20000 bis 2000000 g/Mol.

15

Die Herstellung der asparaginsäureesterfunktionellen Silikone erfolgt dadurch, dass man aminofunktionelle Silikone mit Verbindungen der Formel (I) umsetzt.

20

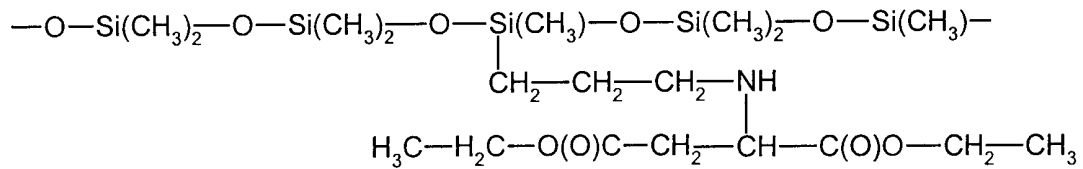
Das Molverhältnis Aminogruppen zu Verbindungen der Formel (I) beträgt 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:10, die Reaktion wird 1 bis 10 Stunden bei 80 bis 220°C durchgeführt, vorzugsweise in Abwesenheit von Lösungsmitteln oder Katalysatoren, wobei anschließend der Überschuss an Verbindungen der Formel (I) bei einem Druck von 1 bis 100 mbar und Temperaturen von 150 bis 250°C abdestilliert wird. Die Aminofunktionalisierung der offenkettigen Siloxane und/oder zyklischen Oligosiloxane mit Aminosilanen und die anschließende Umsetzung mit Verbindungen der Formel (I) wird in einer bevorzugten Ausführungsform in einer Eintopfreaktion nacheinander durchgeführt.

25

30

Im Falle der Verwendung von Aminopropylmethyldiethoxysilan als Aminosilan für die Aminofunktionalisierung und Maleinsäurediethylester als Verbindung der Formel

(I) erhält man ein asparaginsäureesterfunktionelles Silikon, das folgende Struktureinheit enthält:

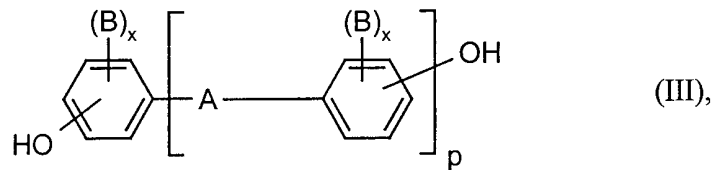


5

Die erfindungsgemäßen asparaginsäureesterfunktionellen Silikone können als Weichblöcke oder Schlagzähmodifikatoren für Kunststoffe eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß als Reaktionspartner für die asparaginsäureesterfunktionellen Silikone geeignete aromatische Polycarbonate sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (III)

10



worin

15

A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyliden, -S- oder -SO<sub>2</sub>-,

B Chlor, Brom

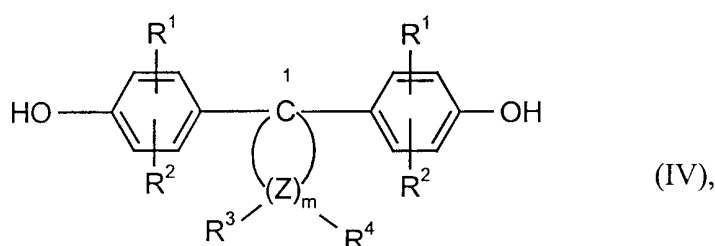
20

x 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 sind

25

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (IV),



worin

5  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, bevorzugt Phenyl, und  $C_7$ - $C_{12}$ -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere Benzyl,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

10  $R^3$  und  $R^4$  für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl

und

15 Z Kohlenstoff bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom Z  $R^3$  und  $R^4$  gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Beispielsweise seien Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, -ether, 20 -ketone, -sulfoxide, -sulfone und  $\alpha,\alpha$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen genannt.

Geeignete Diphenole sind beispielsweise in den US-Patenten 3 028 365, 2 999 835, 3 062 781, 3 148 172 und 4 982 014, in den deutschen Offenlegungsschriften 25 1 570 703 und 2 063 050 sowie in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York, 1964" beschrieben.

Bevorzugte Diphenole sind

- 4,4'-Dihydroxydiphenyl,  
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  
5 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,  
 $\alpha,\alpha$ -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,  
10 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)-cyclohexan,  
 $\alpha,\alpha'$ -Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropyl-benzol,  
15 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3-methylcyclohexan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-methyl-cyclohexan,  
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und  
20 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Besonders bevorzugte Diphenole sind z.B.:

- 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,  
25 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.  
  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan,  
30 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3-methylcyclohexan,  
1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexan.

Insbesondere ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan bevorzugt.

5 Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Diphenole verwendet werden.

Zwecks Verbesserung des Fließverhaltens können auch geringe Mengen, vorzugsweise Mengen zwischen 0,05 und 2,0 Mol-% (bezogen auf Mole an eingesetzten Diphenolen), an tri- oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, insbesondere solchen mit  
10 drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen in bekannter Weise mitverwendet werden. Einige der verwendbaren Verbindungen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen sind beispielsweise 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-  
15 methan und 1,4-Bis-(4',4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol. Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(4-hydroxy-3-methyl-phenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Blockpolycarbonate kann im wesentlichen nach dem bekannten Lösungsverfahren in disperser Phase (sogenanntes Zweiphasengrenzflächenverfahren) (vgl. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Review, Vol. IX, Seite 27 ff., Interscience Publ. 1964) erfolgen:

25 Hierbei werden die einzusetzenden Diphenole in wässriger alkalischer Phase gelöst. Dazu werden die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate erforderlichen Kettenabbrecher in Mengen von 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Mole Diphenol, in einem organischen Lösungsmittel gelöst oder in Substanz, zugegeben. Dann wird in Gegenwart einer inerten, vorzugsweise Polycarbonat-lösenden, organischen Phase mit Phosgen umgesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 0°C und 40°C. Die Polyiso-  
30

butylen- $\alpha$ -halogen-ketocarbonsäuren werden in gewünschter Menge der Reaktion zugesetzt als Reinsubstanz oder in die organische Phase bildenden Lösemittel gelöst.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polycarbonaten, enthaltend asparaginsäureesterfunktionelle Silikone, dadurch gekennzeichnet, dass aromatische Polycarbonate mit asparaginsäureesterfunktionellen Silikonen in Lösung oder in der Schmelze zur Reaktion gebracht werden.

10 Hierbei können Lösungen der Reaktanden in Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt größer 100°C gemischt, die Mischung auf Rückfluss erhitzt und das Reaktionsgemisch durch Fällung oder Sprühverdampfung aufgearbeitet werden.

15 Ferner können die Reaktanden gelöst, gemischt und in Ausdampfextrudern eingedampft werden. Diese Vorgehensweise ist die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung.

Die Reaktanden können auch in der Schmelze in Knetern oder Extrudern bei Temperaturen von 170 bis 330°C gemischt werden.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polycarbonaten, enthaltend asparaginsäureesterfunktionelle Silikone, dadurch gekennzeichnet, dass Bisphenole und asparaginsäureesterfunktionelle Silikone, gegebenenfalls in Gegenwart von Kettenabbrechern und/oder Verzweigern mit Kohlen-säurederivaten zur Reaktion gebracht werden.

25 Bei der Ausführung dieses erfindungsgemäßen Verfahrens werden Methoden angewandt, die oben bei der Herstellung der aromatischen Polycarbonate beschrieben wurden, wobei eine solche Menge asparaginsäureesterfunktionelle Silikone zugegen wird, dass der Gehalt 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% beträgt.

30

Den erfindungsgemäßen aromatischen Polycarbonaten können noch vor oder nach ihrer Verarbeitung die für thermoplastische Polycarbonate üblichen Additive wie Stabilisatoren, Entformungsmittel, Pigmente, Flammschutzmittel, Antistatika, Füllstoffe und Verstärkungsstoffe in den üblichen Mengen zugesetzt werden.

5

Die erfindungsgemäßen aromatischen Polycarbonate können zu Formkörpern verarbeitet werden, indem man beispielsweise die in bekannter Weise isolierten aromatischen Polycarbonate zu Granulat extrudiert und dieses Granulat gegebenenfalls nach Zusatz der obengenannten Additive durch Spritzguss zu verschiedenen Artikeln in bekannter Weise verarbeitet.

10

Die erfindungsgemäßen aromatischen Polycarbonate sind als Formkörper überall dort einsetzbar, wo die bislang bekannten Polycarbonate eingesetzt wurden, also beispielsweise im Elektrosektor sowie im Bausektor, und zwar dann, wenn erhöhte Chemikalienbeständigkeit verlangt wird.

15

Beispiele für Verwendungen sind Folien, Verbundfolien, Extrusions- und Spritzgussformteile mit und ohne Füllstoffe bzw. Glasfaserverstärkung wie z.B. Sicherheitshelme, Schaumstoffe, Plattenware und Blaskörper, sowie medizinische Artikel, wie Schläuche und Kurzzeitimplantate.

20

Die erfindungsgemäßen aromatischen Polycarbonate dienen weiterhin als Blendpartner für thermoplastische Formmassen.

**Beispiele****Beispiel 1** (Herstellung des asparaginsäureesterfunktionellen Silikons)

5 Man versetzt 1000 g Polydimethylsiloxan mit einer Molmasse von ca. 400000 g/Mol mit 20 g Aminopropyldiethoxysilan und 0,2 g Dibutylzinnoxid und erhitzt 4 h auf 200°C. Dann werden 100 g Diethylfumarat zugegeben, auf 100°C abgekühlt und 3 h weiter gerührt. Dann wird ein Vakuum von 20 mbar angelegt und das überschüssige Diethylfumarat abdestilliert, wobei am Ende der Destillation kurz auf 200°C erhitzt  
10 wird. Das Produkt wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert.

**Beispiel 2**

Man löst 495 g des Produktes aus Beispiel 1 in 500 g Methylenchlorid und gibt diese  
15 Lösung zur Lösung von 4455 g Polycarbonat mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,28 (0,5 % in Methylenchlorid, 25°C) in 2 l Methylenchlorid und 10 l Chlorbenzol. Das Gemisch wird auf einem Ausdampfextruder mit Vakuumdom (ZSK 32) bei 260 bis 280°C eingedampft. Man erhält 4480 g eines mit asparaginsäureesterfunktionellem Silikon modifizierten Polycarbonats mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,29, einem MVI von 12, und einem Zäh/Spröd-Übergang im Kerbschlagversuch von -50°C. Die ESC-Stabilität wurde durch Tauchung eines vorgespannten Stabs in Isooctan-Toluol bestimmt und die Schlagzähigkeit nach Ablüften (1 h  
20 Raumtemperatur und 1 h 100°C) gemessen.

25 Randfaserdehnung

0,6 % 30 s Tauchung: 3x n.g., 97 kJ/m<sup>2</sup>, keine Risse

1,0 % 30 s Tauchung: 1x n.g., 93 kJ/m<sup>2</sup>, keine Risse

0,6 % 5 min Tauchung: 89 kJ/m<sup>2</sup>, keine Risse

1,0 % 5 min Tauchung: 80 kJ/m<sup>2</sup>, keine Risse.

30

**Beispiel 3**

Es werden 7999 g 45 proz. NaOH, 36 kg Wasser, 4109 g Bisphenol A und 81 g p-tert.-Butylphenol vorgelegt, 508 g des Produktes aus Beispiel 1 gelöst in 450 g Methylenechlorid, 10 l Chlorbenzol und 27 l Methylenechlorid zugegeben und bei 20°C 2700 g Phosgen eingeleitet. Man gibt 25 ml N-Ethylpiperidin zu und rührt noch 1 h. Es wird mit HCl angesäuert, die Phasen getrennt und die organische Phase neutral gewaschen. Man dampft auf einem Ausdampfextruder mit Vakuumdom (ZSK 32) bei 260 bis 280°C ein. Man erhält 4,28 kg eines mit asparaginsäureesterfunktionellem Silikon modifizierten Polycarbonats mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,30, einem MVI von 6, und einem Zäh/Spröd-Übergang im Kerbschlagversuch von -40°C. Die ESC-Stabilität wurde durch Tauchung eines vorgespannten Stabs in Isooctan-Toluol bestimmt und die Schlagzähigkeit nach Ablüften (1 h Raumtemperatur und 1 h 100°C) gemessen.

15

Randfaserdehnung:

|       |                 |          |                                     |
|-------|-----------------|----------|-------------------------------------|
| 0,6 % | 30 s Tauchung:  | 3x n.g., | 96 kJ/m <sup>2</sup> , Kantensrisse |
| 1,0 % | 30 s Tauchung:  | 1x n.g., | 92 kJ/m <sup>2</sup> , Kantensrisse |
| 0,6 % | 5 min Tauchung: |          | 5 kJ/m <sup>2</sup> , Querrisse     |
| 1,0 % | 5 min Tauchung: |          | 4 kJ/m <sup>2</sup> , Querrisse.    |

20

**Vergleich 1**

Polycarbonat mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,28 zeigt einen MVI von 6, einen Zäh/Spröd-Übergang von +10°C und folgendes ESC-Verhalten:

25

|       |                 |  |
|-------|-----------------|--|
| 0,6 % | 30 s Tauchung:  | 3 kJ/m <sup>2</sup> , Oberflächenrisse |
| 1,0 % | 30 s Tauchung:  | 2 kJ/m <sup>2</sup> , Querrisse        |
| 0,6 % | 5 min Tauchung: | zerbrochen                             |
| 1,0 % | 5 min Tauchung: | zerbrochen                             |

30

Die Versuche zeigen, dass das durch Lösungscompoundierung gewonnene Produkt nach Beispiel 2 das beste Eigenschaftsniveau in allen untersuchten Eigenschaften (Fließfähigkeit, Tieftemperaturkerbschlagzähigkeit, ESC-Verhalten) die besten Eigenschaften aufweist. Das durch Einbau während der Synthese gewonnene Produkt nach Beispiel 3 ist üblichen Polycarbonat (Vergleich 1) überlegen, erreicht aber nicht die Eigenschaften des durch Compoundierung hergestellten Produktes nach Beispiel 2.

**Patentansprüche**

1. Aromatische Polycarbonate enthaltend 1 bis 30 Gew.-% asparaginsäureesterfunktionelle Silikone.  
5
2. Aromatische Polycarbonate nach Anspruch 1 enthaltend 5 bis 15 Gew.-% asparaginsäureesterfunktionelle Silikone.
3. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polycarbonaten, enthaltend asparaginsäureesterfunktionelle Silikone, dadurch gekennzeichnet, dass Bisphenole und asparaginsäureesterfunktionelle Silikone in Gegenwart von Kettenabrechern und/oder Verzweigern mit Kohlensäurederivaten zur Reaktion gebracht werden, oder aromatische Polycarbonate mit asparaginsäureesterfunktionellen Silikonen in Lösung oder in der Schmelze zur Reaktion gebracht  
10  
15  
werden.
4. Verwendung der Polycarbonate wie in Anspruch 1 definiert zur Herstellung von Formkörpern.
5. Formkörper hergestellt aus Polycarbonat wie in Anspruch 1 definiert.  
20
6. Verwendung der Polycarbonate wie in Anspruch 1 definiert als Blendpartner für thermoplastische Formmassen.
7. Formmassen enthaltend Polycarbonat wie in Anspruch 1 definiert.  
25
8. Polycarbonat erhältlich durch Umsetzung von Bisphenolen, asparaginsäureesterfunktionellen Silikonen und Kohlensäurederivaten nach dem Phasengrenzflächenverfahren.  
30

9. Polycarbonat erhältlich durch Reaktion von aromatischen Polycarbonaten mit asparaginsäureesterfunktionellen Silikonen in Lösung oder in der Schmelze.
10. Asparaginsäureesterfunktionelle Silikone, erhältlich durch Addition von Fumarsäureester und/oder Maleinsäureestern der Formel (I)



wobei

- 10 R für einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest steht,  
an aminofunktionalisierte Silikone.

11. Asparaginsäureesterfunktionelle Silikone nach Anspruch 10 mit Aminäquivalentgewichten von 1000 bis 50000 g/Val.

12. Verfahren zur Herstellung asparaginsäureesterfunktioneller Silikone, dadurch gekennzeichnet, dass man aminofunktionelle Silikone mit Verbindungen der Formel (I), wie in Anspruch 10 definiert, umsetzt, wobei das Verhältnis der Zahl der Aminogruppen zur Zahl der Moleküle der Formel (I) mindestens 1:1 bis 1:20 ist.

13. Verfahren zur Herstellung asparaginsäureesterfunktioneller Silikone, dadurch gekennzeichnet, dass man offenkettige Siloxane und/oder zyklische Oligosiloxane, bei denen mindestens 45 % bis 100 % der Substituenten an den Siloxangruppen Methylgruppen sind und der Rest vorzugsweise Phenylgruppen sind, mit Aminosilanen, vorzugsweise mit Aminosilanen der Formel (II)

- 30  $\text{H}_2\text{N-X-Si(OR)}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$  (II),

wobei

R der oben angegebenen Bedeutung entspricht,

5 X ein zweiwertiger organischer Rest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen,  
bevorzugt C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylengruppen, vorzugsweise -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ist  
und

10 n 1 oder 2 oder 3, vorzugsweise 2 oder 3, ganz besonders bevorzugt 2  
ist,

umsetzt und anschließend ohne Isolierung der resultierenden aminofunk-  
tionellen Silikone mit Verbindungen der Formel (I) umsetzt.

15 14. Verwendung von asparaginsäureesterfunktionellen Silikonen wie in Anspruch  
10 definiert zur Herstellung von Polycarbonaten.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern 1al Application No

PCT/EP 00/06381

|  |   |   |   |   |
|--|---|---|---|---|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 C08G64/18 C08G64/20 C08G64/42 C08G77/448 C08G77/26<br>C08G77/388 C08G81/00 C08L69/00   |   |   |   |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |   |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 C08G C08L  |   |   |   |   |
| 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)<br><br>WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data   |   |   |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |   |   |   |
| Category <sup>o</sup>  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.   |   |   |
| A  | DE 44 21 556 A (BAYER AG)<br>21 December 1995 (1995-12-21)<br>claims 1-4; examples 1,2<br>page 3, line 16 - line 35<br>---  | 1-7,<br>9-12, 14  |   |   |
| A  | EP 0 924 231 A (BAYER AG ;BAYER AG (US))<br>23 June 1999 (1999-06-23)<br>abstract<br>page 3, line 27 -page 4, line 31<br>page 10, line 17 - line 25<br>---  | 10-13   |   |   |
| A  | US 5 194 524 A (PETERS, EDWARD N.)<br>16 March 1993 (1993-03-16)<br>abstract<br>column 4, line 58 -column 5, line 20<br>---<br>-/--   | 3,9   |   |   |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.                 </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.                 </td> </tr> </table>   |   |   | <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.  | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.   | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.  |   |   |   |
| <sup>o</sup> Special categories of cited documents :   |   |   |   |   |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;">                 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br/>                 "E" earlier document but published on or after the international filing date<br/>                 "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)<br/>                 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br/>                 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed             </td> <td style="width: 50%; border: none;">                 "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<br/>                 "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<br/>                 "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.<br/>                 "&amp;" document member of the same patent family             </td> </tr> </table> |   |   | "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"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<br>"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<br>"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.<br>"&" document member of the same patent family |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"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<br>"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<br>"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.<br>"&" document member of the same patent family |   |   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><br><p style="text-align: center;">2 November 2000</p>  |   | Date of mailing of the international search report<br><br><p style="text-align: center;">10/11/2000</p> |   |   |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, T.x. 31 651 epo nl.<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |   | Authorized officer<br><br><p style="text-align: center;">Krische, D</p>                                 |   |   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06381

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                   | Relevant to claim No. |
| A  | US 3 743 588 A (BROWN, J.F. JR. ET AL)<br>3 July 1973 (1973-07-03)<br>abstract<br>column 3, line 63 - line 75<br>--- | 3,8                   |
| A  | EP 0 764 676 A (GEN ELECTRIC)<br>26 March 1997 (1997-03-26)<br>claims 1,2<br>-----                                   | 3,8                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06381

| Patent document cited in search report | A | Publication date | Patent family member(s)  | Publication date   |
|--|---|------------------|--|--|
| DE 4421556                             | A | 21-12-1995       | DE 59507022 D<br>EP 0688795 A<br>JP 8003217 A<br>US 5576390 A  | 18-11-1999<br>27-12-1995<br>09-01-1996<br>19-11-1996   |
| EP 0924231                             | A | 23-06-1999       | US 5932652 A<br>JP 11263905 A  | 03-08-1999<br>28-09-1999   |
| US 5194524                             | A | 16-03-1993       | NONE   |  |
| US 3743588                             | A | 03-07-1973       | CA 1021082 A<br>DE 2250623 A<br>FR 2157557 A<br>GB 1375310 A<br>IT 967755 B<br>JP 48050791 A<br>JP 56048824 B<br>NL 7214122 A<br>SE 375857 B | 15-11-1977<br>26-04-1973<br>01-06-1973<br>27-11-1974<br>11-03-1974<br>17-07-1973<br>18-11-1981<br>24-04-1973<br>28-04-1975 |
| EP 0764676                             | A | 26-03-1997       | US 5616674 A<br>CN 1150595 A<br>JP 9183837 A<br>SG 44958 A   | 01-04-1997<br>28-05-1997<br>15-07-1997<br>19-12-1997   |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06381

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G64/18 C08G64/20 C08G64/42 C08G77/448 C08G77/26  
 C08G77/388 C08G81/00 C08L69/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L

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

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

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | DE 44 21 556 A (BAYER AG)<br>21. Dezember 1995 (1995-12-21)<br>Ansprüche 1-4; Beispiele 1,2<br>Seite 3, Zeile 16 - Zeile 35<br>---  | 1-7,<br>9-12, 14   |
| A          | EP 0 924 231 A (BAYER AG ;BAYER AG (US))<br>23. Juni 1999 (1999-06-23)<br>Zusammenfassung<br>Seite 3, Zeile 27 -Seite 4, Zeile 31<br>Seite 10, Zeile 17 - Zeile 25<br>--- | 10-13              |
| A          | US 5 194 524 A (PETERS, EDWARD N.)<br>16. März 1993 (1993-03-16)<br>Zusammenfassung<br>Spalte 4, Zeile 58 -Spalte 5, Zeile 20<br>---                                      | 3,9                |
|            | -/--  |                    |

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 Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher 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 nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/11/2000

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

Krische, D

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06381

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|--|--|--------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                             | Betr. Anspruch Nr. |
| A  | US 3 743 588 A (BROWN, J.F. JR. ET AL)<br>3. Juli 1973 (1973-07-03)<br>Zusammenfassung<br>Spalte 3, Zeile 63 - Zeile 75<br>--- | 3,8                |
| A  | EP 0 764 676 A (GEN ELECTRIC)<br>26. März 1997 (1997-03-26)<br>Ansprüche 1,2<br>-----  | 3,8                |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06381

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|-------------------------------|--|--|
| DE 4421556 A                                       | 21-12-1995                    | DE 59507022 D<br>EP 0688795 A<br>JP 8003217 A<br>US 5576390 A  | 18-11-1999<br>27-12-1995<br>09-01-1996<br>19-11-1996   |
| EP 0924231 A                                       | 23-06-1999                    | US 5932652 A<br>JP 11263905 A  | 03-08-1999<br>28-09-1999   |
| US 5194524 A                                       | 16-03-1993                    | KEINE  |  |
| US 3743588 A                                       | 03-07-1973                    | CA 1021082 A<br>DE 2250623 A<br>FR 2157557 A<br>GB 1375310 A<br>IT 967755 B<br>JP 48050791 A<br>JP 56048824 B<br>NL 7214122 A<br>SE 375857 B | 15-11-1977<br>26-04-1973<br>01-06-1973<br>27-11-1974<br>11-03-1974<br>17-07-1973<br>18-11-1981<br>24-04-1973<br>28-04-1975 |
| EP 0764676 A                                       | 26-03-1997                    | US 5616674 A<br>CN 1150595 A<br>JP 9183837 A<br>SG 44958 A   | 01-04-1997<br>28-05-1997<br>15-07-1997<br>19-12-1997   |