

(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
11. August 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/072955 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B32B 25/08, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft; 25/14, 27/40 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000783 (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Januar 2005 (27.01.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102004004694.8 29. Januar 2004 (29.01.2004) 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, MC, 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).
- (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): GREFENSTEIN, Achim [DE/DE]; Wachtenburgstr.14, 67122 Altrip (DE). FUNKHAUSER, Steffen [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Allee 82 A, 68519 Viernheim (DE). FISCH, Herbert [DE/DE]; In der Eselsweide 8, 67157 Wachenheim (DE). EFFEN, Norbert [DE/DE]; Maulbeerweg 3, 67245 Lambsheim (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MOULDED PART COMPRISING A COMPOSITE LAYER PLATE OR FILM AND A CARRIER LAYER WITH AN IMPROVED SHINE

(54) Bezeichnung: FORMTEIL UMFASSEND EINE VERBUNDSCHICHTPLATTE ODER -FOLIE UND EINE TRÄGERSCHICHT MIT VERBESSERTEM GLANZVERHALTEN

(57) Abstract: The invention relates to moulded parts comprising a composite layer plate or film and a plastic carrier layer that is sprayed, expanded, cast or compressed from the rear. Said composite layer plate or film comprises (1) a substrate layer containing, in relation to the sum of the quantities of the constituents A and B, and optionally C and/or D, together amounting to 100 wt. %, (a) between 1 and 99 wt. % of a rubber-elastic graft copolymer as constituent A, (b) between 1 and 99 wt. % of at least one hard copolymer containing units derived from vinylaromatic monomers, as constituent B, (c) between 0 and 80 wt. % of polycarbonates as constituent C, and (d) between 0 and 50 wt. % of fibrous or particulate fillers or the mixtures thereof as constituent D, and (2) a covering layer consisting of aliphatic thermoplastic polyurethane. The invention also relates to methods for producing said moulded parts, to the use thereof for outer parts of motor vehicles, and to outer parts of the motor vehicle.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Formteile, umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie und eine hinterspritzte, hinterschäumte, hintergossene oder hinterpresste Trägerschicht aus Kunststoff, wobei die Verbundschichtplatte oder -folie umfasst (1) eine Substratschicht, enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt, a) 1 - 99 Gew.-% eines kautschukelastischen Pfropfcopolymerisats als Komponente A, b) 1 - 99 Gew.-% eines oder mehrerer harter Copolymerisate, enthaltend Einheiten, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als Komponente B, c) 0 - 80 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und d) 0 - 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D, und (3) eine Deckschicht aus aliphatischem thermoplastischem Polyurethan. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Formteile, ihre Verwendung im Kraftfahrzeug-Außenbereich, sowie Kraftfahrzeugaußenteile.

WO 2005/072955 A1

Formteil umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie und eine Trägerschicht mit verbessertem Glanzverhalten

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Formteile, umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie und eine hinterspritzte, hinterschäumte, hintergossene oder hinterpresste Trägerschicht aus Kunststoff, wobei die Verbundschichtplatte oder -folie umfasst

- 10 (1) eine Substratschicht, enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
- a 1 - 99 Gew.-% eines kautschukelastischen Pfropfcopolymerisats als Komponente A,
- 15 b 1 - 99 Gew.-% eines oder mehrerer harter Copolymerisate, enthaltend Einheiten, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als Komponente B,
- c 0 - 80 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und
- d 0 - 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D, und
- 20 (3) eine Deckschicht.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Formteile, ihre Verwendung im Kraftfahrzeug-Außenbereich, sowie Kraftfahrzeugaußenteile.

- 25 Beim Einsatz von Kunststoffen im Außenbereich, bei dem sie Umwelteinflüssen wie Witterung, Temperaturschwankungen oder Verschmutzung ausgesetzt sind, werden hohe Anforderungen beispielsweise an mechanische und optische Eigenschaften gestellt. Formteile aus Kunststoff, die diese Anforderungen zumindest für bestimmte Anwendungen oder Nutzungszeiträume erfüllen, sind bekannt.

30

Beispielsweise beschreibt DE 10228376.1 (AktENZEICHEN) Formteile, umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie und eine hinterspritzte, hinterschäumte oder hintergossene Trägerschicht aus Kunststoff, die auch bei hohen Temperaturen eine gute Oberflächenqualität, insbesondere eine geringe Welligkeit, aufweisen. Die Verbundschichtplatte oder -folie dieser Formteile weist eine Substratschicht auf, die als harte Copolymerisatkomponente Polymere mit einem hohen α -Methylstyrolgehalt enthält. Als geeignete Deckschichtmaterialien dieser Verbundschichtplatte oder -folie werden witterungsbeständige, transparente und kratzfeste Polymere, insbesondere Polymethylmethacrylat, Polycarbonat oder Styrol-Acrylnitril-Copolymere, offenbart. Diese Formteile sind zum Einsatz im Kraftfahrzeug-Karosseriebereich gut geeignet. Allerdings nimmt der Oberflächenglanz dieser Formteile im Laufe der Gebrauchsdauer, beispielsweise durch häufige Verschmutzung und dadurch erforderliche Reinigung in automatischen Waschanlagen, in einem nicht immer zufriedenstellendem Maß ab.

35

40

Als im Kraftfahrzeugbereich einsetzbares Polymer ist aliphatisches thermoplastisches Polyurethan bekannt. Beispielsweise werden in "Farben im Licht", Kunststoffe 92 (2002) 6, Seiten 93 – 95, die besonderen Eigenschaften dieses Materials, beispielsweise Lichtstabilität, Tieftemperaturflexibilität, gute Mechanik, Alterungsstabilität und die gegenüber herkömmlich verwendeten Materialien bessere Kratzfestigkeit, die die Nutzung automatischer Waschanlagen ermöglicht, offenbart. Über die Änderung des Oberflächenglanzes im Laufe der Gebrauchsdauer, beispielsweise durch häufige Verschmutzung und dadurch erforderliche Reinigung in automatischen Waschanlagen, werden keine Aussagen gemacht.

EP-B 567 883 offenbart Verbundformkörper aus mindestens einer Schicht aus einem ABS-Kunststoff und mindestens einer Schicht aus einem thermoplastischen Polyurethan mit einer Shore-D-Härte > 50. Die Verbundformkörper zeichnen sich durch Chemikalienbeständigkeit und Verformbarkeit im Tiefziehprozess aus. Ihre Anwendung zur Herstellung von Kühlschränkenbehältern wird beschrieben. Der Einsatz im Außen- oder Kraftfahrzeugbereich wird nicht beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Formteilen, umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie und eine hinterspritzte, hinterschäumte, hintergossene oder hinterpresste Trägerschicht aus Kunststoff mit über die Gebrauchsdauer, insbesondere in Verbindung mit häufiger Verschmutzung und dadurch erforderliche Reinigung in automatischen Waschanlagen, verbessertem Oberflächenglanz.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Formteile, umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie und eine hinterspritzte, hinterschäumte, hintergossene oder hinterpresste Trägerschicht aus Kunststoff, wobei die Verbundschichtplatte oder -folie umfasst

- (1) eine Substratschicht, enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
- a 1 - 99 Gew.-% eines kautschukelastischen Pfropfcopolymerisats als Komponente A,
 - b 1 - 99 Gew.-% eines oder mehrerer harter Copolymerisate, enthaltend Einheiten, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als Komponente B,
 - c 0 - 80 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und
 - d 0 - 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D, und
- (3) eine Deckschicht enthaltend aliphatisches thermoplastisches Polyurethan.

Die erfindungsgemäßen Formteile weisen über die Gebrauchsdauer, insbesondere in Verbindung mit häufiger Verschmutzung und dadurch erforderliche Reinigung in automatischen Waschanlagen, einen verbesserten Oberflächenglanz auf. Sie sind somit insbesondere für den Außenbereich, bei dem sie Umwelteinflüssen wie Witterung,
5 Temperaturschwankungen oder Verschmutzung ausgesetzt sind, geeignet, beispielsweise als Kraftfahrzeugaußenteile.

Die einzelnen Schichten bzw. Komponenten der Formteile und der von ihnen umfassten Verbundschichtplatten oder -folien werden nachstehend beschrieben.
10

Schicht (1)

Schicht (1) ist aus den nachstehenden Komponenten A und B und gegebenenfalls C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergeben, aufgebaut.
15

Die Substratschicht (1) enthält schlagzäh modifizierte Copolymerisate aus vinylaromatischen Monomeren und Vinylcyaniden (SAN), und darüber hinaus gegebenenfalls weitere Komponenten, bevorzugt Polycarbonat.

20 Bevorzugt werden als schlagzähmodifiziertes SAN ASA-Polymerisate und/oder ABS-Polymerisate eingesetzt.

Unter ASA-Polymerisaten werden im allgemeinen schlagzähmodifizierte SAN-Polymerisate verstanden, bei denen 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.
25

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die Substratschicht (1) ASA-Polymerisate umfasst, ist Komponente A ein kautschukelastisches Pfropfcopolymerisat aus
30

- a1 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 - 80 Gew.-%, insbesondere 55 - 65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,
35
- 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,
40 insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente A21 und
- a22 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 35 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A22.

Die Pfropfaufgabe A2 besteht dabei aus mindestens einer Pfropfhülle, wobei das Pfropfcopolymerisat A insgesamt eine mittlere Teilchengröße von 50 – 1000 nm aufweist.

5

Komponente A1 besteht dabei aus den Monomeren

- 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,
- 10 a12 0,01 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5,0 Gew.-%, mindestens eines polyfunktionalen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Diallylphthalat und/oder DCPA als Komponente A12.

- 15 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente A 50 - 800 nm, vorzugsweise 50 - 600 nm.

Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente A 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.

20

Als mittlere Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den erfindungsgemäßen 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 Ultrazentrifugenmessung 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, der 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 entsprechend dem d₅₀-Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

25

30

35

40

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

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Als Komponente A erfindungsgemäß verwendbare Emulsionspolymerisate A weisen vorzugsweise Q-Werte kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35 auf.

5

Bei den Acrylatkautschuken A1 handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylat-Kautschuke aus einem oder mehreren C₁₋₈-Alkylacrylaten, vorzugsweise C₄₋₈-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 Monomere, wie Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat, Vinylether, einpolymerisiert enthalten.

10

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

15

Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, 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).

20

25

Bei der Komponente A handelt es sich um ein Pfropfcopolymerisat. Die Pfropfcopolymerisate A 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 Pfropfgrundlage A1 dieser Komponente A Teilchengrößen von 50 - 350 nm, bevorzugt von 50 - 300 nm und besonders bevorzugt von 50 - 250 nm verwendet.

30

Das Pfropfcopolymerisat A 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 (Pfropfkern) A1 und einer oder - bevorzugt - mehreren darauf gepfropften Stufen A2 (Pfropfaufgabe), den sogenannten Pfropfstufen oder Pfropfhüllen.

35

Durch einfache Pfropfung oder mehrfache schrittweise Pfropfung können eine oder mehrere Pfropfhüllen 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

40

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 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 mit dem Thermoplasten B zu erzielen.

10 Pfropfcopolymerisate A 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 Pfropfauflage A2 sind Styrol, α -Methylstyrol, (Meth)acrylsäureester, Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril.

25 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.

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

35 Geeignete Herstellverfahren für Pfropfcopolymerisate A sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pfropfcopolymerisate A 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.

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 erfindungsgemäßen Teilchengrößen von 50 - 1000 nm erfolgt bevorzugt nach den Verfahren, die beschrieben sind in der DE-C 12 60 135 und DE-A 5 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 multifunktionelle, 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 - 1000 nm, vorzugsweise 50 - 600 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 80 - 500 nm, besitzt. Die Teilchengrößenverteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein.

Zur Herstellung des Pfropfpolymerisats A wird sodann in einem nächsten Schritt in Gegenwart des so erhaltenen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Styrol zu Acrylnitril in dem Monomerengemisch 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.

5 Die Pffropfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pffropfgrundlage A1, 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

10 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, im Pffropfcopolymerisat A resultiert. Da die

15 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 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 in dem bei der Pffropfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode

25 ermittelt.

Bei der Herstellung der Pffropfcopolymerisate A 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 auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können. Vor allem die Komponente A aus Pffropfgrundlage und Pffropfhülle(n) kann für den jeweiligen Verwendungszweck optimal angepasst werden, insbesondere in bezug auf die

35 Teilchengröße.

Die Pffropfcopolymerisate A 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

40 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 Substratschicht (1) ABS-Polymerisate umfasst, ist Komponente A ein kautschukelastisches Pfropfcopolymerisat aus

- 10 a1' 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen Pfropfgrundlage 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, Diallylmaleat, 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 Pfropfaufgabe 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,
- 40 a23' 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Methylmethacrylat und n-Butylacrylat.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform, in der Schicht (1) ABS enthält, ist Komponente A ein Pfropfkautschuk mit bimodaler Teilchengrößenverteilung aus, bezogen auf A,

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

KOMPONENTE B

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die Substratschicht (1) ASA-Polymerisate umfasst, ist Komponente B 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
- 35 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
- 40 b1 40 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 - 85 Gew.-%, vinylaromatischen Einheiten als Komponente B1,
- b2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 40 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente B2.

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die Substratschicht (1) ABS-Polymerisate umfasst, ist Komponente B 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 von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus, bezogen auf B,

10

- b1' 50 bis 100, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren,
- b2' 0 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,
- b3' 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, beispielsweise Methylmethacrylat und N-Alkyl- oder N-Arylmaleinimide wie N-Phenylmaleinimid.

15

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform, in der Schicht (1) ABS enthält, ist Komponente B 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 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 B

20

- b1'' 69 bis 81, bevorzugt 70 bis 78 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren,
- b2'' 19 bis 31, bevorzugt 22 bis 30 Gew.-% Acrylnitril,
- b3'' 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 28 Gew.-% mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren, beispielsweise Methylmethacrylat oder N-Alkyl- oder N-Arylmaleinimide wie N-Phenylmaleinimid.

30

In einer Ausführungsform liegen in den ABS-Polymerisaten Komponenten B 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 unterscheiden. Schließlich können auch neben der Komponente B 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.

40

Bei diesen ABS-Polymerisaten werden die Ppropfpolymerisate A bevorzugt mittels Emulsionspolymerisation erhalten. Das Vermischen der Ppropfpolymerisate A mit den Komponenten B und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen erfolgt in einer Mischvorrichtung, wobei eine im wesentlichen schmelzeflüssige Polymermischung entsteht. Es ist vorteilhaft, die schmelzeflüssige Polymermischung möglichst 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.

Die genannten ABS-Polymerisate können weitere übliche Hilfs- und Füllstoffe aufweisen. Derartige Stoffe sind beispielsweise Gleit- oder Entformungsmittel, Wachse, Pigmente, Farbstoffe, Flammschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung oder Antistatika.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Viskositätszahl der Komponente B 50 - 90, vorzugsweise 60 - 80.

Vorzugsweise ist Komponente B ein amorphes Polymerisat. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente B ein Gemisch eines Copolymerisats von Styrol mit Acrylnitril und eines Copolymerisats aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente B beträgt dabei 0 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Zur Komponente B zählen auch die bei der Ppropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente A entstehenden freien, nicht gefropften (α -Methyl)-Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei der Ppropfcopolymerisation für die Herstellung des Ppropfcopolymerisats A gewählten Bedingungen kann es möglich sein, dass bei der Ppropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Komponente B gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei der Ppropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Komponente B abzumischen.

Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B kann es sich vorzugsweise um ein Gemisch aus Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder um ein α -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch als Gemisch für die Komponente B eingesetzt werden, so dass es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Komponente B aus einem Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat besteht, sollte vorzugsweise der Acrylnitrilgehalt der beiden Copolymerisate um nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise

nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, voneinander abweichen.

Die zusätzliche, separat hergestellte Komponente B kann nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer 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 B hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 100, bevorzugt 50 bis 90, insbesondere 60 bis 80. Die Bestimmung der Viskositätszahl erfolgt dabei nach DIN 53 726, dabei werden 0,5 g Material in 100 ml Dimethylformamid gelöst.

Das Mischen der Komponenten A und B und gegebenenfalls C, D, kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn die Komponenten A und B beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten A und B 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 Pfropfcopolymerisation (Komponente A) können auch nur teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Komponente B vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pfropfcopolymerisate erfolgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Schicht (1) neben den Komponenten A und B zusätzliche Komponenten C und/oder D, sowie ggf. weitere Zusatzstoffe, wie im folgenden beschrieben.

30 **KOMPONENTE C**

Als geeignete Komponente C sind prinzipiell alle an sich bekannten oder kommerziell erhältlichen Polycarbonate geeignet. Die als Komponente C 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 Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen - wie auch im folgenden - als Bisphenol A bezeichnet.

Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfan, 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.

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.

Besonders gut als Komponente C 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 SollX[®] vertrieben.

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 Polycarbonate einzusetzen.

Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) der Polycarbonate C liegen erfindungsgemäß 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 C 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 0,04.

Die Polycarbonate C können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden. Sie liegen als Komponente C in Mengen von 0 – 80 Gew.-%, bevorzugt von 20 – 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40 – 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten A, B, C und ggf. D, vor.

Der Zusatz von Polycarbonaten führt unter anderem zu höherer Thermostabilität und verbesserter Rissbeständigkeit der Platten, Folien und Formkörper.

KOMPONENTE D

Als Komponente D enthält Schicht (1) 0 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 - 40 Gew.-%, insbesondere 0 - 30 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen, jeweils bezogen auf die gesamte Schicht 1. Dabei handelt es sich vorzugsweise um kommerziell erhältliche Produkte.

Verstärkungsmittel wie Kohlenstofffasern und Glasfasern werden üblicherweise in Mengen von 5 - 50 Gew.-% verwendet, bezogen auf die gesamte Schicht (1).

Die verwendeten 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.

Außerdem können Metallflocken (z.B. Aluminiumflocken der Fa. Transmet Corp.), Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe z.B. nickelbeschichtete Glasfasern sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, beige-mischt werden. Insbesondere kommen Aluminiumflocken (K 102 der Fa. Transmet) für EMI-Zwecke (electromagnetic interference) in Betracht. Ferner können die Massen mit zusätzlichen Kohlenstofffasern, Ruß, insbesondere Leitfähigkeitsruß, oder nickelbeschichteten C-Fasern vermischt werden.

Die erfindungsgemäß verwendete Schicht (1) kann ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Ppropfcopolymerisate oder deren Mischungen 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 Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

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 TinuvinRP (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.-% (bezogen auf das Gesamtgemisch) 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.-%.

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.

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

Die Herstellung der Schicht (1) kann nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten erfolgen. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen der Lösungsmittel ist möglich.

Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Toluol.

Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

Das Mischen der z.B. trockenen Komponenten kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, bevorzugt bei Temperaturen von 180 - 400°C, wobei die Komponenten notwendigenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wässrigen Dispersion isoliert worden sind.

Dabei können die Komponenten gemeinsam oder getrennt/nacheinander eindosiert werden.

Die Substratschicht (1) weist bevorzugt einen Elastizitätsmodul E_t (gemessen nach ISO 527-2/1B mit 5 mm/min bei einer Temperatur von 100°C) von mindestens 1000 MPa auf.

5 Schicht (2)

Schicht (2) ist eine eingefärbte Zwischenschicht, die vorzugsweise Effektpigmente, wie Metallflakes oder Mica, enthalten kann. Schicht (2) ist von den Schichten (1) und (3) verschieden, beispielsweise bedingt durch eine von diesen verschiedene Polymerzusammensetzung und/oder sich von diesen unterscheidende Additivgehalte wie Farbstoffe oder Effektpigmente. Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Formteil umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie aus einer wie vorstehend beschriebenen Substratschicht (1), Deckschicht (3) und einer dazwischen liegenden Zwischenschicht (2), die aus aliphatischem thermoplastischem Polyurethan, schlagzähem PMMA, Polycarbonat oder Styrol(co)polymerisaten wie SAN, welche schlagzäh modifiziert sein können, beispielsweise ASA oder ABS, oder Mischungen dieser Polymere aufgebaut ist, mit der Maßgabe, dass Schicht (2) weder identisch aufgebaut oder zusammengesetzt ist wie Schicht (1) einerseits, noch Schicht (3) andererseits.

Wird aliphatisches thermoplastisches Polyurethan als Material der Zwischenschicht (2) verwendet, so kann das unter Schicht (3) beschriebene aliphatische thermoplastische Polyurethan eingesetzt werden.

Wird Polycarbonat als Zwischenschicht (2) verwendet, so kann das unter Schicht (1), Komponente C beschriebene Polycarbonat eingesetzt werden.

Schlagzähes PMMA (high impact PMMA: HI-PMMA) ist ein Polymethyl-methacrylat, das durch geeignete Zusätze schlagzäh ausgerüstet ist. Geeignete schlagzähmodifizierte PMMA sind beispielsweise beschrieben von M. Stickler, T. Rhein in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry Vol. A21, Seiten 473-486, VCH Publishers Weinheim, 1992, und H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992. Die Zwischenschicht (2) enthält dem Fachmann bekannte farbgebende Stoffe. Dies sind beispielsweise Farbstoffe oder Pigmente. Dabei können die Farbstoffe oder Pigmente organische oder anorganische Verbindungen sein.

Schicht (3)

Generell ist zur Ausbildung der Deckschicht (3) der erfindungsgemäßen Formteile jedes 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 10321081.4 (Aktenzeichen), und kommerziell verfügbar, beispielsweise unter den Marken Texin® und Desmopan® der Bayer Aktiengesellschaft.

Bevorzugte aliphatische thermoplastische Polyurethane haben eine Shore-Härte D von 45 bis 70.

5 Der nach DIN 67530 gemessene Oberflächenglanz der Deckschicht (3) bei Betrachtungswinkeln von sowohl 20° als auch 60° liegt bevorzugt oberhalb von 80 Einheiten.

Die Schichtdicke der vorstehenden Verbundschichtplatten oder -folien beträgt vorzugsweise 110 µm bis 2,8 mm.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die Verbundschichtplatten oder -folien aus einer Substratschicht (1) und einer Deckschicht (3) mit den folgenden Schichtdicken: Substratschicht (1) 50 µm bis 1,5 mm; Deckschicht (3) 10 - 500 µm.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die Verbundschichtplatten oder -folien aus einer Substratschicht (1), einer Zwischenschicht (2) und einer Deckschicht (3). Verbundschichtplatten oder -folien aus einer Substratschicht (1), einer Zwischenschicht (2) und einer Deckschicht (3) weisen vorzugsweise die folgenden Schichtdicken auf: Substratschicht (1) 50 µm bis 1,5 mm; Zwischenschicht (2) 50 bis 500 µm; Deckschicht (3) 10 - 500 µm.

20 Das die Substratschicht (1) der Verbundschichtplatten oder -folien, die von den erfindungsgemäßen Formteilen umfasst werden, bildende Material besitzt in einer bevorzugten Ausführungsform eine Vicat-Erweichungstemperatur (Vicat B gemessen nach DIN 53 460 mit einer Temperatursteigerung von 50 K/h) von mindestens 105°C, bevorzugt mindestens 108 °C. Die Verbundschichtplatten oder -folien, die von den erfindungsgemäßen Formteilen umfasst werden, besitzen in einer bevorzugten Ausführungsform einen Elastizitätsmodul E_t (gemessen nach ISO 527-2/1B mit 5 mm/min bei einer Temperatur von 90°C) von mindestens 1300 Mpa, bevorzugt mindestens 1400 MPa, einen Elastizitätsmodul E_t (gemessen nach ISO 527-2/1B mit 5 mm/min bei einer Temperatur von 100°C) von mindestens 900 Mpa, bevorzugt mindestens 950 MPa, eine Shore-C-Härte (gemessen nach DIN 53505 bei einer Temperatur von 90°C) von mindestens 70, bevorzugt mindestens 80, besonders bevorzugt mindestens 90, ganz besonders bevorzugt mindestens 100, und eine Shore-C-Härte (gemessen nach DIN 53505 bei einer Temperatur von 100°C) von mindestens 60, bevorzugt mindestens 70, besonders bevorzugt mindestens 80, ganz besonders bevorzugt mindestens 90.

40 Dreischichtplatten oder -folien können beispielsweise aus einer Verbundschichtfolie mit 2 Schichten (2) und (3) hergestellt werden, indem diese mit einer Substratschicht (1) versehen werden. Die Herstellung kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen, insbesondere nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren der sogenannten Adaptercoextrusion. Dazu ist es vorteilhaft, dass das Größenverhältnis der

MFI-Werte (meld flow index: Schmelzflussindex) der einzelnen Schichten der Verbundschichtplatten oder -folien maximal 3:1, besonders bevorzugt maximal 2:1 beträgt. Somit beträgt der größte MFI-Wert einer der Schichten (1), (2), (3), sofern sie in den jeweiligen Verbundschichtplatten oder -folien vorliegen, maximal das Dreifache, besonders bevorzugt maximal das Zweifache des niedrigsten MFI-Wertes. Hierdurch wird ein gleichmäßiges Fließverhalten aller in den Verbundschichtplatten oder -folien verwendeten Komponenten sichergestellt. Dieses aufeinander abgestimmten Fließverhalten ist insbesondere vorteilhaft bei den nachstehend beschriebenen Herstellungsverfahren der Adaptercoextrusion.

5

Zwischen Trägerschicht und Verbundschichtplatte oder -folie können in den erfindungsgemäßen Formteilen weitere Schichten enthalten sein. Die erfindungsgemäßen Formteile können beispielsweise auf der der Deckschicht (3) abgewandten Seite der Substratschicht (1) eine Haftvermittlerschicht aufweisen. Bevorzugt werden solche Haftvermittlerschichten aus einem zu Polyolefinen verträglichen Material, wie beispielsweise SEBS (Styrol-Ethylen-Butadien-Styrol-Copolymer, beispielsweise vertrieben unter der Marke Kraton[®]), hergestellt. Falls eine solche Haftvermittlerschicht vorhanden ist, weist sie bevorzugt eine Dicke von 10 bis 300 μm auf.

10

Herstellverfahren der Verbundschichtplatten oder -folien

Die Verbundschichtplatten oder -folien der erfindungsgemäßen Formteile können nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Adapter- oder Coextrusion oder Aufeinanderkaschieren der Schichten, hergestellt werden. Dabei werden die einzelnen Komponenten in Extrudern fließfähig gemacht und über spezielle Vorrichtungen so miteinander in Kontakt gebracht, dass die Verbundschichtplatten oder -folien mit der vorstehend beschriebenen Schichtfolge resultieren. Beispielsweise können die Komponenten durch eine Breitschlitzdüse oder ein Mehrschichtdüsenwerkzeug coextrudiert werden. Dieses Verfahren ist in der EP-A2-0 225 500 erläutert.

25

Zudem können sie nach dem Adaptercoextrusionsverfahren hergestellt werden, wie es im Tagungsband der Fachtagung Extrusionstechnik "Coextrusion von Folien", 8./9. Oktober 1996, VDI-Verlag Düsseldorf, insbesondere Beitrag von Dr. Netze beschrieben ist. Dieses wirtschaftliche Verfahren kommt bei den meisten Coextrusionsanwendungen zum Einsatz.

30

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten und -folien durch Aufeinanderkaschieren von Folien oder Platten der Komponenten in einem beheizbaren Spalt hergestellt werden. Dabei werden zunächst Folien oder Platten der einzelnen Komponenten hergestellt. Dies kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Sodann wird die gewünschte Schichtfolge durch entsprechendes Übereinanderlegen der Folien oder

35

40

Platten hergestellt, worauf diese durch einen beheizbaren Walzenspalt geführt werden und unter Druck- und Wärmeeinwirkung zu einer Verbundschichtplatte oder -folie verbunden werden.

- 5 Insbesondere beim Adaptercoextrusionsverfahren ist eine Abstimmung der Fließeigenschaften der einzelnen Komponenten vorteilhaft für die Ausbildung gleichmäßiger Schichten in den Verbundschichtplatten oder -folien.

Herstellverfahren der erfindungsgemäßen Formteile

10

Die Verbundschichtplatten oder -folien können zur Herstellung von Formteilen verwendet werden. Dabei sind beliebige Formteile zugänglich. Besonders bevorzugt werden die Verbundschichtplatten oder -folien zur Herstellung von Formteilen verwendet, bei denen es auf sehr gute Oberflächeneigenschaften, insbesondere Glanzeigenschaften, 15 ankommt. Die Oberflächen sind zudem sehr kratzfest und haftfest, so dass eine Zerstörung der Oberflächen durch Zerkratzen oder Ablösen der Oberflächen minimiert wird. Somit sind Formkörper zur Verwendung im Außenbereich, beispielsweise außerhalb von Gebäuden, ein bevorzugtes Anwendungsgebiet. Insbesondere werden die Verbundschichtplatten oder -folien zur Herstellung von Kraftfahrzeugteilen, speziell 20 Kraftfahrzeugteilen für Außenanwendungen im Fahrzeugbereich eingesetzt. Hierbei kommen beispielsweise die Herstellung von Dachmodulen, Motorhauben, Kotflügeln, Türblätter, Stoßfänger, Heckblenden, wie auch sonstige großflächige Außenteile in Betracht.

25

Die Herstellung von erfindungsgemäßen Formteilen aus den Verbundschichtplatten oder -folien kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Die Verbundschichtplatten oder -folien können ohne weitere Verarbeitungsstufe hinterspritzt, hinterschäumt, hintergossen oder hinterpresst werden. Insbesondere ermöglicht der Einsatz der beschriebenen Verbundschichtplatten oder -folien aufgrund der deutlich verbesserten Bruchdehnung 30 (gegenüber mit PMMA oder SAN als Deckschicht coextrudierten 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 Substratschicht, Zwischenschicht und Deckschicht oder 35 dem Zweischichtaufbau aus Substratschicht 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 der Glanz- bzw. die Oberflächenqualität der Verbundschichtplatten oder -folien bei hohen Verstreckungsverhältnissen, beispielsweise 40 bis zu 1:5 nicht mit der Verstreckung abnimmt, sind die Thermoformverfahren nahezu keinen Beschränkungen in bezug auf die mögliche Verstreckung ausgesetzt.

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

Durch Hinterspritzen, Hinterschäumen, Hintergießen oder Hinterpressen der Verbundschichtfolien mit einem Kunststoffmaterial erhält man die erfindungsgemäßen Formteile. Bevorzugt werden beim Hinterspritzen, Hinterpressen oder Hintergießen als Kunststoffmaterialien thermoplastische Formmassen auf der Basis von ASA- oder ABS-
10 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,
15 wobei es sich bei Verwendung von PE und/oder PP 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-
20 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-
25 schrieben werden.

In einem bevorzugten Herstellverfahren der erfindungsgemäßen Formteile wird die Verbundschichtplatte oder -folie durch Warmumformen verformt, anschließend in ein Hinterformwerkzeug eingelegt und mit thermoplastischen Formmassen hinterspritzt, hintergossen oder hinterpresst, oder mit duroplastischen Formmassen hinterschäumt oder
30 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.
35

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiele nach dem Stand der Technik:

40 Es wurden durch Adaptercoextrusion hergestellte Mehrschichtfolien mit folgendem Aufbau untersucht:

1. Transparente Deckschicht 80 μ m (Schichtdicke) aus Plexiglas[®] 7M (PMMA) der Röhm GmbH auf 920 μ m (Schichtdicke) schwarz eingefärbtem Luran[®] S 778TE (ASA) der BASF Aktiengesellschaft
- 5 2. Transparente Deckschicht 80 μ m (Schichtdicke) aus Luran[®] KR2556 (SAN) der BASF Aktiengesellschaft auf 920 μ m (Schichtdicke) schwarz eingefärbtem Luran[®] S 778TE (ASA) der BASF Aktiengesellschaft
- 10 3. Transparente Deckschicht aus Lexan[®] SLX (modifiziertes PC) der GE Plastics auf einem schwarz eingefärbtem Träger aus Lexan[®] (PC) der GE Plastics, Gesamtdicke 1,3 mm

Beispiele zur Herstellung von Verbundschichtfolien für erfindungsgemäße Formteile:

- 15 Als Substratschicht kommt ein ASA-Polymer mit einer SAN-Hartphase bestehend aus Luran[®] KR2556 der BASF Aktiengesellschaft und einem Kautschukanteil (Acrylesterkautschuk mit einem Teilchendurchmesser von 500 nm) von 50% zum Einsatz. Dieses Produkt weist gegenüber anderen handelsüblichen ASA-Polymeren (wie z.B. Luran[®] S 778TE der BASF Aktiengesellschaft) eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit auf.

20

Als Deckschicht wurde ein transparentes aliphatisches TPU (Texin[®] DP7-3007 der Bayer Polymers) verwendet.

- 25 Aufgrund der stark unterschiedlichen Fließigenschaften der beiden Polymere (Verarbeitungstemperatur: ASA 240 bis 260°C; TPU 160 bis 180°C) kann kein Verbund durch Adaptercoextrusion hergestellt werden. Deshalb wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

- 30 Zunächst wurden eine schwarz eingefärbte Monofolie in 1,0 mm Dicke aus dem ASA-Polymer hergestellt. In einem zweiten Verfahrensschritt wurde das TPU im sogenannten Extrusionsbeschichtungsverfahren auf die Substratschicht aufgebracht. Dazu wurde das TPU bei 60°C auf weniger als 0,05 % Restfeuchte vorgetrocknet, bei 150 bis 180°C Extrudertemperatur aufgeschmolzen und über eine Breitschlitzdüse ausgetragen. Dem nachfolgenden Glättwerk wurde die Substratschicht aus ASA zugeführt, so
- 35 dass die aus der Breitschlitzdüse austretende TPU-Schmelze auf die ASA-Folie extrudiert wurde und auf den gekühlten Walzen geglättet wurde und erstarrte.

Die Verbundschichtfolie für die erfindungsgemäßen Formteile wies folgenden Aufbau auf:

40

4. 80 μ m (Schichtdicke) transparentes, aliphatisches TPU auf 1,0 mm (Schichtdicke) schwarz eingefärbtem ASA.

Anschließend wurde der Oberflächenglanz aller Proben nach DIN 67530 bei 20° und 60° Betrachtungswinkel vermessen. Die Proben wurden anschließend zwei unterschiedlichen Kratztests unterzogen:

5

1. Kratzbeständigkeit im sogenannten Micro-Scratch-Test: Mit einer Diamantnadel (Spitzenwinkel 120°, Radius 0,2 mm) wurden die Oberflächen mit einer definierten Auflast verkratzt. Gemessen wurden die daraus resultierenden Kratzertiefen unmittelbar nach der Verkratzung, nach 24h Lagerung bei 23°C, sowie nach einer zusätzlichen Lagerung (sogeannter Reflow) für eine Stunde bei 60°C.

10

2. Waschstraßensimulation analog zur Peugeot-Norm PSA D45 1010, jedoch verschärft durch die Verwendung eines Vileda-Bäderputzers (Haushaltsschwamm mit einer grünen, sehr rauen Oberfläche auf einer Seite) statt des in der Prüfnorm vorgeschriebenen Leinentuches als Reibpartner. Die Verkratzung (10 Zyklen) wurde sowohl im trockenen Zustand als auch unter Medieneinfluss (Seifenwasser) durchgeführt. Beurteilt wurde der gemessene Oberflächenglanz unmittelbar nach der Verkratzung, nach 24h Lagerung bei 23°C, sowie nach einer zusätzlichen Lagerung (sogeannter Reflow) für eine Stunde bei 60°C.

15

20

Ergebnisse zu 1.:

Deckschicht / Kratztiefe in μm	F = 1,4 N	F = 1,4 N nach 24h	F = 1,4 N nach 1h bei 60°C
1. Vergleich Lucryl G87E (PMMA)	0	0	0
2. Vergleich Luran KR2556 (SAN)	0,63	0,59	0,55
3. Vergleich Lexan SLX (modif. PC)	1,15	1,02	0,92
4. Erfindungsgemäße Folie (TPU)	0,63	0,2	0
Deckschicht / Kratztiefe in μm	F = 2,6 N	F = 2,6 N nach 24h	F = 2,6 N nach 1h bei 60°C
1. Vergleich Lucryl G87E (PMMA)	0,45	0,37	0,37
2. Vergleich Luran KR2556 (SAN)	2,06	1,98	1,92
3. Vergleich Lexan SLX (modif. PC)	2,76	2,5	2,26
4. Erfindungsgemäße Folie (TPU)	1,18	0,37	0,12

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Eindringtiefe mit abnehmender Härte des Deckschichtmaterials zunahm (von PMMA über SAN zu PC). Die Folie für die erfindungsgemäßen Formteile weist trotz der geringen Oberflächenhärte eine mittlere Eindringtiefe unmittelbar nach dem Verkratzen auf, die aber nach einem Tag bzw. Lagerung bei 60°C fast vollkommen verschwand.

25

30

Ergebnisse zu 2.:

PSA D45 1010 mit Vileda-Bäderschwamm (trocken)

Glanzgrad 20°/60°	Ausgangsglanz	sofort	nach 24h	nach 1h bei 60°C
1. Vergleich Lucryl G87E (PMMA)	79/87	28/58		
2. Vergleich Luran KR2556 (SAN)	99/100	49/71		
3. Vergleich Lexan SLX (modif. PC)	115/108	73/91		
4. Erfindungsgemäße Folie (TPU)	77/95	78/109	77/107	104/121

PSA D45 1010 mit Vileda-Bäderschwamm (Seifenwasser)

Glanzgrad 20°/60°	Ausgangsglanz	sofort	nach 24h	nach 1h bei 60°C
1. Vergleich Lucryl G87E (PMMA)	79/87	56/79		
2. Vergleich Luran KR2556 (SAN)	99/100	57/77		
3. Vergleich Lexan SLX (modif. PC)	115/108	50/77		
4. Erfindungsgemäße Folie (TPU)	77/95	71/100	68/97	87/109

- 5 Die Folie für die erfindungsgemäßen Formteile verlor im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen kaum an Glanz bzw. wies insbesondere nach Reflow (1 h bei 60°C) erstaunlicherweise sogar höhere Glanzwerte auf. Die Vergleichsbeispiele zeigten keinen Einfluss der Lagerung auf den Glanz nach Verkratzung.

- 10 Eine zum Vergleich untersuchte 200µm dicke Monofolie aus einem TPU (Texin® DP7-3007 der Bayer Polymers) zeigte vor der Verkratzung schon sehr unreproduzierbare Glanzwerte zwischen 20 und 75. An dieser Folie ließ sich keine Glanzänderung nach Verkratzung dokumentieren.

- 15 Die Beispiele belegen, dass die erfindungsgemäßen Formteile gegenüber bekannten Formteilen eine über die Gebrauchsdauer, insbesondere in Verbindung mit häufiger Verschmutzung und dadurch erforderliche Reinigung in automatischen Waschanlagen, verbesserten Oberflächenglanz aufweisen.

Patentansprüche

1. Formteil, umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie und eine hinterspritzte, hinterschäumte, hintergossene oder hinterpresste Trägerschicht aus Kunststoff, wobei die Verbundschichtplatte oder -folie umfasst
- 5
- (1) eine Substratschicht, enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
- 10
- a 1 – 99 Gew.-% eines kautschukelastischen Pfcopolymerisats als Komponente A,
- b 1 – 99 Gew.-% eines oder mehrerer harter Copolymerisate, enthaltend Einheiten, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als Komponente B,
- 15
- c 0 – 80 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und
- d 0 – 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D, und
- (3) eine Deckschicht enthaltend ein aliphatisches thermoplastisches Polyurethan.
- 20
2. Formteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (3) eine Dicke von 10 bis 500 μm und die Substratschicht (1) eine Dicke von 50 bis 1500 μm aufweist.
- 25
3. Formteil nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Substratschicht (1) einen Elastizitätsmodul E_t (gemessen nach ISO 527-2/1B mit 5 mm/min bei einer Temperatur von 100°C) von mindestens 1000 MPa aufweist.
- 30
4. Formteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Deckschicht (3) und der Substratschicht (1) eine eingefärbte Zwischenschicht (2) enthaltend aliphatisches thermoplastisches Polyurethan, schlagzähmodifiziertes Polymethylmethacrylat, Polycarbonat oder Styrol(co)polymerisate vorliegt.
- 35
5. Formteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht (2) eine Dicke von 50 bis 500 μm aufweist.
6. Formteil nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass auf der der Deckschicht (3) abgewandten Seite der Substratschicht (1) eine Haftvermittlerschicht vorliegt.
- 40

7. Formteil nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftvermittlerschicht eine Dicke von 10 bis 300 μm aufweist.
8. Formteil nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbundschichtplatte oder -folie eine Schichtdicke von 110 μm bis 2,8 mm aufweist.
9. Formteil nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der nach DIN 67530 gemessene Oberflächenglanz der Deckschicht (3) bei Betrachtungswinkeln von sowohl 20° als auch 60° oberhalb von 80 Einheiten liegt.
10. Formteil nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Deckschicht (3) enthaltene aliphatische thermoplastische Polyurethan eine Shore-Härte D von 45 bis 70 aufweist.
11. Formteil nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B bezogen auf das Gesamtgewicht sich von vinylaromatischen Monomeren ableitender Einheiten 40 - 100 Gew.-% sich von α -Methylstyrol und 0 - 60 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthält.
12. Formteil nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A umfasst
- a1 1 - 99 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage als Komponente A1, erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A1,
 - a11 80 - 99,99 Gew.-%, mindestens eines C₁₋₈-Alkylesters der Acrylsäure als Komponente A11,
 - a12 0,01 - 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren als Komponente A12,
 - a2 1 - 99 Gew.-% einer Pfropfauflage A2 erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A2,
 - a21 40 - 100 Gew.-% Styrol, einem substituierten Styrol oder einem (Meth)acrylsäureester oder deren Gemisch als Komponente A21 und
 - a22 bis 60 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril als Komponente A22,
- wobei die Pfropfauflage A2 aus mindestens einer Pfropfhülle besteht und das Pfropfcopolymerisat eine mittlere Teilchengröße von 50 - 1000 nm hat,
- und Komponente B Copolymerisate umfasst aus
- b1 40 - 100 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren als Komponente B1,
 - b2 bis 60 Gew.-% des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente B2.

13. Formteil nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A umfasst
- 5 a1' 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C als Komponente A1', erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A1',
- a11' 60 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens als Komponente A11',
- 10 a12' 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren als Komponente A12', und
- a13' 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren mit nicht-konjugierten Doppelbindungen als Komponente A13',
- a2' 10 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe als Komponente A2' aus, bezogen auf A2',
- 15 a21' 50 bis 100 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente A21',
- a22' 5 bis 35 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als Komponente A22',
- a23' 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren als Komponente A23',
- 20
- und Komponente B Copolymerisate umfasst aus
- b1' 50 bis 100 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren als Komponente B1',
- 25 b2' 0 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen als Komponente B2',
- b3' 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren als Komponente B3'.
- 30 14. Formteil nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerschicht Glasfasern oder andere Verstärkungsfasern enthält.
15. Verfahren zur Herstellung eines Formteils gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass alle Schichten der Verbundschichtplatte oder –
- 35 folie im geschmolzenen Zustand in einem Coextrusionsprozess unlösbar miteinander verbunden werden.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten in einem Adapterwerkzeug oder einem Mehrschichtdüsenwerkzeug zusammengeführt werden.
- 40

17. Verfahren zur Herstellung eines Formteils gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten der Verbundschichtplatte oder -folie in einem Laminier- oder Kaschierprozess in einem beheizten Walzenspalt unlösbar miteinander verbunden werden.
- 5
18. Verfahren zur Herstellung eines Formteils gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbundschichtplatte oder -folie durch Warmumformen verformt wird, anschließend in ein Hinterformwerkzeug eingelegt wird und Hinterspritzen, Hintergießen oder Hinterpressen mit thermoplastischen Formmassen oder Hinterschäumen oder Hinterpressen mit duroplastischen Formmassen erfolgt.
- 10
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbundschichtplatte oder -folie nach dem Warmumformen und vor dem Einlegen in das Hinterformwerkzeug einen Konturschnitt erfährt.
- 15
20. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbundschichtplatte oder -folie nach Entnahme aus dem Hinterformwerkzeug einen Konturschnitt erfährt.
- 20
21. Verwendung der Formteile gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 für den Einsatz im Kraftfahrzeug-Außenbereich, insbesondere für Dachmodule, Motorhauben, Kotflügel, Stoßfänger, Türblätter, Heckblenden und sonstige großflächige Außenteile.
- 25
22. Kraftfahrzeugaussenteile, insbesondere Dachmodule, Motorhauben, Kotflügel, Stoßfänger, Türblätter und Heckblenden, enthaltend Formteile gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B25/08 B32B25/14 B32B27/40

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B32B C08L B60R

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 102 28 376 A1 (BASF AG) 15 January 2004 (2004-01-15) cited in the application paragraph '0106! paragraph '0109! claims 1-11	1-5, 8-17,21, 22
Y	EP 0 847 852 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 17 June 1998 (1998-06-17) claims 1,2,9 page 12, lines 41-45 page 11, lines 25,26	1-12, 15-17, 21,22
Y	US 6 203 915 B1 (PRISSOK FRANK ET AL) 20 March 2001 (2001-03-20) column 8, lines 10-20 column 9, lines 15-20 claims 1,5	1-17,21, 22

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

3 May 2005

12/05/2005

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

Stabel, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000783

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10228376	A1	15-01-2004	AU 2003242740 A1 WO 2004000935 A1 EP 1517957 A1	06-01-2004 31-12-2003 30-03-2005
EP 0847852	A	17-06-1998	DE 19651350 A1 DE 19725560 A1 CA 2221266 A1 CN 1198451 A EP 0847852 A2 JP 10291282 A US 2002045056 A1	18-06-1998 24-12-1998 10-06-1998 11-11-1998 17-06-1998 04-11-1998 18-04-2002
US 6203915	B1	20-03-2001	DE 19531586 A1 DE 59610479 D1 WO 9707974 A1 EP 0847331 A1	06-03-1997 03-07-2003 06-03-1997 17-06-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/000783

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B32B25/08 B32B25/14 B32B27/40		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B32B C08L B6OR		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 102 28 376 A1 (BASF AG) 15. Januar 2004 (2004-01-15) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0106! Absatz '0109! Ansprüche 1-11	1-5, 8-17,21, 22
Y	EP 0 847 852 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 17. Juni 1998 (1998-06-17) Ansprüche 1,2,9 Seite 12, Zeilen 41-45 Seite 11, Zeilen 25,26	1-12, 15-17, 21,22
Y	US 6 203 915 B1 (PRISSOK FRANK ET AL) 20. März 2001 (2001-03-20) Spalte 8, Zeilen 10-20 Spalte 9, Zeilen 15-20 Ansprüche 1,5	1-17,21, 22
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 3. Mai 2005		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12/05/2005
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 Stabel, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000783

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
DE 10228376	A1	15-01-2004	AU 2003242740 A1	06-01-2004
			WO 2004000935 A1	31-12-2003
			EP 1517957 A1	30-03-2005
EP 0847852	A	17-06-1998	DE 19651350 A1	18-06-1998
			DE 19725560 A1	24-12-1998
			CA 2221266 A1	10-06-1998
			CN 1198451 A	11-11-1998
			EP 0847852 A2	17-06-1998
			JP 10291282 A	04-11-1998
			US 2002045056 A1	18-04-2002
US 6203915	B1	20-03-2001	DE 19531586 A1	06-03-1997
			DE 59610479 D1	03-07-2003
			WO 9707974 A1	06-03-1997
			EP 0847331 A1	17-06-1998