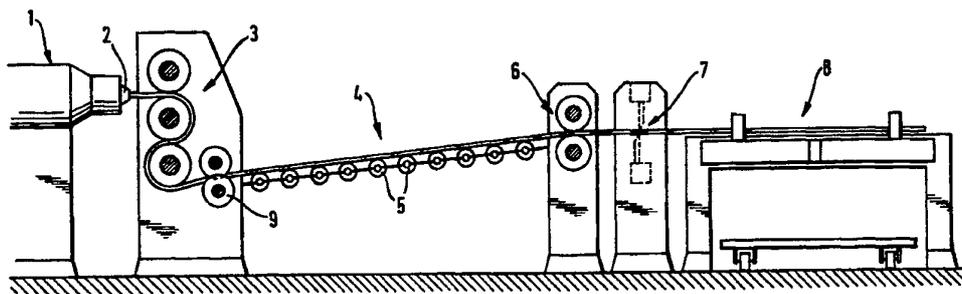



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B29D 7/01, B29C 43/22</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/04948</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Februar 1997 (13.02.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03089</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juli 1996 (15.07.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 28 336.8 2. August 1995 (02.08.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brünigstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MURSCHALL, Ursula [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 15, D-55283 Nierstein (DE). GAWRISCH, Wolfgang [DE/DE]; Am Dalberger 10, D-55296 Gau-Bischofsheim (DE). BRUNOW, Rainer [DE/DE]; Weingasse 5, D-65817 Eppstein (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: AMORPHOUS, TRANSPARENT PLATE OF A CRYSTALLISABLE THERMOPLAST WITH A HIGH STANDARD VISCOSITY

(54) Bezeichnung: AMORPHE, TRANSPARENTE PLATTE AUS EINEM KRISTALLISIERBAREN THERMOPLAST MIT HOHER STANDARDVISKOSITÄT



(57) Abstract

The invention relates to a transparent, amorphous plate with a thickness in the 1 to 20 mm range, having as its main component a crystallisable thermoplast and in which the crystallisable thermoplast has a standard viscosity SV (DCE) in the 1800 to 6000 range, a process for its production and its use.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine transparente, amorphe Platte mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß der kristallisierbare Thermoplast eine Standardviskosität SV (DCE) aufweist, die im Bereich von 1800 bis 6000 liegt, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LU	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LT	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Amorphe, transparente Platte aus einem kristallisierbaren Thermoplast mit hoher Standardviskosität

Die Erfindung betrifft eine amorphe, transparente Platte aus einem kristallisierbaren Thermoplast mit hoher Standardviskosität, deren Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm liegt. Die Platte zeichnet sich durch sehr gute optische und mechanische Eigenschaften aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Platte und ihre Verwendung.

Amorphe, transparente Platten mit einer Dicke zwischen 1 und 20 mm sind hinreichend bekannt. Diese flächigen Gebilde bestehen aus amorphen, nicht kristallisierbaren Thermoplasten. Typische Beispiele für derartige Thermoplaste, die zu Platten verarbeitet werden, sind z.B. Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Diese Halbzeuge werden auf sogenannten Extrusionsstraßen hergestellt (vgl. Polymer Werkstoffe, Band II, Technologie 1, S. 136, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984). Das Aufschmelzen des pulver- oder granulatförmigen Rohstoffes erfolgt in einem Extruder. Die amorphen Thermoplaste sind nach der Extrusion infolge der mit abnehmender Temperatur stetig steigenden Viskosität leicht über Glättwerke oder andere Ausformwerkzeuge umzuformen. Amorphe Thermoplaste besitzen dann nach der Ausformung eine hinreichende Stabilität, d. h. eine hohe Viskosität, um im Kalibrierwerkzeug "von selbst zu stehen". Sie sind aber noch weich genug um sich vom Werkzeug formen zu lassen. Die Schmelzviskosität und Eigensteife von amorphen Thermoplasten ist im Kalibrierwerkzeug so hoch, daß das Halbzeug nicht vor dem Abkühlen im Kalibrierwerkzeug zusammenfällt. Bei leicht zersetzbaren Werkstoffen wie z. B. PVC sind bei der Extrusion besondere Verarbeitungshilfen, wie z. B. Verarbeitungsstabilisatoren gegen Zersetzung und Gleitmittel gegen zu hohe innere Reibung und damit unkontrollierbare Erwärmung notwendig. Äußere Gleitmittel sind erforderlich um das Hängenbleiben an Wänden und Walzen zu verhindern.

Bei der Verarbeitung von PMMA wird z. B. zwecks Feuchtigkeitsentzug ein Entgasungsextruder eingesetzt.

Bei der Herstellung von transparenten Platten aus amorphen Thermoplasten sind z. T. kostenintensive Additive erforderlich, die teilweise migrieren und zu Produktionsproblemen infolge von Ausdampfungen und zu Oberflächenbelägen auf dem Halbzeug führen können. PVC-Platten sind schwer oder nur mit speziellen Neutralisations- bzw. Elektrolyseverfahren recyklierbar. PC- und PMMA-Platten sind ebenfalls schlecht und nur unter Verlust oder extremer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften recyklierbar.

Neben diesen Nachteilen besitzen PMMA-Platten auch eine extrem schlechte Schlagzähigkeit und zersplittern bei Bruch oder mechanischer Belastung. Daneben sind PMMA-Platten leicht brennbar, so daß sie beispielsweise für Innenanwendungen und im Messebau nicht eingesetzt werden können.

PMMA- und PC-Platten sind außerdem nicht kaltformbar. Beim Kaltformen zerbrechen PMMA-Platten in gefährliche Splitter. Beim Kaltformen von PC-Platten treten Haarrisse und Weißbruch auf.

In der EP-A-0 471 528 wird ein Verfahren zum Formen eines Gegenstandes aus einer Polyethylenterephthalat (PET)-Platte beschrieben. Die intrinsische Viskosität des eingesetzten PET liegt im Bereich von 0,5 bis 1,2. Die PET-Platte wird in einer Tiefziehform beidseitig in einem Temperaturbereich zwischen der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur wärmebehandelt. Die geformte PET-Platte wird aus der Form herausgenommen, wenn das Ausmaß der Kristallisation der geformten PET-Platte im Bereich von 25 bis 50 % liegt. Die in der EP-A-0 471 528 offenbarten PET-Platten haben eine Dicke von 1 bis 10 mm. Da der aus dieser PET-Platte hergestellte, tiefgezogene Formkörper teilkristallin und damit nicht mehr transparent ist und die Oberflächeneigenschaften des Formkörpers durch das Tiefziehverfahren, die dabei gegebenen Temperaturen und

Formen bestimmt werden, ist es unwesentlich, welche optischen Eigenschaften (z. B. Glanz, Trübung und Lichttransmission) die eingesetzten PET-Platten besitzen. In der Regel sind die optischen Eigenschaften dieser Platten schlecht und optimierungsbedürftig.

In der US-A-3,496,143 wird das Vakuum-Tiefziehen einer 3 mm dicken PET-Platte, deren Kristallisation im Bereich von 5 bis 25 % liegen soll, beschrieben. Die Kristallinität des tiefgezogenen Formkörpers ist jedoch größer als 25 %. Auch an diese PET-Platten werden keine Anforderungen hinsichtlich der optischen Eigenschaften gestellt. Da die Kristallinität der eingesetzten Platten bereits zwischen 5 und 25 % liegt, sind diese Platten trüb und undurchsichtig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine amorphe, transparente Platte mit einer Dicke von 1 bis 20 mm bereitzustellen, die sowohl gute mechanische als auch optische Eigenschaften aufweist.

Zu den guten optischen Eigenschaften zählt beispielsweise eine hohe Lichttransmission, ein hoher Oberflächenglanz, eine extrem niedrige Trübung sowie eine hohe Bildschärfe (Clarity).

Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem eine hohe Schlagzähigkeit sowie eine hohe Bruchfestigkeit.

Darüber hinaus sollte die erfindungsgemäße Platte recycelbar sein, insbesondere ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften, sowie schwer brennbar, damit sie beispielsweise auch für Innenanwendungen und im Messebau eingesetzt werden kann.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine transparente, amorphe Platte mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, und die dadurch gekennzeichnet ist, daß der

kristallisierbare Thermoplast eine Standardviskosität SV (DCE), gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, im Bereich von 1800 bis 6000 aufweist.

Die Standardviskosität SV (DCE) des kristallisierbaren Thermoplasten gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt vorzugsweise zwischen 2000 und 5000 und besonders bevorzugt zwischen 2500 und 4000.

Die intrinsische Viskosität IV (DCE) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität SV (DCE):

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

Der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20 °), ist größer als 120, vorzugsweise größer als 130, die Lichttransmission, gemessen nach ASTM D 1003, beträgt mehr als 84 %, vorzugsweise mehr als 86 %, und die Trübung der Platte, gemessen nach ASTM D 1003, beträgt weniger als 15 %, vorzugsweise weniger als 11 %.

Die transparente, amorphe Platte enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplaste sind beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Cycloolefin- und Cycloolefinopolymere, wobei Polyethylenterephthalat besonders bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß versteht man unter kristallisierbarem Thermoplast

- kristallisierbare Homopolymere,
- kristallisierbare Copolymere,
- kristallisierbare Compounds,
- kristallisierbares Recyklat und
- andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

Unter amorpher Platte werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Platten verstanden, die, obwohl der eingesetzte kristallisierbare Thermoplast vorzugsweise eine Kristallinität zwischen 5 und 65 % besitzt, nicht kristallin sind. Nicht kristallin, d. h. im wesentlichen amorph bedeutet, daß der Kristallinitätsgrad im allgemeinen unter 5 %, vorzugsweise unter 2 % liegt und besonders bevorzugt 0 % beträgt. Eine derartige amorphe Platte ist im wesentlichen unorientiert.

Verfahren zur Herstellung der kristallisierbaren Thermoplaste sind dem Fachmann bekannt.

So geschieht die Herstellung von Polyethylenterephthalaten üblicherweise durch Polykondensation in der Schmelze oder durch eine zweistufige Polykondensation, wobei der erste Schritt bis zu einem mittleren Molekulargewicht - entsprechend einer mittleren intrinsischen Viskosität IV von etwa 0,5 bis 0,7 - in der Schmelze und die Weiterkondensation durch Feststoffkondensation ausgeführt wird. Die Polykondensation wird im allgemeinen in Gegenwart von bekannten Polykondensationskatalysatoren oder -Katalysatorsystemen durchgeführt. Bei der Feststoffkondensation werden PET-Chips unter vermindertem Druck oder unter Schutzgas solange auf Temperaturen im Bereich von 180 bis 320°C erwärmt bis das gewünschte Molekulargewicht erreicht ist.

Die Herstellung von Polyethylenterephthalat wird in einer Vielzahl von Patenten ausführlich beschrieben, wie z.B. in der JP-A-60-139 717, DE-C-2 429 087, DE-A-27 07 491, DE-A-23 19 089, DE-A-16 94 461, JP-63-41 528, JP-62-39 621, DE-A-41 17 825, DE-A-42 26 737, JP-60-141 715, DE-A-27 21 501 und US-A-5,296,586.

Polyethylenterephthalate mit besonders hohen Molekulargewichten lassen sich durch Polykondensation von Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensaten (Oligomeren) bei

erhöhter Temperatur in einem flüssigen Wärmeträger in Gegenwart üblicher Polykondensationskatalysatoren und ggf. cokondensierbarer Modifizierungsmittel herstellen, wenn der flüssige Wärmeträger inert und frei ist von aromatischen Baugruppen und einen Siedepunkt im Bereich von 200 bis 320°C hat, das Gewichtsverhältnis von eingesetztem Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat (Oligomeren) zu flüssigem Wärmeträger im Bereich von 20:80 bis 80:20 liegt, und die Polykondensation im siedenden Reaktionsgemisch in Gegenwart eines Dispersionsstabilisators durchgeführt wird.

Im Fall von Polyethylenterephthalat tritt bei der Messung der Schlagzähigkeit a_n nach Charpy (gemessen nach ISO 179/1D) an der Platte vorzugsweise kein Bruch auf. Darüber hinaus liegt die Kerbschlagfestigkeit a_k nach Izod (gemessen nach ISO 180/1A) der Platte vorzugsweise im Bereich von 2,0 bis 8,0 kJ/m², besonders bevorzugt im Bereich von 4,0 bis 6,0 kJ/m².

Die Bildschärfe der Platte, die auch Clarity genannt wird, und unter einem Winkel kleiner als 2,5 ° ermittelt wird (ASTM D 1003), liegt vorzugsweise über 96 % und besonders bevorzugt über 97 %.

Polyethylenterephthalat-Polymere mit einem Kristallitschmelzpunkt T_m , gemessen mit DSC (Differential Scanning Calorimetry) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min, von 220°C bis 280°C, insbesondere 220°C bis 260°C und vorzugsweise von 230°C bis 250°C, mit einem Kristallisationstemperaturbereich T_c zwischen 75°C und 280°C, vorzugsweise 75°C und 260°C, einer Glasübergangstemperatur T_g zwischen 65 °C und 90 °C und mit einer Dichte, gemessen nach DIN 53479, von 1,30 bis 1,45 und einer Kristallinität zwischen 5 % und 65 % stellen als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Platte bevorzugte Polymere dar.

Das Schüttgewicht, gemessen nach DIN 53466, liegt vorzugsweise zwischen 0,75

kg/dm³ und 1,0 kg/dm³, und besonders bevorzugt zwischen 0,80 kg/dm³ und 0,90 kg/dm³.

Die Polydispersität des Polyethylenterephthalats M_w/M_n gemessen mittels GPC liegt üblicherweise zwischen 1,5 und 6, vorzugsweise zwischen 2,5 und 6,0 und besonders bevorzugt zwischen 3,0 und 5,0.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Platte mit einem UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel ausgerüstet.

Die Konzentration des Lichtschutzmittels liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten.

Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, leitet bei Thermoplasten Abbauvorgänge ein, als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild infolge von Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Die Inhibierung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt ist.

Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360 nm UV-Licht zu absorbieren, ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beträchtlich zu und ist unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt zwischen 280 und 300 nm.

In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettenspaltungen, jedoch keine Vernetzungen beobachtet. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren

stellen die mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photolyse der Estergruppen müssen noch Oxidationsreaktionen in Erwägung gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge haben.

Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffspaltung in α -Stellung der Estergruppen zu Hydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten sowie zu damit verbundenen Kettenspaltungen führen (H. Day, D. M. Wiles: J. Appl. Polym. Sci 16, 1972, Seite 203).

UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber als Lichtschutzmittel sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für transparente Platten ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen. Für transparente, amorphe Platten sind nur organische und metallorganische Verbindungen geeignet, die dem zu stabilisierenden Thermoplasten keine oder nur eine extrem geringe Farbe oder Farbänderung verleihen.

Geeignete Lichtschutzmittel oder UV-Stabilisatoren sind beispielsweise

2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine, wobei die 2-Hydroxybenzotriazole und die Triazine bevorzugt sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße, transparente, amorphe Platte als Hauptbestandteil ein kristallisierbares Polyethylenterephthalat und 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol (Struktur in Fig. 1a) oder 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol (Struktur in Fig. 1b). In einer bevorzugten Ausführungsform können auch

Mischungen dieser beiden UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser beiden UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration an Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an kristallisierbarem Polyethylenterephthalat, liegt.

Bewitterungstests haben ergeben, daß die erfindungsgemäßen UV-stabilisierten Platten selbst nach 5 bis 7 Jahren Außenanwendung keine oder nur geringfügige Vergilbung, Versprödung, Glanzverlust an der Oberfläche, Rißbildung an der Oberfläche und Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

Daneben wurde völlig unerwartet eine gute Kaltformbarkeit ohne Bruch, ohne Haarrisse und/oder ohne Weißbruch festgestellt, so daß die erfindungsgemäße Platte ohne Temperatureinwirkung verformt und gebogen werden kann.

Darüber hinaus ergaben Messungen, daß die erfindungsgemäße Platte schwer brennbar und schwer entflammbar ist, so daß sie sich beispielsweise für Innenanwendungen und im Messebau eignet.

Desweiteren ist die erfindungsgemäße Platte ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos recyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilder oder anderer Werbeartikel eignet.

In der UV-stabilisierten Ausführungsform besitzt die Platte eine verbesserte Bewitterungsbeständigkeit und eine erhöhte UV-Stabilität. Das bedeutet, daß die Platten durch Bewitterung und Sonnenlicht oder durch andere UV-Strahlung nicht oder nur extrem wenig geschädigt werden, so daß sich die Platten für Außenanwendungen und/oder kritische Innenanwendungen eignen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, transparenten, amorphen Platte kann beispielsweise nach einem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

Eine derartige Extrusionsstraße ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Sie umfaßt im wesentlichen

- einen Extruder (1) als Plastifizierungsanlage,
- eine Breitschlitzdüse (2) als Werkzeug zum Ausformen,
- ein Glättwerk/Kalander (3) als Kalibrierwerkzeug,
- ein Kühlbett (4) und/oder eine Rollenbahn (5) zur Nachkühlung,
- einen Walzenabzug (6),
- eine Trennsäge (7),
- eine Seitenschneideinrichtung (9), und gegebenenfalls
- eine Stapelvorrichtung (8).

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man den kristallisierbaren Thermoplast gegebenenfalls trocknet, dann im Extruder gegebenenfalls zusammen mit dem UV-Stabilisator aufschmilzt, die Schmelze durch eine Düse ausformt und anschließend im Glättwerk kalibriert, glättet und kühlt, bevor man die Platte auf Maß bringt.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Platte wird im folgenden am Beispiel von Polyethylenterephthalat ausführlich beschrieben.

Die Trocknung des Polyethylenterephthalates vor der Extrusion erfolgt vorzugsweise für 4 bis 6 Stunden bei 160 bis 180 °C.

Das Polyethylenterephthalat wird danach im Extruder aufgeschmolzen. Vorzugsweise liegt die Temperatur der PET-Schmelze im Bereich von 250 bis 320 °C, wobei die Temperatur der Schmelze im wesentlichen sowohl durch die Temperatur des Extruders, als auch die Verweilzeit der Schmelze im Extruder eingestellt werden kann.

Wird ein Lichtschutzmittel verwendet, so kann dies bereits beim Rohstoffhersteller zudosiert werden oder bei der Plattenherstellung in den Extruder dosiert werden.

Besonders bevorzugt ist die Zugabe des Lichtschutzmittels über die Masterbatchtechnologie. Dabei wird das Lichtschutzmittel in einem festen Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterialien kommen gewisse Harze, der kristallisierbare Thermoplast selbst, z.B. das Polyethylenterephthalat, oder auch andere Polymere, die mit dem kristallisierbaren Thermoplasten ausreichend verträglich sind, in Frage.

Wichtig ist, daß die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des kristallisierbaren Thermoplasten ist, so daß eine homogene Verteilung und damit eine homogene UV-Stabilisierung erfolgen kann.

Die Schmelze verläßt den Extruder dann durch eine Düse. Diese Düse ist vorzugsweise eine Breitschlitzdüse.

Das vom Extruder aufgeschmolzene und von einer Breitschlitzdüse ausgeformte PET wird von Glättkalenderwalzen kalibriert, d. h. intensiv gekühlt und geglättet. Die Kalenderwalzen können beispielsweise in einer I-, F-, L- oder S-Form angeordnet sein (Figur 3).

Das PET-Material kann dann anschließend auf einer Rollenbahn nachgekühlt, seitlich auf Maß geschnitten, abgelängt und schließlich gestapelt werden.

Die Dicke der PET-Platte wird im wesentlichen vom Abzug, der am Ende der Kühlzone angeordnet ist, den mit ihm geschwindigkeitsmäßig gekoppelten Kühl- (Glätt-)Walzen und der Fördergeschwindigkeit des Extruders einerseits und dem Abstand der Walzen andererseits bestimmt.

Als Extruder können sowohl Einschnecken- als auch Zweischneckenextruder eingesetzt werden.

Die Breitschlitzdüse besteht vorzugsweise aus dem zerlegbaren Werkzeugkörper, den Lippen und dem Staubalken zur Fließregulierung über die Breite. Dazu kann der Staubalken durch Zug- und Druckschrauben verbogen werden. Die Dickeneinstellung erfolgt durch Verstellen der Lippen. Wichtig ist es auf eine gleichmäßige Temperatur des PET und der Lippe zu achten, da sonst die PET-Schmelze durch die unterschiedlichen Fließwege verschieden dick ausfließt.

Das Kalibrierwerkzeug, d. h. der Glättkalender gibt der PET-Schmelze die Form und die Abmessungen. Dies geschieht durch Einfrieren unterhalb der Glasübergangstemperatur mittels Abkühlung und Glätten. Verformt werden sollte in diesem Zustand nicht mehr, da sonst in diesem abgekühlten Zustand Oberflächenfehler entstehen würden. Aus diesem Grund werden die Kalenderwalzen vorzugsweise gemeinsam angetrieben. Die Temperatur der Kalenderwalzen muß zwecks Vermeidung des Anklebens der PET-Schmelze kleiner als die Kristallitschmelztemperatur sein. Die PET-Schmelze verläßt mit einer Temperatur von 240 bis 300 °C die Breitschlitzdüse.

Die erste Glätt-Kühl-Walze hat je nach Ausstoß und Plattendicke eine Temperatur zwischen 50 °C und 80 °C. Die zweite etwas kühlere Walze kühlt die zweite oder andere Oberfläche ab.

Um eine gleichförmige, einheitliche Platte mit ausgezeichneten Oberflächeneigenschaften zu erhalten, ist es hierbei wesentlich, daß die Temperatur der ersten Glätt-Kühlwalze in dem Bereich von 50 bis 80°C liegt.

Während die Kalibriereinrichtung die Plattenoberflächen möglichst glatt zum Einfrieren bringt und das Profil so weit abkühlt, daß es formsteif ist, senkt die Nachkühleinrichtung die Temperatur der Platte auf nahezu Raumtemperatur ab. Die Nachkühlung kann auf einem Rollenbrett erfolgen.

Die Geschwindigkeit des Abzugs sollte mit der Geschwindigkeit der Kalenderwalzen genau abgestimmt sein, um Defekte und Dickenschwankungen zu vermeiden.

Als Zusatzeinrichtungen kann sich in der Extrusionsstraße zur Herstellung der Platten eine Trennsäge als Ablängeeinrichtung, die Seitenbeschneidung, die Stapelanlage und eine Kontrollstelle befinden. Die Seiten- oder Randbeschneidung ist vorteilhaft, da die Dicke im Randbereich unter Umständen ungleichmäßig sein kann. An der Kontrollstelle werden Dicke und Optik der Platte gemessen.

Durch die überraschende Vielzahl ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße, transparente und amorphe Platte hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Verwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidung, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, als Menükartenständer, als Basketball-Zielbretter, als Raumteiler, als Aquarien, als Infotafeln, als Prospekt- und Zeitungsständer.

In der UV-stabilisierten Ausführungsform eignet sich die erfindungsgemäße Platte auch für Außenanwendungen, wie z.B. Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, für Anwendungen im Bausektor, Lichtwerbepprofile, Balkonverkleidungen und Dachausstiege.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Die Messung der einzelnen Eigenschaften erfolgt dabei gemäß den folgenden Normen bzw. Verfahren.

Meßmethoden

Oberflächenglanz:

Der Oberflächenglanz wird bei einem Meßwinkel von 20 ° nach DIN 67530 gemessen. Gemessen wird der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Platte. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel zusammen angegeben werden.

Lichttransmission:

Unter der Lichttransmission ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

Die Lichttransmission wird mit dem Meßgerät "Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

Trübung und Clarity:

Trübung ist der prozentuale Anteil des durchgelassenen Lichtes, der vom eingestrahnten Lichtbündel im Mittel um mehr als 2,5 ° abweicht.

Die Bildschärfe wird unter einem Winkel kleiner als 2,5 ° ermittelt.

Die Trübung und die Clarity werden mit dem Meßgerät "Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

Oberflächendefekte:

Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

Schlagzähigkeit a_n nach Charpy:

Diese Größe wird nach ISO 179/1D ermittelt.

Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod:

Die Kerschlagzähigkeit bzw. -festigkeit a_k nach Izod wird nach ISO 180/1A gemessen.

Dichte:

Die Dichte wird nach DIN 53479 bestimmt.

SV (DCE), IV (DCE):

Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53728 in Dichloressigsäure gemessen.

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität (SV)

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

Thermische Eigenschaften:

Die thermischen Eigenschaften wie Kristallitschmelzpunkt T_m , Kristallisationstemperaturbereich T_c , Nach-(Kalt-)Kristallisationstemperatur T_{CN} und Glasübergangstemperatur T_g werden mittels Differential Scanning Calorimetrie (DSC) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min gemessen.

Molekulargewicht, Polydispersität:

Die Molekulargewichte M_w und M_n und die resultierende Polydispersität M_w/M_n werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen.

Bewitterung (beidseitig), UV-Stabilität:

Die UV-Stabilität wird nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft

Testgerät : Atlas Ci 65 Weather Ometer

Testbedingungen : ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung

Bestrahlungszeit	:	1000 Stunden (pro Seite)
Bestrahlung	:	0,5 W/m ² , 340 nm
Temperatur	:	63 °C
Relative Luftfeuchte	:	50 %
Xenonlampe	:	innerer und äußerer Filter aus Borosilikat
Bestrahlungszyklen	:	102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben, dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw.

Farbveränderung:

Die Farbveränderung der Proben nach der künstlichen Bewitterung wird mit einem Spektralphotometer nach DIN 5033 gemessen.

Es gilt:

ΔL : Differenz in der Helligkeit

+ ΔL : Die Probe ist heller als der Standard

- ΔL : Die Probe ist dunkler als der Standard

ΔA : Differenz im Rot-Grün-Bereich

+ ΔA : Die Probe ist roter als der Standard

- ΔA : Die Probe ist grüner als der Standard

ΔB : Differenz im Blau-Gelb-Bereich

+ ΔB : Die Probe ist gelber als der Standard

- ΔB : Die Probe ist blauer als der Standard

ΔE : Gesamtfarbänderung

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta A^2 + \Delta B^2}$$

Je größer die numerische Abweichung vom Standard ist, desto größer ist der

Farbunterschied.

Numerische Werte von $\leq 0,3$ sind vernachlässigbar und bedeuten, daß keine signifikante Farbänderung vorliegt.

Gelbwert:

Der Gelbwert G ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wird gemäß DIN 6167 gemessen. Gelbwert G-Werte von ≤ 5 sind visuell nicht sichtbar.

In den nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um einschichtige, transparente Platten unterschiedlicher Dicke, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße hergestellt werden.

Beispiel 1:

Das Polyethylenterephthalat aus dem die transparente Platte hergestellt wird, hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 3490, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 2,45 dl/g entspricht. Der Feuchtigkeitsgehalt liegt bei $< 0,2 \%$ und die Dichte (DIN 53479) bei $1,35 \text{ g/cm}^3$. Die Kristallinität beträgt 19% , wobei der Kristallitschmelzpunkt nach DSC-Messungen bei 243°C liegt. Der Kristallisationstemperaturbereich T_c liegt zwischen 82°C und 243°C . Die Polydispersität M_w/M_n des Polyethylenterephthalats beträgt 4,3, wobei M_w bei 225070 g/mol und M_n bei 52400 g/mol liegt.

Die Glasübergangstemperatur liegt bei 82°C .

Vor der Extrusion wird das Polyethylenterephthalat 5 Stunden bei 170°C in einem Trockner getrocknet und dann in einem Einschneckenextruder bei einer Extrusionstemperatur von 292°C durch eine Breitschlitzdüse auf einen Glättkalandar, dessen Walzen S-förmig angeordnet sind, extrudiert und zu einer 3 mm dicken Platte geglättet. Die erste Kalandarwalze hat eine Temperatur von 73°C und die nachfolgenden Walzen haben jeweils eine Temperatur von 67°C . Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandarwalzen liegt bei $6,5 \text{ m/min}$.

Im Anschluß an die Nachkühlung wird die transparente, 3 mm dicke PET-Platte mit Trennsägen an den Rändern gesäumt, abgelängt und gestapelt.

Die hergestellte transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	215
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	214
- Lichttransmission	:	94 %
- Clarity (Klarheit)	:	100 %
- Trübung	:	0,8 %
- Oberflächendefekte pro m ²	:	keine
(Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)		
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	4,6 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Beispiel 2:

Analog Beispiel 1 wird eine transparente Platte hergestellt, wobei ein Polyethylenterephthalat eingesetzt wird, das folgende Eigenschaften aufweist:

SV (DCE)	:	2717
IV (DCE)	:	1,93 dl/g
Dichte	:	1,38 g/cm ³
Kristallinität	:	44 %
Kristallitschmelzpunkt T _m	:	245 °C
M _w	:	175 640 g/mol
M _n	:	49 580 g/mol
Kristallisationstemperaturbereich T _c	:	82 °C bis 245 °C

Polydispersität M_w/M_n	:	3,54
Glasübergangstemperatur	:	82 °C

Die Extrusionstemperatur liegt bei 280°C. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 66 °C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 60 °C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalzen liegt bei 2,9 m/min.

Die hergestellte transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	192
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	190
- Lichttransmission	:	92,1 %
- Clarity (Klarheit)	:	99,8 %
- Trübung	:	2,0 %
- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,8 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Beispiel 3:

Analog Beispiel 2 wird eine transparente Platte hergestellt. Die Extrusionstemperatur liegt bei 275 °C. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 57 °C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 50 °C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalzen liegt bei 1,7 m/min.

Die hergestellte PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	10 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	173
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	171
- Lichttransmission	:	88,5 %
- Clarity (Klarheit)	:	99,4 %
- Trübung	:	3,2 %
- Oberflächendefekte pro m ²	:	keine
(Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)		
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	5,0 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Beispiel 4:

Analog Beispiel 3 wird eine transparente Platte hergestellt, wobei ein Polyethylenterephthalat eingesetzt wird, das folgende Eigenschaften aufweist:

SV (DCE)	:	3173
IV (DCE)	:	2,23 dl/g
Dichte	:	1,34 g/cm ³
Kristallinität	:	12 %
Kristallitschmelzpunkt T _m	:	240 °C
Kristallisationstemperaturbereich T _c	:	82 °C bis 240 °C
Polydispersität M _w /M _n	:	3,66
Glasübergangstemperatur	:	82 °C
M _w	:	204 660 g/mol
M _n	:	55 952 g/mol

Die Extrusionstemperatur liegt bei 274 °C. Die erste Kalandrierwalze hat eine Temperatur von 50 °C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 45 °C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandrierwalzen liegt bei 1,2 m/min.

Die hergestellte transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	15 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	162
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	159
- Lichttransmission	:	89,3 %
- Clarity (Klarheit)	:	98,9 %
- Trübung	:	5,8 %
- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	5,1 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Beispiel 5:

Analog Beispiel 2 wird eine transparente Platte hergestellt. 70 % Polyethylenterephthalat aus Beispiel 2 werden mit 30 % Recyklad aus diesem Polyethylenterephthalat abgemischt.

Die hergestellte transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	188
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	186

- Lichttransmission	:	92,2 %
- Clarity (Klarheit)	:	99,6 %
- Trübung	:	2,2 %
- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	4,7 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Beispiel 6:

Analog Beispiel 1 wird eine 3 mm dicke, transparente, amorphe Platte hergestellt, die als Hauptbestandteil das Polyethylenterephthalat aus Beispiel 1 und 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol[®] (Tinuvin 1577 der Firma Ciba-Geigy) enthält.

Tinuvin 1577 hat einen Schmelzpunkt von 149°C und ist bis ca. 330°C thermisch stabil.

1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators werden direkt beim Rohstoffhersteller in das Polyethylenterephthalat eingearbeitet.

Die Trocknungs-, Extrusions- und Verfahrensparameter werden wie in Beispiel 1 gewählt.

Die hergestellte transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	208
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	205
- Lichttransmission	:	92 %
- Clarity (Klarheit)	:	100 %
- Trübung	:	1,0 %

- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	4,6 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite (Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	202 200
- Lichttransmission	:	91,7 %
- Clarity	:	100 %
- Trübung	:	1,2 %
- Gesamtverfärbung ΔE	:	0,22
- Dunkelverfärbung ΔL	:	-0,18
- Rot-Grün-Verfärbung ΔA	:	-0,08
- Blau-Gelb-Verfärbung ΔB	:	0,10
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine
- Gelbwert G	:	4
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	4,1 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut

Beispiel 7:

Analog Beispiel 6 wird eine 3 mm dicke, transparente, amorphe Platte hergestellt. Der UV-Stabilisator 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)-oxyphenol[®] (Tinuvin 1577) wird in Form eines Masterbatches zudosiert. Das Masterbatch

setzt sich aus 5 Gew.-% [®] Tinuvin 1577 als Wirkstoffkomponente und 95 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 1 zusammen.

Vor der Extrusion werden 80 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 1 mit 20 Gew.-% des Masterbatches 5 Stunden bei 170°C getrocknet. Die Extrusion und Plattenherstellung erfolgt analog zu Beispiel 1.

Die hergestellte transparente, amorphe PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	204
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	201
- Lichttransmission	:	91,8 %
- Clarity	:	100 %
- Trübung	:	0,9 %
- Oberflächendefekte	:	keine
(Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)		
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	4,0 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	200
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	198

25

- Lichttransmission	:	91,7 %
- Clarity	:	100 %
- Trübung	:	1,0 %
- Gesamtverfärbung ΔE	:	0,24
- Dunkelverfärbung ΔL	:	-0,19
- Rot-Grün-Verfärbung ΔA	:	-0,08
- Blau-Gelb-Verfärbung ΔB	:	0,12
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine
- Gelbwert G	:	5
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,0 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut

Beispiel 8:

Analog Beispiel 2 wird eine 6 mm dicke, transparente, amorphe Platte hergestellt, die als Hauptbestandteil das in Beispiel 2 beschriebene Polyethylenterephthalat und 0,6 Gew.-% des UV-Stabilisators 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-[®](1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol (Tinuvin 360 der Fa. Ciba-Geigy), bezogen auf das Gewicht des Polymeren, enthält.

Tinuvin 360 hat einen Schmelzpunkt von 195°C und ist bis ca. 250°C thermisch stabil.

Wie in Beispiel 6 werden 0,6 Gew.-% des UV-Stabilisators direkt beim Rohstoffhersteller in das Polyethylenterephthalat eingearbeitet.

Die Extrusionstemperatur liegt bei 280 °C. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 66 °C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 60 °C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalzen liegt bei 2,9 m/min.

Die hergestellte transparente PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	187
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	185
- Lichttransmission	:	91,8 %
- Clarity (Klarheit)	:	99,6 %
- Trübung	:	2,5 %
- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	4,8 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	182
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	179
- Lichttransmission	:	90,9 %
- Clarity	:	99,5 %
- Trübung	:	2,7 %
- Gesamtverfärbung ΔE	:	0,56
- Dunkelverfärbung ΔL	:	-0,21
- Rot-Grün-Verfärbung ΔA	:	-0,11
- Blau-Gelb-Verfärbung ΔB	:	+0,51
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine

- Gelbwert G	:	6
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,6 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte

Beispiel 9:

Analog Beispiel 8 wird eine transparente, amorphe Platte hergestellt. Die Extrusionstemperatur liegt bei 275 °C. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 57 °C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 50 °C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalzen liegt bei 1,7 m/min. Die Platte ist wie in Beispiel 3 beschrieben stabilisiert.

Die hergestellte PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	10 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	168
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	167
- Lichttransmission	:	88,5 %
- Clarity (Klarheit)	:	99,2 %
- Trübung	:	3,95 %
- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	5,1 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte
- Kristallinität	:	0 %
- Dichte	:	1,33 g/cm ³

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	10 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	164
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	162
- Lichttransmission	:	88,2 %
- Clarity	:	99,1 %
- Trübung	:	5,0 %
- Gesamtverfärbung ΔE	:	0,47
- Dunkelverfärbung ΔL	:	-0,18
- Rot-Grün-Verfärbung ΔA	:	-0,09
- Blau-Gelb-Verfärbung ΔB	:	+0,42
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine
- Gelbwert G	:	5
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,5 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut, keine Defekte

Vergleichsbeispiel 1:

Analog Beispiel 1 wird eine transparente Platte hergestellt. Das eingesetzte Polyethylenterephthalat hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 760, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,62 dl/g entspricht. Die übrigen Eigenschaften sind im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Eigenschaften des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 1 identisch. Die Verfahrensparameter und die Temperatur wurden wie in Beispiel 1 gewählt. Infolge der niedrigen Viskosität ist keine Plattenherstellung möglich. Die Schmelzstabilität ist ungenügend, so daß die Schmelze vor dem Abkühlen auf den Kalandervalzen zusammenfällt.

Vergleichsbeispiel 2:

Analog Beispiel 2 wird eine transparente Platte hergestellt, wobei auch das Polyethylenterephthalat aus Beispiel 2 eingesetzt wird. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 98°C und die nachfolgenden Walzen haben jeweils eine

Temperatur von 92°C.

Die hergestellte Platte ist extrem trüb. Die Lichttransmission, die Clarity und der Glanz sind deutlich reduziert. Die Platte zeigt Oberflächendefekte und Strukturen. Die Optik ist für eine transparente Anwendung unakzeptabel.

Die hergestellte Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	95
(Meßwinkel 20 °) 2. Seite	:	93
- Lichttransmission	:	74 %
- Clarity (Klarheit)	:	90 %
- Trübung	:	52 %
- Oberflächendefekte pro m ² (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	Blasen, Orangenhaut
- Schlagzähigkeit a _n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a _k nach Izod	:	5,0 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut
- Kristallinität	:	ca. 8 %
- Dichte	:	1,34 g/cm ³

Patentansprüche:

1. Transparente, amorphe Platte, mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast eine Standardviskosität SV (DCE), gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, aufweist, die im Bereich von 1800 bis 6000 liegt, wobei eine Platte ausgenommen ist, die einen kristallisierbaren Thermoplasten mit einer Standardviskosität SV (DCE) von 1800 als Hauptbestandteil und einen UV-Stabilisator enthält.
2. Platte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Standardviskosität im Bereich von 2000 bis 5000 liegt.
3. Platte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Standardviskosität im Bereich von 2500 bis 4000 liegt.
4. Platte gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20°), größer als 120 ist.
5. Platte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichttransmission, gemessen nach ASTM D 1003 mehr als 84 % beträgt.
6. Platte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trübung, gemessen nach ASTM D 1003 weniger als 15 % beträgt.

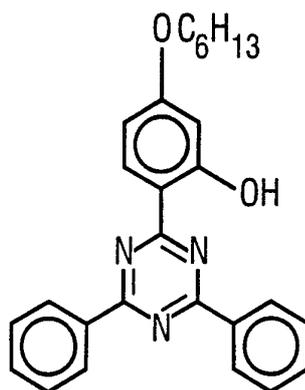
7. Platte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast ausgewählt ist unter Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, einem Cycloolefinpolymer und einem Cycloolefincopolymer.
8. Platte gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als kristallisierbarer Thermoplast Polyethylenterephthalat verwendet wird.
9. Platte gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenterephthalat Polyethylenterephthalat-Recyklat enthält.
10. Platte gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Messung der Schlagzähigkeit a_n nach Charpy, gemessen nach ISO 179/1D, kein Bruch auftritt.
11. Platte gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kerbschlagfestigkeit a_k nach Izod, gemessen nach ISO 180/1A, im Bereich von 2,0 bis 8,0 kJ/m² liegt.
12. Platte gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildschärfe, gemessen nach ASTM D 1003 unter einem Winkel kleiner als 2,5 °, über 96 % liegt.
13. Platte gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenterephthalat einen Kristallitschmelzpunkt, gemessen durch DSC mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min., im Bereich von 220 bis 280°C aufweist.
14. Platte gemäß einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenterephthalat einen Kristallisationstemperaturbereich, gemessen durch DSC mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/min., im

Bereich von 75 bis 280°C aufweist.

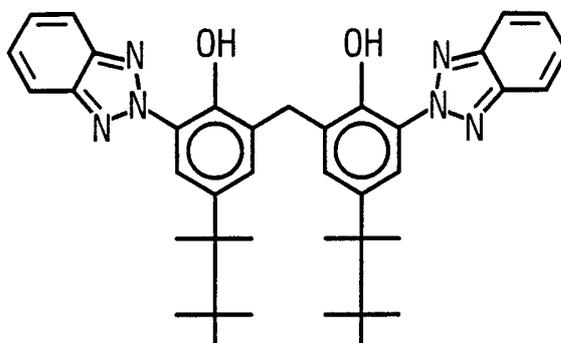
15. Platte gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Polyethylenterephthalat eine Kristallinität aufweist, die im Bereich von 5 bis 65 % liegt.
16. Platte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel enthält.
17. Platte gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des UV-Stabilisators im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.
18. Platte gemäß Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Stabilisator ausgewählt ist unter 2-Hydroxybenzotriazolen und Triazinen.
19. Verfahren zur Herstellung einer transparenten, amorphen Platte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man den kristallisierbaren Thermoplast im Extruder aufschmilzt, die Schmelze durch eine Düse ausformt und anschließend im Glättwerk mit mindestens zwei Walzen kalibriert, glättet und kühlt, bevor man die Platte auf Maß bringt, wobei die erste Walze des Glättwerkes eine Temperatur aufweist, die im Bereich von 50 bis 80°C liegt.
20. Verfahren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast zusammen mit dem UV-Stabilisator im Extruder aufgeschmolzen wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast vor dem Aufschmelzen getrocknet

wird.

22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast Polyethylenterephthalat (PET) ist.
23. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyethylenterephthalat vor der Extrusion für 4 bis 6 Stunden bei 160 bis 180 °C trocknet.
24. Verfahren gemäß Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der PET-Schmelze im Bereich von 250 bis 320 °C liegt.
25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des UV-Stabilisators über die Masterbatchtechnologie durchgeführt wird.
26. Verwendung einer transparenten, amorphen Platte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 im Innen- und Außenbereich.

Fig. 1a

2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol

Fig. 1b

2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol

Fig. 2

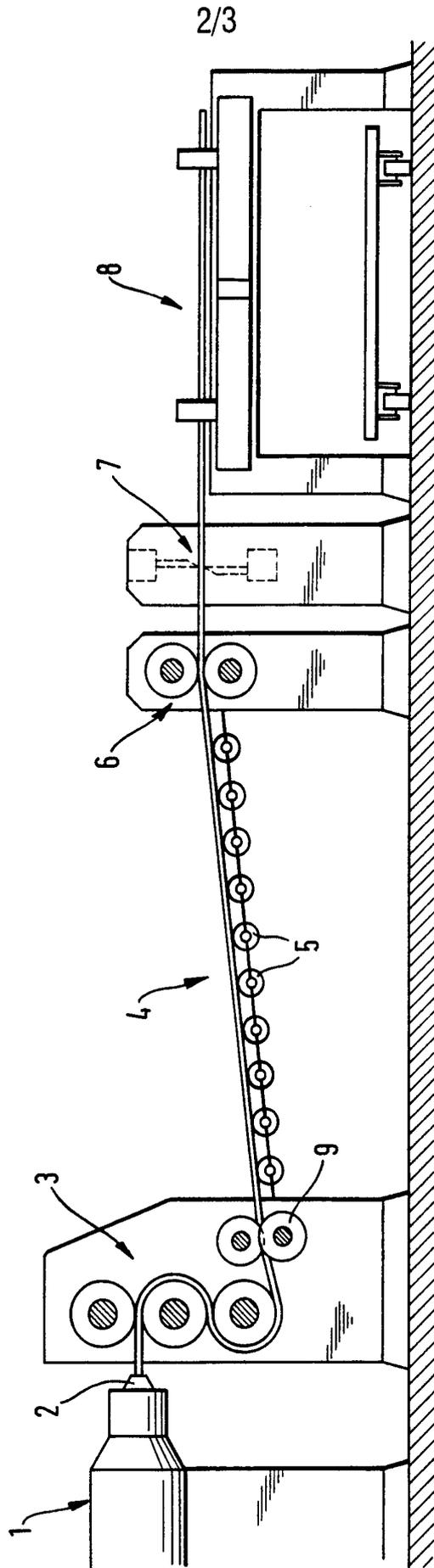
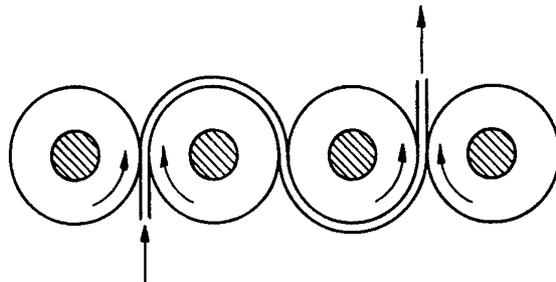
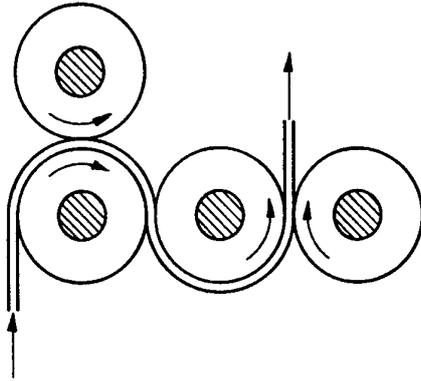


Fig. 3a



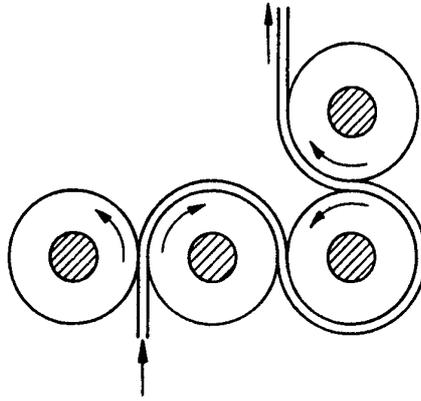
I-KALANDER

Fig. 3b



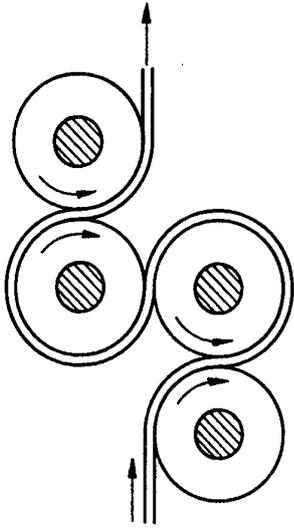
F-KALANDER

Fig. 3c



L-KALANDER

Fig. 3d



S-KALANDER

3/3

Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No
PCT/EP 96/03089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B29D7/01 B29C43/22

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 174 131 (CIBA GEIGY AG) 12 October 1973 see examples ---	1,26
A	EP,A,0 449 580 (POLYPLASTICS CO) 2 October 1991 see examples 1-3; tables 1,2 ---	1
A	DE,A,20 49 538 (EASTMAN KODAK CO) 22 April 1971 see page 6, line 20 - page 7, line 17; table 1 ---	1,19
A	US,A,4 230 656 (AMIN SURENDRA A ET AL) 28 October 1980 see column 3, line 58 - column 4, line 57; example 3 ---	19
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

31 October 1996

Date of mailing of the international search report

29. 11. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Attalla, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/EP 96/03089

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KUNSTSTOFFE, vol. 80, no. 1, 1 January 1990, pages 21-25, XP000161515 MUELLER W ET AL: "IN-LINE-HERSTELLUNG VON PLATTEN UND FOLIEN" see page 25, right-hand column, line 13 - line 20 ---	19
A	US,A,3 950 301 (BALOG KARL J ET AL) 13 April 1976 see claims 22,35 ---	18
A	GB,A,2 025 842 (EASTMAN KODAK CO) 30 January 1980 see claim 13 ---	18
A	DATABASE WPI Week 8306 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-13777k XP002017474 & JP,A,57 212 053 (NIPPON SHEET GLASS) , 27 December 1982 see abstract -----	18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03089

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2174131	12-10-73	CH-A- 550060	14-06-74
		DE-A- 2309537	13-09-73
		JP-A- 48100458	18-12-73

EP-A-0449580	02-10-91	JP-A- 3277533	09-12-91
		US-A- 5213754	25-05-93

DE-A-2049538	22-04-71	CA-A- 965895	08-04-75
		GB-A- 1314070	18-04-73
		NL-A- 7014880	14-04-71
		FR-A- 2064216	16-07-71

US-A-4230656	28-10-80	NONE	

US-A-3950301	13-04-76	AU-A- 8354875	03-02-77
		DE-A- 2533578	19-02-76
		FR-A- 2280681	27-02-76
		JP-A- 51044158	15-04-76
		NL-A- 7509106	03-02-76

GB-A-2025842	30-01-80	US-A- 4265804	05-05-81
		CA-A- 1135920	23-11-82
		DE-A- 2928055	31-01-80
		FR-A- 2430959	08-02-80
		CA-A- 1144328	12-04-83
		CA-A- 1135919	23-11-82
		JP-A- 55027296	27-02-80

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03089

<p>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 B29D7/01 B29C43/22</p>		
<p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p>		
<p>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</p>		
<p>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 B29C</p>		
<p>Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p>		
<p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)</p>		
<p>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</p>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 174 131 (CIBA GEIGY AG) 12.Oktober 1973 siehe Beispiele ---	1,26
A	EP,A,0 449 580 (POLYPLASTICS CO) 2.Oktober 1991 siehe Beispiele 1-3; Tabellen 1,2 ---	1
A	DE,A,20 49 538 (EASTMAN KODAK CO) 22.April 1971 siehe Seite 6, Zeile 20 - Seite 7, Zeile 17; Tabelle 1 ---	1,19
A	US,A,4 230 656 (AMIN SURENDRA A ET AL) 28.Oktober 1980 siehe Spalte 3, Zeile 58 - Spalte 4, Zeile 57; Beispiel 3 --- -/--	19
<p><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</p>		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</p>		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<p>Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</p> <p>31.Oktober 1996</p>		<p>Absenddatum des internationalen Recherchenberichts</p> <p>29.11.96</p>
<p>Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde</p> <p>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016</p>		<p>Bevollmächtigter Bediensteter</p> <p>Attalla, G</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 96/03089

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	KUNSTSTOFFE, Bd. 80, Nr. 1, 1.Januar 1990, Seiten 21-25, XP000161515 MUELLER W ET AL: "IN-LINE-HERSTELLUNG VON PLATTEN UND FOLIEN" siehe Seite 25, rechte Spalte, Zeile 13 - Zeile 20 ---	19
A	US,A,3 950 301 (BALOG KARL J ET AL) 13.April 1976 siehe Ansprüche 22,35 ---	18
A	GB,A,2 025 842 (EASTMAN KODAK CO) 30.Januar 1980 siehe Anspruch 13 ---	18
A	DATABASE WPI Week 8306 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-13777k XP002017474 & JP,A,57 212 053 (NIPPON SHEET GLASS) , 27.Dezember 1982 siehe Zusammenfassung -----	18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03089

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2174131	12-10-73	CH-A- 550060	14-06-74
		DE-A- 2309537	13-09-73
		JP-A- 48100458	18-12-73

EP-A-0449580	02-10-91	JP-A- 3277533	09-12-91
		US-A- 5213754	25-05-93

DE-A-2049538	22-04-71	CA-A- 965895	08-04-75
		GB-A- 1314070	18-04-73
		NL-A- 7014880	14-04-71
		FR-A- 2064216	16-07-71

US-A-4230656	28-10-80	KEINE	

US-A-3950301	13-04-76	AU-A- 8354875	03-02-77
		DE-A- 2533578	19-02-76
		FR-A- 2280681	27-02-76
		JP-A- 51044158	15-04-76
		NL-A- 7509106	03-02-76

GB-A-2025842	30-01-80	US-A- 4265804	05-05-81
		CA-A- 1135920	23-11-82
		DE-A- 2928055	31-01-80
		FR-A- 2430959	08-02-80
		CA-A- 1144328	12-04-83
		CA-A- 1135919	23-11-82
		JP-A- 55027296	27-02-80
