

(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
14. Dezember 2006 (14.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/131229 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

Nicht klassifiziert

Ekkehart [DE/DE]; Neulussheimerstr. 43, 01465 Langebrück (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/005093

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

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. Mai 2006 (27.05.2006)

(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, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30) Angaben zur Priorität:

102005026484.0 9. Juni 2005 (09.06.2005) DE
102006018602.8 21. April 2006 (21.04.2006) DE

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

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: FLAME-RESISTANT COATED MOLDED POLYCARBONATE ARTICLES

(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE BESCHICHTETE POLYCARBONAT-FORMKÖRPER

(57) Abstract: The invention relates to a multilayered product (composite material) in which the first layer represents a layer that is optically tight in the infrared range while the second layer contains a polymer (plastic) as a substrate. The invention further relates to a method for improving the flame resistance of polymeric molded articles, a method for manufacturing said multilayered products, and components comprising said multilayered products.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrschichtiges Erzeugnis (Composite-Material), wobei die erste Schicht eine im Infrarotbereich optisch dichte Schicht ist, und wobei die zweite Schicht ein Polymer (Kunststoff) als Substrat enthält. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verbesserung der Flammwidrigkeit von Formkörpern aus Polymeren sowie ein Verfahren zur Herstellung der mehrschichtigen Erzeugnisse sowie Bauteile, welche die genannten mehrschichtigen Erzeugnisse enthalten.

WO 2006/131229 A2

Flammwidrige beschichtete Polycarbonat- Formkörper

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrschichtiges Erzeugnis (Composite-Material), wobei die erste Schicht eine im Infrarotbereich optisch dichte Schicht ist, und wobei die zweite Schicht ein Polymer (Kunststoff) als Substrat enthält. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verbesserung der Flammwidrigkeit von Formkörpern aus Polymeren sowie ein Verfahren zur Herstellung der mehrschichtigen Erzeugnisse sowie Bauteile, welche die genannten mehrschichtigen Erzeugnisse enthalten.

Es existiert eine Vielfalt von technischen Lösungen zum Flammschutz von brennbaren Materialien, wie Kunststoffen (Polymeren) und verwandten Werkstoffen wie Holz, Papier, etc. Weit verbreitet ist der Einsatz von Additiven, aber auch der von reaktiv veränderten Matrixsystemen. Die Realisierung von Flammschutz durch Beschichtungen, ohne den Werkstoff zu verändern, wird in einigen Anwendungen durch intumeszierende Anstriche oder intumeszierenden Gelcoatings realisiert.

Beschichtungen werden insbesondere bei Werkstoffen eingesetzt, bei denen es nicht möglich ist, flammschützende Substanzen im Material zu inkorporieren, wie z.B. Holz, Duroplaste oder Stahl, sind jedoch nicht auf diese Materialklassen beschränkt. Erfolgreiche Systeme basieren meist auf dem Prinzip der Intumeszenz, dass heißt bei erhöhten Temperaturen blähen die Beschichtungen zu einem thermisch und mechanisch stabilen, multizellulären thermisch isolierenden Char auf. Daneben gibt es noch wärmeisolierende Beschichtungen. All diese Systeme beruhen auf dem Prinzip der Wärmeisolation.

Als Mängel der bisherigen Lösungen sind insbesondere zu benennen: ein ungünstiges Preis-Leistungsverhältnis, der Einsatz von ökologisch problematischen Flammschutzmitteln und ein unzureichendes Eigenschaftsprofil für die Verwendung von Polymeren in neuen Anwendungen. Die Einführung neuer Brandschutzanforderungen und -vorschriften definieren einen ständigen Bedarf, Brandschutzsysteme weiterzuentwickeln und neue Strategien zu deren Realisierung aufzuzeigen. Derzeit sind folgende Anforderungen herauszustellen: a) Realisierung von halogenfreien Flammschutz, b) effektiver Flammschutz mit möglichst geringen Flammschutzmitteleinsatz und c) Flammschutz bei hoher externer Wärmebestrahlung.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polymere mit verbesserter Flammwidrigkeit zu Verfügung zu stellen, wobei es sich um einen halogenfreien Flammschutz handeln soll und der Flammschutz möglichst effektiv sein soll, d.h. mit möglichst geringen Flammschutzmitteleinsatz sowie darüber hinaus soll Flammschutz bei hoher externer Wärmebestrahlung gewährleistet sein. Im Falle von Composite-Materialien mit mehrschichtigen Aufbau müssen die Schichten gut

haften bzw. geringe mechanische Spannungen aufweisen und ggf. an der Oberfläche befindliche Schichten müssen die Oberflächenstrukturen des Substrats gut abbilden.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich die Flammwidrigkeit von Formkörpern aus Polymeren, insbesondere solcher auf Basis von Thermoplasten durch die nachfolgend beschriebene

- 5 Beschichtung mit einer im Infrarotbereich optisch dichten Schicht aus Metall entscheidend verbessern lässt.

Metallische Beschichtungen auf Polymerwerkstoffen mittels ECD-(electro-coating deposition), PVD-(physical vapour deposition) und CVD-(chemical vapour deposition) Verfahren sind in verschiedenen Anwendungsgebieten seit langem bekannt.

- 10 Dies trifft insbesondere für elektrisch leitfähige Schichten (z.B. Kupfer) auf Polymeren (Platten bzw. Folien) zu. Hier befinden sich metallische Schichten seit mehreren Jahrzehnten (Leiterplatten) bzw. seit ca. einem Jahrzehnt (Multilayer-PCBs) im industriellen Masseneinsatz. Physikalisch relevante Größe, die das unbeschichtete Substrat nicht besitzt, ist die elektrische Leitfähigkeit.
- 15 Auch bei optischen Anwendungen, z.B. Aluminiumschichten für Scheinwerferreflektoren, finden sich Metallschichten auf Polymeren seit mehreren Jahrzehnten in Massenprodukten wieder. Physikalisch relevante Größe, die das unbeschichtete Substrat nicht besitzt, ist das (höhere) Reflexionsvermögen im sichtbaren Spektralgebiet.

- 20 Gleiches gilt für Barrièreschichten aus Metall, die, teilweise in Kombination mit anderen Schichten, Verpackungsmaterial (z.B. Polymerfolien) licht- und wasserdampfdicht versiegeln (z.B. Lebensmittelverpackungen für gefriergetrockneten Kaffee). Physikalisch relevante Größe, die das unbeschichtete Substrat nicht besitzt, ist das geringere Transmissionvermögen im sichtbaren Spektralbereich sowie die bessere Wasserdampfsperrfähigkeit.

- 25 Weitere Anwendungen von metallischen Schichten auf Polymerwerkstoffen gibt es auf dem Gebiet der elektro-magnetischen Abschirmung, z.B. für Handy-Gehäuse. Physikalisch relevante Größe, die das unbeschichtete Substrat nicht besitzt, ist die Sperrfähigkeit von elektromagnetischen Wellen.

Im Bereich des Brand- bzw. Flammschutzes sind keine Anwendungen von metallischen Beschichten bekannt.

- 30 Gegenstand der Erfindung ist daher ein mehrschichtiges Erzeugnis (Composite-Material), wobei die erste Schicht (S1) eine im Infrarotbereich optisch dichte Schicht ist, und wobei die zweite

Schicht (S2) ein Polymer (Kunststoff) als Substrat enthält. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verbesserung der Flammwidrigkeit von Formkörpern aus Polymeren, ein Verfahren zur Herstellung der mehrschichtigen Erzeugnisse sowie Bauteile, welche die genannten mehrschichtigen Erzeugnisse enthalten.

- 5 Die metallische Beschichtung zur Verbesserung des Flammenschutzes basiert dabei auf dem Prinzip der Erhöhung des Reflexionsvermögens in dem für den Flammenschutz relevanten Strahlungsbereich (NIR bis IR, 0,5 bis 10 µm Wellenlänge). Dadurch kann typischerweise eine Reduktion der absorbierten Energie bezüglich der Wärmestrahlung einer Wärmequelle auf kleiner 60 %, vorzugsweise auf kleiner 5 %, gegenüber nicht für den Flammenschutz modifizierten und unbeschichteten Polymerwerkstoffen erreicht werden.

Aufbau der ersten Schicht (S1)

Unter einer im Infrarotbereich optisch dichten Schicht wird im Rahmen dieser Erfindung eine solche Schicht verstanden, die bei Annahme eines Schwarzkörperstrahlers von 1300 K eine über den Spektralbereich 0,5 µm - 10 µm integrale Reflektivität größer als 35 %, bevorzugt größer 40 %, 15 besonders bevorzugt größer 95 %, aufweist.

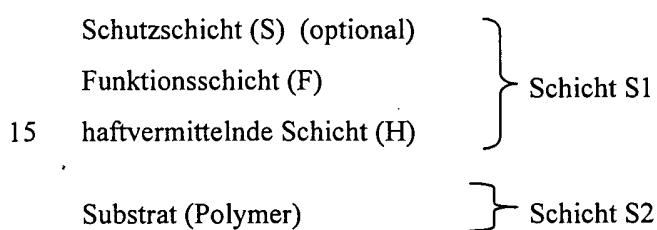
Vorzugsweise ist die Schicht S1 aus Metall oder einem anderen integral hinreichend IR-reflektierenden Material aufgebaut. Als Metall für eine solche Schicht S1 sind grundsätzlich alle Metalle geeignet, insbesondere ist das Metall der Schicht S1 ausgewählt aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5. Hauptgruppe oder der 1., 6. oder 8. Nebengruppe, bevorzugt sind Kupfer, Aluminium, Gold, Silber, Chrom und Nickel, besonders bevorzugt werden Kupfer, Aluminium und Chrom eingesetzt. Es können auch Legierungen aus mindestens zwei der genannten Metalle oder auch Edelstahl eingesetzt werden. Andere hinreichend IR-reflektierende Materialien für den Aufbau der Schicht S1 sind die Gruppe der Hartstoffsichten, wie beispielsweise und bevorzugt TiN (Titannitrid).

Die Schicht S1 muss im Infrarotbereich optisch dicht sein, was typischerweise eine Schichtdicke dicker von 3 nm bis 10000 nm, bevorzugt von 5 nm – 1000 nm, besonders bevorzugt von 5 nm bis 600 nm erfordert, um die Flammenschutzwirkung auf Basis der integralen IR-Reflexion überall in gleicher Qualität zu realisieren.

- 30 Als Verfahren für die Beschichtung des Polymers mit einer Schicht S1 kommen alle Verfahrensklassen der Dünnschichttechnik, also PVD- (physical vapor deposition), ECD- (electro-coating deposition), CVD- (chemical vapor deposition) Verfahren und Sol-Gel-Techniken, insbesondere

das Verdampfen, das Sputtern (Katodenerstörung), das Tauch-, Schleuder- und Sprühbeschichten sowohl für die Direktbeschichtung als auch für die Beschichtung aufzulaminierender oder aufzuklebender Folien oder Platten in Betracht. Bevorzugt geeignete Verfahren sind PVD (physical vapor deposition) -Prozesse, oder ECD (electro-coating deposition)-Verfahren. Besonders bevorzugt wird das PVD (physical vapor deposition)-Verfahren, insbesondere das Elektronenstrahlverdampfen und das PVD-Sputtern, höchst bevorzugt das Elektronenstrahlverdampfen angewendet.

Um hohe Anforderungen bei der Anwendung (insbesondere bezüglich Haftfestigkeit, Flammenschutz-Funktionalität, Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse, Kratzfestigkeit) zu erfüllen, erfolgt die Ausführung der Beschichtung vorzugsweise in einem mehrstufigen Behandlungs- bzw. Beschichtungsprozess. Die erfindungsgemäße Beschichtung umfasst daher in einer bevorzugten Ausführungsform eine haftvermittelnde Schicht (H), eine Funktionsschicht (F) und gegebenenfalls eine Schutzschicht (S), so dass der folgende Schichtaufbau resultiert:



Die haftvermittelnde Schicht (H) besteht aus einem Metall wie Chrom, Nickel, einer Nickel/Chrom-Legierung oder aus Edelstahl, bevorzugt besteht die haftvermittelnde Schicht aus Chrom. Die haftvermittelnde Schicht (H) weist Schichtdicken von 1 nm bis zu 200 nm, bevorzugt 20 3 nm bis 150 nm, besonders bevorzugt 5 nm bis 100 nm auf. Bei größerer Schichtdicke kann die haftvermittelnde Schicht selbst auch funktionstragend sein. Bevorzugt in Kombination mit einer Aktivierung der Substratoberfläche (insbesondere in ununterbrochener Prozessfolge) wird durch die haftvermittelnden Schicht (H) eine hinreichende Verankerung der nachfolgenden Funktionsschicht (F) auf dem Substrat erzielt.

25 Die Funktionsschicht (F) besteht aus einem möglichst gut wärmereflektierenden Material, wie beispielsweise und bevorzugt einem Metall oder einem anderen integral hinreichend IR-reflektierenden Material. Insbesondere ist das Material der Funktionsschicht ist ausgewählt aus einem Metall der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 30 5. Hauptgruppe oder der 1., 6. oder 8. Nebengruppe, insbesondere bevorzugt sind Aluminium, Kupfer, Gold, Silber, Chrom und Nickel, höchst bevorzugt wird Kupfer eingesetzt. Ebenso geeignet sind Legierungen aus mindestens zwei der genannten Metalle, insbesondere Nickel/Chrom-Legierung, sowie Edelstahl und Hartschichten, wie beispielsweise Titannitrid (TiN). Die Funkti-

onsschicht muss im Infrarotbereich optisch dicht sein, was typischerweise eine Schichtdicke dicker von 3 nm bis 10000 nm, bevorzugt von 5 nm – 1000 nm, besonders bevorzugt von 5 nm bis 600 nm erfordert, um die Flammenschutzwirkung überall in gleicher Qualität zu realisieren. Die genauen Schichtdickenanforderungen, um eine über den Spektralbereich von 0,5 µm bis 10 µm integrale Reflektivität größer als 35 %, bevorzugt größer als 40%, besonders bevorzugt größer als 95 % (bei Annahme eines schwarzen Strahlers mit 1300 K als Wärmequelle) zu erhalten, variieren entsprechend der spezifischen Reflektionseigenschaften des für die Funktionsschicht verwendeten Metalls. Beispielsweise resultiert im Fall von Kupfer eine Schichtdicke von 5 nm in einer integralen Reflektivität von 38 % (bei Einsatz einer 5 nm dicken Chrom Schicht als haftvermittelnde Schicht (H)). Eine Schichtdicke von 500 nm resultiert im Falle von Kupfer in einer Reflektivität von 96,8 % (bei Einsatz einer 100 nm dicken Chrom Schicht als haftvermittelnde Schicht (H)), siehe das Ausführungsbeispiel. Bei der Verwendung von Gold als Metall der Funktionsschicht (F) resultiert eine Schichtdicke von 5 nm in einer entsprechenden integralen Reflektivität von 49 % (bei Einsatz einer 5 nm dicken Chrom Schicht als haftvermittelnde Schicht (H)) und eine Gold-Schichtdicke von 500 nm in einer Reflektivität von 97,6 % (bei Einsatz einer 100 nm dicken Chrom Schicht als haftvermittelnde Schicht (H)).

Gegebenenfalls und bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Beschichtung eine Schutzschicht (S), vorzugsweise auf Basis eines oxidischen Materials oder Metalloxides oder einer Hartschicht,. Bevorzugt besteht die Schutzschicht (S) aus mindestens einer Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 und Hartschichten wie beispielsweise Titannitrid (TiN). Besonders bevorzugt besteht die Schutzschicht aus SiO_2 . Die Schutzschicht hat typischerweise eine Schichtdicke von 10 nm bis 1000 nm, bevorzugt von 15 nm – 500 nm, besonders bevorzugt von 50 nm bis 150 nm. Die Schutzschicht bringt den Vorteil, dass negative Langzeiteinflüsse (zum Beispiel Korrosion des Metalls) vermieden werden bzw. dass eine hohe Kratzfestigkeit der Beschichtung und somit eine hohe Kratzfestigkeit der Oberfläche des Composite-Materials erreicht wird. Die Schutzschicht ist besonders dann vorteilhaft, wenn die Funktionsschicht aus einem Metall aufgebaut ist, welches nicht selbstpassivierend gegen Abbau (beispielsweise im Falle von Kupfer u.a. Bildung von Grünspan) und kratzfest ist, was beispielsweise bei Kupfer der Fall ist.

Neben der eigentlichen Flammeschutzfunktion können weitere Eigenschaften wie Haftvermittlung, Hermetisierung, Barrierefunktion, Kratzfestigkeit und Dekoration durch Einzelschichten oder den Schichtverbund realisiert werden.

Als Beschichtungsverfahren zur Beschichtung des Substrats (Polymers) mit einer haftvermittelnden Schicht (H), einer Funktionsschicht (F) und gegebenenfalls einer Schutzschicht (S) kommen alle Verfahrensklassen der Dünnschichttechnik, also PVD- und CVD Verfahren und Sol-Gel-

Techniken, im einzelnen insbesondere das Verdampfen, das Sputtern (Kathodenerstäubung), das Tauch-, Schleuder- und Sprühbeschichten sowohl für die Direktbeschichtung als auch für die Beschichtung aufzulaminierender oder aufzuklebender Folien oder Platten in Betracht. Außerdem ist die Verfahrensklasse der ECD-Verfahren, insbesondere für dickere Schichten und reine Metallisierungen als geeignet zu nennen. Bevorzugt wird das PVD (physical vapor deposition)-Verfahren, insbesondere das Elektronenstrahlverdampfen und das PVD-Sputtern, besonders bevorzugt das Elektronenstrahlverdampfen angewendet.

Die Beschichtung selbst muss in jedem Falle auf den Grundwerkstoff (Material) und seine Ausprägung (Formkörper oder Folie) angepasst werden. Insofern stellt das weiter unten beschriebene Ausführungsbeispiel nur eine der möglichen Ausprägungen dar, um das Anforderungsprofil abzudecken.

Ein vorzugsweise vorhandener, der eigentlichen Beschichtung vorgelagerter Schritt bewirkt die Reinigung bzw. Aktivierung der Substratoberfläche. Diese Reinigung bzw. Aktivierung der Substratoberfläche erfolgt bevorzugt durch eine ionengestützte Aktivierung in einem Ar/O₂ Gemisch oder durch plasmaaktivierte Prozesse oder mittels nasschemischer Aktivierungsschritte. Besonders bevorzugt erfolgt diese Reinigung bzw. Aktivierung der Substratoberfläche durch eine ionengestützte Aktivierung in einem Ar/O₂ Gemisch.

Aufbau der zweiten Schicht (S2), „Substrat“

Als Substrat sind für das erfindungsgemäße Verfahren grundsätzlich alle Polymere geeignet, das heißt Thermoplaste, Duroplaste und auch Kautschuke. Erfindungsgemäß einsetzbare Polymere sind beispielsweise aufgeführt in Saechting, Kunststoff-Taschenbuch, Ausgabe 26, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1995.

Als Thermoplaste seien beispielhaft genannt Polystyrol, Polyurethan, Polyamid, Polyester, Polyacetal, Polyacrylat, Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol-acrylnitril sowie Copolymeren auf Basis der genannten Polymere und Mischungen der genannten Polymere und Copolymeren oder mit weiteren Polymeren.

Geeignete Kautschukartige Polymere sind beispielsweise Polyisopren, Polychloropren, Styrol-Butadien-Kautschuk, gummiartige ABS-Polymeren sowie Copolymeren aus Ethylen und mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylacetat, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Propylen.

Weiter können als Polymere auch Harze wie ungesättigte Polyester, Epoxidharzmassen, Acrylate, Formaldehydharze verwendet werden.

Zum Aufbau der zweiten Schicht (Substrat) werden bevorzugt Thermoplasten, insbesondere solche, die auf Polycarbonat basieren, also Polycarbonat enthalten oder hieraus bestehen, eingesetzt.

Besonders bevorzugte Thermoplasten sind Zusammensetzungen, welche als Komponente A aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat enthalten und als Komponente B 5 mindestens ein weiteres Polymerisat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinyl(co)polymerisaten, kautschukmodifizierten Vinyl(co)polymerisaten und Polyester enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist somit die Schicht S2 eine Polycarbonat-Zusammensetzung enthaltend

- A) 40 - 100 Gew.-Teile, bevorzugt 60 - 95 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 65 - 85 Gew.-
10 Teile aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,
- B) 0 - 40 Gew.-Teile, bevorzugt 2 - 30 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 4 – 25 Gew.-Teile eines Polymerisats ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinyl(co)polymerisaten, kautschukmodifizierten Vinyl(co)polymerisaten und Polyester,
- C) 0 bis 5 Gew.-Teile, 0 bis 1 Gew.-Teile, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile, 15 insbesondere bevorzugt von 0,2 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin, wobei sich diese Mengenangaben bei Einsatz eines Koagulats, Präcompounds oder Masterbatches auf das reine fluorierte Polyolefin beziehen,
- D) 0 – 20 Gew.-Teile, bevorzugt 5 - 17 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 8 – 15 Gew.-Teile flammhemmende Zusätze, und
- 20 E) 0 - 25 Gew.-Teile, bevorzugt 0,01 - 20, besonders bevorzugt 0,1 – 5 Gew.-Teile weitere Polymere und/oder Polymeradditive,

wobei alle Gewichtsteilangaben in der vorliegenden Anmeldung so normiert sind, dass die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten in der Zusammensetzung 100 ergeben.

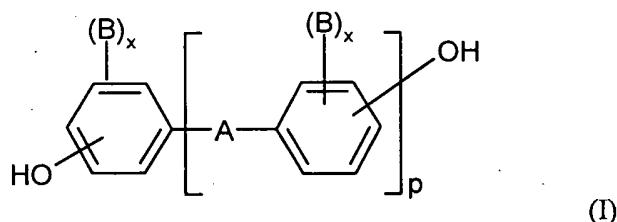
Komponente A

25 Als Thermoplasten sind beispielsweise und bevorzugt aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate erfundungsgemäß geeignet. Diese sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren wie beispielsweise dem Phasengrenzflächen- oder dem Schmelze-polymerisationsverfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie

die DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z.B. DE-A 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrüchern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

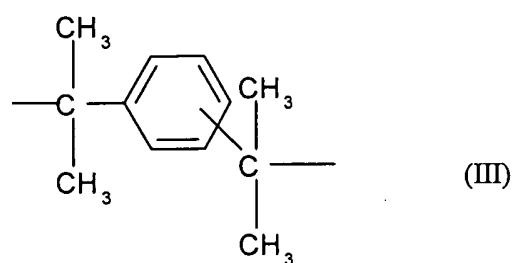
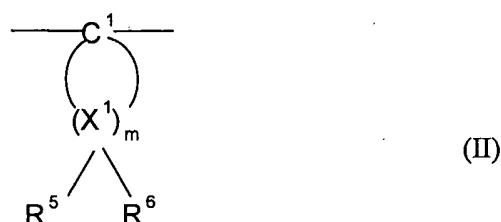
Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



wobei

A eine Einfachbindung, C₁ bis C₅-Alkylen, C₂ bis C₅-Alkylen, C₅ bis C₆-Cycloalkylen, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ bis C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls 15 Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können

oder ein Rest der Formel (II) oder (III) darstellen,



- B jeweils C₁ bis C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom
- x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- p 1 oder 0 sind, und
- 5 R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁ bis C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- X¹ Kohlenstoff und
- m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.
- 10 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.
- 15 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol-A).
- 20 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.
- Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate (Komponente A) geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-
- 25 Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%,
- 30 bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

- 5 Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (beispielsweise US-A 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-A 3 334 782 beschrieben.
- 10

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenolen.

- Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten
15 sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Es können auch Gemische aromatischer Dicarbonsäuredihalogenide eingesetzt werden, besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

- 20 Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mit verwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁ bis C₂₂-Alkylgruppen oder durch
25 Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂ bis C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mol Dicarbonsäuredichloride.

- 30 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-A 2 940 024 und DE-A 3 007 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise drei- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3'-,4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretetra-chlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretetra-chlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder drei- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-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-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxy-phenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den 15 Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktur-einheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die 20 Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykon-densat vorliegen.

Die thermoplastischen, aromatischen Poly(ester)carbonate haben mittlere gewichtsgemittelte Mo-lekulargewichte (M_w , gemessen z.B. durch Ultrazentrifuge, Streulichtmessung bzw. Gel-permeationschromatographie) von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 15.000 bis 80.000, besonders bevorzugt 17.000 bis 40.000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden..

Komponente B

30 Bevorzugte kautschukmodifizierte Vinyl(co)polymerisate sind Ppropfpolymerisate von mindestens einem Vinylmonomeren auf mindestens einen Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur <10°C als Ppropfgrundlage, insbesondere solche Ppropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 70 Gew.-% Monomeren einer Mischung aus

B.1.1 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

B.1.2 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 45 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleimid) auf

B.2 95 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 10 Gew.-%, insbesondere 80 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer, Kautschuke mit Glasübergangstemperaturen <10°C, vorzugsweise <0°C, besonders bevorzugt <-20°C als Ppropfgrundlage.

Die Ppropfgrundlage hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d₅₀-Wert) von 0,05 bis 10 µm, vorzugsweise 0,1 bis 5 µm, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 µm.

Die mittlere Teilchengröße d₅₀ ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind Styrol und Acrylnitril.

Für die Ppropfpolymerisate geeignete Ppropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke sowie Kompositkautschuke, bestehend aus zwei oder mehr der zuvor genannten Systeme.

- Bevorzugte Pfropfgrundlagen sind Dienkautschuke. Dienkautschuke im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche z.B. auf Basis Butadien, Isopren etc. oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren, wie beispielsweise Butadien/Styrol-Copolymerisate, mit der Maßgabe, dass
- 5 die Glasübergangstemperatur der Pfropfgrundlage <10°C, vorzugsweise <0°C, besonders bevorzugt <-10°C liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

- Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-A 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-A
10 12 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage beträgt vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 40 Gew.-%.

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage wird bei 25°C in Toluol bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

- 15 Die Pfropfcopolymerisate können durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation hergestellt werden. Vorzugsweise werden sie durch Emulsions- oder Massepolymerisation hergestellt.

- Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-A
20 4 937 285 hergestellt werden.

- Als Pfropfgrundlage geeignete Acrylatkautschuke sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäure-alkylestern, gegebenenfalls auch Copolymerisate mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-,
25 Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

- Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Mono-carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie Ethylen-glycoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie

Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfgrundlage.

- 10 Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens drei ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Ppropfgrundlage zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien.

- 15 Bevorzugte Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Ppropfgrundlagen sind Silikonkautschuke mit ppropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 und DE-A 3 631 539 beschrieben werden.

- 20 Bevorzugt geeignete Vinyl(Co)Polymerisate sind solche Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromatene, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁ bis C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

- 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% Vinylaromatene und/oder kernsubstituierten Vinylaromatene wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁ bis C₈)-Alkylester wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

- 30 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate sind harzartig und thermoplastisch.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril sowie Polymethylmethacrylat.

Die (Co)Polymerisate sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

Bevorzugt geeignete Polyester sind aromatische Polyester, insbesondere Polyalkylenphthalate. Es handelt sich um Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenphthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenphthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenphthalate können neben Ethylenglykol- oder Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 25 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxypheynyl)-propan (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

30 Die Polyalkylenphthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen drei- oder vierwertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-A 1 900 270 und US-PS

3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-%, Polybutylenterephthalat und 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 100 Gew.-%, Polyethylenterephthalat. Besonders bevorzugt ist Polyethylenterephthalat.

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Komponente C

15 Als sogenannte Antidrippingmitteln, welche die Neigung des Materials zum brennenden Abtropfen im Brandfall verringern, kommen in den Polycarbonat-Zusammensetzungen ggf. fluorierten Polyolefine (Komponente C) zum Einsatz.

Fluorierte Polyolefine sind bekannt und beispielsweise in der EP-A 0 640 655 beschrieben. Sie werden zum Beispiel unter der Marke Teflon® 30N von DuPont vertrieben.

20 Die fluorierten Polyolefine können sowohl in reiner Form als auch in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der fluorierten Polyolefine mit Emulsionen der Ppropfpolymerisate oder mit einer Emulsion eines Copolymerisats (gemäß Komponente B), vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril-Basis oder Polymethylmethacrylat-Basis eingesetzt werden, wobei das fluorierte Polyolefin als Emulsion mit einer Emulsion des Ppropfpolymerisats oder des Copolymerisats gemischt und anschließend koaguliert wird.

Weiterhin können die fluorierten Polyolefine als Präcompound mit dem Ppropfpolymerisat oder einem Copolymerisat, vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril- oder Polymethylmethacrylat-Basis, eingesetzt werden. Die fluorierten Polyolefine werden als Pulver mit einem Pulver oder Granulat des Ppropfpolymerisats oder Copolymerisats vermischt und in der Schmelze im allgemeinen bei

Temperaturen von 200 bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenkettern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken compoundiert.

Die fluorierten Polyolefine können auch in Form eines Masterbatches eingesetzt werden, der durch Emulsionspolymerisation mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomers in Gegen-

- 5 wart einer wässrigen Dispersion des fluorierten Polyolefins hergestellt wird. Bevorzugte Monomerkomponenten sind Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und deren Gemische. Das Polymerisat wird nach saurer Fällung und nachfolgender Trocknung als rieselfähiges Pulver eingesetzt.

Die Koagulate, Präcompounds oder Masterbatches besitzen üblicherweise Gehalte an fluoriertem Polyolefin von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 80 Gew.-%, insbesondere 8 bis 60 Gew.-%.

- 10 Die zuvor genannten Einsatzkonzentrationen der Komponente C beziehen sich auf das fluorierte Polyolefin.

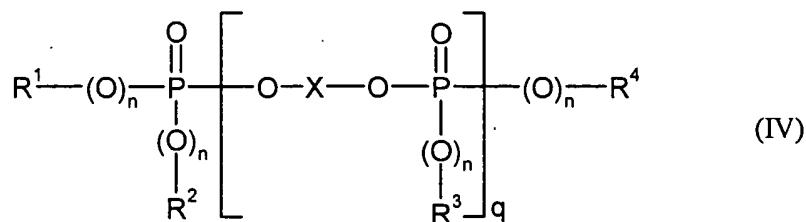
Komponente D

Als Komponente D können die Polycarbonatzusammensetzungen flammhemmende Zusätze enthalten.

- 15 Als flammhemmende Zusätze kommen insbesondere und bevorzugt bekannte phosphorhaltige Verbindungen wie monomere und oligomere Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine, Phosphoramidate und Phosphazene, Silikone und ggf. fluorierte Alkyl- oder Arylsulfonsäuresalze in Frage.

Phosphorhaltige Flammenschutzmittel D im erfindungsgemäßen Sinne sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammeschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

- 25 Bevorzugte Mono- und oligomere Phosphor- bzw. Phosphonsäureester sind Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IV)



worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁ bis C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁ bis C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C₅ bis C₆-Cycloalkyl, C₆ bis C₂₀-Aryl oder C₇ bis C₁₂-Aralkyl,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1,

q 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

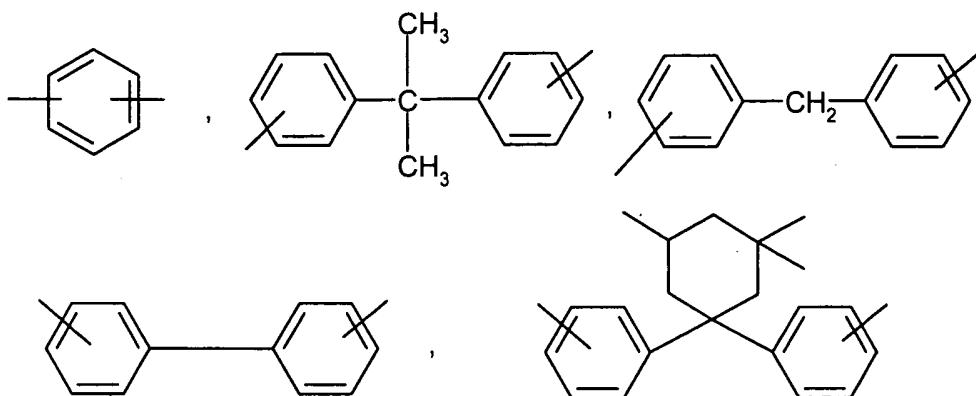
Bevorzugt stehen R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für C₁ bis C₄-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl. Die aromatischen Gruppen R¹, R², R³ und R⁴ können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C₁ bis C₄-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (IV) bedeutet bevorzugt einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich bevorzugt von Diphenolen der Formel (I) ab.

n in der Formel (IV) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q steht für Werte von 0 bis 30, bevorzugt 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6, ganz besonders bevorzugt 1,1 bis 1,6.

X steht besonders bevorzugt für



oder deren chlorierte oder bromierte Derivate, insbesondere leitet sich X von Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A oder Diphenylphenol ab. Besonders bevorzugt leitet sich X von Bisphenol A ab.

- 5 Als erfindungsgemäße Komponente D können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden.

Phosphorverbindungen der Formel (IV) sind insbesondere Tributylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, Resorcin verbrücktes Diphosphat und Bisphenol A 10 verbrücktes Diphosphat. Der Einsatz von oligomeren Phosphorsäureestern der Formel (IV), die sich vom Bisphenol A ableiten, ist insbesondere bevorzugt.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Die mittleren q-Werte können bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für q berechnet werden.

- 20 Weiterhin können Phosphonatamine und Phosphazene, wie sie in WO 00/00541 und WO 01/18105 beschrieben sind, als Flammenschutzmittel eingesetzt werden.

Die Flammenschutzmittel können allein oder in beliebiger Mischung untereinander oder in Mischung mit anderen Flammenschutzmitteln eingesetzt werden.

Komponente E

Als Komponente E können die Polycarbonatzusammensetzungen weitere Polymere und/oder Polymeradditive enthalten.

Beispiele für weitere Polymere sind insbesondere solche, die im Brandgeschehen durch Unterstützung der Ausbildung einer stabilen Kohleschicht, synergistische Wirkung zeigen können. Bevorzugt sind dieses Polyphenylenoxide und -sulfide, Epoxid- und Phenolharze, Novolake und Polyether.

Als mögliche Polymeradditive können zum Einsatz kommen Stabilisatoren (wie beispielsweise Hitze- und Hydrolysestabilisatoren, Lichtstabilisatoren), Fließ- und Verarbeitungshilfsmittel, Gleit- und Entformungsmittel (beispielsweise Pentaerythrittrastearat), UV-Absorber, Antioxidantien, Antistatika, Konservierungsmittel, Haftvermittler, faser- oder teilchenförmige Füllstoffe und Verstärkungsstoffe (z.B. ein Silikat wie Talk oder Wollastonit), Farbstoffe, Pigmente, Nukleierungsmittel, Schlagzähmodifikatoren, Verschäumungsmittel, Verarbeitungshilfsmittel, feinteilige (d.h. mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 200 nm) anorganische Zusätze, weitere flammhemmende Zusätze und Mittel zur Verringerung der Rauchentwicklung sowie Mischungen aus den genannten Additiven.

Die erfindungsgemäßen Formteile der Schicht S2 (Substrat) werden hergestellt, indem man die jeweiligen Komponenten A bis -E in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenkettern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert. Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur. Die so erzeugten Zusammensetzungen werden dann zur Herstellung von Formteilen jeder Art verwendet. Diese können beispielsweise durch Spritzguss, Extrusion und Blasformverfahren hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien.

Beispiele für solche Formteile sind Folien, Profile, Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer; für Büromaschinen wie Monitore, Drucker, Kopierer; weiterhin Platten, Rohre, Elektroinstallationskanäle, Profile für den Bausektor, Innenausbau und Außenanwendungen; Teile aus dem Gebiet der Elektrotechnik wie Schalter und Stecker sowie Automobilinnen- und -außenteile.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formteilen verwendet werden:

- Innenausbauten für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge, Busse und Automobile, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und –Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Formteile für Sanitär- und Badausrüstungen, und Gehäuse für Gartengeräte.

Die folgenden Beispiele dienen ausschließlich der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Es wurden Formkörper aus verschiedenen Polymeren (Schicht S2, Substrat) nach dem PVD-Verfahren (Elektronenstrahl-Verdampfen) mit dem in Tabelle 1 gezeigten mehrschichtigen System (Schicht S1) beschichtet. Die Reinigung bzw. Aktivierung der Substratoberfläche erfolgte dabei 5 durch eine ionengestützte Aktivierung in einem Ar/O₂ Gemisch.

Die Schicht S1-I bzw. S1-II wurde in einer Clusterbeschichtungsanlage der Firma VON ARDENNE Anlagentechnik durch Elektronenstrahlverdampfen (plasmafreies PVD Verfahren) bei einem Druck von ca. $2,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und mit Depositionsraten von 0,5 - 1,0 nm/s aufgedampft. Das Aufbringen der jeweiligen Beschichtung erfolgte direkt nach einer kurzen Vorbehandlung/Aktivierung der Substratoberfläche mit Argon- und Sauerstoffionen, ohne Vakuumunterbrechung und ohne Substratkühlung. 10

Tabelle 1: Aufbau der Schicht S1 der Composite-Formkörper

Aufbau der Schicht S1	S1-I		S1-II	
	Zusammensetzung	Dicke	Zusammensetzung	Dicke
Schutzschicht (S)	SiO ₂	100 nm	-	-
Funktionsschicht (F)	Cu	500 nm	Ni	27 µm
Haftvermittelnde Schicht (H)	Cr	100 nm	Cr	60 nm
Eingesetzt in	Beispiele 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 16 und 18:		Vergleichsbeispiel 17	

15 Die eingesetzten Formkörper waren aus den nachfolgend aufgeführten Polymeren Materialien aufgebaut. Im Falle der PC/ABS-Zusammensetzungen der (Vergleichs-)Beispiele 5 bis 18 wurden zu deren Herstellung auf einem Zweischneckenextruder (ZSK-25) (Fa. Werner und Pfleiderer) die in Tabelle 3 aufgeführten Einsatzstoffen bei einer Drehzahl von 225 U/min und einem Durchsatz von 20 kg/h bei einer Maschinentemperatur von 260°C compoundiert und granuliert und dann 20 wurden die fertigen Granulate auf einer Spritzgussmaschine zu den entsprechenden Probekörpern verarbeitet (Massetemperatur 260°C, Werkzeugtemperatur 80°C, Fließfrontgeschwindigkeit 240 mm/s).

Komponente A1

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von $\eta_{rel} = 25$ 1,275, gemessen in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente A2

Verzweigtes Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von $\eta_{rel} = 1,34$, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei $25^\circ C$ und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml, welches durch Einsatz von 0,3 mol-% Isatinbiscresol bezogen auf die Summe aus Bisphenol A und

- 5 Isatinbiscresol verzweigt wurde.

Komponente A3

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von $\eta_{rel} = 1,20$, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei $25^\circ C$ und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente A4

- 10 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von $\eta_{rel} = 1,288$, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei $25^\circ C$ und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B1

- ABS-Polymerisat, hergestellt durch Emulsions-Polymerisation von 43 Gew.-% bezogen auf das ABS-Polymerisat einer Mischung aus 27 Gew.-% Acrylnitril und 73 Gew.-% Styrol in Gegenwart 15 von 57 Gew.-% bezogen auf das ABS-Polymerisat eines teilchenförmig vernetzten Polybutadien-kautschuks (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,35 \mu m$).

Komponente B2

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/ Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei $20^\circ C$).

- 20 Komponente B3

ABS-Polymerisat hergestellt durch Masse-Polymerisation von 82 Gew.-% bezogen auf das ABS-Polymerisat einer Mischung aus 24 Gew.-% Acrylnitril und 76 Gew.-% Styrol in Gegenwart von 18 Gew.-% bezogen auf das ABS-Polymerisat eines Polybutadien--Styrol-Blockcopolymer-kautschuks mit einem Styrolgehalt von 26 Gew.-%. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht 25 w des freien SAN-Copolymeranteils im ABS-Polymerisat beträgt 80000 g/mol (gemessen per GPC in THF). Der Gelgehalt des ABS-Polymerisats beträgt 24 Gew.-% (gemessen in Aceton).

Komponente C1

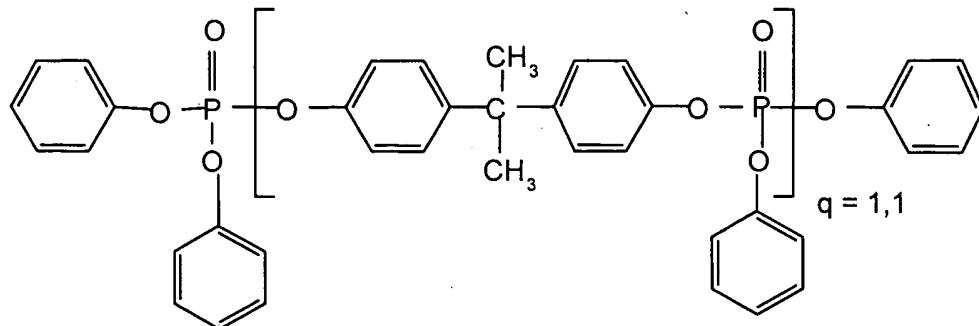
Polytetrafluorethylen-Pulver, CFP 6000, Fa. Du Pont.

Komponente C2

- 30 Teflon-Masterbatch aus 50 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat und 50 Gew.-% PTFE (Blendex® 449, GE Speciality Chemicals, Bergen op Zoom, Niederlande)

Komponente D1

Bisphenol-A basierendes Oligophosphat

Komponente D2

- 5 Triphenylphosphat, Disflamoll TP® der Lanxess GmbH Deutschland.

Komponente E1

Pentaerythrityltrastearat

Komponente E2

Phosphitstabilisator, Irganox® B 900, Fa. Ciba Speciality Chemicals.

10 Komponente E3

Aluminimumoxidhydroxid, mittlere Teilchengröße d_{50} ist ca. 20 - 40 nm (Pural® 200, Fa. Sasol, Hamburg).

Komponente E4

15 Talk, Luzenac® A3C der Firma Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH mit einem MgO-Gehalt von 32 Gew.-%, einem SiO₂-Gehalt von 61 Gew.-% und einem Al₂O₃-Gehalt von 0,3 Gew.-%.

Die in den folgenden Tabellen 2 und 3 dargestellten Eigenschaften Entzündungszeit („time to ignition“) und FIGRA (peak of heat release rate / time of peak of heat release rate) der erfundungsge-mäß beschichteten Formkörper sowie der entsprechenden unbeschichteten Formkörper wurden im
20 Cone Calorimeter bei 50 kW m⁻² nach ISO 5660 bestimmt.

Die Abbildungsgenauigkeit wird visuell an strukturierten Platten mit unterschiedlichen Narbungen und Konturen beurteilt. Hierzu wurde folgendes Bewertungsschema angewandt:

hoch: feinste Narbungen und Konturen sind klar zu erkennen

mittel: feinste Narbungen und Konturen verschwinden

niedrig: Unterschiede in der Oberflächenstruktur sind nur noch undeutlich zu erkennen

Der Ritztest wurde in Anlehnung an die DIN EN 1071-3 durchgeführt (Geräteparameter: Indentor-Typ Rockwell C, Kegel Öffnungswinkel 120 Grad, Krümmungsradius der Spitze 0,2 mm; Betriebsmodus: steigende Normallast (maximal 90 N)). Als Bewertungskriterium wird angegeben, ob Schichtabplatzungen bei diesem Test aufgetreten sind.

Tabelle 2. Brandverhalten von beschichteten Polymeren im Vergleich zu unbeschichteten Proben: Zündzeitpunkt und Flammenausbreitung bei hoher externer Wärmebestrahlung.

Zusammensetzung	1 (Vgl.)	2	3 (Vgl.)	4
Schicht S1	-	S1-I	-	S1-I
Substrat: Polymer	Polycarbonat, Makrolon® 2605 der Bayer MaterialScience AG	Polycarbonat, Makrolon® 2605 der Bayer MaterialScience AG	PA 66 Ultramid® A (unverstärkt), A3 der BASF AG	PA 66 Ultramid® A (unverstärkt), A3 der BASF AG
Eigenschaften				
Entzündungszeit [s]	88 s	643 s	53 s	511 s
FIGRA [$\text{kW m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	2,34	1,60	3,26	1,57

10

PA: Polyamid

Tabelle 3. Einfluss der Beschichtung bei mit Additiven flammgeschützten Polymeren: Zündzeitpunkt und Flammenausbreitung bei hoher externer Wärmebestrahlung

Zusammensetzung	5 (Vgl.)	6 (Vgl.)	7 (Vgl.)	8 (Vgl.)	9 (Vgl.)	10 (Vgl.)	11 (Vgl.)	12 (Vgl.)	13 (Vgl.)	14 (Vgl.)
Schicht S1	-	S1-I	-	S1-I	-	S1-I	-	S1-I	-	S1-I
Substrat: Polymer aufgebaut aus										
A1	41,7	41,7	51,4	51,4	-	-	52,3	52,3	69,5	69,5
A2	-	-	-	-	84,8	84,8	-	-	-	-
A3	24,0	24,0	12,4	12,4	-	-	16,0	16,0	24,3	24,3
B1	11,1	11,1	9,0	9,0	4,7	4,7	9,8	9,8	3,0	3,0
B2	7,5	7,5	10,4	10,4	-	-	7,5	7,5	-	-
C1	0,4	0,4	0,5	0,5	0,1	0,1	0,4	0,4	0,4	0,4
D1	14,0	14,0	15,0	15,0	10,1	10,1	10,1	10,1	2,3	2,3
D2	-	-	-	-	-	-	3,4	3,4	-	-
E1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4
E2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
E3	0,8	0,8	0,8	0,8	-	-	-	-	-	-
Eigenschaften										
Entzündungszeit [s]	54	241	54	232	76	351	60	282	71	333
FIGRA [kw m ⁻² s ⁻¹]	1,96	0,70	1,89	0,73	2,10	0,76	1,21	0,62	2,24	0,63

Tabelle 4. Einfluss der Beschichtung bei mit Additiven flammgeschützten Polymeren: Zündzeitpunkt, Flammenausbreitung bei hoher externer Wärmebestrahlung, Haftung und Abbildegrenauigkeit

Zusammensetzung	15	16	17 (Vgl.)	18
Schicht S1	S1-I	S1-I	S1-II	S1-I
Substrat: Polymer aufgebaut aus				
A1	58,0	77,3	77,3	-
A4	-	-	-	70,6
B1	9,7	7,7	7,7	6,0
B2	3,0	3,5	3,5	-
B3	-	-	-	8,4
C1	-	0,4	0,4	-
C2	0,8	-	-	0,9
D1	13,0	9,8	9,8	13,0
E1	0,4	0,4	0,4	-
E2	0,1	0,1	0,1	0,2
E3	-	0,8	0,8	0,9
E4	15,0	-	-	-
Eigenschaften				
Entzündungszeit [s]		613		392
FIGRA [kw m ⁻² s ⁻¹]		0,31		0,37
Abbildungsgenauigkeit der Beschichtung	hoch	hoch	mittel	hoch
Ritztest gem. DIN EN ISO 1071 Schichtabplatzungen		nein	ja	

5

Nachgewiesen wurde die deutliche Erhöhung der Schutzwirkung im Cone Calorimeter Test nach ISO 5660 für Entzündungszeit und Flammenausbreitung (FIGRA) am Beispiel eines Dreischichtsystems hergestellt durch Bedampfen, wobei neben einer mittleren für den Flamschutz funktionstragenden, im IR-Bereich optisch dichten metallischen Schutzschicht (metallischer Spiegel) eine haftvermittelnde bzw. mit Barrierefunktion ausgerüstete und bezüglich des jeweiligen Substrates zu optimierenden unteren Schicht sowie eine obere Schicht zum Schutz gegen Umwelteinflüsse, wie Oxidation und mechanische Beschädigung, aufgebracht wurde. Die mittlere metallische Schicht ist die eigentliche Funktionsschicht zum Brandschutz im Sinne der Erfindung.. Die Ent-

10

- zündungszeit ist um einen Faktor 5 bis 10 verlängert, der FIGRA um einen Faktor $\frac{1}{2}$ - $\frac{1}{4}$ reduziert. Mit den erfindungsgemäßen Schichten S1 lassen sich hohe Abbildungsgenauigkeiten erzielen, d.h. selbst feinste Konturen an der Oberfläche der als Substrat eingesetzten strukturierten Platten mit unterschiedlichen Narbungen und Konturen sind klar zu erkennen. Bei der zum Vergleich eingesetzten dickeren Schicht S1-II verschwinden feinste Narbungen und Konturen der Oberfläche des Substrats nach der Beschichtung. Auch die Haftung der dickeren Schicht S1-II erfüllt nicht die erfindungsgemäßen Anforderungen, beim Ritztest gem. DIN EN 1071 - 3 platzt die Schicht S1-II vom Substrat ab (Vergleichsbeispiel 17). Die erfindungsgemäße Schicht S1-I löst sich bei diesem Ritztest dagegen nicht ab (Beispiel 16).
- 10 Generell ist festzustellen, dass die erfindungsgemäße Lösung (Funktionsprinzip der hinreichenden integralen IR-Reflexion) eine im Infrarotbereich optisch dichte Schicht erfordert und die mit zunehmender Schichtdicke (v.a. bei Schichtdicken größer als 10000 nm) anwachsenden Probleme der Fehlanpassung vermeidet. Typischerweise treten bei dickeren Schichtdicken (ab 10000 nm) eine Verschlechterung der Abbildegrenauigkeit von Oberflächenmerkmalen, eine Zunahme der Schichtspannungen, eine Verschlechterung der Schichthaftung und des mechanischen Beanspruchungsprofils auf, wobei letzteres sich insbesondere im Zusammenhang mit der bei Polymeren immer zu berücksichtigenden Flexibilität bzw. Biege- und Dehnbarkeit bemerkbar macht, was sich zum Beispiel in einem Ablösen der Schichten beim Biegen oder Dehnen der Composite-Materialien äußern kann.

Patentansprüche

1. Mehrschichtiges Erzeugnis, wobei die erste Schicht eine im Infrarotbereich optisch dichte Schicht ist, und wobei die zweite Schicht ein Polymer als Substrat enthält
2. Mehrschichtiges Erzeugnis nach Anspruch 1, wobei die erste Schicht ein Metall ausgewählt aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems ist oder eine Legierungen aus mindestens zwei dieser Metalle oder Edelstahl ist.
3. Mehrschichtiges Erzeugnis nach Anspruch 1 oder 2, wobei die erste Schicht eine Schichtdicke von 3 nm bis 10000 nm aufweist.
4. Mehrschichtiges Erzeugnis nach Anspruch 1, wobei die erste Schicht aufgebaut ist aus einer haftvermittelnden Schicht (H), einer Funktionsschicht (F) und gegebenenfalls einer Schutzschicht (S), wobei die Schichtabfolge der genannten Reihenfolge ausgehend von der dem Substrat folgenden Schicht entspricht.
5. Mehrschichtiges Erzeugnis nach Anspruch 4, wobei die haftvermittelnde Schicht (H) aus einem Metall wie Chrom, Nickel, einer Nickel/Chrom-Legierung oder aus Edelstahl besteht, die Funktionsschicht (F) ein Metall ausgewählt aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems ist oder eine Legierungen aus mindestens zwei der genannten Metalle oder Edelstahl oder eine Hartschicht ist, und die Schutzschicht (S) aus mindestens einer Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ und Hartschichten besteht.
6. Mehrschichtiges Erzeugnis nach Anspruch 4 oder 5, wobei die Dicke der haftvermittelnden Schicht (H) von 1 nm bis zu 200 nm, die Dicke der Funktionsschicht (F) von 3 nm bis 10000 nm und die Dicke der Schutzschicht (S) von 10 nm bis 1000 nm beträgt.
7. Mehrschichtiges Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei als Polymer der zweiten Schicht ein Thermoplast, Duroplast oder Kautschuk eingesetzt wird.
8. Mehrschichtiges Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei als Polymer der zweiten Schicht mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polystyrol, Polyurethan, Polyamid, Polyester, Polyacetal, Polyacrylat, Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrolacrylnitril oder ein Copolymer auf Basis der genannten Polymere eingesetzt wird.
9. Mehrschichtiges Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei als Polymer der zweiten Schicht mindestens ein Polymer enthaltend Polycarbonat eingesetzt wird.

10. Mehrschichtiges Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei als Polymer der zweiten Schicht eine Polycarbonat-Zusammensetzung enthaltend
 - A) 40 - 100 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,
 - 5 B) 0 - 40 Gew.-Teile eines Polymerisats ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinyl(co)polymerisaten, kautschukmodifizierten Vinyl(co)polymerisaten und Polyester,
 - C) 0 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin, wobei sich diese Mengenangaben bei Einsatz eines Koagulats, Präcompounds oder Masterbatches auf das reine fluorierte Polyolefin beziehen,
 - 10 D) 0 – 20 Gew.-Teile flammhemmende Zusätze, und
 - E) 0 - 25 Gew.-Teile weitere Polymere und/oder Polymeradditive.
11. Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Erzeugnissen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass für die Beschichtung des Polymers der zweiten Schicht mit einer ersten Schicht (S1) PVD- (physical vapor deposition), ECD- (electro-coating deposition), CVD- (chemical vapor deposition) Verfahren oder Sol-Gel-Techniken eingesetzt werden.
12. Verwendung einer im Infrarotbereich optisch dichten Schicht aus Metall als Beschichtung von Formkörpern aus Polymeren zur Verbesserung der Flammwidrigkeit.
- 20 13. Verwendung der mehrschichtigen Erzeugnisse gemäß Anspruch 1 bis 10 zur Herstellung von Formkörpern.
14. Formkörper, enthaltend ein mehrschichtiges Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
15. Formkörper nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das mehrschichtige Erzeugnis eine Folie, Profil, Gehäuseteil jeder Art, Platte, Rohr, Elektroinstallationskanal, Profil
25 für den Bausektor, Innenausbau und Außenanwendungen; Teil aus dem Gebiet der Elektrotechnik wie Schalter und Stecker, eine Decken- oder Wandverkleidung in Schienenfahrzeugen oder ein Automobilinnen- oder -außenteil eines Kraftfahrzeugs, Schienenfahrzeugs, Luftfahrzeugs oder Wasserfahrzeugs ist.

16. Verfahren zur Verbesserung der Flammwidrigkeit von Formkörpern aus Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper mit einer im Infrarotbereich optisch dichten Schicht aus Metall mit einer Schichtdicke von 3 nm bis 10000 nm beschichtet werden.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Polycarbonat enthält.
5
18. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Polycarbonat-Zusammensetzung ist, enthaltend
 - A) 40 - 100 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,
 - B) 0 - 40 Gew.-Teile eines Polymerisats ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinyl(co)polymerisaten, kautschukmodifizierten Vinyl(co)polymerisaten und Polyester,
10
 - C) 0 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin, wobei sich diese Mengenangaben bei Einsatz eines Koagulats, Präcompounds oder Masterbatches auf das reine fluorierte Polyolefin beziehen,
15
 - D) 0 – 20 Gew.-Teile flammhemmende Zusätze, und
;
 - E) 0 - 25 Gew.-Teile weitere Polymere und/oder Polymeradditive.