

(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  
18. Juni 2020 (18.06.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2020/120119 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 3/00 (2018.01) B29B 7/90 (2006.01)  
C08K 3/22 (2006.01) C08J 3/00 (2006.01)  
C08K 3/26 (2006.01) B29C 48/00 (2019.01)  
C08K 3/34 (2006.01) B29B 7/82 (2006.01)  
C08K 5/00 (2006.01) B29B 7/72 (2006.01)  
C08L 69/00 (2006.01) B29B 7/60 (2006.01)  
C08K 3/013 (2018.01) B29B 7/46 (2006.01)  
B29B 7/40 (2006.01) B29B 7/42 (2006.01)  
B29B 7/88 (2006.01) B29B 7/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/082498

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. November 2019 (26.11.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
18211945.3 12. Dezember 2018 (12.12.2018) EP

(71) Anmelder: COVESTRO INTELLECTUAL PROPER-  
TY GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee  
60, 51373 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: ERKELENZ, Michael; Ringstr. 23, 47239  
Duisburg (DE). RUDOLF, Reiner; Schlieperstr. 36, 40764  
Langenfeld (DE). THIEM, Hans-Jürgen; Königsberger  
Str. 11, 41539 Dormagen (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365  
Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MOULDING COMPOUND HAVING IMPROVED PROPERTIES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FORMMASSE MIT VERBESSERTEN EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a moulding compound having improved properties. The invention relates to, in particular, a moulding compound comprising a polycarbonate and a reinforcing filler, preferably selected from one or more members of the group comprising the members titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), talc (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), dolomite CaMg[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, kaolinite Al<sub>4</sub>[(OH)<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] and wollastonite Ca<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>], preferably selected from one or more members of the group comprising the members titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and talc (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>). The content of the reinforcing filler is 3 to 40 wt. %, preferably 10 to 35 wt.-%, particularly 12 to 32 wt.%, more particularly 15 to 30 wt.%, with respect to the total weight of the moulding compound.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Formmasse mit verbesserten Eigenschaften. Insbesondere Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung einer Formmasse enthaltend ein Polycarbonat und einen Verstärkungsfüllstoff, bevorzugt ausgewählt aus ein oder mehreren Mitgliedern der Gruppe umfassend die Mitglieder Titandioxid (TiO<sub>2</sub>), Talkum (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), Dolomit CaMg[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, Kaolinit Al<sub>4</sub>[(OH)<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] und Wollastonit Ca<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>], bevorzugt ausgewählt aus ein oder mehreren Mitgliedern der Gruppe umfassend die Mitglieder Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) und Talkum (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>). Dabei beträgt der Gehalt an Verstärkungsfüllstoff 3 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 12 bis 32 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Formmasse.



WO 2020/120119 A1

**Verfahren zur Herstellung einer Formmasse mit verbesserten Eigenschaften**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Formmasse mit verbesserten Eigenschaften. Insbesondere Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung einer Formmasse enthaltend ein Polycarbonat und einen Verstärkungsfüllstoff, bevorzugt ausgewählt aus ein oder mehreren Mitgliedern der Gruppe umfassend die Mitglieder Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Talkum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), Dolomit  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ , Kaolinit  $\text{Al}_4[(\text{OH})_8|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  und Wollastonit  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , bevorzugt ausgewählt aus ein oder mehreren Mitgliedern der Gruppe umfassend die Mitglieder Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Talkum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). Dabei beträgt der Gehalt an Verstärkungsfüllstoff 3 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 12 bis 32 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Formmasse.

Erfindungsgemäß ist diese Formmasse dadurch erhältlich, dass ein Polycarbonat und der Verstärkungsfüllstoff mittels eines kontinuierlichen Einwellenkneters compoundiert werden. Insbesondere weist das erfindungsgemäße Verfahren folgende Schritte auf:

- (1) Zugeben von Polycarbonat, Verstärkungsfüllstoff und gegebenenfalls sonstigen Bestandteilen in einen kontinuierlichen Einwellenknetter;
- (2) Compoundieren von Polycarbonat und Verstärkungsfüllstoff und gegebenenfalls sonstigen Bestandteilen mit einem kontinuierlichen Einwellenknetter.

Dabei können Polycarbonat, Verstärkungsfüllstoff und gegebenenfalls sonstige Bestandteile gleichzeitig oder nacheinander in den kontinuierlichen Einwellenknetter gegeben werden. Insbesondere kann die Zugabe des Verstärkerfüllstoffs entweder vor dem Aufschmelzen des Polycarbonats oder nach dem Aufschmelzen des Polycarbonats oder sowohl vor als auch nach dem Aufschmelzen des Polycarbonats erfolgen.

Entsprechend dem Gehalt an Verstärkungsfüllstoff beträgt der Gehalt an Polycarbonat in der erfindungsgemäßen Formmasse 97 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 88 bis 68 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 85 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Formmasse. Die Formmasse kann außerdem sonstige Bestandteile enthalten. Der Gehalt der sonstigen Bestandteile in der Formmasse enthaltend ein Polycarbonat und einen Verstärkungsfüllstoff beträgt von 0 bis 37 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Formmasse. Dabei beträgt die Summe aller Bestandteile der Formmasse 100 Gew.-%.

Nachfolgend wird eine Formmasse enthaltend ein Polycarbonat auch Polycarbonatformmasse genannt.

Aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus [1] ([1] = *Klemens Kohlgrüber: Der gleichläufige Doppelschneckenextruder, 2., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Hanser Verlag München 2016, S. 47 ff*) ist es bekannt, Polymerformmassen, wie beispielsweise auch eine Formmassen enthaltend ein Polycarbonat eine dieser Polymerformmassen ist, durch Beimischung von Zuschlagstoffen, beispielsweise Füllstoffe, so aufzubereiten, dass diese Polymerformmassen ein gewünschtes Eigenschaftsprofil erreichen. Diese Aufbereitung, auch Compoundierung genannt, wird in aller Regel in einem Doppelschneckenextruder durchgeführt. Dabei ist es insbesondere erwünscht, eine möglichst gute Dispergierung der Füllstoffe in der Polymerformmasse zu erreichen, das heißt, eine möglichst gute Zerkleinerung und Verteilung der Füllstoffe in der Polymerformmasse. Die Compoundierung ist umso schwieriger, je höher der Gehalt der zu dispergierenden Füllstoffe in der Polymerformmasse ist und je besser die Dispergierung, also je besser die Zerkleinerung und Verteilung, der Füllstoffe in der Polymerformmasse sein soll.

Eine verbesserte Dispergierung von Füllstoffen in einer Polymerformmasse bewirkt unter anderem auch, dass die Formmasse verbesserte Eigenschaften, insbesondere verbesserte Oberflächeneigenschaften und verbesserte mechanische Eigenschaften wie z.B. eine höhere Zähigkeit, eine höhere Kraftaufnahme und größere Dehnung beim Durchstoßversuch, aufweist.

Um bei einem gegebenen Doppelschneckenextruder eine verbesserte Dispergierung bei einem möglichst hohen Gehalt an Füllstoffen zu erreichen, muss der Energieeintrag in die Polymerformmasse erhöht werden. Dies hat aber zur Folge, dass die Temperatur der Polymerformmasse während der Compoundierung im Doppelschneckenextruder ansteigt und zwar umso stärker, je höher der Energieeintrag ist. Dies wiederum hat zur Folge, dass die Polymerformmasse thermische Schäden erleiden kann. Diese können wiederum zu einer Vergilbung der Polymerformmasse, zur Entstehung von Stippen, oder anderen unerwünschten Veränderungen der Polymerformmasse führen.

Da diese thermischen Schäden in der Regel vermieden werden sollen, wird auf die verbesserte Dispergierung verzichtet oder der Gehalt an Füllstoff nicht erhöht oder beides. In seltenen Fällen wird aber auch die thermische Schädigung oder eine schlechtere Dispergierung in Kauf genommen oder beides. Auf diese Weisen kann jedoch keine Polymerformmasse erhalten werden, die verbesserte Eigenschaften aufweist. Insbesondere ist es auf diese Weise nicht möglich, gleichzeitig die Oberflächeneigenschaften und die mechanischen Eigenschaften der Polymerformmasse zu verbessern.

Auch hat sich herausgestellt, dass die Anwendung eines Doppelschneckenextruders mit einem größeren Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis (L/D-Verhältnis) als bei dem eingangs gegebenen Doppelschneckenextruder dem Problem nicht abhilft, da auch bei einem Doppelschneckenextruder mit größerem L/D-Verhältnis die thermische Belastung der Polymerformmasse unerwünscht hoch

wird, wenn die gewünschte verbesserte Dispergierung bei einem gewünschten hohen Gehalt an Füllstoffen erreicht werden soll, da bei einer Vergrößerung des L/D-Verhältnisses eines Doppelschneckenextruders bei ansonsten gleichen Bedingungen die Temperatur der zu extrudierten Polymerformmasse etwa um 10 bis 20 °C pro einer zusätzlichen Länge des Doppelschneckenextruders zunimmt, die dem vierfachen des Außendurchmessers eines Schneckenelements entspricht, das die Innenwand des Doppelschneckenextruders abreinigt. Somit kann auch auf diesem Wege keine Polymerformmasse erhalten werden, die verbesserte Eigenschaften aufweist. Insbesondere ist es auf diese Weise nicht möglich, gleichzeitig die Oberflächeneigenschaften und die mechanischen Eigenschaften der Polymerformmasse zu verbessern.

Das beschriebene Problem stellt sich auch, wenn eine Polycarbonatformmasse mit einem hohen Anteil eines Verstärkungsfüllstoff durch Compoundierung hergestellt werden soll.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung einer verbesserten Polycarbonatformmasse enthaltend einen Verstärkungsfüllstoff zur Verfügung zu stellen.

Insbesondere soll die erfindungsgemäße Polycarbonatformmasse folgende verbesserte Eigenschaften haben:

- (1) verbesserte Oberflächeneigenschaften, insbesondere weniger Störstellen, wiederum insbesondere weniger Störstellen in Form von Erhebungen oder Vertiefungen in der Oberfläche, hervorgerufen durch unvollständig dispergierten Verstärkerfüllstoffpartikel;
- (2) und verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere eine höhere Zähigkeit, eine höhere Kraftaufnahme, eine größere Dehnung, und eine größere Umformung, ganz insbesondere eine höhere Zähigkeit.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren zur Herstellung einer Formmasse enthaltend ein Polycarbonat und einen Verstärkungsfüllstoff, bevorzugt ausgewählt aus ein oder mehreren Mitgliedern der Gruppe umfassend die Mitglieder Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) Talkum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), Dolomit  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ , Kaolinit  $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  und Wollastonit  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , bevorzugt ausgewählt aus ein oder mehreren Mitgliedern der Gruppe umfassend die Mitglieder Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Talkum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), wobei die Polycarbonatformmasse mittels eines kontinuierlichen Einwellenkneters compoundiert wird. Dabei beträgt der Gehalt an Verstärkungsfüllstoff 3 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 12 bis 32 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Polycarbonatformmasse. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden verbesserte Polycarbonatformmassen erhalten. Insbesondere überraschend ist diese Lösung der Aufgabe, weil kontinuierliche Einschneckenknetter bisher nicht für eine besondere dispersive

Mischwirkung bekannt waren, also bei deren Einsatz nicht eine wesentlich verbesserte Dispergierung und die daraus folgenden Verbesserungen zu erwarten waren.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einem Verstärkungsfüllstoff ein mineralischer Füllstoff verstanden, der geeignet ist, die Steifigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Polycarbonatformmasse zu erhöhen.

Insbesondere werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Polycarbonatformmassen erhalten, die folgende verbesserte Eigenschaften haben:

- (1) verbesserte Oberflächeneigenschaften, insbesondere weniger Störstellen, wiederum insbesondere weniger Störstellen in Form von Erhebungen oder Vertiefungen in der Oberfläche, hervorgerufen durch unvollständig dispergierten Verstärkerfüllstoffpartikel. Unvollständig dispergierte Verstärkerfüllstoffpartikel können beispielsweise durch eine visuelle Analyse von Bildern von aus der erfindungsgemäßen Formmasse hergestellten Formkörpern ermittelt werden, die Partikelgrößenverteilung der unvollständig dispergierten Verstärkerfüllstoffpartikel kann mittels einer Klassifizierung bewertet werden;
- (2) und verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere eine höhere Zähigkeit, eine höhere Kraftaufnahme, eine größere Dehnung, und eine größere Umformung, ganz insbesondere eine höhere Zähigkeit. Diese mechanischen Eigenschaften können beispielsweise mit einer Durchstoßmessung nach DIN EN ISO 6603-2:2000 bei 23 °C an einem spritzgegossenen Prüfkörper mit den Maßen 60 mm x 60 mm x 2,0 mm ermittelt werden; besonders aussagekräftig ist hier das mathematische Produkt aus maximaler Kraft und maximaler Verformung als Maß für die mechanische Zähigkeit, wobei ein höherer Wert dieses Produkts eine höhere Zähigkeit bedeutet.

Eine solche erfindungsgemäß hergestellte Polycarbonatformmasse weist bessere, also verbesserte, Eigenschaften auf, als Polycarbonatformmassen, die mit Verfahren nach dem Stand der Technik hergestellt wurden, wobei die Polycarbonatformmassen, die nach dem Stand der Technik hergestellt wurden, die gleichen Bestandteile in denselben Anteilen aufweisen, wie die erfindungsgemäß hergestellte Polycarbonatformmasse.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „Formkörper“ ein Gegenstand verstanden, der das Ergebnis einer Weiterverarbeitung der Formmasse ist. So ist beispielsweise sowohl ein aus der Formmasse durch Spritzguss erhältlicher Gegenstand, als auch eine durch Extrusion der Formmasse erhältliche Folie oder Platte als Formkörper anzusehen.

Als Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) wird bevorzugt die Modifikation Rutil mit einer Korngröße  $d_{50}$  von  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  bis  $5\text{ }\mu\text{m}$ , bevorzugt  $0,3$  bis  $3\text{ }\mu\text{m}$ , eingesetzt. Beispiele für erfindungsgemäß brauchbare Titandioxid sind ausgewählt aus den käuflich zu erwerbenden Erzeugnissen Titandioxid Kronos 2230 und Titandioxid Kronos 2233; Hersteller beider Erzeugnisse ist die Kronos Titan GmbH  
5 Leverkusen.

Talkum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) wird bevorzugt mit einer Korngröße  $d_{50}$  von  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  bis  $10\text{ }\mu\text{m}$ , bevorzugt  $0,3$  bis  $3\text{ }\mu\text{m}$ , eingesetzt. Beispielsweise können als Talkum die käuflich zu erwerbenden Erzeugnisse Jetfine 3CA der Firma Imerys Talc (Luzenac Europe SAS) oder Talkum HTP Ultra 5C der Firma IMI Fabi S.p.A. verwendet werden.

- 10 Die Korngröße  $d_{50}$  ist dabei jeweils massebezogen und wurde nach ISO 1333 17-3 mit einem Sedigraph 5100, Fa. Micrometrics, Deutschland, bestimmt.

Mischungen aus Titandioxid und Talkum können in beliebigen Mischungsverhältnissen eingesetzt werden. Bevorzugt beträgt das Mischungsverhältnis von Titandioxid zu Talkum  $1 : 60$  bis  $1 : 1$ , bevorzugt  $1 : 30$  bis  $1 : 5$ , jeweils bezogen auf die Masse.

- 15 Die Partikel des jeweiligen Minerals, aus denen der Verstärkungsfüllstoff besteht, weisen bevorzugt ein Aspect-Verhältnis von  $1:1$  bis  $1:7$  auf.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter „Polycarbonat“ sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate verstanden. Dabei können die Polycarbonate in bekannter Weise linear oder verzweigt sein. Erfindungsgemäß können auch Mischungen von Polycarbonaten verwendet  
20 werden.

Ein Teil, bis zu  $80\text{ Mol-\%}$ , vorzugsweise von  $20\text{ Mol-\%}$  bis zu  $50\text{ Mol-\%}$ , der Carbonat-Gruppen in den erfindungsgemäß eingesetzten Polycarbonaten können durch bevorzugt aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein. Derartige Polycarbonate, die sowohl Säurereste der Kohlensäure als auch Säurereste von, bevorzugt aromatischen Dicarbonsäuren in die Molekülkette  
25 eingebaut enthalten, werden als aromatische Polyestercarbonate bezeichnet.

Der Ersatz der Carbonatgruppen durch die aromatischen Dicarbonsäureestergruppen erfolgt im Wesentlichen stöchiometrisch und auch quantitativ, so dass das molare Verhältnis der Reaktionspartner sich auch im fertigen Polyestercarbonat wiederfindet. Der Einbau der aromatischen Dicarbonsäureestergruppen kann sowohl statistisch als auch blockweise erfolgen.

- 30 Die thermoplastischen Polycarbonate einschließlich der thermoplastischen Polyestercarbonate haben mittlere Molekulargewichte  $M_w$  bestimmt durch GPC (Gelpermeationschromatographie in

Methylenchlorid mit Polycarbonat als Standard) von 15 kg/mol bis 50 kg/mol, bevorzugt von 20 kg/mol bis 35 kg/mol, besonders bevorzugt von 23 kg/mol bis 33 kg/mol.

Die Herstellung der bevorzugten aromatischen Polycarbonate und aromatischen Polyestercarbonate erfolgt in bekannter Weise aus Diphenolen, Kohlensäure oder Kohlensäurederivaten und, im Falle der Polyestercarbonate, bevorzugt aromatischen Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäurederivaten, gegebenenfalls Kettenabbrechern und Verzweigern.

Einzelheiten der Herstellung von Polycarbonaten sind in vielen Patentschriften seit etwa 40 Jahren niedergelegt. Beispielfhaft sei hier auf Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertné, BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich auf U. Grigo, K. Kirchner 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 aromatischer Polycarbonate und Polyestercarbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, wobei zur Herstellung der Polyestercarbonate ein Teil der Kohlensäurederivate durch aromatische Dicarbonsäuren oder Derivate der Dicarbonsäuren ersetzt wird, und zwar je nach Maßgabe der in den aromatischen Polycarbonaten zu ersetzenden Carbonatstruktureinheiten durch aromatische Dicarbonsäureesterstruktureinheiten. Ebenso ist eine Herstellung über ein Schmelzpolymerisationsverfahren durch Umsetzung von Diphenolen mit beispielsweise Diphenylcarbonat möglich.

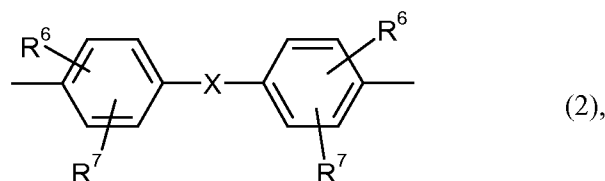
Für die Herstellung von Polycarbonaten geeignete Dihydroxyarylverbindungen sind solche der Formel (1)



in welcher

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

Bevorzugt steht Z in Formel (1) für einen Rest der Formel (2)



in der

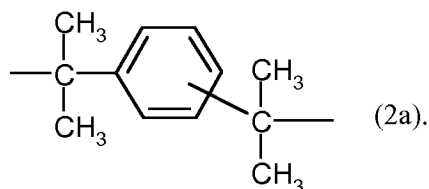
5 R6 und R7 unabhängig voneinander für H, C1- bis C18-Alkyl-, C1- bis C18-Alkoxy, Halogen wie Cl oder Br oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl- oder Aralkyl, bevorzugt für H oder C1 bis C12 Alkyl, besonders bevorzugt für H oder C1- bis C8-Alkyl und ganz besonders bevorzugt für H oder Methyl stehen, und

10 X für eine Einfachbindung, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -O-, -S-, C1- bis C6-Alkylen, C2- bis C5-Alkyliden oder C5- bis C6 Cycloalkyliden, welches mit C1- bis C6-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, substituiert sein kann, ferner für C6- bis C12-Arylen, welches gegebenenfalls mit weiteren Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, steht.

Bevorzugt steht X für eine Einfachbindung, C1- bis C5-Alkylen, C2- bis C5-Alkyliden, C5- bis C6-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-

oder für einen Rest der Formel (2a)

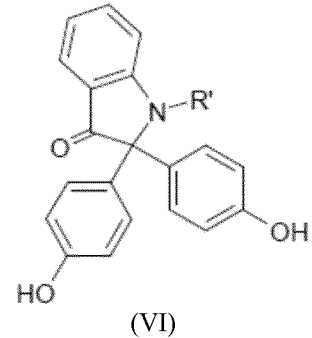
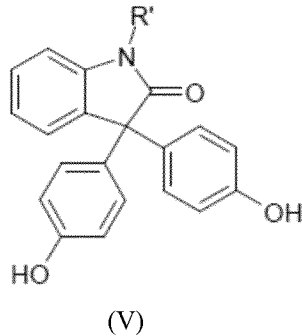
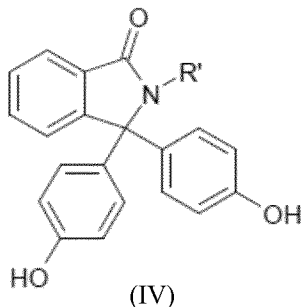
15



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-  
 20 (hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, α-α'-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, Phthalimidine abgeleitet von Isatin- oder Phenolphthaleinderivaten sowie deren kernalkylierte, kernarylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Bevorzugte Bisphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylpropan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenylethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A (BPA)),  
 25 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,3-Bis-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M), 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,3-Bis-[2-(3,5-dimethyl-4-

hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC (BPTMC)), sowie die Bisphenole der Formeln (IV) bis (VI)



5 in denen R' jeweils für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Aralkyl oder Aryl, bevorzugt für Methyl oder Phenyl steht.

Besonders bevorzugte Bisphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 1,1-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-phenylethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A (BPA)), 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC (BPTMC)) und die Dihydroxyverbindungen der Formeln (IV), (V) und (VI), in denen R' jeweils für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Aralkyl oder Aryl, bevorzugt für Methyl oder Phenyl steht.

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

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

Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Polycarbonate nur aus Atomen ausgewählt aus einem oder mehreren der Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O), Stickstoff (N), Schwefel (S) und Chlor (Cl) aufgebaut.

Bevorzugt ausgeschlossen als Copolycarbonate sind Polycarbonat-Polyorganosiloxan-Copolymere.

Geeignete Kohlensäurederivate sind beispielsweise Phosgen oder Diphenylcarbonat.

5 Geeignete Kettenabbrecher, die bei der Herstellung der Polycarbonate eingesetzt werden können, sind Monophenole. Geeignete Monophenole sind beispielsweise Phenol selbst, Alkylphenole wie Kresole, p-tert.-Butylphenol, Cumylphenol sowie deren Mischungen.

Bevorzugte Kettenabbrecher sind die Phenole, welche ein- oder mehrfach mit C1- bis C30-Alkylresten, linear oder verzweigt, bevorzugt unsubstituiert, oder mit tert-Butyl substituiert sind. Besonders bevorzugte Kettenabbrecher sind Phenol, Cumylphenol und/oder p-tert-Butylphenol.

10 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 Umsetzung mit einem Kohlensäurederivat erfolgen.

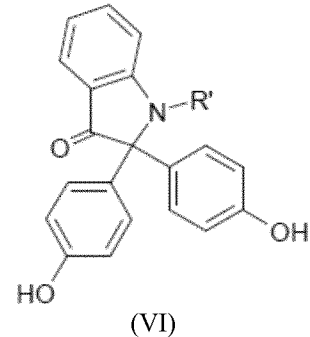
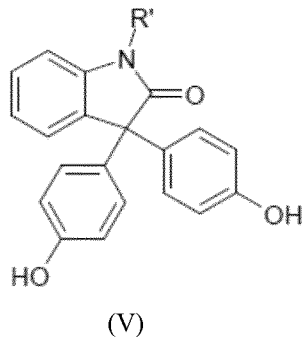
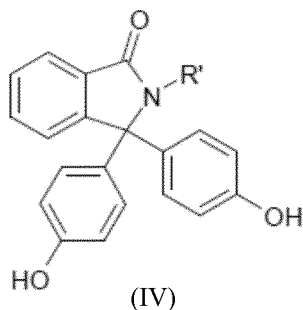
15 Geeignete Verzweiger sind die in der Polycarbonatchemie bekannten tri- oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, insbesondere solche mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

20 Geeignete Verzweiger sind beispielsweise 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-((4',4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt bevorzugt 0,05 Mol-% bis 2,00 Mol-%, bezogen auf Mole an jeweils eingesetzten Diphenolen.

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

30 Besonders bevorzugte Polycarbonate sind das Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A, das Homopolycarbonat auf Basis von 1,3-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und die Copolycarbonate auf Basis des Monomers Bisphenol A einerseits und einem Momomer ausgewählt aus einem der Gruppe umfassend 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und die Bisphenole der Formeln (IV) bis (VI)



in denen R' jeweils für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Aralkyl oder Aryl, bevorzugt für Methyl oder Phenyl steht, andererseits.

Bevorzugte Herstellungsweisen der erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarbonate, einschließlich der Polyestercarbonate, sind das bekannte Grenzflächenverfahren und das bekannte Schmelzeumesterungsverfahren (vgl. z. B. WO 2004/063249 A1, WO 2001/05866 A1, WO 2000/105867, US 5,340,905 A, US 5,097,002 A, US-A 5,717,057 A).

Am meisten bevorzugt als Polycarbonat ist aromatisches Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A.

Der erfindungsgemäßen Polycarbonatformmasse können außer Titandioxid (TiO<sub>2</sub>), und/oder Talkum (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), Dolomit CaMg[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, Kaolinit Al<sub>4</sub>[(OH)<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] und/oder Wollastonit Ca<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] auch noch sonstige Bestandteile zugesetzt werden.

Der Gehalt der sonstigen Bestandteile in der erfindungsgemäß hergestellten Polycarbonatformmasse beträgt von 0 bis 37 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%.

Diese sonstigen Bestandteile sind beispielsweise andere für Polycarbonatformmassen übliche Füllstoffe, andere Thermoplaste, beispielsweise Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere oder auch Polyester, oder andere Additive wie UV-Stabilisatoren, IR-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Antistatika, Farbstoffe und Pigmente in den üblichen Mengen zugesetzt werden; gegebenenfalls können das Entformungsverhalten, das Fließverhalten, und/oder die Flammwidrigkeit noch durch Zusatz externer Entformungsmittel, Fließmittel, und/oder Flammenschutzmittel 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, S. 15–25, und in "Plastics Additives", R. Gächter und H. Müller, Hanser Publishers 1983, beschrieben). Bevorzugt als Stabilisator ist ein Carbonsäureanhydrid modifiziertes alpha-Olefin-Polymer, insbesondere ein Maleinsäureanhydrid modifiziertes alpha-Olefin-Polymer. Solche Carbonsäureanhydrid modifizierten alpha-Olefin-Polymere sind beispielsweise aus der WO2018037037A1 bekannt.

Die vorgenannten Polyester sind von den weiter oben beschriebenen Polyestercarbonaten zu unterscheiden. Bei den Polyestern im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich insbesondere um solche, die in den Abschnitten [0131] bis [0138] der US 2014/357769 A1 beschrieben sind. Der Anteil an Polyester in der Formmasse beträgt maximal 0,9 Gew.-%, bevorzugt maximal 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 0,2 Gew.-%, insbesondere bevorzugt maximal 0,1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0 bis 0,1 Gew.-%. Ganz insbesondere bevorzugt beträgt der Anteil an Polyester in der Formmasse 0 Gew.-%.

Geeignete Additive sind beispielsweise beschrieben in "Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999", im "Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, München 2001".

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  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, Ester von  $\beta$ -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure, Ester von  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, Ester von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylelessigsäure, Amide der  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, geeignete Thiosynergisten, sekundäre Antioxidantien, Phosphite und Phosphonite, Benzofuranone und Indolinone.

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

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

Als Lichtschutzmittel (UV-Absorber) sind geeignet 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoessäuren, Acrylate, sterisch gehinderte Amine, Oxamide sowie 2-(Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine bzw substituierte Hydroxyalkoxyphenyl, 1,3,5-triazole, bevorzugt sind substituierte Benzotriazole wie z. B. 2-(2'-hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butyl-phenyl)benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3'-tert.-butyl-5'-methyl-phenyl)-5-chlorobenzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-tert.-butyl-phenyl)-5-chlorobenzotriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-tert.-octylphenyl)benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert.-amylphenyl)benzotriazol, 2-[2'-hydroxy-3'-(3'',4'',5'',6''-tetrahydrophthalimido-ethyl)-5'-

methylphenyl]-benzotriazol und 2,2'-methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-(2H-benzotriazol-2-yl)phenol].

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

- 5 Diese und andere Stabilisatoren können einzeln oder in Kombinationen verwendet werden und in den genannten Formen dem Polycarbonat zugesetzt werden.

Außerdem können Verarbeitungshilfsmittel wie Entformungsmittel, meist Derivate langkettiger Fettsäuren, zugesetzt werden. Bevorzugt sind z. B. Pentaerythrittrastearat und Glycerinmonostearat. Sie werden allein oder im Gemisch eingesetzt.

- 10 Geeignete flammhemmende Additive sind Phosphatester, d. h. Triphenylphosphat, Resorcindiphosphorsäureester, bromhaltige Verbindungen, wie bromierte Phosphorsäureester, bromierte Oligocarbonate und Polycarbonate, sowie bevorzugt Salze fluorierter organischer Sulfonsäuren.

- 15 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.

- 20 Des weiteren können Farbmittel, wie organische Farbstoffe oder Pigmente oder anorganische Pigmente, IR-Absorber, einzeln, im Gemisch oder auch in Kombination mit Stabilisatoren, Glasfasern, Glas(hohl)kugeln, anorganischen, insbesondere mineralischen, Füllstoffen zugesetzt werden, wobei von diesen mineralischen Füllstoffen auch die Verstärkungsfüllstoffe, insbesondere Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Talkum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), Dolomit  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ , Kaolinit  $\text{Al}_4[(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]]$  und Wollastonit  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , ganz insbesondere Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Talkum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) umfasst sind.
- 25

Die erfindungsgemäße Polycarbonatformmasse, gegebenenfalls in Abmischung mit anderen Thermoplasten und/oder üblichen Additiven, kann überall dort eingesetzt werden, wo bereits bekannte Polycarbonatformmassen eingesetzt werden.

- 30 Ein kontinuierlicher Einwellenknetter weist eine einzelne rotierende Schneckenwelle auf, die synchron zur Rotation eine axiale Hin- und Herbewegung ausführt, sodass eine oszillierende Bewegung, insbesondere eine sinusförmige oszillierende Hin- und Herbewegung, resultiert. Die maximale Länge der Strecke in axialer Richtung, die die Schneckenwelle bei der Hinbewegung

oder auch der Herbewegung zurücklegt, wird auch Hub genannt, wobei die Länge der Strecke, die die Schneckenwelle bei der Hinbewegung zurücklegt gleich der Länge der Strecke ist, die Schneckenwelle bei der Herbewegung zurücklegt.

5 Auf der Schneckenwelle eines kontinuierlichen Einwellenkneters befindet sich eine Schneckenbesatz mit einem Schneckenprofil ähnlich dem Profil der Schnecke eines Einwellenextruders, wie er üblicherweise zur Extrusion von plastischen Formmassen eingesetzt wird, allerdings mit dem Unterschied, dass die Schneckenelemente im überwiegenden Teil des kontinuierlichen Einwellenkneters unterbrochen und damit unterteilt sind, sodass sich sogenannte Knetflügel ausbilden. Der Schneckenbesatz eines kontinuierlichen Einwellenkneters besteht aus  
10 Schneckenelementen, welche modular auf der Schneckenwelle angeordnet werden können. Die Schneckenelemente können verschiedene Längen besitzen sowie Knetflügelprofile mit verschiedenen Geometrien und Steigungen aufweisen. Verwendet werden können sowohl 3- als auch 4-flügelige Schneckenelemente.

15 Im die Schneckenwelle umschließenden Gehäuse befinden sich Knetbolzen, welche ortsfest montiert sind. Üblicherweise befinden sich 3 Reihen (3-flügelig) oder 4 Reihen (4-flügelig) von Knetbolzen entlang des Gehäuses des kontinuierlichen Einwellenkneters. Die Knetbolzen können beispielsweise einen runden oder einen rautenförmigen Querschnitt sowie unterschiedliche Längen und Querschnittsflächen aufweisen.

20 Das Gehäuse und die Schneckenwelle des kontinuierlichen Einwellenkneters können sowohl beheizbar als auch kühlbar ausgeführt sein.

Der Außendurchmesser eines Schneckenelements wird auch als DA bezeichnet. Der Kernradius eines Schneckenelements wird als DI bezeichnet.

25 Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das L/D-Verhältnis der Quotient aus der Länge des Abschnitts der Schneckenwelle, der mit Schneckenelementen besetzt ist, und dem Außendurchmesser eines Schneckenelements.

30 Zum Austrag der Schmelze aus dem kontinuierlichen Einwellenkneten, z.B. über eine Düsenplatte, wird üblicherweise ein separates Austragsorgan verwendet, da der kontinuierliche Einwellenkneten selbst nicht genügend Druck zur Überwindung der Düsenplatte erzeugen kann. Bei dem Austragsorgan kann es sich zum Beispiel um einen Einwellenextruder, einen Zweiwellenextruder oder um eine Schmelzepumpe handeln. Diese Austragsorgane befinden sich hinter dem kontinuierlichen Einwellenkneten, bevorzugt unmittelbar hinter dem kontinuierlichen Einwellenkneten, möglicherweise aber auch von diesem noch beabstandet durch einen Fallschacht oder einen Flansch.

5 Kontinuierliche Einwellenknetzer an und für sich sind beispielsweise bekannt aus: DE1908414A1, DD71190A, sowie aus dem Buch „Einführung in die Kunststoffverarbeitung“, Carl Hanser Verlag, München, 8. Auflage, 2017, Seiten 104-105, der Veröffentlichung „Der Ko-Knetzer in der Plastik-Industrie“ in der Zeitschrift Schweizer Maschinenmarkt, 1960, Seiten 54-61 und dem Buch „Mixing in polymer processing“, Marcel Dekker Inc., 1991, Seiten 200-219.

Auch ist z.B. aus dem Buch „Einführung in die Kunststoffverarbeitung“, Carl Hanser Verlag, München, 8. Auflage, 2017, Seiten 104-105 und dem Buch „Mixing in polymer processing“, Marcel Dekker Inc., 1991, Seiten 200-219 bekannt, dass kontinuierliche Einwellenknetzer eine gute distributive Mischwirkung erbringen.

10 Jedoch ist im Stand der Technik nicht offenbart, dass mit kontinuierliche Einschneckenknetzer eine verbesserte dispersive Mischung erzielt werden kann, also eine Mischung, bei der Teilchen nicht nur in einem Volumen verteilt werden, sondern diese Teilchen zusätzlich noch zerkleinert werden. Auch ist nirgendwo im Stand der Technik offenbart, dass es mit einem kontinuierlichen Einwellenknetzer möglich ist, eine Polycarbonatformmasse enthaltend einen Verstärkungsfüllstoff

15 herzustellen, die verbesserte Eigenschaften aufweist. Insbesondere ist im Stand der Technik nirgendwo ein Verfahren zur Herstellung einer Polycarbonatformmasse enthaltend einen Verstärkungsfüllstoff offenbart, bevorzugt ausgewählt aus ein oder mehreren Mitgliedern der Gruppe umfassend die Mitglieder Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Talkum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), Dolomit  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ , Kaolinit  $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  und Wollastonit  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , bevorzugt ausgewählt aus ein

20 oder mehreren Mitgliedern der Gruppe umfassend die Mitglieder Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Talkum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), wobei der Gehalt an Verstärkungsfüllstoff 3 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 12 bis 32 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Polycarbonatformmasse, und wobei die Polycarbonatformmasse mittels eines kontinuierlichen Einwellenknetzers hergestellt ist.

25 Eine solche erfindungsgemäß hergestellte Polycarbonatformmasse weist bessere Eigenschaften auf als Polycarbonatformmassen, die als Polycarbonatformmassen, die mit Verfahren nach dem Stand der Technik hergestellt wurden, wobei die Polycarbonatformmassen, die nach dem Stand der Technik hergestellt wurden, die gleichen Bestandteile in denselben Anteilen aufweisen, wie die erfindungsgemäß hergestellte Polycarbonatformmasse.

30 Erfindungsgemäß bevorzugt wird ein kontinuierlicher Einwellenknetzer mit einem DA/Hub-Verhältnis von 4 bis 7, besonders bevorzugt von 5,5 bis 6,7.

Weiter erfindungsgemäß bevorzugt weist der kontinuierliche Einwellenknetzer ein L/D-Verhältnis von 9 bis 27, besonders bevorzugt von 15 bis 21 auf.

Weiter erfindungsgemäß bevorzugt weist der kontinuierliche Einwellenknetter ein DA/DI-Verhältnis von 1,5 bis 1,8 auf, besonders bevorzugt von 1,55 bis 1,71.

Weiter erfindungsgemäß bevorzugt weisen die Schneckenelemente des kontinuierlichen Einwellenknetters einen Außendurchmesser DA von 30 bis 200 mm auf.

- 5 Weiter erfindungsgemäß bevorzugt weist der kontinuierliche Einwellenknetter eine Gangtiefe, definiert als  $(DA - DI)/2$ , von 5 bis 92 mm auf.

- Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten kontinuierlichen Einwellenknetter kann es sich beispielsweise um einen Buss Ko-Knetter mit den Bezeichnungen Mx oder MKS oder MDK der Firma Buss AG (Schweiz) als auch um Einwellenknetter mit der Bezeichnung SJW der Fa. Xinda (China) sowie Einwellenknetter mit der Bezeichnung CK der Fa. X-Compound (Schweiz) handeln.
- 10

Auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Formmasse, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird.

Die Formmasse ist nach Abkühlung auf Umgebungstemperatur ohne weitere Verarbeitung zur direkten Verwendung zum Spritzguss verwendbar.

- 15 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmasse zur Herstellung eines Formkörpers, insbesondere eines durch Spritzguss erhältlichen Gegenstands oder einer durch Extrusion der Formmasse erhältlichen Folie oder Platte, oder eines Reflektors für eine Leuchte oder eines Strukturbauteils, beispielsweise für den Automobilbau.

- Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert, ohne dass die Erfindung dadurch auf diese Beispiele beschränkt werden soll.
- 20

### Beispiele

Die in den Vergleichsbeispielen 1.1, 1.2, 3.1, 3.2, 5.1 und 5.2 beschriebenen Versuche wurden mit einem Doppelschneckenextruder ZE60A UTXi der Firma KraussMaffei Berstorff GmbH durchgeführt. Der verwendete Doppelschneckenextruder besitzt einen Gehäuseinnendurchmesser von 65 mm und ein L/D-Verhältnis von 43. Den prinzipiellen Aufbau des verwendeten Extruders zeigt Figur 1. Der Doppelschneckenextruder weist ein aus 11 Teilen bestehendes Gehäuse auf, in welchem 2 gleichsinnig drehende, miteinander kämmende Wellen (nicht gezeigt) angeordnet sind.

In den Beispielen 1.1, 1.2, 3.1, 3.2, 5.1 und 5.2 erfolgte die Dosierung aller Bestandteile der Polycarbonatformmasse über den Haupteinzug in Gehäuse 2 über den abgebildeten Einzugschtrichter 1.

Im Bereich der Gehäuse 2 bis 7 befindet sich eine Förderzone für ein Polycarbonatgranulat, ein Titandioxidpulver sowie die übrigen Formmassenbestandteile.

Im Bereich des Gehäuses 8 befindet sich eine Plastifizierungszone, welche aus verschiedenen zwei- und dreigängigen Knetblöcken verschiedener Breite sowie Zahnblöcken besteht.

Im Bereich der Gehäuse 9 bis 10 befindet sich eine Mischzone, welche aus Knetelementen, Zahnblöcken und Förderelementen besteht.

In Gehäuseteil 11 befindet sich die Entgasungsöffnung 13, welche an eine Absaugvorrichtung (nicht gezeigt) angeschlossen ist.

In Gehäuse 12 befindet sich die Druckaufbauzone und im Anschluss daran eine Düsenplatte mit 29 Löchern.

In den Beispielen 1.1, 1.2, 3.1, 3.2, 5.1 und 5.2 wurden Polycarbonatgranulat und eine Pulvermischung enthaltend Titandioxidpulver mittels handelsüblicher gravimetrischer Differentialdosierwaagen in den Einzugschtrichter 1 dosiert.

Die Granulierung erfolgte in den Beispielen 1.1, 1.2, 3.1, 3.2, 5.1 und 5.2 als Stranggranulierung nach Wasserbadkühlung.

Die Messung der Schmelztemperatur erfolgte in den Beispielen 1.1, 1.2, 3.1, 3.2, 5.1 und 5.2 mittels Einstechen eines Thermoelements in die austretende Schmelze des mittleren Schmelzestrangs direkt vor der Düse.

Die in den erfindungsgemäßen Beispielen 2.1, 2.2, 4, 6 und 7 beschriebenen Versuche wurden mit einem kontinuierlichen Einwellenknetter vom Typ Ko-Knetter Mx 58 der Fa. Buss AG durchgeführt.

Der verwendete Ko-Kneter besitzt einen Gehäuseinnendurchmesser von 58,4 mm, einen Schneckenelemente-Außendurchmesser DA von 57,7 mm im Bereich von Lagerstellen, einen Schneckenelemente-Außendurchmesser DA von 56,3 mm im Bereich außerhalb der Lagerstellen, ein L/D-Verhältnis von 15, ein DA/DI-Verhältnis von 1,55 vom Anfang der Ko-Kneterwelle bis zum Stauring am Ende der Aufschmelzzone, ein DA/DI-Verhältnis von 1,71 nach dem Stauring bis zum Ende der Ko-Kneterwelle sowie ein DA/Hub-Verhältnis von 5,5. Die Gesamtlänge der Bereiche der Lagerstellen beträgt dabei ca. 15 % der Gesamtlänge der Schneckenwelle des kontinuierlichen Einwellenkneters.

Den prinzipiellen Aufbau des verwendeten kontinuierlichen Einwellenkneters zeigt Figur 2. Der kontinuierliche Einwellenkneter weist ein aus 3 Teilen bestehendes Gehäuse auf, in welchem eine sich drehende und gleichzeitig eine axiale Hin- und Herbewegung ausführende Schneckenwelle (nicht gezeigt) angeordnet ist. Die Formmassenbestandteile können dem kontinuierlichen Einwellenkneter über die Einzugstrichter 14 und 15 zugeführt werden.

Zum Austrag der Schmelze aus dem kontinuierlichen Einwellenkneter wird ein Einschneckenextruder (nicht in Figur 2 gezeigt) mit einem Gehäuseinnendurchmesser von 110 mm und einem L/D-Verhältnis von 6 verwendet. Der Einschneckenextruder ist direkt an den kontinuierlichen Einwellenkneter angeflanscht und dient lediglich dem Druckaufbau zur Granulierung der Polycarbonatformmasse. Am Ende des Einschneckenextruders befindet sich eine Düsenplatte mit einem Durchmesser von 118,5 mm zur Ausformung von Schmelzesträngen. In der Düsenplatte befinden sich 66 Bohrungen mit jeweils 3 mm Durchmesser zum Austrag der Schmelze. Die Granulierung der aus der Düsenplatte austretenden Schmelzestränge erfolgte mittels Heißabschlagsgranulierung.

In den Beispielen 2.1 und 2.2 erfolgte die Dosierung aller Bestandteile der Polycarbonatformmasse über den Haupteinzug des kontinuierlichen Einwellenkneters in Gehäuse 16 über den abgebildeten Einzugstrichter 14.

Im Bereich des Gehäuses 16 befindet sich eine Förderzone für ein Polycarbonatgranulat, ein Titandioxidpulver sowie die übrigen Formmassenbestandteile.

Im Bereich des Gehäuses 17 befindet sich eine Plastifizierzone bestehend aus verschiedenen Misch- und Knetelementen. Am Ende der Plastifizierzone direkt vor der Entlüftungsöffnung 19 befindet sich ein Stauring mit einem Innendurchmesser von 43 mm.

Im Bereich des Gehäuses 18 befinden sich eine Förderzone bestehend aus Förderelementen sowie zwei Mischzonen bestehend aus verschiedenen Misch- und Knetelementen; eine am Anfang und eine am Ende des Gehäuses. Weiterhin befindet sich in Gehäuse 18 zwischen den Mischzonen eine Entgasungszone welche aus Förderelementen besteht.

In Gehäuseteil 18 befindet sich die Entgasungsöffnung 20, welche an eine Absaugvorrichtung (nicht gezeigt) angeschlossen ist.

Im Beispiel 4 erfolgte die Dosierung aller Bestandteile der Polycarbonatformmasse über den Haupteinzug in Gehäuse 16 über den abgebildeten Einzugsrichter 14.

5 Im Bereich des Gehäuses 16 befindet sich eine Förderzone für ein Polycarbonatgranulat, ein Titandioxidpulver sowie die übrigen Formmassenbestandteile.

Im Bereich des Gehäuses 17 befindet sich eine Plastifizierzone bestehend aus verschiedenen Misch- und Knetelementen. Am Ende der Plastifizierzone direkt vor der Entlüftungsöffnung 19 befindet sich ein Stauring mit einem Innendurchmesser von 43 mm.

10 Im Bereich des Gehäuses 18 befinden sich eine Förderzone bestehend aus Förderelementen sowie zwei Mischzonen bestehend aus verschiedenen Misch- und Knetelementen; eine am Anfang und eine am Ende des Gehäuses. Weiterhin befindet sich in Gehäuse 18 zwischen den Mischzonen eine Entgasungszone welche aus Förderelementen besteht.

15 In Gehäuseteil 18 befindet sich die Entgasungsöffnung 20, welche an eine Absaugvorrichtung (nicht gezeigt) angeschlossen ist.

Im Beispiel 6 erfolgte die Dosierung aller Bestandteile der Polycarbonatformmasse über den Haupteinzug in Gehäuse 16 über den abgebildeten Einzugsrichter 14.

Im Bereich des Gehäuses 16 befindet sich eine Förderzone für ein Polycarbonatgranulat, ein Titandioxidpulver sowie die übrigen Formmassenbestandteile.

20 Im Bereich des Gehäuses 17 befindet sich eine Plastifizierzone bestehend aus verschiedenen Misch- und Knetelementen. Am Ende der Plastifizierzone direkt vor der Entlüftungsöffnung 19 befindet sich ein Stauring mit einem Innendurchmesser von 43 mm.

25 Im Bereich des Gehäuses 18 befinden sich eine Förderzone bestehend aus Förderelementen sowie zwei Mischzonen bestehend aus verschiedenen Misch- und Knetelementen; eine am Anfang und eine am Ende des Gehäuses. Weiterhin befindet sich in Gehäuse 18 zwischen den Mischzonen eine Entgasungszone welche aus Förderelementen besteht.

In Gehäuseteil 18 befindet sich die Entgasungsöffnung 20, welche an eine Absaugvorrichtung (nicht gezeigt) angeschlossen ist.

30 Im Beispiel 7 erfolgte die Dosierung aller Bestandteile der Polycarbonatformmasse über den Haupteinzug in Gehäuse 16 über den abgebildeten Einzugsrichter 14.

Im Bereich des Gehäuses 16 befindet sich eine Förderzone für ein Polycarbonatgranulat und das Titandioxidpulver.

Im Bereich des Gehäuses 17 befindet sich eine Plastifizierzone bestehend aus verschiedenen Misch- und Knetelementen. Am Ende der Plastifizierzone direkt vor der Entlüftungsöffnung 19 befindet sich ein Stauring mit einem Innendurchmesser von 43 mm.

Im Bereich des Gehäuses 18 befinden sich eine Förderzone bestehend aus Förderelementen sowie zwei Mischzonen bestehend aus verschiedenen Misch- und Knetelementen; eine am Anfang und eine am Ende des Gehäuses. Weiterhin befindet sich in Gehäuse 18 zwischen den Mischzonen eine Entgasungszone welche aus Förderelementen besteht.

In Gehäuseteil 18 befindet sich die Entgasungsöffnung 20, welche an eine Absaugvorrichtung (nicht gezeigt) angeschlossen ist.

Die in den Beispielen 1.1, 1.2, 2.1 und 2.2 hergestellte Polycarbonatformmasse wurde im Anschluss über ein Spritzgussverfahren zu Platten mit glänzender Oberfläche verarbeitet.

Die Formkörper wurden durch Spritzgussverarbeitung auf einer Spritzgussmaschine des Typs FM160 von der Firma Klöckner hergestellt. Diese Spritzgussmaschine besitzt einen Zylinderdurchmesser von 45 mm. Dazu wurden die Polymermischungen bei 110 °C innerhalb von 4 Stunden vorgetrocknet. Die Spritzgussverarbeitung erfolgte unter den für Polycarbonate charakteristischen Bedingungen. Bei der Herstellung von Platten einer Größe von 150 mm x 105 mm x 3,2 mm lagen die Masse- oder Schmelzetemperaturen bei 260°C, die Werkzeugtemperatur bei 80°C, die Zykluszeit bei 43 sec, die Einspritzgeschwindigkeit bei 40 mm/sec und der Staudruck bei 150 bar. Für die Herstellung der Platten wurde ein Spritzgusswerkzeug mit Glanzpolitur (ISO N1) verwendet.

Auftretende Defekte auf den Oberflächen von so hergestellten Spritzgusskörpern wurden durch optische Analysenmethoden identifiziert und quantifiziert. Eine geeignete Messmethode zur quantitativen Erfassung der Oberflächendefekte ist die Betrachtung der Formteilerflächen in einem Auflichtmikroskop – z.B. Zeiss Axioplan 2 motorisiert - durch ein Objektiv mit 2,5-facher Vergrößerung im Hellfeld, bei einer Beleuchtung mit einer Halogen-100-Lichtquelle. Dabei wurde ein Oberflächenbereich der Größe von 4 cm x 4 cm durch mäanderförmiges Scannen betrachtet und es wurden mit einer CCD-Kamera – z.B. Axiocam HRC – Fotos von dieser Oberfläche erzeugt.. Mit einer Bildauswertesoftware – z.B. KS 300 Zeiss – wurde bei den Fotos die Anzahl und Größe der Oberflächendefekte bestimmt. Alle Oberflächendefekte mit einer Größe von wenigstens 10 µm wurden für die Bestimmung der Anzahl der Oberflächendefekte herangezogen. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte für die Anzahl Oberflächendefekte je cm<sup>2</sup> stellen den arithmetischen

Mittelwert der Anzahl der Defekte von wenigstens 10 µm aus Messungen an jeweils 3 Spritzgussplatten dar.

Die optisch so festgestellten Oberflächendefekte auf Formteilen aus Polymermischungen mit den oben genannten Zusammensetzungen werden insbesondere durch Agglomerate oder Aggregate von  
5 Titandioxidteilchen verursacht, die bei der Compoundierung der Komponenten im Extruder unzureichend zerteilt werden.

Die in den Beispielen 3.1, 3.2 und 4 hergestellte Polycarbonatformmasse wurde im Anschluss zu Flachstäben mit einer Länge von 80 mm, einer Breite von 10 mm und einer Dicke von 3 mm sowie zu Stufenplatten mit einer Länge von 75 mm, einer Breite von 50 mm und einer Dicke von 2 mm in  
10 der flachen Hälfte und 3 mm in der dickeren Hälfte spritzgegossen. An den Flachstäben wurde anschließend die Schlagzähigkeit der Polycarbonatformmasse im Schlagversuch nach DIN EN ISO 179 / 1eU bei 23 °C und bei -30 °C bestimmt. Es wurden jeweils 10 Prüfkörper geprüft und aus diesen Ergebnissen der arithmetische Mittelwert bestimmt. Die Stufenplatten wurden anschließend mit einer Kamera fotografiert. Die erzeugten Fotos (siehe Figuren 3 bis 5) wurden visuell  
15 hinsichtlich Anzahl und Größe von Oberflächendefekten beurteilt und in die Güteklassen 1 (hervorragend) bis 6 (schlecht) eingeteilt (vergleiche Tabelle 2). Für die Herstellung der Fotos wurde die in Figur 10 dargestellte Anordnung verwendet, wobei die Beleuchtung der Platte mittels einer Taschenlampe 23 vom Typ UK 4AA eLED CPO-ES der Fa. Underwater Kinetics mit einer Helligkeit von 130 Lumen mit unmittelbar vor der Lichtquelle angeordnetem Diffusor 24  
20 bestehend aus Pergamentpapier (50 g/m<sup>2</sup>) von schräg hinten erfolgte. Der Abstand zwischen Lichtquelle und Stufenplatte betrug 20 cm. Das Licht traf in einem Winkel von 30° zur Stufenplattenoberfläche auf den hinteren linken Bereich der Stufenplatte 21 auf. Die Fotos wurden mit einer digitalen Spiegelreflexkamera 22 vom Typ Canon EOS 80D mit einem angebauten Objektiv vom Typ Canon EF Macro 50mm F2.5 sowie einer Blendenzahl von f/5,6, einer  
25 Belichtungszeit von 1/250 Sekunden und einer ISO-Filmempfindlichkeit von 100 aufgenommen. Die Kamera wurde dabei in direkter Verlängerung axial zur Lichtquelle ausgerichtet, in einem Winkel von 30° zur Stufenplattenoberfläche geneigt und auf den Bereich der Stufenplatte fokussiert, der unmittelbar an den Bereich der Stufenplatte anschloss, der durch die Lichtquelle beleuchtet wurde.

Bei den Beispielen 5.1, 5.2, 6 und 7 wurde die Dispergiertüte des Titandioxidpulvers mittels visueller Bewertung von extrudierten Folien bestimmt. Dazu wurden aus der hergestellten Polycarbonatformmasse mittels einer Folienextrusionsanlage, im Wesentlichen bestehend aus einem Einschneckenextruder mit anschließendem Walzwerk, 150 µm dicke Folien hergestellt. Diese Folien wurden anschließend auf einem handelsüblichen Leuchttisch im Durchlicht mit  
35 aufgelegtem Maßstab mit einer Kamera vom Typ Canon EOS 80D mit einem angebauten Objektiv vom Typ Canon EF Macro 50mm F2.5 sowie einer Blendenzahl von f/5,6, einer Belichtungszeit

von 1/200 Sekunden und einer ISO-Filmempfindlichkeit von 100 fotografiert. Die Kamera wurde dazu in einem 90° Winkel zur Folienoberfläche ausgerichtet und es wurde auf die Folienoberfläche fokussiert. Die Fotos (siehe Figuren 6 bis 9) wurden anschließend visuell hinsichtlich der Anzahl und Größe der sichtbaren nicht vollständig dispergierten Partikel beurteilt und in die Güteklassen 1 (hervorragend) bis 6 (schlecht) eingeteilt (vergleiche Tabelle 2). Für alle Figuren 6 bis 9 gilt: Maßstab: 1 Teilstrich entspricht 1 mm; unvollständig dispergierte Titandioxidpartikel sind als dunkle Stellen im Bild zu erkennen.

Die Mischungsbestandteile, die in den Extruder geführt werden, bestehen bei den Beispielen 1.1, 1.2, 2.1 und 2.2 aus:

- 10 – 93 Gew.-% eines Granulats eines linearen Polycarbonats auf Basis von Bisphenol A mit einer relativen Viskosität  $\eta_{\text{rel}} = 1,24$  (gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel bei 25°C und bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml) und
- 15 – 7 Gew.-% einer Pulvermischung enthaltend 3 Gew.-% eines Titandioxidpulvers (Typ KRONOS 2230 der Fa. Kronos Titan), 3,1982 Gew.-% eines Polycarbonatpulvers eines linearen Polycarbonats auf Basis von Bisphenol A mit einer relativen Viskosität  $\eta_{\text{rel}} = 1,24$  (gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel bei 25°C und bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml) sowie 0,0018 Gew.-% weitere Farbmittel, 0,4 Gew.-% Stabilisatoren und 0,4 Gew.-% Entformungsmittel.

Die Mischungsbestandteile, die in den Extruder geführt werden, bestehen bei den Beispielen 3.1, 3.2 und 4 aus:

- 20 – 79,5 Gew.-% eines linearen Co-Polycarbonats auf Basis von Bisphenol A und Bisphenol TMC im Verhältnis 70 : 30 mol% mit einer relativen Viskosität  $\eta_{\text{rel}} = 1,255$  (gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel bei 25°C und bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml) und einer Melt Volume Rate nach ISO 1133 ( 330°C/2,16 kg) von 6,5 cm<sup>3</sup>/10 min.
- 25 – 10 Gew.-% eines linearen Polycarbonats auf Basis von Bisphenol A mit einer relativen Viskosität  $\eta_{\text{rel}} = 1,31$  (gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel bei 25°C und bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml) und
- 30 – 10 Gew.-% eines Titandioxidpulvers (Typ KRONOS 2230 der Fa. Kronos Titan) und
- 0,5 Gew.-% eines maleinsäureanhydridgepropften Polyolefin-Copolymers (Typ A-C 907P der Firma Honeywell).

Die Mischungsbestandteile, die in den Extruder geführt werden, bestehen bei den Beispielen 5.1, 5.2 und 6 aus:

- 85 Gew.-% eines Granulats eines linearen Polycarbonats auf Basis von Bisphenol A mit einer relativen Viskosität  $\eta_{\text{rel}} = 1,32$  (gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel bei  $25^\circ\text{C}$  und bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml) und
- 15 Gew.-% eines Titandioxidpulvers (Typ KRONOS 2230 der Fa. Kronos Titan).

5 Die Mischungsbestandteile, die in den Extruder geführt werden, bestehen bei Beispiel 7 aus:

- 70 Gew.-% eines Granulats eines linearen Polycarbonats auf Basis von Bisphenol A mit einer relativen Viskosität  $\eta_{\text{rel}} = 1,32$  (gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel bei  $25^\circ\text{C}$  und bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml) und
- 30 Gew.-% eines Titandioxidpulvers (Typ KRONOS 2230 der Fa. Kronos Titan).

## 10 **Vergleichsbeispiel 1.1 und 1.2**

Die Vergleichsbeispiele 1.1 und 1.2 unterscheiden sich hinsichtlich der Drehzahl des Extruders. In Beispiel 1.1 ist die Extruderdrehzahl 600 1/min, in Beispiel 1.2 250 1/min bei gleichem Durchsatz von jeweils 720 kg/h. Dieser Drehzahl-/Durchsatz-Bereich deckt einen für den verwendeten Doppelschneckenextruder üblichen Bereich zwischen niedrigem und hohem Energieeintrag für die compoundierte Formmasse ab. Die Erhöhung der Drehzahl führt nicht zu einer verbesserten Dispergierung, wie man an der höheren Anzahl an Defekten auf der Oberfläche der Spritzgussplatten von Beispiel 1.1 im Vergleich zu den Platten von Beispiel 1.2 erkennen kann (siehe Tabelle 1), allerdings zu einer um  $43^\circ\text{C}$  höheren Schmelzetemperatur, was in für den Fachmann bekannter Weise Polymerabbau begünstigt.

## 20 **Beispiele 2.1 und 2.2 (erfindungsgemäß)**

Ziel der erfindungsgemäßen Beispiele 2.1 und 2.2 war es, eine mindestens vergleichbare Oberflächengüte wie in den Vergleichsbeispielen 1.1 und 1.2 zu erreichen bei allerdings deutlich niedrigerer Schmelzetemperatur. Dazu wurden Drehzahlen und Durchsätze des erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt, welche den für den verwendeten kontinuierlichen Einwellenknetter üblichen Bereich zwischen niedrigem und hohem Energieeintrag abdecken. Wie in Tabelle 1 zu erkennen ist, konnte mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Anzahl der Oberflächendefekte deutlich verringert werden bei gleichzeitig signifikant niedrigerer Schmelzetemperatur.

## **Vergleichsbeispiele 3.1 und 3.2**

Die Vergleichsbeispiele 3.1 und 3.2 unterscheiden sich hinsichtlich der Drehzahl des Extruders. In Beispiel 3.1 ist die Extruderdrehzahl 200 1/min, in Beispiel 1.2 300 1/min bei gleichem Durchsatz von jeweils 450 kg/h. Dieser Drehzahl-/Durchsatz-Bereich deckt einen für den verwendeten

Doppelschneckenextruder üblichen Bereich zwischen niedrigem und hohem Energieeintrag für die compoundingierte Formmasse ab.

#### **Beispiel 4 (erfindungsgemäß)**

Ziel des erfindungsgemäßen Beispiels 4 war es, eine höhere Schlagzähigkeit der Flachstäbe sowie eine bessere Oberflächenqualität der spritzgegossenen Stufenplatten als in den Vergleichsbeispielen 3.1 und 3.2 zu erreichen bei vergleichbarer oder niedrigerer Schmelzetemperatur. Wie dem Fachmann bekannt ist, wird eine höhere Schlagzähigkeit sowie eine bessere Oberflächenqualität bei gleicher Formmassenzusammensetzung durch eine bessere Dispergierung der in der Formmasse enthaltenen Titandioxid-Partikel erreicht. Dazu wurden eine hohe Drehzahl von 600 1/min und ein Durchsatz von 150 kg/h des erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt. Wie in Tabelle 1 zu erkennen ist, konnte mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Schlagzähigkeit deutlich erhöht werden bei gleichzeitig niedrigerer Schmelzetemperatur (Beispiel 4 gegenüber Beispiel 3.2) bzw. bei leicht höherer Schmelzetemperatur konnte die Schlagzähigkeit um mindestens 60% gesteigert werden (nicht gebrochene Flachstäbe besitzen eine Schlagzähigkeit von mindestens 250 kJ/m<sup>2</sup>). Außerdem konnte die Oberflächengüte der Stufenplatten entscheidend verbessert werden trotz niedrigerer bzw. leicht erhöhter Schmelzetemperatur, d.h. geringerem bzw. leicht höherem Energieeintrag.

#### **Vergleichsbeispiele 5.1 und 5.2**

Die Vergleichsbeispiele 5.1 und 5.2 unterscheiden sich hinsichtlich der Drehzahl des Extruders. In Beispiel 5.1 ist die Extruderdrehzahl 600 1/min, in Beispiel 5.2 225 1/min bei gleichem Durchsatz von jeweils 690 kg/h. Dieser Drehzahl-/Durchsatz-Bereich deckt einen für den verwendeten Doppelschneckenextruder üblichen Bereich zwischen niedrigem und hohem Energieeintrag für die compoundingierte Formmasse ab. Die Erhöhung der Drehzahl führt zu einer verbesserten Dispergierung, wie man an der niedrigeren Anzahl an Defekten auf der Oberfläche der Spritzgussplatten von Beispiel 5.1 im Vergleich zu den Platten von Beispiel 5.2 erkennen kann (siehe Tabelle 1 sowie Figur 6 und Figur 7), allerdings zu einer um 58 °C höheren Schmelzetemperatur, was in für den Fachmann bekannter Weise Polymerabbau begünstigt.

#### **Beispiel 6 (erfindungsgemäß)**

Ziel des erfindungsgemäßen Beispiels 6 war es, eine bessere Oberflächenqualität der Folien als in den Vergleichsbeispielen 5.1 und 5.2 zu erreichen bei vergleichbarer oder niedrigerer Schmelzetemperatur. Wie dem Fachmann bekannt ist, wird eine bessere Oberflächenqualität bei gleicher Formmassenzusammensetzung durch eine bessere Dispergierung der in der Formmasse enthaltenen Titandioxid-Partikel erreicht. Dazu wurden eine hohe Drehzahl von 650 1/min und ein Durchsatz von 160 kg/h des erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt. Wie in Tabelle 1 und Figur 8

zu erkennen ist, konnte mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Oberflächengüte der Folie entscheidend verbessert werden bei gleichzeitig um 70 °C niedrigerer Schmelztemperatur, d.h. wesentlich geringerem Energieeintrag.

#### **Beispiel 7 (erfindungsgemäß)**

- 5 Ziel des erfindungsgemäßen Beispiels 6 war es, bei einem im Vergleich zu dem erfindungsgemäßen Beispiel 6 verdoppelten Titandioxidanteil eine vergleichbare Oberflächenqualität der Folie und eine bessere als in den Vergleichsbeispielen 5.1 und 5.2 zu erreichen bei vergleichbarer oder niedrigerer Schmelztemperatur als in den Vergleichsbeispielen. Dazu wurden eine Drehzahl von 400 1/min und ein Durchsatz von 150 kg/h des
- 10 erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt. Wie in Tabelle 1 und Figur 9 zu erkennen ist, konnte mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Oberflächengüte der Folie im Vergleich zu dem erfindungsgemäßen Beispiel 6 sogar noch gesteigert werden bei vergleichbarer Schmelztemperatur. Im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen 5.1 und 5.2 wurde die Oberflächengüte trotz eines verdoppelten Titandioxidanteils wesentlich verbessert bei gleichzeitig
- 15 um 68 °C niedrigerer Schmelztemperatur.

| Nr  |                 | Gehalt<br>Verstärkerfüll-<br>stoff | Durchsatz | Drehzahl | Schmelze-<br>temperatur | Schlagzähigkeit<br>DIN EN ISO 179 / 1eU |                               | Oberflächendefekte                                    | Dispergiertüte                         | Zugehörige Figur |
|-----|-----------------|------------------------------------|-----------|----------|-------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------|
|     |                 |                                    |           |          |                         | bei 23 °C                               | bei -30 °C                    | Arithmetischer Mittelwert aus<br>Messung an 3 Platten | (nach Klassifizierung in<br>Tabelle 2) |                  |
|     |                 | Gew.-%                             | kg/h      | 1/min    | °C                      | kJ/m <sup>2</sup>                       | kJ/m <sup>2</sup>             | Defekte/cm <sup>2</sup>                               |                                        |                  |
| 1.1 | Vergleich       | 3                                  | 720       | 600      | 338                     |                                         |                               | 145                                                   |                                        |                  |
| 1.2 | Vergleich       | 3                                  | 720       | 250      | 295                     |                                         |                               | 131                                                   |                                        |                  |
| 2.1 | erfindungsgemäß | 3                                  | 200       | 400      | 277                     |                                         |                               | 107                                                   |                                        |                  |
| 2.2 | erfindungsgemäß | 3                                  | 275       | 600      | 285                     |                                         |                               | 100                                                   |                                        |                  |
| 3.1 | Vergleich       | 10                                 | 450       | 200      | 350                     | 150                                     | 116                           |                                                       | 6                                      | 3                |
| 3.2 | Vergleich       | 10                                 | 450       | 300      | 367                     | 188                                     | 184                           |                                                       | 4                                      | 4                |
| 4   | erfindungsgemäß | 10                                 | 150       | 600      | 357                     | nicht<br>gebrochen (><br>250)           | nicht<br>gebrochen (><br>250) |                                                       | 1                                      | 5                |
| 5.1 | Vergleich       | 15                                 | 690       | 600      | 386                     |                                         |                               |                                                       | 4                                      | 6                |
| 5.2 | Vergleich       | 15                                 | 690       | 225      | 328                     |                                         |                               |                                                       | 6                                      | 7                |
| 6   | erfindungsgemäß | 15                                 | 160       | 650      | 316                     |                                         |                               |                                                       | 2                                      | 8                |
| 7   | erfindungsgemäß | 30                                 | 150       | 400      | 318                     |                                         |                               |                                                       | 1                                      | 9                |

Tabelle 1

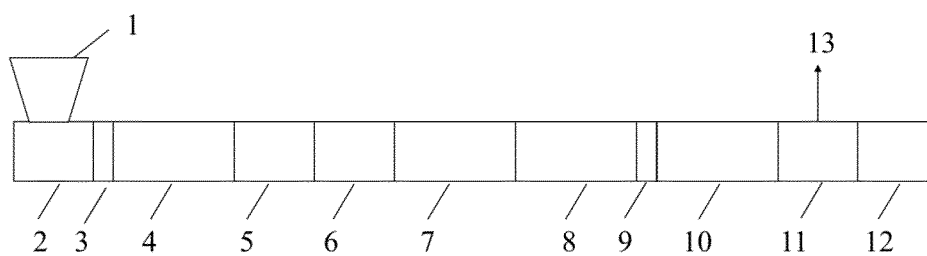
| Dispergiertgüte<br>Klassifizierung |              |  | Agglomerate |            |            |
|------------------------------------|--------------|--|-------------|------------|------------|
|                                    |              |  | Groß        | Mittel     | Klein      |
| <b>1</b>                           | hervorragend |  | keine       | keine      | keine      |
| <b>2</b>                           | gut          |  | keine       | keine      | vereinzelt |
| <b>3</b>                           | befriedigend |  | keine       | vereinzelt | einige     |
| <b>4</b>                           | ausreichend  |  | vereinzelt  | vereinzelt | einige     |
| <b>5</b>                           | mäßig        |  | vereinzelt  | einige     | einige     |
| <b>6</b>                           | schlecht     |  | einige      | einige     | einige     |

Tabelle 2

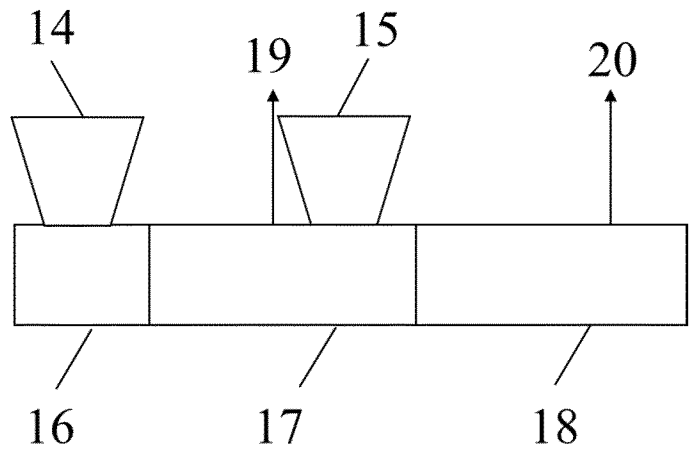
**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung einer Formmasse, enthaltend folgende Bestandteile:  
97 bis 60 Gew.-% Polycarbonat,  
3 bis 40 Gew.-% Verstärkungsfüllstoff,  
5 0 bis 37 Gew.-% sonstige Bestandteile,  
wobei die Summe der Bestandteile 100 Gew.-% beträgt, und wobei die Formmasse in einem kontinuierlichen Einwellenknetzer compoundiert wird,  
wobei  
der Verstärkerfüllstoff ausgewählt ist aus ein oder mehreren Mitgliedern der Gruppe  
10 umfassend die Mitglieder Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Talkum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), Dolomit  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ , Kaolinit  $\text{Al}_4[(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  und Wollastonit  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , bevorzugt ausgewählt aus ein oder mehreren Mitgliedern der Gruppe umfassend die Mitglieder Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Talkum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ),  
und wobei  
15 der Anteil an Polyester in der Formmasse maximal 0,9 Gew.-% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Formmasse 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 32 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% Verstärkerfüllstoff und 90 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 88 bis 68 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 85 bis 70 Gew.-% Polycarbonat enthält, wobei die Summe der Bestandteile 100 Gew.-% beträgt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Formmasse 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, sonstige Bestandteile enthält, wobei die Summe der Bestandteile 100 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Anteil an Polyester in der Formmasse maximal 0,5 Gew.-%, bevorzugt maximal 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt  
25 maximal 0,1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0 Gew.-% beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist:
  - (1) Zugeben von Polycarbonat, Verstärkungsfüllstoff und gegebenenfalls sonstigen  
30 Bestandteilen in einen kontinuierlichen Einwellenknetzer;
  - (2) Compoundieren von Polycarbonat und Verstärkungsfüllstoff und gegebenenfalls sonstigen Bestandteilen mit dem kontinuierlichen Einwellenknetzer.

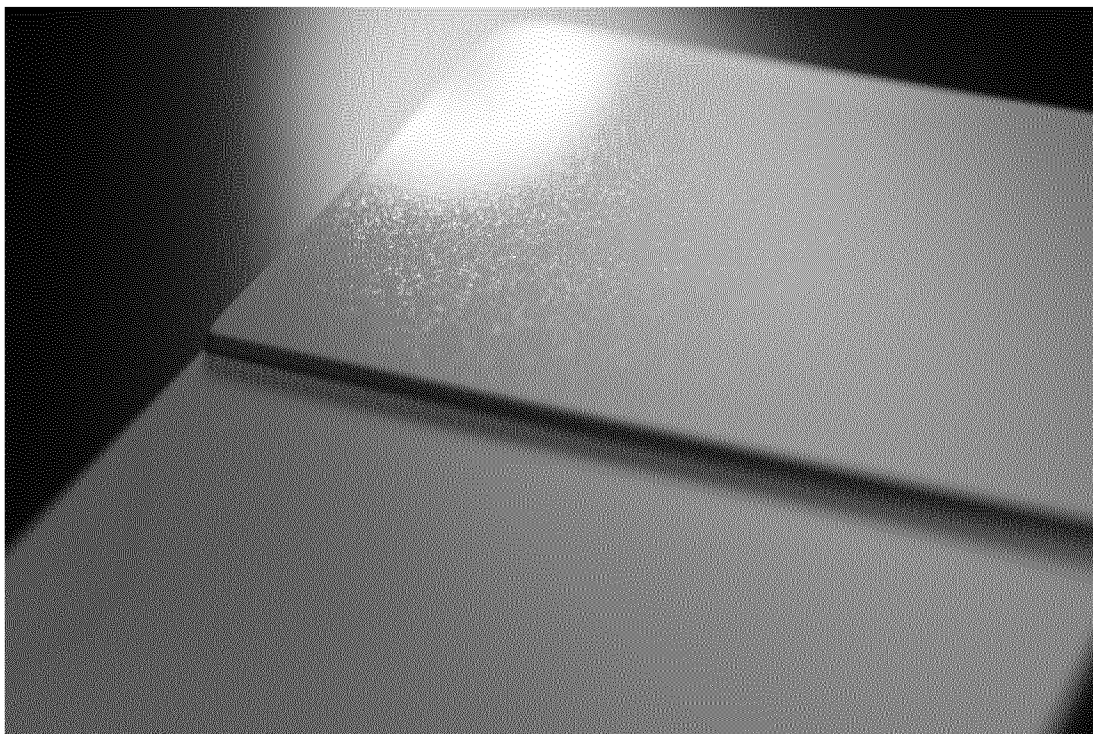
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Zugabe des Verstärkerfüllstoffs entweder vor dem Aufschmelzen des Polycarbonats oder nach dem Aufschmelzen des Polycarbonats oder sowohl vor als auch nach dem Aufschmelzen des Polycarbonats erfolgt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der kontinuierlichen Einwellenknetter ein L/D-Verhältnis von 9 bis 27, besonders bevorzugt von 15 bis 21, aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der kontinuierlichen Einwellenknetter ein DA/DI-Verhältnis von 1,5 bis 1,8 auf, bevorzugt von 1,55 bis 1,71, aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der kontinuierliche Einwellenknetter ein DA/Hub-Verhältnis von 4 bis 7, besonders bevorzugt von 5,5 bis 6,7, aufweist.
- 10 10. Formmasse, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Formmasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach Abkühlung ohne weitere Verarbeitung zu Spritzguss verwendbar ist.
12. Verwendung einer Formmasse nach Anspruch 10 oder 11 zur Herstellung eines Formkörpers, insbesondere eines durch Spritzguss erhältlichen Gegenstands oder einer  
15 durch Extrusion der Formmasse erhältlichen Folie oder Platte, oder eines Reflektors für eine Leuchte oder eines Strukturbauteils.



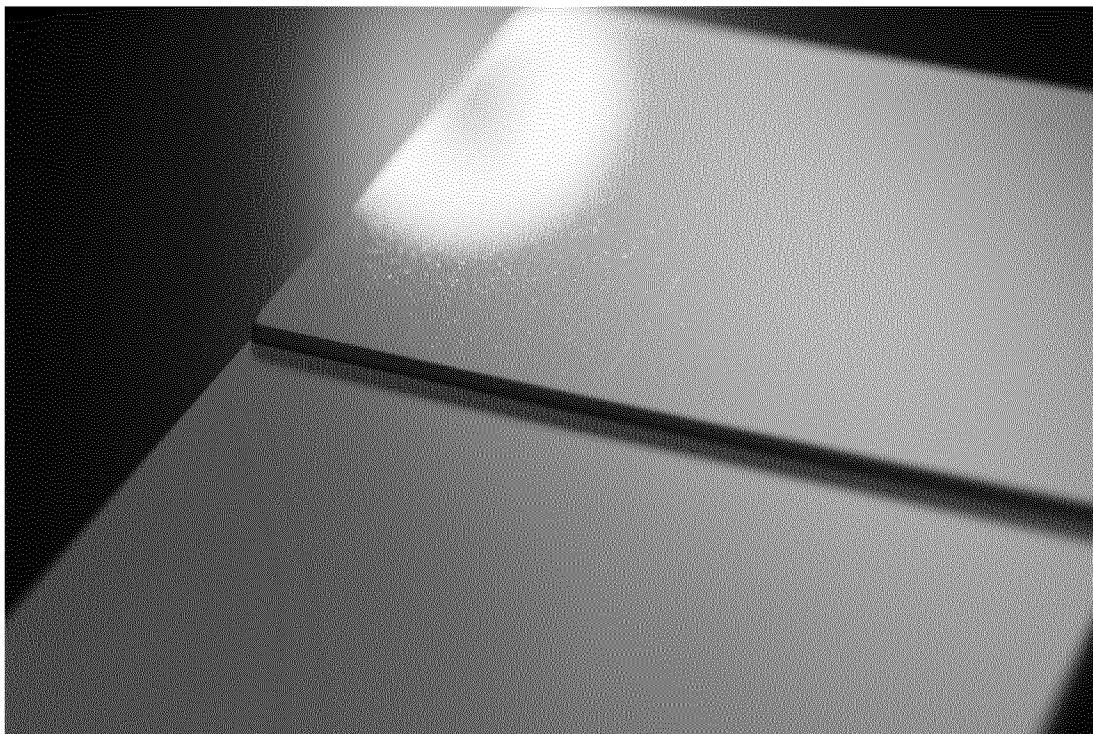
Figur 1



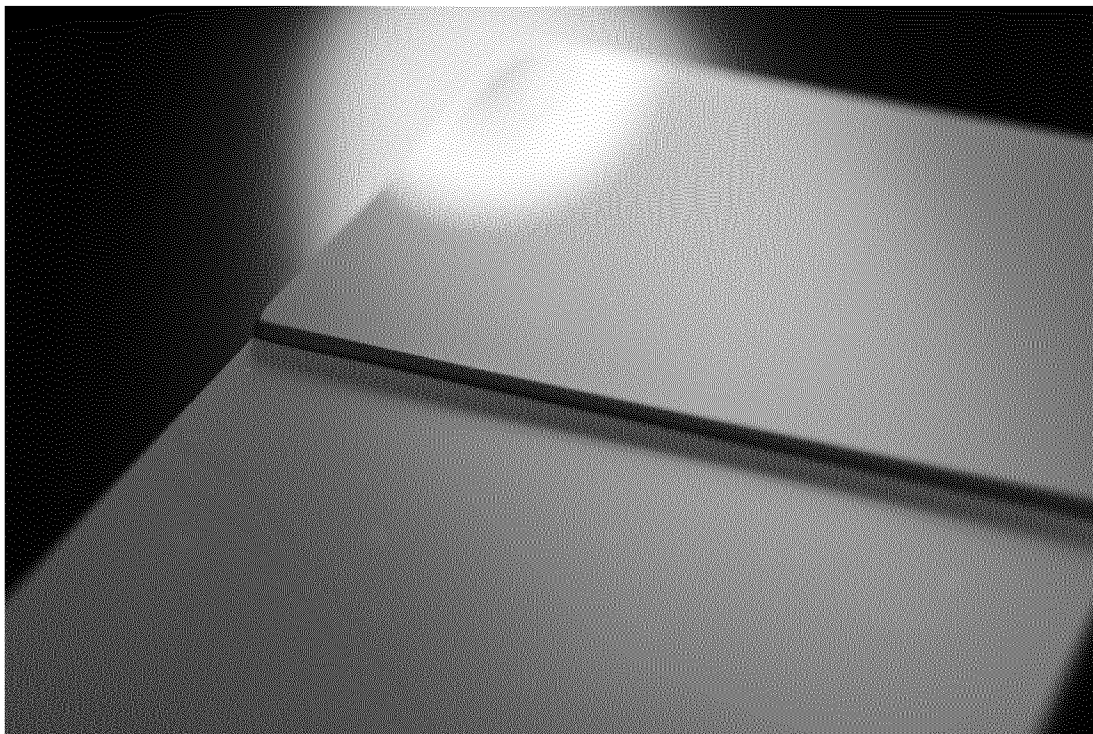
Figur 2



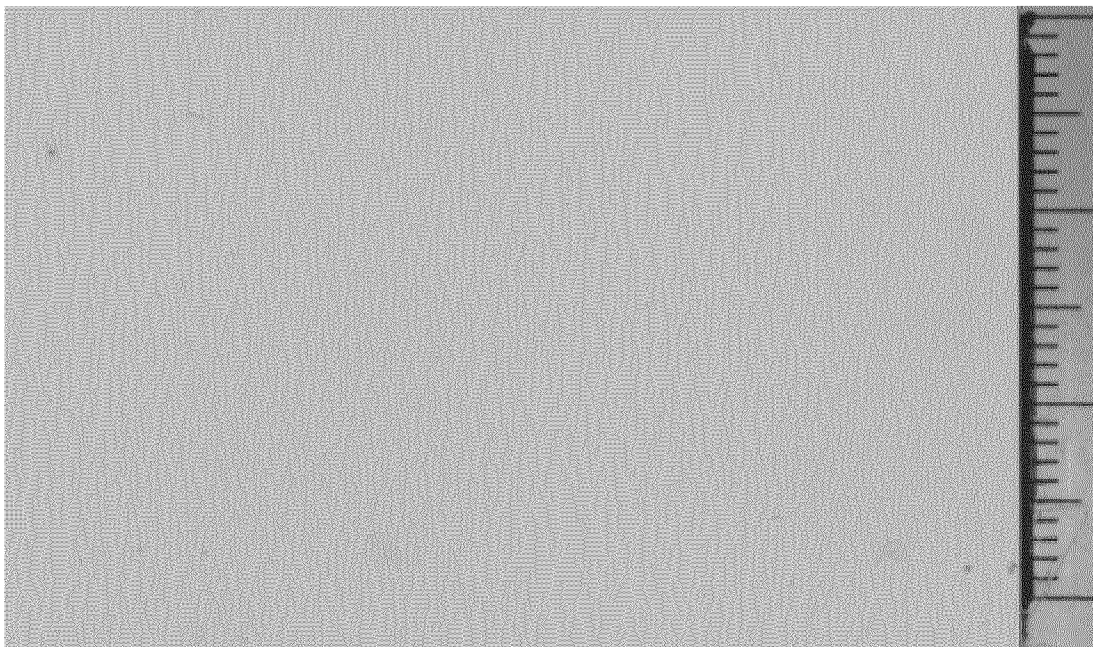
Figur 3



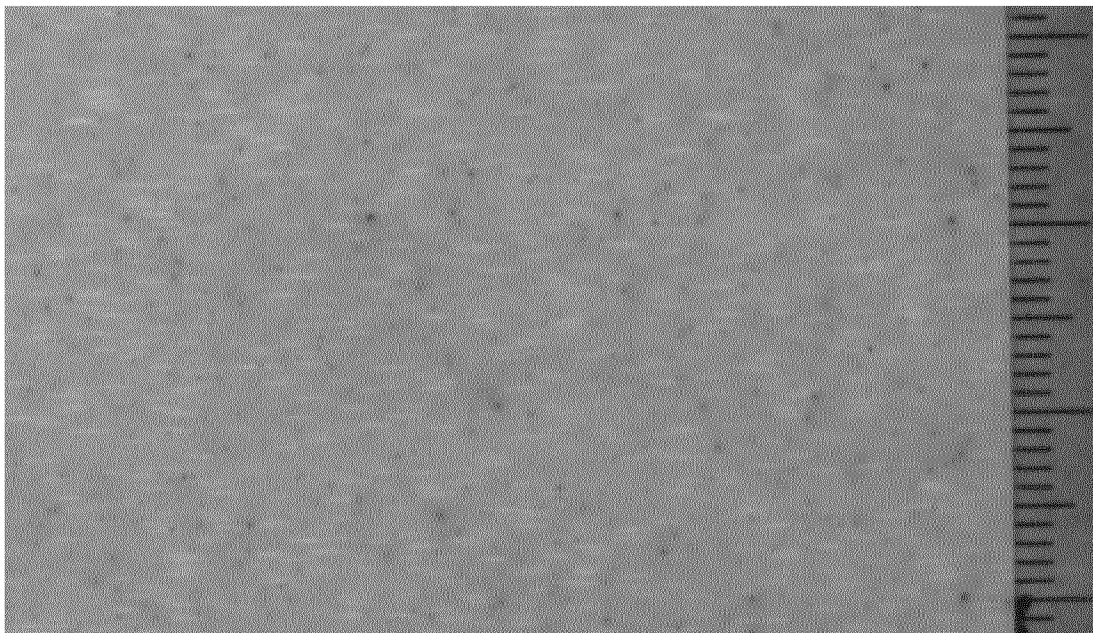
Figur 4



Figur 5



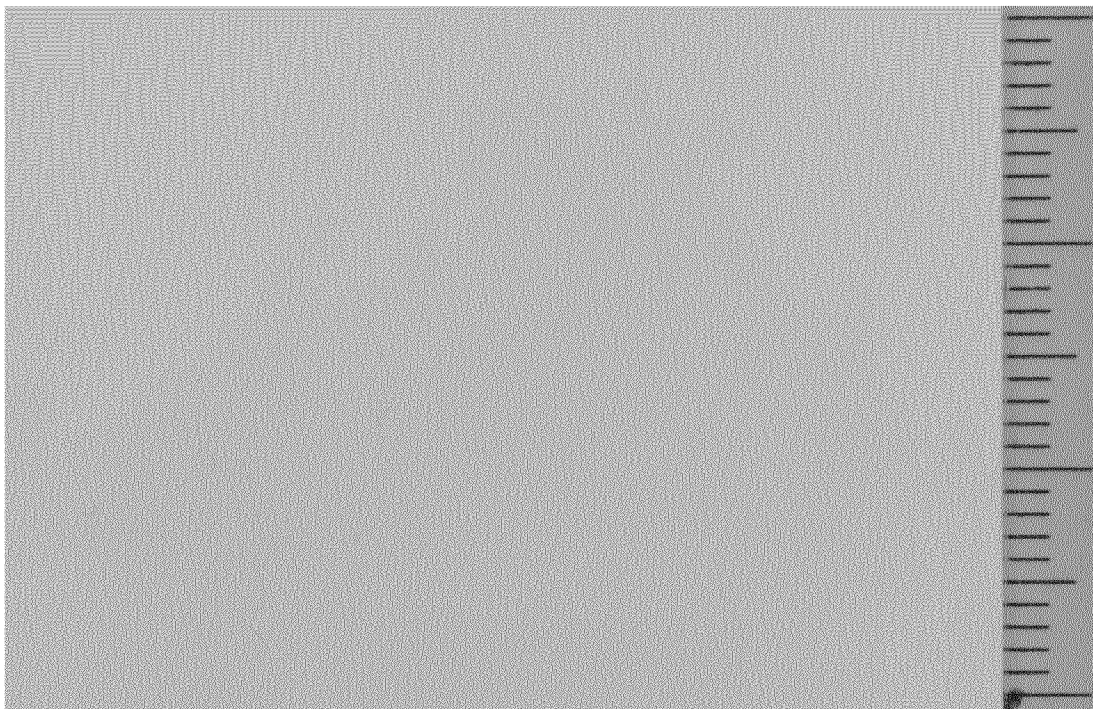
Figur 6



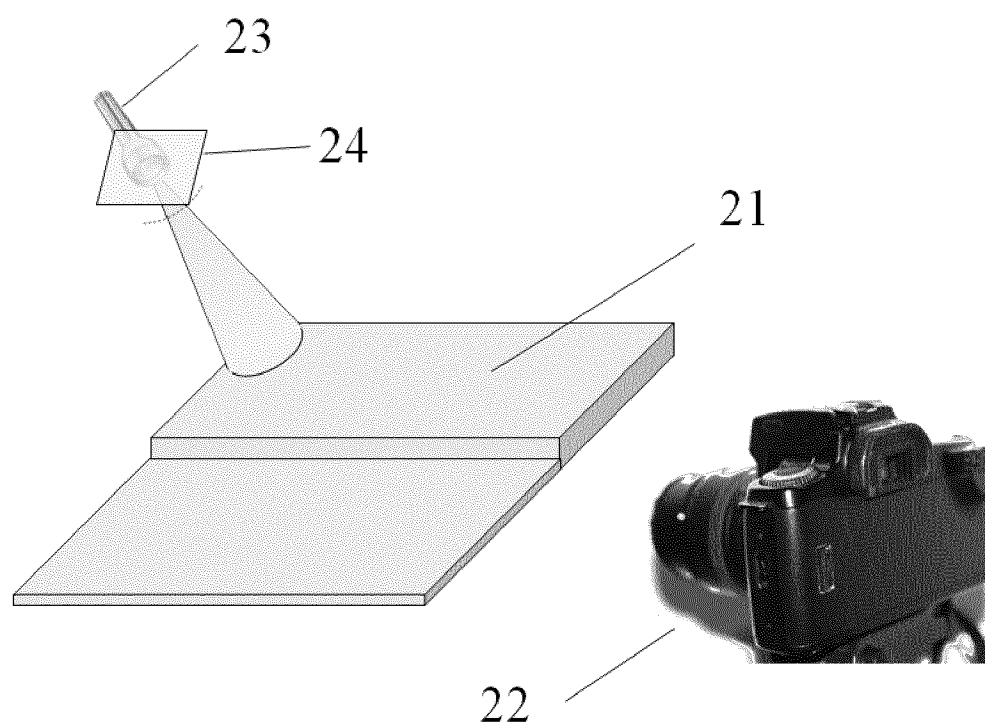
Figur 7



Figur 8



Figur 9



Figur 10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2019/082498****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*C08K 3/00*(2018.01)i; *C08K 3/22*(2006.01)i; *C08K 3/26*(2006.01)i; *C08K 3/34*(2006.01)i; *C08K 5/00*(2006.01)i; *C08L 69/00*(2006.01)i; *C08K 3/013*(2018.01)i; *B29B 7/40*(2006.01)i; *B29B 7/88*(2006.01)i; *B29B 7/90*(2006.01)i; *C08J 3/00*(2006.01)i; *B29C 48/00*(2019.01)i; *B29B 7/82*(2006.01)i; *B29B 7/72*(2006.01)i; *B29B 7/60*(2006.01)i; *B29B 7/46*(2006.01)i; *B29B 7/42*(2006.01)i; *B29B 7/00*(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J; C08K; C08L; C09J; B29B

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | US 2011260116 A1 (PLEE DOMINIQUE [FR] ET AL) 27 October 2011 (2011-10-27)<br>abstract; claims 1-14; example 5; table 1<br>paragraphs [0048], [0078], [0085], [0106], [0107] | 1-12                  |
| Y         | US 2014357769 A1 (ZHENG YUN [CN] ET AL) 04 December 2014 (2014-12-04)<br>abstract; claims 1,20<br>paragraphs [0216], [0217], [0257] - [0266]                                | 1-12                  |
| X         | EP 2639271 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 18 September 2013 (2013-09-18)                                                                                                       | 10-12                 |
| Y         | abstract; claims 1,7,8<br>paragraph [0050]                                                                                                                                  | 1-12                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

**27 January 2020**

Date of mailing of the international search report

**04 February 2020**

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office  
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk  
Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

**Schütte, Maya**

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2019/082498**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |             |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|-------------|----|--------------------------------------|
| US                                        | 2011260116 | A1 | 27 October 2011                      | CN                      | 102947372   | A  | 27 February 2013                     |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2561011     | A1 | 27 February 2013                     |
|                                           |            |    |                                      | FR                      | 2959231     | A1 | 28 October 2011                      |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20130092420 | A  | 20 August 2013                       |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2011260116  | A1 | 27 October 2011                      |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2011131890  | A1 | 27 October 2011                      |
| US                                        | 2014357769 | A1 | 04 December 2014                     | CN                      | 105264017   | A  | 20 January 2016                      |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 3004244     | A1 | 13 April 2016                        |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20160016963 | A  | 15 February 2016                     |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2014357769  | A1 | 04 December 2014                     |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2014195874  | A1 | 11 December 2014                     |
| EP                                        | 2639271    | A1 | 18 September 2013                    | CN                      | 103189450   | A  | 03 July 2013                         |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2639271     | A1 | 18 September 2013                    |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 5706667     | B2 | 22 April 2015                        |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2012102179  | A  | 31 May 2012                          |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20130132425 | A  | 04 December 2013                     |
|                                           |            |    |                                      | TW                      | 201219490   | A  | 16 May 2012                          |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2013303672  | A1 | 14 November 2013                     |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2012063652  | A1 | 18 May 2012                          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/082498

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     |                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------|--------------------|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     |                    |
| INV.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | C08K3/00                                                                                                                                                                                | C08K3/22  | C08K3/26                                            | C08K3/34           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | C08L69/00                                                                                                                                                                               | C08K3/013 | B29B7/40                                            | B29B7/88           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | C08J3/00                                                                                                                                                                                | B29C48/00 | B29B7/82                                            | B29B7/72           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     | B29B7/60           |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     |                    |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     |                    |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     |                    |
| C08J C08K C08L C09J B29B                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     |                    |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     |                    |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     |                    |
| EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     |                    |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     |                    |
| Kategorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                      |           |                                                     | Betr. Anspruch Nr. |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US 2011/260116 A1 (PLEE DOMINIQUE [FR] ET AL) 27. Oktober 2011 (2011-10-27)<br>Zusammenfassung; Ansprüche 1-14; Beispiel 5; Tabelle 1<br>Absätze [0048], [0078], [0085], [0106], [0107] |           |                                                     | 1-12               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US 2014/357769 A1 (ZHENG YUN [CN] ET AL) 4. Dezember 2014 (2014-12-04)<br>Zusammenfassung; Ansprüche 1,20<br>Absätze [0216], [0217], [0257] - [0266]                                    |           |                                                     | 1-12               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | EP 2 639 271 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 18. September 2013 (2013-09-18)                                                                                                                |           |                                                     | 10-12              |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Zusammenfassung; Ansprüche 1,7,8<br>Absatz [0050]                                                                                                                                       |           |                                                     | 1-12               |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     |                    |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"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)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"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<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |                                                                                                                                                                                         |           |                                                     |                    |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                         |           | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |                    |
| 27. Januar 2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                         |           | 04/02/2020                                          |                    |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                         |           | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Schütte, Maya  |                    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/082498

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung |    | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |  | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|----|-------------------------------|----|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| US 2011260116                                      | A1 | 27-10-2011                    | CN | 102947372 A                       |  | 27-02-2013                    |
|                                                    |    |                               | EP | 2561011 A1                        |  | 27-02-2013                    |
|                                                    |    |                               | FR | 2959231 A1                        |  | 28-10-2011                    |
|                                                    |    |                               | KR | 20130092420 A                     |  | 20-08-2013                    |
|                                                    |    |                               | US | 2011260116 A1                     |  | 27-10-2011                    |
|                                                    |    |                               | WO | 2011131890 A1                     |  | 27-10-2011                    |
| -----                                              |    |                               |    |                                   |  |                               |
| US 2014357769                                      | A1 | 04-12-2014                    | CN | 105264017 A                       |  | 20-01-2016                    |
|                                                    |    |                               | EP | 3004244 A1                        |  | 13-04-2016                    |
|                                                    |    |                               | KR | 20160016963 A                     |  | 15-02-2016                    |
|                                                    |    |                               | US | 2014357769 A1                     |  | 04-12-2014                    |
|                                                    |    |                               | WO | 2014195874 A1                     |  | 11-12-2014                    |
| -----                                              |    |                               |    |                                   |  |                               |
| EP 2639271                                         | A1 | 18-09-2013                    | CN | 103189450 A                       |  | 03-07-2013                    |
|                                                    |    |                               | EP | 2639271 A1                        |  | 18-09-2013                    |
|                                                    |    |                               | JP | 5706667 B2                        |  | 22-04-2015                    |
|                                                    |    |                               | JP | 2012102179 A                      |  | 31-05-2012                    |
|                                                    |    |                               | KR | 20130132425 A                     |  | 04-12-2013                    |
|                                                    |    |                               | TW | 201219490 A                       |  | 16-05-2012                    |
|                                                    |    |                               | US | 2013303672 A1                     |  | 14-11-2013                    |
|                                                    |    |                               | WO | 2012063652 A1                     |  | 18-05-2012                    |
| -----                                              |    |                               |    |                                   |  |                               |