

(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
7. Februar 2008 (07.02.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/015168 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C25D 5/56 (2006.01) **C23C 18/54** (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft;**
67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/057754

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juli 2007 (27.07.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06118413.1 3. August 2006 (03.08.2006) EP

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, 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, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LOCHTMAN, Rene**
[NL/DE]; M 7, 2, 68161 Mannheim (DE). **KACZUN,**
Jürgen [DE/DE]; In den Backhauswiesen 15, 67157
Wachenheim (DE). **SCHNEIDER, Norbert** [DE/DE];
Madenburgstr.5f, 67122 Altrip (DE). **PFISTER, Jürgen**
[DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 62b, 67346 Speyer (DE).
WAGNER, Norbert [DE/DE]; Frankenstr. 6, 67112
Mutterstadt (DE). **KIEBURG, Christoffer** [DE/DE];
Rheinstasse 5, 67133 Maxdorf (DE). **JOSHI, Ketan**
[IN/DE]; Adalbert-Stifter Str. 16, 68259 Mannheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(54) Title: METHOD FOR APPLYING A METAL LAYER TO A SUBSTRATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINER METALLSCHICHT AUF EINEM SUBSTRAT

(57) Abstract: The invention relates to a method for applying a metal layer to a substrate by chemical and/or galvanic deposition of a metal from a metal salt solution, an essential feature being that the substrate surface comprises carbon nanotubes. The invention further relates to the use of carbon nanotubes for applying a metal layer to a substrate.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Aufbringen einer Metallschicht auf einem Substrat durch chemische und/oder galvanische Abscheidung eines Metalls aus einer Metallsalzlösung, bei denen wesentlich ist, daß die Substratoberfläche Kohlenstoff-Nanoröhren aufweist. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren zum Aufbringen einer Metallschicht auf einem Substrat.



WO 2008/015168 A1

Verfahren zum Aufbringen einer Metallschicht auf einem Substrat

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Aufbringen einer Metallschicht auf einem Substrat durch Abscheidung eines Metalls aus einer Metallsalzlösung sowie die Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren zum Aufbringen einer Metallschicht auf einem Substrat.
- 10 Verfahren zum Metallisieren von üblicherweise elektrisch nicht leitfähigen Materialien, beispielsweise Kunststoffen, sind bekannt. Solche metallisierten Teile, beispielsweise metallisierte Kunststoffteile, werden in vielfältigen Anwendungsbereichen eingesetzt, beispielsweise aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit als elektrische Bauelemente. Weiterhin finden Sie breiten Einsatz u.a. im Dekorbereich, da sie bei optisch gleichem
- 15 Erscheinungsbild wie vollständig aus Metall gefertigte Gegenstände Vorteile durch geringeres Gewicht und kostengünstigere Herstellung aufweisen.

- Es sind Verfahren zur Metallisierung von Kunststoffen weit verbreitet, bei denen notwendigerweise eine vergleichsweise aufwendige Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche durch chemische oder physikalische Aufrauungs- oder Ätzverfahren, beispielsweise mit Chrom-Schwefelsäure, und/oder dem Aufbringen z.B. edelmetallhaltiger Primer- oder Haftvermittlerschichten nötig ist, bevor das stromlose und/oder galvanische Abscheiden dichter und fest haftender Metallschichten möglich ist (siehe z.B. WO
- 20 01/77419).

- 25 Eine ebenfalls bekannte Methode zur Bereitstellung von Kunststoffen, die eine elektrische Leitfähigkeit besitzen (was für eine galvanische Metallabscheidung eine notwendige Voraussetzung ist), ist die Einarbeitung von Kohlenstoff-Nanoröhren -oftmals auch bezeichnet als "Carbon Nanotubes" oder "Kohlenstoffnanofibrillen"- in Kunststoff. Diese elektrisch leitfähigen Kohlenstoff-Nanoröhren haben außerdem die Vorteile, ein z.B.
- 30 gegenüber Metallpulvern geringes Gewicht zu haben und Kunststoffen üblicherweise eine erhöhte Zähigkeit verleihen (s. z.B. US 2006/0025515 A1).

- Die DE 102 59 498 A1 offenbart elektrisch leitfähige Thermoplaste enthaltend sowohl
- 35 eine teilchenförmige Kohlenstoffverbindung wie Ruß oder Graphit, als auch Kohlenstoffnanofibrillen. Die dort beschriebenen Kunststoffmischungen weisen neben der elektrischen Leitfähigkeit eine gute Fließfähigkeit, gute Oberflächenqualität sowie hohe Zähigkeit auf. Sie eignen sich insbesondere zur elektrostatischen Lackierung und zur elektrostatischen Ausrüstung von Kunststoffen. Die in der Schrift offenbarten Oberflächenwiderstände sind jedoch beim Einsatz der leitfähigen Thermoplaste als Substrat
- 40 bei einem galvanischen Metallisierungsprozeß nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung verbesserter Verfahren zum Aufbringen einer Metallschicht auf einem Substrat durch chemische und/oder galvanische Abscheidung eines Metalls aus einer Metallsalzlösung. Insbesondere sollten Verfahren zur Verfügung gestellt werden, bei denen Metallschichten mit guter Haftung zum Substrat innerhalb vergleichsweise kurzer Galvanisierzeiten kostengünstig und in guter Qualität auf einem Substrat abgeschieden werden können, und bei denen die metallisierten Substrate ein vergleichsweise geringes Gewicht haben.

Demgemäß wurden die eingangs genannten Verfahren zum Aufbringen einer Metallschicht auf einem Substrat durch chemischen und/oder galvanische Abscheidung eines Metalls aus einer Metallsalzlösung gefunden, bei denen wesentlich ist, daß die Substratoberfläche Kohlenstoff-Nanoröhren aufweist.

Weiterhin wurde die Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren zum Aufbringen einer Metallschicht auf einem Substrat gefunden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren ermöglichen ein verbessertes Aufbringen einer Metallschicht auf einem Substrat durch chemische und/oder galvanische Abscheidung eines Metalls aus einer Metallsalzlösung. Insbesondere lassen sich nach den erfindungsgemäßen Verfahren Metallschichten mit guter Haftung zum Substrat innerhalb vergleichsweise kurzer Galvanisierzeiten kostengünstig und in guter Qualität auf einem Substrat abscheiden. Die so hergestellten metallisierten Substrate haben ein vergleichsweise geringes Gewicht.

Die erfindungsgemäßen Verfahren sowie die weiteren erfindungsgemäßen Gegenstände, Verfahren und Verwendungen werden im folgenden beschrieben.

Wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß die Substratoberfläche des zu metallisierenden Substrats Kohlenstoff-Nanoröhren aufweist. Dies bedeutet, daß entweder im Substrat selbst -und somit auch an dessen Oberfläche- Kohlenstoff-Nanoröhren enthalten sind, oder aber daß auf ein Substrat, welches selbst keine Kohlenstoff-Nanoröhren aufweist, Kohlenstoff-Nanoröhren in Form einer haftenden Polymerbeschichtung oder eines Lackes aufgebracht werden. Die in bzw. an der Substratoberfläche befindlichen Kohlenstoff-Nanoröhren bewirken eine elektrische Leitfähigkeit, die für den nachfolgenden chemischen und/oder galvanischen Metallabscheidungsprozeß auf dem Substrat unerlässlich ist. Beispielsweise zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit können in bzw. an der Substratoberfläche neben den Kohlenstoff-Nanoröhren weitere elektrisch leitfähige Komponenten, beispielsweise Metallpulver oder Rußpartikel, befindlich sein, erfindungswesentlich ist deren Anwesenheit nicht. Die Kohlenstoff-Nanoröhren als solche und deren Herstellung werden im folgenden noch beschrieben (Komponenten B bzw. B').

In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren werden daher im chemischen und/oder galvanischen Metallabscheidungsprozeß Substrate eingesetzt, die aus einer im folgenden noch näher beschriebenen Kohlenstoff-nanoröhrenhaltigen Formmasse hergestellt wurden. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren werden im chemischen und/oder galvanischen Metallabscheidungsprozeß Substrate eingesetzt, die mit einer im folgenden noch näher beschriebenen Kohlenstoff-nanoröhrenhaltigen Dispersion versehen und anschließend zumindest teilweise getrocknet und/oder zumindest teilweise ausgehärtet wurden.

10

Kohlenstoff-nanoröhrenhaltige Formmassen

Die in den erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Substrate basieren in einer bevorzugten Ausführung auf thermoplastischen Formmassen, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C und D, welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

- a 20 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 92 Gew.-% der Komponente A,
- 20 b 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 20 Gew.-% der Komponente B,
- c 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% der Komponente C, und
- d 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% der Komponente D.

25

Die einzelnen Komponenten dieser Formmassen werden im folgenden beschrieben:

Komponente A

30

Als Komponente A sind grundsätzlich alle thermoplastischen Polymere geeignet. In der Regel haben die thermoplastischen Polymere eine Reißdehnung im Bereich von 10% bis 1000%, bevorzugt im Bereich von 20 bis 700, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 500 (diese und alle anderen in dieser Anmeldung genannten Reißdehnungen und Zugfestigkeiten werden bestimmt im Zugversuch entsprechend ISO 527-2:1996 an Probekörpern vom Typ 1BA (Anhang A der genannten Norm: "kleine Probekörper")).

35

Geeignet als Komponente A sind z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol (schlagfest oder nicht schlagfest modifiziert), ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol), ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylat), MABS (transparentes ABS, enthaltend Methacrylat-Einheiten), Styrol-Butadien-Blockcopolymer (z.B. Styroflex® oder Styrolux® der BASF Aktiengesellschaft, K-Resin™ der CPC), Polyamide, Polyethylenterephthalat (PET),

40

Polyethylenterephthalat-Glycol (PETG), Polybutylenterephthalat (PBT), aliphatisch-aromatische Copolyester (z.B. Ecoflex® der BASF Aktiengesellschaft), Polycarbonat (z.B. Makrolon® der Bayer AG), Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly(ether)sulfone und Polyphenylenoxid (PPO).

5

Bevorzugt als Komponente A sind ein oder mehrere Polymere ausgewählt aus der Gruppe schlagzäh-modifizierter vinylaromatischer Copolymere, thermoplastischer Elastomere auf Basis von Styrol, Polyolefine, aliphatisch-aromatische Copolyester, Polycarbonate und thermoplastischer Polyurethane einsetzbar.

10 Als ebenfalls bevorzugte Komponente A sind Polyamide einsetzbar.

Schlagzähmodifizierte vinylaromatische Copolymere:

Bevorzugte schlagzäh modifizierte vinylaromatische Copolymere sind schlagzäh modifizierte Copolymerisate aus vinylaromatischen Monomeren und Vinylcyaniden (SAN). Bevorzugt werden als schlagzähmodifiziertes SAN ASA-Polymerisate und/oder ABS-Polymerisate eingesetzt, sowie (Meth)acrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymerisate ("MABS", transparentes ABS), aber auch Blends von SAN, ABS, ASA und MABS mit anderen Thermoplasten wie Polycarbonat, Polyamid, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, PVC, Polyolefinen.

20

Die als Komponenten A einsetzbaren ASA und ABS weisen in der Regel Reißdehnungen von 10 % bis 300 %, bevorzugt 15 bis 250 %, besonders bevorzugt 20 % bis 200 % auf.

25

Unter ASA-Polymerisaten werden im allgemeinen schlagzähmodifizierte SAN-Polymerisate verstanden, bei denen kautschukelastische Pfropfcopolymerisate von vinylaromatischen Verbindungen, insbesondere Styrol, und Vinylcyaniden, insbesondere Acrylnitril, auf Polyalkylacrylatkautschuken in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und/oder α -Methylstyrol und Acrylnitril vorliegen.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die thermoplastischen Formmassen ASA-Polymerisate umfassen, ist das kautschukelastische Pfropfcopolymerisat A^K der Komponente A aufgebaut aus

35

a1 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 - 80 Gew.-%, insbesondere 55 - 65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,

40

a2 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 45 Gew.-%, insbesondere 35 - 45 Gew.-%, einer Pfropfaufgabe A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,

- a21 40 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 - 85 Gew.-%, Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente A21 und
- a22 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 35 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder
- 5 Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A22.

Die Pfropfaufgabe A2 besteht dabei aus mindestens einer Pfropfhülle.

Komponente A1 besteht dabei aus den Monomeren

10

- a11 80 - 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 95 - 99,9 Gew.-%, mindestens eines C₁₋₈-Alkylesters der Acrylsäure, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat als Komponente A11,
- a12 0,01 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5,0 Gew.-%, mindestens eines polyfunktio-
- 15 nellen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Diallylphthalat und/oder DCPA als Komponente A12.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente A^K 50 - 1000 nm und ist monomodal verteilt.

20

Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente A^K bimodal, wobei 60 - 90 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 - 200 nm und 10 - 40 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 - 400 nm aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A^K.

25

- Als mittlere Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 - 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugennmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus lässt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d₅₀-Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, dem dem d₅₀-Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d₅₀-Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d₅₀-Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d₁₀- und d₉₀-Werte herangezogen. Der d₁₀- bzw. d₉₀-Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entspre-
- 30
- 35
- 40

chend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, dass sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

$$(d_{90} - d_{10})/d_{50} = Q$$

5

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Kautschukelastische Ppropfcopolymerisate A^K weisen vorzugsweise Q-Werte kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35 auf.

- 10 Bei den Acrylatkautschuken A1 handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylat-Kautschuke aus einem oder mehreren C_{1-8} -Alkylacrylaten, vorzugsweise C_{4-8} -Alkylacrylaten, wobei bevorzugt mindestens teilweise Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat, verwendet wird. Diese Alkylacrylat-Kautschuke können bis zu 30 Gew.-% harte Polymere bildende Mono-
- 15 mere, wie Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat, Vinylether, einpolymerisiert enthalten.

- Die Acrylatkautschuke enthalten weiterhin 0,01 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5 Gew.-%, an vernetzend wirkenden, polyfunktionellen Monomeren (Vernetzungsmono-
- 20 mere). Beispiele hierfür sind Monomere, die 2 oder mehr zur Copolymerisation befähigte Doppelbindungen enthalten, die vorzugsweise nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind.

- Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat,
- 25 Diallylfumarat, Diallylphthalat, Diethylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylnacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Triallylphosphat, Allylacrylat, Allylmethacrylat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomer hat sich Dicyclopentadienylacrylat (DCPA) erwiesen (vgl. DE-PC 12 60 135).

- 30 Bei der Komponente A^K handelt es sich um ein Ppropfcopolymerisat. Die Ppropfcopolymerisate A^K haben dabei eine mittlere Teilchengröße d_{50} von 50 - 1000 nm, bevorzugt von 50 - 800 nm und besonders bevorzugt von 50 - 600 nm. Diese Teilchengrößen können erzielt werden, wenn man als Ppropfgrundlage A1 Teilchengrößen von 50 - 800 nm, bevorzugt von 50 - 500 nm und besonders bevorzugt von 50 - 250 nm verwendet.
- 35 Das Ppropfcopolymerisat A^K ist im allgemeinen ein- oder mehrstufig, d.h. ein aus einem Kern und einer oder mehreren Hüllen aufgebautes Polymerisat. Das Polymerisat besteht aus einer Grundstufe (Ppropfkern) A1 und einer oder - bevorzugt - mehreren darauf gepropften Stufen A2 (Ppropfaufgabe), den sogenannten Ppropfstufen oder Ppropfhüllen.

40

Durch einfache Ppropfung oder mehrfache schrittweise Ppropfung können eine oder mehrere Ppropfhüllen auf die Kautschukteilchen aufgebracht werden, wobei jede

Pfropfhülle eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich zu den pfropfenden Monomeren können polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende Monomere mit aufgepfropft werden (s. z.B. EP-A 230 282, DE-AS 36 01 419, EP-A 269 861).

5

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente A^K aus einem mehrstufig aufgebauten Pfropfcopolymerisat, wobei die Pfropfstufen im allgemeinen aus harzbildenden Monomeren hergestellt sind und eine Glasübergangstemperatur T_g oberhalb von 30°C vorzugsweise oberhalb von 50°C haben. Der mehrstufige Aufbau dient u.a. dazu, eine (Teil-)Verträglichkeit der Kautschukteilchen A^K mit der thermoplastischen Matrix zu erzielen.

10

Pfropfcopolymerisate A^K werden hergestellt beispielsweise durch Pfropfung von mindestens einem der im folgenden aufgeführten Monomeren A2 auf mindestens eine der vorstehend aufgeführten Pfropfgrundlagen bzw. Pfropfkernmaterialien A1.

15

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Pfropfgrundlage A1 aus 15 - 99 Gew.-% Acrylatkautschuk, 0,1 - 5 Gew.-% Vernetzer und 0 - 49,9 Gew.-% eines der angegebenen weiteren Monomere oder Kautschuke zusammengesetzt.

20

Geeignete Monomere zur Bildung der Pfropfaufgabe A2 sind Styrol, α-Methylstyrol, (Meth)acrylsäureester, Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfropfgrundlage A1 vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Die vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20°C, insbesondere unter -30°C, besitzen.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Pfropfaufgabe A2 aus mindestens einer Pfropfhülle und die äußerste Pfropfhülle davon hat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C, wobei ein aus den Monomeren der Pfropfaufgabe A2 gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.

30

Geeignete Herstellverfahren für Pfropfcopolymerisate A^K sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pfropfcopolymerisate A^K durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt in Gegenwart von Latices der Komponente A1 bei Temperaturen von 20°C - 90°C unter Verwendung wasserlöslicher oder öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzylperoxid, oder mit Hilfe von Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren eignen sich auch zur Polymerisation unterhalb von 20°C.

35

40

Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind beschrieben in den DE-A 28 26 925, 31 49 358 und in der DE-C 12 60 135.

Der Aufbau der Pfropfhüllen erfolgt vorzugsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie es beschrieben ist in DE-A 32 27 555, 31 49 357, 31 49 358, 34 14 118. Das definierte Einstellen der Teilchengrößen von 50 - 1000 nm erfolgt bevorzugt nach den Verfahren, die beschrieben sind in der DE-C 12 60 135 und DE-A 28 26 925, bzw. Applied Polymer Science, Band 9 (1965), Seite 2929. Das Verwenden von Polymerisaten mit unterschiedlichen Teilchengrößen ist beispielsweise bekannt aus DE-A 28 26 925 und US-A 5 196 480.

Gemäß dem in der DE-C 12 60 135 beschriebenen Verfahren wird zunächst die Pfropfgrundlage A1 hergestellt, indem der oder die gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendeten Acrylsäureester und das mehrfunktionelle, die Vernetzung bewirkende Monomere, ggf. zusammen mit den weiteren Comonomeren, in wässriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 80°C, polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie beispielsweise Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man die Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer Ausführungsform werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 - 5 Gew.-%, insbesondere von 1 - 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Im allgemeinen wird bei einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Monomeren von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie beispielsweise Kaliumpersulfat. Es können jedoch auch Redoxsysteme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 - 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 - 9 eingestellt werden, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie 0 - 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α -Methylstyrol, bei der Polymerisation verwendet werden. Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so bestimmt, dass der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäureesterpolymerisats einen d_{50} -Wert im Bereich von etwa 50 - 800 nm, vorzugsweise 50 - 500 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 80 - 250 nm, besitzt. Die Teilchengrößenverteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein.

40

Zur Herstellung des Pfropfpolymerisats A^K wird sodann in einem nächsten Schritt in Gegenwart des so erhaltenen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats ge-

mäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Monomergemisch aus Styrol und Acrylnitril polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Styrol zu Acrylnitril in dem Monomergemisch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung im Bereich von 100 : 0 bis 40 : 60, vorzugsweise im Bereich von 65 : 35 bis 85 : 15, liegen soll. Es ist vorteilhaft, diese Pffropfcopolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf das als Pffropfgrundlage dienende vernetzte Polyacrylsäureesterpolymerisat wieder in wässriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durchzuführen. Die Pffropfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pffropfgrundlage A^K, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aufzupffropfende Monomergemisch aus Styrol und Acrylnitril kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pffropfcopolymerisation des Gemisches von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des vernetzenden Acrylsäureesterpolymerisats wird so geführt, dass ein Pffropfgrad von 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 45 Gew.-%, insbesondere 35 - 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A^K, im Pffropfcopolymerisat A^K resultiert. Da die Pffropfausbeute bei der Pffropfcopolymerisation nicht 100% beträgt, muß eine etwas größere Menge des Monomergemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Pffropfcopolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pffropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pffropfausbeute bei der Pffropfcopolymerisation und somit des Pffropfgrades des fertigen Pffropfcopolymerisats A^K ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise u.a. durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff.). Bei der Emulsions-Pffropfcopolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das Pffropfcopolymerisat, an freiem, ungepffropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Pffropfcopolymerisats A^K in dem bei der Pffropfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode ermittelt. Bei der Herstellung der Pffropfcopolymerisate A^K nach dem Emulsionsverfahren sind neben den gegebenen verfahrenstechnischen Vorteilen auch reproduzierbare Teilchengrößenveränderungen möglich, beispielsweise durch zumindest teilweise Agglomeration der Teilchen zu größeren Teilchen. Dies bedeutet, dass in den Pffropfcopolymerisaten A^K auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können. Vor allem die Komponente A^K aus Pffropfgrundlage und Pffropfhülle(n) kann für den jeweiligen Verwendungszweck optimal angepasst werden, insbesondere in bezug auf die Teilchengröße.

Die Pffropfcopolymerisate A^K enthalten im allgemeinen 1 - 99 Gew.-%, bevorzugt 55 - 80 und besonders bevorzugt 55 - 65 Gew.-% Pffropfgrundlage A1 und 1 - 99 Gew.-%, bevorzugt 20 - 45, besonders bevorzugt 35 - 45 Gew.-% der Pffropfaufgabe A2, jeweils bezogen auf das gesamte Pffropfcopolymerisat.

Unter ABS-Polymerisaten werden im allgemeinen schlagzähmodifizierte SAN-Polymerisate verstanden, bei denen Dien-Polymerisate, insbesondere 1,3-Polybutadien, in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und/oder α -Methylstyrol und Acrylnitril vorliegen.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die thermoplastischen Formmassen ABS-Polymerisate umfassen, ist das kautschukelastische Pfcopolymerisat A^{K'} der Komponente A aufgebaut aus

- 10 a1' 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen Pfcopolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C, erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A1',
- 15 a11' 60 bis 100, bevorzugt 70 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens und/oder C₁- bis C₁₀-Alkylacrylats, insbesondere Butadien, Isopren, n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat,
- 20 a12' 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenischen ungesättigten Monomeren, insbesondere Styrol, α -Methylstyrol, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat oder deren Mischungen, unter letztgenannten insbesondere Butadien/Styrol- und n-Butylacrylat/Styrol-Copolymere, und
- 25 a13' 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Divinylbenzol, Diallylmalat, Allylester der (Meth)acrylsäure, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Divinylester von Dicarbonsäuren wie Bernstein- und Adipinsäure sowie Diallyl- und Divinylether bifunktioneller Alkohole wie Ethylenglykol oder Butan-1,4-diol,
- 30 a2' 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-% einer Pfcopolymerisat A2' aus, bezogen auf A2',
- a21' 50 bis 100, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol und/oder α -Methylstyrol,
- 35 a22' 5 bis 35, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, bevorzugt Acrylnitril,
- a23' 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenischen ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Methylmethacrylat und n-Butylacrylat.
- 40 In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform, in der die thermoplastischen Formmassen ABS enthalten, ist Komponente A^{K'} ein Pfcopolymerisat mit bimodaler Teilchengrößenverteilung aus, bezogen auf A^{K'},

- a1'' 40 bis 90, bevorzugt 45 bis 85 Gew.-% einer kautschukelastischen teilchenförmigen Pfropfgrundlage A1'', erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A1'',
- 5 a11'' 70 bis 100, bevorzugt 75 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens, insbesondere Butadien und/oder Isopren,
- a12'' 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenischen ungesättigten Monomeren, insbesondere Styrol, α -Methylstyrol, n-Butylacrylat oder deren Mischungen,
- 10 a2'' 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-% einer Pfropfaufgabe A2'' aus, bezogen auf A2'',
- 15 a21'' 65 bis 95, bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol,
- a22'' 5 bis 35, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% Acrylnitril,
- 20 a23'' 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Methylmethacrylat und n-Butylacrylat.

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die thermoplastischen Formmassen ASA-Polymerisate als Komponente A umfassen, ist die Hartmatrix A^M der Komponente

25 A mindestens ein hartes Copolymerisat, welches Einheiten enthält, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, und wobei, bezogen auf das Gesamtgewicht sich von vinylaromatischen Monomeren ableitender Einheiten, 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 40 - 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% sich von α -Methylstyrol und 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 0 - 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 - 40 Gew.-% sich

30 von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus, bezogen auf A^M,

- a^{M1} 40 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 - 85 Gew.-%, vinylaromatischen Einheiten als Komponente A^{M1},
- a^{M2} bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 40 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder
- 35 Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A^{M2}.

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die thermoplastischen Formmassen ABS-Polymerisate als Komponente A umfassen, ist die Hartmatrix A^{M'} der Komponente A mindestens ein hartes Copolymerisat, welches Einheiten enthält, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, und wobei, bezogen auf das Gesamtgewicht sich von vinylaromatischen Monomeren ableitender Einheiten, 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 40 - 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% sich von α -

40

Methylstyrol und 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 0 - 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0-40 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus, bezogen auf A^{M'},

- a^{M1'} 50 bis 100, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren,
 5 a^{M2'} 0 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,
 a^{M3'} 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, beispielsweise Methylmethacrylat und N-Alkyl- oder N-Arylmaleinimide wie N-Phenylmaleinimid.
- 10 In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform, in der die thermoplastischen Formmassen ABS als Komponente A enthalten, ist Komponente A^{M'} mindestens ein hartes Copolymerisat mit einer Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53726 bei 25°C in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dimethylformamid) von 50 bis 120 ml/g, welches Einheiten
- 15 enthält, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, und wobei, bezogen auf das Gesamtgewicht sich von vinylaromatischen Monomeren ableitender Einheiten, 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 40 - 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% sich von α -Methylstyrol und 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 0 - 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0-40 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus, bezogen auf A^{M'}
- 20 a_{M1''} 69 bis 81, bevorzugt 70 bis 78 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren,
 a_{M2''} 19 bis 31, bevorzugt 22 bis 30 Gew.-% Acrylnitril,
 a_{M3''} 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 28 Gew.-% mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren, beispielsweise Methylmethacrylat oder N-Alkyl- oder
- 25 N-Arylmaleinimide wie N-Phenylmaleinimid.

- In einer Ausführungsform liegen in den ABS-Polymerisaten Komponenten A^{M'} nebeneinander vor, die sich in ihren Viskositätszahlen VZ um mindestens fünf Einheiten (ml/g) und/oder in ihren Acrylnitril-Gehalten um fünf Einheiten (Gew.-%) voneinander
- 30 unterscheiden. Schließlich können auch neben der Komponente A^{M'} und den weiteren Ausführungsformen Copolymere aus (α -Methyl)Styrol und Maleinsäureanhydrid oder Maleinimiden, aus (α -Methyl)Styrol, Maleinimiden und Methylmethacrylat oder Acrylnitril, oder aus (α -Methyl)Styrol, Maleinimiden, Methylmethacrylat und Acrylnitril zugegen sein.

- 35 Bei diesen ABS-Polymerisaten werden die Ppropfpolymerisate A^{K'} bevorzugt mittels Emulsionspolymerisation erhalten. Das Vermischen der Ppropfpolymerisate A^{K'} mit den Komponenten A^{M'} und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen erfolgt in der Regel in einer Mischvorrichtung, wobei eine im wesentlichen schmelzeflüssige Polymermischung entsteht. Es ist vorteilhaft, die schmelzeflüssige Polymermischung möglichst
- 40 schnell abzukühlen.

Im übrigen finden sich Herstellung und allgemeine wie besondere Ausführungsformen der vorgehend genannten ABS-Polymerisate in der deutschen Patentanmeldung DE-A 19728629 eingehend beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

- 5 Die genannten ABS-Polymerisate können weitere übliche Hilfs- und Füllstoffe aufweisen. Derartige Stoffe sind beispielsweise Gleit- oder Entformungsmittel, Wachse, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung oder Antistatika.
- 10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Viskositätszahl der Hartmatrices A^M bzw. $A^{M'}$ der Komponente A 50 - 90, vorzugsweise 60 - 80.

- Vorzugsweise sind die Hartmatrices A^M bzw. $A^{M'}$ der Komponente A amorphe Polymerisate. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden als Hartmatrices A^M bzw.
- 15 $A^{M'}$ der Komponente A Gemische eines Copolymerisats von Styrol mit Acrylnitril und eines Copolymerisats aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Hartmatrices beträgt dabei 0 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 15- 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hartmatrix. Zu den Hartmatrices A^M bzw. $A^{M'}$ der Komponente A zählen auch die bei der Pfcopolymerisation zur
- 20 Herstellung der Komponente A^K bzw. $A^{K'}$ entstehenden freien, nicht gepfropften (α -Methyl)Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei der Pfcopolymerisation für die Herstellung der Pfcopolymerisate A^K bzw. $A^{K'}$ gewählten Bedingungen kann es möglich sein, dass bei der Pfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Hartmatrix gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei
- 25 der Pfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Hartmatrix abzumischen.

- Die zusätzlichen, separat hergestellten Hartmatrices A^M bzw. $A^{M'}$ der Komponente A können nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer
- 30 Ausführungsform der Erfindung die Copolymerisation des Styrols und/oder α -Methylstyrols mit dem Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wässriger Emulsion durchgeführt werden. Die Komponente A^M bzw. $A^{M'}$ hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 100, bevorzugt 50 bis 90, insbesondere 60 bis 80. Die Bestimmung des Viskositätszahl erfolgt dabei nach DIN 53 726, dabei werden 0,5 g Material in 100
- 35 ml Dimethylformamid gelöst.

- Das Mischen der Komponenten A^K (bzw. $A^{K'}$) und A^M (bzw. $A^{M'}$) kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn diese Komponenten beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die
- 40 erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen dieser Komponenten durch gemeinsames Extrudieren,

- Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wässrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wässriger Dispersion erhaltenen Produkte der Ppropfcopolymerisation können auch nur teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Hartmatrix vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Ppropfcopolymerisate erfolgt.

Thermoplastische Elastomere auf Basis von Styrol:

- Bevorzugte thermoplastische Elastomere auf Basis von Styrol (S-TPE) sind solche mit einer Reißdehnung von mehr als 300 %, besonders bevorzugt mehr als 500 %, insbesondere von mehr als 500% bis 600 %. Besonders bevorzugt mischt man als S-TPE ein lineares oder sternförmiges Styrol-Butadien-Blockcopolymer mit außenliegenden Polystyrolblöcken S und dazwischenliegenden Styrol-Butadien-Copolymerblöcken mit statistischer Styrol/Butadien-Verteilung $(S/B)_{\text{random}}$ oder einem Styrolgradienten $(S/B)_{\text{taper}}$ zu (z.B. Styroflex® oder Styrolux® der BASF Aktiengesellschaft, K-Resin™ der CPC).

- Der Gesamtbutadiengehalt liegt bevorzugt im Bereich von 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 40 Gew.-%, der Gesamtstyrolgehalt liegt entsprechend bevorzugt im Bereich von 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 75 Gew.-%.

- Vorzugsweise besteht der Styrol-Butadien-Block (S/B) aus 30 bis 75 Gew.-% Styrol und 25 bis 70 Gew.-% Butadien. Besonders bevorzugt hat ein Block (S/B) einen Butadienanteil von 35 bis 70 Gew.-% und einen Styrolanteil von 30 bis 65 Gew.-%.

- Der Anteil der Polystyrolblöcke S liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer. Der Anteil der Copolymerblöcke S/B liegt bevorzugt im Bereich von 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 65 bis 75 Gew.-%.

- Besonders bevorzugt sind lineare Styrol-Butadien-Blockcopolymere der allgemeinen Struktur S-(S/B)-S mit ein oder mehreren, zwischen den beiden S-Blöcken liegenden, eine statische Styrol/Butadien-Verteilung aufweisenden Blöcken $(S/B)_{\text{random}}$. Solche Blockcopolymere sind durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel unter Zusatz eines polaren Cosolvens oder eines Kaliumsalzes erhältlich, wie beispielsweise in WO 95/35335 bzw. WO 97/40079 beschrieben.

- Als Vinylgehalt wird der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen der Dieneinheiten, bezogen auf die Summe der 1,2-, 1,4-cis und 1,4-trans-Verknüpfungen verstanden. Der 1,2-

Vinylgehalt im Styrol-Butadien-Copolymerblock (S/B) liegt bevorzugt unter 20 %, insbesondere im Bereich von 10 bis 18%, besonders bevorzugt im Bereich von 12 – 16 %.

Polyolefine:

5

Die als Komponenten A einsetzbaren Polyolefine weisen in der Regel Reißdehnungen von 10% bis 600%, bevorzugt 15% bis 500%, besonders bevorzugt 20% bis 400% auf.

10 Als Komponente A eignen sich beispielsweise teilkristalline Polyolefine, wie Homo- oder Copolymerisate von Ethylen, Propylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1 sowie Ethylencopolymerisate mit Vinylacetat, Vinylalkohol, Ethylacrylat, Butylacrylat oder Methacrylat. Bevorzugt wird als Komponente A ein High-Density-Polyethylen (HDPE), Low-Density-Polyethylen (LDPE), Linear-Low-Density-Polyethylen (LLDPE), Polypropylen (PP), Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat (EVA)
15 oder Ethylen-Acryl-Copolymerisat eingesetzt. Eine insbesondere bevorzugte Komponente A ist Polypropylen.

Polycarbonate:

20 Die als Komponenten A einsetzbaren Polycarbonate weisen in der Regel Reißdehnungen von 20% bis 300%, bevorzugt 30% bis 250%, besonders bevorzugt 40% bis 200% auf.

Die als Komponente A geeigneten Polycarbonate haben vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol. Sie sind z.B. entsprechend den Verfahren der DE-B-1 300 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-1 495 730 durch Umsetzung von
25 Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen - wie auch im folgenden - als Bisphenol A bezeichnet.
30

Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan, 4,4-Dihydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylcycloalkane, bevorzugt Dihydroxydiphenylcyclohexane oder Dihydroxycyclopentane, insbesondere 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.
35
40

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 mol-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

- 5 Besonders gut als Komponente A geeignete Polycarbonate sind solche, die Einheiten enthalten, welche sich von Resorcinol- oder Alkylresorcinolestern ableiten, wie sie beispielsweise in WO 00/61664, WO 00/15718 oder WO 00/26274 beschrieben werden; solche Polycarbonate werden beispielsweise von General Electric Company unter der Marke SolIX[®] vertrieben.

10

Es können auch Copolycarbonate gemäß der US-A 3 737 409 verwendet werden; von besonderem Interesse sind dabei Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und Di-(3,5-dimethyl-dihydroxyphenyl)sulfon, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen. Ferner ist es möglich, Mischungen unterschiedlicher Polycarbona-

15

te einzusetzen.

20

Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) der Polycarbonate liegen im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol. Bevorzugt liegen sie im Bereich von 15 000 bis 63 000, insbesondere im Bereich von 15 000 bis 60 000 g/mol. Dies bedeutet, dass die Polycarbonate relative Lösungsviskositäten im Bereich von 1,1 bis 1,3, gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dichlormethan bei 25°C, bevorzugt von 1,15 bis 1,33, haben. Vorzugsweise unterscheiden sich die relativen Lösungsviskositäten der eingesetzten Polycarbonate um nicht mehr als 0,05, insbesondere nicht mehr als

25

0,04.

Die Polycarbonate können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden.

30

Thermoplastisches Polyurethan:

35

Generell ist als Komponente A jedes aromatische oder aliphatische thermoplastische Polyurethan geeignet, bevorzugt sind amorphe aliphatische thermoplastische Polyurethane geeignet, die transparent sind. Aliphatische thermoplastische Polyurethane und deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus EP-B1 567 883 oder DE-A 10321081, und kommerziell verfügbar, beispielsweise unter den Marken Texin[®] und Desmopan[®] der Bayer Aktiengesellschaft.

40

Bevorzugte aliphatische thermoplastische Polyurethane haben eine Shore-Härte D von 45 bis 70, und eine Reißdehnungen von 30% bis 800%, bevorzugt 50% bis 600%, besonders bevorzugt 80% bis 500%.

Insbesondere bevorzugte Komponenten A sind die thermoplastischen Elastomere auf Basis von Styrol.

Komponente B

5

Als Komponente B enthalten die thermoplastischen Formmassen Kohlenstoff-Nanoröhren. Kohlenstoff-Nanoröhren und deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in US 2005/0186378 A1. Die Synthese von Kohlenstoff-Nanoröhren kann beispielsweise in einem Reaktor durchgeführt werden, der ein Kohlenstoff enthaltendes Gas und einen Metallkatalysator enthält (siehe beispielsweise US-A 5643502). Kohlenstoff-Nanoröhren werden kommerziell vertrieben, beispielsweise von der Fa. Hyperion Catalysis oder der Fa. Applied Sciences Inc.

15 Bevorzugte Kohlenstoff-Nanoröhren haben typischerweise eine ein- oder mehrwandige röhrenförmige Struktur. Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren ("SWCN") werden aus einer einzelnen graphitischen Kohlenstoffschicht gebildet, mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren ("MWCN") aus mehreren solcher graphitischen Kohlenstoffschichten. Die Graphitschichten sind in konzentrischer Art um die Zylinderachse angeordnet. Kohlenstoff-Nanoröhren haben in der Regel einen Längen-zu-Durchmesserverhältnis von wenigstens 5, vorzugsweise von mindestens 100, besonders bevorzugt von mindestens 1000. Der Durchmesser der Nanoröhren liegt typischerweise im Bereich von 0,002 bis 0,5 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,005 bis 0,08 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,006 bis 0,05 µm. Die Länge der Kohlenstoff-Nanoröhren beträgt typischerweise 0,5 bis 1000 µm, vorzugsweise 0,8 bis 100 µm, besonders bevorzugt 1 bis 10 µm. Die Kohlenstoff-Nanoröhren besitzen einen hohlen, zylinderförmigen Kern, um den die Graphitschichten formal gewickelt sind. Dieser Hohlraum hat typischerweise einen Durchmesser von 0,001 bis 0,1 µm, bevorzugt einen Durchmesser von 0,008 bis 0,015 µm. In einer typischen Ausführungsform der Kohlenstoff-Nanoröhren besteht die Wand der Röhre um den Hohlraum beispielsweise aus 8 Graphitlagen. Die Kohlenstoff-Nanoröhren können dabei als Aggregate von bis zu 1000 µm Durchmesser, vorzugsweise bis zu 500 µm Durchmesser aus mehreren Nanoröhren vorliegen. Die Aggregate können die Form von Vogelnestern, von gekämmtem Garn oder von offenen Netzstrukturen besitzen.

35

Die Zugabe der Kohlenstoff-Nanoröhren kann vor, während oder nach der Polymerisation der Monomere zum thermoplastischen Polymer der Komponente A erfolgen. Erfolgt die Zugabe der Nanoröhren nach der Polymerisation, so erfolgt sie vorzugsweise durch Zugabe zur Thermoplastschmelze in einem Extruder oder bevorzugt in einem Knetter. Durch den Compoundiervorgang im Knetter oder Extruder können insbesondere die bereits beschriebenen Aggregate weitgehend oder sogar vollständig zerkleinert

40

werden und die Kohlenstoff-Nanoröhren in der Thermoplastenmatrix dispergiert werden.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform können die Kohlenstoff-Nanoröhren als hochkonzentrierte Masterbatche in Thermoplasten, die bevorzugt aus der Gruppe der als Komponente A eingesetzten Thermoplaste gewählt werden, zudosiert werden. Die Konzentration der Kohlenstoff-Nanoröhren in den Masterbatchen liegt üblicherweise im Bereich von 5 bis 50, bevorzugt 8 bis 30, besonders bevorzugt im Bereich von 12 bis 22 Gew.-%. Die Herstellung von Masterbatchen ist beispielsweise in US-A 5643502
10 beschrieben. Durch den Einsatz von Masterbatchen kann insbesondere die Zerkleinerung der Aggregate verbessert werden. Die Kohlenstoff-Nanoröhren können bedingt durch die Verarbeitung zur Formmasse bzw. Formkörper in der Formmasse bzw. im Formkörper kürzere Längenverteilungen als ursprünglich eingesetzt aufweisen.

15 Komponente C

Als Komponente C sind grundsätzlich alle dem Fachmann für die Anwendung in Kunststoffmischungen bekannten und im Stand der Technik beschriebenen Dispergiermittel geeignet. Bevorzugte Dispergiermittel sind Tenside oder Tensidgemische,
20 beispielsweise anionische, kationische, amphotere oder nichtionische Tenside. Weiterhin bevorzugt sind, die dem Fachmann bekannten, kommerziell erhältlichen, oligomeren und polymeren Dispergiermittel, wie in CD Römpp Chemie Lexikon - Version 3.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 2006, Stichwort "Dispergierhilfsmittel" beschrieben.

25 Beispiele sind Polycarbonsäuren, Polyamine, Salze aus langkettigen Polyaminen und Polycarbonsäuren, Amin-/Amid funktionelle Polyester und Polyacrylate, Sojalecithine, Polyphosphate, modifizierte Caseine. Die polymeren Dispergiermittel können dabei als Blockcopolymere, Kammpolymere oder statistische Copolymere vorliegen.

30 Kationische und anionische Tenside sind beispielsweise in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", J. Wiley & Sons (1966), Band 5, Seiten 816 bis 818, und in "Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers", Herausgeber P. Lovell und M. El-Asser, Verlag Wiley & Sons (1997), Seiten 224-226, beschrieben.

35 Beispiele für anionische Tenside sind Alkalisalze von organischen Carbonsäuren mit Kettenlängen von 8-30 C-Atomen, vorzugsweise 12-18 C-Atomen. Diese werden im allgemeinen als Seifen bezeichnet. In der Regel werden Sie als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze eingesetzt. Zudem können Alkylsulfate und Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8-30 C-Atomen, bevorzugt 12-18 C-Atomen als anionische Tenside eingesetzt
40 werden. Besonders geeignete Verbindungen sind Alkalidodecylsulfate, z.B. Natriumdodecylsulfat oder Kaliumdodecylsulfat, und Alkalisalze von C₁₂-C₁₆-

Paraffinsulfonsäuren. Weiterhin sind Natriumdodecylbenzolsulfonat und Natriumdioc-
tylsulfonsuccinat geeignet.

5 Beispiele geeigneter kationischer Tenside sind Salze von Aminen oder Diaminen, quar-
täre Ammoniumsalze, wie z.B. Hexadecyltrimethylammoniumbromid sowie Salze von
langkettigen substituierten cyclischen Aminen, wie Pyridin, Morpholin, Piperidin. Insbe-
sondere werden quartäre Ammoniumsalze, wie z.B. Hexadecyltrimethylammoni-
umbromid von Trialkylaminen eingesetzt. Die Alkylreste weisen darin vorzugsweise 1
bis 20 C-Atome auf.

10

Insbesondere können nichtionische Tenside als Komponente C eingesetzt werden.
Nichtionische Tenside werden beispielsweise in CD Römpf Chemie Lexikon - Version
1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995, Stichwort "Nichtionische Tenside"
beschrieben.

15

Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise polyethylenoxid- oder polypropy-
lenoxidbasierte Stoffe wie Pluronic® oder Tetronic® der BASF Aktiengesellschaft. Als
nichtionische Tenside geeignete Polyalkylenglykole haben im allgemeinen ein Moleku-
largewicht M_n im Bereich von 1000 bis 15000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 13000 g/mol,
20 besonders bevorzugt 4000 bis 11000 g/mol. Bevorzugte nichtionische Tenside sind
Polyethylenglykole.

Die Polyalkylenglykole sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Ver-
fahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie Natrium-
25 rium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie Natriummethylat, Natrium- oder
Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens
eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, reaktive Wasserstoffatome
gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Anti-
monpentachlorid, Borfluorid-Etherat oder Bleicherde, als Katalysatoren aus einem oder
30 mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt wer-
den.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,2- bzw. 2,3-
Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid. Die
35 Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen einge-
setzt werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organi-
sche Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthal-
säure, aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- oder N,N'-
dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenen-
40 falls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetra-
min, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-
Hexamethylendiamin.

- Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, z.B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-ethanolamin, Dialkanolamine, z.B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, und Trialkanolamine, z.B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei-, dreiwertige oder höherwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, und Saccharose, Sorbit und Sorbitol.
- 10 Als Komponente C ebenfalls geeignet sind veresterte Polyalkylenglykole, beispielsweise die Mono-, Di-, Tri- oder Polyester der genannten Polyalkylenglykole, die durch Reaktion der endständigen OH-Gruppen der genannten Polyalkylenglykole mit organischen Säuren, bevorzugt Adipinsäure oder Terephthalsäure, in an sich bekannter Weise herstellbar sind. Als Komponente C ist Polyethylenglykoladipat oder Polyethylenglykolterephthalat bevorzugt.
- 15 Besonders geeignete nichtionische Tenside sind durch Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen hergestellte Stoffe, beispielsweise Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettalkohole, Oxoalkohole oder Alkylphenole. Bevorzugt werden zur Alkoxylierung Ethylenoxid oder 1,2-Propylenoxid eingesetzt.
- 20 Weitere bevorzugte nichtionische Tenside sind alkoxylierte oder nicht-alkoxylierte Zuckerester oder Zuckerether.
- 25 Zuckerether sind durch Umsetzung von Fettalkoholen mit Zuckern gewonnene Alkylglykoside, Zuckerester werden durch Umsetzung von Zuckern mit Fettsäuren erhalten. Die zur Herstellung der genannten Stoffe nötigen Zucker, Fettalkohole und Fettsäuren sind dem Fachmann bekannt.
- 30 Geeignete Zucker werden beispielsweise in Beyer/Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 19. Auflage, 1981, S. 392 bis 425 beschrieben. Besonders geeignete Zucker sind D-Sorbit und die durch Dehydratisierung von D-Sorbit gewonnenen Sorbitane.
- 35 Geeignete Fettsäuren sind gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte unverzweigte oder verzweigte Carbonsäuren mit 6 bis 26, bevorzugt 8 bis 22, besonders bevorzugt 10 bis 20 C-Atomen, wie beispielsweise in CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995, Stichwort "Fettsäuren" genannt werden. Bevorzugte Fettsäuren sind Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.
- 40

Geeignete Fettalkohole besitzen das gleiche Kohlenstoffgerüst wie die als geeignete Fettsäuren beschriebenen Verbindungen.

5 Zuckerether, Zuckerester und die Verfahren zu deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugte Zuckerether werden nach bekannten Verfahren durch Umsetzung der genannten Zucker mit den genannten Fettalkoholen hergestellt. Bevorzugte Zuckerester werden nach bekannten Verfahren durch Umsetzung der genannten Zucker mit den genannten Fettsäuren hergestellt. Bevorzugte Zuckerester sind Mono-, Di- und Triester der Sorbitane mit Fettsäuren, insbesondere Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitantrilaurat, Sorbitanmonooleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitandipalmitat, Sorbitantripalmitat, Sorbitanmonostearat, Sorbitandistearat, Sorbitantristearat und Sorbitansesquioleat, einer Mischung von Sorbitanmono- und Diestern der Ölsäure.

15 Komponente D

Als Komponente D enthalten die thermoplastischen Formmassen faser- oder teilchenförmige, von Komponente B verschiedene Füllstoffe oder deren Mischungen. Dabei handelt es sich vorzugsweise um kommerziell erhältliche Produkte, beispielsweise Kohlenstofffasern und Glasfasern.

20 Verwendbare Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20 µm. Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern (staple) mit einer Länge von 1 - 10 mm, vorzugsweise 3 - 6 mm, eingesetzt werden.

Weiterhin können Füll- oder Verstärkungsstoffe, wie Glaskugeln, Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Quarzmehl und Wollastonit zugesetzt werden.

30 Die thermoplastischen Formmassen können ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Kunststoffmischungen typisch und gebräuchlich sind.

Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Färbemittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere die Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer sind üblicherweise Me-

tallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

5 Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E bzw. analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole wie Tinuvin® RP (UV-Absorber 2 - (2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol der CIBA) und andere Verbindungen sind geeignet. Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-% (bezo-

10 gen auf das Gesamtgemisch der thermoplastischen Formmassen) verwendet. Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 - 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05 - 1 Gew.-%.

15 Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylen oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage, die üblichen Mengen betragen 0,05 - 5 Gew.-%. Pigmente, Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titandioxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind ebenfalls verwendbar.

20 Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01 - 5 Gew.-% verwendet.

Verfahren zur Herstellung metallisierbarer Substrate

25 Die Herstellung der thermoplastischen Formmassen aus den Komponenten A, B und, falls vorhanden, C und D erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise durch Mischen der Komponenten in der Schmelze mit dem Fachmann bekannten Vorrichtungen bei Temperaturen, die je nach Art des eingesetzten Polymers A üblicherweise im Bereich von 150°C bis 300°C, insbesondere bei 200°C bis 280°C, liegen. Die Komponenten können dabei in jeweils reiner Form den Mischvorrichtungen zugeführt werden. Es können aber auch einzelne Komponenten, beispielsweise A und B 30 oder A und C, zuerst vorgemischt und anschließend mit weiteren Komponenten A, B und/oder C oder anderen Komponenten, beispielsweise D, vermischt werden. In einer Ausführungsform wird zuerst ein Konzentrat, beispielsweise der Komponenten B, C 35 oder D in der Komponente A hergestellt (sogenannte Additiv-Batches) und anschließend mit den gewünschten Mengen der restlichen Komponenten vermischt. Die thermoplastischen Formmassen können nach dem Fachmann bekannten Verfahren zu Granulaten verarbeitet werden, um zu einem späteren Zeitpunkt beispielsweise durch 40 Extrusion, Spritzgießen, Kalandrieren oder Pressen zu metallisierbaren Formteilen (d.h. Substraten), beispielsweise Folien oder Platten oder Verbundschichtfolien bzw. -platten, verarbeitet zu werden. Sie können aber auch direkt im Anschluss an den

Mischvorgang oder in einem Arbeitsschritt mit dem Mischvorgang (d.h. simultane Schmelzevermischung und bevorzugt Extrusion, bevorzugt mittels eines Schneckenextruders, oder Spritzgießen) zu metallisierbaren Formteilen, beispielsweise Folien oder Platten, verarbeitet, insbesondere extrudiert oder spritzgegossen, werden.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der Verfahren mittels Extrusion ist der Schneckenextruder als Einschneckenextruder mit mindestens einem distributiv mischenden Schneckenelement ausgeführt.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verfahren ist der Schneckenextruder als Doppelschneckenextruder mit mindestens einem distributiv mischenden Schneckenelement ausgeführt.

- 15 Die Verfahren zur Extrusion der metallisierbaren Formteile können nach dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik beschriebenen Methoden, z.B. Breitschlitzextrusion als Adapter- oder Düsencoextrusion, und mit dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik beschriebenen Vorrichtungen durchgeführt werden. Die Verfahren zum Spritzgießen, Kalandrieren oder Pressen der metallisierbaren Formteile sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und im Stand der Technik beschrieben.
- 20

- Metallisierbare Formteile in Form von Folien oder Platten haben in der Regel eine Gesamtdicke von 10 µm bis 5 mm, bevorzugt von 10 µm bis 3 mm, besonders bevorzugt 20 µm bis 1,5 mm, insbesondere 100 µm bis 400 µm.
- 25

- Die metallisierbaren Formteile können weiteren, in der Kunststoffverarbeitungstechnik üblichen Formgebungsprozessen unterworfen werden.

- Durch weitere Formgebungsprozesse erhältliche Formteile:
- 30

- Die metallisierbaren Folien oder Platten oder Verbundschichtplatten oder -folien können zur Herstellung weiterer Formteilen verwendet werden. Dabei sind beliebige Formteile, bevorzugt flächige, insbesondere großflächige, zugänglich. Besonders bevorzugt werden diese Folien oder Platten und Verbundschichtplatten oder -folien zur Herstellung von weiteren Formteilen verwendet, bei denen es auf sehr gute Zähigkeiten, eine gute Haftung der einzelnen Schichten zueinander und eine gute Formstabilität ankommt, so dass beispielsweise eine Zerstörung durch Ablösen der Oberflächen minimiert wird. Besonders bevorzugte, durch weitere Formgebungsprozesse erhältliche Formteile weisen Monofolien oder Verbundschichtplatten oder -folien und eine hinter-spritzte, hintergeschäumte, hintergossene oder hinterpresste Trägerschicht aus Kunststoff auf.
- 35
- 40

Die Herstellung von solchen Formteilen aus den metallisierbaren Folien oder Platten oder den metallisierbaren Verbundschichtplatten oder -folien kann nach bekannten und beispielsweise in WO 04/00935 beschriebenen Verfahren erfolgen (im folgenden werden die Verfahren zur Weiterverarbeitung von Verbundschichtplatten oder -folien beschrieben, diese Verfahren sind aber auch für die Weiterverarbeitung der Folien oder Platten einsetzbar). Die Verbundschichtplatten oder -folien können ohne weitere Verarbeitungsstufe hinterspritzt, hinterschäumt, hintergossen oder hinterpresst werden. Insbesondere ermöglicht der Einsatz der beschriebenen Verbundschichtplatten oder -folien eine Herstellung auch leicht dreidimensionaler Bauteile ohne ein vorheriges Thermoformen. Die Verbundschichtplatten oder -folien können aber auch einem vorherigen Thermoformprozess unterworfen werden.

Beispielsweise können Verbundschichtplatten oder -folien mit dem Dreischichtaufbau aus Trägerschicht, Zwischenschicht und Deckschicht oder dem Zweischichtaufbau aus Trägerschicht und Deckschicht zur Herstellung komplexerer Bauteile durch Thermoformen umgeformt werden. Dabei können sowohl Positiv- wie auch Negativ-Thermoformverfahren eingesetzt werden. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Die Verbundschichtplatten oder -folien werden dabei im Thermoformverfahren verstreckt. Da die Oberflächenqualität und Metallisierbarkeit der Verbundschichtplatten oder -folien bei hohen Verstreckungsverhältnissen, beispielsweise bis zu 1:5 nicht mit der Verstreckung abnimmt, sind die Thermoformverfahren nahezu keinen Beschränkungen in bezug auf die mögliche Verstreckung ausgesetzt. Nach dem Thermoformprozess können die Verbundschichtplatten oder Folien noch weiteren Formgebungsschritten, beispielsweise Konturschnitten, unterworfen werden.

Aus den Verbundschichtplatten oder -folien können, ggf. nach den beschriebenen Thermoformprozessen, durch Hinterspritzen, Hinterschäumen, Hintergießen oder Hinterpressen die weiteren metallisierbaren Formteile hergestellt werden. Diese Verfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in DE-A1 100 55 190 oder DE-A1 199 39 111 beschrieben.

Bevorzugt werden beim Hinterspritzen, Hinterpressen oder Hintergießen als Kunststoffmaterialien thermoplastische Formmassen auf der Basis von ASA- oder ABS-Polymerisaten, SAN-Polymerisaten, Poly(meth)acrylaten, Polyethersulfonen, Polybutylenterephthalat, Polycarbonaten, Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) sowie Blends aus ASA- oder ABS-Polymerisaten und Polycarbonaten oder Polybutylenterephthalat und Blends aus Polycarbonaten und Polybutylenterephthalat eingesetzt, wobei es sich bei Verwendung von PP und/oder PE anbietet, die Substratschicht zuvor mit einer Haftvermittlerschicht zu versehen. Besonders geeignet sind amorphe Thermoplasten bzw. deren Blends. Bevorzugt wird auf ABS- oder SAN-Polymerisate als Kunststoffmaterial für das Hinterspritzen zurückgegriffen. Zum Hinterschäumen und Hinterpressen werden in einer weiteren bevorzugten Ausführung dem Fachmann be-

kannte duroplastische Formmassen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform sind diese Kunststoffmaterialien glasfaserverstärkt, geeignete Varianten sind insbesondere in DE-A1 100 55 190 beschrieben. Beim Hinterschäumen werden bevorzugt Polyurethanschäume eingesetzt, wie sie beispielsweise in DE-A1 199 39 111 be-
5 schrieben werden.

In einem bevorzugten Herstellverfahren wird die metallisierbare Verbundschichtplatte oder -folie durch Warmumformen verformt, anschließend in ein Hinterformwerkzeug eingelegt und mit thermoplastischen Kunststoffen hinterspritzt, hintergossen oder hin-
10 terpresst, oder mit duroplastischen Kunststoffen hinterschäumt oder hinterpresst.

Die Verbundschichtplatte oder -folie kann nach dem Warmumformen und vor dem Einlegen in das Hinterformwerkzeug einen Konturschnitt erfahren. Der Konturschnitt kann auch erst nach Entnahme aus dem Hinterformwerkzeug erfolgen.

15

Kohlenstoff-nanoröhrenhaltige Dispersionen

Die in den erfindungsgemäßen Verfahren zur chemischen und/oder galvanischen Abscheidung eines Metalls einsetzbaren Substrate sind in einer weiteren bevorzugten Ausführung solche, bei denen vor dem chemischen und/oder galvanischen Metallisierungsschritt das Substrat mit einer kohlenstoff-nanoröhrenhaltigen Dispersion versehen wird, und die Dispersion zumindest teilweise getrocknet und/oder zumindest teilweise ausgehärtet wird.

25 Bevorzugte kohlenstoff-nanoröhrenhaltige Dispersionen enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A', B' und C', welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

a' 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 89,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis
30 84 Gew.-% der Komponente A',

b' 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% der Komponente B', und

c' 0 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis
35 95 Gew.-% der Komponente C'.

35

Die Dispersion kann außer den genannten Komponenten A' bis C' mindestens eine der Komponenten

d' 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20
40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A' - C' einer Dispergiermittelkomponente D'; sowie

e' 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A' - C' einer von Komponente B' verschiedenen Füllstoffkomponente E enthalten.

5 Die einzelnen Komponenten der Dispersion werden im folgenden beschrieben:

Komponente A'

Bei der organischen Bindemittelkomponente A' handelt es sich um ein Bindemittel oder
 10 Bindemittelgemisch. Mögliche Bindemittel sind Bindemittel mit pigmentaffiner Ankergruppe, natürliche und synthetische Polymere und deren Derivate, Naturharze sowie synthetische Harze und deren Derivate, Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, Proteine, Cellulosederivate, trocknende und nicht trocknende Öle und dergleichen. Diese können - müssen jedoch nicht - chemisch oder physikalisch härtend, beispielsweise luftaushärtend, strahlungshärtend oder temperaturhärtend, sein.
 15

Vorzugsweise handelt es sich bei der Bindemittelkomponente A' um ein Polymer oder Polymergemisch.

20 Bevorzugte Polymere als Bindemittel sind ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol); ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylat); acrylierte Acrylate; Alkydharze; Alkylvinylacetate; Alkylenvinylacetat-Copolymere, insbesondere Methylenvinylacetat, Ethylenvinylacetat, Butylenvinylacetat; Alkylenvinylchlorid-Copolymere; Aminoharze; Aldehyd- und Ketonharze; Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Hydroxyalkylcellulose, Celluloseester, wie -
 25 Acetate, -Propionate, -Butyrate, Carboxyalkylcellulosen, Cellulosenitrat; Epoxyacrylate; Epoxidharze; modifizierte Epoxidharze, zum Beispiel bifunktionelle oder polyfunktionelle Bisphenol A oder Bisphenol F-Harze, Epoxy-Novolak-Harze, bromierte Epoxidharze, cycloaliphatische Epoxidharze; aliphatische Epoxidharze, Glycidether, Vinylether, Ethylenacrylsäurecopolymere; Kohlenwasserstoffharze; MABS (transparentes ABS mit Acrylat-Einheiten enthaltend); Melaminharze, Maleinsäureanhydridcopolymerisate; Methacrylate; Naturkautschuk; synthetischer Kautschuk; Chlorkautschuk; Naturharze; Kollophoniumharze; Schellack; Phenolharze; Polyester; Polyesterharze, wie Phenylesterharze; Polysulfone; Polyethersulfone; Polyamide; Polyimide; Polyaniline; Polypyrrole; Polybutylenterephthalat (PBT); Polycarbonat (zum Beispiel Makrolon[®] der Bayer
 35 AG); Polyesteracrylate; Polyetheracrylate; Polyethylen; Polyethylenthioephene; Polyethylennaphthalate; Polyethylenterephthalat (PET); Polyethylenterephthalat-Glykol (PETG); Polypropylen; Polymethylmethacrylat (PMMA); Polyphenylenoxid (PPO); Polystyrole (PS), Polytetrafluorethylen (PTFE); Polytetrahydrofuran; Polyether (zum Beispiel Polyethylenglykol, Polypropylenglykol), Polyvinylverbindungen, insbesondere Polyvinylchlorid (PVC), PVC-Copolymere, PVdC, Polyvinylacetat sowie deren Copolymere, gegebenenfalls teilhydrolysiertes Polyvinylalkohol, Polyvinylacetale, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylether, Polyvinylacrylate und -methacrylate in Lösung
 40

und als Dispersion sowie deren Copolymere, Polyacrylsäureester und Polystyrolcopolymere; Polystyrol (schlagfest oder nicht schlagfest modifiziert); Polyurethane, unvernetzte beziehungsweise mit Isocyanaten vernetzt; Polyurethanacrylate; Styrol-Acryl-Copolymere; Styrol-Butadien-Blockcopolymere (zum Beispiel Styroflex[®] oder Styrolux[®] der BASF AG, K-Resin[™] der CPC, Kraton D oder Kraton G der Kraton Polymers); Proteine, wie zum Beispiel Casein; SIS; Triazin-Harz, Bismaleimid-Triazin-Harz (BT), Cyanoester-Harz (CE), Allylierter Polyphenylen-äther (APPE).

Weiterhin können Mischungen zweier oder mehrerer Polymere die organische Bindemittelkomponente A' bilden.

10

Bevorzugte Polymere als Komponente A' sind Acrylate, Acrylatharze, Cellulosederivate, Methacrylate, Methacrylatharze, Melamin und Aminoharze, Polyalkylene, Polyimide, Epoxidharze, modifizierte Epoxidharze, zum Beispiel bifunktionelle oder polyfunktionelle Bisphenol A oder Bisphenol F-Harze, Epoxy-Novolak-Harze, bromierte Epoxidharze, cycloaliphatische Epoxidharze; aliphatische Epoxidharze, Glycidether, Vinylether, und Phenolharze, Polyurethane, Polyester, Polyvinylacetale, Polyvinylacetate, Polystyrole, Polystyrol-copolymere, Polystyrolacrylate, Styrol-Butadien-Blockcopolymere, Alkylenvinylacetate und Vinylchlorid-Copolymere, Polyamide sowie deren Copolymere.

15

20 Komponente B'

Als Komponente B' sind die bereits als Komponente B beschriebenen Kohlenstoff-Nanoröhren einsetzbar.

Die Zugabe der Kohlenstoff-Nanoröhren zur Dispersion kann in einer Ausführungsform der Erfindung dadurch erfolgen, daß die Kohlenstoff-Nanoröhren zuerst in die Bindemittelkomponente A' eingearbeitet werden; falls es sich bei Komponente A' um ein Polymer oder ein Polymergemisch handelt, kann diese Einarbeitung während oder nach der Polymerisation der Monomere zur Bindemittelkomponente A' erfolgen. Erfolgt die Zugabe der Nanoröhren nach der Polymerisation, so erfolgt sie vorzugsweise durch Zugabe zur Polymerschmelze in einem Extruder oder bevorzugt in einem Knetter. Durch den Compoundiervorgang im Knetter oder Extruder können Aggregate von Kohlenstoff-Nanoröhren weitgehend oder sogar vollständig zerkleinert werden und die Kohlenstoff-Nanoröhren in der Polymermatrix dispergiert werden.

30

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorab durchgeführten Einarbeitung der Kohlenstoff-Nanoröhren in die Bindemittelkomponente A' können die Kohlenstoff-Nanoröhren als hochkonzentrierte Masterbatche in Polymeren, die bevorzugt aus der Gruppe der als Komponente A' eingesetzten Polymere gewählt werden, zudosiert werden. Die Konzentration der Kohlenstoff-Nanoröhren in den Masterbatchen liegt üblicherweise im Bereich von 5 bis 50, bevorzugt 8 bis 30, besonders bevorzugt im Bereich von 12 bis 22 Gew.-%. Die Herstellung von Masterbatchen ist beispielsweise in

40

US-A 5643502 beschrieben. Durch den Einsatz von Masterbatchen kann insbesondere die Zerkleinerung der Aggregate verbessert werden.

- Die Kohlenstoff-Nanoröhren können bedingt durch die Einarbeitung in die Dispersion ,
5 bzw. durch die vorab erfolgte Einarbeitung in Komponente A', kürzere Längenverteilungen als ursprünglich eingesetzt aufweisen.

Komponente C'

- 10 Weiterhin enthält die Dispersion eine Lösemittelkomponente C'. Diese besteht aus einem Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch.

- Geeignete Lösemittel sind zum Beispiel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (zum Beispiel n-Octan, Cyclohexan, Toluol, Xylol), Alkohole (zum Beispiel Me-
15 thanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Amylalkohol), mehrwertige Alkohole wie Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Alkylester (zum Beispiel Methylacetat, Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Isobutylacetat, Isopropylacetat, 3-Methylbutanol), Alkoxyalkohole (zum Beispiel Methoxypropanol, Methoxybutanol, Ethoxypropanol), Alkylbenzole (zum Beispiel Ethylbenzol, Isopropyl-
20 benzol), Butylglykol, Butyldiglykol, Alkylglykolacetate (zum Beispiel Butylglykolacetat, Butyldiglykolacetat), Diacetonalkohol, Diglykoldialkylether, Diglykolmonoalkylether, Dipropylenglykoldialkylether, Dipropylenglykolmonoalkylether, Diglykolalkyletheracetate, Dipropylenglykolalkyletheracetate, Dioxan, Dipropylenglykol und -ether, Diethylenglykol und -ether, DBE (dibasic Ester), Ether (zum Beispiel Diethylether, Tetra-
25 hydrofuran), Ethylenchlorid, Ethylenglykol, Ethylenglykolacetat, Ethylenglykoldimethylester, Kresol, Lactone (zum Beispiel Butyrolacton), Ketone (zum Beispiel Aceton, 2-Butanon, Cyclohexanon, Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK)), Methyl-
30 diglykol, Methylenchlorid, Methylenglykol, Methylglykolacetat, Methylphenol (ortho-, meta-, para-Kresol), Pyrrolidone (zum Beispiel N-Methyl-2-pyrrolidon), Propylenglykol, Propylencarbonat, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Trimethylolpropan (TMP), aromatische Kohlenwasserstoffe und Gemische, aliphatische Kohlenwasserstoffe und Gemische, alkoholische Monoterpene (wie zum Beispiel Terpeneol), Wasser sowie Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Lösemittel.

- 35 Bevorzugte Lösemittel sind Alkohole (zum Beispiel Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Butanol), Alkoxyalkohole (zum Beispiel Methoxypropanol, Ethoxypropanol, Butylglykol, Butyldiglykol), Butyrolacton, Diglykoldialkylether, Diglykolmonoalkylether, Dipropylenglykoldialkylether, Dipropylenglykolmonoalkylether, Ester (zum Beispiel Ethylacetat, Butylacetat, Butylglykolacetat, Butyldiglykolacetat, Diglykolalkyletheracetate, Dipropylenglykolalkyletheracetate, DBE), Ether (zum Beispiel Tetrahydrofuran), mehrwertige Alkohole wie Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Ketone (zum
40 Beispiel Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon), Kohlenwas-

serstoffe (zum Beispiel Cyclohexan, Ethylbenzol, Toluol, Xylol), N-Methyl-2-pyrrolidon, Wasser sowie Mischungen davon.

Komponente D'

5

Die Dispersion kann weiterhin als Dispergiermittelkomponente D' die bereits als Komponente C beschriebenen Dispergiermittel enthalten.

Komponente E'

10

Weiterhin kann die Dispersion als Füllstoffkomponente E' die bereits als Komponente D beschriebenen Füllstoffe enthalten.

15 Weiterhin können die Dispersionen neben den genannten Komponenten A', B', C' und ggf. D' und/oder E' weitere Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel, Korrosionsinhibitoren und Flammenschutzmittel.

20 Weiterhin sind weitere Additive, wie Thixotropiermittel, zum Beispiel Kieselsäure, Silikate, wie zum Beispiel Aerosile oder Bentonite oder organische Thixotropiemittel und Verdicker, wie zum Beispiel Polyacrylsäure, Polyurethane, hydriertes Rizinusöl, Farbstoffe, Fettsäuren, Fettsäureamide, Weichmacher, Netzmittel, Entschäumer, Gleitmittel, Trockenstoffe, Vernetzer, Photoinitiatoren, Komplexbildner, Wachse, Pigmente, leitfähige Polymerpartikel, einsetzbar.

25

Üblicherweise beträgt der Anteil weiterer Zusatzstoffe bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion 0,01 bis 30 Gew.-%. Vorzugsweise liegt der Anteil bei 0,1 bis 10 Gew.-%.

30 Bevorzugte Verfahren zur Herstellung der Dispersion umfassen die Schritte

a') Vermischen der Komponenten A' bis B' und mindestens einem Teil der Komponente C', sowie gegebenenfalls D', E' und weitere Komponenten,

35 b') Dispergieren der Mischung,

c') ggf. Zugabe des in Schritt a') nicht eingesetzten Anteils der Komponente C' zur Einstellung der Viskosität für das jeweilige Applikationsverfahren.

40 Die Dispersionsherstellung kann durch intensives Mischen und Dispergieren mit in der Fachwelt bekannten Aggregaten durchgeführt werden. Dies beinhaltet das Vermischen

der Komponenten in einem intensiv dispergierenden Aggregat, wie z.B. Knetter, Kugelmøhlen, Perlmøhlen, Dissolver, Dreiwalzenstøhle oder Rotor-Stator-Mischer.

Es ist mçglich, alle gewønschten Komponenten der Dispersion in einem Verfahrensschritt zu vermischen. Es kçnnen aber auch zwei oder mehr Komponenten vorab gemischt werden, beispielsweise die Komponenten A' und B' wie vorstehend beschrieben, und erst in einem nachfolgenden separaten Verfahrensschritt die restlichen Komponenten zugemischt werden.

10 In einer Ausføhrungsform der erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Metallschicht auf mindestens einem Teil der Oberfløche eines Substrats, sind die folgenden Schritte umfasst:

- a) Aufbringen einer kohlenstoff-nanorçhrenhaltigen Dispersion auf das Substrat;
- 15 b) Zumindest teilweise Trocknen und/oder zumindest teilweise Aushärten der aufgebrachten Schicht auf dem Substrat; und
- c) chemische und/oder galvanische Abscheidung eines Metalls auf der zumindest teilweise getrockneten und/oder zumindest teilweise ausgehärteten Dispersions-
20 schicht.

Als Substrat eignen sich elektrisch nicht leitfähige Werkstoffe wie Polymere. Geeignete Polymere sind Epoxyharze, zum Beispiel bifunktionelle oder polyfunktionelle, aramidverstärkte oder glasfaserverstärkte oder papierverstärkte Epoxyharze (zum Beispiel FR4), glasfaserverstärkte Kunststoffe, Liquid Cristal-Polymere (LCP), Polyphenylensulfide (PPS), Polyoxymethylene (POM), Polyaryletherketone (PAEK), Polyetheretherketone (PEEK), Polyamide (PA), Polycarbonate (PC), Polybutylenterephthalate (PBT), Polyethylenterephthalate (PET), Polyimide (PI), Polyimidharze, Cyanatester, Bismaleimid-Triazin-Harze, Nylon, Vinylesterharze, Polyester, Polyesterharze, Polyamide, Polyaniline, Phenolharze, Polypyrrole, Polynaphthalenterephthalate, Polymethylmethacrylat, , Polyethylenedioxythiophene, Phenolharz beschichtetes Aramidpapier, Polytetrafluorethylen (PTFE), Melaminharze, Silikonharze, Fluorharze, Dielektrika, APPE, Polyetherimide (PEI), Polyphenylenoxide (PPO), Polypropylene (PP), Polyethylene (PE),
35 Polysulfone (PSU), Polyethersulfone (PES), Polyarylamide (PAA), Polyvinylchloride (PVC), Polystyrole (PS), Acrylnitrilbutadienstyrole (ABS), Acrylnitrilstyrolacrylate (ASA), Styrolacrylnitrile (SAN) sowie Mischungen (Blends) zweier oder mehrerer der oben genannten Polymere, welche in verschiedensten Formen vorliegen kçnnen. Die Substrate kçnnen fçr den Fachmann bekannte Additive wie beispielsweise Flammenschutzmittel aufweisen.

Prinzipiell kçnnen auch alle unter der Komponente A' aufgeføhrten Polymere eingesetzt werden.

Weiterhin sind geeignete Substrate Verbundwerkstoffe, schaumartige Polymere, Styropor[®], Styrodur[®], Polyurethane (PU), keramische Oberflächen, Textilien, Pappe, Karton, Papier, polymerbeschichtetes Papier, Holz, mineralische Materialien, Silizium, Glas, Pflanzengewebe sowie Tiergewebe oder harzgetränkte Gewebe, die zu Platten
5 oder Rollen verpresst sind.

Im Rahmen der dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird unter einem "nicht elektrisch leitfähigen Substrat" vorzugsweise verstanden, dass der Oberflächenwiderstand des Substrats mehr als 10^9 Ohm / cm beträgt.

10

Das Aufbringen der Dispersion auf das Substrat/Träger kann nach für den Fachmann bekannten Methoden erfolgen.

Das Aufbringen auf die Substratoberfläche kann ein- oder mehrseitig erfolgen und sich auf eine, zwei oder drei Dimensionen erstrecken. Generell kann das Substrat eine beliebige dem Verwendungszweck angepasste Geometrie aufweisen.
15

Die Dispersion kann in Schritt a) strukturiert oder flächig aufgebracht werden. Es ist bevorzugt, wenn die Schritte des Aufbringens [Schritt a)], des Trocknens und/oder Aushärtens [Schritt b)] und die Abscheidung eines Metalls [Schritt c)] in kontinuierlicher
20 Fahrweise durchgeführt werden. Dies ist durch die einfache Durchführung der Schritte a), b) und c) möglich. Es ist jedoch selbstverständlich ein batchweises oder semi-kontinuierliches Verfahren möglich.

Die Beschichtung kann mit den üblichen und allgemein bekannten Beschichtungsverfahren (Gießen, Streichen, Rakeln, Bepinseln, Drucken (Tiefdruck, Siebdruck, Flexodruck, Tampondruck, InkJet, Offset, Lasersonic-Verfahren[®] wie in DE10051850 beschrieben usw.), Gießen, Streichen, Rakeln, Bepinseln, Sprühen, Tauchen, Walzen, Bepudern, Wirbelschicht oder ähnliches etc.) erfolgen. Die Schichtdicke variiert vorzugsweise zwischen 0,01 und 100 µm, weiterhin bevorzugt zwischen 0,1 und 50 µm,
30 insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 25 µm. Die Schichten können sowohl vollflächig als auch strukturiert aufgebracht werden.

Das Trocknen beziehungsweise Aushärten der strukturierten oder vollflächigen Beschichtung erfolgt nach üblichen Methoden. So kann die Dispersion zum Beispiel auf
35 chemischem Wege, zum Beispiel durch eine Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation des Bindemittels, ausgehärtet werden, beispielsweise durch UV-Strahlung, Elektronenstrahlung, Mikrowellenstrahlung, IR-Strahlung oder Temperatur, oder auf rein physikalischem Weg durch Verdampfen des Lösemittels getrocknet werden. Auch eine Kombination der Trocknung auf physikalischem und chemischem Wege ist möglich.
40

Die nach Aufbringen der Dispersion und zumindest teilweise Trocknen und/oder zumindest teilweise Aushärten erhaltene Schicht ermöglicht eine anschließende chemische und/oder galvanische Abscheidung eines Metalls auf der zumindest teilweise getrockneten und/oder zumindest teilweise ausgehärteten Dispersionsschicht.

5

Galvanische Metallabscheidung auf Substrat

Die Substrate, deren Oberfläche Kohlenstoff-Nanoröhren aufweisen, beispielsweise die kohlenstoff-nanoröhrenhaltigen thermoplastischen Formmassen oder die mit kohlenstoff-nanoröhrenhaltigen Dispersionen beschichteten Substrate, eignen sich besonders zur galvanischen Abscheidung von Metallschichten, d.h. zur Herstellung metallisierter Substrate, ohne dass eine aufwändige Vorbehandlung der Substratoberfläche notwendig ist.

15 Als Verfahren zur Herstellung der metallisierten Substrate sind prinzipiell alle dem Fachmann bekannten und in der Literatur beschriebenen Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Metallen auf Kunststoffoberflächen geeignet (siehe beispielsweise Harold Ebneth et al., Metallisieren von Kunststoffen: Praktische Erfahrungen mit physikalisch, chemisch und galvanisch metallisierten Hochpolymeren, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1995, ISBN 3-8169-1037-8; Kurt Heymann et al., Kunststoffmetallisierung: Handbuch für Theorie und Praxis, Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung 22, Saulgau: Leuze, 1991; Mittal, K. L. (Hrsg.), Metallized Plastics Three: Fundamental and Applied Aspects, Third Electrochemical Society Symposium on Metallized Plastics: Proceedings, Phoenix, Arizona, October 13-18, 1991, New York, Plenum Press).

Bevorzugt werden die metallisierbaren Substrate nach dem jeweils letzten Formgebungsprozess durch Anlegen einer elektrischen Spannung kathodisch geschaltet und mit einer sauren, neutralen oder basischen Metallsalzlösung in Kontakt gebracht, wobei auf der die Kohlenstoff-Nanoröhren enthaltenden Oberfläche der metallisierbaren Substrate das Metall dieser Metallsalzlösung galvanisch abgeschieden wird. Bevorzugte Metalle zur Abscheidung sind Chrom, Nickel, Kupfer, Gold und Silber, insbesondere Kupfer. Es können auch mehrerer Metallschichten nacheinander galvanisch abgeschieden werden, beispielsweise indem die metallisierbaren Substrate jeweils unter Anlegen äußerer Spannung und Stromfluss in Tauchbäder mit Lösungen unterschiedlicher Metalle eingebracht werden.

Zwar ist vor der chemischen und/oder galvanischen Metallisierung eine besondere Vorbehandlung der Oberfläche der metallisierbaren Substrate nicht notwendig, grundsätzlich kann jedoch eine Oberflächenaktivierung nach dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden. Eine Oberflächenaktivierung der Substratoberfläche kann zur Verbesserung der Haftung oder auch zur Beschleunigung der Metallabscheidung

eingesetzt werden, indem die Oberfläche gezielt aufgeraut wird, oder gezielt Kohlenstoffnanoröhren an der Oberfläche freigelegt werden. Eine Freilegung der Nanoröhren hat außerdem den Vorteil, dass ein geringerer Anteil in der Polymermatrix benötigt wird um eine Metallisierung zu erreichen.

- 5 Die Oberflächenaktivierung kann beispielsweise durch mechanische Abrasion, insbesondere durch Bürsten, Schleifen, Polieren mit einem Schleifmittel oder Druckstrahlen mit einem Wasserstrahl, Sandstrahlen oder Abstrahlen mit überkritischem Kohlendioxid (Trockeneis), physikalisch, zum Beispiel durch Erwärmen, Laser, UV-Licht, Corona oder Plasmaentladung und/oder chemische Abrasion, insbesondere durch Ätzen
10 und/oder Oxidation, erfolgen. Verfahren zur Durchführung der mechanischen Abrasion und/oder chemischen Abrasion sind dem Fachmann bekannt und im Stand der Technik beschrieben.

- Als Schleifmittel für das Polieren können alle dem Fachmann bekannten Schleifmittel
15 verwendet werden. Ein geeignetes Schleifmittel ist zum Beispiel Bimsmehl. Um durch das Druckstrahlen mit dem Wasserstrahl die oberste Schicht der ausgehärteten Dispersion abzutragen, enthält der Wasserstrahl vorzugsweise kleine Feststoffpartikel, zum Beispiel Bimsmehl (Al_2O_3) mit einer mittleren Korngrößenverteilung von 40 bis 120 μm , vorzugsweise von 60 bis 80 μm , sowie Quarzmehl (SiO_2) mit einer Korngröße > 3
20 μm .

- Die Oberflächenaktivierung kann auch durch Reckung (oftmals auch als Streckung oder Dehnung bezeichnet) des metallisierbaren Substrats, insbesondere um den Faktor 1,1 bis 10, bevorzugt 1,2 bis 5, besonders bevorzugt 1,3 bis 3, erfolgen.
- 25 Selbstverständlich können die genannten Ausführungsformen der mechanischen und/oder chemischen Abrasion und der Reckung auch in Kombination miteinander zur Oberflächenaktivierung angewandt werden.
- Die Reckung kann unidirektional oder mehrdirektional erfolgen. Im Fall von extrudierten Profilen, Strängen oder Rohren erfolgt bevorzugt eine unidirektionale Reckung, im Fall
30 von flächigen Kunststoff-Gegenständen erfolgt bevorzugt eine multidirektionale, insbesondere bidirektionale Reckung, beispielsweise im Blasform- oder Thermoformprozess von Folien oder Platten. Im Fall der multidirektionalen Reckung ist wesentlich, dass in wenigstens einer Reckrichtung der genannte Reckfaktor erzielt wird.
- Als Verfahren zur Reckung sind grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten und in
35 der Literatur beschriebenen Reck-Verfahren einsetzbar. Bevorzugte Reckverfahren für Folien sind beispielsweise Blasformverfahren.

- Im Falle der chemischen Abrasion wird bevorzugt eine zum Polymer des Substrats passende Chemikalie, beziehungsweise Chemikalienmischung eingesetzt. Im Falle
40 einer chemischen Abrasion, kann entweder das Polymer zum Beispiel durch ein Lösungsmittel an der Oberfläche zumindest zum Teil gelöst und heruntergespült werden beziehungsweise kann mittels geeigneten Reagenzien die chemische Struktur des

Matrixmaterials zumindest zum Teil zerstört werden, wodurch die Kohlenstoffnanoröhren freigelegt werden. Auch Reagenzien, die das Matrixmaterial aufquellen lassen, sind für das Freilegen der Kohlenstoffnanoröhren geeignet. Durch das Aufquellen entstehen Hohlräume in der die abzuscheidenden Metallionen aus der Elektrolytlösung eindringen können, wodurch eine größere Anzahl an Kohlenstoffnanoröhren metallisiert werden können. Durch die höhere Anzahl an freiliegenden Kohlenstoffnanoröhren ist die Prozessgeschwindigkeit bei der Metallisierung höher.

Wenn das Matrixmaterial zum Beispiel ein Epoxidharz, ein modifiziertes Epoxidharz, ein Epoxy-Novolak, ein Polyacrylsäureester, ABS, ein Styrol-Butadien-Copolymer oder ein Polyether ist, erfolgt das Freilegen der Kohlenstoffnanoröhren vorzugsweise mit einem Oxidationsmittel. Durch das Oxidationsmittel werden Bindungen des Matrixmaterials aufgebrochen, wodurch das Bindemittel abgelöst werden kann und dadurch die Partikel freigelegt werden. Geeignete Oxidationsmittel sind zum Beispiel Manganate, wie zum Beispiel Kaliumpermanganat, Kaliummanganat, Natriumpermanganat, Natriummanganat, Wasserstoffperoxid, Sauerstoff, Sauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren wie zum Beispiel Mangan-, Molybdän-, Bismut-, Wolfram- und Cobaltsalzen, Ozon, Vanadiumpentoxid, Selendioxid, Ammoniumpolysulfid-Lösung, Schwefel in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen, Braunstein, Kaliumferrat, Dichromat/Schwefelsäure, Chromsäure in Schwefelsäure oder in Essigsäure oder in Acetanhydrid, Salpetersäure, Iodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Pyridiniumdichromat, Chromsäure-Pyridin-Komplex, Chromsäureanhydrid, Chrom(VI)oxid, Periodsäure, Bleitetraacetat, Chinon, Methylchinon, Anthrachinon, Brom, Chlor, Fluor, Eisen(III)-Salzlösungen, Disulfatlösungen, Natriumpercarbonat, Salze der Oxohalogenensäuren, wie zum Beispiel Chlorate oder Bromate oder Iodate, Salze der Halogenpersäuren, wie zum Beispiel Natriumperiodat oder Natriumperchlorat, Natriumperborat, Dichromate, wie zum Beispiel Natriumdichromat, Salze der Perschwefelsäure wie Kaliumperoxodisulfat, Kaliumperoxomonosulfat, Pyridiniumchlorochromat, Salze der Hypohalogenensäuren, zum Beispiel Natriumhypochlorid, Dimethylsulfoxid in Gegenwart von elektrophilen Reagenzien, tert-Butylhydroperoxid, 3-Chlorperbenzoesäure, 2,2-Dimethylpropanal, Des-Martin-Periodinan, Oxalylchlorid, Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Addukt, Harnstoffperoxid, 2-Iodoxybenzoesäure, Kaliumperoxomonosulfat, m-Chlorperbenzoesäure, N-Methylmorpholin-N-oxid, 2-Methylprop-2-yl-hydroperoxid, Peressigsäure, Pivaldehyd, Osmiumtetroxid, Oxone, Ruthenium (III)- und (IV)-Salzen, Sauerstoff in Gegenwart von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyln-N-oxid, Triacetoxiperiodinan, Trifluorperessigsäure, Trimethylacetaldehyd, Ammoniumnitrat. Optional kann zur Verbesserung des Freilegungsprozesses die Temperatur während des Prozesses erhöht werden.

Bevorzugt sind Manganate, wie zum Beispiel Kaliumpermanganat, Kaliummanganat, Natriumpermanganat; Natriummanganat, Wasserstoffperoxid, N-Methylmorpholin-N-oxid, Percarbonate, zum Beispiel Natrium- oder Kaliumpercarbonat, Perborate, zum Beispiel Natrium- oder Kaliumperborat; Persulfate, zum Beispiel Natrium- oder Kalium-

persulfat; Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodi- und -monosulfate, Natriumhypochlorid, Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Addukte, Salze der Oxohalogenensäuren, wie zum Beispiel Chlorate oder Bromate oder Iodate, Salze der Halogenpersäuren, wie zum Beispiel Natriumperiodat oder Natriumperchlorat, Tetrabutylammonium Peroxidisulfat, Chinone, Eisen(III)-Salzlösungen, Vanadiumpentoxid, Pyridiniumdichromat, Chlorwasserstoffsäure, Brom, Chlor, Dichromate.

Besonders bevorzugt sind Kaliumpermanganat, Kaliummanganat, Natriumpermanganat, Natriummanganat, Wasserstoffperoxid und seine Addukte, Perborate, Percarbonate, Persulfate, Peroxodisulfate, Natriumhypochlorid und Perchlorate.

Zum Freilegen der Kohlenstoffnanoröhren in einem Matrixmaterial, welches zum Beispiel Esterstrukturen, wie Polyesterharze, Polyesteracrylate, Polyetheracrylate, Polyesterurethane, enthält, ist es bevorzugt, zum Beispiel saure oder alkalische Chemikalien und/oder Chemikalienmischungen einzusetzen. Bevorzugte saure Chemikalien und/oder Chemikalienmischungen sind zum Beispiel konzentrierte oder verdünnte Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure. Auch organische Säuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure, können je nach Matrixmaterial geeignet sein. Geeignete alkalische Chemikalien und/oder Chemikalienmischungen sind zum Beispiel Basen, wie Natronlauge, Kalilauge, Ammoniumhydroxid oder Carbonate, zum Beispiel Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat. Optional kann zur Verbesserung des Freilegungsprozesses die Temperatur während des Prozesses erhöht werden.

Auch Lösungsmittel können zur Freilegung der Kohlenstoffnanoröhren im Matrixmaterial eingesetzt werden. Das Lösungsmittel muss auf das Matrixmaterial abgestimmt sein, da sich das Matrixmaterial im Lösungsmittel lösen oder durch das Lösungsmittel anquellen muss. Wenn ein Lösungsmittel eingesetzt wird, in dem sich das Matrixmaterial löst, wird die Basisschicht nur kurze Zeit mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht, damit die obere Schicht des Matrixmaterials angelöst wird und sich dabei ablöst. Prinzipiell können alle obengenannten Lösungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Xylol, Toluol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Aceton, Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK), Diethylenglykolmonobutylether. Optional kann zur Verbesserung des Lösungsverhaltens die Temperatur während des Lösungsvorgangs erhöht werden.

Die Dicken der einen oder mehreren chemisch und/oder galvanisch abgeschiedenen Metallschichten liegen im üblichen, dem Fachmann bekannten Bereich und sind nicht erfindungswesentlich.

Besonders bevorzugte metallisierte Substrate zur Anwendung als elektrisch leitende Bauteile, insbesondere Leiterplatten, weisen mindestens eine chemische und/oder

galvanisch abgeschiedene Metallschicht, insbesondere Kupfer-, Silber- oder Goldschicht, auf.

5 Besonders bevorzugte metallisierte Substrate zur Anwendung im Dekorbereich weisen eine chemische und/oder galvanisch abgeschiedene Kupferschicht, darauf eine chemisch und/oder galvanisch abgeschiedene Nickelschicht und eine auf dieser abgeschiedene Chrom-, Silber- oder Goldschicht auf.

10 Die metallisierten Substrate sind, gegebenenfalls nach Erzeugung von Leiterbahnstrukturen nach dem Fachmann bekannten und in der Literatur beschriebenen Verfahren, als elektrisch leitende Bauelemente, insbesondere Leiterplatten, RFID-Antennen, Transponderantennen oder andere Antennenstrukturen, Schalter, Sensoren und MID's, EMI-Shieldings (das heißt Abschirmung zur Vermeidung sogenannter "electromagnetic interference") wie Absorber, Dämpfer oder Reflektoren für elektromagnetische Strahlung oder als Gasbarrieren oder Dekorteile, insbesondere Dekorteile im
15 Kraftfahrzeug-, Sanitär-, Spielzeug-, Haushalts- und Bürobereich, geeignet.

Beispiele für solche Anwendungen sind: Computergehäuse, Gehäuse für elektronische Bauteile, militärische und nicht-militärische Abschirmeinrichtungen, Dusch- und Waschtischarmaturen, Duschköpfe, Duschstangen und -halter, metallisierte Türdrücker und Türknöpfe, Toilettenpapierrollenhalter, Badewannengriffe, metallisierte Zierstreifen auf Möbeln und Spiegeln, Rahmen für Duschabtrennungen.

25 Weiterhin seien genannt: Metallisierte Kunststoffoberflächen im Automobilbereich, wie z.B. Zierstreifen, Außenspiegel, Kühlergrills, Frontend-Metallisierung, Windleitflächen, Karosserie-Außenteile, Türschweller, Trittblech-Ersatz, Radzierblenden.

Insbesondere sind solche Teile aus Kunststoff herstellbar, die bislang teilweise oder ganz aus Metallen hergestellt wurden. Beispielhaft seien hier genannt: Werkzeuge wie
30 Zangen, Schraubendreher, Bohrer, Bohrfutter, Sägeblätter, Ring- und Maulschlüssel.

Weiterhin finden die metallisierten Substrate - sofern sie magnetisierbare Metalle umfassen - Anwendungen in Bereichen magnetisierbarer Funktionsteile, wie Magnettafeln, Magnetspiele, magnetische Flächen bei z.B. Kühlschränken. Außerdem finden
35 sie Anwendung in Bereichen, in denen eine gute thermische Leitfähigkeit vorteilhaft ist, beispielsweise in Folien für Sitzheizungen, Fußbodenheizungen, Isolierungsmaterialien.

Die erfindungsgemäßen Verfahren ermöglichen ein verbessertes Aufbringen einer Metallschicht auf einem Substrat durch chemische und/oder galvanische Abscheidung eines Metalls aus einer Metallsalzlösung. Insbesondere lassen sich nach den erfindungsgemäßen Verfahren Metallschichten mit guter Haftung zum Substrat innerhalb
40

vergleichsweise kurzer Galvanisierzeiten kostengünstig und in guter Qualität auf einem Substrat abscheiden. Die so hergestellten metallisierten Substrate haben ein vergleichsweise geringes Gewicht.

- 5 Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Versuchsteil 1: Substrate aus einer kohlenstoff-nanoröhrenhaltigen Formmasse:

10

Als Komponente A wurden eingesetzt:

A-i Styroflex® 2G66, ein S-TPE der BASF Aktiengesellschaft.

- 15 A-ii Polypropylen PP4821 von Borealis, Schmelzflussindex (bestimmt nach ISO 1133 bei 230°C und 2.16 kg) 2.4 g/10min.

Als Komponente B wurde eingesetzt:

- 20 B-i Baytubes® C150P, Multi-Wall Kohlenstoff-Nanoröhren der Bayer Material Science AG mit einem Kohlenstoffgehalt > 95 Gew.-%, einem mittleren Teilchendurchmesser von 13 bis 16 nm und einer Länge von 1 bis 10 µm.

Für nicht-erfindungsgemäße Vergleichsversuche wurden folgende Komponenten eingesetzt:

25

V-i: Vulcan® XC 72R, Leitfähigkeitsruß der Cabot Corp.

Herstellung metallisierbarer Substrate:

- 30 Zu den in Tabelle 1 genannten Mengenanteilen der Komponente A wurden in einem Kneteter IKA Duplex bei Temperaturen zwischen 120°C und 150°C die ebenfalls in Tabelle 1 genannten Mengenanteile der weiteren Komponenten portionsweise zugegeben und vermischt (Angaben in Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aller Komponenten). Die nach ca. 30-minütigem Kneten erhaltenen Formmassen wurden zu
35 flachen Prüfkörpern mit 50x50mm Kantenlänge spritzgegossen.

Oberflächenaktivierung:

- 40 An den in Tabelle 1 entsprechend gekennzeichneten Probekörpern wurde zusätzlich folgende Oberflächenaktivierung durchgeführt:

- Die Probenkörper wurden über einen Zeitraum von 2 min in eine 80°C heiße wässrige Lösung enthaltend 6 Gew.-% KMnO_4 und 4,5 Gew.-% NaOH (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Lösung) getaucht. Die Probekörper wurden anschließend 30 s mit fließendem Wasser gespült. Abschließend wurden die Probenkörper über einen Zeitraum von 1 min in eine wässrige Lösung enthaltend 2 Gew.-% H_2O_2 und 10 Gew.-% H_2SO_4 (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Lösung) getaucht.

Metallisierung:

- Die Probenkörper wurden durch Eintauchen und Anlegen einer elektrischen Spannung von 1 V in ein kommerziell erhältliches saures Kupfersulfatbad Cupracid® HS (enthaltend 21 Gew.-% CuSO_4 , 5,5 Gew.-% H_2SO_4 , 0,2 Gew.-% Glanzbildner, 0,5 Gew.-% Einebner HS und 0,02 Gew.-% NaCl , jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, in wässriger Lösung) der Fa. Atotech über einen Zeitraum von 30 min metallisiert. Die Metallisierbarkeit eines Probekörpers wurde dann als gegeben angesehen wenn sich nach der 30-minütigen Galvanisierung auf dem gesamten Probekörper eine visuell homogene Kupferschicht abgeschieden hatte.
- In Tabelle 1 wird die Metallisierbarkeit der Probekörper wiedergegeben.

Tabelle 1:

Beispiel*	1	2	3	V-1	V-2
Zusammensetzung der Formmassen [Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Formmassen]					
A-i	80	92	-	80	80
A-ii	-	-	90	-	-
B-i	20	8	10	-	10
V-i	-	-	-	20	10
Oberflächenaktivierung	nein	ja	ja	nein	nein
Metallisierbarkeit**	ja	ja	ja	nein	nein

- * mit "V" gekennzeichnete Beispiele sind Vergleichsbeispiele,
 ** die Metallisierbarkeit eines Probekörpers wurde dann mit "ja" eingestuft, wenn sich nach dem in der Beschreibung genannten 30-minütigen Galvanisierung auf dem gesamten Probekörper eine visuell homogene Kupferschicht abgeschieden hatte.

Versuchsteil 2: Beschichtung eines Substrats mit einer kohlenstoff-nanoröhrenhaltigen Dispersion:

Als Komponente A' wurden eingesetzt:

5

A'-i Styroflex® 2G66, ein S-TPE der BASF Aktiengesellschaft.

Als Komponente B' wurde eingesetzt:

- 10 B'-i Baytubes® C150P, Multi-Wall Kohlenstoff-Nanoröhren der Bayer Material Science AG mit einem Kohlenstoffgehalt > 95 Gew.-%, einem mittleren Teilchendurchmesser von 13-16 nm und einer Länge von 1-10µm.

Als Komponente C' wurde eingesetzt:

15

C'-i n-Butylacetat.

Als Komponente E' wurde eingesetzt:

- 20 E'-i: Vulcan® XC 72R, ein Leitfähigkeitsruß ("Conductive Carbon Black") der Cabot Corp.

Herstellung der Dispersionen:

- 25 Zu den in Tabelle 2 genannten Mengenanteilen der Komponente A' wurden in einem Knetter IKA Duplex bei Temperaturen von 120°C die ebenfalls in Tabelle 2 genannten Mengenanteile der Komponente B' portionsweise zugegeben und vermischt (Angaben in Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aller Komponenten).

- 30 Die so erhaltenen Mischungen wurden in einem Mischer "Skandex DAS 200" für einen Zeitraum von 1 h in Anwesenheit von Glaskörpern mit den in Tabelle 2 genannten Mengenanteilen der Komponente C' und ggf. weiterer Komponenten (Angaben in Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aller Komponenten) gemischt. Die Glaskörper wurden anschließend abgetrennt.

- 35 Beschichten des Substrats:

Die Weiterverarbeitung der so erhaltenen Dispersionen erfolgte nach zwei alternativen (und in Tabelle 2 kenntlich gemachten) Methoden:

- 40 α) Die Dispersionen wurden auf eine Folie aus Polyethylenterephthalat als Substrat aufgebracht. Anschließend erfolgte eine zehnminütige Trocknung der Dispersion bei 80°C unter Ausbildung einer ca. 25 µm dicken Schicht auf dem Substrat; oder

- β) Die Dispersionen wurden mittels eines gravure colour proofer "Saueressig CP90/200" in Form einer RFID-Antenne auf eine Folie aus Polyethylenterephthalat als Substrat gedruckt und anschließend unter Ausbildung von Bahnen mit einer Schichtdicke von ca. 3 µm getrocknet.

5

Oberflächenaktivierung:

Bei den in Tabelle 2 entsprechend gekennzeichneten beschichteten Substraten wurde zusätzlich folgende Oberflächenaktivierung durchgeführt:

10

Die beschichteten Substrate wurden über einen Zeitraum von 2 min in eine 80°C heiße wässrige Lösung enthaltend 6 Gew.-% KMnO_4 und 4,5 Gew.-% NaOH (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Lösung) getaucht. Die beschichteten Substrate wurden anschließend 30 s mit fließendem Wasser gespült. Abschließend wurden die beschichteten Substrate über einen Zeitraum von 1 min in eine wässrige Lösung enthaltend 2 Gew.-% H_2O_2 und 10 Gew.-% H_2SO_4 (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Lösung) getaucht.

15

Metallisierung:

20

Die beschichteten Substrate wurden durch Eintauchen und Anlegen einer elektrischen Spannung von 1 V in ein kommerziell erhältliches saures Kupfersulfatbad Cupracid® HS (enthaltend 21 Gew.-% CuSO_4 , 5,5 Gew.-% H_2SO_4 , 0,2 Gew.-% Glanzbildner, 0,5 Gew.-% Einebner HS und 0,02 Gew.-% NaCl , jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, in wässriger Lösung) der Fa. Atotech über einen Zeitraum von 30 min metallisiert. Die Metallisierbarkeit eines beschichteten Substrats wurde dann als gegeben angesehen wenn sich nach der 30-minütigen Galvanisierung auf dem gesamten Substrat eine visuell homogene Kupferschicht abgeschieden hatte.

25

30 In Tabelle 2 wird die Metallisierbarkeit der beschichteten Substrate wiedergegeben.

Tabelle 2:

Beispiel*	1	2
Zusammensetzung der Dispersion [Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Dispersion]		
A'-i	22	12,2
B'-i	3	1,7
C'-i	75	83,3
E'-i	-	2,8
Weiterverarbeitungsmethode	α	β
Oberflächenaktivierung	ja	ja
Metallisierbarkeit*	ja	ja

- 5 *
- die Metallisierbarkeit eines beschichteten Substrats wurde dann mit "ja" eingestuft, wenn sich nach der in der Beschreibung genannten 30-minütigen Galvanisierung auf dem gesamten Substrat eine visuell homogene Kupferschicht abgeschieden hatte.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen einer Metallschicht auf einem Substrat durch Abscheidung eines Metalls aus einer Metallsalzlösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Substratoberfläche Kohlenstoff-Nanoröhren aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenstoff-Nanoröhren ein- oder mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren mit einer Länge im Bereich von 0,5 bis 1000 µm und einem Durchmesser im Bereich von 0,002 bis 0,5 µm eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine thermoplastische Formmasse umfaßt, wobei die thermoplastische Formmasse, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C und D, welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
- a 20 bis 99 Gew.-% eines thermoplastischen Polymers als Komponente A,
b 1 bis 30 Gew.-% Kohlenstoff-Nanoröhren als Komponente B,
c 0 bis 10 Gew.-% eines Dispergiermittels als Komponente C, und
d 0 bis 40 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D,
- umfaßt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A ein oder mehrere Polymere ausgewählt aus der Gruppe schlagzäh-modifizierter vinylaromatischer Copolymere, thermoplastischer Elastomere auf Basis von Styrol, Polyolefine, Polycarbonate und thermoplastischer Polyurethane eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit einer Dispersion versehen wird, die Dispersion zumindest teilweise getrocknet und/oder zumindest teilweise ausgehärtet wird und nach dem zumindest teilweise Trocknen und/oder zumindest teilweise Aushärten der Dispersion die chemische und/oder galvanische Abscheidung des Metalls erfolgt, wobei die Dispersion
- a' 0,1 bis 99,9 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A', B' und C' einer organischen Bindemittelkomponente A';
b' 0,1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A', B' und C' Kohlenstoff-Nanoröhren als Komponente B';

- c' 0 bis 99,8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A', B' und C' einer Lösemittelkomponente C',
- 5 umfaßt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion weiterhin mindestens eine der Komponenten
- 10 d' 0,1 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A', B' und C' einer Dispergiermittelkomponente D'; sowie
- e' 0,1 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A', B' und C' einer Füllstoffkomponente E' enthält.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittelkomponente A' aus einem Polymer oder Polymergemisch besteht.
8. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der Dispersion auf das Substrat strukturiert oder flächig erfolgt.
- 20 9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die kohlenstoff-nanoröhren-aufweisende Substratoberfläche vor der chemischen und/oder galvanischen Abscheidung eines Metalls oberflächenaktiviert wird.
- 25 10. Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren zum Aufbringen einer Metallschicht auf einem Substrat.
11. Substratoberfläche zumindest teilweise aufweisend eine elektrisch leitfähige Metallschicht erhältlich aus den Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 30 12. Verwendung einer Substratoberfläche nach Anspruch 11 zur Leitung von elektrischem Strom, Wärme, als Dekormetalloberfläche, zur Abschirmung von elektromagnetischer Strahlung sowie zur Magnetisierung.
- 35 13. Verwendung nach Anspruch 12 als Leiterplatte, RFID-Antenne, Transponderantenne oder anderer Antennenstruktur, Sitzheizung, Flachkabel, Folienleiter, kontaktlose Chipkarte, Leiterbahnen in Solarzellen oder in LCD- bzw. Plasmabildschirmen oder zur Herstellung von chemisch und/oder galvanisch beschichteten
- 40 Produkten in beliebiger Form.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/057754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C25D5/56 C23C18/16 C23C18/54

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)

C25D C23C

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, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/025515 A1 (SCARINGE ROBERT P [US], ET AL) 2 February 2006 (2006-02-02) the whole document	1-13
X	DE 102 59 498 A1 (BAYER AG [DE]) 1 July 2004 (2004-07-01) cited in the application the whole document	1-13
Y	BAUGHMANN R H ET AL: "Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications" SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,, US, vol. 297, 2 August 2002 (2002-08-02), pages 787-792, XP002244531 ISSN: 0036-8075 the whole document	1-13
	-/--	



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

13 November 2007

Date of mailing of the international search report

26/11/2007

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

Ramos Flores, Cruz

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/057754

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/114424 A (SIEMENS AG [DE]; SCHUH CARSTEN [DE]) 29 December 2004 (2004-12-29) the whole document -----	1-13
Y	US 2004/070326 A1 (MAO DONGSHENG [US] ET AL) 15 April 2004 (2004-04-15) the whole document -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/057754

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006025515	A1	02-02-2006	NONE
DE 10259498	A1	01-07-2004	AT 372356 T 15-09-2007
		AU 2003289972 A1	14-07-2004
		CN 1751089 A	22-03-2006
		WO 2004056919 A1	08-07-2004
		EP 1576046 A1	21-09-2005
		JP 2006510763 T	30-03-2006
		KR 20060052657 A	19-05-2006
		US 2004144963 A1	29-07-2004
WO 2004114424	A	29-12-2004	DE 10328374 A1 03-02-2005
US 2004070326	A1	15-04-2004	AU 2003291638 A1 04-05-2004
		EP 1556878 A2	27-07-2005
		JP 2006502554 T	19-01-2006
		KR 20050057636 A	16-06-2005
		WO 2004034417 A2	22-04-2004
		US 2005001528 A1	06-01-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/057754

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C25D5/56 C23C18/16 C23C18/54

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C25D C23C

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, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/025515 A1 (SCARINGE ROBERT P [US] ET AL) 2. Februar 2006 (2006-02-02) das ganze Dokument	1-13
X	DE 102 59 498 A1 (BAYER AG [DE]) 1. Juli 2004 (2004-07-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
Y	BAUGHMANN R H ET AL: "Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications" SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,, US, Bd. 297, 2. August 2002 (2002-08-02), Seiten 787-792, XP002244531 ISSN: 0036-8075 das ganze Dokument	1-13
	----- -/-	



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 er-
scheinen 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. November 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ramos Flores, Cruz

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/057754

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/114424 A (SIEMENS AG [DE]; SCHUH CARSTEN [DE]) 29. Dezember 2004 (2004-12-29) das ganze Dokument -----	1-13
Y	US 2004/070326 A1 (MAO DONGSHENG [US] ET AL) 15. April 2004 (2004-04-15) das ganze Dokument -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/057754

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006025515 A1	02-02-2006	KEINE	
DE 10259498 A1	01-07-2004	AT 372356 T	15-09-2007
		AU 2003289972 A1	14-07-2004
		CN 1751089 A	22-03-2006
		WO 2004056919 A1	08-07-2004
		EP 1576046 A1	21-09-2005
		JP 2006510763 T	30-03-2006
		KR 20060052657 A	19-05-2006
		US 2004144963 A1	29-07-2004
WO 2004114424 A	29-12-2004	DE 10328374 A1	03-02-2005
US 2004070326 A1	15-04-2004	AU 2003291638 A1	04-05-2004
		EP 1556878 A2	27-07-2005
		JP 2006502554 T	19-01-2006
		KR 20050057636 A	16-06-2005
		WO 2004034417 A2	22-04-2004
		US 2005001528 A1	06-01-2005