

(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
7. Februar 2008 (07.02.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/015169 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/057755

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juli 2007 (27.07.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06118407.3 3. August 2006 (03.08.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LOCHTMAN, Rene [NL/DE]; M 7, 2, 68161 Mannheim (DE). KACZUN, Jürgen [DE/DE]; In den Backhauswiesen 15, 67157 Wachenheim (DE). SCHNEIDER, Norbert [DE/DE]; Madenburgstr.5f, 67122 Altrip (DE). PFISTER, Jürgen [DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 62b, 67346 Speyer (DE). WAGNER, Norbert [DE/DE]; Frankenstr. 6, 67112 Mutterstadt (DE). KIEBURG, Christoffer [DE/DE]; Rheinstasse 5, 67133 Maxdorf (DE). JOSHI, Ketan [IN/DE]; Adalbert-Stifter Str. 16, 68259 Mannheim (DE).

Veröffentlicht:

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

(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING COMPOSITION FOR THE PRODUCTION OF MOULDINGS THAT CAN BE ELECTROPLATED

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSE ZUR HERSTELLUNG GALVANISCH METALLISIERBARER FORMTEILE

(57) Abstract: The present invention relates to a thermoplastic moulding composition for the production of mouldings that can be metalized by a currentless and/or electroplating method, comprising, based on the total weight of components A, B, C, D and E, which gives a total of 100% by weight, a from 20 to 98% by weight of a thermoplastic polymer as component A, b from 1 to 30% by weight of carbon nanotubes as component B, c from 1 to 70% by weight of electrically conductive particles whose average particle diameter is from 0.01 to 100 µm as component C, d from 0 to 10% by weight of a dispersing agent as component D, and e from 0 to 40% by weight of fibrous or particulate fillers or mixtures of these as component E. The invention further relates to methods for the production of mouldings metalized by a currentless and/or electroplating method, to metalized mouldings, to the use of metalized mouldings, and also to electrically conducting components, EMI shielding systems, such as absorbers, attenuators or reflectors for electromagnetic radiation, and to gas barriers and decorative parts comprising these articles.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmasse zur Herstellung stromlosen und/oder galvanisch metallisierbarer Formteile, umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C, D und E, welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt, a 20 bis 98 Gew.-% eines thermoplastischen Polymers als Komponente A, b 1 bis 30 Gew.-% Kohlenstoff-Nanoröhren als Komponente B, c 1 bis 70 Gew.-% elektrisch leitfähiger Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 100 µm als Komponente C, d 0 bis 10 Gew.-% eines Dispergiermittels als Komponente D, und e 0 bis 40 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente E. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung stromlos und/oder galvanisch metallisierter Formteile, metallisierte Formteile, die Verwendung von metallisierten Formteilen sowie elektrisch leitende Bauelemente, EMI-Shieldings wie Absorber, Dämpfer oder Reflektoren für elektromagnetische Strahlung, Gasbarrieren und Dekorteile umfassend diese Gegenstände.

WO 2008/015169 A2

Thermoplastische Formmasse zur Herstellung galvanisch metallisierbarer Formteile

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmasse zur Herstellung stromlos und/oder galvanisch metallisierbarer Formteile, umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C, D und E, welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
- 10 a 20 bis 98 Gew.-% eines thermoplastischen Polymers als Komponente A,
b 1 bis 30 Gew.-% Kohlenstoff-Nanoröhren als Komponente B,
c 1 bis 70 Gew.-% elektrisch leitfähiger Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 100 µm als Komponente C,
d 0 bis 10 Gew.-% eines Dispergiermittels als Komponente D, und
15 e 0 bis 40 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente E.

- Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung stromlos und/oder galvanisch metallisierter Formteile, metallisierte Formteile, die Verwendung von metallisierten
- 20 Formteilen sowie elektrisch leitende Bauelemente, EMI-Shieldings wie Absorber, Dämpfer oder Reflektoren für elektromagnetische Strahlung, Gasbarrieren und Dekor-teile umfassend diese Gegenstände.

- Thermoplastische Formmassen zur Herstellung stromlos und/oder galvanisch metallisierbarer Formteile und metallisierte Formteile aus Kunststoff sind bekannt und werden
- 25 in vielfältigen Anwendungsbereichen eingesetzt, aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit beispielsweise als elektrische Bauelemente. Weiterhin finden Sie breiten Einsatz u.a. im Dekorbereich, da sie bei optisch gleichem Erscheinungsbild wie vollständig aus Metall gefertigte Gegenstände Vorteile durch geringeres Gewicht und kostengünstigere
- 30 Herstellung aufweisen.

- Es sind Verfahren zur Metallisierung von Kunststoffen weit verbreitet, bei denen notwendigerweise eine vergleichsweise aufwendige Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche durch chemische oder physikalische Aufrauungs- oder Ätzverfahren, beispielsweise mit Chrom-Schwefelsäure, und/oder dem Aufbringen z.B. edelmetallhaltiger Primer- oder Haftvermittlerschichten nötig ist, bevor das stromlose und/oder galvanische Abscheiden dichter und fest haftender Metallschichten möglich ist (siehe z.B. WO 01/77419).
- 35

- 40 Weiterhin sind Verfahren zur Metallisierung von Kunststoffen bekannt, bei denen der Einsatz dieser aufwendigen Vorbehandlungen der Kunststoffoberfläche nicht notwendig ist. So können beispielsweise metallpulverhaltige Kunststoffgegenstände stromlos und/oder galvanisch metallisiert werden. US 6,410,847 lehrt beispielsweise das strom-

lose Abscheiden von Kupfer - oder Nickelschichten auf metallgefüllten, spritzgegossenen Polymerformkörpern.

Im allgemeinen ist es bei solchen metallgefüllten Kunststoffteilen zur späteren Ausbildung dichter und fest haftender Metallschichten wünschenswert, einen möglichst hohen Metallpulvergehalt im Kunststoff zu erzielen. Mit steigendem Füllgrad ist aber in der Regel eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Kunststoffmischungen verbunden, so dass bei hohen Füllgraden beispielsweise Zähigkeit, Biegefestigkeit und Verformbarkeit unzureichend sind. Der Einsatz von Formgebungsverfahren zur Herstellung komplex geformter Bauteile aus hochgefüllten Kunststoffhalbzeugen wie Folien, ist daher oftmals nur eingeschränkt oder gar nicht möglich.

In der Internationalen Anmeldung Nr. PCT/EP2006/061844 werden metallpulvergefüllte Formmassen zur Herstellung metallisierter Formteile offenbart, bei denen die zugrunde liegenden Kunststoffe und Kunststoffmischungen spezielle Reißdehnungen und Zugfestigkeiten aufweisen, wodurch sowohl gute mechanischen Eigenschaften und Verarbeitungseigenschaften als auch eine gute Metallisierbarkeit der Kunststoffteile erreicht werden sollen.

Eine ebenfalls bekannte Methode zur Bereitstellung von Kunststoffen, die eine elektrische Leitfähigkeit besitzen (was für eine galvanische Metallabscheidung eine notwendige Voraussetzung ist), ist die Einarbeitung von Kohlenstoff-Nanoröhren -oftmals auch bezeichnet als "Carbon Nanotubes" oder "Kohlenstoffnanofibrillen"- in Kunststoff. Diese elektrisch leitfähigen Kohlenstoff-Nanoröhren haben außerdem die Vorteile, ein z.B. gegenüber Metallpulvern geringes Gewicht zu haben und Kunststoffen üblicherweise eine erhöhte Zähigkeit verleihen (s. z.B. US 2006/0025515 A1). Nachteilig bei der Herstellung von kohlenstoff-nanoröhren-haltigen Kunststoffen sind die vergleichsweise hohen Kosten, die meist schlechte Einarbeitbarkeit der Kohlenstoffnanoröhren sowie die üblicherweise verringerte Fließfähigkeit der Kunststoffmischungen.

Die DE 102 59 498 A1 offenbart elektrisch leitfähige Thermoplaste enthaltend sowohl eine teilchenförmige Kohlenstoffverbindung wie Ruß oder Graphit, als auch Kohlenstoffnanofibrillen. Die dort beschriebenen Kunststoffmischungen weisen neben der elektrischen Leitfähigkeit eine gute Fließfähigkeit, gute Oberflächenqualität sowie hohe Zähigkeit auf. Sie eignen sich insbesondere zur elektrostatischen Lackierung. Der Nachteil solcher Polymermischungen ist die oft nur sehr langsame oder gar nicht mögliche Metallabscheidung bei der galvanischen Metallisierung. Außerdem ist die Fließfähigkeit von Kunststoffmischungen auf Basis von Leitruß und/ oder Kohlenstoffnanoröhren für viele Anwendungen nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung metallisierbarer Formteile aus Kunststoff, die gegenüber bekannten metallisierbaren Formteilen gute mechani-

sche Eigenschaften, insbesondere gute Zähigkeit und Verformbarkeit, sowie gute Verarbeitungseigenschaften, beispielsweise in Umformungsprozessen zur Herstellung komplex geformter Bauteile, aufweisen, ohne aufwändige Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche metallisiert werden können und darüberhinaus eine verbesserte Eigenschaftskombination aus geringem Gewicht und hoher elektrischer Oberflächenleitfähigkeit besitzen.

Demgemäß wurden die eingangs genannten thermoplastischen Formmassen zur Herstellung stromlos und/oder galvanisch metallisierbarer Formteile, umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C, D und E, welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

- a 20 bis 98 Gew.-% eines thermoplastischen Polymers als Komponente A,
 - b 1 bis 30 Gew.-% Kohlenstoff-Nanoröhren als Komponente B,
 - 15 c 1 bis 70 Gew.-% elektrisch leitfähiger Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 100 µm als Komponente C,
 - d 0 bis 10 Gew.-% eines Dispergiermittels als Komponente D, und
 - e 0 bis 40 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente E,
- 20 gefunden.

Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung stromlos und/oder galvanisch metallisierter Formteile, metallisierte Formteile, die Verwendung von metallisierten Formteilen sowie elektrisch leitende Bauelemente, EMI-Shieldings wie Absorber, Dämpfer oder Reflektoren für elektromagnetische Strahlung, Gasbarrieren und Dekorteile umfassend diese Gegenstände gefunden.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen sind wesentlich für die Bereitstellung metallisierbarer Formteile aus Kunststoff, die gegenüber bekannten metallisierbaren Formteilen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere gute Zähigkeit und Verformbarkeit, sowie gute Verarbeitungseigenschaften, beispielsweise in Umformungsprozessen zur Herstellung komplex geformter Bauteile, aufweisen, ohne Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche metallisiert werden können und darüberhinaus eine verbesserte Eigenschaftskombination aus geringem Gewicht und hoher elektrischer Oberflächenleitfähigkeit besitzen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen sowie die weiteren erfindungsgemäßen Gegenstände, Verfahren und Verwendungen werden im folgenden beschrieben.

Thermoplastische Formmassen:

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zur Herstellung stromlos und/oder galvanisch metallisierbarer Formteile umfassen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C, D und E, welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

5

- a 20 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 38 bis 88 Gew.-%, besonders bevorzugt 46 bis 70 Gew.-% der Komponente A,
- b 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 20 Gew.-% der Komponente B,
- 10 c 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% der Komponente C, und
- d 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% der Komponente D, und
- e 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% der Komponente E.

15

Die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen werden im folgenden beschrieben:

20

Komponente A

Als Komponente A sind grundsätzlich alle thermoplastischen Polymere geeignet. In der Regel haben die thermoplastischen Polymere eine Reißdehnung im Bereich von 10% bis 1000%, bevorzugt im Bereich von 20 bis 700, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 500 (diese und alle anderen in dieser Anmeldung genannten Reißdehnungen und Zugfestigkeiten werden bestimmt im Zugversuch entsprechend ISO 527-2:1996 an Probekörpern vom Typ 1BA (Anhang A der genannten Norm: "kleine Probekörper")).

25

Geeignet als Komponente A sind z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol (schlagfest oder nicht schlagfest modifiziert), ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol), ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylat), MABS (transparentes ABS, enthaltend Methacrylat-Einheiten), Styrol-Butadien-Blockcopolymer (z.B. Styroflex® oder Styrolux® der BASF Aktiengesellschaft, K-Resin™ der CPC), Polyamide, Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylenterephthalat-Glycol (PETG), Polybutylenterephthalat (PBT), aliphatisch-aromatische Copolyester (z.B. Ecoflex® der BASF Aktiengesellschaft), Polycarbonat (z.B. Makrolon® der Bayer AG), Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly(ether)sulfone und Polyphenylenoxid (PPO).

35

Bevorzugt als Komponente A sind ein oder mehrere Polymere ausgewählt aus der Gruppe schlagzäh-modifizierter vinylaromatischer Copolymere, thermoplastischer

40

Elastomere auf Basis von Styrol, Polyolefine, aliphatisch-aromatische Copolyester, Polycarbonate und thermoplastischer Polyurethane einsetzbar.

Als ebenfalls bevorzugte Komponente A sind Polyamide einsetzbar.

5 Schlagzähmodifizierte vinylaromatische Copolymere:

Bevorzugte schlagzäh modifizierte vinylaromatische Copolymere sind schlagzäh modifizierte Copolymerisate aus vinylaromatischen Monomeren und Vinylcyaniden (SAN). Bevorzugt werden als schlagzähmodifiziertes SAN ASA-Polymerisate und/oder ABS-Polymerisate eingesetzt, sowie (Meth)acrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymerisate ("MABS", transparentes ABS), aber auch Blends von SAN, ABS, ASA und MABS mit anderen Thermoplasten wie Polycarbonat, Polyamid, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, PVC, Polyolefinen.

15 Die als Komponenten A einsetzbaren ASA und ABS weisen in der Regel Reißdehnungen von 10 % bis 300 %, bevorzugt 15 bis 250 %, besonders bevorzugt 20 % bis 200 % auf.

20 Unter ASA-Polymerisaten werden im allgemeinen schlagzähmodifizierte SAN-Polymerisate verstanden, bei denen kautschukelastische Pfcopolymerisate von vinylaromatischen Verbindungen, insbesondere Styrol, und Vinylcyaniden, insbesondere Acrylnitril, auf Polyalkylacrylatkautschuken in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und/oder α -Methylstyrol und Acrylnitril vorliegen.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ASA-Polymerisate umfassen, ist das kautschukelastische Pfcopolymerisat A^K der Komponente A aufgebaut aus

30 a1 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 - 80 Gew.-%, insbesondere 55 - 65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Pfcopolymerisat A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,

a2 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 45 Gew.-%, insbesondere 35 - 45 Gew.-%, einer Pfcopolymerisat A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,

35 a21 40 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 - 85 Gew.-%, Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente A21 und

a22 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 35 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A22.

40 Die Pfcopolymerisat A2 besteht dabei aus mindestens einer Pfcopolymerisathülle.

Komponente A1 besteht dabei aus den Monomeren

- a11 80 - 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 95 - 99,9 Gew.-%, mindestens eines C₁₋₈-Alkylesters der Acrylsäure, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat als Komponente A11,
- 5 a12 0,01 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5,0 Gew.-%, mindestens eines polyfunktionalen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Diallylphthalat und/oder DCPA als Komponente A12.

10 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente A^K 50 - 1000 nm und ist monomodal verteilt.

15 Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente A^K bimodal, wobei 60 - 90 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 - 200 nm und 10 - 40 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 - 400 nm aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A^K.

20 Als mittlere Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 - 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus lässt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d₅₀-Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, dem dem d₅₀-Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d₅₀-Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d₅₀-Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d₁₀- und d₉₀-Werte herangezogen. Der d₁₀- bzw. d₉₀-Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d₅₀-Wert definiert mit dem Unterschied, dass sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

35

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

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Kautschukelastische Pfropfcopolymerisate A^K weisen vorzugsweise Q-Werte kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35 auf.

40

Bei den Acrylatkautschuken A1 handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylat-Kautschuke aus einem oder mehreren C₁₋₈-Alkylacrylaten, vorzugsweise C₄₋₈-Alkylacrylaten, wobei bevorzugt mindestens teilweise Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat, verwendet wird. Diese Alkylacrylat-Kautschuke können bis zu 30 Gew.-% harte Polymere bildende Monomere, wie Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat, Vinylether, einpolymerisiert enthalten.

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

Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Diethylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Triallylphosphat, Allylacrylat, Allylmethacrylat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomer hat sich Dicyclopentadienylacrylat (DCPA) erwiesen (vgl. DE-PC 12 60 135).

Bei der Komponente A^K handelt es sich um ein Pfropfcopolymerisat. Die Pfropfcopolymerisate A^K haben dabei eine mittlere Teilchengröße d₅₀ von 50 - 1000 nm, bevorzugt von 50 - 800 nm und besonders bevorzugt von 50 - 600 nm. Diese Teilchengrößen können erzielt werden, wenn man als Pfropfgrundlage A1 Teilchengrößen von 50 - 800 nm, bevorzugt von 50 - 500 nm und besonders bevorzugt von 50 - 250 nm verwendet. Das Pfropfcopolymerisat A^K ist im allgemeinen ein- oder mehrstufig, d.h. ein aus einem Kern und einer oder mehreren Hüllen aufgebautes Polymerisat. Das Polymerisat besteht aus einer Grundstufe (Pfropfkern) A1 und einer oder - bevorzugt - mehreren darauf gepfropften Stufen A2 (Pfropfaufgabe), den sogenannten Pfropfstufen oder Pfropfhüllen.

Durch einfache Pfropfung oder mehrfache schrittweise Pfropfung können eine oder mehrere Pfropfhüllen auf die Kautschukteilchen aufgebracht werden, wobei jede Pfropfhülle eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich zu den pfropfenden Monomeren können polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende Monomere mit aufgefropft werden (s. z.B. EP-A 230 282, DE-AS 36 01 419, EP-A 269 861).

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente A^K aus einem mehrstufig aufgebauten Pfropfcopolymerisat, wobei die Pfropfstufen im allgemeinen aus harzbildenden Monomeren hergestellt sind und eine Glasatemperatur T_g oberhalb von 30°C vorzugsweise oberhalb von 50°C haben. Der mehrstufige Aufbau dient u.a. dazu, eine

(Teil-)Verträglichkeit der Kautschukteilchen A^K mit der thermoplastischen Matrix zu erzielen.

- 5 Pfcopolymerisate A^K werden hergestellt beispielsweise durch Pfcopfung von mindestens einem der im folgenden aufgeführten Monomeren A2 auf mindestens eine der vorstehend aufgeführten Pfcopgrundlagen bzw. Pfcopkernmaterialien A1.

- 10 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Pfcopgrundlage A1 aus 15 - 99 Gew.-% Acrylatkautschuk, 0,1 - 5 Gew.-% Vernetzer und 0 - 49,9 Gew.-% eines der angegebenen weiteren Monomere oder Kautschuke zusammengesetzt.

Geeignete Monomere zur Bildung der Pfcopauflage A2 sind Styrol, α -Methylstyrol, (Meth)acrylsäureester, Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril.

- 15 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfcopgrundlage A1 vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Die vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20°C, insbesondere unter -30°C, besitzen.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Pfcopauflage A2 aus mindestens einer Pfcophülle und die äußerste Pfcophülle davon hat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C, wobei ein aus den Monomeren der Pfcopauflage A2 gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.
- 25 Geeignete Herstellverfahren für Pfcopcopolymerisate A^K sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pfcopcopolymerisate A^K durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt in Gegenwart von Latices der Komponente A1 bei Temperaturen von 20°C - 90°C unter Verwendung wasserlöslicher oder öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzylperoxid, oder
- 30 mit Hilfe von Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren eignen sich auch zur Polymerisation unterhalb von 20°C.

- Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind beschrieben in den DE-A 28 26 925, 31 49 358 und in der DE-C 12 60 135.

35

- Der Aufbau der Pfcophüllen erfolgt vorzugsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie es beschrieben ist in DE-A 32 27 555, 31 49 357, 31 49 358, 34 14 118. Das definierte Einstellen der erfindungsgemäßen Teilchengrößen von 50 - 1000 nm erfolgt bevorzugt nach den Verfahren, die beschrieben sind in der DE-C 12 60 135 und DE-A 28 26 925, bzw. Applied Polymer Science, Band 9 (1965), Seite 2929. Das Verwenden von Polymerisaten mit unterschiedlichen Teilchengrößen ist beispielsweise bekannt aus DE-A 28 26 925 und US-A 5 196 480.
- 40

Gemäß dem in der DE-C 12 60 135 beschriebenen Verfahren wird zunächst die Pfropfgrundlage A1 hergestellt, indem der oder die gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendeten Acrylsäureester und das multifunktionelle, die Vernetzung bewirkende Monomere, ggf. zusammen mit den weiteren Comonomeren, in wässriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 80°C, polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie beispielsweise Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man die Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer Ausführungsform werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 - 5 Gew.-%, insbesondere von 1 - 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Im allgemeinen wird bei einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Monomeren von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie beispielsweise Kaliumpersulfat. Es können jedoch auch Redoxsysteme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 - 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 - 9 eingestellt werden, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie 0 - 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α -Methylstyrol, bei der Polymerisation verwendet werden. Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so bestimmt, dass der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäureesterpolymerisats einen d_{50} -Wert im Bereich von etwa 50 - 800 nm, vorzugsweise 50 - 500 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 80 - 250 nm, besitzt. Die Teilchengrößenverteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein.

Zur Herstellung des Pfropfpolymerisats A^K wird sodann in einem nächsten Schritt in Gegenwart des so erhaltenen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Styrol zu Acrylnitril in dem Monomerengemisch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung im Bereich von 100 : 0 bis 40 : 60, vorzugsweise im Bereich von 65 : 35 bis 85 : 15, liegen soll. Es ist vorteilhaft, diese Pfropfcopolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf das als Pfropfgrundlage dienende vernetzte Polyacrylsäureesterpolymerisat wieder in wässriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durchzuführen. Die Pfropfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pfropfgrundlage A1, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das gemäß einer Ausführungsform der

Erfindung aufzupfropfende Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pfropfcopolymerisation des Gemisches von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des vernetzenden Acrylsäureesterpolymerisats wird so geführt, dass ein Pfropfgrad von 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 45 Gew.-%, insbesondere 35 - 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A^K, im Pfropfcopolymerisat A^K resultiert. Da die Pfropfausbeute bei der Pfropfcopolymerisation nicht 100% beträgt, muß eine etwas größere Menge des Monomerengemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Pfropfcopolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pfropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pfropfausbeute bei der Pfropfcopolymerisation und somit des Pfropfgrades des fertigen Pfropfcopolymerisats A^K ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise u.a. durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff.). Bei der Emulsions-Pfropfcopolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymerisat, an freiem, ungepfropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Pfropfcopolymerisats A^K in dem bei der Pfropfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode ermittelt. Bei der Herstellung der Pfropfcopolymerisate A^K nach dem Emulsionsverfahren sind neben den gegebenen verfahrenstechnischen Vorteilen auch reproduzierbare Teilchengrößenveränderungen möglich, beispielsweise durch zumindest teilweise Agglomeration der Teilchen zu größeren Teilchen. Dies bedeutet, dass in den Pfropfcopolymerisaten A^K auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können. Vor allem die Komponente A^K aus Pfropfgrundlage und Pfropfhülle(n) kann für den jeweiligen Verwendungszweck optimal angepasst werden, insbesondere in bezug auf die Teilchengröße.

Die Pfropfcopolymerisate A^K enthalten im allgemeinen 1 - 99 Gew.-%, bevorzugt 55 - 80 und besonders bevorzugt 55 - 65 Gew.-% Pfropfgrundlage A1 und 1 - 99 Gew.-%, bevorzugt 20 - 45, besonders bevorzugt 35 - 45 Gew.-% der Pfropfaufgabe A2, jeweils bezogen auf das gesamte Pfropfcopolymerisat.

Unter ABS-Polymerisaten werden im allgemeinen schlagzähmodifizierte SAN-Polymerisate verstanden, bei denen Dien-Polymerisate, insbesondere 1,3-Polybutadien, in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und/oder α -Methylstyrol und Acrylnitril vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ABS-Polymerisate umfassen, ist das kautschukelastische Pfropfcopolymerisat A^K der Komponente A aufgebaut aus

- a1' 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C, erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A1',
- 5 a11' 60 bis 100, bevorzugt 70 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens und/oder C₁- bis C₁₀-Alkylacrylats, insbesondere Butadien, Isopren, n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat,
- 10 a12' 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenischen ungesättigten Monomeren, insbesondere Styrol, α -Methylstyrol, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat oder deren Mischungen, unter letztgenannten insbesondere Butadien/Styrol- und n-Butylacrylat/Styrol-Copolymere, und
- 15 a13' 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Allylester der (Meth)acrylsäure, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Divinylester von Dicarbonsäuren wie Bernstein- und Adipinsäure sowie Diallyl- und Divinylether bifunktioneller Alkohole wie Ethylenglykol oder Butan-1,4-diol,
- 20 a2' 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-% einer Pfropfaufgabe A2' aus, bezogen auf A2',
- a21' 50 bis 100, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol und/oder α -Methylstyrol,
- 25 a22' 5 bis 35, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, bevorzugt Acrylnitril,
- a23' 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Methylmethacrylat und n-Butylacrylat.
- 30 In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform, in der die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ABS enthalten, ist Komponente A^K ein Pfropfkautschuk mit bimodaler Teilchengrößenverteilung aus, bezogen auf A^K,
- 35 a1'' 40 bis 90, bevorzugt 45 bis 85 Gew.-% einer kautschukelastischen teilchenförmigen Pfropfgrundlage A1'', erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A1'',
- a11'' 70 bis 100, bevorzugt 75 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens, insbesondere Butadien und/oder Isopren,
- 40

a12'' 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenischen ungesättigten Monomeren, insbesondere Styrol, α -Methylstyrol, n-Butylacrylat oder deren Mischungen,

5 a2'' 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-% einer Pfropfaufgabe A2'' aus, bezogen auf A2'',

a21'' 65 bis 95, bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol,

10

a22'' 5 bis 35, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% Acrylnitril,

a23'' 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Methylmethacrylat und n-Butylacrylat.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ASA-Polymerisate als Komponente A umfassen, ist die Hartmatrix A^M der Komponente A mindestens ein hartes Copolymerisat, welches Einheiten enthält, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, und wobei, bezogen auf das Gesamtgewicht sich von vinylaromatischen Monomeren ableitender Einheiten, 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 40 - 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% sich von α -Methylstyrol und 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 0 - 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 - 40 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus, bezogen auf A^M,

25

a^M1 40 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 - 85 Gew.-%, vinylaromatischen Einheiten als Komponente A^M1,

a^M2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 40 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A^M2.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ABS-Polymerisate als Komponente A umfassen, ist die Hartmatrix A^{M'} der Komponente A mindestens ein hartes Copolymerisat, welches Einheiten enthält, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, und wobei, bezogen auf das Gesamtgewicht sich von vinylaromatischen Monomeren ableitender Einheiten, 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 40 - 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% sich von α -Methylstyrol und 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 0 - 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0-40 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus, bezogen auf A^{M'},

40

a^M1' 50 bis 100, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren,

a^M2' 0 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,

a^{M3'} 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, beispielsweise Methylmethacrylat und N-Alkyl- oder N-Arylmaleinimide wie N-Phenylmaleinimid.

- 5 In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform, in der die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ABS als Komponente A enthalten, ist Komponente A^{M'} mindestens ein hartes Copolymerisat mit einer Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53726 bei 25°C in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dimethylformamid) von 50 bis 120 ml/g, welches Einheiten enthält, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, und wobei, bezogen auf das Gesamtgewicht sich von vinylaromatischen Monomeren ableitender Einheiten, 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 40 - 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% sich von α -Methylstyrol und 0 - 100 Gew.-%, bevorzugt 0 - 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0-40 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus, bezogen auf A^{M'}
- 10
- 15 a_{M1''} 69 bis 81, bevorzugt 70 bis 78 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren, a_{M2''} 19 bis 31, bevorzugt 22 bis 30 Gew.-% Acrylnitril, a_{M3''} 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 28 Gew.-% mindestens eines weiteren, monoethylenisch ungesättigten Monomeren, beispielsweise Methylmethacrylat oder N-Alkyl- oder N-Arylmaleinimide wie N-Phenylmaleinimid.
- 20

In einer Ausführungsform liegen in den ABS-Polymerisaten Komponenten A^{M'} nebeneinander vor, die sich in ihren Viskositätszahlen VZ um mindestens fünf Einheiten (ml/g) und/oder in ihren Acrylnitril-Gehalten um fünf Einheiten (Gew.-%) voneinander unterscheiden. Schließlich können auch neben der Komponente A^{M'} und den weiteren Ausführungsformen Copolymere aus (α -Methyl)Styrol und Maleinsäureanhydrid oder Maleinimiden, aus (α -Methyl)Styrol, Maleinimiden und Methylmethacrylat oder Acrylnitril, oder aus (α -Methyl)Styrol, Maleinimiden, Methylmethacrylat und Acrylnitril zugegen sein.

30 Bei diesen ABS-Polymerisaten werden die Ppropfpolymerisate A^{K'} bevorzugt mittels Emulsionspolymerisation erhalten. Das Vermischen der Ppropfpolymerisate A^{K'} mit den Komponenten A^{M'} und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen erfolgt in der Regel in einer Mischvorrichtung, wobei eine im wesentlichen schmelzeflüssige Polymermischung entsteht. Es ist vorteilhaft, die schmelzeflüssige Polymermischung möglichst schnell abzukühlen.

35

Im übrigen finden sich Herstellung und allgemeine wie besondere Ausführungsformen der vorgehend genannten ABS-Polymerisate in der deutschen Patentanmeldung DE-A 19728629 eingehend beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

40

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

5

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Viskositätszahl der Hartmatrices A^M bzw. $A^{M'}$ der Komponente A 50 - 90, vorzugsweise 60 - 80.

10 Vorzugsweise sind die Hartmatrices A^M bzw. $A^{M'}$ der Komponente A amorphe Polymerisate. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden als Hartmatrices A^M bzw. $A^{M'}$ der Komponente A Gemische eines Copolymerisats von Styrol mit Acrylnitril und eines Copolymerisats aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Hartmatrices beträgt dabei 0 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 15- 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hartmatrix. Zu den Hartmatrices A^M bzw. $A^{M'}$ der Komponente A zählen auch die bei der Pfpfocopolymerisation zur Herstellung der Komponente A^K bzw. $A^{K'}$ entstehenden freien, nicht gepfropften (α -Methyl)Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei der Pfpfocopolymerisation für die Herstellung der Pfpfocopolymerisate A^K bzw. $A^{K'}$ gewählten Bedingungen kann es möglich sein, dass bei der Pfpfocopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Hartmatrix gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei der Pfpfocopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Hartmatrix abzumischen.

25 Die zusätzlichen, separat hergestellten Hartmatrices A^M bzw. $A^{M'}$ der Komponente A können nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Copolymerisation des Styrols und/oder α -Methylstyrols mit dem Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wässriger Emulsion durchgeführt werden. Die Komponente A^M bzw. $A^{M'}$ hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 100, bevorzugt 50 bis 90, insbesondere 60 bis 80. Die Bestimmung des Viskositätszahl erfolgt dabei nach DIN 53 726, dabei werden 0,5 g Material in 100 ml Dimethylformamid gelöst.

35 Das Mischen der Komponenten A^K (bzw. $A^{K'}$) und A^M (bzw. $A^{M'}$) kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn diese Komponenten beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen dieser Komponenten durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wässrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wässriger Dispersion erhaltenen Produkte der Pfpfocopolymerisation können auch nur teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel

40

mit der Hartmatrix vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Ppropfcopolymerisate erfolgt.

Thermoplastische Elastomere auf Basis von Styrol:

5

Bevorzugte thermoplastische Elastomere auf Basis von Styrol (S-TPE) sind solche mit einer Reißdehnung von mehr als 300 %, besonders bevorzugt mehr als 500 %, insbesondere von mehr als 500% bis 600 %. Besonders bevorzugt mischt man als S-TPE ein lineares oder sternförmiges Styrol-Butadien-Blockcopolymer mit außenliegenden Polystyrolblöcken S und dazwischenliegenden Styrol-Butadien-Copolymerblöcken mit statistischer Styrol/Butadien-Verteilung (S/B)_{random} oder einem Styrolgradienten (S/B)_{taper} zu (z.B. Styroflex® oder Styrolux® der BASF Aktiengesellschaft, K-Resin™ der CPC).

10

15

Der Gesamtbutadiengehalt liegt bevorzugt im Bereich von 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 40 Gew.-%, der Gesamtstyrolgehalt liegt entsprechend bevorzugt im Bereich von 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 75 Gew.-%.

20

Vorzugsweise besteht der Styrol-Butadien-Block (S/B) aus 30 bis 75 Gew.-% Styrol und 25 bis 70 Gew.-% Butadien. Besonders bevorzugt hat ein Block (S/B) einen Butadienanteil von 35 bis 70 Gew.-% und einen Styrolanteil von 30 bis 65 Gew.-%.

25

Der Anteil der Polystyrolblöcke S liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer. Der Anteil der Copolymerblöcke S/B liegt bevorzugt im Bereich von 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 65 bis 75 Gew.-%.

30

Besonders bevorzugt sind lineare Styrol-Butadien-Blockcopolymere der allgemeinen Struktur S-(S/B)-S mit ein oder mehreren, zwischen den beiden S-Blöcken liegenden, eine statische Styrol/Butadien-Verteilung aufweisenden Blöcken (S/B)_{random}. Solche Blockcopolymeren sind durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel unter Zusatz eines polaren Cosolvens oder eines Kaliumsalzes erhältlich, wie beispielsweise in WO 95/35335 bzw. WO 97/40079 beschrieben.

35

Als Vinylgehalt wird der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen der Dieneinheiten, bezogen auf die Summe der 1,2-, 1,4-cis und 1,4-trans-Verknüpfungen verstanden. Der 1,2-Vinylgehalt im Styrol-Butadien-Copolymerblock (S/B) liegt bevorzugt unter 20 %, insbesondere im Bereich von 10 bis 18%, besonders bevorzugt im Bereich von 12 – 16 %.

40

Polyolefine:

Die als Komponenten A einsetzbaren Polyolefine weisen in der Regel Reißdehnungen von 10% bis 600%, bevorzugt 15% bis 500%, besonders bevorzugt 20% bis 400% auf.

- Als Komponente A eignen sich beispielsweise teilkristalline Polyolefine, wie Homo- oder Copolymerisate von Ethylen, Propylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1 sowie Ethylencopolymerisate mit Vinylacetat, Vinylalkohol, Ethylacrylat, Butylacrylat oder Methacrylat. Bevorzugt wird als Komponente A ein High-Density-Polyethylen (HDPE), Low-Density-Polyethylen (LDPE), Linear-Low-Density-Polyethylen (LLDPE), Polypropylen (PP), Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat (EVA) oder Ethylen-Acryl-Copolymerisat eingesetzt. Eine insbesondere bevorzugte Komponente A ist Polypropylen.

Polycarbonate:

- Die als Komponenten A einsetzbaren Polycarbonate weisen in der Regel Reißdehnungen von 20% bis 300%, bevorzugt 30% bis 250%, besonders bevorzugt 40% bis 200% auf.

- Die als Komponente A geeigneten Polycarbonate haben vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol. Sie sind z.B. entsprechend den Verfahren der DE-B-1 300 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-1 495 730 durch Umsetzung von Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen - wie auch im folgenden - als Bisphenol A bezeichnet.

- Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan, 4,4-Dihydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylcycloalkane, bevorzugt Dihydroxydiphenylcyclohexane oder Dihydroxycyclopentane, insbesondere 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

- Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 mol-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

- Besonders gut als Komponente A geeignete Polycarbonate sind solche, die Einheiten enthalten, welche sich von Resorcinol- oder Alkylresorcinolestern ableiten, wie sie bei-

spielsweise in WO 00/61664, WO 00/15718 oder WO 00/26274 beschrieben werden; solche Polycarbonate werden beispielsweise von General Electric Company unter der Marke SolIX[®] vertrieben.

- 5 Es können auch Copolycarbonate gemäß der US-A 3 737 409 verwendet werden; von besonderem Interesse sind dabei Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und Di-(3,5-dimethyl-dihydroxyphenyl)sulfon, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen. Ferner ist es möglich, Mischungen unterschiedlicher Polycarbonate einzusetzen.

10

- Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) der Polycarbonate liegen erfindungsgemäß im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol. Bevorzugt liegen sie im Bereich von 15 000 bis 63 000, insbesondere im Bereich von 15 000 bis 60 000 g/mol. Dies bedeutet, dass die Polycarbonate relative Lösungsviskositäten im Bereich von 1,1 bis 1,3, gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dichlormethan bei 25°C, bevorzugt von 1,15 bis 1,33, haben. Vorzugsweise unterscheiden sich die relativen Lösungsviskositäten der eingesetzten Polycarbonate um nicht mehr als 0,05, insbesondere nicht mehr als 0,04.

20

Die Polycarbonate können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden.

Thermoplastisches Polyurethan:

25

- Generell ist als Komponente A jedes aromatische oder aliphatische thermoplastische Polyurethan geeignet, bevorzugt sind amorphe aliphatische thermoplastische Polyurethane geeignet, die transparent sind. Aliphatische thermoplastische Polyurethane und deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus EP-B1 567 883 oder DE-A 10321081, und kommerziell verfügbar, beispielsweise unter den Marken Texin[®] und Desmopan[®] der Bayer Aktiengesellschaft.

30

- Bevorzugte aliphatische thermoplastische Polyurethane haben eine Shore-Härte D von 45 bis 70, und eine Reißdehnungen von 30% bis 800%, bevorzugt 50% bis 600%, besonders bevorzugt 80% bis 500%.

35

Insbesondere bevorzugte Komponenten A sind die thermoplastischen Elastomere auf Basis von Styrol.

- 40 Komponente B

- Als Komponente B enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen Kohlenstoff-Nanoröhren. Kohlenstoff-Nanoröhren und deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in US 2005/0186378 A1. Die Synthese von Kohlenstoff-Nanoröhren kann beispielsweise in einem Reaktor durchgeführt werden, der ein Kohlenstoff enthaltendes Gas und einen Metallkatalysator enthält (siehe beispielsweise US-A 5643502). Kohlenstoff-Nanoröhren werden kommerziell vertrieben, beispielsweise von Bayer Material Science, der Fa. Hyperion Catalysis oder der Fa. Applied Sciences Inc.
- 10 Bevorzugte Kohlenstoff-Nanoröhren haben typischerweise eine ein- oder mehrwandige röhrenförmige Struktur. Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren ("SWCN") werden aus einer einzelnen graphitischen Kohlenstoffschicht gebildet, mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren ("MWCN") aus mehreren solcher graphitischen Kohlenstoffschichten. Die Graphitschichten sind in konzentrischer Art um die Zylinderachse angeordnet. Kohlenstoff-Nanoröhren haben in der Regel einen Längen-zu-Durchmesserverhältnis von wenigstens 5, vorzugsweise von mindestens 100, besonders bevorzugt von mindestens 1000. Der Durchmesser der Nanoröhren liegt typischerweise im Bereich von 0,002 bis 0,5 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,005 bis 0,08 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,006 bis 0,05 µm. Die Länge der Kohlenstoff-Nanoröhren beträgt typischerweise 0,5 bis 1000 µm, vorzugsweise 0,8 bis 100 µm, besonders bevorzugt 1 bis 10 µm. Die Kohlenstoff-Nanoröhren besitzen einen hohlen, zylinderförmigen Kern, um den die Graphitschichten formal gewickelt sind. Dieser Hohlraum hat typischerweise einen Durchmesser von 0,001 bis 0,1 µm, bevorzugt einen Durchmesser von 0,008 bis 0,015 µm. In einer typischen Ausführungsform der Kohlenstoff-Nanoröhren besteht die Wand der Röhre um den Hohlraum beispielsweise aus 8 Graphitlagen. Die Kohlenstoff-Nanoröhren können dabei als Aggregate von bis zu 1000 µm Durchmesser, vorzugsweise bis zu 500 µm Durchmesser aus mehreren Nanoröhren vorliegen. Die Aggregate können die Form von Vogelnestern, von gekämmtem Garn oder von offenen Netzstrukturen besitzen.
- 30 Die Zugabe der Kohlenstoff-Nanoröhren kann vor, während oder nach der Polymerisation der Monomere zum thermoplastischen Polymer der Komponente A erfolgen. Erfolgt die Zugabe der Nanoröhren nach der Polymerisation, so erfolgt sie vorzugsweise durch Zugabe zur Thermoplastschmelze in einem Extruder oder in einem Knetter.
- 35 Durch den Compoundiervorgang im Knetter oder Extruder können insbesondere die bereits beschriebenen Aggregate weitgehend oder sogar vollständig zerkleinert werden und die Kohlenstoff-Nanoröhren in der Thermoplastenmatrix dispergiert werden.
- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform können die Kohlenstoff-Nanoröhren als hochkonzentrierte Masterbatche in Thermoplasten, die bevorzugt aus der Gruppe der als Komponente A eingesetzten Thermoplaste gewählt werden, zudosiert werden. Die Konzentration der Kohlenstoff-Nanoröhren in den Masterbatchen liegt üblicherweise im

Bereich von 5 bis 50, bevorzugt 8 bis 30, besonders bevorzugt im Bereich von 12 bis 25 Gew.-%. Die Herstellung von Masterbatchen ist beispielsweise in US-A 5643502 beschrieben. Durch den Einsatz von Masterbatchen kann insbesondere die Zerkleinerung der Aggregate verbessert werden. Die Kohlenstoff-Nanoröhren können bedingt
5 durch die Verarbeitung zur Formmasse bzw. Formkörper in der Formmasse bzw. im Formkörper kürzere Längenverteilungen als ursprünglich eingesetzt aufweisen.

Komponente C

10

Als Komponente C sind alle elektrisch leitfähigen Partikel mit beliebiger Geometrie aus jedem beliebigen elektrisch leitfähigen Material, aus Mischungen verschiedener elektrisch leitfähiger Materialien oder auch aus Mischungen von elektrisch leitfähigen und nicht leitfähigen Materialien geeignet, die einen mittleren Teilchendurchmesser von
15 0,001 bis 100 µm, bevorzugt von 0,005 bis 50 µm, besonders bevorzugt von 0,01 bis 10 µm, aufweisen (bestimmt durch Laserbeugungsmessung an einem Gerät Microtrac X100). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter "elektrisch leitfähigen Partikeln" solche Partikel verstanden, deren elektrischer Widerstand weniger als 10^9 Ohm beträgt. Geeignete elektrisch leitfähige Materialien sind zum Beispiel, elektrisch
20 leitfähige Metallkomplexe, leitfähige organische Verbindungen oder leitfähige Polymere, wie zum Beispiel Polythiophene oder Polypyrrole, Metalle, vorzugsweise Zink, Nickel, Kupfer, Zinn, Kobalt, Mangan, Eisen, Magnesium, Blei, Chrom, Wismut, Silber, Gold, Aluminium, Titan, Palladium, Platin, Tantal sowie Legierungen hiervon oder Metallgemische, die mindestens eines dieser Metalle enthalten. Geeignete Legierungen
25 sind beispielsweise CuZn, CuSn, CuNi, SnPb, SnBi, SnCo, NiPb, ZnFe, ZnNi, ZnCo und ZnMn. Insbesondere bevorzugt sind Aluminium, Eisen, Kupfer, Nickel, Silber, Zinn, Zink, sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugt ist Eisenpulver und Kupferpulver.

Das Metall kann neben dem metallischen Anteil auch einen nicht-metallischen Anteil
30 aufweisen. So kann die Oberfläche des Metalls zumindest teilweise mit einer Beschichtung ("Coating") versehen sein. Geeignete Coatings können anorganischer (zum Beispiel SiO_2 , Phosphate) oder organischer Natur sein. Selbstverständlich kann das Metall auch mit einem weiteren Metall oder Metalloxid geccoatet sein. Ebenfalls kann das Metall in teilweise oxidiert Form vorliegen.

35

Die elektrisch leitfähigen Partikel können grundsätzlich jede beliebige Form aufweisen, beispielsweise sind nadelförmige, plattenförmige oder kugelförmige Metallpartikel einsetzbar, bevorzugt sind kugel- und plattenförmige. Derartige Metallpulver sind gängige Handelswaren oder können mittels bekannter Verfahren leicht hergestellt werden, etwa
40 durch elektrolytische Abscheidung oder chemische Reduktion aus Lösungen der Metallsalze oder durch Reduktion eines oxidischen Pulvers beispielsweise mittels Was-

serstoff, durch Versprühen oder Verdüsen einer Metallschmelze, insbesondere in Kühlmedien, beispielsweise Gasen oder Wasser.

5 In besonders bevorzugter Weise werden Metallpulver mit kugelförmigen Partikeln, insbesondere Carbonyleisenpulver, verwendet.

10 Die Herstellung von Carbonyleisenpulvern durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl ist bekannt und wird beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A14, Seite 599, beschrieben. Die Zersetzung des Eisenpentacarbonyls kann beispielsweise bei erhöhten Temperaturen in einem beheizbaren Zersetzer erfolgen, der ein Rohr aus einem hitzebeständigen Material wie Quarzglas oder V2A-Stahl in vorzugsweise vertikaler Position umfasst, das von einer Heizeinrichtung, beispielsweise bestehend aus Heizbändern, Heizdrähten oder aus einem von einem Heizmedium durchströmten Heizmantel, umgeben ist.

15 Die mittleren Teilchendurchmesser der sich abscheidenden Carbonyleisenpulver können durch die Verfahrensparameter und Reaktionsführung bei der Zersetzung in weiten Bereichen gesteuert werden und liegen in der Regel bei 0,01 bis 100 µm, bevorzugt von 0,1 bis 50 µm, besonders bevorzugt von 1 bis 10 µm.

20

Komponente D

25 Als Komponente D sind grundsätzlich alle dem Fachmann für die Anwendung in Kunststoffmischungen bekannten und im Stand der Technik beschriebenen Dispergiermittel geeignet. Bevorzugte Dispergiermittel sind Tenside oder Tensidgemische, beispielsweise anionische, kationische, amphotere oder nichtionische Tenside. Weiterhin bevorzugt sind, die dem Fachmann bekannten, kommerziell erhältlichen, oligomeren und polymeren Dispergiermittel, wie in CD Römpf Chemie Lexikon - Version 3.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 2006, Stichwort "Dispergierhilfsmittel" beschrieben.

30 Beispiele sind Polycarbonsäuren, Polyamine, Salze aus langkettigen Polyaminen und Polycarbonsäuren, Amin-/Amid funktionelle Polyester und Polyacrylate, Sojalecithine, Polyphosphate, modifizierte Caseine. Die polymeren Dispergiermittel können dabei als
35 Blockcopolymere, Kammpolymere oder statistische Copolymere vorliegen

Kationische und anionische Tenside sind beispielsweise in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", J. Wiley & Sons (1966), Band 5, Seiten 816 bis 818, und in "Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers", Herausgeber P. Lovell und M. El-
40 Asser, Verlag Wiley & Sons (1997), Seiten 224-226, beschrieben.

- Beispiele für anionische Tenside sind Alkalisalze von organischen Carbonsäuren mit Kettenlängen von 8-30 C-Atomen, vorzugsweise 12-18 C-Atomen. Diese werden im allgemeinen als Seifen bezeichnet. In der Regel werden Sie als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze eingesetzt. Zudem können Alkylsulfate und Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8-30 C-Atomen, bevorzugt 12-18 C-Atomen als anionische Tenside eingesetzt werden. Besonders geeignete Verbindungen sind Alkalidodecylsulfate, z.B. Natriumdodecylsulfat oder Kaliumdodecylsulfat, und Alkalisalze von C₁₂-C₁₆-Paraffinsulfonsäuren. Weiterhin sind Natriumdodecylbenzolsulfonat und Natriumdioctylsulfonsuccinat geeignet.
- Beispiele geeigneter kationischer Tenside sind Salze von Aminen oder Diaminen, quartäre Ammoniumsalze, wie z.B. Hexadecyltrimethylammoniumbromid sowie Salze von langkettigen substituierten cyclischen Aminen, wie Pyridin, Morpholin, Piperidin. Insbesondere werden quartäre Ammoniumsalze, wie z.B. Hexadecyltrimethylammoniumbromid von Trialkylaminen eingesetzt. Die Alkylreste weisen darin vorzugsweise 1 bis 20 C-Atome auf.
- Insbesondere können erfindungsgemäß nichtionische Tenside als Komponente D eingesetzt werden. Nichtionische Tenside werden beispielsweise in CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995, Stichwort "Nichtionische Tenside" beschrieben.
- Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise polyethylenoxid- oder polypropylenoxidbasierte Stoffe wie Pluronic® oder Tetronic® der BASF Aktiengesellschaft. Als nichtionische Tenside geeignete Polyalkylenglykole haben im allgemeinen ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 1000 bis 15000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 13000 g/mol, besonders bevorzugt 4000 bis 11000 g/mol. Bevorzugte nichtionische Tenside sind Polyethylenglykole.
- Die Polyalkylenglykole sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat oder Bleicherde, als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt werden.
- Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen einge-

setzt werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- oder N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexamethylendiamin.

Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, z.B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-ethanolamin, Dialkanolamine, z.B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, und Trialkanolamine, z.B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei-, dreiwertige oder höherwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, und Saccharose, Sorbit und Sorbitol.

Als Komponente D ebenfalls geeignet sind veresterte Polyalkylenglykole, beispielsweise die Mono-, Di-, Tri- oder Polyester der genannten Polyalkylenglykole, die durch Reaktion der endständigen OH-Gruppen der genannten Polyalkylenglykole mit organischen Säuren, bevorzugt Adipinsäure oder Terephthalsäure, in an sich bekannter Weise herstellbar sind. Als Komponente D ist Polyethylenglykoladipat oder Polyethylenglykolterephthalat bevorzugt.

Besonders geeignete nichtionische Tenside sind durch Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen hergestellte Stoffe, beispielsweise Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettalkohole, Oxoalkohole oder Alkylphenole. Bevorzugt werden zur Alkoxylierung Ethylenoxid oder 1,2-Propylenoxid eingesetzt.

Weitere bevorzugte nichtionische Tenside sind alkoxylierte oder nicht-alkoxylierte Zuckerester oder Zuckerether.

Zuckerether sind durch Umsetzung von Fettalkoholen mit Zuckern gewonnene Alkylglykoside, Zuckerester werden durch Umsetzung von Zuckern mit Fettsäuren erhalten. Die zur Herstellung der genannten Stoffe nötigen Zucker, Fettalkohole und Fettsäuren sind dem Fachmann bekannt.

Geeignete Zucker werden beispielsweise in Beyer/Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 19. Auflage, 1981, S. 392 bis 425 beschrieben. Besonders geeignete Zucker sind D-Sorbit und die durch Dehydratisierung von D-Sorbit gewonnenen Sorbitane.

Geeignete Fettsäuren sind gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte unverzweigte oder verzweigte Carbonsäuren mit 6 bis 26, bevorzugt 8 bis 22, besonders bevorzugt 10 bis 20 C-Atomen, wie beispielsweise in CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995, Stichwort "Fettsäuren" genannt werden. Bevorzugte Fettsäuren sind Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

Geeignete Fettalkohole besitzen das gleiche Kohlenstoffgerüst wie die als geeignete Fettsäuren beschriebenen Verbindungen.

Zuckerether, Zuckerester und die Verfahren zu deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugte Zuckerether werden nach bekannten Verfahren durch Umsetzung der genannten Zucker mit den genannten Fettalkoholen hergestellt. Bevorzugte Zuckerester werden nach bekannten Verfahren durch Umsetzung der genannten Zucker mit den genannten Fettsäuren hergestellt. Bevorzugte Zuckerester sind Mono-, Di- und Triester der Sorbitane mit Fettsäuren, insbesondere Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitantrilaurat, Sorbitanmonooleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitandipalmitat, Sorbitantripalmitat, Sorbitanmonostearat, Sorbitandistearat, Sorbitantristearat und Sorbitansesquioleat, einer Mischung von Sorbitanmono- und Diestern der Ölsäure.

Komponente E

Als Komponente E enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen. Dabei handelt es sich vorzugsweise um kommerziell erhältliche Produkte, beispielsweise Kohlenstofffasern und Glasfasern.

Verwendbare Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20 μm . Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern (staple) mit einer Länge von 1 - 10 mm, vorzugsweise 3 - 6 mm, eingesetzt werden.

Weiterhin können Füll- oder Verstärkungstoffe, wie Glaskugeln, Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Quarzmehl und Wollastonit zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Kunststoffmischungen typisch und gebräuchlich sind.

Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Färbemittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere die
5 Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer sind üblicherweise Me-
10 tallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E bzw. analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine
15 Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole wie Tinuvin® RP (UV-Absorber 2 - (2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol der CIBA) und andere Verbindungen sind geeignet. Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgemisch der thermoplastischen Formmassen) verwendet.

20 Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 - 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05 - 1 Gew.-%.

25 Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylen oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage, die üblichen Mengen betragen 0,05 - 5 Gew.-%. Pigmente, Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titandioxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind ebenfalls verwendbar.

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

Verfahren zur Herstellung metallisierbarer Formteile

35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen aus den Komponenten A, B, C und, falls vorhanden, D und E erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise durch Mischen der Komponenten in der Schmelze mit dem Fachmann bekannten Vorrichtungen bei Temperaturen, die je nach Art des eingesetzten Polymers A üblicherweise im Bereich von 150°C bis 300°C, insbesondere
40 bei 200°C bis 280°C, liegen. Die Komponenten können dabei in jeweils reiner Form den Mischvorrichtungen zugeführt werden. Es können aber auch einzelne Komponenten, beispielsweise A und B oder A und C, zuerst vorgemischt und anschließend mit

weiteren Komponenten A, B und/oder C oder anderen Komponenten, beispielsweise D und E, vermischt werden. In einer Ausführungsform wird zuerst ein Konzentrat, beispielsweise der Komponenten B, C, D oder E in der Komponente A hergestellt (sogenannte Additiv-Batches) und anschließend mit den gewünschten Mengen der restlichen Komponenten vermischt. Die Mischung erfolgt dabei bevorzugt in einem Knet-
5 Die thermoplastischen Formmassen können nach dem Fachmann bekannten Verfahren zu Granulaten verarbeitet werden, um zu einem späteren Zeitpunkt beispielsweise durch Extrusion, Spritzgießen, Kalandrieren oder Pressen zu metallisierbaren Formteilen, beispielsweise Folien oder Platten, verarbeitet zu werden. Sie können aber auch
10 direkt im Anschluss an den Mischvorgang oder in einem Arbeitsschritt mit dem Mischvorgang (d.h. simultane Schmelzevermischung und bevorzugt Extrusion, bevorzugt mittels eines Schneckenextruders, oder Spritzgießen) zu metallisierbaren Formteilen, beispielsweise Folien oder Platten, verarbeitet, insbesondere extrudiert oder spritzgegossen, werden.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren mittels Extrusion ist der Schneckenextruder als Einschneckenextruder mit mindestens einem distributiv mischenden Schneckenelement ausgeführt.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren ist der Schneckenextruder als Doppelschneckenextruder mit mindestens einem distributiv mischenden Schneckenelement ausgeführt.

Die Verfahren zur Extrusion der metallisierbaren Formteile können nach dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik beschriebenen Methoden, z.B. Breitschlitzextrusion als Adapter- oder Düsencoextrusion, und mit dem Fachmann bekannten
25 und im Stand der Technik beschriebenen Vorrichtungen durchgeführt werden.

Die Verfahren zum Spritzgießen, Kalandrieren oder Pressen der metallisierbaren Formteile sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und im Stand der Technik beschrieben.
30

Metallisierbare Formteile in Form von Folien oder Platten haben in der Regel eine Gesamtdicke von 10 µm bis 5 mm, bevorzugt von 10 µm bis 3 mm, besonders bevorzugt 20 µm bis 1,5 mm, insbesondere 100 µm bis 400 µm.

35

Die erfindungsgemäßen metallisierbaren Formteile können weiteren, in der Kunststoffverarbeitungstechnik üblichen Formgebungsprozessen unterworfen werden.

Verbundschichtplatten oder -folien

40

Die erfindungsgemäßen metallisierbaren Formteile in Form von Folien oder Platten können beispielsweise zu metallisierbaren Verbundschichtplatten oder -folien weiterverarbeitet werden.

- 5 Metallisierbaren Formteile in Form von Folien oder Platten eignen sich insbesondere als Deckschicht (3) von mehrschichtigen Verbundschichtplatten oder -folien, die außer der Deckschicht mindestens noch eine Substratschicht (1) aus thermoplastischem Kunststoff aufweisen. In weiteren Ausführungsformen können die Verbundschichtplatten oder -folien zusätzliche Schichten (2), beispielsweise Farb-, Haftvermittler- oder
10 Zwischenschichten, umfassen, die zwischen der Deckschicht (3) und der Substratschicht (1) angeordnet sind.

- Die Substratschicht (1) kann prinzipiell aus jedem thermoplastischen Kunststoff aufgebaut sein. Bevorzugt wird die Substratschicht (1) aus den oben, im Zusammenhang mit
15 den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen beschriebenen schlagzähmodifizierten vinylaromatischen Copolymeren, thermoplastischen Elastomeren auf Basis von Styrol, Polyolefinen, Polycarbonaten und thermoplastischen Polyurethanen oder deren Mischungen hergestellt, besonders bevorzugt aus ASA, ABS, SAN, Polypropylen und Polycarbonat oder deren Mischungen.

- 20 Schicht (2) ist von den Schichten (1) und (3) verschieden, beispielsweise bedingt durch eine von diesen verschiedene Polymerzusammensetzung und/oder sich von diesen unterscheidende Additivgehalte wie Farbmittel oder Effektpigmente. Schicht (2) kann beispielsweise eine farbgebende Schicht sein, die vorzugsweise dem Fachmann bekannte Farbstoffe, Farbpigmente oder Effektpigmente, wie Glimmer oder Aluminiumflakes oder Mica, enthalten kann. Schicht (2) kann aber auch einer Verbesserung der mechanischen Stabilität der Verbundschichtplatten oder -folien, oder einer Haftvermittlung zwischen den Schichten (1) und (3) dienen.

- 30 Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Verbundschichtplatte oder -folie aus einer wie vorstehend beschriebenen Substratschicht (1), Deckschicht (3) und einer dazwischen liegenden Zwischenschicht (2), die aus aliphatischem thermoplastischem Polyurethan, schlagzähem Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat oder Styrol(co)polymerisaten wie SAN, welche schlagzäh modifiziert sein können, beispielsweise
35 ASA oder ABS, oder Mischungen dieser Polymere aufgebaut ist.

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

40

Wird Polycarbonat als Zwischenschicht (2) verwendet, so kann das unter Schicht (3) beschriebene Polycarbonat eingesetzt werden.

Schlagzähes PMMA (high impact PMMA: HI-PMMA) ist ein Polymethylmethacrylat, das durch geeignete Zusätze schlagzäh ausgerüstet ist. Geeignete schlagzähmodifizierte PMMA sind beispielsweise beschrieben von M. Stickler, T. Rhein in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry Vol. A21, Seiten 473-486, VCH Publishers Weinheim, 1992, und H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992.

Die Schichtdicke der vorstehenden Verbundschichtplatten oder -folien beträgt in der Regel 15 bis 5000 μm , vorzugsweise 30 bis 3000 μm , besonders bevorzugt 50 bis 2000 μm .

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

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

Die erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten oder -folien können außer den genannten Schichten auch auf der der Deckschicht (3) abgewandten Seite der Substratschicht (1) weitere Schichten, bevorzugt eine Haftvermittlerschicht, aufweisen, die einer verbesserten Haftung der Verbundschichtplatten oder -folien mit der im folgenden noch beschriebenen Trägerschicht dienen. Bevorzugt werden solche Haftvermittlerschichten aus einem zu Polyolefinen verträglichen Material, wie beispielsweise SEBS (Styrol-Ethylen-Butadien-Styrol-Copolymer, beispielsweise vertrieben unter der Marke Kraton®), hergestellt. Falls eine solche Haftvermittlerschicht vorhanden ist, weist sie bevorzugt eine Dicke von 10 bis 300 μm auf.

Die Verbundschichtplatten oder -folien können nach bekannten und im Stand der Technik beschriebenen Verfahren (beispielsweise in WO 04/00935), beispielsweise durch Adapter- oder Coextrusion oder Aufeinanderkaschieren oder -laminieren der Schichten, hergestellt werden. Bei den Coextrusionsverfahren werden die die einzelnen Schichten bildenden Komponenten in Extrudern fließfähig gemacht und über spezielle Vorrichtungen so miteinander in Kontakt gebracht, dass die Verbundschichtplatten oder -folien mit der vorstehend beschriebenen Schichtfolge resultieren. Beispielsweise können die Komponenten durch eine Breitschlitzdüse oder ein Mehrschichtdü-

senwerkzeug coextrudiert werden. Dieses Verfahren ist in der EP-A2-0 225 500 erläutert.

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

10 Weiterhin können die Verbundschichtplatten und -folien durch Aufeinanderkaschieren oder -laminieren von Folien oder Platten in einem beheizbaren Spalt hergestellt werden. Dabei werden zunächst den beschriebenen Schichten entsprechende Folien oder Platten separat hergestellt. Dies kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Sodann
15 wird die gewünschte Schichtfolge durch entsprechendes Übereinanderlegen der Folien oder Platten hergestellt, worauf diese beispielsweise durch einen beheizbaren Walzenspalt geführt werden und unter Druck- und Wärmeeinwirkung zu einer Verbundschichtplatte oder -folie verbunden werden.

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

Durch weitere Formgebungsprozesse erhältliche Formteile:

25 Die metallisierbaren Folien oder Platten und die metallisierbaren Verbundschichtplatten oder -folien können zur Herstellung weiterer Formteilen verwendet werden. Dabei sind beliebige Formteile, bevorzugt flächige, insbesondere großflächige, zugänglich. Besonders bevorzugt werden diese Folien oder Platten und Verbundschichtplatten oder -folien zur Herstellung von weiteren Formteilen verwendet, bei denen es auf sehr gute
30 Zähigkeiten, eine gute Haftung der einzelnen Schichten zueinander und eine gute Formstabilität ankommt, so dass beispielsweise eine Zerstörung durch Ablösen der Oberflächen minimiert wird. Besonders bevorzugte, durch weitere Formgebungsprozesse erhältliche Formteile weisen Monofolien oder Verbundschichtplatten oder -folien und eine hinterspritzte, hinterschäumte, hintergossene oder hinterpresste Träger-
35 schicht aus Kunststoff auf.

Die Herstellung von solchen Formteilen aus den metallisierbaren Folien oder Platten oder den metallisierbaren Verbundschichtplatten oder -folien kann nach bekannten und beispielsweise in WO 04/00935 beschriebenen Verfahren erfolgen (im folgenden werden die Verfahren zur Weiterverarbeitung von Verbundschichtplatten oder -folien be-
40 schrieben, diese Verfahren sind aber auch für die Weiterverarbeitung der Folien oder Platten einsetzbar). Die Verbundschichtplatten oder -folien können ohne weitere Ver-

arbeitsstufe hinterspritzt, hinterschäumt, hintergossen oder hinterpresst werden. Insbesondere ermöglicht der Einsatz der beschriebenen Verbundschichtplatten oder -folien eine Herstellung auch leicht dreidimensionaler Bauteile ohne ein vorheriges Thermoformen. Die Verbundschichtplatten oder -folien können aber auch einem vorherigen Thermoformprozess unterworfen werden.

Beispielsweise können Verbundschichtplatten oder -folien mit dem Dreischichtaufbau aus Substratschicht, Zwischenschicht und Deckschicht oder dem Zweischichtaufbau aus Substratschicht und Deckschicht zur Herstellung komplexerer Bauteile durch Thermoformen umgeformt werden. Dabei können sowohl Positiv- wie auch Negativ-Thermoformverfahren eingesetzt werden. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Die Verbundschichtplatten oder -folien werden dabei im Thermoformverfahren verstreckt. Da die Oberflächenqualität und Metallisierbarkeit der Verbundschichtplatten oder -folien bei hohen Verstreckungsverhältnissen, beispielsweise bis zu 1:5 nicht mit der Verstreckung abnimmt, sind die Thermoformverfahren nahezu keinen Beschränkungen in bezug auf die mögliche Verstreckung ausgesetzt. Nach dem Thermoformprozess können die Verbundschichtplatten oder Folien noch weiteren Formgebungsschritten, beispielsweise Konturschnitten, unterworfen werden.

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

Bevorzugt werden beim Hinterspritzen, Hinterpressen oder Hintergießen als Kunststoffmaterialien thermoplastische Formmassen auf der Basis von ASA- oder ABS-Polymerisaten, SAN-Polymerisaten, Poly(meth)acrylaten, Polyethersulfonen, Polybutylenterephthalat, Polycarbonaten, Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) sowie Blends aus ASA- oder ABS-Polymerisaten und Polycarbonaten oder Polybutylenterephthalat und Blends aus Polycarbonaten und Polybutylenterephthalat eingesetzt, wobei es sich bei Verwendung von PP und/oder PE anbietet, die Substratschicht zuvor mit einer Haftvermittlerschicht zu versehen. Besonders geeignet sind amorphe Thermoplasten bzw. deren Blends. Bevorzugt wird auf ABS- oder SAN-Polymerisate als Kunststoffmaterial für das Hinterspritzen zurückgegriffen. Zum Hinterschäumen und Hinterpressen werden in einer weiteren bevorzugten Ausführung dem Fachmann bekannte duroplastische Formmassen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform sind diese Kunststoffmaterialien glasfaserverstärkt, geeignete Varianten sind insbesondere in DE-A1 100 55 190 beschrieben. Beim Hinterschäumen werden bevorzugt Polyurethanschäume eingesetzt, wie sie beispielsweise in DE-A1 199 39 111 beschrieben werden.

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

5

Die Verbundschichtplatte oder -folie kann nach dem Warmumformen und vor dem Einlegen in das Hinterformwerkzeug einen Konturschnitt erfahren. Der Konturschnitt kann auch erst nach Entnahme aus dem Hinterformwerkzeug erfolgen.

10 Metallisierte Formteile

Die aus den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen herstellbaren Formteile eignen sich besonders zur stromlosen und/oder galvanischen Abscheidung von Metallschichten, d.h. zur Herstellung metallisierter Formkörper, ohne dass eine aufwändige Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche notwendig ist.

15

Als Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen metallisierten Formteile sind prinzipiell alle dem Fachmann bekannten und in der Literatur beschriebenen Verfahren zur stromlosen und/oder galvanischen Abscheidung von Metallen auf Kunststoffoberflächen geeignet (siehe beispielsweise Harold Ebner et al., Metallisieren von Kunststoffen: Praktische Erfahrungen mit physikalisch, chemisch und galvanisch metallisierten Hochpolymeren, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1995, ISBN 3-8169-1037-8; Kurt Heymann et al., Kunststoffmetallisierung: Handbuch für Theorie und Praxis, Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung 22, Saulgau: Leuze, 1991; Mittal, K. L. (Hrsg.), Metallized Plastics Three: Fundamental and Applied Aspects, Third Electrochemical Society Symposium on Metallized Plastics: Proceedings, Phoenix, Arizona, October 13-18, 1991, New York, Plenum Press). Es kann eine oder es können mehrere Metallschichten stromlos und/oder galvanisch, d.h. unter Anlegen äußerer Spannung und Stromfluss, aufgebracht werden. Prinzipiell kommen alle Metalle, die edler sind als Komponente C, für die stromlose Abscheidung in Frage. Für die galvanische Abscheidung kommen grundsätzlich alle Metalle in Frage.

20

25

30

Bevorzugt werden die metallisierbaren Formteile nach dem jeweils letzten Formgebungsprozess, ggf. nach einer stromlosen Metallisierung, durch Anlegen einer elektrischen Spannung kathodisch geschaltet und mit einer sauren, neutralen oder basischen Metallsalzlösung in Kontakt gebracht, wobei auf der die Komponenten B und C enthaltenden Schicht der metallisierbaren Formteile das Metall dieser Metallsalzlösung galvanisch abgeschieden wird. Bevorzugte Metalle zur Abscheidung sind Chrom, Nickel, Kupfer, Gold und Silber, insbesondere Kupfer. Es können auch mehrerer Metallschichten nacheinander galvanisch abgeschieden werden, beispielsweise indem die metallisierbaren Formteile jeweils unter Anlegen äußerer Spannung und Stromfluss in Tauchbäder mit Lösungen unterschiedlicher Metalle eingebracht werden.

35

40

Zwar ist vor der stromlosen und/oder galvanischen Metallisierung eine besondere Vorbehandlung der Oberfläche der metallisierbaren Formteile nicht notwendig, grundsätzlich kann jedoch eine Oberflächenaktivierung der metallisierbaren Formteile nach dem
5 Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden.

Eine Oberflächenaktivierung kann zur Verbesserung der Haftung oder auch zur Beschleunigung der Metallabscheidung eingesetzt werden, indem die Oberfläche gezielt aufgeraut wird, oder gezielt Kohlenstoffnanoröhren und z.B. Metallpartikel an der Oberfläche freigelegt werden. Eine Freilegung der Nanoröhren und Metallpartikel hat außerdem den Vorteil, dass ein geringerer Anteil in der Polymermatrix benötigt wird um
10 eine Metallisierung zu erreichen.

Die Oberflächenaktivierung kann beispielsweise durch mechanische Abrasion, insbesondere durch Bürsten, Schleifen, Polieren mit einem Schleifmittel oder Druckstrahlen mit einem Wasserstrahl, Sandstrahlen oder Abstrahlen mit überkritischem Kohlendioxid
15 (Trockeneis), physikalisch, zum Beispiel durch Erwärmen, Laser, UV-Licht, Corona oder Plasmaentladung und/oder chemische Abrasion, insbesondere durch Ätzen und/oder Oxidation, erfolgen. Verfahren zur Durchführung der mechanischen Abrasion und/oder chemischen Abrasion sind dem Fachmann bekannt und im Stand der Technik beschrieben.

20 Als Schleifmittel für das Polieren können alle dem Fachmann bekannten Schleifmittel verwendet werden. Ein geeignetes Schleifmittel ist zum Beispiel Bimsmehl. Um durch das Druckstrahlen mit dem Wasserstrahl die oberste Schicht der ausgehärteten Dispersion abzutragen, enthält der Wasserstrahl vorzugsweise kleine Feststoffpartikel, zum Beispiel Bimsmehl (Al_2O_3) mit einer mittleren Korngrößenverteilung von 40 bis 120
25 μm , vorzugsweise von 60 bis 80 μm , sowie Quarzmehl (SiO_2) mit einer Korngröße $> 3 \mu\text{m}$.

Die Oberflächenaktivierung kann auch durch Reckung (oftmals auch als Streckung
30 oder Dehnung bezeichnet) des metallisierbaren Substrats, insbesondere um den Faktor 1,1 bis 10, bevorzugt 1,2 bis 5, besonders bevorzugt 1,3 bis 3, erfolgen.

Selbstverständlich können die genannten Ausführungsformen der mechanischen und/oder chemischen Abrasion und der Reckung auch in Kombination miteinander zur Oberflächenaktivierung angewandt werden.

35 Die Reckung kann unidirektional oder mehrdirektional erfolgen. Im Fall von extrudierten Profilen, Strängen oder Rohren erfolgt bevorzugt eine unidirektionale Reckung, im Fall von flächigen Kunststoff-Gegenständen erfolgt bevorzugt eine multidirektionale, insbesondere bidirektionale Reckung, beispielsweise im Blasform- oder Thermoformprozess von Folien oder Platten. Im Fall der multidirektionalen Reckung ist wesentlich, dass in
40 wenigstens einer Reckrichtung der genannte Reckfaktor erzielt wird.

Als Verfahren zur Reckung sind grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten und in der Literatur beschriebenen Reck-Verfahren einsetzbar. Bevorzugte Reckverfahren für Folien sind beispielsweise Blasformverfahren.

- 5 Im Falle der chemischen Abrasion wird bevorzugt eine zum Polymer passende Chemikalie, beziehungsweise Chemikalienmischung eingesetzt. Im Falle einer chemischen Abrasion, kann entweder das Polymer zum Beispiel durch ein Lösungsmittel an der Oberfläche zumindest zum Teil gelöst und heruntergespült werden beziehungsweise
10 kann mittels geeigneten Reagenzien die chemische Struktur des Matrixmaterials zumindest zum Teil zerstört werden, wodurch die Kohlenstoffnanoröhren freigelegt werden. Auch Reagenzien, die das Matrixmaterial aufquellen lassen, sind für das Freilegen der Kohlenstoffnanoröhren geeignet. Durch das Aufquellen entstehen Hohlräume in der die abzuscheidenden Metallionen aus der Elektrolytlösung eindringen können, wodurch eine größere Anzahl an Kohlenstoffnanoröhren metallisiert werden können.
15 Durch die höhere Anzahl an freiliegenden Kohlenstoffnanoröhren ist die Prozessgeschwindigkeit bei der Metallisierung höher.

- Wenn das Matrixmaterial zum Beispiel, ABS, ein Styrol-Butadien-Copolymer oder ein Polyolefin ist, erfolgt das Freilegen der Kohlenstoffnanoröhren und zum Beispiel der
20 Metallpartikel vorzugsweise mit einem Oxidationsmittel. Durch das Oxidationsmittel werden Bindungen des Matrixmaterials aufgebrochen, wodurch das Bindemittel abgelöst werden kann und dadurch die Partikel freigelegt werden. Geeignete Oxidationsmittel sind zum Beispiel Manganate, wie zum Beispiel Kaliumpermanganat, Kaliummanganat, Natriumpermanganat, Natriummanganat, Wasserstoffperoxid, Sauerstoff, Sauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren wie zum Beispiel Mangan-, Molybdän-, Bismut-,
25 Wolfram- und Cobaltsalzen, Ozon, Vanadiumpentoxid, Selendioxid, Ammoniumpolysulfid-Lösung, Schwefel in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen, Braunstein, Kaliumferrat, Dichromat/Schwefelsäure, Chromsäure in Schwefelsäure oder in Essigsäure oder in Acetanhydrid, Salpetersäure, Iodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Pyridiniumdichromat,
30 Chromsäure-Pyridin-Komplex, Chromsäureanhydrid, Chrom(VI)oxid, Periodsäure, Bleitetraacetat, Chinon, Methylchinon, Anthrachinon, Brom, Chlor, Fluor, Eisen(III)-Salzlösungen, Disulfatlösungen, Natriumpercarbonat, Salze der Oxohalogensäuren, wie zum Beispiel Chlorate oder Bromate oder Iodate, Salze der Halogenpersäuren, wie zum Beispiel Natriumperiodat oder Natriumperchlorat,
35 Natriumperborat, Dichromate, wie zum Beispiel Natriumdichromat, Salze der Perschwefelsäure wie Kaliumperoxodisulfat, Kaliumperoxomonosulfat, Pyridiniumchlorochromat, Salze der Hypohalogensäuren, zum Beispiel Natriumhypochlorid, Dimethylsulfoxid in Gegenwart von elektrophilen Reagenzien, tert-Butylhydroperoxid, 3-Chlorperbenzoesäure, 2,2-Dimethylpropanal, Des-Martin-Periodinan, Oxalylchlorid,
40 Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Addukt, Harnstoffperoxid, 2-Iodoxybenzoesäure, Kaliumperoxomonosulfat, m-Chlorperbenzoesäure, N-Methylmorpholin-N-oxid, 2-Methylprop-2-yl-hydroperoxid, Peressigsäure, Pivaldehyd, Osmiumtetroxid, Oxone, Ruthenium

(III)- und (IV)-Salzen, Sauerstoff in Gegenwart von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyln-Oxid, Triacetoxiperiodinan, Trifluorperessigsäure, Trimethylacetaldehyd, Ammoniumnitrat. Optional kann zur Verbesserung des Freilegungsprozesses die Temperatur während des Prozesses erhöht werden.

5

Bevorzugt sind Manganate, wie zum Beispiel Kaliumpermanganat, Kaliummanganat, Natriumpermanganat; Natriummanganat, Wasserstoffperoxid, N-Methyl-morpholin-N-Oxid, Percarbonate, zum Beispiel Natrium- oder Kaliumpercarbonat, Perborate, zum Beispiel Natrium- oder Kaliumperborat; Persulfate, zum Beispiel Natrium- oder Kaliumpersulfat; Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodi- und -monosulfate, Natriumhypochlorid, Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Addukte, Salze der Oxohalogensäuren, wie zum Beispiel Chlorate oder Bromate oder Iodate, Salze der Halogenpersäuren, wie zum Beispiel Natriumperiodat oder Natriumperchlorat, Tetrabutylammonium Peroxidisulfat, Chinone, Eisen(III)-Salzlösungen, Vanadiumpentoxid, Pyridiniumdichromat, Chlorwasserstoffsäure, Brom, Chlor, Dichromate.

15

Besonders bevorzugt sind Kaliumpermanganat, Kaliummanganat, Natriumpermanganat, Natriummanganat, Wasserstoffperoxid und seine Addukte, Perborate, Percarbonate, Persulfate, Peroxodisulfate, Natriumhypochlorid und Perchlorate.

20

Zum Freilegen der Kohlenstoffnanoröhren und zum Beispiel der Metallpartikel in einem Matrixmaterial, welches zum Beispiel Esterstrukturen, wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylenterephthalat-Glycol (PETG), Polybutylenterephthalat (PBT) oder aliphatisch-aromatische Copolyester enthält, ist es bevorzugt, zum Beispiel saure oder alkalische Chemikalien und/oder Chemikalienmischungen einzusetzen. Bevorzugte saure Chemikalien und/oder Chemikalienmischungen sind zum Beispiel konzentrierte oder verdünnte Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure. Auch organische Säuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure, können je nach Matrixmaterial geeignet sein. Geeignete alkalische Chemikalien und/oder Chemikalienmischungen sind zum Beispiel Basen, wie Natronlauge, Kalilauge, Ammoniumhydroxid oder Carbonate, zum Beispiel Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat. Optional kann zur Verbesserung des Freilegungsprozesses die Temperatur während des Prozesses erhöht werden.

25

30

Auch Lösungsmittel können zur Freilegung der Kohlenstoffnanoröhren im Matrixmaterial eingesetzt werden. Das Lösungsmittel muss auf das Matrixmaterial abgestimmt sein, da sich das Matrixmaterial im Lösungsmittel lösen oder durch das Lösungsmittel anquellen muss. Wenn ein Lösungsmittel eingesetzt wird, in dem sich das Matrixmaterial löst, wird die Basisschicht nur kurze Zeit mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht, damit die obere Schicht des Matrixmaterials angelöst wird und sich dabei ablöst. Prinzipiell können alle obengenannten Lösungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Xylol, Toluol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Aceton, Me-

40

thylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK), Diethylenglykolmonobutylether. Optional kann zur Verbesserung des Lösungsverhaltens die Temperatur während des Lösungsvorgangs erhöht werden.

5

Die Dicken der einen oder mehreren stromlosen und/oder galvanisch abgeschiedenen Metallschichten liegen im üblichen, dem Fachmann bekannten Bereich und sind nicht erfindungswesentlich.

- 10 Besonders bevorzugte metallisierte Polymerkörper zur Anwendung als elektrisch leitende Bauteile, insbesondere Leiterplatten, weisen mindestens eine stromlos und/oder galvanisch abgeschiedene Metallschicht, insbesondere Kupferschicht, auf.

- 15 Besonders bevorzugte metallisierte Polymerkörper zur Anwendung im Dekorbereich weisen eine galvanisch abgeschiedene Kupferschicht, darauf eine galvanisch abgeschiedene Nickelschicht und eine auf dieser abgeschiedene Chrom-, Silber- oder Goldschicht auf.

- 20 Die erfindungsgemäßen metallisierten Formteile sind, gegebenenfalls nach Erzeugung von Leiterbahnstrukturen nach dem Fachmann bekannten und in der Literatur beschriebenen Verfahren, als elektrisch leitende Bauelemente, insbesondere Leiterplatten, Transponderantennen, Schalter, Sensoren und MID's, EMI-Shieldings (das heißt Abschirmung zur Vermeidung sogenannter "electromagnetic interference") wie Absorber, Dämpfer oder Reflektoren für elektromagnetische Strahlung oder als Gasbarrieren
25 oder Dekorteile, insbesondere Dekorteile im Kraftfahrzeug-, Sanitär-, Spielzeug-, Haushalts- und Bürobereich, geeignet.

- Beispiele für solche Anwendungen sind: Computergehäuse, Gehäuse für elektronische Bauteile, militärische und nicht-militärische Abschirmeinrichtungen, Dusch- und Waschtischarmaturen, Duschköpfe, Duschstangen und -halter, metallisierte Türdrücker und Türknöpfe, Toilettenpapierrollenhalter, Badewannengriffe, metallisierte Zierstreifen auf Möbeln und Spiegeln, Rahmen für Duschabtrennungen.

- 30 Weiterhin seien genannt: Metallisierte Kunststoffoberflächen im Automobilbereich, wie z.B. Zierstreifen, Außenspiegel, Kühlergrills, Frontend-Metallisierung, Windleitflächen, Karosserie-Außenteile, Türschweller, Trittblech-Ersatz, Radzierblenden.

- Insbesondere sind solche Teile aus Kunststoff herstellbar, die bislang teilweise oder ganz aus Metallen hergestellt wurden. Beispielhaft seien hier genannt: Werkzeuge wie
40 Zangen, Schraubendreher, Bohrer, Bohrfutter, Sägeblätter, Ring- und Maulschlüssel.

Weiterhin finden die metallisierten Formteile - sofern sie magnetisierbare Metalle umfassen - Anwendungen in Bereichen magnetisierbarer Funktionsteile, wie Magnettafeln, Magnetspiele, magnetische Flächen bei z.B. Kühlschränken. Außerdem finden sie Anwendung in Bereichen, in denen eine gute thermische Leitfähigkeit vorteilhaft ist, beispielsweise in Folien für Sitzheizungen, Fußbodenheizungen, Isolierungsmaterialien.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen sind wesentlich für die Bereitstellung metallisierbarer Formteile aus Kunststoff, die gegenüber bekannten metallisierbaren Formteilen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere gute Zähigkeit und Verformbarkeit, sowie gute Verarbeitungseigenschaften, beispielsweise in Umformungsprozessen zur Herstellung komplex geformter Bauteile, aufweisen, ohne Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche metallisiert werden können und darüber hinaus eine verbesserte Eigenschaftskombination aus geringem Gewicht und hoher elektrischer Oberflächenleitfähigkeit besitzen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele:

20

Als Komponente A wurden eingesetzt:

A-i Styroflex® 2G66, ein S-TPE der BASF Aktiengesellschaft.

25 Als Komponente B wurde eingesetzt:

B-i Baytubes® C150P, Multi-Wall Kohlenstoff-Nanoröhren der Bayer Material Science AG mit einem Kohlenstoffgehalt > 95 Gew-%, einem mittleren Teilchendurchmesser von 13 bis 16 nm und einer Länge von 1 bis 10 µm..

30

Als Komponente C wurde eingesetzt:

C-i Carbonyleisenpulver SQ der BASF Aktiengesellschaft mit einer mittleren Teilchengröße D_{50} von 4,5 µm.

35

Für nicht-erfindungsgemäße Vergleichsversuche wurden folgende Komponenten eingesetzt:

V-i: Vulcan® XC 72R, Leitfähigkeitsruß der Cabot Corp.

40

Herstellung metallisierbarer Formkörper:

Zu den in Tabelle 1 genannten Mengenanteilen der Komponente A wurden in einem Knetter IKA Duplex bei Temperaturen zwischen 120°C und 150°C die ebenfalls in Tabelle 1 genannten Mengenanteile der weiteren Komponenten portionsweise zugegeben und vermischt (Angaben in Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aller Komponenten). Die nach ca. 30-minütigem Kneten erhaltenen Formmassen wurden zu Prüfkörpern spritzgegossen.

Oberflächenaktivierung:

10 An den in Tabelle 1 entsprechend gekennzeichneten Probekörpern wurde folgende Oberflächenaktivierung durchgeführt:

Die Probekörper wurden über einen Zeitraum von 2 min in eine 80°C heiße wässrige Lösung enthaltend 6 Gew.-% KMnO_4 und 4,5 Gew.-% NaOH (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Lösung) getaucht. Die Probekörper wurden anschließend 30 s mit fließendem Wasser gespült. Abschließend wurden die Probekörper über einen Zeitraum von 1 min in eine wässrige Lösung enthaltend 2 Gew.-% H_2O_2 und 10 Gew.-% H_2SO_4 (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Lösung) getaucht.

20

Metallisierung:

Die Probekörper wurden durch Eintauchen und Anlegen einer elektrischen Spannung von 1 V in ein kommerziell erhältliches saures Kupfersulfatbad Cupracid® HS (enthaltend 21 Gew.-% CuSO_4 , 5,5 Gew.-% H_2SO_4 , 0,2 Gew.-% Glanzbildner, 0,5 Gew.-% Einebner HS und 0,02 Gew.-% NaCl , jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, in wässriger Lösung) der Fa. Atotech über einen Zeitraum von 30 min metallisiert.

30 In Tabelle 1 werden die Metallisierbarkeit der Probekörper sowie die Hafteigenschaften der abgeschiedenen Metallschicht wiedergegeben.

Die Metallisierbarkeit der Probekörper wurde dabei wie folgt beurteilt:

- ++ innerhalb von 2 Minuten Elektrolysedauer erfolgt Ausbildung einer visuell homogenen Metallschicht;
- 35 o innerhalb von 2 Minuten Elektrolysedauer erfolgt Ausbildung einer visuell erkennbaren, aber inhomogenen Metallschicht;
- innerhalb von 2 Minuten Elektrolysedauer erfolgt keine Ausbildung einer visuell erkennbaren Metallschicht;
- innerhalb von 30 Minuten Elektrolysedauer erfolgt keine Ausbildung einer visuell
- 40 erkennbaren Metallschicht.

- Die Hafteigenschaften der abgeschiedenen Metallschicht auf dem Probekörper wurden mit einem Zugdehnungsmeßgerät Zwick/Roell Z2,5 wie folgt bestimmt: ein 2 cm breites Klebeband Shurtape® AF973 der Fa. Shurtape Technologies LLC, Hickory, NC, USA, wurde auf die abgeschiedene Metalloberfläche des Probekörpers geklebt und in die
- 5 Probenhalterung des Zugdehnungsmeßgeräts eingespannt. Danach wurde das Klebeband mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 200 mm/min im 90°-Winkel über eine Messstrecke von 50 mm abgezogen und die Abzugskraft in N/mm ermittelt. Die Hafteigenschaften der abgeschiedenen Metallschicht auf dem Probekörper wurden in Abhängigkeit von der gemessenen Abzugskraft wie folgt beurteilt (s. Tabelle 1):
- 10 + > 1,2 N/mm;
o 0,3 bis 1,2 N/mm;
- 0 bis 0,29 N/mm.

Tabelle 1:

Beispiel*	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-6	V-7	8	9
Zusammensetzung der Formmassen [Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Formmassen]									
A-i	80	50	20	80	80	90	20	44	47,2
B-i	20	-	-	10	-	10	-	12	5,6
C-i	-	50	80	-	-	-	80	44	47,2
V-i	-	-	-	10	20	-	-	-	-
Oberflächenaktivierung	nein	nein	nein	nein	nein	ja	ja	nein	ja
Metallisierbarkeit**	++	--	--	--	--	-	o	++	++
Hafteigenschaften***	-	n.b. ^t	n.b.	n.b.	n.b.	o	o	o	+

* mit "V" gekennzeichnete Beispiele sind Vergleichsbeispiele,

5 ** Bestimmung und Beurteilung der Metallisierbarkeit der Probekörper: s. Beschreibung

*** Bestimmung und Beurteilung der Hafteigenschaften der abgeschiedenen Metallschicht auf dem Probekörper: s. Beschreibung

^t n.b. bedeutet "nicht bestimmbar", da keine Metallschicht abgeschieden wurde.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse zur Herstellung stromlos und/oder galvanisch metallisierbarer Formteile, umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B, C, D und E, welches insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
- 5
- a 20 bis 98 Gew.-% eines thermoplastischen Polymers als Komponente A,
b 1 bis 30 Gew.-% Kohlenstoff-Nanoröhren als Komponente B,
c 1 bis 70 Gew.-% elektrisch leitfähiger Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 100 µm als Komponente C,
10 d 0 bis 10 Gew.-% eines Dispergiermittels als Komponente D, und
e 0 bis 40 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente E.
- 15 2. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B ein- oder mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren mit einer Länge im Bereich von 0,5 bis 1000 µm und einem Durchmesser im Bereich von 0,002 bis 0,5 µm eingesetzt werden.
- 20 3. Thermoplastische Formmasse gemäß Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente A ein oder mehrere Polymere ausgewählt aus der Gruppe schlagzäh-modifizierter vinylaromatischer Copolymere, thermoplastischer Elastomere auf Basis von Styrol, Polyolefine, Polycarbonate und thermoplastischer Polyurethane eingesetzt werden.
- 25 4. Thermoplastische Formmasse gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C Metallpulver eingesetzt wird.
- 30 5. Verfahren zur Herstellung stromlos und/oder galvanisch metallisierter Formteile, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastischen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 schmelzevermischt werden, danach extrudiert oder spritzgegossen werden, gegebenenfalls gefolgt von einem oder mehreren weiteren Formgebungsprozessen, und abschließend aus einer Metallsalzlösung eine Metallschicht stromlos und/oder galvanisch abgeschieden wird.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass vor der stromlosen und/oder galvanischen Metallabscheidung eine Oberflächenaktivierung der thermoplastischen Formmassen durchgeführt wird.
- 40 7. Metallisierte Formteile, hergestellt nach einem Verfahren gemäß Ansprüchen 5 bis 6.

8. Metallisierte Formteile gemäß Anspruch 7, umfassend eine oder mehrere Metallschichten aus Kupfer und/oder Chrom und/oder Nickel.
- 5 9. Verwendung von metallisierten Formteilen gemäß Ansprüchen 7 bis 8 als elektrisch leitende Bauelemente, EMI-Shieldings wie Absorber, Dämpfer oder Reflektoren für elektromagnetische Strahlung oder als Gasbarrieren oder Dekorteile, insbesondere Dekorteile im Kraftfahrzeug-, Sanitär-, Spielzeug-, Haushalts- und Bürobereich.
- 10 10. Elektrisch leitende Bauelemente, EMI-Shieldings wie Absorber, Dämpfer oder Reflektoren für elektromagnetische Strahlung, Gasbarrieren und Dekorteile, insbesondere Dekorteile im Kraftfahrzeug-, Sanitär-, Spielzeug-, Haushalts- und Bürobereich, umfassend metallisierte Formteile gemäß Ansprüchen 7 bis 8.

15

20

25

30