

(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. November 2010 (18.11.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/130348 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B32B 27/30 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) *C08K 5/3492* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/002699

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2010 (04.05.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 020 933.6 12. Mai 2009 (12.05.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG**
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PUDLEINER, Heinz**
[DE/DE]; Bethelstr. 39, 47800 Krefeld (DE). **MEYER
ZU BERSTENHORST, Birgit** [DE/DE]; Rheinberger
Str. 7, 47441 Moers (DE). **BUCKEL, Frank** [DE/DE];
Ellenstr. 10, 47906 Kempen (DE). **MEYER, Klaus** [DE/
DE]; Kamillenstr. 40, 41539 Dormagen (DE). **MALEI-
KA, Robert** [DE/DE]; Am Hackenbruch 70, 402 Düssel-
dorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALS-
CIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing,
51368 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, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
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,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderun-
gen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: LONG-TERM UV-STABLE COEXTRUSION FILMS EXHIBITING IMPACT RESISTANCE AT LOW TEMPERA-
TURES

(54) Bezeichnung : LANGZEIT UV-STABILE KÄLTE SCHLAGZÄHE COEXTRUSIONSFOLIEN

(57) Abstract: The invention relates to long-term UV-stable multilayer products exhibiting impact resistance at low temperatures. The multilayer products comprise a first and second layer, wherein the second layer contains polycarbonate and the first layer is a polyalkyl acrylate-based UV-protective layer containing a biphenyl-substituted triazine as a UV stabilizer. The invention further relates to the production of these multilayer products as well as products, such as panes for example, which contain said multilayer products.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Langzeit UV-stabile kälte schlagzähe mehrschichtige Erzeugnisse umfassend eine erste und eine zweite Schicht, wobei die zweite Schicht Polycarbonat enthält, und wobei die erste Schicht eine UV-Schutzschicht auf Basis von Polyalkylacrylat ist, die ein biphenylsubstituiertes Triazin als UV-Stabilisator enthält. Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung dieser mehrschichtigen Erzeugnisse und Erzeugnisse, wie z.B. Verschiebungen, die die ge-
nannten mehrschichtigen Erzeugnisse enthalten.



WO 2010/130348 A1

Langzeit UV-stabile kälte schlagzähe Coextrusionsfolien

Die vorliegende Erfindung betrifft Langzeit UV-stabile kälte schlagzähe mehrschichtige Erzeugnisse umfassend eine erste und eine zweite Schicht, wobei die zweite Schicht Polycarbonat enthält, und wobei die erste Schicht eine UV-Schutzschicht auf Basis von Polyalkylacrylat ist, die ein biphenylsubstituiertes Triazin als UV-Stabilisator enthält. Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung dieser mehrschichtigen Erzeugnisse und Erzeugnisse, wie z.B. Verschiebungen, die die genannten mehrschichtigen Erzeugnisse enthalten.

Formkörper aus Polycarbonat sind bereits seit längerem bekannt. Polycarbonat hat jedoch den Nachteil, dass es nicht selbst inhärent UV-stabil ist. Die Empfindlichkeitskurve von Bisphenol A-Polycarbonat weist die höchste Empfindlichkeit zwischen 320 nm und 330 nm auf. Unterhalb von 300 nm gelangt keine Sonnenstrahlung auf die Erde, und oberhalb von 350 nm ist dieses Polycarbonat so unempfindlich, dass keine Vergilbung mehr stattfindet.

Um Polycarbonat vor dem schädlichen Einfluss der UV-Strahlen in der Atmosphäre zu schützen, werden allgemein UV-Stabilisatoren eingesetzt, die die UV-Strahlung absorbieren und in unschädliche thermische Energie umwandeln.

Vorteilhaft für einen dauerhaften Schutz ist es dabei, die schädliche UV-Strahlung bereits vor Erreichen der Polycarbonatoberfläche effektiv herauszufiltern, wie es durch die Verwendung von UV-Schutz-Schichten, beispielsweise UV-Absorber-haltige Koextrusionsschichten, UV-Absorber-haltige Folien oder auch UV-Absorber-haltige Lacke, auf Polycarbonat möglich ist.

Typische UV-Absorber - Klassen, die bekanntermaßen hierfür zum Einsatz kommen können, sind 2-Hydroxy-benzophenone, 2-(2-Hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, 2-Cyanacrylate und Oxalanilide.

Im Folgenden wird beispielhaft der Stand der Technik zu mehrschichtigen Erzeugnissen zusammengefasst.

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

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

EP-A 0 247 480 offenbart mehrschichtige Platten, in denen neben einer Schicht aus thermoplastischem Kunststoff eine Schicht aus verzweigtem Polycarbonat vorhanden ist, wobei die

Schicht aus Polycarbonat spezielle substituierte Benzotriazole als UV-Absorber enthält. Die Herstellung dieser Platten durch Coextrusion wird ebenfalls offenbart.

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

WO 2008/074525 beschreibt mehrschichtige Kunststoffkörper mit einer Basisschicht aus Polycarbonat und einer darauf angebrachten Poly(meth)acrylatschicht, wobei die Gesamtdicke des mehrschichtigen Kunststoffkörpers zwischen 0,05 mm bis 0,49 mm und zwischen 1,21 mm bis 5 mm und die Poly(methacrylat-Schichtdicke zwischen 5% und 50% der Gesamtdicke des mehrschichtigen Kunststoffkörpers beträgt und beide Schichten durch Coextrusion miteinander verbunden sind. In den Beispielen werden Produkte (PC/PMMA-Folien) beschrieben, die eine 60 µm dicke Polymethylmethacrylat-Schicht und eine 440µm dicke Polycarbonatschicht aufweisen. Diese PC/PMMA-Folien bestehen einen Kugelfalltest mit einer lediglich 13,5 g schweren Kugel bei Raumtemperatur ohne Bruch. Über das Verhalten solcher Folienverbunde bei -30°C gibt diese Anmeldung keinen Hinweis. UV-Stabilisatoren werden lediglich allgemein als mögliche Additive erwähnt.

JP 2006-103169 A beschreibt ein mehrschichtiges Produkt mit einer Acrylharz-Schicht von 50 bis 120 µm und einer Polycarbonat Schicht von 0,5 mm bis 1,2 mm (500 µm bis 1.200 µm) und damit außerhalb des hier beanspruchten Bereiches liegt. Die Acrylharz-Schicht kann als UV Absorber unterschiedlicher Strukturklassen enthalten. Aufgabe dieser Anmeldung ist es, eine mehrschichtige Folie für LCD (liquid crystal display)-Anwendung zur Verfügung zu stellen, die eine erste Schicht umfasst, die ein schlagzäh-modifiziertes Polyacrylat ist, und eine zweite Schicht, die Polycarbonat enthält, und gute Eigenschaften hinsichtlich Härte, Schlagzähigkeit und Wetterbeständigkeit hat.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die bekannten UV-stabilisierten Polycarbonatformkörper für manche Anwendungen, insbesondere für Außenanwendungen mit dauerhaft hohen Anforderungen hinsichtlich des visuellen Eindrucks wie beispielsweise Verschleißungen eine noch ungenügende Langzeitstabilität gegen Vergilbung aufweisen.

Darüber hinaus erfordert die Anwendung in Außenanwendungen eine Kälteschlagzähigkeit bei -30°C.

Für solche Anwendungen ist es erforderlich, dass ein Polycarbonatformkörper unter einer Einstrahlung von 30 MJ/m² bei 340 nm (entspricht 10 Jahren Außenbewitterung in Florida) um nicht mehr als Δ YI 3 vergilbt.

Die Bewitterung erfolgt bei diesem Test in einem Atlas Ci 5000 Weatherometer mit einer Bestrahlungsstärke von 0.75 W/m²/nm bei 340 nm und einem Trocken-/Beregnungszyklus von 102:18 Minuten. Die Schwarztafeltemperatur beträgt 70°C, die Probenraumtemperatur 55°C und die Luftfeuchtigkeit 40 %.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mehrschichtige Erzeugnisse zur Verfügung zu stellen, die unter einer Einstrahlung von 30 MJ/m² bei 340 nm um nicht mehr als einen Δ YI von 3 unter den genannten Bedingungen vergilbt und bei -30°C noch kältschlagzäh sind. Hierfür wurde gefunden, dass die Kombination aus UV-Absorber und Matrix eine ausreichende Extinktion und geringe Abbau aufweisen muss und die Acrylat-Schicht eine bestimmte Schichtdicke nicht überschreiten darf. .

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch ein mehrschichtiges Erzeugnis umfassend eine erste Schicht (A) und eine zweite Schicht (B), wobei die erste Schicht (A) eine UV-Schutzschicht enthaltend Poly(alkyl)acrylat ist und eine Schichtdicke < 20 μ m, bevorzugt $\leq$ 18 μ m aufweist, die einen UV-Stabilisator gemäß Formel (I) enthält, und die zweite Schicht (B) ein Polycarbonat enthält. Die UV-Schutzschicht (A) kann in Form einer Folie oder einer koextrudierten Schicht vorhanden sein.

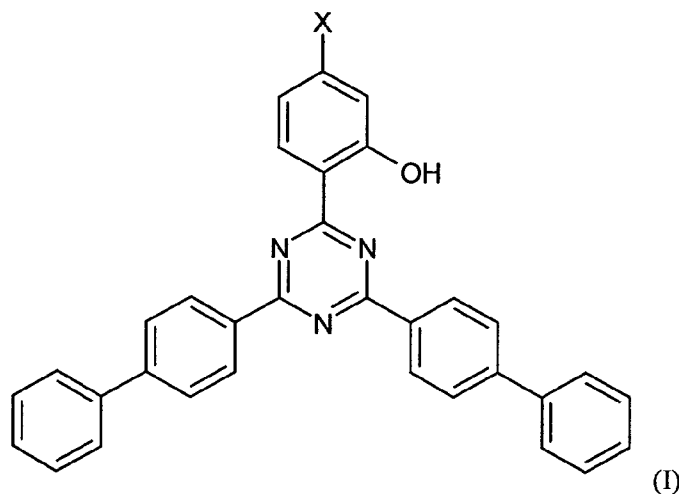
Schicht (A) weist im allgemeinen mindestens eine Dicke von > 0 μ m, bevorzugt > 1 μ m und insbesondere > 2 μ m auf. Die Dicke der Schicht (A) beträgt besonders bevorzugt 10 μ m bis 18 μ m, insbesondere 13 μ m bis 17 μ m.

Die erfindungsgemäßen Schichten (A) und (B) haben im Allgemeinen eine Gesamtschichtdicke von 20 μ m bis 650 μ m, bevorzugt 20 μ m bis 500 μ m. Bevorzugte Gesamtschichtdicken sind einerseits 25 μ m bis 100 μ m, besonders bevorzugt 25 μ m bis 40 μ m. Weitere bevorzugte Gesamtschichtdicken sind 80 μ m bis 450 μ m, besonders bevorzugt 100 μ m bis 400 μ m, ganz besonders bevorzugt 120 μ m bis 380 μ m und insbesondere 180 μ m bis 320 μ m. Ganz besonders bevorzugte Gesamtschichtdicken für Automobilanwendungen, insbesondere Automobilverschleißung, sind Gesamtschichtdicken von 360 μ m bis 650 μ m, insbesondere 360 μ m bis 410 μ m. .

Dieses mehrschichtige Erzeugnis ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Das erfindungsgemäße mehrschichtige Erzeugnis kann weitere Schichten umfassen, insbesondere eine weitere UV-Schutzschicht (C), die ebenfalls eine Schicht aus Polyalkylacrylat ist, die einen UV-Stabilisator gemäß Formel (I) enthält und die Form einer Folie, einer koextrudierten Schicht oder einer gehärteten Lackschicht annehmen kann. Die Schichtabfolge beträgt in diesem Fall (A)-
 5 (B)-(C), und die Schichten (A) und (C) können die gleiche oder unterschiedliche Zusammensetzungen haben.

Der in den Schichten (A) und gegebenenfalls (C) der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Erzeugnissen verwendete UV-Absorber hat die allgemeine Formel (I)



10 wobei $X = OR^1$; $OCH_2CH_2OR^1$; $OCH_2CH(OH)CH_2OR^1$ oder $OCH(R^2)COOR^3$ bedeutet, dabei steht, R^1 für jeweils verzweigtes oder unverzweigtes C_1 - C_{13} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{12} -Aryl oder $-CO-C_1$ - C_{18} -Alkyl, R^2 ist H oder verzweigtes oder unverzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl, und R^3 C_1 - C_{12} -Alkyl; C_2 - C_{12} -Alkenyl oder C_5 - C_6 -Cycloalkyl bedeutet.

Besonders bevorzugt wird als Komponente C ein UV-Absorber gemäß der Formel (I) mit $X =$
 15 $OCH(R)COOR^8$, $R^7 = CH_3$ und $R^8 = C_8H_{17}$ (UV-Absorber Tinuvin® 479 der Firma Ciba Speciality Chemicals) eingesetzt.

Für UV-Schutzschichten (A) bzw. (C) in Form von Folien oder Koextrusionsschichten ist X bevorzugt OR^1 ; besonders bevorzugt steht R^1 für C_8H_{17} , insbesondere für $CH_2CH(CH_2CH_3)C_4H_9$ (entsprechend dem UV-Absorber Tinuvin® 479 der Firma Ciba Speciality Chemicals).

20 Solche biphenylsubstituierten Triazine der allgemeinen Formel (I) sind aus WO 1996/28431; DE 197 39 797; WO 00/66675; US 6225384; US 6255483; EP 1 308 084 und FR 2812299 prinzipiell bekannt.

Die Menge des UV Absorbers der allgemeinen Formel (I) in Schicht (A) und gegebenenfalls (C) beträgt im Allgemeinen 0,05 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 12 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,08 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gewicht von Schicht (A) bzw. (C)).

- 5 Erfindungsgemäße UV-Schutzschichten (A) bzw. (C) in Form von Folien und Koextrusionsschichten enthalten als Polymermatrix ein Polyalkylacrylat, bestehend aus Alkylmethacrylat, bevorzugt mit besonders bevorzugt ausschließlich mit $n=1$ (Methylmethacrylat).

Als Polyalkylacrylat können sowohl Polymethyl(meth)acrylat (PMMA) als auch Blends aus PMMA oder aus schlagzähem PMMA eingesetzt werden. Sie sind unter der Marke Plexiglas® bei
10 der Röhm GmbH erhältlich.

- Polyalkyl(alkyl)acrylate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Homo-, Co- oder Terpolymere und enthalten bevorzugt C1 bis C10-Alkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure als Monomerbaustein oder Mischungen hieraus. Bevorzugt sind C1 bis C4 Alkylester der Methacrylsäure. Besonders bevorzugt ist Methylmethacrylat, welches bevorzugt in Mengen von 50 bis 100 Gew.-%
15 der Monomermischungen eingesetzt wird. Das Comonomer ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylat und Methacrylat, verschieden vom ersten Monomer, ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie beispielsweise Styrol, alpha Methylstyrol und Acrylnitril. Verzweigungsmittel können ebenfalls der Monomermischung zugesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Polymethyl(meth)acrylate mit einem Methylmethacrylat-Monomeranteil von mindestens 80
20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und gegebenenfalls 0 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 Gew.-% bis 10 Gew.-% und weiterer vinylisch copolymerisierbarer Monomere wie z. B. C1- bis C8-Alkylestern der Acrylsäure oder C2- bis C8-Alkylestern der Methacrylsäure, beispielsweise und bevorzugt. Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, sowie Cyclohexylmethacrylat, ferner Styrol und Styrolerivate, wie beispielsweise alpha-
25 Methylstyrol oder p-Methylstyrol. Als weitere Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Hydroxy-C1 bis C8-Alkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure geeignet. Besonders bevorzugt ist Polymethylmethacrylat.

Schlagzäh-modifizierte Acrylat-Formmassen sind prinzipiell aus den Anmeldungen WO 2007/050230, WO 2007/008304 (EP 1910464) bekannt.

- 30 Vorzugsweise werden solche Schlagzäh-Modifikatoren eingesetzt, so dass die Brechzahl (RI) der Matrix und des Schlagzäh-Modifikators übereinstimmen bzw. identisch oder fast identisch sind. Der Schlagzäh-Modifikator kann in einer Konzentration von 5 bis 60 Gewicht-%, vorzugsweise von 8 bis 40 Gewicht-% und besonders bevorzugt von 10-20 Gewicht-%, basiert auf dem Gesamtgewicht der Schicht, eingesetzt werden, Der Schlagzäh-Modifikator hat eine Kern-Schale Teil-

- chen-Struktur von mindestens drei Schalen und hat einen harten Kern (Glasübergangstemperatur $T_g > 0^\circ\text{C}$., vorzugsweise $T_g > 25^\circ\text{C}$., vorzugsweise $T_g > 40^\circ\text{C}$.). Der harte Kern kann ein festes Polymer mit einer $T_g > 0^\circ\text{C}$ sein. Der harte Kern kann jedoch auch eine Kombination aus einer geringen Menge eines Kautschuk-Kern-Saatgut mit niedriger T_g sein, auf das der harte Kern gebildet wird. So würde beispielsweise ein kleines 5 Gew. % Kautschuk-Kern-Saatgut, das in einen harten Kern zerstreut wird, in der Erfindung als harter Kern umfasst, solange die Kombination sich als harter Kern verhält. In einer Ausführungsform ist der Kern ein vernetztes („crosslinked“) Polymethylmethacrylat-Ethylacrylat Copolymer, ist die mittlere Schicht ein vernetztes Polybutylacrylatstyrol Copolymer, und die äußere Schale ist ein Polymethylmethacrylat-ethylacrylat Copolymer.
- 10 Der Schlagzäh-Modifikators hat im Allgemeinen eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als 225 Nanometer und vorzugsweise von 50 bis 200 Nanometer, bestimmt mittels Atomic Force Microscopy (AFM).

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Kern ein vernetztes Polymethylmethacrylat-Ethylacrylat-Copolymer, die mittlere Schicht ein vernetztes Polybutylacrylat-Styrol-Copolymer, und die Außenschicht ein Polymethylmethacrylat-Ethylacrylat-Copolymer.

Die Polymermatrix ist insbesondere Polymethylmethacrylat.

Schlagzähmodifizierte Polymethylmethacrylate sind unter der Marke Altuglas® bei der Fa. Arke-ma erhältlich.

- Geeignete Polycarbonate für die zweite Schicht (B) der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Erzeugnisse sind alle bekannten Polycarbonate, dies können Homopolycarbonate, Copolycarbonate und thermoplastische Polyestercarbonate sein.

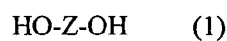
- Sie haben bevorzugt mittlere Molekulargewichte $\bar{M}_w$ von 18.000 bis 40.000, vorzugsweise von 22.000 bis 36.000 und insbesondere von 24.000 bis 33.000, ermittelt durch Messung der relativen Lösungsviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol/o-Dichlorbenzol geeicht durch Lichtstreuung.

- Zur Herstellung von Polycarbonaten sei beispielhaft auf „Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonats, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964“, und auf „D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, 'Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers' in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980)“, und auf „D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, 'Polycarbonates' in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718“ und

schließlich auf „Dres. U. Grigo, K. Kircher und P.R. Müller 'Polycarbonate' in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299“ verwiesen.

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

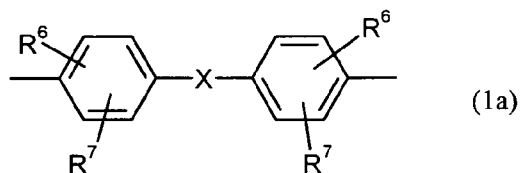
Für die Herstellung von Polycarbonaten geeignete Dihydroxyarylverbindungen sind solche der Formel (1)



10 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 (1a)



15

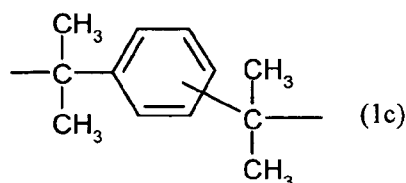
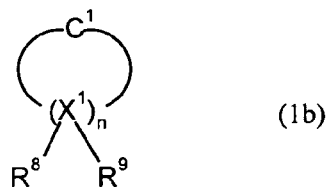
in der

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

X für eine Einfachbindung, -SO₂-, -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.

25 Bevorzugt steht X für eine Einfachbindung, C₁ bis C₅-Alkylen, C₂ bis C₅-Alkyliden, C₅ bis C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-,

oder ein für einen Rest der Formel (1b) oder (1c)



wobei

- 5 R^8 und R^9 für jedes X^1 individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 bis C_6 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten und

X^1 Kohlenstoff und

n eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X^1 , R^8 und R^9 gleichzeitig Alkyl sind.

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

Besonders bevorzugte Bisphenole, die zu den vorgenannten Verbindungsgruppen gehören, sind Bisphenol-A, Tetraalkylbisphenol-A, 4,4-(meta-Phenylendiisopropyl) diphenol (Bisphenol M),

- 15 4,4-(para-Phenylendiisopropyl) diphenol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (BP-TMC) sowie gegebenenfalls deren Gemische.

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

- 20 Polyestercarbonate werden bevorzugt durch Umsetzung der bereits genannten Bisphenole, mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure und gegebenenfalls Kohlensäureäquivalente erhalten. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 3,3'- oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure und Benzophenondicarbonsäuren. Ein Teil, bis zu 80

Mol.-%, vorzugsweise von 20 bis 50 Mol-% der Carbonatgruppen in den Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein.

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

Die Phasengrenzflächenreaktion kann durch Katalysatoren wie tertiäre Amine, insbesondere N-Alkylpiperidine oder Oniumsalze beschleunigt werden. Bevorzugt werden Tributylamin, Triethyl-
amin und N-Ethylpiperidin verwendet. Im Falle des Schmelzeumesterungsprozesses werden bevor-
10 zugt die in DE-A 4 238 123 genannten Katalysatoren verwendet.

Die Polycarbonate können durch den Einsatz geringer Mengen Verzweiger bewusst und kontrolliert verzweigt werden. Einige geeignete Verzweiger sind: Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-
(4-hydroxyphenyl)-hepten-2; 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan; 1,3,5-Tri-(4-
hydroxyphenyl)-benzol; 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan; Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan;
15 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan; 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-
phenol; 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol; 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-
dihydroxyphenyl)-propan; Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-orthoterephthalsäure-
ester; Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan; Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan;
 α,α,α' -Tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzol; 2,4-Dihydroxybenzoesäure; Trimesin-
20 säure; Cyanurchlorid; 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol; 1,4-Bis-(4',4''-
dihydroxytriphenyl)-methyl-benzol und insbesondere: 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan und Bis-
(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

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

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

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

Die Herstellung der Polycarbonate nach dem Schmelzeumesterungsprozess ist in DE-A 4238 123 beispielhaft beschrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugte Polycarbonate für die zweite Schicht des erfindungsgemäßen mehrschichtigen Erzeugnisses sind das Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A, das Homopolycarbonat auf Basis von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und die Copolycarbonate auf Basis der beiden Monomere Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Das Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A ist besonders bevorzugt.

Das Polycarbonat kann Stabilisatoren enthalten. Geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise Phosphine, Phosphite oder Si enthaltende Stabilisatoren und weitere in EP-A 0 500 496 beschriebene Verbindungen. Beispielhaft seien Triphenylphosphite, Diphenylalkylphosphite, Phenyl-dialkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)phosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosponit und Triarylphosphit genannt. Besonders bevorzugt sind Triphenylphosphin und Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit.

Ferner kann die Polycarbonat enthaltende zweite Schicht (B) des erfindungsgemäßen mehrschichtigen Erzeugnisses 0,01 bis 0,5 Gew.-% der Ester oder Teilester von ein- bis sechswertigen Alkoholen, insbesondere des Glycerins, des Pentaerythrits oder von Guerbetalkoholen enthalten.

Einwertige Alkohole sind beispielsweise Stearylalkohol, Palmitylalkohol und Guerbetalkohole.

Ein zweiwertiger Alkohol ist beispielsweise Glycol.

Ein dreiwertiger Alkohol ist beispielsweise Glycerin.

Vierwertige Alkohole sind beispielsweise Pentaerythrit und Mesoerythrit.

Fünfwertige Alkohole sind beispielsweise Arabit, Ribit und Xylit.

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

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

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

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

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

10 Besonders bevorzugt sind gesättigte, aliphatische Monocarbonsäuren wie Palmitinsäure, Stearinsäure und Hydroxystearinsäure.

Die gesättigten, aliphatischen C₁₀ bis C₃₆-Carbonsäuren und die Fettsäureester sind als solche entweder literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Beispiele für Pentaerythritfettsäureester sind die der besonders bevorzugten, vorstehend genannten Monocarbonsäuren.

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

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

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

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen UV-Schutz-Schichten (A) bzw. (C) erfolgt entweder über die Herstellung eines Compounds (a) aus (a1) einem Polyalkylacrylat, und (a2) einem biphenylsubstituierten Triazin der allgemeinen Formel (I). Anschließend wird das Compound (a) entweder (i) mit Polycarbonat in der Weise koextrudiert, dass sich eine dünne UV-Schutzschicht aus Compound (a) gut haftend auf der Polycarbonatoberfläche befindet, oder (ii) das Compound (a) wird zu
25 einer dünnen Folie weiterverarbeitet, die anschließend mit Polycarbonat zu einem gut haftenden Verbund hinterspritzt oder laminiert wird.

Erfindungsgemäß sind diejenigen mehrschichtigen Erzeugnis bevorzugt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Platten, Folien und dreidimensionalen Formteilen.

30 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Erzeugnisse insbesondere für Außenanwendungen mit dauerhaft hohen Anforderungen hinsichtlich des visuellen Eindrucks, wie beispielsweise der Verschleißung.

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

Beispiele

Der Yellowness-Index wird wie folgt berechnet: Man bestimmt zunächst die wellenlängenabhängige Vergilbung des Materials nach der spektralen Empfindlichkeitsmethode (Interpretation of the spectral sensitivity and of the action spectrum of polymers, P. Trubiroha, Tagungsband der XXII. Donauländergespräche, 17.8.2001, Berlin, Seite 4-1). Dann berechnet man die spektrale Verteilung des UV-Lichtes der Sonne hinter der UV-Schutzschicht. Aus diesen beiden Datensätzen lässt sich auf bekannte Weise durch eine Faltung und Aufintegration über die Zeit die Vergilbung nach Bewitterung berechnen. (Grundsätzliches zur Lebensdauervorhersage in der Bewitterung, A. Geburting, V. Wachtendorf, Tagungsband 34. Jahrestagung der Gesellschaft für Umweltsimulation, Umwelteinflüsse erfassen, simulieren und bewerten, 2.3. 2005, Pfinztal, Seite 159)

Beispiel:

Coextrudierte Folien mit dem Aufbau:

- 5 Bisphenol A Polycarbonat (Makrolon® 3108 (hochviskoses BPA-PC (MFR 6,5 g/10min nach ISO 1133 bei 300°C und 1,2 kg) ohne UV-Stabilisierung)) / UV-Schutz-Coexschicht aus CGX UVA 006 der Firma Ciba Specialty Chemicals (biphenylsubstituiertes Triazin der Formel (I) mit $X = \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$) in einer PMMA-Matrix aus Plexiglas 8H (PMMA mit einem Mw von 103,5 kg/mol bestimmt über GPC kalibriert auf Polystyrol) der Firma Röhm GmbH & Co. KG

Beispiel 1:

- 10 Herstellung des -Compounds enthaltend Tinuvin® 360 als UV Absorber:

Die Herstellung des Compound (Granulat) enthaltend Tinuvin® 360 als UV-Absorber erfolgte mit einem herkömmlichen Zweischnecken-Compoundierextruder bei für Polycarbonate üblichen Verarbeitungstemperaturen von 275 bis 300°C.

Es wurde ein Master-Batch mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

15

- 95 Gew.-% Polycarbonat Makrolon® 3108 000000 der Fa. Bayer MaterialScience AG
- 5 Gew.-% Tinuvin® 360 als farbloses Pulver

- 20 Zu 90 kg Makrolon® 3108 000000 wurden auf einem Zweischneckenextruder (ZSK 32) bei einer Drehzahl von 175 min^{-1} und einem Durchsatz von 50kg/h 10 kg Pulver-Compound, bestehend aus 5 kg Makrolon® 3108-Grieß (erhalten durch Mahlung aus dem Granulat) (Mittlerer Partikel-Durchmesser ca. 0,8 mm, gemessen nach ISO 13320-1(laser diffraction method)). und 5 kg Tinu-

vin[®] 360, entspricht 5 Gew.-%) zudosiert. Die Massentemperatur betrug 306°C und das erhaltene Granulat war klar und transparent.

Beispiel 2:

5 **Herstellung des Compounds enthaltend CGX UVA 006- als UV-Absorber:**

Die Herstellung des -Compounds (Granulat) enthaltend CGX UVA 006 als UV Absorber erfolgte mit einem herkömmlichen Zweischnellen-Compoundierextruder bei für Polymethylmethacrylat üblichen Verarbeitungstemperaturen von 230 bis 285°C.

Es wurde ein Master-Batch mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

10

- Plexiglas 8H der Fa. Evonik mit einem Anteil von 95 Gew.-%
- CGX UVA 006 als farbloses Pulver mit einem Anteil von 5 Gew.-%.

15 Zu 85 kg Plexiglas 8H wurden auf einem Zweischnellenextruder (ZSK 32) bei einer Drehzahl von 190 min⁻¹ und einem Durchsatz von 50kg/h 15 kg Pulver-Compound, bestehend aus 10 kg Plexiglas 8H-Grieß (Mittlerer Partikel-Durchmesser ca. 0,8 mm) und 5 kg CGX UVA 006, entspricht 5 Gew.-%) zudosiert. Die Massentemperatur betrug 278°C und das erhaltene Granulat war klar und transparent.

20 **Herstellung der Coexfolie:**

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

Folien-Coextrusion:

Die verwendete Anlage besteht aus

- 25
- einem Extruder mit einer Schnecke von 105 mm Durchmesser (D) und einer Länge von 41xD. Die Schnecke weist eine Entgasungszone auf;
 - einen Coextruder zum Aufbringen der Deckschicht mit einer Schnecke der Länge 41 D und einem Durchmesser von 35 mm
 - einem Umlenkkopf;
 - 30 – eine speziellen Coextrusions-Breitschlitzdüse mit 1500 mm Breite;

- einem Dreiwalzen-Glättkalender mit horizontaler Walzenanordnung, wobei die dritte Walze um +/- 45° gegenüber der Horizontalen schwenkbar ist;
- einer Rollenbahn;
- einer Einrichtung zum beidseitigen Aufbringen von Schutzfolie;
- 5 – einer Abzugseinrichtung;
- Aufwickelstation.

Das Granulat des Basismaterials (Komponente (B)). wurde dem Fülltrichter des Hauptextruders zugeführt. Im jeweiligen Plastifiziersystem Zylinder/Schnecke erfolgte das Aufschmelzen und

10 Fördern des jeweiligen Materials. Beide Materialschmelzen wurden in der Coextrusionsdüse zusammengeführt. Von der Düse gelangt die Schmelze auf den Glättkalender, dessen Walzen die in der Tabelle 1 genannte Temperatur aufweisen. Auf dem Glättkalender erfolgt die endgültige Formgebung und Abkühlung des Materials. Zur Glättung der Oberflächen wurden polierte Chrom-

15 Walzen eingesetzt. Anschließend wird die Folie durch einen Abzug transportiert, es wird die Schutzfolie beidseitig aufgebracht, danach erfolgt die Aufwicklung der Folie.

Es wurden folgende Verfahrensparameter gewählt:

Tabelle 1:

Temperatur des Hauptextruders	295 °C +/- 5°C
Temperatur des Coextruders	270 °C +/-5°C
Temperatur des Umlenkkopfes	285 °C +/-5°C
Temperatur der Düse	300 °C +/-5°C
Drehzahl des Hauptextruders	60 min ⁻¹
Drehzahl des Coextruders	31 min ⁻¹
Temperatur der Walze 1	76 °C
Temperatur der Walze 2	73 °C
Temperatur der Walze 3	140 °C
Abzugsgeschwindigkeit	14,6 m/min

20

Hauptextruder (Schicht B) :

Es wurde ein Compound folgender Zusammensetzung abgemischt:

- Tinuvin 360- enthaltendes -Masterbatch gemäß Beispiel 1 mit einem Anteil von 6 Gew.-% und Polycarbonat Makrolon® 3108 550115 der Fa. Bayer MaterialScience AG mit einem Anteil von 94,0 Gew.-%

5 Coextruder (Schicht A)

CGX UVA 006- enthaltendes Masterbatch gemäß Beispiel 2

Hieraus wurde eine Folie mit glatten Seiten auf der transparenten Polycarbonat-Schicht und der transparenten PMMA-Schicht und einer Gesamtschichtdicke von 250 µm extrudiert, die in der 235 µm dicken Basisschicht (B) 0,3 Gew.-% Tinuvin 360 als UV Absorber und in der 15 µm dicken

- 10 Coextrusionsschicht 5 Gew.-% CGX UVA 006- als UV Absorber enthielt.

Die Dicke der so erhaltenen transparenten Beschichtung wurde mittels eines Eta SD 30 der Firma Eta Optik GmbH bestimmt.

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß):

15 Folien-Coextrusion

Es wurden folgende Verfahrensparameter gewählt:

Tabelle 2:

Temperatur des Hauptextruders	295 °C +/- 5°C
Temperatur des Coextruders	270 °C +/- 5°C
Temperatur des Umlenkkopfes	285 °C +/- 5°C
Temperatur der Düse	300 °C +/- 5°C
Drehzahl des Hauptextruders	57 min ⁻¹
Drehzahl des Coextruders	33 min ⁻¹
Temperatur der Walze 1	76 °C
Temperatur der Walze 2	73 °C
Temperatur der Walze 3	140 °C
Abzugsgeschwindigkeit	14,6 m/min

20

Hauptextruder:

Es wurde ein Compound folgender Zusammensetzung abgemischt:

- Tinuvin® 360-enthaltender Masterbatch gemäß Beispiel 1 mit einem Anteil von 6 Gew.-% und Polycarbonat Makrolon®3108 550115 der Fa. Bayer MaterialScience AG mit einem Anteil von 94,0 Gew.-%

5 Coextruder

CGX UVA 006-enthaltendes -Masterbatch gemäß Beispiel 2 Hieraus wurde eine Folie mit glatten Seiten auf der transparenten Polycarbonat-Schicht und der transparenten PMMA-Schicht und einer Gesamtschichtdicke von 250µm extrudiert, die in der 230 µm dicken Basisschicht 0,3 Gew.-% Tinuvin 360 als UV-Absorber und in der 20 µm dicken Coextrusionsschicht 5 Gew.-% CGX UVA 006 als UV-Absorber enthält.

Die Dicke der so erhaltenen transparenten Beschichtung wurde mittels eines Eta SD 30 der Firma Eta Optik GmbH bestimmt.

15 **Beispiel 5 (nicht erfindungsgemäß):**

Folien-Coextrusion

Es wurden folgende Verfahrensparameter gewählt:

Tabelle 3:

Temperatur des Hauptextruders	295 °C +/- 5°C
Temperatur des Coextruders	270 °C +/-5°C
Temperatur des Umlenkkopfes	285 °C +/-5°C
Temperatur der Düse	300 °C +/-5°C
Drehzahl des Hauptextruders	55 min ⁻¹
Drehzahl des Coextruders	35 min ⁻¹
Temperatur der Walze 1	76 °C
Temperatur der Walze 2	73 °C
Temperatur der Walze 3	140 °C
Abzugsgeschwindigkeit	14,6 m/min

20

Hauptextruder:

Es wurde ein Compound folgender Zusammensetzung abgemischt:

25

- Tinuvin 360- enthaltender Masterbatch gemäß Beispiel 1 mit einem Anteil von 6 Gew.-% und Polycarbonat Makrolon 3108 550115 der Fa. Bayer MaterialScience AG mit einem Anteil von 94,0 Gew.-%

5 Coextruder:

CGX UVA 006 enthaltender Masterbatch gemäß Beispiel 2

Hieraus wurde eine Folie mit glatten Seiten auf der transparenten Polycarbonat-Schicht und der transparent PMMA-Schicht und einer Gesamtschichtdicke von 250µm extrudiert, die in der 225 µm dicken Basisschicht 0,3 Gew.-% Tinuvin 360-als UV Absorber und in der 25 µm dicken

10 Coextrusionsschicht 5 Gew.-% CGX UVA 006als UV Absorber enthielt.

Die Dicke der so erhaltenen transparenten Beschichtung wurde mittels eines Eta SD 30 der Firma Eta Optik GmbH bestimmt.

Beispiel 6:

15

Hinterspritzen

Für die Bewertung im Folienhinterspritzprozess (FIM = Film Insert Molding) wurden die Folien aus den Beispielen 3, 4 und 5 verwendet. Die Versuche wurden auf einer Spritzgießmaschine der

20 Firma Arburg durchgeführt. Die Arburg Allrounder 570 C hat eine Schließkraft von max. 200 to und ist Bj. 2003. Die Folien wurden in die Spritzgussform eingelegt und von der Polycarbonat-Seite mit Makrolon AL 2646 bei 300°C hinterspritzt. Die Füllzeit lag bei 2 sek und der Spritzdruck wurde mit 1000 bar gemessen. Die Werkzeugtemperatur wurde Standardmäßig auf 60°C gestellt. Es wurden 4,2 mm dicke hinterspritzte Platten erhalten.

25 **Beispiel 7:**

Bestimmung des Zäh/Spröd-Überganges (kritische Auftreffgeschwindigkeit) im Plattendurchstoßversuch bei -30°C

Plattendurchstoßversuch mit 13 kg Fallmasse bei verschiedenen Auftreffgeschwindigkeit mit einem instrumentierten Fallwerk der Fa. RoellAmsler (IFW 420) bei -30°C, Dorndurchmesser 20

30 mm, Auflagerdurchmesser 40mm, Aufprall auf die beschriftete (PC-)Seite (PMMA-Seite in der Zugzone) und auf die Gegenseite.

Kritische Auftreffgeschwindigkeit (im Folgenden auch kritische Geschwindigkeit genannt) ist die Geschwindigkeit der Fallmasse, bei der das Schadensbild von einem zähen Bruch (Riss in der Probe) in einen spröden Bruch (Splintern oder Ausstanzen des Auftreffpunktes) übergeht.

5

Probenbezeichnung		Platte 1	Platte 2 Vergleich	Platte 3 Vergleich
Anlieferungsform	[mm ²]	60x60	60x60	60x60
Plattendicke	[mm]	4.2	4.2	4.2
Dicke PC-Folie	[µm]	250	250	175
PMMA-Schichtdicke	[µm]	15 (Folie aus Beispiel 3)	20 (Folie aus Beispiel 4)	25 (Folie aus Beispiel 5)
TT-Zähigkeit <i>PMMA in der Zugzone</i>				
krit. Geschwindigkeit	[m/s]	3.4 ± 0.1	< 2.4	< 2.4
<i>PC in der Zugzone</i>				
krit. Geschwindigkeit	[m/s]	> 13	> 13	2.4 ± 0.2

Schlag auf die PC-Seite (PMMA in der Zugzone)

- Die Platten mit PMMA-Schichtdicken von 20 µm und darüber (nicht erfindungsgemäße Platten 2 und 3) versagen auch bei der geringsten in diesem Versuch möglichen Auftreffgeschwindigkeit (< 2.5 m/s) (sprödes Bruchverhalten).
- Lediglich die Platte mit 15 µm PMMA-Schichtdicke (erfindungsgemäße Platte 1) zeigt in diesem Versuch ein zähes Bruchverhalten. Die kritische Geschwindigkeit, bei der der Übergang von Zäh- zu Sprödbuch erfolgt, liegt für diese Probe bei 3.4 m/s.

15

Die untersuchten PC-hinterspritzten PC/PMMA-Coextrusionsfolien zeigen bei multiaxialer Belastung (Plattendurchstoßversuch) bei -30°C und einer Auftreffgeschwindigkeit von unter 2.5 m/s bereits einen Sprödbuch, wenn auf die Polycarbonat-Seite geschlagen wird, d.h. die PMMA-Seite

in der Zugzone liegt. Lediglich bei der geringsten PMMA-Schichtdicke von 15 μm verhält sich das System bis zu einer kritischen Auftreffgeschwindigkeit von 3.4 m/s zäh.

Schlag auf die PMMA-Seite (PC in der Zugzone)

- 5 • Die Proben mit den Folien aus den Beispielen 3 und 4, bei denen die PMMA-Schicht 15 – 20 μm dick ist, zeigen auch unter maximal möglicher Belastung (Auftreffgeschwindigkeit 13 m/s) ein zähes Bruchverhalten, wenn die PC-Seite in der Zugzone liegt
- Die Proben mit der Folie aus Beispiel 5 mit der größten PMMA-Schichtdicke (PMMA-Schichtdicke 25 μm) zeigt ein sprödes Bruchverhalten

10

Beispiel 8:

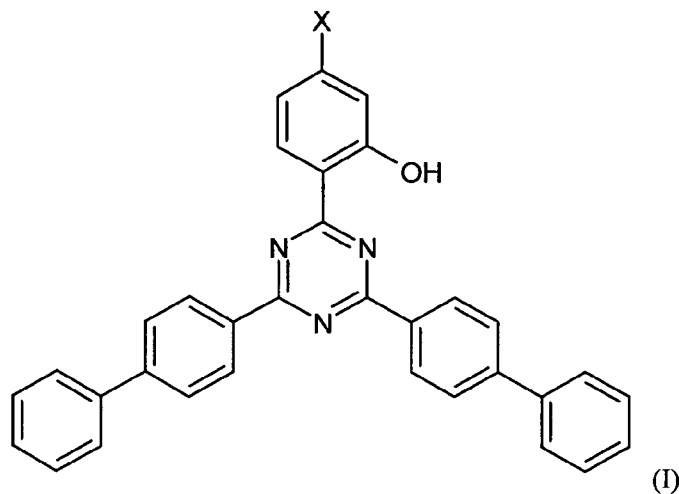
Untersuchung des Mehrschichtverbundes (Beispiel 3) nach 3000h Bewitterung bei 0,75 W/m²/nm bei 340 nm:

Bewittert wurde in einem Ci5000 der Firma Atlas bei einer Strahlungstärke von 0,75 W/m²/nm bei 340 nm in einem 102:18 Trocken/Naß-Zyklus. Als Filter wurden boro/boro (Daylight-Filterung) gewählt, Schwarztafel-Temperatur war 70 (± 2) °C und die Probenraumtemperatur betrug 55 (± 2) °C (Trockenzylus) angelehnt an die ASTM G 155.

Zeit (h)	YI
0	0,78
1000	0,85
2000	1,53
15 3000	2,17

Patentansprüche

1. Mehrschichtiges Erzeugnis umfassend eine erste Schicht (A) und eine zweite Schicht (B), wobei die erste Schicht (A) eine UV-Schutzschicht aus Polyalkylacrylat oder schlagzäh-modifiziertem Polyalkylacrylat mit einer Schichtdicke von $< 20 \mu\text{m}$ ist, die 0,01 bis 20 Gewichtsprozent (bezogen auf das Gewicht von Schicht (A)) eines UV-Stabilisators gemäß Formel (I) enthält



- wobei X OR^1 ; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}^1$; $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}^1$ oder $\text{OCH}(\text{R}^2)\text{COOR}^3$ bedeutet, dabei steht R^1 für jeweils verzweigtes oder unverzweigtes C_1 - C_{13} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{12} -Aryl oder $-\text{CO}-\text{C}_1$ - C_{18} -Alkyl, R^2 steht für H oder verzweigtes oder unverzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl, und R^3 steht für C_1 - C_{12} -Alkyl; C_2 - C_{12} -Alkenyl oder C_5 - C_6 -Cycloalkyl,

und die zweite Schicht (B) ein Polycarbonat enthält.

2. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei die Gesamtschichtdicke $20 \mu\text{m}$ bis $650 \mu\text{m}$ beträgt.
3. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei die Gesamtschichtdicke $25 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ beträgt.
4. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei die Gesamtschichtdicke $25 \mu\text{m}$ bis $40 \mu\text{m}$ beträgt.
5. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei die Gesamtschichtdicke $80 \mu\text{m}$ bis $450 \mu\text{m}$ beträgt.
6. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei die Gesamtschichtdicke $120 \mu\text{m}$ bis $380 \mu\text{m}$ beträgt.

7. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei die Gesamtschichtdicke 360 μm bis 650 μm beträgt.
8. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei Schicht (A) Polymethylmethacrylat enthält.
- 5 9. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei das schlagzäh modifizierte Polyalkyl(alkyl)acrylat ein Polyalkyl(alkyl)acrylat als Polymermatrix und einen Kern/Schale Schlagzähmodifikator enthält.
10. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 9, wobei der Schlagzähmodifikator in einer Menge von 5 bis 60 Gew.% (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Schicht (A))
10 enthalten ist.
11. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 9, wobei die Polymermatrix Polymethylmethacrylat und der Schlagzähmodifikator wie folgt ist: der Kern ist ein vernetztes Polymethylmethacrylat-Ethylacrylat Copolymer, die mittlere Schale ein vernetztes Polybutylacrylatstyrol Copolymer, und die äußere Schale ein Polymethylmethacrylat-ethylacrylat Copolymer.
15
12. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei Schicht (B) Polycarbonat enthält.
13. Transparente Scheiben im Architektur- und Automobilbereich, enthaltend mehrschichtige Erzeugnissen gemäß Anspruch 1.
14. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 ausgewählt aus der Gruppe
20 bestehend aus Platten, Folien und dreidimensionalen Formteilen.
15. Verwendung von mehrschichtigen Erzeugnissen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 für Verschleißung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/002699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B27/30 B32B27/36 B32B27/18 C08K5/3492
ADD.

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)

C08K B32B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/108520 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BUCKEL FRANK [DE]; STOLLWERCK GUNTHER []) 19 October 2006 (2006-10-19)	1,2,5,7,8,12-15
Y	claims examples 1,3,4,6-8	1-15
Y	WO 02/062890 A1 (CYRO IND [US]; COLBURN PETER D JR [US]; DIMOV DIMO K [US]; CAPRILES ED) 15 August 2002 (2002-08-15) pages 1-3	1-15
A	JP 10 166512 A (ASAHI CHEMICAL IND) 23 June 1998 (1998-06-23) * abstract	1-15



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 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

2 September 2010

Date of mailing of the international search report

12/10/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Somerville, Fiona

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/002699

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006108520	A1	19-10-2006	
		AU 2006233568 A1	19-10-2006
		BR PI0608912 A2	17-02-2010
		CA 2605230 A1	19-10-2006
		CN 101198649 A	11-06-2008
		DE 102005017023 A1	19-10-2006
		EP 1874856 A1	09-01-2008
		JP 2008535700 T	04-09-2008
		KR 20080004595 A	09-01-2008
		US 2006234061 A1	19-10-2006
WO 02062890	A1	15-08-2002	NONE
JP 10166512	A	23-06-1998	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/002699

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B32B27/30 B32B27/36 B32B27/18 C08K5/3492 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08K B32B		
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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/108520 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BUCKEL FRANK [DE]; STOLLWERCK GUNTHER []) 19. Oktober 2006 (2006-10-19)	1,2,5,7, 8,12-15
Y	Ansprüche Beispiele 1,3,4,6-8	1-15
Y	WO 02/062890 A1 (CYRO IND [US]; COLBURN PETER D JR [US]; DIMOV DIMO K [US]; CAPRILES ED) 15. August 2002 (2002-08-15) Seiten 1-3	1-15
A	JP 10 166512 A (ASAHI CHEMICAL IND) 23. Juni 1998 (1998-06-23) * Zusammenfassung	1-15
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 2. September 2010		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12/10/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Somerville, Fiona

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/002699

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 2006108520	A1	19-10-2006	AU 2006233568 A1	19-10-2006
			BR PI0608912 A2	17-02-2010
			CA 2605230 A1	19-10-2006
			CN 101198649 A	11-06-2008
			DE 102005017023 A1	19-10-2006
			EP 1874856 A1	09-01-2008
			JP 2008535700 T	04-09-2008
			KR 20080004595 A	09-01-2008
			US 2006234061 A1	19-10-2006
WO 02062890	A1	15-08-2002	KEINE	
JP 10166512	A	23-06-1998	KEINE	