

(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

12. Januar 2017 (12.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/005677 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25D 5/14 (2006.01) C23C 18/20 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01) C23C 18/32 (2006.01)

C23C 18/16 (2006.01) C23C 18/38 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/065667

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2016 (04.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15175423.1 6. Juli 2015 (06.07.2015) EP

(71) Anmelder: COVESTRO DEUTSCHLAND AG
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: SEIDEL, Andreas; Birnenweg 5, 41542
Dormagen (DE). SCHWARTMANN, Wolfgang; Höher
Heide 27, 42699 Solingen (DE). WENZ, Eckhard;
Gustavstr. 30a, 50937 Köln (DE). WEIMAR, Peter;
Stephan-Lochner-Str. 30, 51371 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG Alfred-Nobel-Str. 10,
40789 Monheim am Rhein (DE).

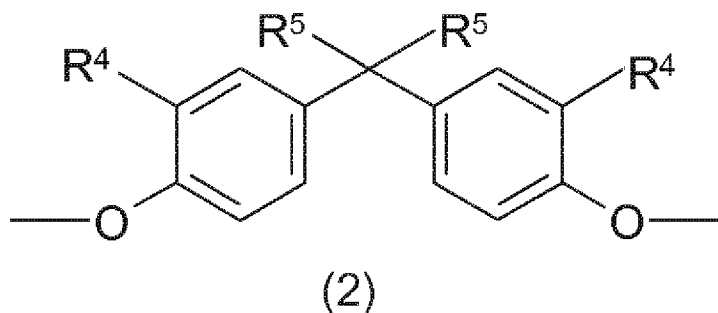
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
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, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: GALVANIZED COMPONENT WITH HIGH HEAT DISTORTION RESISTANCE

(54) Bezeichnung : GALVANISIERTES BAUTEIL MIT HOHER WÄRMEFORMBESTÄNDIGKEIT



(57) Abstract: The invention relates to a composite component consisting of a plastic support and a multi-ply metal layer applied in a galvanizing operation, the plastic support being made of a thermoplastic composition consisting of A) 50 to 90 parts by weight of at least one aromatic polycarbonate, B) 10 to 50 parts by weight of at least one graft polymer comprising a diene-containing, rubber-elastic, particulate graft base and a vinyl (co)polymer shell, C) 0 to 15 parts by weight of at least one additive, where the sum of the parts by weight of components A) and B) in the composition is standardized to 100, (i) characterized in that the rubber content from component B in the composition is at least 6 wt%, (ii) characterized in that the ratio K/S of the weight fractions of butadiene-containing, rubber-elastic, particulate graft base from component B) in the composition (viz. K) to the sum of free - that is, not bound covalently to the rubber base in the graft polymer of component B) - vinyl (co)polymer from component B) and of any free vinyl (co)polymer from component C) in the composition (viz. S) is at least 1.5, (iii) characterized in that component A) comprises at least one monomer unit selected from the group consisting of monomer units described by the general formula (2) in which R⁴ is H, linear or branched C₁-C₁₀ alkyl, and R⁵ is linear or branched C₁-C₁₀ alkyl, and monomer units derived from bis(4-hydroxyphenyl) compounds and bridged via the 1,1'-position of a cyclic, optionally heteroatom-substituted hydrocarbon, (iv) characterized in that the fraction (A_{cyc}) of monomer units derived from bis(4-hydroxyphenyl) compounds and bridged via the 1,1'-position of a cyclic, optionally heteroatom-substituted hydrocarbon, based on the sum of all bisphenol-derived monomer units in component A), is in the range from 0 to 40 wt%, and, if the fraction of monomer units derived from bis(4-hydroxyphenyl) compounds

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2017/005677 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

and bridged via the 1,1'-position of a cyclic, optionally heteroatom-substituted hydrocarbon, based on the sum of all bisphenol-derived monomer units in component A), is in the range < 5 wt%, the amount of component A) in the composition is 75 to 87 parts by weight and the amount of component B) in the composition is 13 to 25 parts by weight, and also to the use of the composite component as part of motor vehicles, electrically operated devices, household articles, solar collectors or light reflectors or as a functional element for removing heat. The composite component has high dimensional stability and good metal-to-substrate adhesion even at high service temperatures and under severe temperature fluctuations.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verbundbauteil bestehend aus einem Kunststoffträger und einer über einen Galvanisierungsprozess aufgetragenen mehrlagigen Metallschicht, wobei der Kunststoffträger hergestellt ist aus einer thermoplastischen Zusammensetzung bestehend aus A) 50 bis 90 Gew.-Teilen mindestens eines aromatischen Polycarbonats, B) 10 bis 50 Gew.-Teilen mindestens eines Pfropfpolymerisats enthaltend eine Dien enthaltende kautschukelastische partikuläre Pfropfgrundlage und eine Vinyl(co)polymerisathülle, C) 0 bis 15 Gew.-Teilen mindestens eines Additivs, wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A) und B) in der Zusammensetzung auf 100 normiert ist, (i) dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschukgehalt aus Komponente B) in der Zusammensetzung mindestens 6 Gew.-% beträgt, (ii) dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis K/S der Gewichtsanteile an Butadien enthaltender kautschukelastischer partikulärer Pfropfgrundlage aus Komponente B) in der Zusammensetzung (=K) zur Summe aus freiem, das heißt nicht an die Kautschukgrundlage im Pfropfpolymer gemäß Komponente B) kovalent gebundenem Vinyl(co)polymerisat aus Komponente B) und etwaigen freiem Vinyl(co)polymerisat aus Komponente C) in der Zusammensetzung (=S) mindestens 1,5 beträgt, (iii) dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) mindestens eine Monomereinheit enthält, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monomereinheiten beschrieben durch die allgemeine Formel (2) in der R⁴ für H, lineare oder verzweigte C₁-C₁₀ Alkyl steht, und R⁵ für lineare oder verzweigte C₁-C₁₀ Alkyl steht, und solchen von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, (iv) dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil (A_{cyc}) an von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, bezogen auf die Summe aller von Bisphenolen abgeleiteten Monomereinheiten in der Komponente A) im Bereich von 0 bis 40 Gew.-% liegt, wobei für den Fall, dass der Anteil an von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, bezogen auf die Summe aller von Bisphenolen abgeleiteten Monomereinheiten in der Komponente A) im Bereich von < 5 Gew.-% liegt, der Gehalt an Komponente A) in der Zusammensetzung bei 75 bis 87 Gew.-Teilen und der Gehalt an Komponente B) in der Zusammensetzung bei 13 bis 25 Gew.-Teilen liegt, sowie die Verwendung des Verbundbauteils als Teil von Automobilen, elektrisch betriebenen Geräten, Haushaltsgegenständen, Sonnenkollektoren, Lichtreflektoren oder als Funktionselement zur Abführung von Wärme. Das Verbundbauteil weist eine hohe Formstabilität und eine gute Haftung zwischen Metall und Substrat auch unter hoher Einsatztemperatur und starken Temperaturschwankungen auf.

Galvanisiertes Bauteil mit hoher Wärmeformbeständigkeit

Die Erfindung betrifft ein Bauteil aus einer Polycarbonat-Zusammensetzung als Substrat und einer darauf mittels eines Galvanisierungsprozesses aufgetragenen mehrlagigen Metallschicht, das sich durch eine hohe Formstabilität und eine gute Haftung zwischen Metall und Substrat auch unter hoher Einsatztemperatur und starken Temperaturschwankungen auszeichnet.

Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Bauteil aus einer Polycarbonat-Zusammensetzung als Substrat und einer darauf mittels eines Galvanisierungsprozesses aufgetragenen mehrlagigen Metallschicht, wobei ein für Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Copolymere und deren Blends mit Polycarbonat etabliertes Galvanisierungsverfahren zur Herstellung des Bauteils zum Einsatz kommt und sich das Bauteil durch eine hohe Formstabilität und eine gute Haftung zwischen Metall und Substrat auch unter hoher Einsatztemperatur und starken Temperaturschwankungen auszeichnet.

Die Galvanisierung von ABS- und ABS-Polycarbonat-Zusammensetzungen ist aus der Literatur bekannt.

Mariola Brandes, "The new generation of Futuron - A direct metallisation process for plastics with low Pd content" Galvanotecnica e Nuove Finiture (2003), 13(2), 100-102 offenbart beispielsweise einen Prozess zur Galvanisierung von ABS- und ABS+PC-Zusammensetzungen.

Mariola Brandes, "Direct metalizing of ABS and ABS/PC with increased PC content ", Galvanotecnica (2007), 98(4), 872-875 " offenbart ein verbessertes Verfahren, welches erstmalig die Metallisierung von Polycarbonat-ABS-Formmassen mit bis zu 65 Gew.-% Polycarbonat erlaubt. Zuvor war es nur möglich gewesen, solche Zusammensetzungen mit einem Polycarbonat-Gehalt von maximal 45 Gew.-% zu galvanisieren.

DE102008047833 (A1) offenbart, daß ABS und ABS/PC mittels bekannter Verfahren der Kunststoffgalvanisierung beschichtbar und insbesondere verchrombar sind, wogegen Polycarbonat dagegen bei den Bedingungen des üblichen Kunststoffgalvanisierens inert ist und keine Beschichtung annimmt.

WO 2013/115903 A1 offenbart galvanisierbare PC+ABS-Zusammensetzungen mit erhöhtem Polycarbonat-Anteil und mit verbesserter Haftung der Metallschicht zum Kunststoffsubstrat enthaltend 40 bis 75 Gew.-% Polycarbonat, 24 bis 53 Gew.-% eines ersten Schlagzähmodifikators und 1 bis 7 Gew.-% eines zweiten Schlagzähmodifikators.

CN 102146203 A offenbart PC+ABS-Blends mit verbesserter Galvanisierbarkeit und guten mechanischen Eigenschaften, guter Wärmebeständigkeit und guter Verarbeitbarkeit im Spritzguss

enthaltend 20 bis 70 Gew.-% Polycarbonat, 20 bis 75 Gew.-% ABS, 2-10 Gew.-% kautschukreiches butadienbasierendes Pffropfpolymerisat, 0,2 bis 0,5 Gew.-% Calciumcarbonat, 0 bis 1 Gew.-% Antioxidanz und 0 bis 1 Gew.-% Gleitmittel.

- 5 EP 0 183 167 B1 offenbart PC+ABS-Zusammensetzungen mit exzellenter Wärmeformbeständigkeit, Zähigkeit und Verarbeitbarkeit im Spritzgussverfahren, welche sich durch eine verbesserte Galvanisierbarkeit auszeichnen, enthaltend 10 bis 90 Gew.-% aromatisches Polycarbonat, 10 bis 90 Gew.-% eines mehrschaligen, kautschukbasierten Pffropfpolymerisats und optional bis zu 60 Gew.-% eines Vinylcopolymerisats.

- 10 Die in diesem Stand der Technik genannten, für die Galvanisierung geeigneten ABS- oder ABS-Polycarbonat-Zusammensetzungen weisen aber eine geringe Wärmeformbeständigkeit und aus ihnen hergestellte galvanisierte Bauteile insofern eine geringe maximale Gebrauchstemperatur auf.

Zusammensetzungen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit gegenüber solchen Polycarbonat-Formmassen, bei denen das Polycarbonat nur auf Bisphenol A Einheiten basiert, sind ebenfalls aus der Literatur bekannt.

- 15 US 2011 0060106 A1 offenbart Polycarbonat-Zusammensetzungen mit verbesserter Wärmebeständigkeit, Tieftemperaturzähigkeit und Fließfähigkeit enthaltend Polycarbonat basierend auf n-Phenylphenolphthalein (PPBP) als Wiederholungseinheit, ein davon unterschiedliches zweites Polycarbonat und einen Schlagzähmodifikator.

- 20 DE 38 32 396 A1 offenbart Polycarbonate basierend auf Dihydroxydiphenylcycloalkanen mit erhöhter Glasübergangstemperatur.

- 25 DE 39 19 043 A1 offenbart Polycarbonat-Zusammensetzungen mit verbesserter Wärmeformbeständigkeit und guter Zähigkeit enthaltend Polycarbonat basierend auf substituiertem Dihydroxydiphenylcycloalkan, Polycarbonat basierend auf beispielsweise Bisphenol-A und ein kautschukmodifiziertes Pffropfpolymerisat.

DE 39 13 114 A1 offenbart Polycarbonat-Zusammensetzungen mit verbesserter Wärmeformbeständigkeit und guter Zähigkeit enthaltend Polycarbonat basierend auf substituiertem Dihydroxydiphenylcycloalkan, Polycarbonat basierend auf beispielsweise Bisphenol-A und ein Silikonkautschuk-modifiziertes Pffropfpolymerisat.

- 30 DE 39 14 946 A1 offenbart Polycarbonat-Zusammensetzungen mit hoher Wärmeformbeständigkeit und verbesserter Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrissbeständigkeit unter Chemikalieneinwirkung enthaltend Polycarbonat basierend auf substituiertem Dihydroxyphenylcycloalkan, kautschukbasiertes Pffropfpolymerisat und optional mindestens ein weiteres thermoplastisches Harz.

EP 0 401 629 A2 offenbart Polycarbonat-Zusammensetzungen mit verbesserter Wärmeformbeständigkeit und guter Zähigkeit enthaltend Polycarbonat basierend auf substituiertem Dihydroxydiphenylcycloalkan, Vinylcopolymerisat und kautschukbasiertes Pfropfpolymerisat.

5 Aus den genannten Anmeldungen lassen sich aber keinerlei Hinweise auf die Galvanisierbarkeit dieser Polycarbonat-Zusammensetzungen mit hoher Wärmeformbeständigkeit ableiten und es sind keine Bauteile aus solchen Polycarbonat-Zusammensetzungen mit hoher Wärmeformbeständigkeit und einer durch Galvanisierung aufgetragenen Metallschicht bekannt.

10 Derartige Bauteile wären beispielsweise nützlich und kämen damit bevorzugt zum Einsatz als (dekorative) Teile von Automobilen (beispielsweise für Anwendungen unterhalb der Motorhaube oder im Abgasstrombereich), für den Einsatz in elektrisch betriebenen Geräten (beispielsweise für Heizlüfter, Toaster, Wasserkocher / Heißwasserzubereiter, Kaffeemaschinen, Haartrockner, Öfen, etc.), in Haushaltsgegenständen unter hoher Temperaturbelastung (beispielsweise für Griffe von Kochtöpfen, Druckkochtöpfen oder Grills) oder als Teil von Sonnenkollektoren, Lichtreflektoren oder in Funktionselementen zur gezielten Abführung von Wärme. Diese beispielhaften Anwendungsbereiche haben gemein, dass die Bauteile unter hoher Temperaturbelastung stehen, weil sie in räumlicher Nähe zu Wärmequellen (beispielsweise Motoren, elektrisch betriebenen Heizvorrichtungen, heißen Gasströmen, fokussierter Lichteinstrahlung) zum Einsatz kommen und somit bestimmungsgemäß auch hohen Temperaturschwankungen ausgesetzt sind. Unter diesen extremen Einsatzbedingungen sollen die galvanisierten Bauteile formstabil bleiben und eine hinreichende Haftung der 15 Metallschicht zum Kunststoffsubstrat aufweisen sowie eine stabile Oberflächenkosmetik zeigen. Unter den Temperaturwechseln dürfen insbesondere keinerlei blasenförmige oder gar großflächige Metallablösungen auftreten.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von galvanisierten Bauteilen aus einem im Wesentlichen amorphen thermoplastischen Kunststoff, die einerseits eine zufriedenstellende Haftung der über den Galvanisierungsprozess aufgetragenen mehrlagigen Metallschicht zum Kunststoffträger und andererseits eine Formstabilität bei einer Temperatur von mindestens 130°C, bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 135°C, besonders bevorzugt von mindestens 140°C und unter starken Temperaturschwankungen im Bereich von Raumtemperatur bis mindestens 130°C, bevorzugt bis mindestens 135°C, besonders bevorzugt bis mindestens 140°C eine gute und stabile Haftung von Substrat und Metallschicht aufweisen. 30

Eine spezielle Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung der oben genannten galvanisierten Bauteile, wobei ein für Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Copolymere und deren Blends mit Polycarbonat etabliertes Galvanisierungsverfahren zur Herstellung der Bauteile zum Einsatz kommt.

- 4 -

Als zufriedenstellende Haftung der mehrlagigen Metallschicht zum Kunststoffträger wird im Allgemeinen ein Wert von mindestens 0,20 N/mm gemessen im Rollenschälversuch nach DIN 53494 (Version von 1984) angesehen.

5 Es wurde überraschenderweise gefunden, dass galvanisierte Bauteile basierend auf einem Kunststoffträger hergestellt aus einer thermoplastischen Zusammensetzung bestehend aus

A) 50 bis 90 Gew.-Teilen, bevorzugt 55 bis 88 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 60 bis 87 Gew.-Teilen mindestens eines aromatischen Polycarbonats,

10 B) 10 bis 50 Gew.-Teilen, bevorzugt 12 bis 45 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 13 bis 40 Gew.-Teilen mindestens eines Pfropfpolymerisats enthaltend eine Dien enthaltende kautschukelastische partikuläre Pfropfgrundlage und eine Vinyl(co)polymerisathülle,

C) 0 bis 15 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-Teilen mindestens eines Additivs,

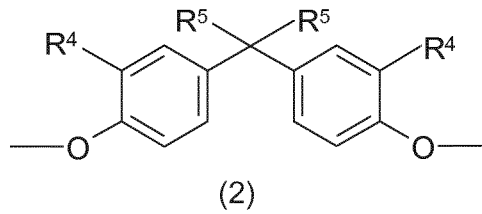
wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A) und B) in der Zusammensetzung auf 100 normiert ist,

15 (i) dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschukgehalt aus Komponente B in der der Zusammensetzung mindestens 6 Gew.-%, bevorzugt mindestens 7 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 9 Gew.-% beträgt,

20 (ii) dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis K/S der Gewichtsanteile an Dien enthaltender kautschukelastischer partikulärer Pfropfgrundlage aus Komponente B) in der Zusammensetzung (=K) zur Summe aus freiem, das heißt nicht an die Kautschukgrundlage im Pfropfpolymer gemäß Komponente B) kovalent gebundenem Vinyl(co)polymerisat aus Komponente B) und etwaigen freiem Vinyl(co)polymerisat aus Komponente C) in der Zusammensetzung (=S) mindestens 1,5, bevorzugt mindestens 1,8, besonders bevorzugt mindestens 2,1 beträgt,

25 (iii) dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) mindestens eine Monomereinheit enthält, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monomereinheiten beschrieben durch die allgemeine Formel (2)

- 5 -



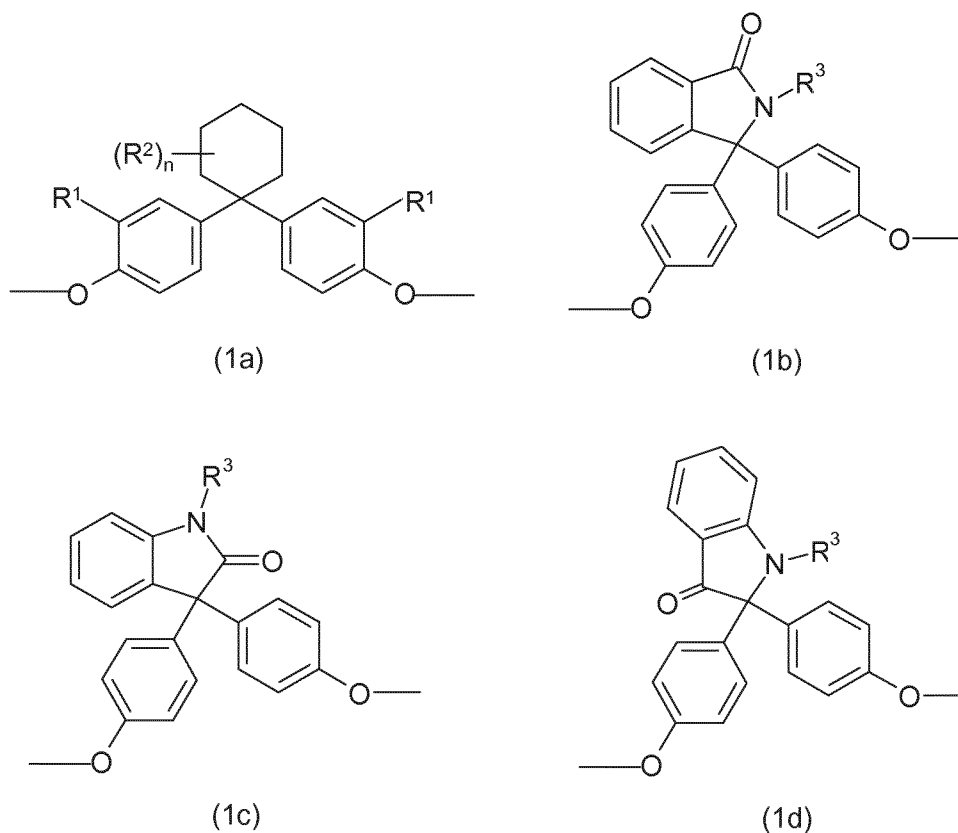
in der

R⁴ für H, lineare oder verzweigte C₁-C₁₀ Alkyl, bevorzugt lineare oder verzweigte C₁-C₆ Alkyl, besonders bevorzugt für lineare oder verzweigte C₁-C₄ Alkyl, ganz besonders bevorzugt für H oder C₁-Alkyl (Methyl) steht, und

R⁵ für lineare oder verzweigte C₁-C₁₀ Alkyl, bevorzugt lineare oder verzweigte C₁-C₆ Alkyl, besonders bevorzugt für lineare oder verzweigte C₁-C₄ Alkyl, ganz besonders bevorzugt für C₁-Alkyl (Methyl) steht,

und solchen von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, bevorzugt solchen über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, Kohlenwasserstoffs verbrückten Monomereinheiten, die durch eine der allgemeinen Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) beschrieben werden, besonders bevorzugt solchen über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, Kohlenwasserstoffs verbrückten Monomereinheiten die durch eine der allgemeinen Formeln (1b), (1c) und (1d) beschrieben werden

- 6 -



in denen

 R^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt für Wasserstoff, R^2 für C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl,5 n für 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 3 steht, und R^3 für C_1 - C_4 -Alkyl, Aralkyl oder Aryl, bevorzugt für Methyl oder Phenyl, ganz besonders bevorzugt für Phenyl, steht,

- (iv) dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil (A_{cyc}) an von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, bezogen auf die Summe aller von Bisphenolen abgeleiteten Monomereinheiten in der Komponente A) im Bereich von 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 37 Gew.-% liegt,

15 wobei für den Fall, dass der Anteil (A_{cyc}) an von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, bezogen auf die Summe aller von Bisphenolen abgeleiteten Monomereinheiten in der Komponente A) im Bereich von <5 Gew.-% liegt, der Gehalt an Komponente A) in der Zusammensetzung bei 75 bis 87 Gew.-%

- 7 -

Teilen und der Gehalt an Komponente B) in der Zusammensetzung bei 13 bis 25 Gew.-Teilen liegt,

die erfindungsgemäße Aufgabe lösen.

5 In einer speziellen Ausführungsform basieren die galvanisierte Bauteile auf einem Kunststoff-Träger hergestellt aus einer thermoplastischen Zusammensetzung bestehend aus

A) 50 bis 90 Gew.-Teilen, bevorzugt 55 bis 88 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 60 bis 87 Gew.-Teilen mindestens eines aromatischen Polycarbonats,

10 B) 10 bis 50 Gew.-Teilen, bevorzugt 12 bis 45 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 13 bis 40 Gew.-Teilen mindestens eines Pfpfopolymerisats bestehend aus einer Dien enthaltenden kautschukelastischen partikulären Pfpfgrundlage und einer Vinyl(co)polymerisathülle und

C) 0 bis 15 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-Teilen mindestens eines Additivs,

wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A) und B) in der Zusammensetzung auf 100 normiert ist

15 dadurch gekennzeichnet, dass die oben unter (i), (ii) und (iii) beschriebenen Merkmale gelten und

(iv) dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil (A_{cyc}) an von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, bezogen auf die Summe aller von Bisphenolen abgeleiteten Monomereinheiten in der Komponente A) im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 37 Gew.-% liegt.

20

In einer weiteren speziellen Ausführungsform basieren die galvanisierte Bauteile auf einem Kunststoff-Träger hergestellt aus einer thermoplastischen Zusammensetzung bestehend aus

A) 75 bis 87 Gew.-Teilen mindestens eines aromatischen Polycarbonats,

25 B) 13 bis 25 Gew.-Teilen mindestens eines Pfpfopolymerisats enthaltend eine Dien enthaltende kautschukelastische partikuläre Pfpfgrundlage und eine Vinyl(co)polymerisathülle und

C) 0 bis 15 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-Teilen mindestens eines Additivs,

wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A) und B) in der Zusammensetzung auf 100 normiert ist

dadurch gekennzeichnet, dass die oben unter (i), (ii) und (iii) beschriebenen Merkmale gelten und

- 5 (iv) dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil (A_{cyc}) an von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, bezogen auf die Summe aller von Bisphenolen abgeleiteten Monomereinheiten in der Komponente A) im Bereich von < 5 Gew.-% liegt.

10 Als von einer Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindung abgeleitete Monomereinheit in Komponente A), die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt ist, kommt bevorzugt mindestens ein Vertreter, besonders bevorzugt genau ein Vertreter ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3',5-trimethylcyclohexan (Bisphenol-TMC) und 2-Phenyl-3,3'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phthalimid (PPBP) abgeleiteten Monomereinheiten zum Einsatz.

15 In Bezug auf die Verarbeitungseigenschaften im Spritzguss sowie die Eigenschaften der aus den Zusammensetzungen hergestellten galvanisierten Bauteile und somit in Bezug auf die Verwendung der Zusammensetzungen und Formmassen zur Herstellung galvanisierter Formteile erweisen sich solche Zusammensetzungen als Substrat zur Herstellung der galvanisierter Bauteile mit hoher
20 Formbeständigkeit und Metallhaftung bei hohen und stark schwankenden Temperaturen als besonders vorteilhaft und insofern bevorzugt, in denen als von einer Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindung abgeleitete Monomereinheit in Komponente A), die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt ist, die von 2-Phenyl-3,3'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phthalimid (PPBP) abgeleitete Monomereinheit zum Einsatz kommt.

25 Die Komponente A) weist in bevorzugter Ausführungsform eine relative Lösungsviskosität von 1,20 bis 1,28, bestimmt nach DIN 51562 in Methylenchlorid (Version von 1999), auf.

Hinsichtlich des Kautschukgehalts aus Komponente B in der Zusammensetzung ist die Obergrenze K_{max} nur durch den Anteil der Komponente B und den Kautschukanteil B.2 in der Komponente B
30 festgelegt über die Formel $K_{\text{max}} = B \cdot B.2$.

Hinsicht des Verhältnisses K/S gibt es keine Obergrenze, da es grundsätzlich vorteilhaft ist, den Anteil von S zu minimieren. In bevorzugter Ausführungsform enthält die Komponente C daher kein freies (d.h. nicht chemisch an eine Kautschukgrundlage gebundenes) Vinyl(co)polymerisat.
35 Weiterhin bevorzugt ist daher der Einsatz einer Komponente B mit einem möglichst hohem Gel-

gehalt von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%.

5 In bevorzugter Ausführungsform kommt als kautschukhaltiges Pfpfopolymer gemäß Komponente B) ein Pfpfopolymer basierend auf einer Dien enthaltenden kautschukelastischen partikulären Pfpfgrundlage zum Einsatz, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Kautschukpartikel in der Pfpfgrundlage mit einem Durchmesser von <200 nm mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 20 Gew.-% beträgt.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Gehalt an freiem Vinyl(co)polymer in der Zusammensetzung (in Summe aus Komponente B und Komponente C) kleiner 7 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 6 Gew.-%, insbesondere kleiner 5 Gew.-%.

15 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der zuvor beschriebenen Formmassen zur Herstellung von galvanisierten Bauteilen, die eine Formstabilität bei einer Temperatur von mindestens 130°C, bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 135°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 140°C und unter starken Temperaturschwankungen im Bereich von Raumtemperatur bis mindestens 130°C, bevorzugt von Raumtemperatur bis mindestens 135°C, besonders bevorzugt von Raumtemperatur bis mindestens 140°C eine gute und stabile Haftung von Substrat und Metallschicht aufweisen.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von galvanisierten Bauteilen, die eine Formstabilität bei einer Temperatur von mindestens 130°C, bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 135°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 140°C und unter starken Temperaturschwankungen im Bereich von Raumtemperatur bis mindestens 130°C, bevorzugt von Raumtemperatur bis mindestens 135°C, besonders bevorzugt von Raumtemperatur bis mindestens 140°C eine gute und stabile Haftung von Substrat und Metallschicht aufweisen.

Dieses Verfahren ist dadurch charakterisiert, dass

- 30 (i) in einem ersten Schritt ein Kunststoffträger aus einer thermoplastischen Zusammensetzung wie oben beschrieben geformt wird, wobei bevorzugt ein Extrusions-, Blasform-, Thermoform- oder Spritzgussverfahren, besonders bevorzugt ein Spritzgussverfahren zur Formgebung bei der Herstellung dieses Trägers zum Einsatz kommt,
- (ii) und in einem zweiten Verfahrensschritt dieser Kunststoffträger in einem für Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Copolymere und deren Blends mit Polycarbonat etablierten Galvanisierungsverfahren galvanisiert wird.

Als präferierte Ausführungsformen dieses Herstellungsverfahrens gelten im Verfahrensschritt (i) dieselben Vorzugsbereiche bezüglich der thermoplastischen Zusammensetzungen wie zuvor für das Bauteil beschrieben.

Die Verfahrensparameter im Verfahrensschritt (i) sind bevorzugt so zu wählen, dass das im Galvanisierungsprozess gemäß Verfahrensschritt (ii) eingesetzte Trägerbauteil möglichst spannungsarm ist. Hierfür ist es bei Einsatz von Spritzgussverfahren zur Formgebung vorteilhaft, die Einspritzgeschwindigkeit sowie den Spritz- und Nachdruck möglichst gering und die Werkzeugtemperatur möglichst hoch zu wählen. Die konkreten Bedingungen ergeben sich aus der Werkzeuggeometrie und dem Werkzeuganguss. Vorteilhaft sind spezifische Spritzdrücke von nicht mehr als 600 bar. Der spezifische Nachdruck startet bevorzugt beim Wert des spezifischen Spritzdrucks und wird dann bevorzugt abklingend eingestellt.

Die Werkzeugtemperatur liegt bevorzugt im Bereich 80°C bis 140°C, besonders bevorzugt im Bereich 100 bis 130°C.

Im Verfahrensschritt (i) erweist es sich weiterhin als besonders vorteilhaft und daher bevorzugt, ein variothermes Spritzgussverfahren zum Einsatz zu bringen, in dem das Spritzgusswerkzeug zunächst auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polycarbonat-Komponente A), bevorzugt von mindestens 150°C, besonders bevorzugt von mindestens 160°C temperiert wird, diese Temperatur nach Einspritzen der Polycarbonat-Zusammensetzung in das Werkzeug für die Dauer der Nachdruckzeit gehalten und erst danach das Werkzeug auf eine Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur der Polycarbonat-Komponente A), bevorzugt im Bereich 80°C bis 140°C, besonders bevorzugt im Bereich 100 bis 130°C, abgekühlt, dadurch verfestigt und schließlich entformt wird. Durch derartige Verfahren kann eine weitere Verbesserung der praktischen Wärmeformbeständigkeit der galvanisierten Bauteile gegenüber Standard-Spritzgussverfahren realisiert werden.

Der im Verfahrensschritt (i) hergestellte Kunststoff-Träger kann grundsätzlich eine Platte oder ein dreidimensionales Bauteil beliebiger Form sein.

Der Kunststoff-Träger hat eine Wandstärke von 0,2 bis 10 mm, bevorzugt 1 bis 4 mm, besonders bevorzugt 2 bis 3 mm.

Nach der Herstellung im Verfahrensschritt (i) wird der Kunststoff-Träger bevorzugt so lange zwischengelagert, bis der Nachschwindungsprozess beendet ist. Dazu werden üblicherweise 10 bis 48 h benötigt. Durch diese Zwischenlagerung werden noch im Kunststoffteil befindliche Spannungen weiter reduziert.

Der Verfahrensschritt (ii) der Galvanisierung umfasst die folgenden Einzelschritte:

- (ii-1) das Beizen des im Verfahrensschritt (i) hergestellten Kunststoffträgers, beispielsweise und bevorzugt mit Chromschwefelsäure, wobei in bevorzugter Ausführungsform in diesem Verfahrensschritt ein Benetzungshilfsmittel (z.B. Udique® Wetting Agent BL2030 des Herstellers Entone) als Prozesshilfsmittel zum Einsatz kommt, welches die Oberflächenspannung zwischen Kunststoffträger und Beizmittel reduziert, gefolgt von einer chemischen Reduktion der Chromschwefelsäure durch ein Reduktionsmittel wie beispielsweise Eisen-(II)-chlorid und nachfolgendem gründlichen Spülen mit Wasser zur effektiven Entfernung von Chromresten,
- 5 (ii-2) die Aktivierung des so vorbehandelten Kunststoffträgers durch Adsorption eines Palladium-Kolloids, bevorzugt ein Palladium-Kolloid mit einer Zinnchlorid Hülle, auf der Trägeroberfläche,
- 10 (ii-3) die Generierung von Palladium-Keimen zur späteren Abscheidung von chemisch Nickel oder chemisch Kupfer auf der Kunststoffträgeroberfläche durch Zerstörung der Hülle des adsorbierten Palladium-Kolloids durch Behandlung mit einer verdünnten Brönstedt-Säure,
- (ii-4) Abscheidung von chemisch Nickel oder chemisch Kupfer auf dem so vorbehandelten Kunststoffträger aus einer Nickel-(II)- oder einer Kupfer-(II)-Salzlösung unter Verwendung eines chemischen Reduktionsmittels, wie beispielsweise ein Dihydrogenphosphitsalz,
- 15 (ii-5) elektrochemische Aufbringung einer Kupfermetallschicht,
- (ii-6) elektrochemische Aufbringung einer Nickelmetallschicht und
- (ii-7) elektrochemische Aufbringung einer weiteren Metallschicht mit einer hohen Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse, beispielsweise und bevorzugt eine Chrommetallschicht.
- 20
- In einer bevorzugten Ausführungsform des Galvanisierungsverfahrens (ii) wird der Kunststoffträger aus Verfahrensschritt (ii-1) vor dem Verfahrensschritt (ii-2) in die wässrige Lösung einer Brönstedt-Säure, bevorzugt in eine k Salzsäurelösung getaucht.
- 25
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Galvanisierungsverfahrens (ii) wird der Kunststoffträger aus dem Verfahrensschritt (ii-1) vor dem Verfahrensschritt (ii-2) mit einem sogenannten „Conditioner“ behandelt, der als Prozesshilfsmittel die Adsorption des Palladium-Kolloids im Verfahrensschritt (ii-2) verbessert. Dabei handelt es sich um Substanzen bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Amine, bevorzugt um Cyclohexandiamin. Der „Conditioner“ wird bevorzugt als wässrige Lösung eingesetzt. Vor oder nach der Behandlung mit dem „Conditioner“ kann optional eine zusätzliche Behandlung des Kunststoffträgers mit einer wässrigen Lösung einer Brönstedt-Säure, bevorzugt einer Salzsäurelösung erfolgen.
- 30
- Das Ausmaß der Palladium-Adsorption wird unter anderem durch die Natur des Palladium-Kolloids und die Bedingungen im Aktivierungsschritt (ii-2), insbesondere die Aktivierungsdauer, die Temperatur und die eingesetzte Konzentration des Palladium-Kolloids bestimmt.
- 35

Die Bedingungen im Aktivierungsschritt (ii-2) und ggf. in vorgeschalteten Konditionierungsschritten wie zuvor beschrieben werden bevorzugt so gewählt, dass eine Belegung der Kunststoffträgeroberfläche nach dem Verfahrensschritt (ii-3) von mindestens 4 mg Palladium/m², bevorzugt von mindestens 5 mg Palladium/m² resultiert. Die nach dem Verfahrensschritt (ii-3) abgeschiedene Palladiumbelegung liegt bevorzugt bei maximal 50 mg Palladium/m², besonders bevorzugt bei maximal 30 mg Palladium/m².

Im Verfahrensschritt (ii-4) wird eine geschlossene chemisch Nickel oder chemisch Kupferschicht, bevorzugt mit einer Dicke von 500 nm bis 5 µm, besonders bevorzugt von 1 µm bis 2 µm aufgetragen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Galvanisierungsverfahrens (ii) wird im Verfahrensschritt (ii-5) zunächst in einem ersten Schritt (ii-5.1) eine dünne Verstärkungsschicht aus Nickel oder Kupfer elektrochemisch aufgebracht und danach in einem zweiten Schritt (ii-5.2) eine dickere Hochglanz-Schicht aus Kupfermetall elektrochemisch aufgebracht, wobei im Verfahrensschritt (ii-5.2) eine höhere Stromdichte zum Einsatz kommt als im Verfahrensschritt (ii-5.1). In besonders bevorzugter Ausführungsform ist die Stromdichte im Verfahrensschritt (ii-5.2) um mindestens 30%, besonders bevorzugt um mindestens 50% höher als die Stromdichte im Verfahrensschritt (ii-5.1). Durch diese bevorzugte Ausführungsform kann die Zeit, die zur Aufbringung der Hochglanz-Kupfermetallschicht notwendig ist, reduziert werden.

Durch die Auswahl der Verfahrensparameter im Schritt (ii-6) kann die Oberflächenerscheinung der erfindungsgemäßen Bauteile bzgl. ihres Glanzes von hochglänzend bis matt variiert werden. Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Bauteile hochglänzend, d.h. sie weisen einen Glanzgrad von größer 90, bevorzugt größer 95, besonders bevorzugt von größer 98 bei einem Betrachtungswinkel von 60° auf. Unter dem Glanzgrad ist im Rahmen der vorliegenden Anmeldung der nach ISO 2813 in der Version von 2015 bestimmte Wert zu verstehen.

Die erfindungsgemäßen Bauteile bestehen aus einem Kunststoffträger hergestellt aus einer thermoplastischen Zusammensetzung wie zuvor beschrieben und einer daran anhaftenden mehrlagigen Metallschicht bestehend aus mindestens drei, bevorzugt mindestens vier mikroskopisch und/oder chemisch-analytisch differenzierbaren Metalllagen.

Die Dicke der mehrlagigen Metallschicht beträgt 5 bis 200 µm, bevorzugt 10 bis 60 µm, besonders bevorzugt 30 bis 50 µm.

In einer ersten Ausführungsform besteht die mehrlagige Metallschicht aus drei mikroskopisch und chemisch-analytisch differenzierbaren Metalllagen, nämlich, ausgehend vom Kunststoffträger,

- (i) aus einer ersten Lage aus Kupfer,
- (ii) einer zweiten Lage aus Nickel,
- 5 (iii) und einer dritten Lage aus einem Metall mit einer hohen Beständigkeit gegen Umwelteinflüssen, beispielsweise und bevorzugt aus Chrom.

In einer zweiten, bevorzugten Ausführungsform besteht die mehrlagige Metallschicht aus vier mikroskopisch und chemisch-analytisch differenzierbaren Metalllagen, nämlich, ausgehend vom Kunststoffträger,

- 10 (i) aus einer ersten Lage aus Nickel,
- (ii) einer zweiten Lage aus Kupfer,
- (iii) einer dritten Lage aus Nickel,
- (iv) und einer vierten Lage aus einem Metall mit einer hohen Beständigkeit gegen Umwelteinflüssen, beispielsweise und bevorzugt aus Chrom.

- 15 Die notwendigen Dicken der einzelnen Metalllagen und damit die Dicke der gesamten Metallschicht im Verbundbauteil ergeben sich aus den Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften, Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen, die Wärmeformbeständigkeit und weiteren notwendigen Eigenschaften des Bauteils.

- 20 Die Kupfermetalllage weist bevorzugt eine Dicke von 10 bis 50 μm , besonders bevorzugt von 15 bis 30 μm , ganz besonders bevorzugt von 20 bis 30 μm auf.

Die ausgehend vom Kunststoffträger der Kupferschicht folgende Nickelmetallschicht ist in bevorzugter Ausführungsform maximal halb so dick wie die darunter liegende Kupfermetallschicht.

- 25 Die oberste Metalllage aus einem Metall mit einer hohen Beständigkeit gegen Umwelteinflüssen, bevorzugt aus Chrom, weist bevorzugt eine Dicke von 100 nm bis 3 μm , besonders bevorzugt von 200 nm bis 1,5 μm auf.

- Für solche Bauteilen, in denen unmittelbar an dem Kunststoffträger eine Nickelmetallschicht grenzt, weist diese gewöhnlich und bevorzugt eine Dicke von 500 nm bis 5 μm , besonders bevorzugt von 1 μm bis 2 μm auf.
- 30

Nachfolgend werden bevorzugte Ausführungsformen 1 bis 25 der vorliegenden Erfindung beschrieben:

1.) Verbundbauteil bestehend aus einem Kunststoffträger und einer über einen Galvanisierungsprozess aufgetragenen mehrlagigen Metallschicht, wobei der Kunststoffträger hergestellt ist aus einer thermoplastischen Zusammensetzung bestehend aus

A) 50 bis 90 Gew.-Teilen mindestens eines aromatischen Polycarbonats,

5 B) 10 bis 50 Gew.-Teilen mindestens eines Pfpolymerisats enthaltend eine Dien enthaltende kautschukelastische partikuläre Pfpgrundlage und eine Vinyl(co)polymerisathülle,

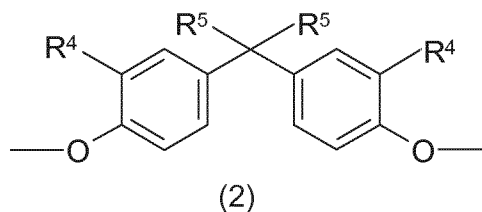
C) 0 bis 15 Gew.-Teilen mindestens eines Additivs,

wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A) und B) in der Zusammensetzung auf 100 normiert ist,

10 (i) dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschukgehalt aus Komponente B in der Zusammensetzung mindestens 6 Gew.-% beträgt,

(ii) dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis K/S der Gewichtsanteile an Butadien enthaltender kautschukelastischer partikulärer Pfpgrundlage aus Komponente B) in der Zusammensetzung (=K) zur Summe aus freiem, das heißt nicht an die Kautschukgrundlage im Pfppolymer gemäß Komponente B) kovalent gebundenem Vinyl(co)polymerisat aus Komponente B) und etwaigen freiem Vinyl(co)polymerisat aus Komponente C) in der Zusammensetzung (=S) mindestens 1,5 beträgt,

(iii) dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) mindestens eine Monomereinheit enthält, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monomereinheiten beschrieben durch die allgemeine Formel (2)



in der

R⁴ für H, lineare oder verzweigte C₁-C₁₀ Alkyl steht, und

25

R⁵ für lineare oder verzweigte C₁-C₁₀ Alkyl steht,

und solchen von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind,

- 5 (iv) dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil (A_{cyc}) an von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, bezogen auf die Summe aller von Bisphenolen abgeleiteten Monomereinheiten in der Komponente A) im Bereich von 0 bis 40 Gew.-% liegt,
- 10 wobei für den Fall, dass der Anteil (A_{cyc}) an von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, bezogen auf die Summe aller von Bisphenolen abgeleiteten Monomereinheiten in der Komponente A) im Bereich von < 5 Gew.-% liegt, der Gehalt an Komponente A) in der Zusammensetzung bei 75 bis 87 Gew.-Teilen und
- 15 der Gehalt an Komponente B) in der Zusammensetzung bei 13 bis 25 Gew.-Teilen liegt.

2.) Verbundbauteil gemäß Ausführungsform 1 bestehend aus einem Kunststoffträger und einer über einen Galvanisierungsprozess aufgetragenen Metallschicht, wobei der Kunststoffträger hergestellt ist aus einer thermoplastischen Zusammensetzung bestehend aus

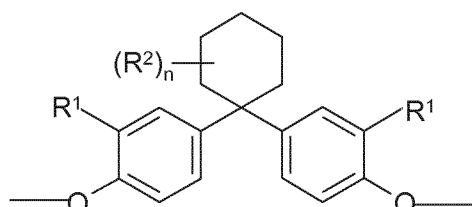
A) 60 bis 87 Gew.-Teilen mindestens eines aromatischen Polycarbonats,

- 20 B) 13 bis 40 Gew.-Teilen mindestens eines Pfpfopolymerisats enthaltend eine Dien enthaltende kautschukelastische partikuläre Pfpfgrundlage und eine Vinyl(co)polymerisathülle,

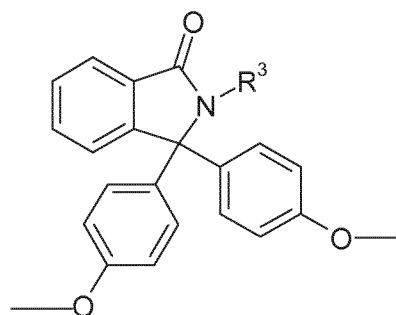
C) 0,2 bis 3 Gew.-Teilen mindestens eines Additivs,

wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A) und B) in der Zusammensetzung auf 100 normiert ist.

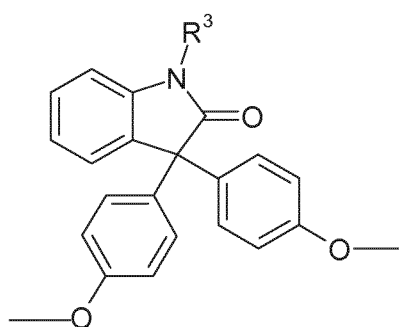
- 3.) Verbundbauteil gemäß Ausführungsform 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C ein oder mehrere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Flammenschutzmitteln, Antidrippingmitteln, Flammschutzsynergisten, Rauchinhibitoren, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleierungsmitteln, Antistatika, Leitfähigkeitsadditiven, Stabilisatoren, Fließfähigkeitspromotoren, Verträglichkeitsvermittlern, weiteren von Komponente B verschiedene Schlagzähigkeitsmodifikatoren, weitere polymeren Bestandteilen, Füll- und Verstärkungstoffen sowie Farbstoffen und Pigmenten zum Einsatz kommen.
- 4.) Verbundbauteil gemäß einer der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschukgehalt aus Komponente B in der Zusammensetzung mindestens 9 Gew.-% beträgt
- 5.) Verbundbauteil gemäß einer der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis K/S mindestens 2,1 beträgt.
- 6.) Verbundbauteil gemäß einer der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass A_{cyc} zwischen 10 und 37 Gew.-% liegt.
- 7.) Verbundbauteil gemäß einer der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, ausgewählt sind aus den Strukturen, die durch die Formeln



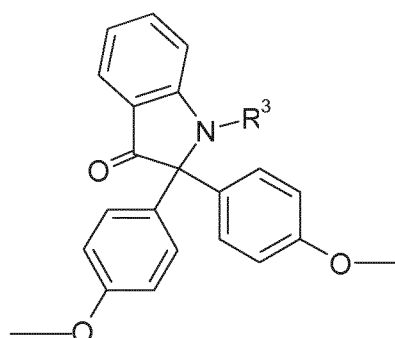
(1a)



(1b)



(1c)



(1d)

in denen

R^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 für C_1 - C_4 -Alkyl,

n für 0, 1, 2 oder 3 und

5 R^3 für C_1 - C_4 -Alkyl, Alkyl oder Aryl steht,

beschrieben sind.

8.) Verbundbauteil gemäß Ausführungsform 7, dadurch gekennzeichnet, dass die von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind,
10 ausgewählt sind aus den Strukturen, die durch die Formeln (1b), (1c) und (1d) beschrieben sind.

9.) Verbundbauteil gemäß Ausführungsform 8, dadurch gekennzeichnet, dass in den Formeln (1b), (1c) und (1d) R^3 Methyl oder Phenyl entspricht.

10.) Verbundbauteil gemäß Ausführungsform 7, dadurch gekennzeichnet, dass die die von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleitete Monomereinheit, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt ist, von 2-Phenyl-3,3'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phthalimid abgeleitet ist.
15

11.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die relative Lösungsviskosität der Komponente A gemessen in Methylenchlorid nach DIN 51562 in der Version von 1999 im Bereich von 1,20 bis 1,28 liegt.

20 12.) Verbundbauteil gemäß Ausführungsform 11, dadurch gekennzeichnet, dass bei Einsatz von Copolycarbonaten basierend auf mindestens einer Monomereinheit ausgewählt aus der Gruppe charakterisiert durch die allgemeinen Formel (1a) und mindestens einer Monomereinheit ausgewählt aus der Gruppe charakterisiert durch die allgemeine Formel (2) die relative Lösungsviskosität dieses in Komponente A eingesetzten Copolymers im Bereich von 1,23 – 1,27 liegt.

25 13.) Verbundbauteil gemäß Ausführungsform 11, dadurch gekennzeichnet, dass bei Einsatz von Copolycarbonaten basierend auf mindestens einer Monomereinheit ausgewählt aus einer der Gruppen (1b), (1c), (1d) und mindestens einer Monomereinheit ausgewählt aus der Gruppe charakterisiert durch die allgemeine Formel (2) die relative Lösungsviskosität dieses in Komponente A eingesetzten Copolymers im Bereich von 1,20 – 1,24 liegt.

30 14.) Verbundbauteil gemäß Ausführungsform 11, dadurch gekennzeichnet, dass bei Einsatz von Homo- oder Copolycarbonaten basierend auf mindestens einer Monomereinheit ausgewählt aus der Gruppe charakterisiert durch die allgemeine Formel (2), welche keine von Bis-(4-hydroxyphenyl)-

Verbindungen abgeleitete Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, enthalten, die relative Lösungsviskosität dieses in Komponente A eingesetzten Homo- oder Copolymers, im Bereich von 1,23 – 1,27 liegt.

- 5 15.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Kautschukpartikel in der Pfropfgrundlage B.2 mit einem Durchmesser von <200 nm mindestens 20 Gew.-% beträgt.
- 16.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschichtoberfläche einen Glanzgrad gemessen nach ISO 2813 in der Version von
10 2015 bei einem Betrachtungswinkel von 60° von größer 90 aufweist.
- 17.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass das Verbundbauteil eine Formstabilität bei einer Temperatur von mindestens 130°C und unter starken Temperaturschwankungen im Bereich von Raumtemperatur bis mindestens 130°C eine gute und stabile Haftung von Substrat und Metallschicht aufweist.
- 15 18.) Verbundbauteil gemäß Ausführungsform 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftung der mehrlagigen Metallschicht zum Kunststoffträger einen Wert von mindestens 0,20 N/mm gemessen im Rollenschälversuch nach DIN 53494 in der Version von 1989 aufweist.
- 19.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrlagige Metallschicht aus mindestens 3 mikroskopisch und/oder chemisch-analytisch
20 differenzierbaren Metalllagen besteht.
- 20.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrlagige Metallschicht aufgebaut ist ausgehend vom Kunststoff-Träger
- aus einer ersten Lage aus Kupfer, einer zweiten Lage aus Nickel, und einer dritten Lage aus Chrom oder
- 25 aus einer ersten Lage aus Nickel, einer zweiten Lage aus Kupfer, einer dritten Lage aus Nickel und einer vierten Lage aus Chrom.
- 21.) Verbundteil gemäß Ausführungsform 20, dadurch gekennzeichnet, dass die ausgehend vom Kunststoff-Träger der Kupfermetallschicht folgende Nickelmetallschicht maximal halb so dick ist wie die darunter liegende Kupfermetallschicht.
- 30 22.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrlagige Metallschicht eine Dicke von 30 bis 50 µm aufweist.

23.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupfermetalllage eine Dicke von 15 bis 30 µm aufweist.

24.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Chrommetalllage eine Dicke von 200 nm bis 1,5 µm aufweist.

5 25.) Verwendung des Verbundbauteils gemäß einem der Ausführungsformen 1 bis 24 als Teil von Automobilen, elektrisch betriebenen Geräten, Haushaltsgegenständen, Sonnenkollektoren, Lichtreflektoren oder als Funktionselement zur Abführung von Wärme.

26.) Verwendung des Verbundbauteils gemäß der Ausführungsform 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbundbauteile in räumlicher Nähe zu einer Wärmequelle ausgewählt aus der Gruppe
10 bestehend aus Motoren, elektrisch betriebenen Heizvorrichtungen, heißen Gasströmen und fokussierter Lichteinstrahlung zum Einsatz kommen.

Definitionen

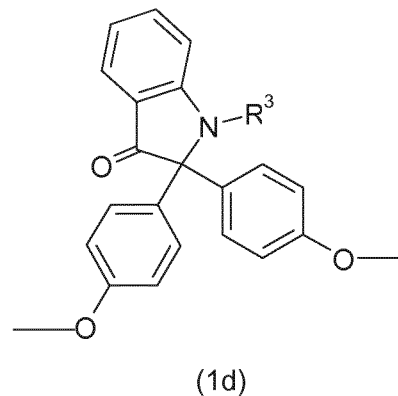
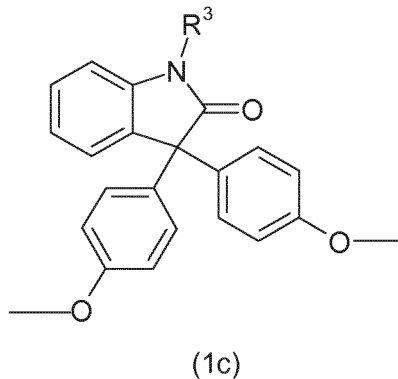
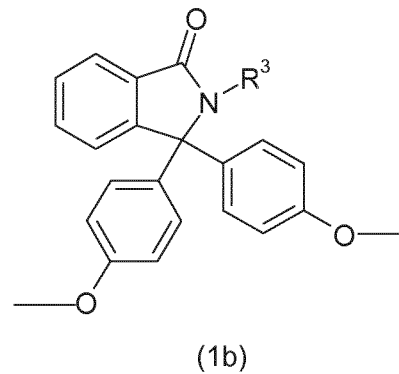
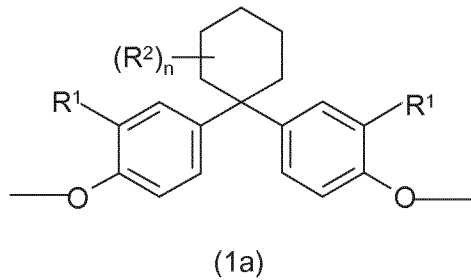
C₁-C₄-Alkyl steht im Rahmen der Erfindung beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, C₁-C₆-Alkyl darüber hinaus beispielsweise für n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, neo-Pentyl, 1-Ethylpropyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl,
15 n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl oder 1-Ethyl-2-methylpropyl, C₁-C₁₀-Alkyl darüber hinaus beispielsweise für n-Heptyl und n-Octyl, Pinakyl, Adamantyl, die isomeren Menthyle, n-Nonyl, n-Decyl, C₁-C₃₄-Alkyl darüber hinaus beispielsweise für n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl. Gleiches gilt für den entsprechenden Alkylrest beispielsweise in Aralkyl- bzw. Alkylaryl-, Alkylphenyl- oder Alkylcarbonylresten. Alkylreste in den entsprechenden Hydroxyalkyl- oder Aralkyl- bzw. Alkylarylresten stehen beispielsweise für die den vorangehenden Alkylresten entsprechenden Alkylreste.
20 25

Aryl steht für einen carbocyclischen aromatischen Rest mit 6 bis 34 Gerüstkohlenstoffatomen. Gleiches gilt für den aromatischen Teil eines Arylalkylrestes, auch Aralkylrest genannt, sowie für Arylbestandteile komplexerer Gruppen, wie z.B. Arylcarbonylresten.

30 Beispiele für C₆-C₃₄-Aryl sind Phenyl, o-, p-, m-Tolyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl oder Fluorenyl.

Komponente A

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält als Komponente A mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Homo- oder Copolycarbonaten enthaltend eine oder mehrere Monomereinheiten der allgemeinen Formel (2) und Homo- und Copolycarbonaten enthaltend eine oder mehrere von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, bevorzugt solchen über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (1a), (1b), (1c), (1d) und optional Monomereinheiten der allgemeinen Formel (2).



in denen

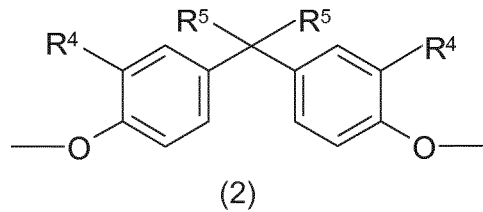
R^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt für Wasserstoff,

R^2 für C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl,

n für 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 3 steht, und

R^3 für C_1 - C_4 -Alkyl, Aralkyl oder Aryl, bevorzugt für Methyl oder Phenyl, ganz besonders bevorzugt für Phenyl, steht.

- 21 -



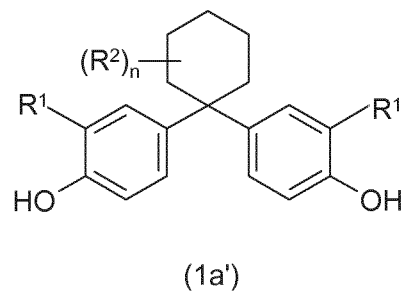
in der

5 R^4 für H, lineare oder verzweigte C_1 - C_{10} Alkyl, bevorzugt lineare oder verzweigte C_1 - C_6 Alkyl, besonders bevorzugt für lineare oder verzweigte C_1 - C_4 Alkyl, ganz besonders bevorzugt für H oder C_1 -Alkyl (Methyl) steht, und

R^5 für lineare oder verzweigte C_1 - C_{10} Alkyl, bevorzugt lineare oder verzweigte C_1 - C_6 Alkyl, besonders bevorzugt für lineare oder verzweigte C_1 - C_4 Alkyl, ganz besonders bevorzugt für C_1 -Alkyl (Methyl) steht.

10 Es können auch Mischungen verschiedener Homo- und/oder Copolycarbonate aus der oben genannten Gruppe als Komponente A zum Einsatz kommen.

Die Monomereinheit(en) der allgemeinen Formel (1a) führt man über ein oder mehrere entsprechenden Diphenole der allgemeinen Formel (1a') ein:



15 in der

R^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt Wasserstoff,

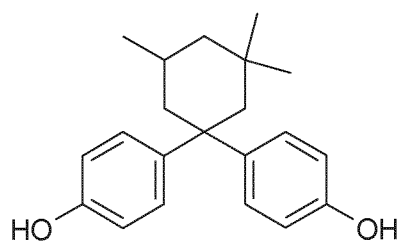
R^2 für C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl, und

n für 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 3 stehen.

20 Die erfindungsgemäß einzusetzenden Diphenole der Formeln (1a') und ihr Einsatz in Homopolycarbonaten sind beispielsweise aus DE 3918406 bekannt.

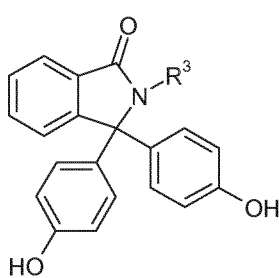
Besonders bevorzugt ist 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC) mit der Formel (1a'')

- 22 -

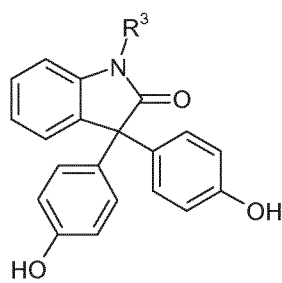


(1a'')

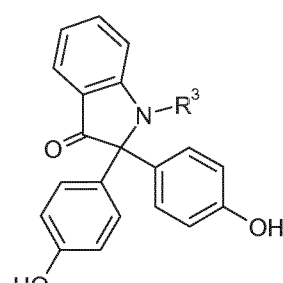
Die Monomereinheit(en) der allgemeinen Formel (1b), (1c) und (1d) führt man über ein oder mehrere entsprechenden Diphenole der allgemeinen Formeln (1b'), (1c') und (1d') ein:



(1b')



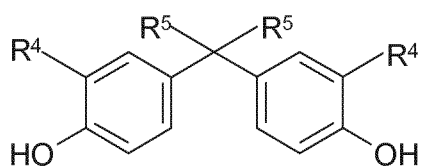
(1c')



(1d')

- 5 in denen R³ für C₁-C₄-Alkyl, Aralkyl oder Aryl, bevorzugt für Methyl oder Phenyl, ganz besonders bevorzugt für Phenyl, steht.

Die Monomereinheit(en) der allgemeinen Formel (2) führt man über ein oder mehrere entsprechende Diphenole der allgemeinen Formel (2a) ein:



(2a)

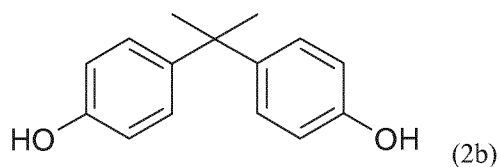
- 10 in der R⁴ für H, lineare oder verzweigte C₁-C₁₀-Alkyl, bevorzugt lineare oder verzweigte C₁-C₆-Alkyl, besonders bevorzugt für lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkyl, ganz besonders bevorzugt für H oder C₁-Alkyl (Methyl) steht und

in der R⁵ für lineare oder verzweigte C₁-C₁₀-Alkyl, bevorzugt lineare oder verzweigte C₁-C₆-Alkyl, besonders bevorzugt für lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkyl, ganz besonders bevorzugt für C₁-Alkyl (Methyl) steht.

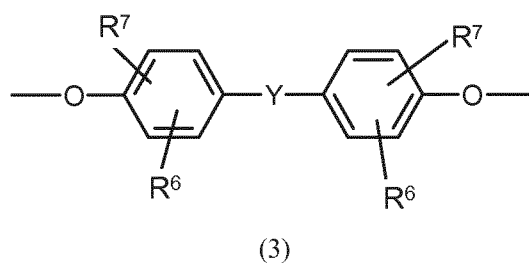
15

Hierbei ist insbesondere das Diphenol (2b) ganz besonders bevorzugt.

- 23 -



Neben ein oder mehreren Monomereinheiten der Formeln (1a), (1b), (1c), (1d) und (2) können in den Polycarbonaten der Komponente A auch ein oder mehrere, von den Monomereinheiten gemäß der Formeln (1a), (1b), (1c), (1d) und (2) verschiedene Monomereinheit(en) der Formel (3) enthalten sein:

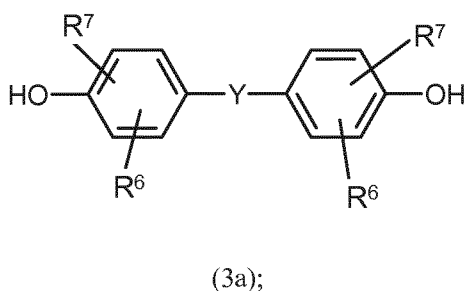


in der

10 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

15 Y für eine Einfachbindung, $-SO_2-$, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, C_1 - C_6 -Alkylen oder C_2 - C_5 -Alkyliden, ferner für C_6 - C_{12} -Arylen, welches gegebenenfalls mit weiteren Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, steht.

Die Monomereinheit(en) der allgemeinen Formel (3) führt man über ein oder mehrere entsprechenden Diphenole der allgemeinen Formel (3a) ein:



wobei R^6 , R^7 und Y jeweils die bereits im Zusammenhang mit der Formel (3) erwähnte Bedeutung haben.

Beispielhaft werden für die Diphenole der Formel (3a), die neben den Diphenolen der Formel (1a'), (1b'), (1c'), (1d') und (2) eingesetzt werden können, Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxybiphenyle, von Formel (2a) verschiedene Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, α,α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen und auch α,ω - Bis-(hydroxyphenyl)-polysiloxane genannt.

Die zur Herstellung der Polycarbonate gemäß Komponente A zum Einsatz kommenden Diphenole sind literaturbekannt und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. H. J. Buysch et al., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 5. Ed., Vol. 19, p. 348).

Die Copolycarbonatkomponenten in Komponente A können als block- und statistisches Copolycarbonat vorliegen. Besonders bevorzugt sind statistische Copolycarbonate.

Bevorzugte Herstellungsweisen der Homo- oder Copolycarbonate (im Folgenden zusammen auch bezeichnet als (Co)Polycarbonate), die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Komponente A bevorzugt eingesetzt werden, sind das Phasengrenzflächenverfahren und das Schmelzumesterungsverfahren.

Zur Gewinnung hochmolekularer (Co)Polycarbonate nach dem Phasengrenzflächenverfahren werden im Zweiphasengemisch die Alkalisalze von Diphenolen mit Phosgen umgesetzt. Das Molekulargewicht kann durch die Menge an Monophenolen, die als Kettenabbrecher wirken, wie z. B. Phenol, tert.-Butylphenol oder Cumylphenol gesteuert werden, besonders bevorzugt Phenol, tert.-Butylphenol. Bei diesen Umsetzungen entstehen praktisch ausschließlich lineare Polymere. Dies kann durch Endgruppenanalyse nachgewiesen werden. Durch gezielte Verwendung von sogenannten Verzweigern, in der Regel mehrfach hydroxylierte Verbindungen, werden dabei auch verzweigte Polycarbonate erhalten.

Zur Gewinnung hochmolekularer (Co)Polycarbonate nach dem Schmelzumesterungsverfahren werden Diphenole mit Kohlensäurediestern, meist Diphenylcarbonat, in Anwesenheit von Katalysatoren, wie Alkalisalzen, Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, in der Schmelze umgesetzt.

Das Schmelzumesterungsverfahren ist beispielsweise in der Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) sowie der DE-C 10 31 512 beschrieben.

Die relative Lösungsviskosität wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung nach DIN 51652 in der Version von 1999 in Methylenchlorid bestimmt. Bei der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzten Komponente A liegt die relative Lösungsviskosität bevorzugt im Bereich von $\eta_{sp}/c = 1,20 - 1,28$. Kommt als Komponente A eine Mischung verschiedener (Co)Polycarbonate zum Einsatz, so liegt die relative Lösungsviskosität dieser als Komponente A eingesetzten Mischung bevorzugt in diesem Bereich von $1,20 - 1,28$.

Bei Einsatz von Copolycarbonaten basierend auf mindestens einer Monomereinheit ausgewählt aus der Gruppe charakterisiert durch die allgemeinen Formel (1a) und mindestens einer Monomereinheit ausgewählt aus der Gruppe charakterisiert durch die allgemeine Formel (2) liegt die relative Lösungsviskosität dieses in Komponente A eingesetzten Copolymers bevorzugt im Bereich von $1,23 - 1,27$.

Bei Einsatz von Copolycarbonaten basierend auf mindestens einer Monomereinheit ausgewählt aus einer der Gruppen (1b), (1c), (1d) und mindestens einer Monomereinheit ausgewählt aus der Gruppe charakterisiert durch die allgemeine Formel (2) liegt die relative Lösungsviskosität dieses in Komponente A eingesetzten Copolymers bevorzugt im Bereich von $1,20 - 1,24$.

Bei Einsatz von Homo- oder Copolycarbonaten basierend auf mindestens einer Monomereinheit ausgewählt aus der Gruppe charakterisiert durch die allgemeine Formel (2), welche keine von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleitete Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, enthalten, liegt die relative Lösungsviskosität dieses in Komponente A eingesetzten Homo- oder Copolymers bevorzugt im Bereich von $1,20 - 1,28$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $1,23 - 1,27$.

Komponente B

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

- | | | |
|----|-----|---|
| 30 | B.1 | 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomeren auf |
| | B.2 | 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 45 bis 80 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen partikulären Pfropfgrundlage ausge- |

- 26 -

wählt aus der Gruppe bestehend aus Dienkautschuken und EPDM-Kautschuken (d.h. solchen auf Basis Ethylen/Propylen und Dien),

Die Pflropfgrundlage B.2 hat im Allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 1 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,7 μm , besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 μm .

In bevorzugter Ausführungsform beträgt der Anteil der Kautschukpartikel in der Pflropfgrundlage B.2 mit einem Durchmesser von $<200\text{ nm}$ mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 20 Gew.-%.

10 Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

B.1.1 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 65 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtheit der Monomere der Pflropfhülle B.1, Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-($\text{C}_1\text{-C}_8$)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat und Butylacrylat, und

15 B.1.2 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtheit der Monomere der Pflropfhülle B.1, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-($\text{C}_1\text{-C}_8$)-Alkylester, wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren, beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid.

25 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 B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

30 Bevorzugte Pflropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (beispielsweise auf Basis Butadien und/oder Isopren) oder Gemische von Dienkautschuken. Unter Dienkautschuken im erfindungsgemäßen Sinne sind auch Dienmonomer-enthaltende Copolymerisate enthaltend copolymerisierbare Monomere (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2) zu verstehen. Es kann sich hierbei sowohl um statistische Copolymerisate als auch Copolymerisate mit Block-Struktur handeln.

35 Die Pflropfgrundlagen B.2 weisen bevorzugt eine Glasübergangstemperatur von $< -30^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $< -50^\circ\text{C}$, ganz besonders bevorzugt $< -70^\circ\text{C}$ auf.

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind beispielsweise ABS- Polymerisate, insbesondere solche hergestellt im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie sie z.B. in Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind.

5

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere B.1 in Gegenwart der Pfropfgrundlage B.2 gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen. Diese Produkte können also auch freies, das heißt nicht kovalent an die Pfropfgrundlage B.2 gebundenes Vinyl(co)polymerisat aus B.1.1 und B.1.2 enthalten.

10

Der Gelanteil der Pfropfpolymerisate B, gemessen in Aceton als Lösungsmittel, beträgt vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%. Dabei stellt der gemäß $y = 100\% - \text{Gelanteil}$ berechnete Anteil y ein Maß für das freie, das heißt nicht kovalent an die Pfropfgrundlage gebundene Vinyl(co)polymerisat aus B.1.1 und B.1.2 dar.

15

Vorzugsweise weist das Pfropfpolymerisat aus den Komponenten B.1 und B.2 eine Kern-Schale-Struktur auf, wobei die Komponente B.1 die Schale bildet (auch als Hülle bezeichnet) und die Komponente B.2 den Kern ausbildet (siehe bspw. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH-Verlag, Vol. A21, 1992, Seite 635 und Seite 656).

20

Die Pfropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation hergestellt.

25

Der Gelgehalt der Pfropfpolymerisate B wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel, bevorzugt in Aceton, bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

30

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er wird mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt. Mit dieser Methode wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung die Kautschukpartikelgrößenverteilung ermittelt. Aus dieser kann auch der Anteil der Kautschukpartikel in der Pfropfgrundlage B.2 mit einem Durchmesser von <200 nm bestimmt werden.

35

Die Glasübergangstemperatur wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung mittels dynamischer Differenz-Thermoanalyse (DSC) gemäß der Norm DIN EN 61006 (Version von 2004) bei einer Heizrate von 10 K/min mit Definition der T_g als Mittelpunkttemperatur (Tangentenmethode) bestimmt.

5

Komponente C

Die Zusammensetzung kann als Komponente C ein oder mehrere weitere Additive enthalten, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Flammschutzmitteln (z.B. organische Phosphor- oder Halogenverbindungen, insbesondere Bisphenol-A basierendes Oligophosphat), Antidripping-
10 mitteln (beispielsweise Verbindungen der Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern), Flammschutzsynergisten (beispielsweise nanoskalige Metalloxide), Rauchinhibitoren (beispielsweise Zinkborat), Gleit- und Entformungsmitteln (beispielsweise Pentaerythrittristearat), Nukleiermitteln, Antistatika, Leitfähigkeitsadditiven, Stabilisatoren (z.B. Hydrolyse-, Wärmealterungs- und UV-Stabilisatoren sowie Umesterungsinhibitoren und Säure-
15 /Basenquenchern), Fließfähigkeitspromotoren, Verträglichkeitsvermittlern, weiteren von Komponente B verschiedene Schlagzähigkeitsmodifikatoren (sowohl mit als auch ohne Kern-Schale-Struktur), weitere polymeren Bestandteilen (beispielsweise funktionelle Blendpartnern), Füll- und Verstärkungsstoffen (beispielsweise Karbonfasern, Talk, Glimmer, Kaolin, CaCO_3) sowie Farbstoffen und Pigmenten (beispielsweise Titandioxid oder Eisenoxid).

20

In bevorzugter Ausführungsform ist die Zusammensetzung frei von Flammschutzmitteln, Antidrippingmitteln, Flammschutzsynergisten und Rauchinhibitoren.

25

In ebenfalls bevorzugter Ausführungsform ist die Zusammensetzung frei von Füll- und Verstärkungsstoffen.

30

In besonders bevorzugter Ausführungsform ist die Zusammensetzung frei von Flammschutzmitteln, Antidrippingmitteln, Flammschutzsynergisten, Rauchinhibitoren sowie Füll- und Verstärkungsstoffen.

35

In bevorzugter Ausführungsform enthält die Zusammensetzung mindestens ein Polymeradditiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gleit- und Entformungsmitteln, Stabilisatoren, Fließfähigkeitspromotoren, Verträglichkeitsvermittlern, weitere von Komponente B verschiedenen Schlagzähigkeitsmodifikatoren, weiteren polymeren Bestandteilen, Farbstoffen und Pigmenten.

In bevorzugter Ausführungsform enthält die Komponente C kein freies (d.h. nicht chemisch an eine Kautschukgrundlage gebundenes) Vinyl(co)polymerisat.

5 In besonders bevorzugter Ausführungsform enthält die Zusammensetzung mindestens ein Polymeradditiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gleit- und Entformungsmitteln, Stabilisatoren, Fließfähigkeitspromotoren, Verträglichkeitsvermittlern, weiteren von Komponente B verschiedenen Schlagzähigkeitsmodifikatoren, weiteren polymeren Bestandteilen, Farbstoffen und Pigmenten und ist frei von weiteren Polymeradditiven.

10 In bevorzugter Ausführungsform enthält die Zusammensetzung mindestens ein Polymeradditiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gleit-/Entformungsmitteln und Stabilisatoren.

In besonders bevorzugter Ausführungsform enthält die Zusammensetzung mindestens ein Polymeradditiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gleit-/Entformungsmitteln und Stabilisatoren und ist frei von weiteren Polymeradditiven.

15 In bevorzugter Ausführungsform enthält die Zusammensetzung als Entformungsmittel Pentaerythrittrastearat.

20 In bevorzugter Ausführungsform enthält die Zusammensetzung als Stabilisator mindestens einen Vertreter ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus sterisch gehinderten Phenolen, organischen Phosphiten, Schwefel-basierten Co-Stabilisatoren und organischen sowie anorganischen Brönstedt-Säuren.

25 In besonders bevorzugter Ausführungsform enthält die Zusammensetzung als Stabilisator mindestens einen Vertreter ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat und Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit.

30 In speziell bevorzugter Ausführungsform enthält die Zusammensetzung als Stabilisator eine Kombination aus Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat und Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit.

Besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten als Entformungsmittel Pentaerythrittrastearat, als Stabilisator mindestens einen Vertreter ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat und Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit sowie optional eine Brönstedt-Säure und sind frei von weiteren Polymeradditiven.

35 Weiter bevorzugte Zusammensetzungen enthalten als Entformungsmittel Pentaerythrittrastearat, als Stabilisator eine Kombination aus Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

und Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, optional eine Brönstedt-Säure und sind frei von weiteren Polymeradditiven.

Herstellung der Formmassen

5 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können beispielsweise hergestellt werden, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 220°C bis 360°C, bevorzugt bei 250 bis 330°C, besonders bevorzugt bei 260 bis 320°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert.

10

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.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einem Doppelwellenextruder.

Beispiele

Komponente A1:

20

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol-A mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_w von 25.000 g/mol (bestimmt durch GPC gegen einen BPA-PC-Standard) und einer relativen Lösungsviskosität von 1,255.

Komponente A2:

25

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol-A mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_w von 18.000 g/mol (bestimmt durch GPC gegen einen BPA-PC-Standard) und einer relativen Lösungsviskosität von 1,20.

Komponente A3:

30

Lineares Polycarbonat auf Basis einer Mischung aus 89 Gew.-% Bisphenol-A und 11 Gew.-% TMC-Bisphenol (1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3',5-trimethylcyclohexan), mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_w von 25.000 g/mol (bestimmt durch GPC gegen einen BPA-PC-Standard) und einer relativen Lösungsviskosität von 1,255.

35

Komponente A4: Lineares Polycarbonat auf Basis einer Mischung aus 55 Gew.-% Bisphenol-A und 45 Gew.-% TMC-Bisphenol (1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3',5-trimethylcyclohexan), mit

einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_w von 28.000 g/mol (bestimmt durch GPC gegen einen BPA-PC-Standard) und einer relativen Lösungsviskosität von 1,255.

Komponente A5:

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis einer Mischung aus 32 Gew.-% Bisphenol-A und 68 Gew.-% TMC-Bisphenol (1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3',5-trimethylcyclohexan), mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_w von 29.000 g/mol (bestimmt durch GPC gegen einen BPA-PC-Standard) und einer relativen Lösungsviskosität von 1,255.

10 **Komponente A6:**

Lineares Polycarbonat auf Basis einer Mischung aus 64 Gew.-% Bisphenol-A und 36 Gew.-% 2-Phenyl-3,3'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phthalimid (PPBPB), mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_w von 22.500 g/mol (bestimmt durch GPC gegen einen BPA-PC-Standard) und einer relativen Lösungsviskosität von 1,215.

15

Komponente B-1:

- ABS-Pfropfpolymerisat auf Basis eines Polybutadienkautschuks als Pfropfgrundlage mit einem Acrylnitril : Butadien : Styrol - Verhältnis von 13 : 50 : 37 Gew.-% und mit einem Gelgehalt, gemessen in Aceton, von 80 Gew.-%, hergestellt in Emulsionspolymerisation. Die mittlere Teilchengröße d_{50} der Kautschukgrundlage beträgt 0,4 μm und 30 Gew.-% der Kautschukpartikel, welche als Pfropfgrundlage zur Herstellung dieses ABS-Pfropfpolymerisats verwendet wurden, weisen einen Teilchendurchmesser von kleiner als 200 nm, jeweils gemessen durch Ultrazentrifugation, auf.

25 **Komponente B-2:**

- ABS-Pfropfpolymerisat auf Basis eines Polybutadienkautschuks als Pfropfgrundlage mit einem Acrylnitril : Butadien : Styrol - Verhältnis von 11 : 59 : 30 Gew.-% und mit einem Gelgehalt, gemessen in Aceton, von 90 Gew.-%, hergestellt in Emulsionspolymerisation. Die mittlere Teilchengröße d_{50} der Kautschukgrundlage beträgt 0,4 μm und 0 Gew.-% der Kautschukpartikel, welche als Pfropfgrundlage zur Herstellung dieses ABS-Pfropfpolymerisats verwendet wurden, weisen einen Teilchendurchmesser von kleiner als 200 nm, jeweils gemessen durch Ultrazentrifugation, auf, d.h. alle Kautschukpartikel sind größer als 200 nm.

35 **Komponente C-1:**

SAN-Copolymerisat mit einem Acrylnitrilgehalt von 23 Gew.-% und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 130.000 g/mol (bestimmt durch GPC gegen einen Polystyrol-Standard).

Komponente D-1: Pentaerythritetrastearat

Komponente D-2: Phosphitstabilisator Irgafos 168 (BASF, Ludwigshafen, Deutschland)

Komponente D-3: Phenolisches Antioxidanz Irganox 1076 (BASF, Ludwigshafen, Deutschland)

Komponente D-4: Calciumdihydrogenphosphat

5

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgte auf einem Zweiwellenextruder ZSK-25 der Fa. Coperion, Werner & Pfleiderer bei einer Massetemperatur von 270 bis 300°C, einem Durchsatz von 20 kg/h und einer Drehzahl von 220 bis 300 min⁻¹. Die am Düsenaustritt gemessenen Temperaturen der Schmelze der Zusammensetzungen betrugen 270 bis 350°C – abhängig von der Viskosität der Zusammensetzung, wobei mit zunehmender Viskosität die Schmelzetemperatur zunahm. Die Formkörper wurden bei einer Massetemperatur von 280°C und einer Werkzeugtemperatur von 80°C auf einer Spritzgießmaschine vom Typ Arburg 270 E hergestellt. Der Fülldruck betrug in allen Fällen maximal 300 bar.

15

Die Schmelzevolumenflußraten MVR wurden gemäß ISO 1133 (Version von 2012) bei einer Temperatur von 320°C und mit einer Stempellast von 1,2 kg ermittelt.

20

Die Schmelzeviskositäten wurden gemäß ISO 11443 (Version von 2014) bei 260 bzw. 300 °C, in beiden Fällen bei einer Scherrate von 1000 s⁻¹, ermittelt.

25

Die Galvanisierbarkeit wurde anhand der Vollständigkeit der in einem für ABS+PC-Zusammensetzungen üblichen Galvanisierungsprozess erzielten Metallbelegung und dem Auftreten von blasenförmigen Metallablösungen direkt nach Durchlaufen des Galvanisierungsprozesses bewertet. Die Bewertung „i.O.“ bezeichnet dabei ein Ergebnis visuell vollständiger Metallbelegung auf der gesamten Formteiloberfläche ohne jegliche Belegungslücken und ohne jegliche Blasenbildung. Die Überprüfung der Galvanisierbarkeit erfolgte an Platten der Dimensionen 150 mm x 100 mm x 2 mm, die im Spritzgießverfahren unter den oben genannten Bedingungen hergestellt wurden.

30

35

Die Galvanisierung erfolgte wie folgt: Der im Spritzguss hergestellte Kunststoffträger wurde zunächst mit Chromschwefelsäure (390 g/Liter Chromsäure und 390 g/Liter konz. Schwefelsäure) für 18 Minuten bei 68°C gebeizt. Danach wurde mit Wasser gespült. Anschließend wurden verbleibende Chromschwefelsäurereste mit Adhemax® Neutralizer CR für eine Minute bei 35°C reduziert, das so behandelte Formteil erneut mit Wasser gespült und danach mit Neolink® H (Hersteller Firma Atotech) als Conditioner für 3 Minuten bei 35°C behandelt. Die Aktivierung des so vorbehandelten Kunststoffträgers erfolgte durch Adsorption eines Palladium-Kolloids mit einer Zinn-

chlorid-Hülle (Adhemax® Aktivator SF, Hersteller Firma Atotech). Die Aktivierung erfolgte bei 35°C und einer Aktivierungszeit von 4 min. Die Konzentration an Palladium in der wässrigen Aktivierungslösung betrug 50 mg Pd/Liter. Das Kolloid wurde durch nachfolgende Behandlung mit Adhemax® Beschleuniger ACC1 (Hersteller Firma Atotech) für 4 Minuten bei 40°C zerstört, wodurch Palladiumkeime ausgebildet wurden. Es folgte eine Abscheidung von chemisch Nickel aus Adhemax® LSF für 9 Minuten bei 40°C. Anschließend wurde das Bauteil für 30 Sekunden bei Raumtemperatur in Schwefelsäure getaucht. Danach wurde zunächst eine Kupfermetallschicht, gefolgt von einer Nickelmetallschicht, wiederum gefolgt von einer Chrommetallschicht elektrochemisch aufgebracht.

Für die Bestimmung der Haftung der Metallschicht zum Kunststoffträger wurde der oben beschriebene Prozess wiederholt und nach elektrochemischer Aufbringung der Kupfermetallschicht abgebrochen.

Die Dicke der aufgetragenen Kupfermetallschicht lag durchschnittlich bei 30 µm.

Die Haftung der Metallschicht zum Kunststoffträger wurde in einem Rollenschälversuch nach DIN 53494 in der Version von 1989 bestimmt. Dafür wurden aus den oben beschriebenen Platten Probekörper mit einer Länge von 80 mm und einer Breite von (abweichend von der Norm) 10 mm ausgesägt. Die Abzugsgeschwindigkeit lag bei 50 mm/min. Die gemessene Abzugskraft wurde auf die Probenbreite normiert (Messwert in N/mm) und – unter Vernachlässigung der ersten und letzten 10 mm des Abzugsweges – über die gesamte Abzugsstrecke gemittelt. Die angegebenen Messwerte sind die Mittelwerte aus fünf Messungen.

Für die Ermittlung der im Aktivierungsschritt des Galvanisierungsprozesses erzielten Palladium-Belegung wurde der zuvor beschriebene Galvanisierungsprozess wiederholt, jedoch nach der Zerstörung des Palladium-Kolloids abgebrochen. Die so vorbehandelten Platten wurden mit einer Mischung aus einem Volumenteil Königswasser und einem Volumenteil VE-Wasser behandelt und auf diese Weise die Palladiumkeime vollständig in Lösung gebracht. Der Palladium-Gehalt dieser Lösung wurde nach geeigneter Verdünnung mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ermittelt.

Die Wärmestandfestigkeit des galvanisierten Formteils (Platten der Dimensionen 150 mm x 100 mm x 2 mm) ist diejenige maximale Temperatur (variiert in Schritten von 5°C), bei der nach zweistündiger Lagerung unmittelbar nach Entnahme des Bauteils aus dem Ofen und Abkühlung auf Raumtemperatur kein Verzug sowie keinerlei Ablösung der Metallschicht (z.B. in Form von Blasenbildung) beobachtet wurde.

Tabelle 1: Die Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften

[illegible]

- 35 -

Fortsetzung Tabelle 1

<u>Eigenschaften</u>	1	2	3	V4	V5	6	7	8	9	10	11	V12	V13	V14	V15	16	17
MVR [ml/10min]	7,6	8,6	5,5	3,6	2,1	5,0	6,5	3,8	5,7	3,9	1,9	13,6	21,7	25,8	31,0	6,7	7,8
Viskosität bei 260°C [Pas]	476	597							530	472	439	409	324	294	267	514	448
Viskosität bei 300°C [Pas]		254	323	418	641	375	302	281	237								
Pd [mg/m ²]	n.g.	5,8	5,6	5,5	4,8	6,5	4,8	6,0	8,8	16,5	25,0	7,0	6,9	5,6	5,4	12,0	n.g.
Galvanisierung	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	Blasen	Blasen	Blasen	i.O.	i.O.
Haftung [N/mm]	n.g.	0,31	0,20	0,13	0,07	0,39	0,21	0,39	0,46	0,42	0,48	0,16	0,09	0,04	0,04	0,30	n.g.
Wärmeleit- festigkeit [°C]	130	140	150	155	150	150	n.g.	150	140	150	140	<115	n.g.	n.g.	n.g.	145	130

i.O.: in Ordnung

n.g.: nicht gemessen

Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäßen Bauteile gemäß der Beispiele 1-3, 6-11 und 16-17 die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe erfüllen, während die Bauteile gemäß der Vergleichsbeispiele V4, V5 und V12-V15 in mindestens einer Eigenschaft vom Zieleigenschaftsprofil gemäß der erfindungsgemäßen Aufgabe abweichen.

Die Bauteile basierend auf den Zusammensetzungen gemäß der Beispiele 1 und 17, in denen kein Polycarbonat enthaltend von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleitete Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, eingesetzt wird, resultiert im galvanisierten Bauteil eine gerade noch ausreichende Wärmestandfestigkeit. Wie ein Vergleich des Beispiels 1 und 17 mit den bevorzugten entsprechenden erfindungsgemäßen Beispielen 2 und 3 sowie 6-9 zeigt, ist es jedoch im Hinblick auf die Wärmestandfestigkeit des galvanisierten Bauteils vorteilhaft, als Komponente A ein Polycarbonat einzusetzen, welches in begrenzten Mengen von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleitete Monomereinheiten enthält, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind.

Bei den Bauteilen gemäß der Vergleichsbeispiele V4 und V5 enthaltend Zusammensetzungen, in denen dagegen ein Polycarbonat mit zu hohem Gehalt an von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, eingesetzt wird, resultiert eine unzureichende Haftung der Metallschicht an den Kunststoffträger.

Die Bauteile gemäß der erfindungsgemäßen Beispiele 10 und 11 zeigen, dass bei Verwendung von Polycarbonat enthaltend eine Mindestmenge von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleitete Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, eine ausreichende Wärmestandfestigkeit des galvanisierten Bauteils auch noch mit Polycarbonat-Gehalten bis herab zu 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus PC und ABS, erzielt werden kann.

Die Polycarbonat-Zusammensetzung im Bauteil gemäß Vergleichsbeispiel V12 verwendet dieselbe Polycarbonat-Komponente wie die im Bauteil gemäß dem erfindungsgemäßen Beispiel 2 eingesetzte Zusammensetzung und weist auch denselben Kautschukgehalt auf. Im Bauteil gemäß Vergleichsbeispiel V12 resultiert jedoch gegenüber dem erfindungsgemäßen Beispiel 2, in dem eine Polycarbonat-Zusammensetzung mit einem geringeren Gehalt an freiem Vinylcopolymer S und daher mit einem höheren Verhältnis von K/S zum Einsatz kommt, eine unzureichende Haftung der Metallschicht an den Kunststoffträger und eine zu geringe Wärmestandfestigkeit des Bauteils. Gleiches gilt auch für die Vergleichsbeispiele V13 bis V15 mit weiter reduziertem Verhältnis K/S,

wobei hier bereits vor einer Wärmebehandlung unvollständige Haftung der Metallschicht an den Kunststoffträger in Form von Blasenbildung beobachtet wird.

Ein Vergleich der bevorzugten erfindungsgemäßen Beispiele 8 und 9 gegenüber den entsprechenden Beispielen 7 bzw. 2 mit geringerem Kautschukgehalt zeigt, dass mit weiter erhöhtem Kautschukgehalt die Fließfähigkeit der Schmelze und damit das Verarbeitungsverhalten verbessert, die
5 Haftung der Metallschicht zum Kunststoffträger erhöht und im Falle des Vergleichs von Beispielen 8 und 7 sogar die Wärmestandfestigkeit zusätzlich verbessert wird.

Ein Vergleich des erfindungsgemäßen Beispiels 16 mit dem bevorzugten, erfindungsgemäßen Beispiel 9 ähnlicher Zusammensetzung zeigt den grundsätzlichen Vorteil des Einsatzes eines kautschukhaltigen Pffropfpolymers mit einem hohen Anteil kleiner Kautschukpartikel in der Pffropfgrundlage in Bezug auf die mit bestimmten Palladium-Belegungen erzielte Metall-Kunststoff-Haftung. Hierdurch ist es möglich, die Menge des im Galvanisierungsprozess eingesetzten Palladiums zu reduzieren und dadurch die Prozesskosten zu reduzieren. Ein Vergleich des erfindungsgemäßen Beispiels 3 und des Vergleichsbeispiels V4 mit dem bevorzugten, erfindungsgemäßen Beispiel 6 ähnlicher Zusammensetzung zeigt, dass sich bei Einsatz von Polycarbonaten enthaltend von
10 2-Phenyl-3,3'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phthalimid (PPPBP) abgeleiteten Monomereinheiten im Vergleich zu Polycarbonaten enthaltend von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3',5-trimethylcyclohexan (Bisphenol-TMC) abgeleiteten Monomereinheiten bei vergleichbarer Schmelzefließfähigkeit und Wärmestandfestigkeit der galvanisierten Bauteile eine weiter verbesserte Metallhaftung realisieren lässt.
15
20

Patentansprüche

1.) Verbundbauteil bestehend aus einem Kunststoffträger und einer über einen Galvanisierungsprozess aufgetragenen mehrlagigen Metallschicht, wobei der Kunststoffträger hergestellt ist aus einer thermoplastischen Zusammensetzung bestehend aus

5 A) 50 bis 90 Gew.-Teilen mindestens eines aromatischen Polycarbonats,

B) 10 bis 50 Gew.-Teilen mindestens eines Pfropfpolymerisats enthaltend eine Dien enthaltende kautschukelastische partikuläre Pfropfgrundlage und eine Vinyl(co)polymerisathülle,

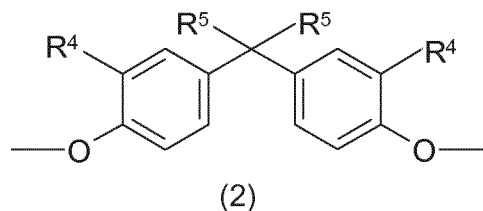
C) 0 bis 15 Gew.-Teilen mindestens eines Additivs,

10 wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A) und B) in der Zusammensetzung auf 100 normiert ist,

(i) dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschukgehalt aus Komponente B in der Zusammensetzung mindestens 6 Gew.-% beträgt,

15 (ii) dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis K/S der Gewichtsanteile an Butadien enthaltender kautschukelastischer partikulärer Pfropfgrundlage aus Komponente B) in der Zusammensetzung (=K) zur Summe aus freiem, das heißt nicht an die Kautschukgrundlage im Pfropfpolymer gemäß Komponente B) kovalent gebundenem Vinyl(co)polymerisat aus Komponente B) und etwaigen freiem Vinyl(co)polymerisat aus Komponente C) in der Zusammensetzung (=S) mindestens 1,5 beträgt,

20 (iii) dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) mindestens eine Monomereinheit enthält, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monomereinheiten beschrieben durch die allgemeine Formel (2)



in der

25 R⁴ für H, lineare oder verzweigte C₁-C₁₀ Alkyl steht, und

R⁵ für lineare oder verzweigte C₁-C₁₀ Alkyl steht,

und solchen von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind,

5

(iv) dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil (A_{cyc}) an von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, bezogen auf die Summe aller von Bisphenolen abgeleiteten Monomereinheiten in der Komponente A) im Bereich von 0 bis 40 Gew.-% liegt,

10

wobei für den Fall, dass der Anteil (A_{cyc}) an von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, bezogen auf die Summe aller von Bisphenolen abgeleiteten Monomereinheiten in der Komponente A) im Bereich < 5 Gew.-% liegt, der Gehalt an Komponente A) in der Zusammensetzung bei 75 bis 87 Gew.-Teilen und der Gehalt an Komponente B) in der Zusammensetzung bei 13 bis 25 Gew.-Teilen liegt.

15

2.) Verbundbauteil gemäß Anspruch 1 bestehend aus einem Kunststoffträger und einer über einen Galvanisierungsprozess aufgetragenen Metallschicht, wobei der Kunststoffträger hergestellt ist aus einer thermoplastischen Zusammensetzung bestehend aus

20

A) 60 bis 87 Gew.-Teilen mindestens eines aromatischen Polycarbonats,

B) 13 bis 40 Gew.-Teilen mindestens eines Pfropfpolymerisats enthaltend eine Dien enthaltende kautschukelastische partikuläre Pfropfgrundlage und eine Vinyl(co)polymerisathülle,

C) 0,2 bis 3 Gew.-Teilen mindestens eines Additivs,

25

wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A) und B) in der Zusammensetzung auf 100 normiert ist.

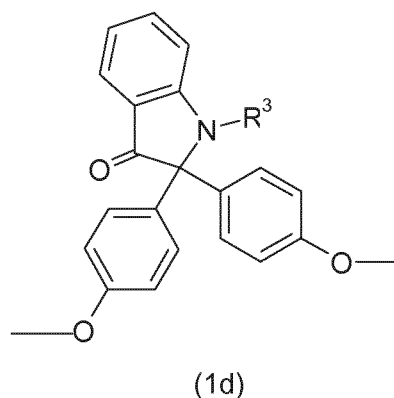
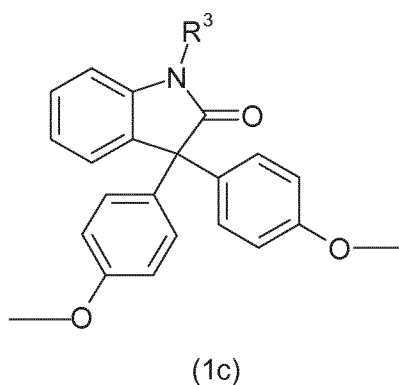
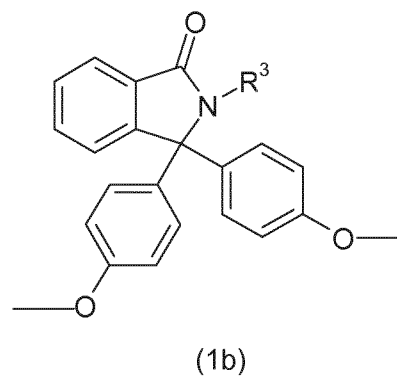
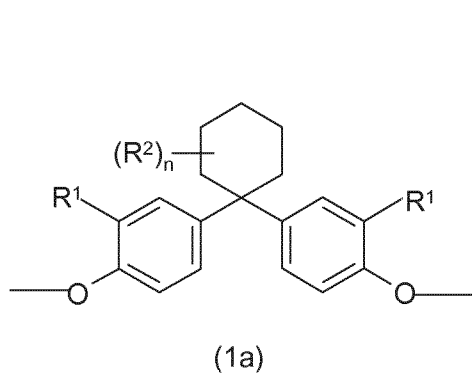
3.) Verbundbauteil gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis K/S mindestens 2,1 beträgt.

4.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass A_{cyc} zwischen 10 und 37 Gew.-% liegt.

30

5.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-

Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, ausgewählt sind aus den Strukturen, die durch die Formeln



in denen

- 5 R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
 R² für C₁-C₄-Alkyl,
 n für 0, 1, 2 oder 3 und
 R³ für C₁-C₄-Alkyl, Aralkyl oder Aryl steht,

beschrieben sind.

- 10 6.) Verbundbauteil gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die die von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleiteten Monomereinheiten, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt sind, ausgewählt sind aus den Strukturen, die durch die Formeln (1b), (1c) und (1d) beschrieben sind.

- 15 7.) Verbundbauteil gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die von Bis-(4-hydroxyphenyl)-Verbindungen abgeleitete Monomereinheit, die über die 1,1'-Stellung eines cyclischen, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffs verbrückt ist, von 2-Phenyl-3,3'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phthalimid abgeleitet ist.

- 8.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die relative Lösungsviskosität der Komponente A gemessen in Methylenchlorid nach DIN 51562 im Bereich von 1,20 bis 1,28 liegt.
- 5 9.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Kautschukpartikel in der Pfropfgrundlage B.2 mit einem Durchmesser von <200 nm mindestens 20 Gew.-% beträgt.
- 10.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschichtoberfläche einen Glanzgrad gemessen nach ISO 2813 bei einem Betrachtungswinkel von 60° von größer 90 aufweist.
- 10 11.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrlagige Metallschicht aus mindestens 3 mikroskopisch und/oder chemisch-analytisch differenzierbaren Metalllagen besteht.
- 12.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrlagige Metallschicht aufgebaut ist ausgehend vom Kunststoff-Träger
- 15 aus einer ersten Lage aus Kupfer, einer zweiten Lage aus Nickel, und einer dritten Lage aus Chrom oder
- aus einer ersten Lage aus Nickel, einer zweiten Lage aus Kupfer, einer dritten Lage aus Nickel und einer vierten Lage aus Chrom.
- 13.) Verbundteil gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die ausgehend vom Kunststoff-Träger der Kupfermetallschicht folgende Nickelmetallschicht maximal halb so dick ist wie die darunter liegende Kupfermetallschicht.
- 20 14.) Verbundbauteil gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrlagige Metallschicht eine Dicke von 30 bis 50 µm aufweist.
- 15.) Verwendung des Verbundbauteils gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als Teil von Automobilen, elektrisch betriebenen Geräten, Haushaltsgegenständen, Sonnenkollektoren, Lichtreflektoren oder als Funktionselement zur Abführung von Wärme.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/065667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C25D5/14 C08L69/00 C23C18/16 C23C18/20 C23C18/32
C23C18/38

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)

C25D C08L C23C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, 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	EP 0 183 167 B1 (MITSUBISHI RAYON CO [JP]) 30 January 1991 (1991-01-30) cited in the application	1-3,5-15
A	claims example 4 page 4, line 21 - page 5, line 6 -----	4
X	WO 2013/115903 A1 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP [NL]; KULKARNI AMIT S [US]) 8 August 2013 (2013-08-08) cited in the application	1-3,5-15
A	examples claims 1,6,7,9,10,12,13 -----	4
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent 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

6 September 2016

Date of mailing of the international search report

12/09/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, Benedikt

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/065667

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102 146 203 A (JIANGSU KINGFA TECHNOLOGY NEW MATERIAL CO LTD) 10 August 2011 (2011-08-10) cited in the application	1-3,5-15
A	example 6 -----	4
A	DE 39 19 043 A1 (BAYER AG [DE]) 13 December 1990 (1990-12-13) cited in the application	1-15
A	examples ----- EP 0 000 146 A1 (DOW CHEMICAL CO [US]) 10 January 1979 (1979-01-10) examples -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/065667

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0183167	B1	30-01-1991	AU 581700 B2 02-03-1989
		AU 4998385 A 29-05-1986	
		CA 1238439 A 21-06-1988	
		DE 3581598 D1 07-03-1991	
		EP 0183167 A1 04-06-1986	
		US 4665125 A 12-05-1987	
WO 2013115903	A1	08-08-2013	CN 104093782 A 08-10-2014
		EP 2809721 A1 10-12-2014	
		KR 20140127300 A 03-11-2014	
		US 2013203909 A1 08-08-2013	
		WO 2013115903 A1 08-08-2013	
CN 102146203	A	10-08-2011	NONE
DE 3919043	A1	13-12-1990	DE 3919043 A1 13-12-1990
		EP 0403837 A2 27-12-1990	
		JP H0326753 A 05-02-1991	
		US 5145911 A 08-09-1992	
EP 0000146	A1	10-01-1979	AU 3705878 A 20-12-1979
		CA 1122344 A 20-04-1982	
		DE 2861765 D1 09-06-1982	
		EP 0000146 A1 10-01-1979	
		IT 1106260 B 11-11-1985	
		JP S547460 A 20-01-1979	
		US 4163762 A 07-08-1979	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C25D5/14 C23C18/38	C08L69/00 C23C18/16 C23C18/20 C23C18/32
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C25D C08L C23C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 183 167 B1 (MITSUBISHI RAYON CO [JP]) 30. Januar 1991 (1991-01-30) in der Anmeldung erwähnt	1-3,5-15
A	Ansprüche Beispiel 4 Seite 4, Zeile 21 - Seite 5, Zeile 6 -----	4
X	WO 2013/115903 A1 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP [NL]; KULKARNI AMIT S [US]) 8. August 2013 (2013-08-08) in der Anmeldung erwähnt	1-3,5-15
A	Beispiele Ansprüche 1,6,7,9,10,12,13 ----- -/-	4
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
6. September 2016		12/09/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schlicke, Benedikt

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 102 146 203 A (JIANGSU KINGFA TECHNOLOGY NEW MATERIAL CO LTD) 10. August 2011 (2011-08-10) in der Anmeldung erwähnt	1-3,5-15
A	Beispiel 6 -----	4
A	DE 39 19 043 A1 (BAYER AG [DE]) 13. Dezember 1990 (1990-12-13) in der Anmeldung erwähnt	1-15
A	Beispiele -----	
A	EP 0 000 146 A1 (DOW CHEMICAL CO [US]) 10. Januar 1979 (1979-01-10) Beispiele -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/065667

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0183167	B1	30-01-1991	AU 581700 B2 02-03-1989
		AU 4998385 A 29-05-1986	
		CA 1238439 A 21-06-1988	
		DE 3581598 D1 07-03-1991	
		EP 0183167 A1 04-06-1986	
		US 4665125 A 12-05-1987	
WO 2013115903	A1	08-08-2013	CN 104093782 A 08-10-2014
		EP 2809721 A1 10-12-2014	
		KR 20140127300 A 03-11-2014	
		US 2013203909 A1 08-08-2013	
		WO 2013115903 A1 08-08-2013	
CN 102146203	A	10-08-2011	KEINE
DE 3919043	A1	13-12-1990	DE 3919043 A1 13-12-1990
		EP 0403837 A2 27-12-1990	
		JP H0326753 A 05-02-1991	
		US 5145911 A 08-09-1992	
EP 0000146	A1	10-01-1979	AU 3705878 A 20-12-1979
		CA 1122344 A 20-04-1982	
		DE 2861765 D1 09-06-1982	
		EP 0000146 A1 10-01-1979	
		IT 1106260 B 11-11-1985	
		JP S547460 A 20-01-1979	
		US 4163762 A 07-08-1979	