



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 28 441 T2** 2004.04.29

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 854 891 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 28 441.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/16203**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 936 314.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/013802**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.10.1996**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **17.04.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.07.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **28.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.04.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08J 7/04**  
**B05D 7/24**

(30) Unionspriorität:

**5153 P 13.10.1995 US**

(73) Patentinhaber:

**Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, DK, FR, GB, IT, PT**

(72) Erfinder:

**HU, Ing-feng, Midland, US; O'CONNOR, J., Paul, Midland, US; TOU, C., James, Midland, US; SEDON, H., James, Midland, US; BALES, E., Stephen, Midland, US; PERETTIE, J., Donald, Midland, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTETEN KUNSTSTOFFOBERFLÄCHEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Kunststoffsubstrates, wobei eine Ausführungsform hiervon bei einer Flüssigkristallanzeigevorrichtung brauchbar sein kann. Der Überzug schützt das Substrat gegenüber Abrieb und Abbau durch Lösungsmittel.

[0002] Das US-Patent Nr. 5 320 875 beschreibt ein Verfahren zur Bereitstellung eines abriebfesten Überzuges auf einem Substrat. Der Überzug wird durch Plasma-Polymerisieren eines organischen Monomeren in Anwesenheit von Sauerstoff gebildet. Es wurde jedoch gefunden, daß die in dieser Weise beschichteten Substrate bei bestimmten Bedingungen instabil sein können.

[0003] Derzeit besteht eine Notwendigkeit für dünnere Flüssigkristallanzeigen von geringerem Gewicht mit verbesserter Robustheit. Diese Notwendigkeit wird durch die Tatsache gezeigt, daß eine teure tragbare Vorrichtung an katastrophalem Versagen infolge des Bruches eines Glases mit einem Wert von 10 Cent leidet. Darüber hinaus sind mehr als die Hälfte aller Gebrauchsversager für einige Vorrichtungen die Folge eines solchen Bruches. Wegen ihrer überlegenen Flexibilität und Schlagfestigkeit bieten Kunststoffsubstrate eine Alternative für Glas bei der Verwendung als Substrate in Flüssigkristallanzeigevorrichtungen (LCDs). Kunststoffsubstrate können ebenfalls einen wirtschaftlichen Vorteil gegenüber Glassubstraten als Folge von verbesserten Ausbeuten bei dem Herstellungsverfahren bieten.

[0004] Den Glassubstraten zu eigene Vorteile können jedoch nicht der verbesserten Robustheit geopfert werden. Wenn Kunststoffe als das Substrat der Wahl angesehen werden, ist es erwünscht, daß sie so ausgelegt sind, bestimmte physikalische Eigenschaften aufzuweisen, einschließlich a) optischer Klarheit; b) Stabilität bei den zur Verarbeitung der Vorrichtung erforderlichen Temperaturen, typischerweise wenigstens 160°C; c) niedriger Doppelbrechung; d) Beständigkeit gegenüber den bei der Displayherstellung verwendeten Chemikalien; e) Lichtstabilität; f) Kratzfestigkeit; g) Härte und h) spezifischer elektrischer Widerstand.

[0005] Das US-Patent Nr. 4 830 873 beschreibt ein Verfahren zur Bildung einer dünnen transparenten Schicht auf der Oberfläche eines optischen Kunststoffelementes. Die dünne transparente Schicht wird dadurch gebildet, daß ein monomerer Dampf von organischer Zusammensetzung der Strahlung aus einer elektrischen Gasentladung ausgesetzt wird. Eine zweite transparente Schicht kann aufgebracht werden, welche durch Zugabe von Sauerstoff zu dem monomeren Dampf in einer allmählich ansteigenden Menge gehärtet wird. Während jedoch das resultierende laminierte optische Element gegenüber bestimmten Bedingungen stabil ist, wurde gefunden, daß die transparente Schicht reißen und/oder sich von dem optischen Element abschälen kann, wenn

sie anderen Bedingungen, wie heißem Wasser (95°C), ausgesetzt wird.

[0006] Daher wäre es wünschenswert, eine Alternative zu Glas für LCDs und anderer Anwendungen zu finden, welche die zuvor genannten Mängel von Glassubstraten überwinden.

[0007] Fig. 1 ist ein Diagramm des optischen Spannungskoeffizienten (SOC = stress optic coefficient) und des Einfrierbereiches ( $T_g$ ) von Copolycarbonaten von 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-fluoren und Bisphenol-A.

[0008] Gemäß einer ersten Ausführungsform ist die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Laminates, wobei dieses Verfahren umfaßt die Stufen von:

- a) Bildung einer Schicht eines Haftverbesserers auf der Oberfläche eines Kunststoffsubstrates durch Ablagerung einer Schicht einer ersten plasma-polymerisierten Organosiliziumverbindung bei einem Leistungspegel von  $5 \times 10^7$  J/kg bis  $5 \times 10^9$  J/kg bei praktischer Abwesenheit von Sauerstoff; und
- b) Bildung einer Schutzüberzugsschicht auf der Oberfläche der Haftschrift durch Ablagerung einer Schicht einer zweiten plasma-polymerisierten Organosiliziumverbindung bei einer Leistungsdichte von  $10^6$  J/kg bis  $10^8$  J/kg in Anwesenheit eines höheren Pegels von Sauerstoff, als in Stufe a) angewandt wurde.

[0009] Bevorzugt umfaßt das nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung gebildete Laminat:

- a) ein Kunststoffsubstrat mit einer Dicke von nicht weniger als 0,1 mm und nicht mehr als 10 mm;
- b) eine Haftverbessererschicht mit einer Dicke von nicht weniger als 1000 Å und nicht mehr als 2000 Å;
- c) eine Schutzüberzugsschicht, welche eine Organosiliziumverbindung umfaßt, welche die Formel  $\text{SiO}_{1,8-2,4} \text{C}_{0,3-1,0} \text{H}_{0,7-4,0}$  und wenigstens eine der folgenden funktionellen Gruppen besitzt: -Si-O-Si-, -Si-CH<sub>2</sub>-, -Si-H- oder -Si-OH, und welche eine Dicke von nicht weniger als 0,1 Mikron und nicht größer als 2 Mikron hat; und
- d) worin das Laminat eine  $\text{SiO}_x$ -Schicht einschließt, die  $\text{SiO}_x$ -Schicht bei einer Leistungsdichte von wenigstens dem Vierfachen der Leistungsdichte, welche zur Bildung der Schutzüberzugsschicht angewandt wurde, gebildet wurde, und die  $\text{SiO}_x$ -Schicht eine Dicke von nicht weniger als 0,1 Mikron und nicht größer als 1 Mikron hat.

[0010] Das nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellte Laminat ist gegenüber Abrieb und Lösungsmittel wegen der Anwesenheit der geschichteten Überzüge beständig. Darüber hinaus sind die Überzüge gegenüber Abschälen infolge der Anwesenheit der Haftverbessererschicht resistent.

[0011] Das für das Laminat der vorliegenden Erfindung verwendete Substrat kann ein thermoplasti-

ches oder hitzegehärtetes Material sein. Beispiele von geeigneten thermoplastischen Materialien schließen ein: Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetal, Polymethacrylatester, Polyacrylsäuren, Polyether, Polyester, Polycarbonat, Celluloseharz, Polyacrylnitril, Polyamid, Polyimid, Polyvinylchlorid, fluorhaltige Harze und Polysulfon. Beispiele von hitzegehärteten Harzen sind Epoxy und Harnstoffmelamin.

[0012] Die Dicke des Substrates hängt von der Anwendung ab, jedoch beträgt sie bevorzugt nicht weniger als 0,1 mm, mehr bevorzugt nicht weniger als 0,3 mm und am meisten bevorzugt nicht weniger als 0,5 mm, sowie bevorzugt nicht mehr als 10 mm, mehr bevorzugt nicht mehr als 5 mm und am meisten bevorzugt nicht mehr als 2 mm.

[0013] Die Oberfläche des Substrates wird zuerst mit einer Haftverbessererschicht überzogen, welche aus der Plasma-Polymerisation einer Organosiliziumverbindung gebildet wird, die auf der Oberfläche des Substrates abgelagert ist. Die Plasma-Polymerisation einer Organosiliziumverbindung zur Herstellung der Haftverbessererschicht wird bei einem ausreichenden Leistungspegel zur Erzeugung einer chemischen Grenzflächenreaktion für die Haftung durchgeführt, bevorzugt bei einem Leistungspegel von  $5 \times 10^7$  J/kg bis  $5 \times 10^9$  J/kg. Die Haftverbessererschicht wird bei Abwesenheit oder praktischer Abwesenheit eines Trägergases wie Sauerstoff hergestellt. Der hier verwendete Ausdruck "praktische Abwesenheit von Sauerstoff" soll bedeuten, daß die in dem Plasma-Polymerisationsverfahren vorliegende Sauerstoffmenge unzureichend ist, um das gesamte Silizium und den gesamten Kohlenstoff in der Organosiliziumverbindung zu oxidieren. In gleicher Weise soll der hier verwendete Ausdruck "stöchiometrischer Überschuß von Sauerstoff" bedeuten, daß die Gesamtmol von vorliegendem Sauerstoff größer als die Gesamtmol des Siliziums und des Kohlenstoffs in der Organosiliziumverbindung sind.

[0014] Die Dicke der Haftverbessererschicht hängt von der Anwendung ab, und sie ist bevorzugt nicht geringer als 50 Å, mehr bevorzugt nicht weniger als 500 Å und am meisten bevorzugt nicht geringer als 1000 Å, sowie bevorzugt nicht mehr als 10.000 Å, mehr bevorzugt nicht mehr als 5000 Å und am meisten bevorzugt nicht mehr als 2000 Å.

[0015] Die Haftverbessererschicht wird dann mit einer Schutzüberzugsschicht überzogen, die eine Plasma-polymerisierte Organosiliziumverbindung ist, die auf der Oberfläche der Haftverbessererschicht bei einer Leistungsdichte von  $10^6$  J/kg bis  $10^8$  J/kg und in Anwesenheit eines höheren Sauerstoffgehaltes, als er zur Bildung der Haftverbessererschicht angewandt wurde, abgelagert ist. Bevorzugt wird die Schutzüberzugsschicht in Anwesenheit eines stöchiometrischen Überschusses von Sauerstoff gebildet.

[0016] Die Dicke der Schutzschicht für das Substrat hängt hauptsächlich von den Eigenschaften des Überzuges wie auch des Substrates ab, jedoch ist sie

im allgemeinen ausreichend dick, um dem Substrat Lösungsmittelbeständigkeit zu erteilen. Bevorzugt ist die Überzugsdicke nicht geringer als 0,1, mehr bevorzugt nicht geringer als 0,4 und am meisten bevorzugt nicht geringer als 0,8 Mikron, sowie nicht größer als 10, mehr bevorzugt nicht größer als 5 und am meisten bevorzugt nicht größer als 2 Mikron.

[0017] Das Laminat kann wahlweise eine Si-O<sub>x</sub>-Schicht umfassen, welche eine Plasma-polymerisierte Organosiliziumverbindung ist, abgelagert auf der Oberfläche der Schicht der Schutzüberzugsschicht in Anwesenheit eines stöchiometrischen Überschusses von Sauerstoff und bei einer Leistungsdichte von wenigstens dem Zweifachen, mehr bevorzugt wenigstens dem Vierfachen und am meisten bevorzugt wenigstens dem Sechsfachen der Leistungsdichte, die zur Bildung der Schutzüberzugsschicht angewandt wurde. Diese Schicht wird der Einfachheit halber als SiO<sub>x</sub>-Schicht bezeichnet. Jedoch kann die SiO<sub>x</sub>-Schicht ebenfalls Wasserstoff- und Kohlenstoffatome enthalten. Die Dicke der Si-O<sub>x</sub>-Schicht ist im allgemeinen geringer als die Dicke der Schutzüberzugsschicht, und sie ist bevorzugt nicht geringer als 0,01 Mikron, mehr bevorzugt nicht geringer als 0,02 Mikron und am meisten bevorzugt nicht geringer als 0,05 Mikron, sowie bevorzugt nicht mehr als 5 Mikron, mehr bevorzugt nicht mehr als 2 Mikron und am meisten bevorzugt nicht mehr als 1 Mikron.

[0018] Es kann erwünscht sein, die Haftverbessererschicht mit alternierenden Schichten der Schutzüberzugsschicht und der SiO<sub>x</sub>-Schicht zu beschichten. Das Verhältnis der Dicken der Schutzüberzugsschichten und der SiO<sub>x</sub>-Schichten ist bevorzugt nicht geringer als 1 : 1, mehr bevorzugt nicht geringer als 2 : 1, sowie bevorzugt nicht größer als 10 : 1, mehr bevorzugt nicht größer als 5 : 1.

[0019] Die Organosiliziumpolymerbeschichtungen werden aus einer Organosiliziumverbindung wie einem Silan, Siloxan oder einem Silazan hergestellt. Beispiele von Silanen schließen ein: Dimethoxydimethylsilan, Methyltrimethoxysilan, Tetramethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Diethoxydimethylsilan, Methyltriethoxysilan, Triethoxyvinylsilan, Tetraethoxysilan, Dimethoxymethylphenylsilan, Phenyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Diethoxymethylphenylsilan, Tris(2-methoxyethoxy)vinylsilan, Phenyltriethoxysilan und Dimethoxydiphenylsilan. Beispiele von Siloxanen schließen Tetramethyldisiloxan (TMDSO) und Hexamethyldisiloxan ein. Beispiele von Silazanen schließen Hexamethylsilazan und Tetramethylsilazan ein.

[0020] Wenn die Schutzüberzugsschicht aus TMDSO gebildet ist, kann die Schicht eingefangenes Wasser enthalten.

[0021] Die Organosiliziumpolymerbeschichtungen werden bevorzugt mittels einer durch Plasma verstärkten chemischen Dampfablagerungstechnik (PECVD) aufgebracht, wie in dem US-Patent 5 298

587 beschrieben.

[0022] Das bei einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erzeugte Laminat ist optisch klar und umfaßt ein Substrat, das einen optischen Spannungskoeffizienten (SOC) im Bereich von  $-2000$  bis  $+2500$  Brewsters und einen  $T_g$ , bestimmt durch Differentialabtaßkalorimetrie, bevorzugt in dem Bereich von  $160^\circ\text{C}$  bis  $270^\circ\text{C}$  besitzt. Bevorzugt ist die SOC des Substrates nicht geringer als  $-1000$ , mehr bevorzugt nicht geringer als  $-500$  und am meisten bevorzugt nicht geringer als  $-100$ , sowie nicht größer als  $1000$ , mehr bevorzugt nicht größer als  $500$  und am meisten bevorzugt nicht größer als  $100$  Brewsters. Der  $T_g$  des Substrates ist bevorzugt nicht geringer als  $180^\circ\text{C}$ , mehr bevorzugt nicht geringer als  $190^\circ\text{C}$  und am meisten bevorzugt nicht geringer als  $200^\circ\text{C}$  bis nicht größer als  $250^\circ\text{C}$ , mehr bevorzugt nicht größer als  $240^\circ\text{C}$  und am meisten bevorzugt nicht größer als  $230^\circ\text{C}$ . Der hier verwendete Ausdruck "optisch klar" soll bedeuten, daß das Substrat einen gemessenen Gesamtlichttransmissionswert gemäß ASTM D-1003 von wenigstens  $80\%$ , bevorzugt von wenigstens  $85\%$  hat.

[0023] Für Flüssigkristallanzeigevorrichtungen umfaßt das Substrat bevorzugt ein Carbonatpolymeres, welches ein Homopolymeres oder ein Copolymeres oder eine Mischung sein kann, welche den gewünschten SOC und  $T_g$  aufweisen. Bevorzugt umfaßt das Substrat ein Carbonatpolymeres, welches das Reaktionsprodukt eines aromatischen Polyols, mehr bevorzugt eines aromatischen Diols, mit einem Carbonatvorläufer ist. Repräsentative Beispiele von aromatischen Diolen schließen ein: Brenzkatechin, Hydrochinon, Dihydroxynaphthaline, Dihydroxyanthracene, Bis(hydroxyaryl)fluorene, Dihydroxyphenanthrene, Dihydroxybiphenyle und Bis(hydroxyphenyl)propane. Bevorzugte aromatische Dirole schließen 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren und Bisphenol-A ein.

[0024] Zur Verwendung bei der Herstellung dieser Carbonatpolymere geeignete Carbonatvorläufer sind auf dem Fachgebiet wohlbekannt und schließen Carbonsäurederivate, Phosgen, Halogenformiate oder Carbonatester wie Dimethylcarbonat oder Diphenylcarbonat ein. Die Carbonatpolymere können nach einer Vielzahl von Polymerisationsverfahren einschließlich Grenzflächen-, Lösungs- oder Schmelzverfahren hergestellt werden, welche alle auf dem Fachgebiet wohlbekannt sind.

[0025] Bevorzugt umfaßt das Substrat ein Carbonatpolymeres, das sich wiederholende Einheiten eines Dihydroxyarylfluorenmonomeren und eines Bisphenolmonomeren enthält; mehr bevorzugt 9,9'-Dihydroxyarylfluoren und Bisphenol-A. Das Verhältnis von Einheiten des 9,9'-Dihydroxyarylfluorens und des Bisphenol-A ist bevorzugt nicht geringer als  $30 : 70$ , mehr bevorzugt nicht geringer als  $40 : 60$ , sowie bevorzugt nicht größer als  $90 : 10$ , mehr bevorzugt nicht größer als  $70 : 30$ .

[0026] **Fig. 1** zeigt eine graphische Darstellung der

Veränderung von SOC und  $T_g$  einer Anzahl von Copolycarbonaten von 9,9-Bishydroxyphenylfluoren (BHPF) und Bisphenol-A (BPA). Das Diagramm zeigt, daß Copolycarbonate in dem Bereich von  $30 : 70$  bis  $90 : 10$  Mol-% BHPF/BPA Werte für SOC und  $T_g$  besitzen, welche für Anwendungen bei Flüssigkristallanzeigevorrichtungen besonders geeignet sind. Die optimale SOC (SOC gleich 0) tritt bei einem Verhältnis BHPF/BPA von  $70 : 30$  auf, während der optimale  $T_g$  bei einem etwas niedrigeren Verhältnis auftritt. Glücklicherweise kann die Einstellung von  $T_g$  ohne wesentliche Veränderung des SOC durchgeführt werden, beispielsweise durch Einbau von Estereinheiten in das Carbonatpolymere zur Herstellung eines Carbonat/Estercopolymeren oder durch Mischen von Polyestern und/oder Carbonat/Estercopolymeren mit dem Carbonatpolymeren. Diese Konzentration von Estereinheiten, die in das Carbonatpolymere eingebaut sind, oder die Menge von Polyestern und/oder Carbonat/Estercopolymeren, die mit dem Carbonatpolymeren vermischt sind, reicht aus, um den gewünschten  $T_g$  ohne wesentliche Verschlechterung von anderen physikalischen Eigenschaften zu erreichen.

[0027] Bevorzugt sind die Estereinheiten das Reaktionsprodukt von aliphatischer oder aromatischer Disäure oder aliphatischem oder aromatischem Disäurechlorid. Die aliphatische Disäure oder das aliphatische Disäurechlorid ist bevorzugt eine  $C_{3-12}$ -Disäure und/oder ein  $C_{3-12}$ -Di(säurechlorid), mehr bevorzugt eine  $C_{4-8}$ -Disäure oder ein  $C_{4-8}$ -Di(säurechlorid) und am meisten bevorzugt Adipinsäure, Adipoylchlorid, Bernsteinsäure oder Bernsteinsäurechlorid. Die aromatische Disäure ist bevorzugt Terephthalsäure, Terephthaloylchlorid, Isophthalsäure, Isophthaloylchlorid, 2,6-Naphthalindicarboxylsäure oder 2,6-Naphthalindisäurechlorid. Bevorzugt liegt die Konzentration von Estereinheiten in dem Substrat in dem Bereich von  $10$  bis  $50$  Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge von Carbonateinheiten und Estereinheiten.

[0028] Die folgenden Beispiele dienen lediglich erläuternden Zwecken und sollen den Umfang der Erfindung nicht einschränken. Alle Prozentsätze sind Gewicht : Gewicht, falls nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1 – Herstellung von mit $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -beschichtetem Carbonatpolymerem

##### A. Herstellung eines BHPF/BPA-Copolycarbonates mit einem Molverhältnis $60 : 40$

[0029] Ein Copolycarbonat von  $60$  Mol-% 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren (BHPF) und  $40$  Mol-% Bisphenol-A (BPA) wurde wie folgt hergestellt. In einen  $100$  ml Hochdruckreaktor mit Verschuß wurden BPA ( $0,913$  g,  $4,0$  mMol), BHPF ( $2,102$  g,  $6,0$  mMol), *t*-Butylphenol ( $0,045$  g,  $0,30$  mMol), wässrige  $50\%$ ige NaOH-Lösung ( $2,0$  g,  $25,0$  mMol) und Wasser ( $16,14$  g) eingegeben. Der Reaktor wurde mit

Stickstoff gespült. Durch den Luftraum des Reaktors wurde Stickstoff für 10 Minuten durchgeleitet, dann erfolgte die Abdichtung durch Einsetzen des Stopfens. Der verschlossene Reaktor wurde in einem Wasserbad (69°C bis 71°C) angeordnet und die Lösung wurde gerührt. Nachdem das Monomere aufgelöst war, wurde Phosgenlösung in Methylenchlorid (20,08 g einer 6,65%igen Lösung, 13 mMol) zu dem gerührten Gemisch unter Verwendung einer gasdichten 25 ml Spritze zugegeben. Die Spritze wurde entfernt, und das Reaktionsgemisch wurde für 30 Sekunden geschüttelt. Eine zweite Zugabe von 50%igem NaOH (2,0 g, 25 mMol) wurde mittels Spritze durch die Membran zugesetzt.

[0030] Das Gemisch wurde für 1 Minute geschüttelt, daraufhin wurde zusätzliches Methylenchlorid (11,17 g) mittels Spritze zugegeben, gefolgt von 4-Dimethylaminopyridin (0,6 ml einer 1%igen wässrigen Lösung). Dieses Gemisch wurde für 1 Minute geschüttelt, daraufhin wurde der Reaktor in einem Eisbad bewegt. Der Reaktor wurde geöffnet, und die wässrige Phase wurde abpipettiert. Die organische Phase wurde einmal mit 1 N HCl und zweimal mit Wasser gewaschen und dann durch Verdampfen entfernt. Das resultierende Copolycarbonat hatte einen  $T_g$  von 230°C (PC-230). Diese allgemeine Arbeitsweise wurde zur Herstellung von zusätzlichen Mengen von Copolycarbonat angewandt, diese wurden zu Platten von  $127 \times 127 \times 1,6$  mm spritzgeformt.

#### B. Herstellung einer BHPF/BPA-Copolycarbonatmischung

[0031] BHPF/BPA-Copolycarbonatmischung mit einem  $T_g$  von 190°C (PC-190) wurde durch Trockenmischen des Copolycarbonates, das in der in Teil A beschriebenen Weise hergestellt worden war (56 Gew.-Teile), mit Bisphenol-A-Polycarbonat (44 Gew.-Teile) hergestellt. Das resultierende Gemisch wurde durch Extrusion komprimiert und pelletisiert, wobei ein 30 mm Werner-Pfleiderer-Extruder mit der auf 200°C eingestellten Einspeiszone und den auf 310°C eingestellten restlichen vier Zonen verwendet wurde.

#### C. Ablagerung der PECVD-Beschichtung auf den Carbonatpolymersubstraten

[0032] Die Ablagerung der hoch vernetzten Organosiliziumbeschichtung (allgemein von der Formel  $\text{Si-O}_x\text{C}_y\text{H}_z$ ) wurde in einer PECVD-Kammer aus rostfreiem Stahl durchgeführt, welche mit einer planaren Sprühkopf-Magnetronkathode, wie in den Figuren 1, 2 und 3 des US-Patentes 5 320 875 gezeigt, ausgerüstet war. Eine Platte aus Teil A oder Teil B (PC-230 bzw. PC-190) wurde 3,2 cm oberhalb der Kathode rund um das Zentrum der Kathode angeordnet. Die Platte wurde zuerst mit einer 1000 bis 1500 A dicken Haftschrift von plasma-polymerisiertem TMDSO beschichtet. TMDSO (4 sccm) wurde in die Kammer

durch die Sprühkopfkathode eingespeist. Die Gaseinlaßlöcher des Sprühkopfes waren gleichmäßig auf dem Plasmaring der Magnetronkathode verteilt. Diese Konfiguration von Gaseinlaß maximierte die Zersetzungswahrscheinlichkeit von Tetramethyldisiloxan durch Ermöglichen des Strömens der Moleküle durch den intensivsten Plasmabereich. Die TMDSO-Dampfströmung wurde mittels eines Dampfströmungssteuergerätes Modell 1152 MKS Inc. gesteuert, und die Plasmaleistung wurde mittels einer Stromversorgung ENI (Modell Plasmaloc 2) zugeführt. Die Leistungszufuhr zu dem Plasma während der Zersetzung des Haftverbessers war 500 Watt (W) bei 40 KHz, entsprechend einer Leistungsdichte von  $6,3 \times 10^8$  J/kg. Der Kammerbasisdruck war weniger als 1 mTorr. Der Verfahrensdruck war annähernd 27 mTorr.

[0033] Die hoch vernetzte Organosiliziumbeschichtung wurde auf der Haftschrift dadurch abgelagert, daß in die Kammer eine Mischung von 40 sccm  $\text{O}_2$  (Strömungsrate gesteuert durch Gasströmungskontrolleinrichtungen Modell 1160 MKS) und 4 sccm TMDSO eingespeist wurde. Die dem Plasma während der Ablagerung zugeführte Leistung war 40 W bei 40 KHz, entsprechend einer Leistungsdichte von  $2,9 \times 10^7$  J/kg.

[0034] Die Beständigkeit der beschichteten Platten gegenüber N-Methylpyrrolidon (NMP) wurde durch Zuführen eines Tropfens von NMP auf die beschichtete Oberfläche und Stehenlassen des Tropfens für 5 Minuten vor seinem Abspülen mit Wasser bestimmt. Visuelle Beobachtung des Fehlens von Wolkenbildung zeigte eine Beständigkeit gegenüber NMP. Für PC-230 ergeben Beschichtungen von 1,0, 1,2, 1,4 und 1,6 Mikron Dicke Lösungsmittelbeständigkeit. Für PC-190 ergeben Beschichtungen von 1,2, 1,4 und 1,6 Mikron Dicke Lösungsmittelbeständigkeit.

#### Beispiel 2 – Herstellung eines mit $\text{SiO}_x\text{-C}_y\text{-H}_z/\text{SiO}_x$ -beschichteten Carbonatpolymeren

[0035] Eine Platte (entweder PC-190 oder PC-230) mit einer Schicht von Haftverbesserer, wie in Beispiel 1 hergestellt, wurde alternierend mit  $\text{SiO}_x$ - und Organosiliziumschichten beschichtet. Die  $\text{SiO}_x$ -Beschichtungen hatten jeweils eine Dicke von 0,072 Mikron, und die hoch vernetzten Organosiliziumbeschichtungen hatten jeweils eine Dicke von 0,262 Mikron. Die erste  $\text{SiO}_x$ -Beschichtung wurde auf die Platte dadurch aufgebracht, daß in die Kammer eine Mischung von 40 sccm  $\text{O}_2$  (Strömungsrate gesteuert durch Gasströmungskontrolleinrichtungen Modell 1160 MKS) und 4 sccm TMDSO eingespeist wurde. Die dem Plasma während der Ablagerung zugeführte Leistung betrug 250 W bei 40 KHz, entsprechend einer Leistungsdichte von  $1,8 \times 10^8$  J/kg. Dann wurde die erste Organosiliziumbeschichtung unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen aufgebracht. Die zweite  $\text{SiO}_x$ -Beschichtung wurde aufgebracht, gefolgt von einer zweiten Organosilizi-

umbeschichtung, dann einer dritten  $\text{SiO}_x$ -Beschichtung und abschließend einer dritten Organosiliziumbeschichtung. Die Gesamtdicke der Beschichtungen betrug 1,0 Mikron. Beide Proben PC-190 und PC-230 waren gegenüber NMP bei dieser alternierenden Beschichtungstechnik resistent.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Laminates, umfassend die Stufen von:

- a) Bildung einer Schicht eines Haftverbesserers als eine erste abgelagerte Schicht auf der Oberfläche eines Kunststoffsubstrates durch Plasma-Polymerisieren einer Organosiliziumverbindung bei einem Leistungspegel von  $5 \times 10^7$  J/kg bis  $5 \times 10^9$  J/kg bei praktischer Abwesenheit von Sauerstoff; und
- b) Bildung einer Schicht einer Schutzüberzugsschicht auf der Oberfläche der Haftschrift, als eine zweite abgelagerte Schicht durch Plasma-Polymerisieren einer Organosiliziumverbindung bei einem Leistungsdichte von  $10^6$  J/kg bis  $10^8$  J/kg in Anwesenheit eines höheren Pegels von Sauerstoff als in Stufe a) angewandt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren weiter die Stufe der Bildung einer  $\text{SiO}_x$ -Schicht auf der Oberfläche der Schutzüberzugsschicht als eine dritte abgelagerte Schicht durch Plasma-Polymerisieren einer Organosiliziumverbindung in Anwesenheit eines stöchiometrischen Überschusses von Sauerstoff und bei einer Leistungsdichte von wenigstens dem Zweifachen der Leistungsdichte, welche zur Bildung der Schutzüberzugsschicht angewandt wurde.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei dieses Verfahren weiter die Stufe der Bildung von alternierenden Schichten der Schutzüberzugsschicht und der  $\text{SiO}_x$ -Schicht umfaßt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei welchem das Substrat ein Carbonatpolymere ist, das Wiederholungseinheiten eines Reaktionsproduktes eines Carbonatvorläufers mit einem aromatischen Diol umfaßt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei welchem das aromatische Diol umfaßt: Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, ein Dihydronaphthalin, ein Dihydroanthracen, ein Bis(hydroxyaryl)fluoren, ein Dihydroxyphenanthren, ein Dihydroxybiphenyl oder ein Bis(hydroxyphenyl)propan.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem das Verhältnis der Wiederholungseinheiten von 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren und Bisphenol-A von 40 : 60 bis 70 : 30 beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

bei welchem die Organosiliziumpolymere, welche plasma-polymerisiert werden, jedes unabhängig ausgewählt werden aus: Dimethoxydisilan, Methyltrimethoxysilan, Tetramethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Diethoxydimethylsilan, Methyltriethoxysilan, Triethoxyvinylsilan, Tetraethoxysilan, Dimethoxymethylphenylsilan, Phenyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Diethoxymethylphenylsilan, Tris(2-methoxyethoxy)vinylsilan, Phenyltriethoxysilan, Dimethoxydiphenylsilan, Tetramethyldisiloxan, Hexamethyldisiloxan, Hexamethylsilazan und Tetramethylsilazan.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei welchem die Organosiliziumpolymere, welche plasma-polymerisiert werden, jeweils Tetramethyldisiloxan sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei welchem:

- a) das Kunststoffsubstrat eine Dicke von nicht weniger als 0,1 mm und nicht mehr als 10 mm hat;
- b) die Haftverbessererschicht eine Dicke von nicht weniger als 1000 Å und nicht mehr als 2000 Å hat,
- c) die Schutzüberzugsschicht eine Organosiliziumverbindung mit der Formel  $\text{SiO}_{1,8-2,4} \text{Co}_{0,3-1,0}$  und  $\text{H}_{0,7-4,0}$  umfaßt, welche eingefangenes Wasser und wenigstens eine der folgenden funktionellen Gruppen:  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ,  $-\text{Si}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{Si}-\text{H}-$  oder  $-\text{Si}-\text{OH}$  enthält, und die Dicke der Schutzüberzugsschicht nicht weniger als 0,1 Mikron und nicht größer als 2 Mikron ist, und
- d) falls das Laminat eine  $\text{SiO}_x$ -Schicht einschließt, die  $\text{SiO}_x$ -Schicht bei einer Leistungsdichte von wenigstens dem Vierfachen der Leistungsdichte, welche zur Bildung der Schutzüberzugsschicht angewandt wurde, gebildet wird, und die  $\text{SiO}_x$ -Schicht eine Dicke von nicht weniger als 0,1 Mikron und nicht größer als 1 Mikron hat.

10. Verfahren zur Herstellung eines Laminates, wobei dieses Verfahren die Stufe der Bildung einer Haftverbessererschicht auf der Oberfläche eines Kunststoffsubstrates durch Ablagerung einer Schicht einer ersten plasma-polymerisierten Organosiliziumverbindung bei einem Leistungspegel von  $5 \times 10^7$  J/kg bis  $5 \times 10^9$  J/kg bei praktischer Abwesenheit von Sauerstoff umfaßt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

**.FIG. 1**

SOC und Tg gegen Zusammensetzung,  
BHPF/BA-Copolycarbonate

