



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 027 547 A1** 2006.12.21

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 027 547.8**

(22) Anmeldetag: **14.06.2005**

(43) Offenlegungstag: **21.12.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08J 5/12** (2006.01)

**C08L 51/00** (2006.01)

**C08L 55/00** (2006.01)

**C08L 69/00** (2006.01)

**C08J 7/16** (2006.01)

**B32B 27/08** (2006.01)

**B32B 7/02** (2006.01)

(71) Anmelder:

**BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE**

(72) Erfinder:

**DeArmitt, Chris, Dr., 68161 Mannheim, DE;**  
**Kavarnou, Asimina, 64347 Griesheim, DE; Mc Kee,**  
**Graham Edmund, Dr., 67433 Neustadt, DE;**  
**Funkhauser, Steffen, 68519 Viernheim, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verbundschichtplatten mit hoher Kratzfestigkeit**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Formteile, umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie und eine hinterspritzte, hinterschäumte oder hintergossene Trägerschicht aus Kunststoff, wobei die Verbundschichtplatte oder -folie umfasst:

(1) eine Substratschicht, enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

a 1-99 Gew.-% eines kautschukelastischen Pfropfcopolymerisats als Komponente A,

b 1-99 Gew.-% eines oder mehrerer harter Copolymerisate, enthaltend Einheiten, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als Komponente B,

c 0-80 Gew.-% Polycarbonate oder Polyurethan als Komponente C, und

d 0-50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D,

(2) gegebenenfalls eine Zwischenschicht (2), enthaltend schlagzäh-modifiziertes Polymethylmethacrylat und/oder Polycarbonat und/oder Styrolcopolymerisate,

(3) gegebenenfalls eine harte Zwischenschicht (3), enthaltend Polymethylmethacrylat und/oder Poly(alpha-methyl)styrol-Acrylnitril und/oder Polystyrol-Acrylnitril, Polyurethan und/oder Polycarbonat, und

(4) eine SiO<sub>x</sub>-Deckschicht (4), erhältlich durch Plasmaabscheidung von Silanen oder Siloxanen bei Atmosphärendruck.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft Formteile, umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie und eine hinterspritzte, hinterschäumte oder hintergossene Trägerschicht aus Kunststoff, wobei die Verbundschichtplatte oder -folie umfasst:

- (1) eine Substratschicht (1), enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
  - a 1–99 Gew.-% eines kautschukelastischen Ppropfcopolymerisats als Komponente A,
  - b 1–99 Gew.-% eines oder mehrerer harter Copolymerisate, enthaltend Einheiten, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als Komponente B,
  - c 0–80 Gew.-% Polycarbonat oder Polyurethan als Komponente C, und
  - d 0–50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D,
- (2) gegebenenfalls eine Zwischenschicht (2) enthaltend schlagzäh-modifiziertes Polymethylmethacrylat und/oder Polycarbonat und/oder Styrolcopolymerisate,
- (3) gegebenenfalls eine harte Zwischenschicht (3) enthaltend Polymethylmethacrylat und/oder Poly(alpha-methyl)styrol-Acrylnitril und/oder Polystyrol-Acrylnitril, Polyurethan und/oder Polycarbonat, und
- (4) eine SiO<sub>x</sub> Deckschicht (4), erhältlich durch Plasmaabscheidung von Silanen oder Siloxanen bei Atmosphärendruck.

**[0002]** Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Formteile, ein Verfahren zur Erhöhung der Kratzfestigkeit und ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen mit selbstreinigender Oberfläche.

**[0003]** Beim Einsatz von Kunststoffen im Außenbereich, bei dem sie der Witterung und insbesondere Temperatureinflüssen und UV-Strahlung ausgesetzt sind, werden hohe Anforderungen an die UV- und Witterungsbeständigkeit gestellt. Insbesondere beim Einsatz in Karosserie-Außenteilen im Fahrzeugbereich werden zudem hohe Anforderungen an die weiteren mechanischen Eigenschaften, wie die Wärmeformbeständigkeit und Kratzbeständigkeit gestellt. Die derzeit eingesetzten Formteile bzw. Werkstoffe erfüllen diese Bedingungen nicht immer.

**Stand der Technik**

**[0004]** Karosserieteile aus Kunststoffen werden beispielsweise decklackiert oder in Masse eingefärbt und klarlackiert. Die Decklackierung erfordert dabei eine hohe Wärmeformbeständigkeit, die nur wenige Kunststoffe erfüllen. Eine Masseinfärbung insbesondere mit Effektpigmenten ist sehr kostenaufwendig und vermindert vielfach die mechanischen Eigenschaften des Substrates.

**[0005]** Anstelle einer Sprühlackierung können andere Beschichtungsverfahren, beispielsweise die Hinterspritztechnologie verwendet werden. Dazu werden Lackfolien durch Walzenbeschichtungs- oder Tiefdruckverfahren hergestellt und mit Trägermaterialien hinterspritzt oder hinterpresst. In der EP-B1-0 361 823 sind derartige Folien beschrieben, die aus Fluorpolymeren oder deren Gemischen mit Acrylaten bestehen. Sie werden mit härtbaren, mit Füllkörpern verstärkten Polyester Massen hinterpresst. Die Schichten können auch Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymere (ABS) enthalten.

**[0006]** Außerdem sind coextrudierte Platten aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und ABS als Karosseriewerkstoff bekannt. Beispielsweise sind von H. Kappacher, in Kunststoffe 86 (1996), S. 388 bis 392 coextrudierte PMMA/ABS-Verbundplatten beschrieben. Die Karosserieteile werden dabei durch Coextrusion über eine Breitschlitzdüse zu Platten und anschließendes Thermoformen der Platten hergestellt. Das Coextrusionsverfahren unter Verwendung einer Breitschlitzdüse ist beispielsweise in der EP-A2-0 225 500 beschrieben.

**[0007]** Aus EP-A2 847 852 sind auch hinterspritzte Verbundschichtplatten oder -folien bekannt, bei denen die Platten oder Folien Schichten aus Acrylester/Styrol/Acrylnitril-Copolymeren (ASA) und PMMA umfassen. Ferner werden Verfahren zur Herstellung dieser hinterspritzten Verbundschichtplatten oder -folien sowie deren Verwendung im Kraftfahrzeugbereich offenbart.

**[0008]** Diese bekannten hinterspritzten Verbundschichtplatten oder -folien aus PMMA/ABS oder ASA/PMMA haben den Nachteil, dass sie bei hohen Temperaturen zwar gute Wärmeformbeständigkeiten, aber eine oftmals mangelnde Oberflächenqualität, beispielsweise eine hohe Welligkeit, aufweisen. Dieser Nachteil tritt insbesondere dann oftmals auf, wenn das zum Hinterspritzen, -gießen oder -schäumen verwendete Polymermaterial eine poröse Struktur oder eine offenzellige oder geschlossenzellige Schaumstruktur ausbildet, oder wenn das Polymermaterial eine zwar kompakte bzw. dichte Struktur ausbildet, diese aber beispielsweise in Waben-

form oder in Form angespritzter Streben oder Rippen vorliegt. Dieser Nachteil lässt sich zwar durch den Einsatz dickerer Verbundschichtplatten oder -folien mindern, dies ist jedoch aus Gewicht- und Kostengründen unerwünscht.

#### Aufgabenstellung

**[0009]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Formteilen, umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie und eine hintspritzte, hinterschäumte oder hintergossene Trägerschicht aus Kunststoff, die gegenüber bekannten Formteilen bei vergleichbarer Dicke der Verbundschichtplatte oder -folie eine verbesserte Oberflächenqualität, insbesondere eine verbesserte Kratzfestigkeit, aufweisen.

**[0010]** Die Aufgabe wird überraschenderweise durch die eingangs erwähnten, erfindungsgemäßen Verbundplatten gelöst.

**[0011]** Eine besondere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbundschichtplatte weist neben der bereits erwähnten  $\text{SiO}_x$  Deckschicht eine weitere Beschichtung mit photokatalytisch aktiven Verbindungen auf. Aus WO-A 2004/061155 ist allgemein bekannt Verbundschichtplatten beispielsweise auf Basis einer Polycarbonat-Substratschicht mit  $\text{TiO}_2$  zu beschichten. Die Beschichtung erfolgt mit Hilfe einer aufwendigen Plasma-beschichtung im Vakuum. Diese Vakuumtechnik lässt keinen wirtschaftlichen Zugang zu derartigen Platten zu. Ferner sind große Formteile wie Folien oder Karosserie-Spritzgussteile mit dieser aufwendigen Vakuumtechnik nicht herstellbar.

**[0012]** Diese weiterführende Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren des Anspruchs 10 gelöst. Der Aufbau der  $\text{SiO}_x$  Deckschicht erfolgt durch Plasmabeschichtung bei Atmosphärendruck. Die so hergestellten Formteile weisen einen hervorragenden selbstreinigenden Effekt auf.

**[0013]** Die erfindungsgemäßen Formteile weisen bei vergleichbarer Dicke der Verbundschichtplatte oder -folie eine gegenüber den bekannten Formteilen eine verbesserte Kratzfestigkeit auf. Insbesondere kommt die Verwendung im Fahrzeugbereich in Betracht.

**[0014]** Die einzelnen Schichten bzw. Komponenten der Formteile und der von ihnen umfassten Verbundschichtplatten oder -folien werden nachstehend beschrieben.

#### Schicht (1)

**[0015]** Schicht (1) ist aus den nachstehenden Komponenten A und B und gegebenenfalls C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergeben, aufgebaut.

**[0016]** Die Substratschicht (1) enthält schlagzäh modifizierte Copolymerisate aus vinylaromatischen Monomeren und Vinylcyaniden (SAN), und darüber hinaus gegebenenfalls weitere Komponenten.

**[0017]** Bevorzugt werden als schlagzähmodifiziertes SAN ASA-Polymerisate und/oder ABS-Polymerisate eingesetzt.

**[0018]** Unter ASA-Polymerisaten werden im allgemeinen schlagzähmodifizierte SAN-Polymerisate verstanden, bei denen Pfcopolymerisate von vinylaromatischen Verbindungen, insbesondere Styrol, und Vinylcyaniden, insbesondere Acrylnitril, auf Polyalkylacrylatkautschuken in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril vorliegen.

**[0019]** In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die Substratschicht (1) ASA-Polymerisate umfasst, ist Komponente A ein kautschukelastisches Pfcopolymerisat aus

- a1 1–99 Gew.-%, vorzugsweise 55–80 Gew.-%, insbesondere 55–65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Pfcopolymerisatgrundlage A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von  $0^\circ\text{C}$ ,
- a2 1–99 Gew.-%, vorzugsweise 20–45 Gew.-%, insbesondere 35–45 Gew.-%, einer Pfcopolymerisatgrundlage A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,
- 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  $\alpha$ -Methylstyrols als Komponente A21 und
- a22 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15–35 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A22.

**[0020]** Die Pfpfropfauflage A2 besteht dabei aus mindestens einer Pfpfropfhülle, wobei das Pfpfropfcopolymerisat A insgesamt eine mittlere Teilchengröße von 50–1000 nm aufweist.

Komponente A1 besteht dabei aus den Monomeren

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

**[0021]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente A 50–800 nm, vorzugsweise 50–600 nm.

**[0022]** Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente A 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.

**[0023]** 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, wie viel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d<sub>50</sub>-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, der dem d<sub>50</sub>-Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d<sub>50</sub>-Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d<sub>50</sub>-Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d<sub>10</sub>- und d<sub>90</sub>-Werte herangezogen. Der d<sub>10</sub>- bzw. d<sub>90</sub>-Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d<sub>50</sub>-Wert definiert mit dem Unterschied, dass sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Als Komponente A erfindungsgemäß verwendbare Emulsionspolymerisate A weisen vorzugsweise Q-Werte kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35 auf.

**[0024]** Bei den Acrylatkautschuken A1 handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylat-Kautschuke aus einem oder mehreren C<sub>1-8</sub>-Alkylacrylaten, vorzugsweise C<sub>4-8</sub>-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.

**[0025]** 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.

**[0026]** Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Diethylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylnacrylat, Dihydrodicyclopentadienylnacrylat, Triallylphosphat, Allylacrylat, Allylmethacrylat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomer hat sich Dicyclopentadienylnacrylat (DCPA) erwiesen (vgl. DE-PC 12 60 135).

**[0027]** Bei der Komponente A handelt es sich um ein Pfpfropfcopolymerisat. Die Pfpfropfcopolymerisate A haben dabei eine mittlere Teilchengröße d<sub>50</sub> von 50–1000 nm, bevorzugt von 50–800 nm und besonders bevorzugt von 50–600 nm. Diese Teilchengrößen können erzielt werden, wenn man als Pfpfropfgrundlage A1 dieser Komponente A Teilchengrößen von 50–350 nm, bevorzugt von 50–300 nm und besonders bevorzugt von 50–250 nm verwendet.

**[0028]** Das Pfpfropfcopolymerisat A 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 (Pfpfropfkern) A1 und einer oder – bevorzugt – mehreren darauf gepfropften Stufen A2 (Pfpfropfauflage), den sogenannten Pfpfropfstufen oder Pfpfropfhüllen.

**[0029]** 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 aufgepfropft werden (s. z.B. EP-A 230 282, DE-AS 36 01 419, EP-A 269 861).

**[0030]** In einer bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente A aus einem mehrstufig aufgebauten Pfropfcopolymerisat, wobei die Pfropfstufen im allgemeinen aus harzbildenden Monomeren hergestellt sind und eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  oberhalb von 30°C vorzugsweise oberhalb von 50°C haben. Der mehrstufige Aufbau dient u.a. dazu, eine (Teil-)Verträglichkeit der Kautschukteilchen A mit dem Thermoplasten B zu erzielen.

**[0031]** Pfropfcopolymerisate A werden hergestellt beispielsweise durch Pfropfung von mindestens einem der im folgenden aufgeführten Monomeren A2 auf mindestens eine der vorstehend aufgeführten Pfropfgrundlagen bzw. Pfropfkernmaterialien A1.

**[0032]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Pfropfgrundlage A1 aus 15–99 Gew.-% Acrylatkautschuk, 0,1–5 Gew.-% Vernetzer und 0–49,9 Gew.-% eines der angegebenen weiteren Monomere oder Kautschuke zusammengesetzt.

**[0033]** Geeignete Monomere zur Bildung der Pfropfaufgabe A2 sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, (Meth)acrylsäureester, Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril.

**[0034]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfropfgrundlage 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.

**[0035]** In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Pfropfaufgabe A2 aus mindestens einer Pfropfhülle und die äußerste Pfropfhülle davon hat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C, wobei ein aus den Monomeren der Pfropfaufgabe A2 gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.

**[0036]** Geeignete Herstellverfahren für Pfropfcopolymerisate A sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pfropfcopolymerisate A 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 mit Hilfe von Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren eignen sich auch zur Polymerisation unterhalb von 20°C.

**[0037]** Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind beschrieben in den DE-A 28 26 925, DE-A 31 49 358 und in der DE-C 12 60 135.

**[0038]** Der Aufbau der Pfropfhüllen 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.

**[0039]** 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 Pfpfgrundlage 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  $\alpha$ -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 50–1000 nm, vorzugsweise 50–600 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 80–500 nm, besitzt. Die Teilchengrößenverteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein.

**[0040]** Zur Herstellung des Pfpfopolymerisats A 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 Pfpfocopolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf das als Pfpfgrundlage dienende vernetzte Polyacrylsäureesterpolymerisat wieder in wässriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durchzuführen. Die Pfpfocopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pfpfgrundlage 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 Pfpfocopolymerisation des Gemisches von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des vernetzenden Acrylsäureesterpolymerisats wird so geführt, dass ein Pfpfgrad von 1–99 Gew.-%, vorzugsweise 20–45 Gew.-%, insbesondere 35–45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, im Pfpfocopolymerisat A resultiert. Da die Pfpfausbeute bei der Pfpfocopolymerisation nicht 100% beträgt, muss eine etwas größere Menge des Monomerengemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Pfpfocopolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pfpfgrad entspricht. Die Steuerung der Pfpfausbeute bei der Pfpfocopolymerisation und somit des Pfpfgrades des fertigen Pfpfocopolymerisats A 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-Pfpfocopolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5–15 Gew.-%, bezogen auf das Pfpfocopolymerisat, an freiem, ungepfropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Pfpfocopolymerisats A in dem bei der Pfpfocopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode ermittelt.

**[0041]** Bei der Herstellung der Pfpfocopolymerisate A 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 Pfpfocopolymerisaten A auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können. Vor allem die Komponente A aus Pfpfgrundlage und Pfpfhülle(n) kann für den jeweiligen Verwendungszweck optimal angepasst werden, insbesondere in bezug auf die Teilchengröße.

**[0042]** Die Pfpfocopolymerisate A enthalten im allgemeinen 1–99 Gew.-%, bevorzugt 55–80 und besonders bevorzugt 55–65 Gew.-% Pfpfgrundlage A1 und 1–99 Gew.-%, bevorzugt 20–45, besonders bevorzugt 35–45 Gew.-% der Pfpfaufgabe A2, jeweils bezogen auf das gesamte Pfpfocopolymerisat.

**[0043]** 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  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril vorliegen.

**[0044]** In einer bevorzugten Ausführungsform, in der die Substratschicht (1) ABS-Polymerisate umfasst, ist Komponente A ein kautschukelastisches Pfpfocopolymerisat aus

- a1' 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen Pfpfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C, erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A1',
- a11' 60 bis 100, bevorzugt 70 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylacrylats, insbesondere Butadien, Isopren, n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat,
- a12' 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenischen ungesättigten Monomeren, insbesondere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat oder deren Mischungen, unter letztgenannten insbesondere Butadien/Styrol- und n-Butylacrylat/Styrol-Copolymere, und
- a13' 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Divi-

nylbenzol, 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,

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

a21' 50 bis 100, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol,

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.

**[0045]** In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform, in der Schicht (1) ABS enthält, ist Komponente A ein Ppropfkautschuk mit bimodaler Teilchengrößenverteilung aus, bezogen auf A,

a1" 40 bis 90, bevorzugt 45 bis 85 Gew.-% einer kautschukelastischen teilchenförmigen Ppropfgrundlage 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,

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

a2" 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55 Gew.-% einer Ppropfauflage A2" aus, bezogen auf A2",

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

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.

#### KOMPONENTE B

**[0046]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform, in der die Substratschicht (1) ASA-Polymerisate umfasst, ist Komponente B 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, 40–100 Gew.-%, bevorzugt 50–100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% sich von  $\alpha$ -Methylstyrol und 0–60 Gew.-%, bevorzugt 0–50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0–40 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus

b1 40–100 Gew.-%, vorzugsweise 60–85 Gew.-%, vinylaromatischen Einheiten als Komponente B1,

b2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15–40 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente B2.

**[0047]** In einer Ausführungsform, in der die Substratschicht (1) ABS-Polymerisate umfasst, ist Komponente B 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, 40–100 Gew.-%, bevorzugt 50–100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% sich von  $\alpha$ -Methylstyrol und 0–60 Gew.-%, bevorzugt 0–50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0–40 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus, bezogen auf B,

b1' 50 bis 100, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren,

b2' 0 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,

b3' 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, beispielsweise Methylmethacrylat und N-Alkyl- oder N-Arylmaleinimide wie N-Phenylmaleinimid.

**[0048]** In einer weiteren Ausführungsform, in der Schicht (1) ABS enthält, ist Komponente B 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, 40–100 Gew.-%, bevorzugt 50–100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% sich von  $\alpha$ -Methylstyrol und 0–60 Gew.-%, bevorzugt 0–50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0–40 Gew.-% sich von Styrol ableitender Einheiten enthalten sind, aus, bezogen auf B

b1" 69 bis 81, bevorzugt 70 bis 78 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren,

b2" 19 bis 31, bevorzugt 22 bis 30 Gew.-% Acrylnitril,

b3" 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.

**[0049]** In einer Ausführungsform liegen in den ABS-Polymerisaten Komponenten B 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 B und den weiteren Ausführungsformen Copolymere aus ( $\alpha$ -Methyl)Styrol und Maleinsäureanhydrid oder Maleinimiden, aus ( $\alpha$ -Methyl)Styrol, Maleinimiden und Methylmethacrylat oder Acrylnitril, oder aus ( $\alpha$ -Methyl)Styrol, Maleinimiden, Methylmethacrylat und Acrylnitril zugegen sein.

**[0050]** Bei diesen ABS-Polymerisaten werden die Pffropfpolymerisate A bevorzugt mittels Emulsionspolymerisation erhalten. Das Vermischen der Pffropfpolymerisate A mit den Komponenten B und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen erfolgt in einer Mischvorrichtung, wobei eine im wesentlichen schmelzeflüssige Polymermischung entsteht. Es ist vorteilhaft, die schmelzeflüssige Polymermischung möglichst schnell abzukühlen. 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.

**[0051]** Die genannten ABS-Polymerisate können weitere übliche Hilfs- und Füllstoffe aufweisen. Derartige Stoffe sind beispielsweise Gleit- oder Entformungsmittel, Wachse, Pigmente, Farbstoffe, Flammschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung oder Antistatika.

**[0052]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Viskositätszahl der Komponente B 50–90, vorzugsweise 60–80.

**[0053]** Vorzugsweise ist Komponente B ein amorphes Polymerisat. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente B ein Gemisch eines Copolymerisats von Styrol mit Acrylnitril und eines Copolymerisats aus  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente B beträgt dabei 0–60 Gew.-%, vorzugsweise 15–40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Zur Komponente B zählen auch die bei der Pffropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente A entstehenden freien, nicht gepfropften ( $\alpha$ -Methyl)Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei der Pffropfcopolymerisation für die Herstellung des Pffropfcopolymerisats A gewählten Bedingungen kann es möglich sein, dass bei der Pffropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Komponente B gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei der Pffropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Komponente B abzumischen.

**[0054]** Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B kann es sich vorzugsweise um ein Gemisch aus Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder um ein  $\alpha$ -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch als Gemisch für die Komponente B eingesetzt werden, so dass es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Komponente B aus einem Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat besteht, sollte vorzugsweise der Acrylnitrilgehalt der beiden Copolymerisate um nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, voneinander abweichen.

**[0055]** Die zusätzliche, separat hergestellte Komponente B kann nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Copolymerisation des Styrols und/oder  $\alpha$ -Methylstyrols mit dem Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wässriger Emulsion durchgeführt werden. Die Komponente B 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.

**[0056]** Das Mischen der Komponenten A und B und gegebenenfalls C, D, kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn die Komponenten A und B 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 der Komponenten A und B 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 Pffropfcopolymerisation (Komponente A) können auch nur teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Komponente B vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pffropfcopolymerisate erfolgt.



**[0057]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Schicht (1) neben den Komponenten A und B zusätzliche Komponenten C und/oder D, sowie ggf. weitere Zusatzstoffe, wie im folgenden beschrieben.

#### KOMPONENTE C

**[0058]** Als geeignete Komponente C sind prinzipiell alle an sich bekannten oder kommerziell erhältlichen Polycarbonate geeignet. Die als Komponente C 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.

**[0059]** Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfan, 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.

**[0060]** 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.

**[0061]** Besonders gut als Komponente C geeignete Polycarbonate sind solche, die Einheiten enthalten, welche sich von Resorcinol- oder Alkylresorcinolestern ableiten, wie sie beispielsweise 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<sup>®</sup> vertrieben.

**[0062]** 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.

**[0063]** Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert  $M_w$ , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) der Polycarbonate C 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 C 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.

**[0064]** Die Polycarbonate C können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden. Sie liegen als Komponente C in Mengen von 0–50 Gew.-%, bevorzugt von 10–40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse, vor. Der Zusatz von Polycarbonaten führt unter anderem zu höherer Thermostabilität und verbesserter Rissbeständigkeit der Platten, Folien und Formkörper.

#### KOMPONENTE D

**[0065]** Als Komponente D enthält Schicht (1) 0–50 Gew.-%, vorzugsweise 0–40 Gew.-%, insbesondere 0–30 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen, jeweils bezogen auf die gesamte Schicht 1. Dabei handelt es sich vorzugsweise um kommerziell erhältliche Produkte.

**[0066]** Verstärkungsmittel wie Kohlenstofffasern und Glasfasern werden üblicherweise in Mengen von 5–50 Gew.-% verwendet, bezogen auf die gesamte Schicht (1).

**[0067]** Die verwendeten 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.

**[0068]** Weiterhin können Füll- oder Verstärkungsstoffe, wie Glaskugeln, Mineralfasern, Whisker, Aluminium-oxidfasern, Glimmer, Quarzmehl und Wollastonit zugesetzt werden.

**[0069]** Außerdem können Metallflocken (z.B. Aluminiumflocken der Fa. Transmet Corp.), Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe z.B. nickelbeschichtete Glasfasern sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, beigemischt werden. Insbesondere kommen Aluminiumflocken (K 102 der Fa. Transmet) für EMI-Zwecke (electro-magnetic interference) in Betracht. Ferner können die Massen mit zusätzlichen Kohlenstofffasern, Ruß, insbesondere Leitfähigkeitsruß, oder nickelbeschichteten C-Fasern vermischt werden.

**[0070]** Die erfindungsgemäß verwendete Schicht (1) kann ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Pfcopolymerisate oder deren Mischungen 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 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 Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe 1 des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

**[0071]** Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E bzw. analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole wie TinuvinRP (UV-Absorber 2 – (2N-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol der Cl-BA) und andere Verbindungen sind geeignet. Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgemisch) verwendet.

**[0072]** 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.-%.

**[0073]** 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.

**[0074]** Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01–5 Gew.-% verwendet.

**[0075]** Die Herstellung der Schicht (1) kann nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten erfolgen. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen der Lösungsmittel ist möglich.

**[0076]** Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Toluol.

**[0077]** Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

**[0078]** Das Mischen der z.B. trockenen Komponenten kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, bevorzugt bei Temperaturen von 180–400°C, wobei die Komponenten notwendigenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wässrigen Dispersion isoliert worden sind.

**[0079]** Dabei können die Komponenten gemeinsam oder getrennt nacheinander eindosiert werden.

#### Schicht (2)

**[0080]** Schicht (2) ist eine Farbträger- bzw. Zwischenschicht. Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Formteil umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie aus einer wie vorstehend beschriebenen Substratschicht (1), Deckschicht (3) und einer dazwischen liegenden Zwischenschicht (2), die aus schlagzähem PM-

MA, Polycarbonat oder Styrol(co)polymerisaten wie SAN, welche schlagzäh modifiziert sein können, beispielsweise ASA oder ABS, oder Mischungen dieser Polymere aufgebaut ist, mit der Maßgabe, dass Schicht (2) weder identisch aufgebaut oder zusammengesetzt ist wie Schicht (1) einerseits, noch Schicht (3) andererseits.

**[0081]** Wird Polycarbonat als Zwischenschicht (2) verwendet, so kann das unter Schicht (1), Komponente C beschriebene Polycarbonat eingesetzt werden.

**[0082]** Schlagzähes PMMA (high impact PMMA: HI-PMMA) ist ein Polymethyl-methacrylat, 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 Zwischenschicht (2) kann farbgebende Stoffe enthalten. Dies sind beispielsweise Farbstoffe oder Pigmente. Dabei können die Farbstoffe oder Pigmente organische oder anorganische Verbindungen sein.

#### Schicht (3)

**[0083]** Generell sind zur Ausbildung der Deckschicht (3) der erfindungsgemäßen Formteile alle Polymere mit vergleichsweise guter Witterungsbeständigkeit, Transparenz und/oder Kratzfestigkeit geeignet.

**[0084]** Schicht (3) der erfindungsgemäßen Formteile umfassend Verbundschichtplatten oder – folien ist in einer Ausführungsform eine Harte Zwischenschicht enthaltend PMMA. Das verwendete PMMA hat vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 40.000 bis 100.000. Beispiele geeigneter PMMA-Formmassen sind Lucryl® R G88 bzw. G87 der Resart/BASF, sowie die in der EP-A2-0 225 500 beschriebenen Massen.

**[0085]** In einer weiteren Ausführungsform ist Schicht (3) eine Harte Zwischenschicht enthaltend ein oder mehrere harte Copolymerisate, erhältlich durch Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren und Acrylnitril, wobei als vinylaromatische Monomere 80–100 Gew.-%, bevorzugt 90–100 Gew.-%, besonders bevorzugt 95–100 Gew.-%  $\alpha$ -Methylstyrol und 0–20 Gew.-% bevorzugt 0–10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0–5 Gew.-% Styrol eingesetzt werden. Aus diesem Material aufgebaute Harte Zwischenschichten (3) weisen eine gute Kratzfestigkeit, beispielsweise bestimmbar im AMTEC-Kistler-Test, auf.

**[0086]** In einer weiteren Ausführungsform ist Schicht (3) eine Harte Zwischenschicht enthaltend Polyurethan oder Polycarbonat, insbesondere solche Polycarbonate, die Einheiten enthalten, welche sich von Resorcinol- oder Alkylresorcinolestern ableiten, wie sie beispielsweise 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.

**[0087]** Die Schichtdicke der vorstehenden Verbundschichtplatten oder -folien beträgt vorzugsweise 100  $\mu$ m bis 10 mm. Verbundschichtplatten weisen dabei besonders bevorzugt eine Schichtdicke von 2 bis 10 mm auf. Verbundschichtfolien weisen besonders bevorzugt eine Schichtdicke von 100–2000  $\mu$ m, insbesondere 300–1500  $\mu$ m auf.

**[0088]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die Verbundschichtplatten oder -folien lediglich aus einer Substratschicht (1) und der Deckschicht (4), stellen also Monoplaten oder -folien dar. In diesem Fall beträgt die Schichtdicke der Verbundschichtplatten oder -folien vorzugsweise 100  $\mu$ m bis 10 mm, besonders bevorzugt 100  $\mu$ m bis 1 mm, insbesondere 300–1000  $\mu$ m.

**[0089]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die Verbundschichtplatten oder -folien aus einer Substratschicht (1), einer harten Zwischenschicht (3) und der Deckschicht (4). Verbundschichtplatten oder -folien aus einer Substratschicht (1) und einer harten Zwischenschicht (3) weisen vorzugsweise die folgenden Schichtdicken auf: Substratschicht (1) 70  $\mu$ m bis 9,7 mm, bevorzugt 80  $\mu$ m bis 2 mm, besonders bevorzugt 95  $\mu$ m bis 1,5 mm; Harte Zwischenschicht (3) 5–300  $\mu$ m, bevorzugt 20–100  $\mu$ m, besonders bevorzugt 30–70  $\mu$ m.

**[0090]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die Verbundschichtplatten oder -folien aus einer Substratschicht (1), einer Zwischenschicht (2) und einer harten Zwischenschicht (3) und der Deckschicht (4). Verbundschichtplatten oder – folien aus einer Substratschicht (1), einer Zwischenschicht (2) und einer harten Zwischenschicht (3) weisen vorzugsweise die folgenden Schichtdicken auf: Substratschicht (1) 45  $\mu$ m bis 9,2 mm, bevorzugt 80  $\mu$ m bis 2 mm, besonders bevorzugt 95  $\mu$ m bis 1,5 mm; Zwischenschicht (2) 50 bis 500  $\mu$ m, bevorzugt 200 bis 400  $\mu$ m, besonders bevorzugt 250 bis 350  $\mu$ m; Harte Zwischen-

schicht (3) 5–300 µm, bevorzugt 20–100 µm, besonders bevorzugt 30–70 µm.

**[0091]** Das die Substratschicht (1) der Verbundschichtplatten oder -folien, die von den erfindungsgemäßen Formteilen umfasst werden, bildende Material besitzt in einer bevorzugten Ausführungsform eine Vicat-Erweichungstemperatur (Vicat B gemessen nach DIN 53 460 mit einer Temperatursteigerung von 50 K/h) von mindestens 105°C, bevorzugt mindestens 108 °C. Die Verbundschichtplatten oder -folien, die von den erfindungsgemäßen Formteilen umfasst werden, besitzen in einer bevorzugten Ausführungsform einen Elastizitätsmodul E, (gemessen nach ISO 527-2/1B mit 5 mm/min bei einer Temperatur von 90°C) von mindestens 1300 Mpa, bevorzugt mindestens 1400 MPa, einen Elastizitätsmodul Et (gemessen nach ISO 527-2/1B mit 5 mm/min bei einer Temperatur von 100°C) von mindestens 900 Mpa, bevorzugt mindestens 950 MPa, eine Shore-C-Härte (gemessen nach DIN 53505 bei einer Temperatur von 90°C) von mindestens 70, bevorzugt mindestens 80, besonders bevorzugt mindestens 90, ganz besonders bevorzugt mindestens 100, und eine Shore-C-Härte (gemessen nach DIN 53505 bei einer Temperatur von 100°C) von mindestens 60, bevorzugt mindestens 70, besonders bevorzugt mindestens 80, ganz besonders bevorzugt mindestens 90.

**[0092]** Diese physikalischen Eigenschaften sind generell vorteilhaft, wenn Formteile umfassend Verbundschichtplatten oder -folien. benötigt werden, die auch bei hohen Temperaturen eine gute Oberflächenqualität, insbesondere eine geringe Welligkeit, aufweisen sollen, auch wenn zur Herstellung der Verbundschichtplatten oder -folien andere Kunststoffkomponenten als die unter Komponenten A, B und C beschriebenen verwendet werden.

**[0093]** Dreischichtplatten oder -folien können beispielsweise aus einer Verbundschichtfolie mit 2 Schichten (2) und (3) hergestellt werden, indem diese mit einer Substratschicht (1) versehen werden. Die Herstellung kann nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren erfolgen. Dazu ist es vorteilhaft, dass das Größenverhältnis der MFI-Werte (meld flow index: Schmelzflussindex) der einzelnen Schichten der Verbundschichtplatten oder -folien maximal 3:1, besonders bevorzugt maximal 2:1 beträgt. Somit beträgt der größte MFI-Wert einer der Schichten (1), (2), (3), sofern sie in den jeweiligen Verbundschichtplatten oder -folien vorliegen, maximal das Dreifache, besonders bevorzugt maximal das Zweifache des niedrigsten MFI-Wertes. Hierdurch wird ein gleichmäßiges Fließverhalten aller in den Verbundschichtplatten oder -folien verwendeten Komponenten sichergestellt. Dieses aufeinander abgestimmten Fließverhalten ist insbesondere vorteilhaft bei den nachstehend beschriebenen Herstellungsverfahren.

**[0094]** Zwischen Trägerschicht und Verbundschichtplatte oder -folie können in den erfindungsgemäßen Formteilen weitere Schichten enthalten sein, beispielsweise eine Haftschrift zur besseren Verbindung der Substratschicht (1) mit hinterspritztem, hinterschäumten oder hintergossenen Kunststoff.

#### Schicht (4)

**[0095]** Der Aufbau der SiO<sub>x</sub> Deckschicht erfolgt durch Plasmaabscheidung von Silanen und oder Siloxanen bei Atmosphärendruck. Plasmabeschichtungs-Verfahren bei Atmosphärendruck sind in der Literatur beschrieben (s. beispielsweise Okazaki et al., J.Phys.D:App.Phys.26 (1993)889–892). In der vorliegenden Erfindung wurde die Plasmabeschichtung nach dem in WO 03/086031 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Auf einzelne Verfahrensmerkmale wird im nächsten Kapitel Bezug genommen.

**[0096]** Die Schichtdicke der photokatalytisch nicht oder kaum aktiven Schicht (4a) beträgt in der Regel zwischen 10 nm und 2 µm, vorzugsweise zwischen 40 bis 400 nm.

**[0097]** Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist auf Verbundschichtplatten gerichtet, die zusätzlich zu den in den Ansprüchen 1 bis 3 beanspruchten Platten mit einer SiO<sub>x</sub> Deckschicht (4a) zumindest eine weitere Schicht (4c) mit photokatalytisch aktiven Verbindungen und gegebenenfalls eine Adhäsionsschicht oder Antistressschicht (4b) aufweisen.

**[0098]** Die in der WO 2004/061155 beschriebenen Verbundsysteme unterscheiden sich von den erfindungsgemäßen dadurch, dass die photoaktiven Substanzen und gegebenenfalls eingeführte Zwischenschichten im Vakuum abgeschieden werden. Da diese Technik nur in geschlossenen Gefäßen stattfinden kann, sind großflächige Formteile mit dieser Technologie nicht zugänglich.

**[0099]** Die photokatalytisch aktive Schicht weist in der Regel eine Schichtdicke von 10 bis 400 nm und vorzugsweise von 40 bis 200 nm auf.

**[0100]** Als photokatalytisch aktive Substanzen kommen in erster Linie die folgenden Metalloxide in Frage:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  und/oder  $\text{ZrO}$ . Insbesondere bevorzugt ist  $\text{TiO}_2$  und ganz besonders bevorzugt  $\text{TiO}_2$  in der Anatas Modifikation.

**[0101]** Die obengenannten Metalloxide sind photoaktiv bei Lichteinwirkung von unter 800 nm (sichtbarer Bereich), vorzugsweise unter 400 nm (UV-Bereich).

**[0102]** Die Aktivität der photoaktiven Schicht (4c) lässt sich zu kürzeren Wellenlängen (< 380 nm) verschieben, indem die obengenannten Metalloxide mit Metallen wie Cer oder Selen dotiert werden.

#### Herstellverfahren der Verbundschichtplatten oder -folien

**[0103]** Die Verbundschichtplatten oder -folien der erfindungsgemäßen Formteile können nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Adapter- oder Coextrusion oder Aufeinanderkaschieren der Schichten, hergestellt werden. Dabei werden die einzelnen 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 Breit-schlitzdüse coextrudiert werden. Dieses Verfahren ist in der EP-A2-0 225 500 erläutert.

**[0104]** 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.

**[0105]** Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten und -folien durch Aufeinanderkaschieren von Folien oder Platten der Komponenten in einem beheizbaren Spalt hergestellt werden. Dabei werden zunächst Folien oder Platten der einzelnen Komponenten hergestellt. Dies kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Sodann wird die gewünschte Schichtfolge durch entsprechendes Übereinanderlegen der Folien oder Platten hergestellt, worauf diese durch einen beheizbaren Walzenspalt geführt werden und unter Druck- und Wärmeeinwirkung zu einer Verbundschichtplatte oder -folie verbunden werden.

**[0106]** Insbesondere beim Adaptercoextrusionsverfahren ist eine Abstimmung der Fließeigenschaften der einzelnen Komponenten vorteilhaft für die Ausbildung gleichmäßiger Schichten in den Verbundschichtplatten oder -folien.

**[0107]** Weiterhin können Monofolien für die erfindungsgemäßen Formteile durch geeignete thermoformbare Lacke beschichtet werden.

**[0108]** Wie bereits erwähnt kann die  $\text{SiO}_x$  Beschichtung (Deckschicht 4) vorteilhaft nach dem in WO-A 03/086031 (s. Abschnitte [0030] bis [0033], [0039] und [0040]) hergestellt werden. Mehrere Schichten können durch mehrfache, nachfolgende Anwendung des in WO-A 03/086031 bzw. WO 01/59809 beschriebenen Verfahrens aufgebaut werden. Geeignete Ausgangsmaterialien zum Aufbau der Deckschichten sind Silane (wie z.B. Alkylsilane, Haloalkylsilane oder Alkoxysilane), Siloxane (wie z.B. Polydimethylsiloxan oder Oktamethylcyclotetrasiloxan), oder zyklische Siloxane (wie z.B. Tetramethylcyclotetrasiloxan und Tri(fluorobutyl)trimethylcyclotrisiloxan). Es können auch Gemische der o.g. Verbindungen eingesetzt werden.

#### Herstellverfahren der erfindungsgemäßen Formteile

**[0109]** Die Verbundschichtplatten oder -folien können zur Herstellung von Formteilen verwendet werden. Dabei sind beliebige Formteile zugänglich. Besonders bevorzugt werden die Verbundschichtplatten oder -folien zur Herstellung von Formteilen verwendet, bei denen es auf sehr gute Oberflächeneigenschaften, insbesondere eine geringe Welligkeit der Oberfläche, ankommt. Die Oberflächen sind zudem sehr kratzfest und haftfest, so daß eine Zerstörung der Oberflächen durch Zerkratzen oder Ablösen der Oberflächen zuverlässig verhindert wird. Somit sind Formkörper zur Verwendung im Außenbereich außerhalb von Gebäuden ein bevorzugtes Anwendungsgebiet. Insbesondere werden die Verbundschichtplatten oder -folien zur Herstellung von Kraftfahrzeugteilen, speziell Kraftfahrzeugteilen für Außenanwendungen im Fahrzeugbereich eingesetzt. Hierbei kommen beispielsweise die Herstellung von Kotflügeln, Türverkleidungen, Gehäuse von Haushaltsgeräten, Telefon (Handy) oder Stoßstangen, Spoilern, Schürzen, wie auch Außenspiegeln in Betracht.

**[0110]** Besonders geeignet sind die erfindungsgemäße Formteile für den Einsatz in durch Sonneneinstrah-

lung stark belasteten Bauteilen, beispielsweise Dächern oder Hauben.

**[0111]** Die Verbundschichtplatten oder -folien werden mit besonderem Vorteil zur Herstellung von erfindungsgemäßen Formkörpern, die eingefärbt sind, speziell Formkörpern für Außenanwendungen im Fahrzeugbereich, eingesetzt.

**[0112]** Formkörper aus Verbundschichtplatten oder -folien, die aus einer Substratschicht (1), ggf. einer harten Zwischenschicht (3) und der Deckschicht (4) bestehen, weisen bereits die vorstehend aufgeführten sehr guten Oberflächeneigenschaften auf. Zur Herstellung farbiger Formteile kann die Substratschicht und gegebenenfalls die Harte Zwischenschicht mit farbgebenden Stoffen, wie Farbstoffen oder Pigmenten eingefärbt werden. Besonders vorteilhaft ist zur Herstellung von farbigen Formteilen die Verwendung von Verbundschichtplatten mit drei Schichten. Dabei genügt es, wenn nur die Zwischenschicht (2) eingefärbt wird. Das Einfärben ist wiederum mit allen geeigneten farbgebenden Stoffen möglich. Die Harte Zwischenschicht dient dabei zum Schutz der Zwischenschicht und zum Erhalt der gewünschten Oberflächeneigenschaften. Die voluminöse Substratschicht muss nicht dabei eingefärbt werden, so dass eine sehr gute Einfärbung mit einer geringen Menge an farbgebenden Stoffen möglich ist. Somit können auch kostspielige farbgebende Stoffe verwendet werden, da ihre Konzentration gering bleiben kann. Insbesondere bei Verwendung von HI-PMMA, Polycarbonat und/oder transparenten Styrolcopolymeren, wie Luran® der BASF Aktiengesellschaft, als Zwischenschicht können Tiefenwirkungen (Flop-Effekte) realisiert werden. Zudem sind alle anderen Arten spezieller Farbgebungen möglich, wie Metallic- und Effekteinfärbungen.

**[0113]** Die Herstellung von erfindungsgemäßen Formteilen aus den Verbundschichtplatten oder -folien kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Die Verbundschichtplatten oder -folien können ohne weitere Verarbeitungsstufe hinterspritzt, hinterschäumt oder hintergossen werden, sie können aber auch einem vorherigen Thermoformprozess unterworfen werden. Beispielsweise können Verbundschichtplatten oder -folien mit dem Dreischichtaufbau aus Substratschicht, Zwischenschicht und harte Zwischenschicht, dem Zweischichtaufbau aus Substratschicht und oder dem Monoschichtaufbau aus Substratschicht 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 der Glanz- bzw. die Oberflächenqualität 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.

**[0114]** Aus den Verbundschichtplatten oder -folien können, ggf. nach einem Thermoformprozess, durch Hinterspritzen, Hinterschäumen oder Hintergießen die erfindungsgemäßen Formteile hergestellt werden. Diese Verfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in DE-A1 100 55 190 oder DE-A1 199 39 111 beschrieben.

**[0115]** Durch Hinterspritzen, Hinterschäumen oder Hintergießen der Verbundschichtfolien mit einem Kunststoffmaterial erhält man die erfindungsgemäßen Formteile. Bevorzugt werden beim Hinterspritzen 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 PE und/oder PE anbietet, die Substratschicht zuvor mit einer Haftschrift (0) zu versehen. Besonders geeignet sind amorphe Thermoplasten bzw. deren Blends. Bevorzugt wird auf ABS- oder SAN-Polymerisate als Kunststoffmaterial für das Hinterspritzen zurückgegriffen. 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.

**[0116]** Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

**[0117]** Folgende Stoffe wurden hergestellt oder bezogen (bei den folgenden Angaben "Teile" handelt es sich jeweils um Gewichtsteile):

## Vorprodukte

## Komponente A

## 1) Kautschukelastisches Pfpfocopolymerisat P1-A (entspricht Komponente A):

(a1) 16 Teile Butylacrylat und 0,4 Teile Tricyclodecenylacrylat wurden in 150 Teilen Wasser unter Zusatz von einem Teil des Natriumsalzes einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Paraffinsulfonsäure, 0,3 Teilen Kaliumpersulfat, 0,3 Teilen Natriumhydrogencarbonat und 0,15 Teilen Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 60°C erwärmt. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurde innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 Teilen Butylacrylat und 1,6 Teilen Tricyclodecenylacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde nachreagieren gelassen. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu 76 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng (Quotient Q = 0,29).

(a2) 150 Teile des nach (a1) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 40 Teilen einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75:25) und 60 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der Pfpfocopolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels eines Spaltnischers (beschrieben in WO 00/32376) gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfpfgrad des Pfpfocopolymerisats P1-A betrug 35%.

## 2) Kautschukelastisches Pfpfocopolymerisat P2-A (entspricht Komponente A):

(a1) Zu einer Vorlage aus 2,5 Teilen des in der Stufe (a1) aus der Herstellung von P1-A hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 Teilen Wasser und 0,1 Teil Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 Teilen Butylacrylat und 1 Teil Tricyclodecenylacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 Teilen des Natriumsalzes einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Paraffinsulfonsäure in 25 Teilen Wasser bei 60°C zulaufen gelassen. Nach Zulaufende wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel des Latex) wurde zu 288 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng (Q = 0,1).

(a2) 150 Teile dieses Latex wurden mit 40 Teilen einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Verhältnis 75:25) und 110 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Das bei der Pfpfocopolymerisation erhaltene Polymerisationsprodukt wurde dann mittels eines Spaltnischers (beschrieben in WO 00/32376) ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfpfgrad des Pfpfocopolymerisats P2-A wurde zu 27% ermittelt.

## Komponente B

## 1) Hartes Copolymerisat P1-S-B:

**[0118]** Ein Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril wurde unter üblichen Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 35 Gew.-% und eine Viskositätszahl von 80 ml/g.

## 2) Hartes Copolymerisat P2-S-B:

**[0119]** Ein Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril wurde unter üblichen Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 19 Gew.-% und eine Viskositätszahl von 70 ml/g.

## 3) Hartes Copolymerisat P1-M-B:

**[0120]** Ein Monomerengemisch aus  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril wurde unter üblichen Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymerisat hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 30 Gew.-% und eine Viskositätszahl von 57 ml/g.

## PC:

**[0121]** Ein handelsübliches Polycarbonat auf der Basis von Bisphenol A, Makrolon® 2800, der Bayer AG.

PMMA:

**[0122]** Ein handelsübliches Polymethylmethacrylat, Lucryl® KR 2006, der BASF Aktiengesellschaft.

**[0123]** Aus den genannten Stoffen wurden Verbundschichtplatten- oder folien F1 und F2 des unten genannten Aufbaus hergestellt, wobei die Polymerkomponenten der einzelnen Schichten (1) und ggf. (2) und ggf. (3) jeweils in einem separaten Einschnuckenextruder bei 200 bis 230°C aufgeschmolzen und homogenisiert wurden. Die Schmelzströme wurden in einem Feedblock vor dem Eintritt in die Breitschlitzdüse aufeinandergelegt und als Schichtverbund auf die Düsenbreite (1,2 m) verstreckt und coextrudiert:

F1:

Substratschicht (1): 0,4 mm dicke Schicht aus Luran® S 797 SE

Deckschicht (4a): Die SiO<sub>x</sub> Deckschicht (4a) wurde nach der in WO 03/086031 beschriebenen Methode hergestellt, zur Plasmabeschichtung wurde Oktamethylcyclotetrasiloxan eingesetzt. Die Schichtdicke betrug zwischen 10 und 50 nm.

F2: (zum Vergleich)

Substratschicht (1): wie unter F1 beschrieben

Deckschicht (4a): fehlt

**[0124]** Die Verbundschichtplatten- oder folien F1–F2 wurden beflammt, indem man in einem Beflammungsautomaten mit einem Mehrflammen-Brenner mit rauschender, reduzierender blauer Flamme (Propangas, ca. 1300°C) in gleichmäßiger Geschwindigkeit die Verbundschichtplatten- oder folien beflammt. Die Beflammung der Verbundschichtplatten- oder folien beschränkte sich auf die zu hinterschäumende Seite.

**[0125]** Anschließend wurden die beflamten Verbundschichtplatten- oder folien jeweils zur Weiterverarbeitung in ein geöffnetes Werkzeug im Werkzeugunterteil einer long-fiberinjection(LFI)-Anlage der Fa. Krauss Maffei eingelegt, wobei das Werkzeugunterteil auf ca. 36 bis 45°C beheizt war.

**[0126]** Nach dem Einlegen der Verbundschichtplatten- oder folien wurde das Werkzeugunterteil in Schäumposition gebracht und das Werkzeugoberteil eingetreten.

**[0127]** Die Temperierung des Werkzeugoberteils betrug zwischen 40 und 65°C.

**[0128]** Der Eintrag der mit Polyurethan (PUR) benetzten Glasfasern oder Naturfasern erfolgte in programmierten Bahnkurven durch einen Roboter mit dem LFI-Mischkopf und dem dazugehörigen Faserschneidwerk.

**[0129]** Als PUR-System wurde Elastoflex® E 3509 (Elastogran GmbH) eingesetzt, das 10 bis 40 Gew. % Glasfasern enthielt.

**[0130]** Die Eintragszeit betrug zwischen 20 und 30 s.

**[0131]** Nach Beendigung des Eintrags der PUR benetzten Glasfaser wurde das Werkzeug geschlossen.

**[0132]** Nach Ablauf der Reaktionszeit von 180 s wurde das Werkzeug geöffnet und das hergestellte Formteil entformt. Die Schichtdicke des PUR-Schaums betrug 7 mm.

**[0133]** Diese so hergestellten Formteile wurden jeweils 24 h bei Raumtemperatur und anschließend 1 h bei 105°C gelagert.

**[0134]** Die nach dem beschriebenen Verfahren aus den Verbundschichtplatten oder -folien F1 und F2 hergestellten hinterschäumten Formteile T1 und T2 wurden bezüglich ihrer jeweiligen Oberflächenqualität visuell bewertet. Diese Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.



Tabelle 1: Kratzfestigkeit nach Amtec-Kistler

Beispiel	Formteil	Anfangsglanz [20°C]	Glanz ohne Reinigung [20°C]	Glanz mit Reinigung [20°C]	Restglanz [%]
1	T1	60	7	8	25.0
2 V)	T2	51	18	16	31.4

Die mit "V" gekennzeichneten Beispiele sind nicht erfindungsgemäß und dienen zum Vergleich.

**[0135]** Die Beispiele belegen, dass die Kratzfestigkeit durch Plasmabeschichtung mit SiO<sub>x</sub> deutlich erhöht werden kann.

### Patentansprüche

1. Formteil, umfassend eine Verbundschichtplatte oder -folie und eine hinterspritzte, hinterschäumte oder hintergossene Trägerschicht aus Kunststoff, wobei die Verbundschichtplatte oder -folie umfasst:

(1) eine Substratschicht (1), enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

a 1–99 Gew.-% eines kautschukelastischen Pfcopolymerisats als Komponente A,

b 1–99 Gew.-% eines oder mehrerer harter Copolymerisate, enthaltend Einheiten, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als Komponente B,

c 0–80 Gew.-% Polycarbonate oder Polyurethan als Komponente C, und

d 0–50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D,

(2) gegebenenfalls eine Zwischenschicht (2) enthaltend schlagzähmodifiziertes Polymethylmethacrylat und/oder Polycarbonat und/oder Styrolcopolymerisate,

(3) gegebenenfalls eine harte Zwischenschicht (3) enthaltend Polymethylmethacrylat und/oder Poly(alpha-methyl)styrol-Acrylnitril und/oder Polystyrol-Acrylnitril, Polyurethan und/oder Polycarbonat, und

(4) eine SiO<sub>x</sub> Deckschicht (4), erhältlich durch Plasmaabscheidung von Silanen oder Siloxanen bei Atmosphärendruck.

2. Formteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A umfasst:

a1 1–99 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfcopolymerisatgrundlage als Komponente A1, erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A1,

a11 80–99,99 Gew.-%, mindestens eines C<sub>1-8</sub>-Alkylesters der Acrylsäure als Komponente A11,

a12 0,01–20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren als Komponente A12,

a2 1–99 Gew.-% einer Pfcopolymerisatgrundlage A2 erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A2,

a21 40–100 Gew.-% Styrol, einem substituierten Styrol oder einem (Meth)acrylsäureester oder deren Gemisch als Komponente A21 und

a22 bis 60 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril als Komponente A22,

wobei die Pfcopolymerisatgrundlage A2 aus mindestens einer Pfcopolymerisathülle besteht und das Pfcopolymerisat eine mittlere Teilchengröße von 50 – 1000 nm hat,

und Komponente B Copolymerisate umfasst aus:

b1 40–100 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren als Komponente B1,

b2 bis 60 Gew.-% des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente B2.

3. Formteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A umfasst:

a1' 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen Pfcopolymerisatgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C als Komponente A1', erhältlich durch Polymerisation von, bezogen auf A1',

a11' 60 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens als Komponente A11',

a12' 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren als Komponente A12', und

a13' 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren mit nichtkonjugierten Doppelbindungen als Komponente A13',

a2' 10 bis 60 Gew.-% einer Pfcopolymerisatgrundlage als Komponente A2' aus, bezogen auf A2',

a21' 50 bis 100 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente A21'

a22' 5 bis 35 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als Komponente A22',

a23' 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren als Komponente

A23',

und Komponente B Copolymerisate umfasst aus

b1' 50 bis 100 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren als Komponente B1',

b2' 0 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen als Komponente B2',

b3' 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren als Komponente B3'.

4. Formteil nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (4) aus folgenden Einzelschichten aufgebaut ist:

(4a) eine  $\text{SiO}_x$  Deckschicht wie in Anspruch 1 definiert,

(4b) gegebenenfalls eine oder mehrere Adhäsions-, oder Anti-Stressschichten,

(4c) eine photokatalytische Schicht.

5. Formteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die photokatalytische Schicht einen oder mehrere der Substanzen  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  und/oder  $\text{ZrO}$  enthält.

6. Formteil nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die photokatalytische Schicht  $\text{TiO}_2$  enthält.

7. Verfahren zur Herstellung von Formteilen nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbundschichtplatten oder -folien durch Adapter- oder Coextrusion oder Aufeinanderkaschieren der Schichten (1) und gegebenenfalls (2) und/oder (3) hergestellt werden, anschließend durch Plasmabeschichtung bei Atmosphärendruck die  $\text{SiO}_x$  Schicht (4) aufgebaut wird, die so erhaltenen Platten oder Folien gegebenenfalls thermogeformt und abschließend mit Kunststoff hinterspritzt, hinterschäumt oder hintergossen werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei Schicht (4) entweder vor, während oder nach dem Thermoformen angebracht wird.

9. Verfahren zur Erhöhung der Kratzfestigkeit von Formteilen mit

i) einer wie in den Ansprüchen 1 bis 3 definierten Substratschicht (1),

ii) gegebenenfalls einer wie in den Anspruch 1 bis 3 definierten Zwischenschicht (2) und harten Zwischenschicht (3), durch

iii) Aufbau einer  $\text{SiO}_x$ -Deckschicht (4a) mittels Plasmabeschichtung bei Atmosphärendruck.

10. Verfahren zur Herstellung von Formteilen der Ansprüche 4 bis 6 mit selbstreinigender Oberfläche durch zusätzliche Beschichtung der Formteile der Ansprüche 1 bis 3 mit photokatalytisch aktiven Materialien (Schicht 4c).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen