(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. November 2010 (18.11.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/130347 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/002698

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 020 937.9 12. Mai 2009 (12.05.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **PUDLEINER, Heinz** [DE/DE]; Bethelstr. 39, 47800 Krefeld (DE). **MALEIKA, Robert** [DE/DE]; Am Hackenbruch 70, 40231 Düsseldorf (DE). **MEYER ZU BERSTENHORST, Birgit** [DE/DE]; Rheinberger Str. 7, 47441 Moers (DE). **BUCKEL, Frank** [DE/DE]; Ellenstr. 10, 47906 Kempen (DE). **MEYER, Klaus** [DE/DE]; Kamillenstr. 40, 41539 Dormagen (DE).

(74) Anwalt: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2010/130347 A1

(54) **Title**: COEXTRUSION FILMS EXHIBITING IMPACT RESISTANCE AT LOW TEMPERATURES

(54) **Bezeichnung** : KALTSCHLAGZÄHE COEXTRUSIONSFOLIEN

(57) **Abstract**: The invention relates to multilayer products comprising a layer (A) and a layer (B), wherein layer (A) contains polyalkyl(alkyl)acrylate and has a layer thickness < 25 µm, and layer (B) contains polycarbonate. The total thickness of layers (A) and (B) is 20 to 500 mm.

(57) **Zusammenfassung**: Die vorliegende Erfindung betrifft mehrschichtige Erzeugnisse umfassend eine Schicht (A) und eine Schicht (B), wobei Schicht (A) Polyalkyl(alkyl)acrylat enthält und eine Schichtdicke < 25 µm aufweist und Schicht (B) Polycarbonat enthält und die Gesamtschichtdicke der Schichten (A) und (B) 20 bis 500 mm beträgt.

KALTSCHLAGZÄHE COEXTRUSIONSFOLIEN

Die vorliegende Erfindung betrifft Kälte schlagzähe mehrschichtige Folien umfassend eine erste und eine zweite Schicht, wobei die zweite Schicht Polycarbonat enthält, und wobei die erste Schicht ein schlagzäh-modifiziertes Polyalkylacrylat ist, die eine Schichtdicke von kleiner 25 µm hat. Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung dieser mehrschichtigen Folien, wie z.B. Handylinsen, die die genannten mehrschichtigen Formkörper enthalten.

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

In der WO 2008/074525 werden bereits PC/PMMA-Folien beschrieben, die einen Kugelfalltest mit einer 13,5 g schweren Kugel bei Raumtemperatur ohne Bruch bestehen. Über das Verhalten solcher Folienverbunde bei -30°C gibt diese Anmeldung keinen Hinweis. WO 2008/074525 beschreibt mehrschichtige Kunststoffkörper mit einer Basisschicht aus Polycarbonat und einer darauf angebrachten Poly(meth)acrylatschicht, wobei die Gesamtdicke des mehrschichtigen Kunststoffkörpers zwischen 0,05 mm bis 0,49 mm und zwischen 1,21 mm bis 5 mm und die Gesamtdicke der Poly(meth9acrylat-Schichtdicke zwischen 5% und 50% der Gesamtdicke des mehrschichtigen Kunststoffkörpers beträgt und die beiden Schichten durch Coextrusion verbunden sind. Die hier beschriebenen Folien weisen eine Schichtdicke auf, die außerhalb liegt.

JP 2006-103169 A beschreibt ein mehrschichtiges Produkt mit einer Acrylharz-Schicht von 50 bis 120 µm und einer Polycarbonat Schicht von 0,5 mm bis 1,2 mm (500 µm bis 1.200 µm) und damit außerhalb des hier beanspruchten Bereiches liegt.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die bekannten Acrylat/Polycarbonat-Folien für manche Anwendungen, insbesondere für Außenanwendungen mit dauerhaft hohen Anforderungen hinsichtlich der Schlagzähigkeit wie beispielsweise Verscheibungen eine noch ungenügende Kälte-Schlagzähigkeit aufweisen.

Aufgabe dieser Anmeldung ist es, eine mehrschichtige Folie zur Verfügung zu stellen, die eine erste Schicht umfasst, die ein schlagzäh-modifiziertes Polyacrylat ist, und eine zweite Schicht, die Polycarbonat enthält, wobei diese mehrschichtige Folie noch bei -30°C schlagzäh ist

Unter schlagzäh im Sinne der Anmeldung wird verstanden, dass in einem Kugelfalltest die Polyacrylat-Schicht der mehrschichtigen Folie getroffen wird. Für die Anwendung dieser Folien im z.B. Automobil als Verscheibung entspricht dies dem Fall, dass ein Gegenstand besipielsweise während der Fahrt bei sehr strengem Frost gegen die Scheibe fliegt. Dabei darf die Scheibe nicht spröd brechen.

Es wurde gefunden, dass die Polyacrylat-Schicht eine bestimmte Schichtdicke nicht überschreiten darf und dass schlagzäh modifizierte Polyacrylate dafür besonders geeignet sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein mehrschichtiger Erzeugnis umfassend eine erste Schicht (A) und eine zweite Schicht (B), wobei die erste Schicht (A) aus Polyalkyl(alkyl)acrylat ist und eine Schichtdicke < 25 µm, bevorzugt < 20 µm, besonders bevorzugt < 18 µm aufweist und die zweite Schicht (B) ein Polycarbonat enthält. Die Schichten (A) und (B) können dabei die Form einer Folie oder einer koextrudierten Schicht annehmen.

Schicht (A) weist im allgemeinen mindestens eine Dicke von > 0 µm, bevorzugt > 1 µm und insbesondere> 2 µm auf. Die Dicke der Schicht (A) beträgt besonders bevorzugt 10 µm bis 21 µm, insbesondere 13 µm bis 21 µm.

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

Das erfindungsgemäße mehrschichtige Erzeugnis kann weitere Schichten umfassen, insbesondere eine UV-Schutzschicht (C), die Polyalkyl(alkyl)acrylat und einen UV-Stabilisator enthält und die Form einer Folie, einer koextrudierten Schicht oder einer gehärteten Lackschicht annehmen kann.

Die erfindungsgemäße Schichten (A) bzw. (C) enthalten als Polymermatrix ein Polyalkyl(alkyl)acrylat. . Polyalkyl(alkyl)acrylate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Homo-, Co- oder Terpolymere und enthalten bevorzugt C1 bis C10-Alkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure als Monomerbaustein oder Mischungen hieraus. Bevorzugt sind C1 bis C4 Alkylester der Methacrylsäure. Besonders bevorzugt ist Methylmethacrylat, welches bevorzugt in Mengen von 50 bis 100 Gew.-% der Monomermischungen eingesetzt wird... Das Comonomer ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylat und Methayrcylat, verschieden vom ersten Monomer, ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie beispielsweise Styrol, alpha Methylstyrol und Acrylnitril. Verzweigungsmittel können ebenfalls der Monomermischung zugesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Polymethyl(meth)acrylate- mit einem Methylmethacrylat-Monomeranteil von mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und gegebenenfalls 0 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 Gew.-% bis 10 Gew.-% und weiterer vinylisch copolymerisierbarer Monomere wie z. B. C1- bis C8-Alkylestern der Acrylsäure oder C2- bis C8-

Alkylestern der Methacrylsäure, beispielsweise und bevorzugt. Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, sowie Cyclohexylmethacrylat, ferner Styrol und Styrolderivate, wie beispielsweise alpha-Methylstyrol oder p-Methylstyrol. Als weitere Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Hydroxy-C1 bis C8-Alkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure geeignet.

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

Besonders bevorzugt sind schlagzäh modifizierte Polyalkyl(alkyl)acrylate Vorzugsweise werden solche Schlagzäh-Modifikatoren eingesetzt, so dass die Brechzahl (RI) der Matrixe und des Schlagzäh-Modifikators übereinstimmen bzw. identisch oder fast identisch sind. Der Schlagzäh-Modifikator kann in einer Konzentration von 5 bis 60 Gewicht-%, vorzugsweise von 8 bis 40 Gewicht-% und besonders bevorzugt von 10-20 Gewicht-%, basiert auf dem Gesamtgewicht der Schicht, eingesetzt werden. Der Schlagzäh-Modifikator hat eine Kern-Schale Teilchen-Struktur von mindestens drei Schalen und hat einen harten Kern (Glasübergangstemperatur Tg> 0°C., vorzugsweise Tg> 25°C., vorzugsweise Tg> 40°C.). Der harte Kern kann ein festes Polymer mit einer Tg> 0°C sein. Der harte Kern kann jedoch auch eine Kombination aus einer geringen Menge eines Kautschuk-Kern-Saatgut mit niedriger Tg sein, auf das der harte Kern gebildet wird. So würde beispielsweise ein kleines 5 Gew. % Kautschuk-Kern-Saatgut, das in einen harten Kern zerstreut wird, in der Erfindung als harter Kern umfasst, solange die Kombination sich als harter Kern verhält. In einer Ausführungsform ist der Kern ein vernetztes („crosslinked")Polymethylmethacrylat-Ethylacrylat Copolymer, ist die mittlere Schicht ein vernetztes Polybutylacrylatstyrol Copolymer, und die äußere Schale ist ein Polymethylmethacrylat-ethylacrylat Copolymer.

Der Schlagzäh-Modifikators hat im Allgemeinen eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als 225 Nanometer und vorzugsweise von 50 bis 200 Nanometer, bestimmt mittels Atomic Force Microscopy (AFM).

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

Schlagzähmodifizierte Polymethylmethacrylate sind . unter der Marke Altuglas® bei der Fa. Arkema erhältlich.

Die schlägzäh-modifizierte Schicht kann sonstige Zusätze enthalten wie Stabilisatoren, Weichmacher, Füllstoffe, Farbmittel, Pigmente, Antioxydantien, antistatische Mittel, Tenside, Toner.

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

Sie haben bevorzugt mittlere Molekulargewichte $\overline{M}_w$ von 18.000 bis 40.000, vorzugsweise von 22.000 bis 36.000 und insbesondere von 24.000 bis 33.000, ermittelt durch Messung der relativen Lösungsviskosität bei 25 °C in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol/o-Dichlorbenzol geeicht durch Lichtstreuung.

Zur Herstellung von Polycarbonaten sei beispielhaft auf „Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonats, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964", und auf „D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, 'Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers' in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980)", und auf „D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, 'Polycarbonates' in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718" und schließlich auf „Dres. U. Grigo, K. Kircher und P.R. Müller 'Polycarbonate' in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299" verwiesen.

Als Ausgangsverbindungen bevorzugt einzusetzende Verbindungen sind Bisphenole der allgemeinen Formel HO-Z-OH, worin Z ein divalenter organischer Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält.

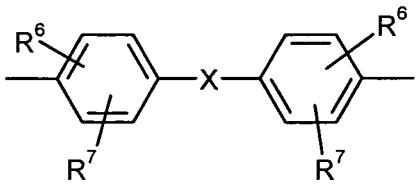
Für die Herstellung von Polycarbonaten geeignete Dihydroxyarylverbindungen sind solche der Formel (1)

HO-Z-OH (1)

in welcher

Z ein aromatischer Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische Kerne enthalten kann, substituiert sein kann und aliphatische oder cycloaliphatische Reste bzw. Alkylaryle oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann.

Bevorzugt steht Z in Formel (1) für einen Rest der Formel (1a)



(1a)

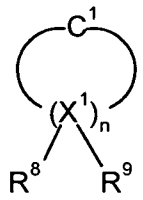
in der

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H, C_1-C_{18}-Alkyl-, C_1-C_{18}-Alkoxy, Halogen wie Cl oder Br oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl- oder Aralkyl, bevorzugt für H oder C_1-C_{12}-Alkyl, besonders bevorzugt für H oder C_1-C_8-Alkyl und ganz besonders bevorzugt für H oder Methyl stehen, und

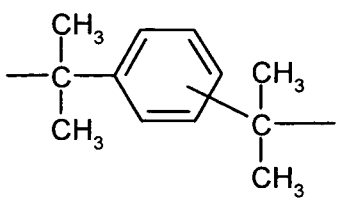
X für eine Einfachbindung, $-SO_2-$, -CO-, -O-, -S-, C_1- bis C_6-Alkylen, C_2- bis C_5-Alkyliden oder C_5- bis C_6- Cycloalkyliden, welches mit C_1- bis C_6-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl substituiert sein kann, ferner für C_6- bis C_{12}-Arylen, welches gegebenenfalls mit weiteren Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, steht.

Bevorzugt steht X für eine Einfachbindung, C_1 bis C_5-Alkylen, C_2 bis C_5-Alkyliden, C_5 bis C_6-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, $-SO_2-$,

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



(1b)



(1c)

wobei

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

X^1 Kohlenstoff und

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

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

Besonders bevorzugte Bisphenole, die zu den vorgenannten Verbindungsgruppen gehören, sind Bisphenol-A, Tetraalkylbisphenol-A, 4,4-(meta-Phenylendiisopropyl)diphenol (Bisphenol M), 4,4-(para-Phenylendiisopropyl)diphenol, N-Phenyl-Isatinbisphenol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (BP-TMC), Bisphenole vom Typ der 2-Hydrocarbyl-3,3-bis(4-hydroxyaryl)phthalimidine, insbesondere 2-Phenyl-3,3-bis(4-hydroxyphenyl)phthalimidin, sowie gegebenenfalls deren Gemische. Besonders bevorzugt sind Homopolycarbonate auf Basis Bisphenol-A und Copolycarbonate auf der Basis der Monomere Bisphenol-A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Bisphenolverbindungen werden mit Kohlensäureverbindungen, insbesondere Phosgen oder beim Schmelzeumesterungsprozess Diphenylcarbonat bzw. Dimethylcarbonat, umgesetzt.

Ganz besonders bevorzugte Bisphenole, die zu den vorgenannten Verbindungsgruppen gehören, sind Bisphenol-A, Tetraalkylbisphenol-A, 4,4-(meta-Phenylendiisopropyl) diphenol (Bisphenol M), 4,4-(para-Phenylendiisopropyl) diphenol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (BP-TMC) sowie gegebenenfalls deren Gemische.

Polyestercarbonate werden bevorzugt durch Umsetzung der bereits genannten Bisphenole, mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure und gegebenenfalls Kohlensäureäquivalente erhalten. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 3,3'- oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure und Benzophenondicarbonsäuren. Ein Teil, bis zu 80 Mol.-%, vorzugsweise von 20 bis 50 Mol-% der Carbonatgruppen in den Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Das Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A ist besonders bevorzugt.

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

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

Einwertige Alkohole sind beispielsweise Stearylalkohol, Palmitylalkohol und Guerbetalkohole.

Ein zweiwertiger Alkohol ist beispielsweise Glycol.

Ein dreiwertiger Alkohol ist beispielsweise Glycerin.

Vierwertige Alkohole sind beispielsweise Pentaerythrit und Mesoerythrit.

Fünfwertige Alkohole sind beispielsweise Arabit, Ribit und Xylit.

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

Die Ester sind bevorzugt die Monoester, Diester, Triester, Tetraester, Pentaester und Hexaester oder deren Mischungen, insbesondere statistische Mischungen, aus gesättigten, aliphatischen C_{10} bis C_{36}-Monocarbonsäuren und gegebenenfalls Hydroxy-Monocarbonsäuren, vorzugsweise mit gesättigten, aliphatischen C_{14} bis C_{32}-Monocarbonsäuren und gegebenenfalls Hydroxy-Monocarbonsäuren.

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

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

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

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

Die gesättigten, aliphatischen C_{10} bis C_{36}-Carbonsäuren und die Fettsäureester sind als solche entweder literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Beispiele für Pentaerythritfettsäureester sind die der besonders bevorzugten, vorstehend genannten Monocarbonsäuren.

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

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

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

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

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

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Erzeugnisse zu Herstellung von Artikeln, insbesondere transparente Scheiben im Architektur- und Automobilbereich, wobei die Polyalkyll(alkyl)acrylat-Schicht (A) des mehrschichtigen Erzeugnisses eine kritische Fallgeschwindigkeit für den Zäh-/Spröd-Übergang (als Maß für die Schlagzähigkeit) von 20 m/s bis 2,6 m/s, bevorzugt 15 m/s bis 2,6 m/s aufweist, gemessen im Plattendurchstoßversuch mit 13 kg Fallmasse mit einem instrumentierten Fallwerk der Fa. RoellAmsler (IFW 420) bei -30°C, Dorndurchmesser 20 mm.

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

Beispiele

Coextrudierte Folien mit dem Aufbau Bisphenol A Polycarbonat (Typ Makrolon® 3108 (hochviskoses BPA-PC (MFR 6,5 g/10min nach ISO 1133 bei 300°C und 1,2 kg) ohne UV-Stabilisierung)) / Acrylatschicht aus Altuglas DR2T TP 723 (ein schlag-zäh modifiziertes PMMA mit einem MVR nach ISO 1133 (230°C/3,8 kg) von 1,3 g/10 min, einer Vicat-Temperatur nach ISO 306 von 87°C und einer Bruchdehnung (nach ISO 527-2) von 45%) der Firma Arkema oder Plexiglas 8N (PMMA- mit einem MVR nach ISO 1133 von 3 cm^3/10 min) der Fa. Röhm GmbH & Co KG

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

Herstellung der Coexfolie:

Die verwendeten Maschinen und Apparate zur Herstellung der. coextrudierten Folien umfassen:

- einem Extruder mit einer Schnecke von 60 mm Durchmesser (D) und einer Länge von 33xD. Die Schnecke weist eine Entgasungszone auf;
- einen Coextruder zum Aufbringen der Deckschicht mit einer Schnecke der Länge 25 D und einem Durchmesser von 35 mm
- einer Schmelzepumpe;
- einem Umlenkkopf;
- eine speziellen Coextrusions-Breitschlitzdüse mit 450 mm Breite;
- einem Dreiwalzen-Glättkalander mit horizontaler Walzenanordnung, wobei die dritte Walze um +/- 45° gegenüber der Horizontalen schwenkbar ist;
- einer Rollenbahn;
- Dickenmessung
- einer Einrichtung zum beidseitigen Aufbringen von Schutzfolie;
- einer Abzugseinrichtung;
- Aufwickelstation.

Das Granulat des Basismaterials wurde dem Fülltrichter des Hauptextruders zugeführt. Im jeweiligen Plastifiziersystem Zylinder/Schnecke erfolgte das Aufschmelzen und Fördern des jeweiligen Materials. Beide Materialschmelzen wurden in der Coextrusionsdüse zusammengeführt. Von der Düse gelangt die Schmelze auf den Glättkalander, dessen Walzen die in der Tabelle A genannte Temperatur aufweisen. Auf dem Glättkalander erfolgt die endgültige Formgebung und Abkühlung des Materials. Zur einseitigen Strukturierung der Folienoberfläche wurde eine Gummi-Walze ein-

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

Es wurden folgende Verfahrensparameter gewählt:

Tabelle A:

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

Hauptextruder:

Polycarbonat Makrolon® 3108 550115 der Fa. Bayer MaterialScience AG

Coextruder

Altuglas DR2T TP 723 (Schlag-zäh modifiziertes PMMA mit einem MVR nach ISO 1133 (3,8 kg) von 0,8 g/10 min) der Firma Arkema

Hieraus wurde eine Folie mit glatten Seiten auf der transparenten Polycarbonat-Schicht und der transparenten PMMA-Schicht und einer Gesamtschichtdicke von 250µm extrudiert, wobei die Basisschicht 235 µm und die Coextrusionsschicht 15 µm dick ist.

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

Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

Folien-Coextrusion

Hauptextruder:

Polycarbonat Makrolon 3108 550115 der Fa. Bayer MaterialScience AG

Coextruder:

Altuglas DR2T TP 723 (Schlag-zäh modifiziertes PMMA mit einem MVR nach ISO 1133 (3,8 kg) von 0,8 g/10 min) der Firma Arkema

Hieraus wurde eine Folie mit glatten Seiten auf der transparenten Polycarbonat-Schicht und der transparenten PMMA-Schicht und einer Gesamtschichtdicke von 250µm extrudiert, wobei die Basisschicht 230 µm und die Coextrusionsschicht 20 µm dick ist.

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

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß):

Folien-Coextrusion

Hauptextruder:

Polycarbonat Makrolon® 3108 550115 der Fa. Bayer MaterialScience AG

Coextruder

Altuglas DR2T TP 723 (Schlag-zäh modifiziertes PMMA mit einem MVR nach ISO 1133 (3,8 kg) von 0,8 g/10 min) der Firma Arkema

Hieraus wurde eine Folie mit glatten Seiten auf der transparenten Polycarbonat-Schicht (B) und der transparenten PMMA-Schicht (B) und einer Gesamtschichtdicke von 250µm extrudiert, wobei die Basisschicht (B) 225 µm und die Coextrusionsschicht (A) 25 µm dick ist.

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

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß):

Folien-Coextrusion

Hauptextruder:

Polycarbonat Makrolon® 3108 550115 der Fa. Bayer MaterialScience AG

Coextruder

Plexiglas 8N (PMMA-Formmasse mit einem MVR nach ISO 1133 von 3 cm^3/10 min) der Fa. Röhm GmbH & Co KG

Hieraus wurde eine Folie mit glatten Seiten auf der transparenten Polycarbonat-Schicht und der transparenten PMMA-Schicht und einer Gesamtschichtdicke von 250µm extrudiert, wobei die Basisschicht 235 µm und die Coextrusionsschicht 15 µm dick ist.

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

Beispiel 5 (nicht erfindungsgemäß):

Folien-Coextrusion

Hauptextruder:

Polycarbonat Makrolon 3108 550115 der Fa. Bayer MaterialScience AG

Coextruder

Plexiglas 8N (PMMA-Formmasse mit einem MVR nach ISO 1133 von 3 cm^3/10 min) der Fa. Röhm GmbH & Co KG

Hieraus wurde eine Folie mit glatten Seiten auf der transparenten Polycarbonat-Schicht und der transparenten PMMA-Schicht und einer Gesamtschichtdicke von 250µm extrudiert, wobei die Basisschicht 230 (B) µm und die Coextrusionsschicht (A) 20 µm dick ist.

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

Beispiel 6 (nicht erfindungsgemäß):

Folien-Coextrusion

Hauptextruder:

Polycarbonat Makrolon® 3108 550115 der Fa. Bayer MaterialScience AG

Coextruder

Plexiglas 8N (PMMA-Formmasse mit einem MVR nach ISO 1133 von 3 cm^3/10 min) der Fa. Röhm GmbH & Co KG

Hieraus wurde eine Folie mit glatten Seiten auf der transparenten Polycarbonat-Schicht und der transparenten PMMA-Schicht und einer Gesamtschichtdicke von 250µm extrudiert, wobei die Basisschicht 225 µm und die Coextrusionsschicht 25 µm dick ist.

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

Beipiel 7:

Hinterspritzen

Für die Bewertung im Folienhinterspritzprozess (FIM = Film Insert Molding) wurden die Folien aus den Beispielen 1 bis 6 verwendet. Die Versuche wurden auf einer Spritzgießmaschine der Firma Arburg durchgeführt. Die Arburg Allrounder 570 C hat eine Schließkraft von max. 200 to und ist Bj. 2003. Die Folien wurden in die Spritzgussform eingelegt und von der Polycarbonat-Seite mit Makrolon AL 2647 bei 300°C hinterspritzt. Die Füllzeit lag bei 2 sek und der Spritzdruck wurde mit 1000 bar gemessen. Die Werkzeugtemperatur wurde Standardmäßig auf 60°C gestellt. Es wurden 3 mm dicke hinterspritzte Platten erhalten.

Beispiel 8:

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

Plattendurchstoßversuch mit 13 kg Fallmasse bei verschiedenen Auftreffgeschwindigkeit mit einem instrumentierten Fallwerk der Fa. RoellAmsler (IFW 420) bei -30°C, Dorndurchmesser 20 mm, Auflagerdurchmesser 40mm, Aufprall auf die beschriftete (PC-)Schicht (PMMA-Schicht in der Zugzone) und auf die Gegenseite, also die PMMA-Schicht (PC-Schicht in der Zugzone).

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

Im Folgenden bedeutet TT-Zähigkeit Tieftemperaturzähigkeit

Tabelle 1:

Probenbezeichnung		**Platte 1 Erfindung**	**Platte 2 Erfindung**	**Platte 3 Nicht Erfindungsgemäß**
Anlieferungsform	[mm²]	60x60	60x60	60x60
Plattendicke	[mm]	3	3	3
Dicke PC-Folie	[µm]	235	230	225
PMMA Typ		Altuglas DR2T	Altuglas DR2T	Altuglas DR2T
PMMA-Schichtdicke	**[µm]**	**15 (Folie aus Beispiel 1)**	**20 (Folie aus Beispiel 2)**	**25 (Folie aus Beispiel 3)**
TT-Zähigkeit				
PMMA in der Zugzone				
krit. Geschwindigkeit	[m/s]	9,8 ± 0.5	7,4 ± 0.5	< 2,6
PC in der Zugzone				
krit. Geschwindigkeit	[m/s]	> 13	> 13	> 13

Schlag auf die PMMA-Schicht (PC in der Zugzone):

- Mit der PC-Schicht in der Zugzone verhält sich das **Altuglas** unter allen Bedingungen (bis 13 m/s) zäh.
- Mit PMMA in der Zugzone versagt nur die Probe mit PMMA-Schichtdicken von 25 µm und darüber (Platte 3 als Vergleichsbeispiel) auch bei der geringsten in diesem Versuch möglichen Auftreffgeschwindigkeit (< 2.5 m/s), sprödes Bruchverhalten.

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

- Die Platten mit 15 µm und 20 µm PMMA-Schichtdicke (erfindungsgemäße Platten 1 und 2) zeigen bei PMMA in der Zugzone in diesem Versuch ein zähes Bruchverhalten. Die kritische Geschwindigkeit, bei der der Übergang von Zäh- zu Sprödbruch erfolgt, liegt für diese Proben bei 9,8 bzw. 7,4 m/s.

Tabelle 2:

Probenbezeichnung		**Platte 4 Nicht Erfindungsgemäß**	**Platte 5 Nicht Erfindungsgemäß**	**Platte 6 Nicht Erfindungsgemäß**
Anlieferungsform	[mm²]	60x60	60x60	60x60
Plattendicke	[mm]	3	3	3
Dicke PC-Folie	[µm]	235	230	225
PMMA-Typ		Plexiglas 8N	Plexiglas 8N	Plexiglas 8N
PMMA-Schichtdicke	**[µm]**	**15 (Folie aus Beispiel 4)**	**20 (Folie aus Beispiel 5)**	**25 (Folie aus Beispiel 6)**
TT-Zähigkeit ***PMMA in der Zugzone*** krit. Geschwindigkeit	[m/s]	3,5 ± 0,2	< 2,6	< 2,6
PC in der Zugzone krit. Geschwindigkeit	[m/s]	> 13	> 13	3,5 ± 0,2

Die untersuchten PC-hinterspritzten PC/PMMA-Coextrusionsfolien (nicht erfindungsgemäße Vergleichsversuche (Platten 4,5 und 6) mit nicht schlagzäh modifiziertem PMMA) zeigen bei multiaxialer Belastung (Plattendurchstoßversuch) bei -30°C und einer Auftreffgeschwindigkeit von

unter 3.5 m/s bereits einen Sprödbruch, wenn auf die Polycarbonat-Seite geschlagen wird, d.h. die PMMA-Seite in der Zugzone liegt. Keine der eingesetzten PMMA-Schichtdicken verhält sich zäh.

Beispiel 9:

Untersuchung des Mehrschichtverbundes (Beispiel 1) nach 3000h Bewitterung bei 0,75 W/m²/nm bei 340 nm:

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

Bewitterung (Stunden)	**Yellowness Index: Beispiel 1 (schlagzäh mod. Altuglas in PC/PMMA)**	**Yellowness Index: Beispiel 4 (Vergleich) (Homo-PMMA 8N in PC/PMMA**
0	1,30	1,45
323	1,75	2,22
600	2,70	3,55
925	3,75	5,11
1200	4,88	6,55
1500	6,27	8,93

Entgegen der Lehre erweist sich die erfindungsgemäße Coex-Folie mit dem schlag-zäh modifizierten PMMA besser beständig gegen UV-Licht als das Homo-PMMA.

Patentansprüche

1. Mehrschichtiges Erzeugnis umfassend eine Schicht (A) und eine Schicht (B), wobei Schicht (A) schlagzäh modifiziertes Polyalkyl(alkyl)acrylat enthält und eine Schichtdicke < 25 µm aufweist und Schicht (B) Polycarbonat enthält und die Gesamtschichtdicke der Schichten (A) und (B) 20 bis 500 mm beträgt.

2. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei Schicht (A) eine Dicke von < 20 µm aufweist.

3. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei die gesamtschichtdicke 25 µm bis 100 µm beträgt.

4. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei die Gesamtschichtdicke 25 µm bis 40 µm beträgt.

5. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei die Gesamtschichtdicke 80 µm bis 450 µm beträgt.

6. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei die Gesamtschichtdicke 120 µm bis 380 µm beträgt.

7. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei die Gesamtschichtdicke 360 µm bis 410 µm beträgt.

8. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 1, wobei das schlagzäh modifiziertes Polyalkyl(alkyl)acrylat Polyalkyl(alkyl)acrylat als Polymermatrix und ein Kern/Schale Schlagzähmodifikator enthält.

9. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 8, wobei die Schlagzähmodifikator in einer Menge von 5 bis 60 Gew.% (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Schicht (A)) enthalten ist.

10. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch 8, wobei die Polymermatrix Polymethylmethacrylat ist und der Schlagzähmodifikator wie folgt ist: der Kern ist ein vernetztes Polymethylmethacrylat-Ethylacrylat Copolymer, die mittlere Schale ein vernetztes Polybutylacrylatstyrol Copolymer, und die äußere Schale ein Polymethylmethacrylat-ethylacrylat Copolymer.

11. Mehrschichtiges Erzeugnis gemäß Anspruch, wobei Schicht (B) Polycarbonat enthält.

12. Verwendung der mehrschichtigen Erzeugnisse gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Artikeln, , wobei die Polyalkyl(alkyl)acrylat-Schicht (A) des mehrschichtigen Erzeugnisses eine kritische Fallgeschwindigkeit für den Zäh-/Spröd-Übergang (als Maß für die Schlagzähigkeit) von 20 m/s bis 2,6 m/s, aufweist, gemessen im Plattendurchstoßversuch mit 13 kg Fallmasse mit einem instrumentierten Fallwerk der Fa. RoellAmsler (IFW 420) bei -30°C, Dorndurchmesser 20 mm..

13. Transparente Scheiben im Architektur- und Automobilbereich, enthaltend mehrschichtige Erzeugnissen gemäß Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/002698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B32B27/08 B32B27/30 B32B27/36
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2006/005090 A1 (KLEPSCH SENOPLAST [AT]; KAPPACHER JOHANN [AT]; SITKA THOMAS [AT]) 19 January 2006 (2006-01-19) page 2, line 3 - page 19, line 5; claims 1-23; figures 1-2	1-7, 11-13 8-10
X Y	WO 2008/074525 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; DING ZHIJUN [DE]; DICKHAUT-BAYER GUENTHER [DE]) 26 June 2008 (2008-06-26) page 2, line 1 - page 14, line 24; claims 1-6	1-7, 11-13 8-10
Y	WO 02/36683 A1 (ROEHM GMBH [DE]; SCHULTES KLAUS [DE]; WICKER MICHAEL [DE]; HOESS WERNE) 10 May 2002 (2002-05-10) page 9; claims 1-11	8-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 August 2010	11/08/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Ansorge, Markus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/002698

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 103 49 144 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 12 May 2005 (2005-05-12) paragraphs [0110], [0111]; claims 1-23	8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/002698

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006005090 A1	19-01-2006	EP 1763435 A1	21-03-2007
WO 2008074525 A1	26-06-2008	DE 102006060163 A1	19-06-2008
WO 0236683 A1	10-05-2002	AU 2171402 A	15-05-2002
		CA 2427432 A1	30-04-2003
		DE 10054053 A1	29-05-2002
		EP 1330494 A1	30-07-2003
		JP 2004513203 T	30-04-2004
		US 2004039083 A1	26-02-2004
DE 10349144 A1	12-05-2005	CA 2542557 A1	26-05-2005
		CN 1863863 A	15-11-2006
		EP 1675907 A1	05-07-2006
		WO 2005047391 A1	26-05-2005
		JP 2007510008 T	19-04-2007
		KR 20060109470 A	20-10-2006
		US 2007055017 A1	08-03-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/002698

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B32B27/08 B32B27/30 B32B27/36
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B32B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/005090 A1 (KLEPSCH SENOPLAST [AT]; KAPPACHER JOHANN [AT]; SITKA THOMAS [AT]) 19. Januar 2006 (2006-01-19)	1-7, 11-13
Y	Seite 2, Zeile 3 - Seite 19, Zeile 5; Ansprüche 1-23; Abbildungen 1-2	8-10
X	WO 2008/074525 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; DING ZHIJUN [DE]; DICKHAUT-BAYER GUENTHER [DE]) 26. Juni 2008 (2008-06-26)	1-7, 11-13
Y	Seite 2, Zeile 1 - Seite 14, Zeile 24; Ansprüche 1-6	8-10
Y	WO 02/36683 A1 (ROEHM GMBH [DE]; SCHULTES KLAUS [DE]; WICKER MICHAEL [DE]; HOESS WERNE) 10. Mai 2002 (2002-05-10) Seite 9; Ansprüche 1-11	8-10

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. August 2010	11/08/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Ansorge, Markus

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/002698

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 103 49 144 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 12. Mai 2005 (2005-05-12) Absätze [0110], [0111]; Ansprüche 1-23	8-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/002698

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006005090 A1	19-01-2006	EP 1763435 A1	21-03-2007
WO 2008074525 A1	26-06-2008	DE 102006060163 A1	19-06-2008
WO 0236683 A1	10-05-2002	AU 2171402 A	15-05-2002
		CA 2427432 A1	30-04-2003
		DE 10054053 A1	29-05-2002
		EP 1330494 A1	30-07-2003
		JP 2004513203 T	30-04-2004
		US 2004039083 A1	26-02-2004
DE 10349144 A1	12-05-2005	CA 2542557 A1	26-05-2005
		CN 1863863 A	15-11-2006
		EP 1675907 A1	05-07-2006
		WO 2005047391 A1	26-05-2005
		JP 2007510008 T	19-04-2007
		KR 20060109470 A	20-10-2006
		US 2007055017 A1	08-03-2007