

(19)



(11)

EP 3 046 778 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
17.08.2022 Patentblatt 2022/33

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
20.12.2017 Patentblatt 2017/51

(21) Anmeldenummer: **14766739.8**

(22) Anmeldetag: **18.09.2014**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
B44C 1/17 ^(2006.01) **B41M 3/12** ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
B44C 1/1712; B41M 3/12; B44C 1/1729

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/069895

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/040113 (26.03.2015 Gazette 2015/12)

(54) **THERMOTRANSFERFOLIEN FÜR DIE TROCKENLACKIERUNG VON OBERFLÄCHEN**

THERMO TRANSFER FILMS FOR THE DRY LACQUERING OF SURFACES

FILMS DE TRANSFERT THERMIQUE POUR LA PEINTURE À SEC DE SURFACES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **18.09.2013 EP 13185007**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.2016 Patentblatt 2016/30

(73) Patentinhaber:
• **BASF SE**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)
• **LS Industrielacke GmbH**
58285 Gevelsberg (DE)

(72) Erfinder:
• **BIEHLER, Manfred**
76831 Ilbesheim (DE)
• **LITZCKE, Dieter**
58285 Gevelsberg (DE)

(74) Vertreter: **Reitstötter Kinzebach**
Patentanwälte
Im Zollhof 1
67061 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 210 620 EP-A2- 0 210 620
EP-A2- 1 702 767 WO-A1-2013/019821
DE-U1- 20 209 576 GB-A- 2 357 061
US-A- 4 902 364 US-A- 6 042 931

EP 3 046 778 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Thermotransferfolien und deren Verwendung für die Trockenlackierung von Oberflächen. Die Erfindung betrifft auch die Herstellung derartiger Thermotransferfolien sowie ein Verfahren zum Beschichten bzw. Lackieren von Oberflächen von Gegenständen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Thermotransferfolien.

[0002] Üblicherweise werden Oberflächen von Gegenständen im Nasslackverfahren beschichtet, d. h. ein flüssiger Lack wird auf die zu beschichtende Oberfläche aufgebracht und anschließend getrocknet, wodurch auf der Oberfläche eine Lackschicht entsteht. Bei einer industriellen Lackierung erfolgt die Lackierung üblicherweise in Lackierstraßen, wobei zur Trocknung regelmäßig längere Trockenstrecken notwendig sind, bei denen der Lack mit vergleichsweise hohem Energieaufwand getrocknet und ausgehärtet wird. Derartige Verfahren sind daher zeit-, energie- und zudem personalintensiv. Zudem müssen nach Beendigung der Lackierung die Beschichtungsvorrichtungen der Lackierstraßen gereinigt werden, was zu Standzeiten führt. Zudem muss der beim Reinigen der Maschinen entstehende Abfall als Sondermüll beseitigt werden. Einige Zweikomponenten-Lacke haben eine begrenzte Verarbeitungsdauer, und nicht verbrauchte Reste müssen ebenfalls als Sondermüll entsorgt werden.

[0003] Verschiedentlich wurde über Beschichtungs- bzw. Lackiertechniken berichtet, bei denen eine oder mehrere Lackschichten mittels Heißprägefolien, auch als Thermotransferfolien bezeichnet, auf die zu beschichtende Oberfläche übertragen werden. Diese Folien umfassen eine Trägerfolie, auf der eine oder mehrere Polymerschichten und gegebenenfalls eine Klebeschicht angeordnet sind. Beim Beschichten wird die wenigstens eine Polymerschicht mittels Druck und/oder Wärme von der Trägerfolie auf die zu beschichtende Oberfläche übertragen. Auf diese Weise bildet die wenigstens eine Polymerschicht auf der zu beschichtenden Oberfläche eine Lackschicht, ohne dass bei dem Beschichtungsvorgang organische Lösungsmittel eingesetzt werden müssen. Durch Kombination von Dekor- und Lackschichten können unterschiedlichste Gestaltungen der Oberfläche in einfachster Weise reproduzierbar erzielt werden.

[0004] Die EP 573676 beschreibt ein Verfahren zum Auftragen eines Lacks mit Farbdekor auf ein Substrat, beispielsweise auf Holz- oder Kunststoffoberflächen, bei dem eine Folie eingesetzt wird, die eine auf einen Träger mit Release-Eigenschaften aufgebrachte Dekorschicht und eine auf die Dekorschicht aufgebrachte teilvernetzte Lackschicht aufweist. Die Folie wird mit der Lackschicht auf die zu beschichtende Oberfläche aufgebracht und durch Druck und erhöhte Temperatur mit der Dekorschicht auf die Oberfläche übertragen, wobei es gleichzeitig zu einer Aushärtung der Lackschicht kommt. Als Lacke werden thermisch härtbare Lacke eingesetzt. Aufgrund der im Verfahren benötigten hohen Temperaturen bei der Lackhärtung ist man bezüglich der Auswahl der Substrate stark eingeschränkt.

Aus EP 1702767 sind Thermotransferfolien bekannt, die eine auf einer Trägerschicht angeordnete Dekorschicht und eine auf der Dekorschicht angeordnete, wärmeaktivierbare Klebeschicht aufweisen, wobei die Trägerschicht eine unmittelbar auf der Dekorschicht anliegende metallische Funktionsschicht aufweist, welche das Ablösen der Dekorschicht von der Trägerschicht erleichtert und damit eine verbesserte Übertragung der Dekorschicht auf das Substrat gewährleisten soll. Durch die Metallisierung ist man bei der Dekorschicht eingeschränkt.

[0005] Die EP 1970215 wiederum beschreibt für die Beschichtung von Oberflächen geeignete Thermotransferfolien, die eine mit einer Trägerfolie verbundene, gleichzeitig als Trennschicht fungierende Basislackschicht, eine gefärbte Dekorschicht und eine Übertragungsschicht mit Klebewirkung aufweisen, wobei die Schichten auf wässrigen Beschichtungssystemen, die wärmetrocknende wässrige Polymerdispersionen als Bindemittel enthalten, basieren. Die Oberflächenhärte und die Abriebbeständigkeit der dabei erhaltenen Beschichtungen sind häufig nicht zufriedenstellend. Hochabriebbeständige Beschichtungen lassen sich mit den dort beschriebenen Thermotransferfolien nicht erhalten. EP-A-0 210 620 beschreibt Verfahren zur Herstellung einer auf einer texturierten Lackschicht aufweisenden Folie. Die EP 2078618 beschreibt Thermotransferfolien, die wenigstens eine auf einer Trägerfolie angeordnete Decklackschicht und eine thermisch aktivierbare Klebeschicht aufweisen, wobei die Decklackschicht vorzugsweise auf einer wässrigen Beschichtungszusammensetzung basiert, die ein durch UV-Strahlung härtbares, dispergiertes Polyurethan enthält. Zwar führen die dort beschriebenen Thermotransferfolien im Vergleich mit Thermotransferfolien, deren Lackschichten auf wärmetrocknenden wässrigen Polymerdispersionen basieren, zu einer verbesserten Oberflächenhärte. Für einige Anwendungen ist diese jedoch nicht zufriedenstellend. Zudem ist die Anwendung wässriger Beschichtungsmittel mit einem erhöhten Trocknungsaufwand bei der Herstellung der Thermotransferfolien verbunden. Die dort beschriebenen Beschichtungen sind in Bezug auf Abriebfestigkeiten und Oberflächeneigenschaften nicht immer zufriedenstellend. Hochabriebbeständige Beschichtungen lassen sich mit den dort beschriebenen Thermotransferfolien nicht erhalten.

[0006] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass Thermotransferfolien, die wenigstens eine auf der Trägerfolie angeordnete Lackschicht aufweisen, welche auf einer nicht-wässrigen strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzung basiert, die wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere wenigstens 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vernetzbare Bestandteile enthält, die ausgewählt sind unter organischen Oligomeren, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen und Gemischen dieser Oligomere mit Monomeren, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen, und die eine heißsiegelbare polymere Klebeschicht (4) aufweisen, welche wenigstens einen durch UV-Strahlung härtbaren Bestandteil enthält und auf wenigstens zwei wässrigen Poly-

merdispersionen basiert, wobei wenigstens eine Polymerdispersion ein durch UV-Strahlung härtpbares Polymer in dispergierter Form enthält und wobei wenigstens eine weitere Polymerdispersion ein selbstvernetzendes Polymer in dispergierter Form enthält, in besonderer Weise zur Beschichtung von Oberflächen geeignet sind. So führt die Verwendung derartiger Thermotransferfolien zu besonders widerstandsfähigen Oberflächen die besonders gut auf den beschichteten Untergründen haften. Zudem erlaubt der Einsatz nicht-wässriger, strahlungshärtbarer Beschichtungszusammensetzungen mit einem hohen Anteil an vernetzbaren Bestandteilen die gezielte Anpassung der Thermotransferfolie für unterschiedliche Untergründe, nämlich sowohl für harte wie auch für hochelastische Untergründe. Im Unterschied zu Thermotransferfolien mit Lackschichten auf Basis thermisch härtpbarer Beschichtungsmittel ist die Temperaturbelastung des zu beschichtenden Materials beim Transfer der Lackschicht(en) auf die zu beschichtende Oberfläche vergleichsweise gering, da eine Endhärtung in leichter Weise durch Bestrahlen der beschichteten Oberfläche mit UV-Strahlung durchgeführt werden kann und keine nachträgliche Temperung notwendig ist.

[0007] Aufgrund der Verwendung flüssiger Zusammensetzungen mit einem hohen Anteil an vernetzbaren Bestandteilen, welche durch energiereiche Strahlung, insbesondere durch UV-Strahlung ausgehärtet werden, können zudem lange Trocknungszeiten bei der Herstellung der Thermotransferfolien entfallen, so dass deren Herstellung sehr effizient durchgeführt werden kann.

[0008] Dementsprechend betrifft ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Thermotransferfolie (1), umfassend:

a) eine Trägerfolie (2),

b) wenigstens eine, z. B. ein, zwei oder drei, unmittelbar auf der Trägerfolie (2) angeordnete Lackschicht(en) (3),

c) wenigstens eine, insbesondere genau eine heißsiegelbare, polymere Klebeschicht (4),

wobei die Lackschicht auf einer nicht-wässrigen, strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzung basiert, die wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere wenigstens 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, härtpbare Bestandteile enthält, die ausgewählt sind unter organischen Oligomeren, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen und Gemischen dieser Oligomere mit Monomeren, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen und wobei die heißsiegelbare polymere Klebeschicht (4) wenigstens einen strahlungshärtbaren Bestandteil enthält, der ausgewählt ist unter organischen Oligomeren und Polymeren, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen,

wobei die Klebeschicht (4) auf wenigstens zwei wässrigen Polymerdispersionen basiert, wobei wenigstens eine Polymerdispersion ein durch UV-Strahlung härtpbares Polymer in dispergierter Form enthält und wobei wenigstens eine weitere Polymerdispersion ein selbstvernetzendes Polymer in dispergierter Form enthält.

Die Erfindung betrifft auch die Herstellung der erfindungsgemäßen Thermotransferfolien, welche die folgenden Schritte umfasst:

i. das Aufbringen der nicht-wässrigen, strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzung, wobei man eine durch energiereiche Strahlung härtpbare Beschichtung erhält;

ii. Bestrahlung der in Schritt i. erhaltenen härtpbaren Beschichtung mit energiereicher Strahlung, insbesondere mit UV-Licht, wobei man die Lackschicht (3) erhält;

iii. gegebenenfalls Aufbringen einer Dekorschicht auf die härtpbare Beschichtung oder auf die Lackschicht (3); und
iv. Aufbringen der heißsiegelbaren, polymeren Klebeschicht (4).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Thermotransferfolien zur Trockenlackierung von Gegenständen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum Beschichten von Oberflächen von Gegenständen, umfassend die folgenden Schritte:

a) Aufbringen der erfindungsgemäßen Thermotransferfolie (1) mit der Klebeschicht auf die zu beschichtende Oberfläche;

b) Heißsiegeln der Transferfolie, wobei man eine mit der Transferfolie beschichtete Oberfläche erhält;

c) Bestrahlung der mit der Transferfolie beschichteten Oberfläche mit energiereicher Strahlung, insbesondere mit UV- oder Elektronenstrahlung, speziell mit UV-Strahlung; und

d) gegebenenfalls Ablösen der Trägerfolie (2).

Die erfindungsgemäßen Thermotransferfolien weisen wenigstens eine Lackschicht auf, die auf einer nicht-wässrigen, strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzung basiert. Hierunter versteht man, dass die Lackschicht bzw. die Lackschichten durch Härtung einer oder mehrerer Schichten der flüssigen strahlungshärtbaren Zusammensetzung durch

Bestrahlung mit energiereicher Strahlung, insbesondere mit UV-Strahlung, erhalten werden. Anders als bei Lackschichten auf Basis wässriger Beschichtungsmittel mit strahlungshärtbaren Bindemitteln weisen die erfindungsgemäßen Lackschichten, die unter Verwendung nicht-wässriger, strahlungshärtbarer, flüssiger Zusammensetzungen hergestellt werden, eine gleichmäßigere Struktur und Vernetzung innerhalb der Lackschicht und weniger Fehlstellen auf. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass anders als in den wässrigen Beschichtungsmitteln, die härtbaren, d. h. polymerisierbaren, Bestandteile in der noch ungehärteten Beschichtung eine kohärente Phase bilden, so dass sich die kovalenten Bindungen, welche beim Bestrahlen zwischen den härtbaren Bestandteilen der Zusammensetzung gebildet werden, gleichmäßig innerhalb der Schicht ausbilden können.

[0009] Die zur Herstellung der Lackschicht verwendeten strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzungen enthalten wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere wenigstens 70 Gew.-%, z. B. 60 bis 99 Gew.-%, insbesondere 70 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, härtbare Bestandteile, welche ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Hierbei werden die Bestandteile vorzugsweise so ausgewählt, dass in der Zusammensetzung 1,5 bis 8 mol, insbesondere 2,0 bis 7 mol und speziell 2,5 bis 6,5 mol ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro kg der Beschichtungszusammensetzung vorliegen.

[0010] Die ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen der härtbaren Bestandteile der flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzung, welche die Lackschicht bildet, liegen vorzugsweise in Form von Acrylgruppen, Methacrylgruppen, Allylgruppen, Fumarsäuregruppen, Maleinsäuregruppen und/oder Maleinsäureanhydridgruppen, insbesondere zu wenigstens 90 % oder 100 %, bezogen auf die Gesamtmenge der in der Zusammensetzung enthaltenen ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, in Form Acryl- oder Methacrylgruppen und speziell in Form von Acrylgruppen vor. Die Acryl- und Methacrylgruppen können in Form von (Meth)Acrylamid- oder (Meth)Acrylat-gruppen vorliegen, wobei Letzteres bevorzugt ist. Insbesondere weisen die härtbaren Bestandteile der strahlungshärtbaren Zusammensetzung welche die Lackschicht bildet, zu wenigstens 90 % oder 100 %, bezogen auf die Gesamtmenge der in der Zusammensetzung enthaltenen ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, Acrylatgruppen auf.

[0011] Erfindungsgemäß enthalten die flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzungen, welche zur Herstellung der Lackschicht eingesetzt werden, wenigstens ein Oligomer, das ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweist. Die Oligomere weisen vorzugsweise im Mittel eine Funktionalität im Bereich von 1,5 bis 10, insbesondere im Bereich von 2 bis 8,5 auf, d. h. die Anzahl ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen pro Molekül liegt im Mittel im Bereich von 1,5 bis 10 und insbesondere im Bereich von 2 bis 8,5. Geeignet sind auch Gemische verschiedener Oligomere mit unterschiedlicher Funktionalität, wobei die mittlere Funktionalität vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 10, insbesondere im Bereich von 2 bis 8,5 liegt.

[0012] Die Oligomere weisen typischerweise ein lineares oder verzweigtes Grundgerüst auf, das im Mittel mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung trägt, vorzugsweise in Form der vorgenannten Acrylgruppen, Methacrylgruppen, Allylgruppen, Fumarsäuregruppen, Maleinsäuregruppen und/oder Maleinsäureanhydridgruppen, insbesondere in Form von Acryl- oder Methacrylgruppen, wobei die ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen über einen Linker an das Grundgerüst gebunden sein können oder Bestandteil des Grundgerüsts sind. Geeignete Oligomere sind vor allem Oligomere aus der Gruppe der Polyether, Polyester, Polyurethane und Epoxid-basierte Oligomere. Bevorzugt sind Oligomere, die im Wesentlichen keine aromatischen Struktureinheiten aufweisen sowie Gemische von Oligomeren mit aromatischen Gruppen und Oligomeren ohne aromatische Gruppen.

[0013] Insbesondere sind die Oligomere ausgewählt unter Polyether(meth)acrylaten, d. h. Polyether mit Acryl- oder Methacrylgruppen, Polyester(meth)acrylaten, d. h. Polyester mit Acryl- oder Methacrylgruppen, Epoxid(meth)acrylaten, d. h. Reaktionsprodukte von Polyepoxiden mit hydroxyl-funktionalisierten Acryl- oder Methacrylverbindungen, Urethan(meth)acrylaten, d. h. Oligomere, die ein (Poly)urethangerüst und Acryl- oder Methacrylgruppen aufweisen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Polyisocyanaten mit hydroxyl-funktionalisierten Acryl- oder Methacrylverbindungen, und ungesättigten Polyesterharzen, d. h. Polyester, die mehrere vorzugsweise im Polymergerüst vorliegende ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen, z. B. Kondensationsprodukte von Maleinsäure oder Fumarsäure mit aliphatischen Di- oder Polyolen, und deren Gemischen.

[0014] Im Unterschied zu den Monomeren, welche ebenfalls in diesen härtbaren Zusammensetzungen enthalten sein können, weisen die Oligomere typischerweise ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von wenigstens 400 g/mol, insbesondere wenigstens 500 g/mol, z. B. im Bereich von 400 bis 4000 g/mol und insbesondere im Bereich von 500 bis 2000 g/mol auf. Die Monomere weisen demgegenüber typischerweise Molekulargewichte unterhalb 400 g/mol, z. B. im Bereich von 100 bis < 400 g/mol auf.

[0015] Geeignete Polyether(meth)acrylate sind vor allem aliphatische Polyether, insbesondere Poly(C₂-C₄)-alkylenether, die im Mittel 2 bis 4 Acrylat- oder Methacrylat-Gruppen aufweisen. Beispiele hierfür sind die Laromer®-Typen PO33F, LR8863, GPTA, LR8967, LR8962, LR9007 der BASF SE, bei denen es sich teilweise um Abmischungen mit Monomeren handelt.

[0016] Geeignete Polyester(meth)acrylate sind vor allem aliphatische Polyester, die im Mittel 2 bis 6 Acrylat- oder Methacrylat-Gruppen aufweisen. Beispiele hierfür sind die Laromer®-Typen PE55F, PE56F, PE46T, LR9004, PE9024, PE9045, PE44F, LR8800, LR8907, LR9032, PE9074, PE9079, PE9084 der BASF SE, bei denen es sich teilweise um

Abmischungen mit Monomeren handelt.

[0017] Geeignete Polyurethanacrylate sind vor allem Urethangruppen-haltige Verbindungen, die im Mittel 2 bis 10, insbesondere 2 bis 8,5 Acrylat- oder Methacrylat-Gruppen aufweisen und die vorzugsweise durch Umsetzung aromatischer oder aliphatischer Di- oder Oligoisocyanate mit Hydroxyalkylacrylaten oder Hydroxyalkylmethacrylaten erhältlich sind. Beispiele hierfür sind die Laromer®-Typen UA19T, UA9028, UA9030, LR8987, UA9029, UA9033, UA9047, UA9048, UA9050, UA9072, UA9065 und UA9073 der BASF SE, bei denen es sich teilweise um Abmischungen mit Monomeren handelt.

[0018] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung umfasst die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung welche die Lackschicht bildet, wenigstens ein Oligomer, das unter Urethanacrylaten und Polyesteracrylaten und deren Mischungen ausgewählt ist sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Monomere.

[0019] In besonderen Ausführungsformen der Erfindung umfasst die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung welche die Lackschicht bildet, wenigstens ein Urethanacrylat und gegebenenfalls ein oder mehrere Monomere.

[0020] In anderen besonderen Ausführungsformen der Erfindung umfasst die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung welche die Lackschicht bildet, wenigstens ein Polyesteracrylat und gegebenenfalls ein oder mehrere Monomere.

[0021] In speziellen Ausführungsformen der Erfindung umfasst die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung welche die Lackschicht bildet, wenigstens ein Urethanacrylat und wenigstens ein Polyesteracrylat und gegebenenfalls ein oder mehrere Monomere.

[0022] In weiteren speziellen Ausführungsformen der Erfindung umfasst die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung welche die Lackschicht bildet, wenigstens ein aliphatisches Urethanacrylat und wenigstens ein aromatisches Urethanacrylat oder wenigstens zwei verschiedene aliphatische Urethanacrylate und gegebenenfalls ein oder mehrere Monomere.

[0023] In weiteren speziellen Ausführungsformen der Erfindung umfasst die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung welche die Lackschicht bildet, wenigstens ein aliphatisches Urethanacrylat, wenigstens ein aromatisches Urethanacrylat und wenigstens ein Polyesteracrylat und gegebenenfalls ein oder mehrere Monomere.

[0024] Neben den ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Oligomeren können die vernetzbaren Bestandteile der strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzung welche zur Herstellung der Lackschicht eingesetzt wird, ein oder mehrere Monomere enthalten, die auch als Reaktivverdünner bezeichnet werden. Die Monomere weisen typischerweise Molekulargewichte unterhalb 400 g/mol, z. B. im Bereich von 100 bis < 400 g/mol auf. Geeignete Monomere weisen in der Regel 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül auf. Die ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen liegen dabei vorzugsweise in Form der vorgenannten Acrylgruppen, Methacrylgruppen, Allylgruppen, Fumarsäuregruppen, Maleinsäuregruppen und/oder Maleinsäureanhydridgruppen, insbesondere in Form von Acryl- oder Methacrylgruppen und speziell als Acrylatgruppen vor.

[0025] Bevorzugte Monomere sind ausgewählt unter Estern der Acrylsäure mit 1- bis 6-wertigen, insbesondere 2- bis 4-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, die vorzugsweise 2 bis 20 C-Atome aufweisen, wie beispielsweise Monoester der Acrylsäure mit C₁-C₂₀-Alkanolen, Benzylalkohol, Furfurylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol, (5-Ethyl-1,3-dioxan-5-yl)methanol, Phenoxyethanol, 1,4-Butandiol oder 4-tert.-Butylcyclohexanol; Diester der Acrylsäure mit Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol oder Tripropylenglykol; Triester der Acrylsäure mit Trimethylolpropan oder Pentaerythrit sowie die Tetraester der Acrylsäure mit Pentaerythrit. Beispiele für geeignete Monomere sind vor allem Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolpropantriacylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Phenoxyethylacrylat, Furfurylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, 4-t-Butylcyclohexylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Trimethylolformalmonoacrylat (Acrylsäure-(5-ethyl-1,3-dioxan-5-yl)methylester).

[0026] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung umfasst die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung welche die Lackschicht bildet, wenigstens ein Oligomer, z. B. 1, 2 oder 3 Oligomere, insbesondere wenigstens eines, z. B. 1, 2 oder 3, der als bevorzugt genannten Oligomere und wenigstens ein Monomer, z. B. 1, 2 oder 3 Monomere, insbesondere wenigstens eines, z. B. 1, 2 oder 3, der als bevorzugt genannten Monomere. In diesen Zusammensetzungen bildet das Oligomer vorzugsweise den Hauptbestandteil der härtbaren Bestandteile der Zusammensetzung, d. h. das bzw. die Oligomere machen wenigstens 50 Gew.-%, insbesondere wenigstens 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Oligomer und Monomer aus. Das Gewichtsverhältnis von Oligomer zu Monomer liegt insbesondere im Bereich von 1 : 1 bis 20 : 1 und speziell im Bereich von 3 : 2 bis 10 : 1.

[0027] In anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung umfasst die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung, welche zur Herstellung der Lackschicht eingesetzt wird, ausschließlich oder nahezu ausschließlich, d. h. wenigstens 90 Gew.-%, insbesondere wenigstens 95 Gew.-%, speziell wenigstens 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an strahlungshärtbaren Bestandteilen der Zusammensetzung, ein oder mehrere Oligomere, z. B. 2, 3 oder 4 Oligomere, insbesondere 2, 3 oder 4 der als bevorzugt genannten Oligomere. Der Anteil der Monomere liegt dann dementsprechend bei maximal 10 Gew.-%, insbesondere maximal 5 Gew.-%, speziell maximal 1 Gew.-% oder bei 0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an strahlungshärtbaren Bestandteilen der Zusammensetzung. Bevorzugt

enthalten solche Zusammensetzungen wenigstens ein Polyesteracrylat und/oder Polyurethanacrylat und wenigstens ein Polyetheracrylat.

[0028] Neben den härtbaren Bestandteilen enthält die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung, welche zur Herstellung der Lackschicht eingesetzt wird, in der Regel einen oder mehrere weitere Bestandteile, wie Photoinitiatoren, inerte Füllstoffe, Abrasive, Verlaufshilfsmittel, farbgebende Bestandteile, insbesondere Farbpigmente, organische Lösungsmittel und dergleichen. Erfindungsgemäß machen diese Bestandteile nicht mehr als 40 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 30 Gew.-%, z. B. 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzung aus. Vorzugsweise enthält die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung keine oder nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, an nicht polymerisierbaren flüchtigen Bestandteilen. Hierbei versteht man unter flüchtigen Bestandteilen solche Substanzen, die einen Siedepunkt bzw. einen Verdampfungspunkt unterhalb 250 °C bei Normaldruck aufweisen, beispielsweise organische Lösungsmittel.

[0029] Bevorzugt enthält die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung, welche zur Herstellung der Lackschicht eingesetzt wird, wenigstens einen Photoinitiator. Unter Photoinitiatoren versteht man Substanzen, die bei Bestrahlung mit UV-Strahlung, d. h. Licht der Wellenlänge unterhalb 420 nm, insbesondere unterhalb 400 nm unter Bildung von Radikalen zerfallen und so eine Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen auslösen. Bevorzugt enthält die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung wenigstens einen Photoinitiator, der wenigstens eine Absorptionsbande aufweist, die im Bereich von 220 bis 420 nm, insbesondere im Bereich von 240 bis 400 nm ein Maximum aufweist und die mit der Initiierung des Zerfallsprozesses gekoppelt ist. Vorzugsweise enthält die nicht-wässrige, flüssige, strahlungshärtbare Zusammensetzung wenigstens einen Photoinitiator, der wenigstens eine Absorptionsbande mit einem Maximum im Bereich von 220 bis 420 nm, insbesondere einem Maximum im Bereich von 240 bis 400 nm aufweist.

Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind

[0030]

- alpha-Hydroxyalkylphenone und alpha-Dialkoxyacetophenone wie 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon, 2-Hydroxy-1-{4-[4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)benzyl]phenyl}-2-methylpropan-1-on, 2-Hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-methyl-1-propanon oder 2,2-Dimethoxy-1-phenylethanon;
- Phenylglyoxalsäureester wie Phenylglyoxalsäuremethylester;
- Benzophenone wie Benzophenon, 2-Hydroxybenzophenon, 3-Hydroxybenzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 2-Methylbenzophenon, 3-Methylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4-Dimethylbenzophenon, 3,4-Dimethylbenzophenon, 2,5-Dimethylbenzophenon, 4-Benzoylbiphenyl, oder 4-Methoxybenzophenon;
- Benzilderivate wie Benzil, 4,4'-Dimethylbenzil und Benzildimethylketal;
- Benzoinen wie Benzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether und Benzoinmethylether;
- Acylphosphinoxide wie 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid, Ethoxy(phenyl)phosphoryl-(2,4,6-trimethylphenyl)methanon sowie Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid;
- Titanocene wie das unter der Bezeichnung Irgacure® 784 von der BASF SE vertriebene Produkt,
- Oximester wie die unter der Bezeichnung Irgacure® OXE01 und OXE02 von der BASF SE vertriebene Produkt,
- alpha-Aminoalkylphenone wie 2-Methyl-1-[4(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, 2-(4-Methylbenzyl)-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanon oder 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanon.

[0031] Bevorzugte Photoinitiatoren sind vor allem ausgewählt aus den Gruppen der alpha-Hydroxyalkylphenone, alpha-Dialkoxyacetophenone, Phenylglyoxalsäureester, Benzophenone, Benzoinen und Acylphosphinoxide.

[0032] Vorzugsweise enthält die flüssige, strahlungshärtbare Zusammensetzung wenigstens einen Photoinitiator, der eine Absorptionsbande mit einem Maximum $\lambda_{\max}$ im Bereich von 230 bis 340 nm aufweist.

[0033] Bevorzugt enthält die nicht-wässrige, flüssige, strahlungshärtbare Zusammensetzung, welche zur Herstellung der Lackschicht eingesetzt wird, wenigstens zwei voneinander verschiedene Photoinitiatoren, bei denen sich die Maxima der Absorptionsbanden unterscheiden, vorzugsweise um wenigstens 40 nm und insbesondere um wenigstens 60 nm.

[0034] Insbesondere enthält eine derartige nicht-wässrige, flüssige, strahlungshärtbare Zusammensetzung ein Gemisch wenigstens zwei voneinander verschiedener Photoinitiatoren, wobei wenigstens ein Photoinitiator (im Folgenden Photoinitiator I) eine Absorptionsbande mit einem Maximum $\lambda_{\max}$ im Bereich von 340 bis 420 nm und speziell im Bereich von 360 bis 420 nm aufweist und wobei wenigstens ein weiterer Photoinitiator (im Folgenden Photoinitiator II) eine Absorptionsbande mit einem Maximum $\lambda_{\max}$ im Bereich von 220 bis 340 nm und speziell im Bereich von 230 bis 320 nm aufweist. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis der Gesamtmenge an Photoinitiatoren I zur Gesamtmenge an Photoinitiatoren II im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 20.

[0035] Bevorzugte Photoinitiatoren, die eine Absorptionsbande mit einem Maximum $\lambda_{\max}$ im Bereich von 220 bis 340 nm und speziell im Bereich von 230 bis 320 nm aufweisen, sind die vorgenannten alpha-Hydroxyalkylphenone, alpha-

Dialkoxyacetophenone, Phenylglyoxalsäureester, Benzophenone und Benzoin.

[0036] Bevorzugte Photoinitiatoren, die eine Absorptionsbande mit einem Maximum $\lambda_{\max}$ im Bereich 340 bis 420 nm und speziell im Bereich von 360 bis 420 nm aufweisen, sind die vorgenannten Acylphosphinoxide.

[0037] In bevorzugten Ausführungsformen umfassen die Photoinitiatoren wenigstens ein alpha-Hydroxyalkylphenon oder alpha-Dialkoxyacetophenon und wenigstens ein Acylphosphinoxid sowie gegebenenfalls einen Phenylglyoxalsäureester und gegebenenfalls ein Benzophenon. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von Acylphosphinoxid zu alpha-Hydroxyalkylphenon bzw. alpha-Dialkoxyacetophenon im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 20.

[0038] Die Gesamtmenge an Photoinitiatoren liegt typischerweise im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nicht-wässrigen, flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzung.

[0039] Die erfindungsgemäßen, nicht-wässrigen, flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzungen können auch initiatortfrei formuliert werden, insbesondere dann, wenn die anschließende Härtung mittels Elektronenstrahlen erfolgt.

[0040] Weiterhin können die nicht-wässrigen, flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzungen einen oder mehrere Füllstoffe, d. h. feste, in den Oligomeren und den Monomeren nicht lösliche, partikelförmige Bestandteile enthalten. Hierzu zählen vor allem Aluminiumoxide, beispielsweise in Form von Korund sowie Siliziumdioxid, wie pyrogene Kieselsäure und synthetische, amorphe Kieselsäure, z. B. Fällungskieselsäure. Die mittleren Partikelgrößen der Füllstoffe (Gewichtsmittel) können über weite Bereiche variieren und liegen typischerweise im Bereich von 1 nm bis 100 μm , insbesondere im Bereich von 10 nm bis 50 μm , je nach Art des Füllstoffs. Die Gesamtmenge an Füllstoff wird in der Regel 40 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung nicht überschreiten und liegt, sofern enthalten, typischerweise im Bereich von 1 bis 39,5 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 2 bis 29 Gew.-%.

[0041] Vorzugsweise enthalten die nicht-wässrigen, flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzungen einen oder mehrere Abrasive. Abrasive sind Füllstoffe, welche der Lackschicht eine erhöhte Oberflächenhärte und eine verbesserte Abriebfestigkeit verleihen. Hierzu zählen vor allem Korund, Quarzmehle, Glaspulver, z. B. Glasflakes und nanoskalige Kieselsäuren.

[0042] Daneben können die nicht-wässrigen, flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzungen einen oder mehrere weitere Additive enthalten, beispielsweise Verlaufshilfsmittel, z. B. siloxanhaltige Polymere wie Polyethersiloxan-copolymere, sowie UV-Stabilisatoren, z. B. sterisch gehinderte Amine (so genannte HALS-Stabilisatoren).

[0043] Typische Zusammensetzungen der nicht-wässrigen, flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzungen, welche zur Herstellung der Lackschicht eingesetzt werden, sind in den folgenden Tabellen A1, A2 und A3 angegeben.

Tabelle A1:

Rohstoff	Menge [Gew.-%] ¹⁾
Urethanacrylat, Funktionalität ca. 2,0 bis 6,0	15 - 30
Polyesteracrylat, Funktionalität 3,0 bis 3,5	5 - 15
Trimethylolpropaneformalmonoacrylat	5 - 15
Trimethylolpropantriacrylat	10 - 20
Dipropylenglykoldiacrylat	10 - 20
Aliphatisches Urethanacrylat, Funktionalität 1,5 bis 3,5	3 - 15
Aluminiumoxid (Korund)	20 - 30
Pyrogene Kieselsäure	0,1 - 5
Phenylglyoxylat	0,5 - 3
Acylphosphinoxid	0,2 - 1
alpha-Hydroxyalkylphenon	0,5 - 3
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

Tabelle A2:

Rohstoff	Menge [Gew.-%] ¹⁾
Urethanacrylat, Funktionalität ca. 2,0 bis 6,0	20 - 35

(fortgesetzt)

Rohstoff	Menge [Gew.-%] ¹⁾
Aliphatisches Urethanacrylat, Funktionalität 1,5 bis 2,0	12 - 25
Trimethylolpropaneformalmonoacrylat	5 - 15
Phenoxyethylacrylat	10 - 20
Dipropylenglykoldiacrylat	10 - 20
Synthetische Kieselsäure	5 - 15
Pyrogene Kieselsäure	0,1 - 5
Verlaufshilfsmittel (z. B. Polyethersiloxan)	0,2 - 5
Phenylglyoxylat	0,5 - 3
Acylphosphinoxid	0,1 - 0,5
alpha-Hydroxyalkylphenon	0,5 - 3
Benzophenon	0,5 - 3
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

Tabelle A3:

Rohstoff	Menge [Gew.-%] ¹⁾
Gemisch von zwei oder drei Polyesteracrylaten, mittlere Funktionalität 2,0 bis 4,0	40 - 65
Trimethylolpropaneformalmonoacrylat	5 - 20
Acrylat eines ethoxylierten Phenols	5 - 20
Dipropylenglykoldiacrylat	5 - 20
Pyrogene Kieselsäure	1 - 10
Verlaufshilfsmittel (z. B. Polyethersiloxan)	0,2 - 5
Phenylglyoxylat	0,5 - 3
Acylphosphinoxid	0,1 - 1
alpha-Hydroxyalkylphenon	0,5 - 3
Benzophenon	0,5 - 3
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

[0044] Die erfindungsgemäßen Thermotransferfolien können eine oder mehrere übereinander angeordnete Lackschichten aufweisen, die erfindungsgemäß auf den zuvor beschriebenen nicht-wässrigen, flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzungen basieren.

[0045] Die Gesamtschichtdicke der Lackschicht, d. h. bei mehreren Lackschichten die Summe aller Schichtdicken, liegt typischerweise im Bereich von 10 bis 120 µm, insbesondere im Bereich von 30 bis 80 µm. Bei einer Schicht liegt daher die Schichtdicke der Lackschicht vorzugsweise im Bereich von 10 bis 120 µm, insbesondere im Bereich von 30 bis 80 µm. Bei mehreren Schichten liegen die einzelnen Schichtdicken typischerweise im Bereich von 10 bis 100 µm, insbesondere im Bereich von 20 bis 70 µm.

[0046] In einer ersten Ausführungsform der Erfindung umfasst die erfindungsgemäße Thermotransferfolie genau eine auf der Trägerfolie angeordnete Lackschicht.

[0047] In einer weiteren Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Thermotransferfolie eine auf der Trägerfolie angeordnete Lackschicht sowie eine oder mehrere, z. B. eine oder zwei weitere, Lackschichten, die auf den zuvor beschriebenen nicht-wässrigen, flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzungen basieren. Die Lackschichten können unmittelbar aufeinander angeordnet sein. Zwischen zwei Lackschichten kann auch eine Dekorschicht vorgesehen sein, um dem mit der Thermotransferfolie beschichteten Gegenstand eine farbige Gestaltung zu verleihen.

[0048] Dekorschichten weisen typischerweise Schichtdicken im Bereich von 0,5 bis 5 μm , insbesondere im Bereich von 0,5 bis 2,5 μm und speziell im Bereich von 1 bis 1,5 μm auf.

[0049] Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Thermotransferfolien wenigstens eine polymere Klebeschicht, insbesondere genau eine Klebeschicht auf. Die Klebeschicht ist entweder unmittelbar auf der Lackschicht, bzw. bei mehreren Lackschichten unmittelbar auf der obersten Lackschicht angeordnet, oder zwischen der Lackschicht und der Klebeschicht kann auch eine Dekorschicht vorgesehen sein.

[0050] Die Klebeschicht ist erfindungsgemäß heißsiegelbar, d. h. sie ist bei Raumtemperatur nicht klebrig und entfaltet erst beim Erwärmen ihre Klebewirkung. Die Klebeschicht enthält wenigstens einen Bestandteil, der beim Bestrahlen mit UV-Licht vernetzt. Bei diesem Bestandteil handelt es sich um organische Oligomere oder Polymere, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Die Klebeschicht basiert auf wenigstens zwei wässrigen Polymerdispersionen, wobei wenigstens eine Polymerdispersion ein durch UV-Strahlung härtbare Polymer in dispergierter Form enthält und wobei wenigstens eine weitere Polymerdispersion ein selbstvernetzendes Polymer in dispergierter Form enthält. Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße heißsiegelbare Klebeschicht wenigstens ein Polymer als Hauptbestandteil. Das Polymer kann selber strahlungshärtbar sein oder mit einem oder mehreren strahlungshärtbaren Oligomeren oder Polymeren abgemischt sein, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen.

Die Polymere, welche den Hauptbestandteil der heißsiegelbaren Klebeschicht bilden, sind vernetzbar, d. h. sie vernetzen beim Erwärmen bzw. beim Bestrahlen mit UV-Licht unter Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen den Polymerketten. Insbesondere hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dass die Klebeschicht sowohl oligomere und/oder polymere Bestandteile umfasst, die durch Erwärmen vernetzbar sind, als auch Bestandteile, die durch Einwirkung von UV-Strahlung vernetzbar sind. Dies wird dadurch erreicht, dass die Klebeschicht sowohl Polymere, welche beim Erwärmen vernetzen, als auch Oligomere oder Polymere umfasst, welche durch Einwirkung von UV-Strahlung vernetzt werden. Die Klebeschicht kann auch sogenannte Dual-Cure-Polymere enthalten, d. h. Polymere, die sowohl beim Einwirken von energiereicher Strahlung als auch beim Erhitzen vernetzen.

Erfindungsgemäß enthält die Klebschicht wenigstens ein wasserunlösliches Polymer aus einer wässrigen Polymerdispersion, das üblicherweise zur Herstellung von Klebstoffschichten eingesetzt wird, und das insbesondere unter Reinacrylat-Polymeren, Styrolacrylat-Polymeren, Polyurethanen, insbesondere Polyesterurethanen und Polyetherurethanen, ausgewählt ist und das selbstvernetzendes ist, sowie wenigstens ein strahlungshärtendes Oligomer oder Polymer aus einer wässrigen Polymerdispersion.

[0051] Physikalisch trocknende Polymere sind solche Polymere, die beim Trocknen einen festen Polymerfilm bilden, in dem die Polymerketten unvernetzt vorliegen. Selbstvernetzende Polymere sind solche Polymere, die beim Trocknen einen festen Polymerfilm bilden, in dem die Polymerketten vernetzt vorliegen. Selbstvernetzende Polymere weisen reaktive funktionelle Gruppen auf, beispielsweise Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Isocyanatgruppen, blockierte Isocyanatgruppen, Ketocarbonylgruppen oder Epoxidgruppen, die untereinander oder mit den reaktiven Gruppen eines Vernetzungsmittels unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren können.

[0052] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Klebschicht wenigstens ein wasserunlösliches Polymer, das unter Polyurethanen, insbesondere Polyesterurethanen und Polyetherurethanen, ausgewählt ist und das physikalisch trocknend oder selbstvernetzendes ist, sowie wenigstens ein strahlungshärtendes Oligomer oder Polymer.

[0053] In einer ebenfalls besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Klebschicht wenigstens ein wasserunlösliches Polymer, das unter selbstvernetzenden Reinacrylat-Polymeren und selbstvernetzenden Styrolacrylat-Polymeren ausgewählt ist, sowie wenigstens ein strahlungshärtendes Oligomer oder Polymer.

[0054] In einer ebenfalls besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Klebschicht wenigstens ein wasserunlösliches Polymer, das unter selbstvernetzenden Reinacrylat-Polymeren und selbstvernetzenden Styrolacrylat-Polymeren ausgewählt ist und wenigstens ein wasserunlösliches Polymer, das unter Polyurethanen, insbesondere Polyesterurethanen und Polyetherurethanen, ausgewählt ist und das physikalisch trocknend oder selbstvernetzendes ist, sowie wenigstens ein strahlungshärtendes Oligomer oder Polymer.

[0055] Bei den strahlungshärtbaren Oligomeren und Polymeren der Klebeschicht handelt es sich grundsätzlich um solche Oligomere und Polymere, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Diese Doppelbindungen liegen vorzugsweise zu wenigstens 90 % oder 100 %, bezogen auf die Gesamtmenge der ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, in Form Acryl- oder Methacrylgruppen und speziell in Form von Acrylgruppen vor. Die Acryl- und Methacrylgruppen können in Form von (Meth)Acrylamid- oder (Meth)Acrylat-gruppen vorliegen, wobei Letzteres bevorzugt ist. Insbesondere weisen die strahlungshärtbaren Bestandteile der Klebeschicht, zu wenigstens 90 % oder 100 %, bezogen auf die Gesamtmenge der in der Klebeschicht enthaltenen ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, Acrylatgruppen auf.

[0056] Die strahlungshärtbaren Oligomere und Polymere der Klebeschicht weisen vorzugsweise im Mittel eine Funktionalität im Bereich von 2 bis 20, insbesondere im Bereich von 2 bis 10 auf, d. h. die Anzahl ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen pro Molekül liegt im Mittel im Bereich von 2 bis 20 und insbesondere im Bereich von 2 bis 10.

[0057] Geeignet sind auch Gemische verschiedener Oligomere bzw. Polymere mit unterschiedlicher Funktionalität, wobei die mittlere Funktionalität vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20, insbesondere im Bereich von 2 bis 10 liegt.

Insbesondere sind die strahlungshärtbaren Oligomere und Polymere der Klebeschicht ausgewählt unter Polyether(meth)acrylaten, Polyester(meth)acrylaten, Epoxid(meth)acrylaten, Urethan(meth)acrylaten, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Polyisocyanaten mit hydroxyl-funktionalisierten Acryl- oder Methacrylverbindungen, und ungesättigten Polyesterharzen.

[0058] Speziell sind die strahlungshärtbaren Oligomere und Polymere der Klebeschicht ausgewählt unter Polyether(meth)acrylaten, Epoxid(meth)acrylaten und Urethan(meth)acrylaten.

Geeignete Polyurethanacrylate sind vor allem Urethangruppen-haltige Polymere, die im Mittel 2 bis 10, insbesondere 2 bis 8,5 Acrylat- oder Methacrylat-Gruppen aufweisen, insbesondere Polyetherurethanacrylate, und die vorzugsweise durch Umsetzung Isocyanat-Gruppen enthaltender Polyetherurethane mit Hydroxyalkylacrylaten oder Hydroxyalkylmethacrylaten erhältlich sind. Beispiele hierfür sind die Laromer®-Typen LR 8949, LR 8983 und LR 9005 der BASF SE.

Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Polymere, welche vorzugsweise den Hauptbestandteil der heißsiegelbaren Klebeschicht bilden, im unvernetzten Zustand eine Glasübergangstemperatur T_g , bestimmt mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) nach ASTM D3418 im Bereich von -60 bis 90 °C, insbesondere 0 bis 90 °C, aufweisen und/oder es sich um teilkristalline Polymere mit einem Schmelzpunkt im Bereich von -60 bis 90 °C, insbesondere 0 bis 90 °C, bestimmt mittels DSC, handelt. Sofern Klebstoffzusammensetzung mehrere Polymere enthält, können diese im unvernetzten Zustand auch unterschiedliche Glasübergangstemperaturen aufweisen. Es ist dann bevorzugt, dass wenigstens ein Teil, insbesondere wenigstens 30 Gew.-% dieser Polymere, bezogen auf die Gesamtmenge der Polymerbestandteile der Klebstoffzusammensetzung, im unvernetzten Zustand eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von 0 bis 90 °C, insbesondere im Bereich von 20 bis 90 °C aufweisen. Klebstoffzusammensetzungen zur Herstellung heißsiegelbarer Polymerschichten sind dem Fachmann geläufig und können kommerziell erworben oder durch Abmischen kommerziell verfügbarer Klebstoffe nach bekannten Richtrezepturen hergestellt werden.

[0059] Erfindungsgemäß basiert die Klebeschicht (4) auf wenigstens zwei wässrigen Polymerdispersion, d. h. zur Herstellung der Klebeschicht werden wasserbasierte Klebstoffe eingesetzt, d. h. Klebstoffe, welche die Polymere und gegebenenfalls Oligomere in Form wässriger Polymerdispersion enthalten. Bevorzugt sind flüssige, wasserbasierte Klebstoffzusammensetzungen, die nicht mehr als 10 Gew.-% flüchtige, organische, nicht polymerisierbare Bestandteile wie organische Lösungsmittel enthalten.

Geeignete Polymerdispersionen sind selbstvernetzende wässrige Polymerdispersionen, d. h. wässrige Polymerdispersionen, welche ein reaktives dispergiertes Polymer und gegebenenfalls ein Vernetzungsmittel enthalten, das mit den reaktiven Gruppen des reaktiven Polymers beim Trocknen und/oder Erwärmen unter Bindungsbildung reagiert. Geeignet sind vor allem selbstvernetzende wässrige Reinacrylatdispersionen, selbstvernetzende wässrige Styrolacrylatdispersionen und selbstvernetzende wässrige Polyurethandispersionen, insbesondere wässrige Polyetherurethandispersionen und Polyesterurethandispersionen.

[0060] Unter Reinacrylatdispersionen versteht man wässrige Polymerdispersionen auf Basis von Alkylacrylaten und Alkylmethacrylaten. Unter Styrolacrylaten versteht man wässrige Polymerdispersionen auf Basis von Styrol, Alkylacrylaten und gegebenenfalls Alkylmethacrylaten. Unter Polyurethandispersionen versteht man wässrige Dispersionen von Polyurethanen, insbesondere Polyetherurethanen und Polyesterurethanen.

[0061] In den selbstvernetzenden wässrigen Polymerdispersionen weisen die Polymere reaktive funktionelle Gruppen auf, beispielsweise Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Isocyanatgruppen, blockierte Isocyanatgruppen, Ketocarboxylgruppen oder Epoxidgruppen, die mit den reaktiven Gruppen des Vernetzungsmittels unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren können. Geeignete Vernetzungsmittel sind Verbindungen mit wenigstens zwei reaktiven Gruppen, beispielsweise Hydrazidgruppen, Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Epoxidgruppen, Isocyanatgruppen. Beispiele für selbstvernetzende wässrige Polymerdispersionen sind die unter den Handelsbezeichnungen Luhidran® A 849, Acronal® 849 S, Joncryl® 8330, Joncryl® 8383 der BASF SE und Alberdingk® AC 2742 der Fa. Alberdingk Boley GmbH erhältlichen Produkte.

[0062] Geeignete wässrige Polymerdispersionen sind UV-vernetzbare Polymerdispersionen, d. h. Polymerdispersionen, welche ein dispergiertes Polymer enthalten, das polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweist, die vorzugsweise in Form der vorgenannten Acrylgruppen, Methacrylgruppen, Allylgruppen, Fumarsäuregruppen, Maleinsäuregruppen und/oder Maleinsäureanhydridgruppen, insbesondere in Form von Acryl- oder Methacrylgruppen vorliegen, wobei die ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen über einen Linker an das Grundgerüst gebunden sein können oder Bestandteil des Grundgerüsts sind. Beispiele für geeignete UV-vernetzbare wässrige Polymerdispersionen sind wässrige Dispersionen von Polyesteracrylaten, Urethanacrylaten und Epoxidacrylaten, wie sie beispielsweise von der BASF unter den Handelsbezeichnungen Laromer® PE22WN, PE55WN, LR8949, LR8983, LR9005, UA9060, UA9095 und UA9064 vertrieben werden.

[0063] Erfindungsgemäß enthält die wässrige Klebstoffzusammensetzung neben dem Polymer einer selbstvernetzenden Polymerdispersion wenigstens einen durch UV-Strahlung härtbaren Bestandteil, der in der Regel unter den vorgenannten Polymeren und Oligomeren ausgewählt ist, welche ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen und der ebenfalls in dispergierter Form vorliegt, d. h. in Form einer wässrigen Polymerdispersion.

[0064] Bei dem strahlungshärtbaren Oligomeren und Polymeren der wässrigen Klebstoffzusammensetzung handelt es

sich insbesondere um solche Oligomere und Polymere, deren Doppelbindungen zu wenigstens 90 % oder 100 %, bezogen auf die Gesamtmenge der ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, in Form Acryl- oder Methacrylgruppen und speziell in Form von Acrylgruppen vorliegen. Die Acryl- und Methacrylgruppen können in Form von (Meth)Acrylamid- oder (Meth)Acrylat-gruppen vorliegen, wobei Letzteres bevorzugt ist.

[0065] Die strahlungshärtbaren Oligomere und Polymere der wässrigen Klebstoffzusammensetzung weisen vorzugsweise im Mittel eine Funktionalität im Bereich von 2 bis 20, insbesondere im Bereich von 2 bis 10 auf, d. h. die Anzahl ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen pro Molekül liegt im Mittel im Bereich von 2 bis 20 und insbesondere im Bereich von 2 bis 10. Geeignet sind auch Gemische verschiedener Oligomere bzw. Polymere mit unterschiedlicher Funktionalität, wobei die mittlere Funktionalität vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20, insbesondere im Bereich von 2 bis 10 liegt.

[0066] Insbesondere sind die strahlungshärtbaren Oligomere und Polymere der wässrigen Klebstoffzusammensetzung ausgewählt unter Polyether(meth)acrylaten, Polyester(meth)acrylaten, Epoxid(meth)acrylaten, Urethan(meth)acrylaten, und ungesättigten Polyesterharzen.

[0067] Speziell sind die strahlungshärtbaren Oligomere und Polymere der wässrigen Klebstoffzusammensetzung ausgewählt unter Polyether(meth)acrylaten, Epoxid(meth)acrylaten und Polyurethan(meth)acrylaten.

[0068] Geeignete Polyurethanacrylate sind vor allem Urethangruppen-haltige Polymere, die im Mittel 2 bis 10, insbesondere 2 bis 8,5 Acrylat- oder Methacrylat-Gruppen aufweisen und die vorzugsweise durch Umsetzung Isocyanat-Gruppen enthaltender Polyurethane mit Hydroxyalkylacrylaten oder Hydroxyalkylmethacrylaten erhältlich sind. Beispiele hierfür sind die Laromer®-Typen LR 8949, LR 8983 und LR9005 der BASF SE.

[0069] Erfindungsgemäß handelt es sich um Gemische wenigstens zwei verschiedener wässriger Polymerdispersionen, nämlich Gemische wenigstens einer wässrigen UVvernetzenden Polymerdispersion, z. B. einer wässrigen Urethanacrylatdispersion und/oder einer wässrigen Epoxyacrylatdispersion, und wenigstens einer selbstvernetzenden wässrigen Polymerdispersion, z. B. einer selbstvernetzenden wässrigen Reinacrylat-, Styrolacrylat- oder Polyurethandispersion.

[0070] Die zur Herstellung der polymeren Klebschicht verwendeten Klebstoffzusammensetzungen können die hierfür üblichen Zusätze enthalten, beispielsweise Wachse, Klebharze, Entschäumer, Verlaufshilfsmittel, Tenside, Mittel zur Einstellung des pH-Werts, einen oder mehrere der vorgenannten Füllstoffe sowie UV-Stabilisatoren, z. B. sterisch gehinderte Amine (so genannte HALS-Stabilisatoren).

[0071] Die zur Herstellung der polymeren Klebschicht verwendete Klebstoffzusammensetzung enthält in der Regel auch wenigstens einen Photoinitiator, der in der Regel unter den vorgenannten alpha-Hydroxyalkylphenonen, alpha-Dialkoxyacetophenonen, Phenylglyoxalsäureestern, Benzophenonen, Benzilderivaten, Acylphosphinoxiden, Oximes-tern, alpha-Aminoalkylphenonen und Benzoinen ausgewählt ist. Bevorzugte Photoinitiatoren sind vor allem ausgewählt aus den Gruppen der alpha-Hydroxyalkylphenone, alpha-Dialkoxyacetophenone, Phenylglyoxalsäureester, Benzophenone, Benzoinen und Acylphosphinoxide.

[0072] Die zur Herstellung der polymeren Klebschicht verwendete Klebstoffzusammensetzung enthält vorzugsweise wenigstens einen Photoinitiator, der eine Absorptionsbande mit einem Maximum $\lambda_{\max}$ im Bereich von 230 bis 340 nm aufweist. Insbesondere enthält sie wenigstens zwei voneinander verschiedene Photoinitiatoren, bei denen sich die Maxima der Absorptionsbanden unterscheiden, vorzugsweise um wenigstens 40 nm und insbesondere wenigstens 60 nm. In besonders bevorzugten Ausführungsformen umfassen die Photoinitiatoren wenigstens ein alpha-Hydroxyalkylphenon oder alpha-Dialkoxyacetophenon und wenigstens ein Acylphosphinoxid sowie gegebenenfalls einen Phenylglyoxalsäureester und gegebenenfalls ein Benzophenon. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von Acylphosphinoxid zu alpha-Hydroxyalkylphenon bzw. alpha-Dialkoxyacetophenon im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 20. Die Gesamtmenge an Photoinitiatoren liegt typischerweise im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung der polymeren Klebschicht verwendeten Klebstoffzusammensetzung.

[0073] Beispiele für typische Klebstoffzusammensetzungen sind die im Folgenden angegebenen Zusammensetzungen, wobei alle Teile als Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung zu verstehen sind:

Klebstoffzusammensetzung 1 (UV-härtbar, unpigmentiert)

30 -70 Teile	einer selbstvernetzenden wässrigen Acrylatdispersion (50 gew.-%ig)
10-50 Teile	einer strahlungshärtbaren Polyurethanacrylat-Dispersion (40-50 gew.-%ig),
5-10	Teile einer hydrophobierten pyrogenen Kieselsäure
5-10	Teile einer nicht-ionischen Wachsdispersion
1,5-3	Teile eines Blends aus einem alpha-Hydroxyalkylphenon und Benzophenon
0,5-1	Teile eines Acylphosphinoxids sowie gegebenenfalls die folgenden Bestandteile
0-20	Teile Wasser
0,8-1,5 Teile	eines mineralhaltigen Entschäumers
0,4-1,2 Teile	eines Polyethersiloxan-Copolymeren

EP 3 046 778 B2

(fortgesetzt)

5	0,5-1,0 Teile	eines Fluortensid-haltigen Verlaufsmittels
	2-4 Teile	Butylglykol als Filmbildehilfsmittel
	0,3-0,5	Teile eines Polyurethan-Verdickers
Klebstoffzusammensetzung 2 (UV-härtbar, unpigmentiert)		
10	25-45 Teile	einer selbstvernetzenden wässrigen Acrylatdispersion (50 gew.-%ig)
	10-20 Teile	einer strahlungshärtbaren wässrigen Polyetherurethanacrylatdispersion (40-50 gew.-%ig)
	3-10 Teile	Epoxidacrylat, wasserverdünnbar
	1-5 Teile	einer pyrogenen Kieselsäure oder einer Kombination aus einer pyrogenen Kieselsäure und eines amorphen synthetischen Silikats
15	1-6 Teile	einer nicht-ionischen Wachsdispersion
	2-10 Teile	eines Wachses, z. B. Carnaubawachs, Polyethylenwachs, einer Kombination aus Carnaubawachs und Polyethylenwachs oder einer Kombination mehrerer Polyethylenwachse
20	1-3 Teile	eines Blends aus einem alpha-Hydroxyalkylphenon und Benzophenon
	0,5-1 Teile	eines Acylphosphinoxids sowie gegebenenfalls die folgenden Bestandteile
	0,2-1,0 Teile	eines Polyethersiloxan-Copolymeren
	1-10 Teile	Hydroxystyrolacrylat-Copolymer
	0,1-5 Teile	Weichmacher, z. B. Triethylcitrat
	0,5-5 Teile	Wasser
25	0,5-5 Teile	Butylglykol als Filmbildehilfsmittel
	0,01-1 Teile	Base, z. B. ein organisches Amin
Klebstoffzusammensetzung 3 (UV-härtbar, pigmentiert)		
30	25-45 Teile	einer selbstvernetzenden wässrigen Acrylatdispersion (50 gew.-%ig)
	5-20 Teile	einer strahlungshärtbaren wässrigen Polyetherurethanacrylatdispersion (40-50 gew.-%ig)
	3-10 Teile	Epoxidacrylat, wasserverdünnbar
	5-25 Teile	Farbpigment, z. B. Titandioxid oder Buntpigment
35	1-8 Teile	einer pyrogenen Kieselsäure oder eines amorphen synthetischen Silikats oder einer Kombination aus einer pyrogenen Kieselsäure und eines amorphen synthetischen Silikats
	1-6 Teile	einer nicht-ionischen Wachsdispersion
	2-10 Teile	eines Wachses, z. B. Carnaubawachs, Polyethylenwachs, einer Kombination aus Carnaubawachs und Polyethylenwachs oder einer Kombination mehrerer Polyethylenwachse
40	1-10 Teile	Hydroxystyrolacrylat-Copolymer
	1-3 Teile	eines Blends aus einem alpha-Hydroxyalkylphenon und Benzophenon
	0,5-1 Teile	eines Acylphosphinoxids sowie gegebenenfalls die folgenden Bestandteile
	0,1-5 Teile	Weichmacher, z. B. Triethylcitrat
	0,2-1,0 Teile	eines Polyethersiloxan-Copolymeren
45	0,2-1,0 Teile	eines Entschäumers, z. B. eines Silikon-Entschäumers oder eines siloxanfreien Entschäumers;
	0,3-0,5 Teile	eines Verlaufshilfsmittels, z. B. ein Fluortensid-haltiges Verlaufsmittel
	0,5-5 Teile	Wasser
	0,5-5 Teile	Butylglykol als Filmbildehilfsmittel
	0,01-1 Teile	Base, z. B. eines organischen Amins
Klebstoffzusammensetzung 4 (UV-härtbar, nicht pigmentiert)		
55	15 -60 Teile	einer Polyesterurethan-Dispersion (40 gew.-%ig)
	15 -60 Teile	einer selbstvernetzenden wässrigen Acrylatdispersion (50 gew.-%ig)
	10-50 Teile	einer strahlungshärtbaren wässrigen Polyetherurethanacrylatdispersion (40-50 gew.-%ig)
	1,5-3 Teile	eines Blends aus einem alpha-Hydroxyalkylphenon und Benzophenon

(fortgesetzt)

0,5-1 Teile	eines Acylphosphinoxids sowie gegebenenfalls die folgenden Bestandteile
0-20 Teile	Wasser
0,8-1,5 Teile	eines Polysiloxan-Entschäumers
0,4-1,2 Teile	eines Polyethersiloxan-Copolymeren
0,5-1,0 Teile	eines Fluortensid-haltigen Verlaufsmittels
0,01-0,5	Teile eines Polyurethan-Verdickers

[0074] Ferner kann es gewünscht sein, dass die Klebeschicht(en) und/oder die Lackschicht(en) farbig ausgestaltet sind. Zu diesem Zweck können Lackschicht(en) und/oder die Klebeschicht(en) ein oder mehrere farbgebende Bestandteile wie organische und/oder anorganische Pigmente oder Farbstoffe enthalten. Beispiele für diese Pigmente sind Titandioxid als weißes Pigment, weiterhin Eisenoxid-Pigmente wie Eisenoxidgelb, Eisenoxidrot, Eisenoxidschwarz, Schwarzpigmente wie Ruß, Phthalocyaninpigmente wie Heliogenblau oder Heliogengrün, Bismutpigmente wie Bismutvanadatgelb und Diketopyrrolopyrrolrot. Für Metallisierungseffekte können auch Metallpigmente wie Eisenpigmente, Perlglanzpigmente und Aluminiumpigmente enthalten sein. Bevorzugte Pigmente weisen typischerweise Partikelgrößen im Bereich von 0,1 bis 100 µm, insbesondere im Bereich von 1 bis 50 µm auf.

[0075] Klebeschichten weisen typischerweise Schichtdicken im Bereich von 5 bis 25 µm auf.

[0076] Die erfindungsgemäßen Thermotransferfolien weisen naturgemäß wenigstens eine Trägerfolie auf, auf der die wenigstens eine Lackschicht angeordnet ist. Bei den Trägerfolien handelt es sich in der Regel um Kunststofffolien aus thermoplastischen flexiblen Polymeren. Insbesondere handelt es sich um Polyesterfolien, Polyamidfolien, Polypropylenfolien, Folien aus Polyvinylalkohol oder Polyesteramidfolien. Geeignet sind auch so genannte Koextrudat-Folien, d. h. aus mehreren Schichten bestehende Folien, wobei das Kunststoffmaterial in den einzelnen Schichten verschieden sein kann. Vorzugsweise ist das Kunststoffmaterial, welches die Trägerfolie bildet, überwiegend amorph. Geeignet sind auch gewachste oder silikonisierte Papiere. Vorzugsweise weist die Trägerfolie (2) eine Dicke im Bereich von 3 bis 200 µm, insbesondere 10 bis 100 µm und speziell von 20 bis 50 µm auf. Geeignet sind auch dünne Trägerfolien mit Folienstärken im Bereich von 3 bis 30 µm.

[0077] Die Oberflächenstruktur der Trägerfolie, auf welcher die Lackschicht angeordnet ist, bestimmt naturgemäß den Glanzgrad der Lackschicht, welche bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren erhalten wird. Glatte Oberflächen führen zu glänzenden oder hochglänzenden Oberflächen, wohingegen durch raue Oberflächen Matteffekte erreicht werden können. Es ist möglich, durch eine starke Strukturierung der Oberfläche auch gröbere Strukturen in der Lackoberfläche zu erzeugen.

[0078] Die Oberfläche der Trägerfolie, auf welcher die Lackschicht angeordnet ist, kann eine übliche Releaseschicht aufweisen, welche das Ablösen der Lackschicht von der Trägerfolie bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren erleichtert.

[0079] Die Herstellung der Thermotransferfolien kann in Analogie zu üblichen Folienbeschichtungstechnologien erfolgen, wie sie auch im eingangs zitierten Stand der Technik beschrieben werden, mit dem Unterschied, dass bei der Herstellung der Lackschicht kein Wärmetrocknungsschritt vorgenommen wird, sondern die durch Aufbringen der nicht-wässrigen strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzung auf die Trägerfolie erhaltene flüssige Lackschicht durch Behandlung mit energiereicher Strahlung wie Elektronenstrahlung oder UV-Strahlung wenigstens teilweise ausgehärtet wird.

[0080] Das Aufbringen der nicht-wässrigen, strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzung auf die Trägerfolie in Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Rakeln, Walzen, Gießen oder Sprühen. Auf diese Weise erhält man eine Beschichtung der Trägerfolie mit der strahlungshärtbaren Zusammensetzung, die dann durch Behandlung mit energiereicher Strahlung ausgehärtet werden kann. Die Auftragsmenge wird in der Regel so gewählt, dass eine Schichtdicke in den oben genannten Bereichen resultiert. In der Regel liegt die Auftragsmenge im Bereich von 10 bis 120 g/m², insbesondere im Bereich von 30 bis 80 g/m² und bei mehreren Schichten vorzugsweise im Bereich von 10 bis 100 g/m² und insbesondere 20 bis 70 g/m².

[0081] In Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dann die in Schritt i) erhaltene Beschichtung mittels energiereicher Strahlung wenigstens teilweise ausgehärtet. Gegebenenfalls kann vor dem vollständigen Aushärten eine Dekorschicht auf die noch nicht ausgehärtete bzw. teilausgehärtete Beschichtung aufgebracht werden. Gegebenenfalls kann die Klebeschicht ebenfalls vor dem Aushärten aufgebracht werden. Vorzugsweise wird in Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens die in Schritt i) erhaltene Beschichtung nur teilweise ausgehärtet. Vorzugsweise wird man jedoch vor dem Aufbringen der heißsiegelbaren, polymeren Klebeschicht und vor dem optionalen Aufbringen der Dekorschicht die in Schritt i) erhaltene Schicht wenigstens teilweise aushärten.

[0082] Zum Härten in Schritt ii) wird die in Schritt i) erhaltene Beschichtung mit energiereicher Strahlung bestrahlt. Die Bestrahlung kann durch die Trägerfolie oder durch unmittelbares Bestrahlen der Beschichtung erfolgen. Bevorzugt

ist die unmittelbare Bestrahlung.

[0083] Die Bestrahlung kann mittels Elektronenstrahlung oder mit UV-Licht, beispielsweise mit UV-Lampen oder UV-Strahlung emittierenden Leuchtdioden erfolgen. Vorzugsweise wird UV-Strahlung zur Härtung in Schritt ii) eingesetzt. Insbesondere verwendet man UV-Strahlung im Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm. Bevorzugt verwendet man hierfür Quecksilbermitteldruck- oder Quecksilberhochdrucklampen. In vielen Fällen werden Gallium- oder Eisen-dotierte Quecksilberhochdruckstrahler eingesetzt.

[0084] Vorzugsweise führt man die Bestrahlung in Schritt ii) so durch, dass nur eine teilweise Polymerisation der in der nicht-wässrigen, strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzung enthaltenen ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen erfolgt. Die hierfür erforderliche Strahlungsdichte kann der Fachmann durch Routineexperimente ermitteln.

[0085] Typischerweise erfolgt die Bestrahlung in Schritt ii) bei einer Strahlungsdichte im Bereich von 80 bis 2000 J/m², insbesondere im Bereich von 110 bis 400 J/m².

[0086] Die Härtung in Schritt ii) kann unter Luftatmosphäre oder unter einer sauerstoffarmen Atmosphäre bei Restsauerstoffkonzentrationen unterhalb 2000 ppm, z. B. bei Restsauerstoffkonzentrationen im Bereich von 50 bis 1000 ppm, erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Härtung unter Luft.

[0087] Sofern die erfindungsgemäße Thermotransferfolie mehrere Lackschichten aufweist, kann man die einzelnen Lackschichten beispielsweise im flüssig-flüssig-Auftrag aufbringen, d. h. die zweite Lackschicht und etwaige weitere Lackschichten werden auf die noch flüssige erste Beschichtung vor dem Aushärten aufgebracht. Vorzugsweise wird jedoch die erste Lackschicht vor dem Aufbringen der weiteren Lackschicht(en) wenigstens teilweise durch energiereiche Strahlung ausgehärtet.

[0088] Gegebenenfalls wird auf die Lackschicht vor dem Aufbringen der Klebeschicht oder im Falle mehrerer Lackschichten auch auf die erste Lackschicht, eine Dekorschicht aufgebracht. Diese Dekorschicht kann in an sich bekannter Weise durch geeignete Druckverfahren, beispielsweise durch Flach-, Tief-, Inkjet- oder Digitaldruck, aufgebracht werden. Vorzugsweise wird die Lackschicht vor dem Aufbringen der Dekorschicht teilweise ausgehärtet, wobei man die teilweise Härtung vorzugsweise nur soweit durchführt, dass gerade noch ein Aufbringen der Dekorschicht möglich ist. Bei den zur Herstellung der Dekorschicht verwendeten Druckfarben kann es sich um konventionelle Druckfarben oder um UV-härtende Druckfarben handeln.

[0089] Das Aufbringen der heißsiegelbaren Klebeschicht in Schritt iv) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Hierzu wird man in der Regel eine flüssige Klebstoffzusammensetzung, insbesondere eine wässrige Klebstoffzusammensetzung in üblicher Weise, beispielsweise durch Rakeln, Walzen, Gießen oder Sprühen auf die Lackschicht bzw. auf die Dekorschicht aufbringen. Anschließend wird die Klebstoffschicht getrocknet, beispielsweise durch Wärme. Die Auftragsmenge der flüssigen Klebstoffzusammensetzung wird in der Regel so gewählt, dass nach dem Trocknen eine Schichtdicke in den oben genannten Bereichen resultiert. In der Regel liegt die Auftragsmenge im Bereich von 5 bis 50 g Feststoff pro m², insbesondere im Bereich von 5 bis 15 g Feststoff pro m².

[0090] Beispielsweise können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die folgenden Folienaufbauten 1 bis 12 durch Anwendung der dort angegebenen Schritte hergestellt werden. Hierbei entsprechen die Folienaufbauten 7 bis 12 den Folienaufbauten 1 bis 6 mit dem Unterschied, dass eine pigmenthaltige Klebstoffzusammensetzung eingesetzt wird.

Folienaufbau 1:

[0091]

1. Bereitstellen einer Trägerfolie;
2. Beschichtung der Trägerfolie mit einer flüssigen, strahlungshärtbaren, abrasivfreien, farblosen Zusammensetzung;
3. Teilhärtung der Lackschicht mittels UV-Strahlung;
4. Aufbringen einer anspruchsgemäßen, wasserbasierten, pigmentfreien Klebstoffzusammensetzung mit strahlungshärtbaren Bestandteilen;
5. Luft-Wärmetrocknung.

Folienaufbau 2:

[0092]

1. Bereitstellen einer Trägerfolie;
2. Beschichtung der Trägerfolie mit einer flüssigen, strahlungshärtbaren, abrasivfreien Zusammensetzung;
3. Teilhärtung der Lackschicht mittels UV-Strahlung;
4. Aufbringen einer Dekorschicht mittels Tiefdruck oder Digitaldruck unter Verwendung einer UV-härtbaren Druckfarbe;

5. Trocknung der Dekorschicht mittels UV-Strahlung;
6. Aufbringen einer anspruchsgemäßen, wasserbasierten, pigmentfreien Klebstoffzusammensetzung mit strahlungshärtbaren Bestandteilen auf die Dekorschicht;
7. Luft-Wärmetrocknung.

5

Folienaufbau 3:

[0093]

- 10 1. Bereitstellen einer Trägerfolie;
2. Beschichtung der Trägerfolie mit einer flüssigen, strahlungshärtbaren, abrasivfreien, Farbpigment-haltigen Zusammensetzung;
3. Teilhärtung der farbigen Lackschicht mittels UV-Strahlung;
- 15 4. Aufbringen einer anspruchsgemäßen, wasserbasierten, pigmentfreien Klebstoffzusammensetzung mit strahlungshärtbaren Bestandteilen auf die Lackschicht;
5. Luft-Wärmetrocknung.

Folienaufbau 4:

20 **[0094]**

1. Bereitstellen einer Trägerfolie;
2. Beschichtung der Trägerfolie mit einer flüssigen, strahlungshärtbaren, Korundhaltigen Zusammensetzung;
3. Trocknung der farbigen Lackschicht mittels UV-Strahlung;
- 25 4. Aufbringen einer anspruchsgemäßen, wasserbasierten, pigmentfreien Klebstoffzusammensetzung mit strahlungshärtbaren Bestandteilen auf die Lackschicht;
5. Luft-Wärmetrocknung.

Folienaufbau 5:

30

[0095]

1. Bereitstellen einer Trägerfolie;
2. Beschichtung der Trägerfolie mit einer flüssigen, strahlungshärtbaren, Korundhaltigen Zusammensetzung;
- 35 3. Teilhärtung der Lackschicht mittels UV-Strahlung;
4. Aufbringen einer Dekorschicht mittels Tiefdruck oder Digitaldruck unter Verwendung einer UV-härtbaren Druckfarbe;
5. Trocknung der Dekorschicht mittels UV-Strahlung;
6. Aufbringen einer anspruchsgemäßen, wasserbasierten, pigmentfreien Klebstoffzusammensetzung mit strahlungshärtbaren Bestandteilen auf die Dekorschicht;
- 40 7. Luft-Wärmetrocknung.

Folienaufbau 6:

45 **[0096]**

1. Bereitstellen einer Trägerfolie;
2. Beschichtung der Trägerfolie mit einer flüssigen, strahlungshärtbaren, abrasivhaltigen, Farbpigment-haltigen Zusammensetzung;
- 50 3. Teilhärtung der farbigen Lackschicht mittels UV-Strahlung;
4. Aufbringen einer anspruchsgemäßen, wasserbasierten, pigmentfreien Klebstoffzusammensetzung mit strahlungshärtbaren Bestandteilen auf die Lackschicht;
5. Luft-Wärmetrocknung.

55 **[0097]** Die so erhaltenen Thermotransferfolien können anschließend in üblicher Weise konfektioniert werden, z. B. zu Rollen aufgewickelt werden.

[0098] Die erfindungsgemäßen Thermotransferfolien eignen sich in besonderer Weise zum Trockenlackieren von Oberflächen von Gegenständen. Hierbei werden, wie bereits eingangs beschrieben, mittels Anwendung von Wärme

und/oder Druck die Lackschicht bzw. die Lackschichten auf die zu beschichtende Oberfläche des Gegenstands, im Folgenden auch als Substrat bezeichnet, übertragen, wobei die Klebeschicht nach dem Bestrahlen einen guten Haftverbund zwischen der bzw. den Lackschichten und dem Substrat bewirkt. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Thermotransferfolien ist nicht auf bestimmte Substrate beschränkt, sondern sie können sehr vielseitig sowohl bei harten

5 wie auch bei elastischen Substraten angewendet werden.
[0099] Bei den Substraten kann es sich beispielsweise um Gegenstände aus Kunststoff, beispielsweise aus ABS, Polycarbonat, Melamin, Polyester, einschließlich glasfaserverstärkter Polyester, Hart-PVC, Weich-PVC, Gummi, Holz einschließlich exotischer Naturhölzer, Holzwerkstoffen, z. B. Furnier, MDF-, HDF-, Feinspan- oder Multiplexplatten, Mineralfasern, z. B. Mineralfaserplatten, Papier, Textil einschließlich Kunstleder, Metall oder Kunststoff-beschichteten
 10 Materialien, handeln. Vorzugsweise eignen sich die erfindungsgemäßen Thermotransferfolien für glatte, vorzugsweise plane oder leicht gewölbte Oberflächen. Grundsätzlich lassen sich jedoch auch komplexere Strukturen auf diese Weise beschichten. Die zu beschichtenden Substrate können undekoriert sein oder bereits Dekoroberflächen aufweisen. Besonders vorteilhaft lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Thermotransferfolien exotische Naturhölzer beschichten, die vielfach Probleme bei der Nasslackierung bereiten, da die Inhaltsstoffe ausbluten oder Adhäsionsprobleme verursacht werden. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Thermotransferfolien beschichteten Gegenstände, z. B. Holzfasernplatten, MDF-Platten oder Naturholzplatten, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Thermotransferfolien grundiert wurden, können ohne Weiteres mit einem konventionellen UV-Lack weiter beschichtet werden, wobei kein Zwischenschliff erforderlich ist. Alternativ kann ein so grundierter Gegenstand auch mit einer erfindungsgemäßen Thermotransferfolie trockenbeschichtet werden.

20 **[0100]** Die erfindungsgemäßen Thermotransferfolien erlauben eine nahezu abfallfreie Beschichtung von Gegenständen. Bei der industriellen Fertigung kann ein Wechsel von farblos auf farbig, von matt auf glänzend, sehr rasch erfolgen, ohne dass zwischen diesem Wechsel ein Reinigungsschritt erforderlich ist. Trockenzeiten entfallen, und nach der Beschichtung kann unmittelbar weitergearbeitet werden, z. B. ein konventioneller Lackauftrag aufgebracht oder der beschichtete Gegenstand verpackt werden. Die Trägerfolie kann abgelöst oder zunächst als Schutzfolie auf der beschichteten Oberfläche verbleiben. Im Vergleich zu konventionellen Lackierverfahren erlaubt die Verwendung der erfindungsgemäßen Thermotransferfolien eine staubfreie Lackierung. Zudem ist der Platzbedarf und Personalaufwand im Vergleich zu konventionellen Lackierverfahren sehr viel geringer.

25 **[0101]** Die erfindungsgemäßen Thermotransferfolien liefern im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Thermotransferfolien Oberflächen mit besonders hoher Wertigkeit, insbesondere hohen Kratz- und Abriebfestigkeiten. So lassen sich beispielweise Oberflächen der Güteklassen AC3 bis AC4 (DIN EN 13329) erreichen. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Thermotransferfolien erhaltenen Oberflächen weisen bei Prüfung mit dem Hamburger Hobel regelmäßig Werte über 20 N auf. Die so erhaltenen Oberflächen erfüllen regelmäßig die Erfordernisse der höchsten Beanspruchungsgruppe der Möbelnorm DIN 68861.

30 **[0102]** Die Verwendung der erfindungsgemäßen Thermotransferfolien zur Beschichtung von Oberflächen von Gegenständen erfolgt typischerweise in einem Verfahren, welches die zuvor genannten Schritte a) bis d) umfasst, die im Folgenden näher beschrieben werden und die in Analogie zu der in EP 2078618 A2 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt werden können. Auf den diesbezüglichen Inhalt der EP 2078618 A2 wird hiermit Bezug genommen.

35 **[0103]** Hierbei wird zunächst die erfindungsgemäße Thermotransferfolie auf die Oberfläche des zu beschichtenden Substrats aufgebracht und anschließend heißgesiegelt. Das Heißsiegeln erfolgt typischerweise unter Anwendung von Druck in geeigneten Pressen, wobei die Temperatur der Presse typischerweise im Bereich von 100 bis 250 °C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 220 °C liegt. Bevorzugt sind Walzenpressen, da auf diese Weise nur ein kurzer Kontakt erforderlich ist, so dass die Objekttemperatur hierbei einen Wert von 70 °C, insbesondere von 60 °C nicht überschreitet. Auf diese Weise können auch hitzeempfindliche Substrate beschichtet werden.

40 **[0104]** Anschließend wird das so beschichtete Substrat mit energiereicher Strahlung, d. h. mit UV- oder Elektronenstrahlung, bestrahlt, wobei die Lackschicht vollständig aushärtet. Die Bestrahlung kann vor Entfernen der Trägerfolie oder im Anschluss daran durchgeführt werden. Für eine Reihe von Anwendungen ist es von Vorteil, die Bestrahlung vor Entfernen der Trägerfolie durchzuführen, da dann die Trägerfolie als Schutzfolie auf dem beschichteten Substrat verbleibt.

45 **[0105]** Die Bestrahlung kann mittels Elektronenstrahlung, z. B. unter Verwendung von Gallium-Strahlern oder mit UV-Licht, beispielsweise mit UV-Lampen oder UV-Strahlung emittierenden Leuchtdioden, erfolgen. Vorzugsweise wird UV-Strahlung zur Härtung in Schritt ii) eingesetzt. Insbesondere verwendet man UV-Strahlung im Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm. Bevorzugt verwendet man hierfür Quecksilbermitteldruck- oder Quecksilberhochdrucklampen. In vielen Fällen werden Gallium- oder Eisen-dotierte Quecksilberhochdruckstrahler eingesetzt.

50 **[0106]** Typischerweise erfolgt die Bestrahlung in Schritt ii) bei einer Strahlungsdichte im Bereich von 40 bis 2000 J/m², insbesondere im Bereich von 100 bis 400 J/m².

55 **[0107]** Eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst mindestens eine üblicherweise verwendete Thermotransfervorrichtung, die vorzugsweise eine Abschnidevorrichtung und/oder eine Aufwickelvorrichtung für die Trägerfolie aufweist. In Abhängigkeit des beabsichtigten Verwendungszwecks des fertig lackierten Gegen-

stands kann die Anlage eine erste Thermotransfervorrichtung, mit der der Gegenstand grundiert wird und eine zweite Thermotransfervorrichtung, mit der der Gegenstand endlackiert wird, aufweisen.

[0108] Eine übliche Thermotransfervorrichtung kann folgendermaßen aufgebaut sein: Von einer Folienabwickleinrichtung wird die als Rolle aufgewickelte Thermotransferfolie zu einer beheizten Walzenpresse geführt, die wenigstens eine angetriebene, beheizte, gegebenenfalls gummierte Walze aufweist, die gegebenenfalls höhenverstellbar ist. Die Walzenpresse weist in der Regel eine der beheizten Walze gegenüberliegende Gegendruckwalze auf, die gummiert sein kann. Diese bewirkt den notwendigen Pressdruck, wodurch die Lackschicht mittels der Klebeschicht auf die Oberfläche eines Gegenstands übertragen wird, der zwischen den beiden Walzen geführt wird. Die Gegendruckwalze kann so ausgestaltet sein, dass sie die Trennung der Trägerfolie von der Lackschicht bewirkt. Die abgetrennte Trägerfolie kann mit einer Abschneidevorrichtung entfernt oder einer Folienaufwickleinrichtung zugeleitet werden. Anstelle einer Walzenpresse kann auch eine Plattenpresse eingesetzt werden, die nach einer vorbestimmten Zeit geöffnet wird.

[0109] Anschließend wird der beschichtete Gegenstand mit der beschichteten Seite an einer Quelle für energiereiche Strahlung, beispielsweise einem Elektronenstrahler oder einem UV-Strahler, vorbeigeführt, wodurch die beschichtete Seite des Gegenstands energiereicher Strahlung ausgesetzt wird und die Endhärtung erreicht wird. Der so beschichtete Gegenstand wird anschließend einer Sammelvorrichtung, beispielsweise einer Abstapelvorrichtung, zugeführt. Vor oder nach dem Bestrahlen kann die Trägerfolie mit einer Abschneidevorrichtung entfernt werden oder einer Folienaufwickleinrichtung zugeleitet werden.

[0110] Der in der Thermotransfervorrichtung beschichtete Gegenstand kann nach Ablösen der Trägerfolie vor oder nach der Härtung mittels energiereicher Strahlung auch einer weiteren Thermotransfervorrichtung zugeführt werden, bei der mittels einer weiteren erfindungsgemäßen Thermotransferfolie eine weitere Lackschicht auf die beschichtete Oberfläche des Gegenstands aufgebracht wird. Vorzugsweise erfolgt im Anschluss an das Aufbringen der weiteren Lackschicht eine Härtung mit energiereicher Strahlung wie zuvor beschrieben.

[0111] Eine erste Ausgestaltung einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit festen Substraten weist ein Auflage-Transportband, eine Abwickelstation für die als Rolle aufgewickelte Thermotransferfolie, eine Thermotransfervorrichtung mit Walzenpresse, wie zuvor beschrieben, eine Aufwickelvorrichtung für die Trägerfolie, einen Trockenkanal mit UV-Strahler, ein Auslaufband und eine Abstapeleinrichtung auf.

[0112] Die zu beschichtenden Substrate, vorzugsweise Platten, werden auf das Transportband gelegt und mit dem gewünschten Vorschub durch die Thermotransfervorrichtung geführt. Hierbei wird die Lackschicht auf das Substrat übertragen und die Trägerfolie abgetrennt und von der Aufwickelvorrichtung aufgenommen. Anschließend wird die Lackschicht im Trockenkanal ausgehärtet. Die Aufwickelstation kann auch nach dem Trockenkanal angeordnet sein, so dass die Trägerfolie zunächst auf dem Substrat verbleibt und dort als Schutzfolie wirkt.

[0113] Eine zweite Ausgestaltung einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit elastischen Substraten weist eine Abwickelstation für das Substrat, eine Abwickelstation für die als Rolle aufgewickelte Thermotransferfolie, eine Thermotransfervorrichtung mit Walzenpresse, wie zuvor beschrieben, einen Trockenkanal mit UV-Strahler und eine Aufwickelvorrichtung für das beschichtete Substrat auf.

[0114] Das zu beschichtende Substrat wird zusammen mit der Thermotransferfolie mit dem gewünschten Vorschub durch die Thermotransfervorrichtung geführt. Hierbei wird die Thermotransferfolie mit dem Substrat verbunden. Anschließend wird das so beschichtete Substrat durch den Trockenkanal geführt, wodurch die Lackschicht aushärtet und von der Aufwickelstation aufgenommen. Nach dem Zuschnitt kann die Trägerfolie entfernt werden.

[0115] Eine dritte Ausgestaltung einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit festen Substraten weist ein Transportband, eine Abwickelstation für die als Rolle aufgewickelte Thermotransferfolie, eine Thermotransfervorrichtung mit beheizter Plattenpresse und gegebenenfalls eine Aufwickelvorrichtung für die Trägerfolie oder eine Schneidvorrichtung auf.

[0116] Die zu beschichtenden Substrate, vorzugsweise Platten, werden auf das Transportband gelegt und zusammen mit der Thermotransferfolie in die Plattenpresse geführt. Die Presse wird verschlossen und mit dem gewünschten Druck beaufschlagt. Hierbei wird die Lackschicht auf das Substrat übertragen. Nach Öffnen der Presse wird das Substrat aus der Presse gefahren und durch den Trockenkanal geleitet, wodurch die Lackschicht aushärtet. Hierbei kann die Trägerfolie auf dem Substrat verbleiben und als Schutzfolie dienen. In diesem Fall kann die Trägerfolie vor oder nach dem Trockenkanal mit einer Schneidvorrichtung gekappt werden. Alternativ ist es möglich, die Folie als Ganzes vor dem UV-Kanal abzutrennen und der Aufwickelvorrichtung zuzuführen.

[0117] Eine weitere Ausgestaltung einer Vorrichtung zur diskontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit festen Substraten weist ein Transportband, eine Abwickelstation für die als Rolle aufgewickelte Thermotransferfolie, eine Schneidvorrichtung, Thermotransfervorrichtung mit beheizter Plattenpresse und einen Trockenkanal mit UV-Strahler auf.

[0118] Das zu beschichtende Substrat wird auf das Transportband gelegt. Die Thermotransferfolie wird in der gewünschten Länge abgewickelt, mit der Klebeschicht auf dem zu beschichtenden Substrat platziert und abgeschnitten. Substrat und Folie werden in die Plattenpresse geführt. Die Presse wird verschlossen und mit dem gewünschten Druck beaufschlagt. Hierbei wird die Lackschicht auf das Substrat übertragen. Nach Öffnen der Presse wird das beschichtete

Substrat aus der Presse gefahren und durch den Trockenkanal geleitet, wodurch die Lackschicht aushärtet. Hierbei kann die Trägerfolie auf dem Substrat verbleiben und als Schutzfolie dienen. Alternativ ist es möglich, die Folie vor dem UV-Kanal abzutrennen.

[0119] Wegen weiterer Details hierzu wird insbesondere auf die Figuren 2 bis 6 der EP 2078618 A2 und die dort gemachten Erläuterungen Bezug genommen.

[0120] Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung:

I. Einsatzmaterialien für strahlungshärtbare Zusammensetzung

[0121]

- Urethanacrylat, verdünnt mit 35 Gew.-% Dipropylenglykoldiacrylat, Funktionalität 2,0: Laromer® UA9065 der BASF SE
- Aliphatisches Urethanacrylat 1, verdünnt mit 35 Gew.-% Dipropylenglykoldiacrylat: Laromer® UA19T der BASF SE
- Aliphatisches Urethanacrylat 2, verdünnt mit 30 Gew.-% Trimethylolpropanformal-Monoacrylat, Funktionalität 1,7: Laromer® UA9033 der BASF SE
- Aliphatisches Urethanacrylat 3, verdünnt mit 30 Gew.-% Hexandioldiacrylat: Laromer® LR 8987 der BASF SE
- Polyesteracrylat 1, Funktionalität 3,3, Hydroxylzahl 70: Laromer® PE9084 der BASF SE
- Polyesteracrylat 2, Funktionalität 3,2, Hydroxylzahl 50: Laromer® PE9074 der BASF SE
- Polyesteracrylat 3, Funktionalität 3,1, Hydroxylzahl 70: Laromer® PE55F der BASF SE
- Polyesteracrylat 4, Funktionalität 2,5, Hydroxylzahl 60, abgemischt mit 20 Gew.-% Tripropylenglykoldiacrylat: Laromer® PE9045 der BASF SE
- Phenoxyethylacrylat: Laromer® POEA der BASF SE
- Trimethylolpropanformal-Monoacrylat: Laromer® LR8887 der BASF SE
- Trimethylolpropantriacrylat: Laromer® TMPTA der BASF SE
- Dipropylenglykoldiacrylat (DPGDA)
- Pyrogene Kieselsäure: ACE Matt TS 100 der Fa. Evonik Industries AG
- Mattierungsmittel auf Basis von Kieselsäure (Syloid ED 80)
- Aluminiumoxid: Alodur ZWSK F320/280 der Fa. Treibacher
- Korund 1: Alodur F280 der Fa. Treibacher
- Korund 2: Alodur F320 der Fa. Treibacher
- Synthetische Kieselsäure: Syloid® RAD 2005 der Fa. Grace
- Synthetische, organisch modifizierte Kieselsäure: Gasil® UV 70C
- Polyethersiloxan: Tego Glide 435 der Fa. Evonik Industries AG
- Entlüfterkonzentrat: Tego Airex 920 der Fa. Evonik
- alpha-Hydroxyalkylphenon: Irgacure® 184 der BASF SE
- Acylphosphinoxid: Irgacure® 2100 der BASF SE
- Phenylglyoxylat: Irgacure® MBF der BASF SE
- Triazin-basierter UV-Absorber: Gemisch aus 2-[4-[(2-Hydroxy-3-dodecyloxypropyl)oxy]-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin und 2-[4-[(2-Hydroxy-3-tridecyloxypropyl)oxy]-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.
- UV-Stabilisator (HALS): Gemisch aus Bis-(1,2,2,5,5-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat 1-(Methyl)-8-(1,2,2,5,5-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat

[0122] Aus den oben genannten Rohstoffen wurden die folgenden strahlungshärtbaren Lackformulierungen 1 bis 7 durch Vermischen hergestellt:

Lackformulierung 1:

Rohstoff	Menge [Gew.%] ¹⁾
Urethanacrylat, verdünnt mit 35 Gew.-% Dipropylenglykoldiacrylat, Funktionalität 2,0	30,0
Polyesteracrylat 1, Funktionalität 3,3	9,0
Trimethylolpropanformalmonoacrylat	9,8
Trimethylolpropantriacrylat	13,0
Aliphatisches Urethanacrylat 2, verdünnt mit 30	8,5

EP 3 046 778 B2

(fortgesetzt)

Rohstoff	Menge [Gew. %] ¹⁾
Gew.-% Trimethylolpropanformal-Monoacrylat, Funktionalität 1,7	
Aluminiumoxid (Korund)	25,0
Entlüfterkonzentrat	0,5
Pyrogene Kieselsäure	1,0
Phenylglyoxylat	1,6
Acylphosphineoxid	0,4
alpha-Hydroxyalkylphenon	1,0
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

Lackformulierung 2:

Rohstoff	Menge [Gew. %] ¹⁾
Urethanacrylat, verdünnt mit 35 Gew.-% Dipropylenglykoldiacrylat, Funktionalität 2,0	37,0
Aliphatisches Urethanacrylat 2, verdünnt mit 30 Gew.-% Trimethylolpropanformal-Monoacrylat, Funktionalität 1,7	24,7
Phenoxyethylacrylat	24,7
Synthetische Kieselsäure	6,0
Synthetische, organisch modifizierte Kieselsäure	2,5
Pyrogene Kieselsäure	1,0
Polyethersiloxan	0,6
Entlüfterkonzentrat	0,5
Phenylglyoxylat	1,0
Acylphosphineoxid	0,2
alpha-Hydroxyalkylphenon	0,9
Benzophenon	0,9
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

Lackformulierung 3:

Rohstoff	Menge [Gew. %] ¹⁾
Polyesteracrylat 2	33,4
Trimethylolpropantriacyrat	14,3
Polyesteracrylat 3	10,3
Trimethylolpropanformalmonoacrylat	10,5
Phenoxyethylacrylat	11,0
Polyesteracrylat 4	10,0
Entlüfterkonzentrat	0,5
Phenylglyoxylat	1,6
Acylphosphineoxid	0,4

EP 3 046 778 B2

(fortgesetzt)

Rohstoff	Menge [Gew. %] ¹⁾
alpha-Hydroxyalkylphenon	1,0
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

Lackformulierung 4::

Rohstoff	Menge [Gew. %] ¹⁾
Aliphatisches Urethanacrylat 3, verdünnt mit 30 Gew.-% Hexandioldiacrylat	80
Dipropylenglycoldiacrylat	10
Silikonentschäumer	0,35
Mattierungsmittel auf Basis von Kieselsäure	7,0
Phenylglyoxylat	1,3
Acylphosphineoxid	1,35
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

Lackformulierung 5:

Rohstoff	Menge [Gew. %] ¹⁾
Urethanacrylat, verdünnt mit 35 Gew.-% Dipropylenglykoldiacrylat, Funktionalität 2,0	26,0
Aliphatisches Urethanacrylat 2, verdünnt mit 30 Gew.-% Trimethylolpropanformalmonoacrylat	8,5
Polyesteracrylat 1	8,0
Trimethylolpropanformalmonoacrylat	7,0
Phenoxyethylacrylat	7,0
Trimethylolpropantriacrylat	11,0
Mattierungsmittel auf Basis von Kieselsäure	5,0
Korund 1	15,0
Korund 2	10,0
Silikonentschäumer	0,3
Rheologieadditiv	0,2
Acylphosphineoxid	2,0
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

Lackformulierung 6:

Rohstoff	Menge [Gew. %] ¹⁾
Aliphatisches Urethanacrylat 1, verdünnt mit 35 Gew.-% Dipropylenglykoldiacrylat	34,0
Aliphatisches Urethanacrylat 2, verdünnt mit 30 Gew.-% Trimethylolpropanformalmonoacrylat	11,5
Polyesteracrylat 1	10,0
Trimethylolpropanformalmonoacrylat	11,0
Phenoxyethylacrylat	10,0
Trimethylolpropantriacrylat	14,0

(fortgesetzt)

Rohstoff	Menge [Gew.%] ¹⁾
Mattierungsmittel auf Basis von Kieselsäure	7,0
Silikonentschäumer	0,3
Acylphosphineoxid	2,0
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

Lackformulierung 7::

Rohstoff	Menge [Gew.%] ¹⁾
Aliphatisches Urethanacrylat 3, verdünnt mit 30 Gew.-% Hexandioldiacrylat	77,0
Hexandioldiacrylat	12,0
Mattierungsmittel auf Basis von Kieselsäure	5,0
Triazin-basierter UV-Absorber	2,0
UV-Stabilisator	1,0
Silikonentschäumer	0,35
Acylphosphineoxid	1,3
Phenylglyoxylat	1,3
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

II. Einsatzmaterialien für Klebstoffzusammensetzung

[0123]

- Selbstvernetzende, wässrige Polyacrylat-Dispersion 1 (50 gew.-%ig): Acronal® A849S der BASF SE
- Selbstvernetzende, wässrige Mehrphasen- Polyacrylat-Dispersion 2 (48 gew.-%ig), Mindestfilmbildetemperatur 50°C;
- Wässrige Polyesterurethandispersion, 40 gew.-%ig, Glasübergangstemperatur < -50°C;
- Wässrige Polyetherurethanacrylat-Dispersion 1 (40 gew.-%ig): Laromer® LR9005 der BASF SE
- Wässrige Polyetherurethanacrylat-Dispersion 2 (40 gew.-%ig): Syntholux® 1014 W der Synthopol Chemie
- Aliphatisches Epoxyacrylat: Laromer® LR 8765 der BASF SE
- Polyethersiloxan-Emulsion: Tego® Wet 270 der Fa. Evonik Industries AG
- Polymeres Fluortensid: Tego® Twin der Fa. Evonik Industries AG
- Benetzungsadditiv 1: Siloxan-Gemini-Tensid
- Benetzungsadditiv 2: Polyethersiloxan
- Carnaubawachsdispersion: CA 30 der Fa. Münzing Liquid Technologies GmbH
- Modifiziertes Polyethylenwachs, wässrige Dispersion: Aquamat® 270 der Fa. Byk Chemie GmbH
- Pyrogene Kieselsäure: ACE Matt TS 100, Fa. Evonik Industries AG
- Mikronisiertes Polyethylenwachs: Aquaflour® 400 der Fa. Byk Chemie GmbH
- Synthetische Kieselsäure: Sylysia der Fa. Finma Chemie
- Wässrige Polyurethan-Dispersion : Ecrothan 90 der Ecronova Polymer GmbH
- Dimethylpolysiloxan: Tego® Glide 482 der Fa. Evonik Industries AG
- Styrol-Acrylat-Copolymer: Acronal® S 813 der BASF SE
- Triethylcitrat: Citrofol Al der Jungbunzlauer GmbH
- alpha-Hydroxyalkylphenon: Irgacure® 184
- Acylphosphinoxid: Irgacure® 2100
- Bisacylphosphinoxid: Irgacure® 819 DW
- Gemisch aus Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexylphenylketon;
- Entschäumer: Siliconbasierte Emulsion;
- Verdicker: Wässrige Verdickerlösung (Vocaflex)

EP 3 046 778 B2

- Wässrige Titandioxidpaste: Luconyl® white 0022 der BASF SE

[0124] Die Herstellung der Klebstoffzusammensetzung 1 erfolgte durch Vermischen der in der folgenden Tabelle angegebenen Bestandteile.

Klebstoffformulierung 1:

Rohstoff	Menge [Gew.-%] ¹⁾
Selbstvernetzende wässrige Polyacrylat-Dispersion 1	39,0
Wässrige Polyetherurethanacrylat-Dispersion 1	16,4
Polyethersiloxan-Emulsion	0,44
Polymeres Fluortensid	0,35
Carnaubawachsdispersion	1,20
Modifiziertes Polyethylenwachs	7,3
Pyrogene Kieselsäure	1,5
Synthetische Kieselsäure	1,3
Mikronisiertes Polyethylenwachs	1,7
Polyurethandispersion	13,0
Dimethylpolysiloxan	0,4
Aliphatisches Epoxyacrylat	6,1
Styrol-Acrylat-Dispersion (50 %ig)	4,4
Triethylcitrat	1,75
alpha-Hydroxyalkylphenon	1,0
Acyolphosphinoxid	0,7
Benzophenon	0,85
Butylglykol	1,0
Wasser	1,0
Aminoalkohol	0,17
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

[0125] Die Herstellung der Klebstoffformulierung 2 erfolgte durch Vermischen der in der folgenden Tabelle angegebenen Bestandteile.

Klebstoffformulierung 2

Rohstoff	Menge [Gew.-%] ¹⁾
Selbstvernetzende wässrige Polyacrylat-Dispersion 2	30,5
Wässrige Polyetherurethanacrylat-Dispersion 2	12,3
Aliphatisches Epoxyacrylat	6,0
Titandioxid-Paste	18,0
Polyethersiloxan-Emulsion	0,5
Polymeres Fluortensid	0,4
Carnaubawachsdispersion	1,2
Modifiziertes Polyethylenwachs	5,8
Synthetische Kieselsäure	3,5

EP 3 046 778 B2

(fortgesetzt)

Rohstoff	Menge [Gew.-%] ¹⁾
Polyurethandispersion	11,0
Styrol-Acrylat-Dispersion (50 %ig)	4,0
Triethylcitrat	1,8
alpha-Hydroxyalkylphenon	1,0
Acylphosphinoxid	1,5
Diacylphosphinoxid	0,5
Butylglykol	1,0
Wasser	1,0
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

[0126] Die Herstellung der Klebstoffformulierung 3 (nicht erfindungsgemäß) erfolgte durch Vermischen der in der folgenden Tabelle angegebenen Bestandteile.

Klebstoffformulierung 3 (nicht erfindungsgemäß)

Rohstoff	Menge [Gew.-%] ¹⁾
Wässrige Polyesterurethan-Dispersion	57,5
Wässrige Polyetherurethanacrylat-Dispersion 1	35,8
Benetzungsadditiv 1	0,1
Benetzungsadditiv 2	0,8
Entschäumer:	0,1
Acylphosphinoxid	0,75
Gemisch aus Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexylphenylketon	2,0
Verdicker	0,05

[0127] Die Herstellung der Klebstoffformulierung 4 erfolgte durch Vermischen der in der folgenden Tabelle angegebenen Bestandteile.

Klebstoffformulierung 4

Rohstoff	Menge [Gew.-%] ¹⁾
Wässrige Polyesterurethan-Dispersion	40,0
Wässrige Polyetherurethanacrylat-Dispersion 1	23,5
Selbstvernetzende, wässrige Mehrphasen-Polyacrylat-Dispersion 2	23,5
Benetzungsadditiv 1	0,1
Benetzungsadditiv 2	0,8

III. Herstellung der erfindungsgemäßen Folienmaterialien:

[0128] In den folgenden Beispielen wurde zur Bestrahlung eine Vorrichtung eingesetzt, bei der die beschichtete bzw. bedruckte Folie mit definierter Vorschubgeschwindigkeit an einer Ga-dotierten Quecksilberstrahler mit der Leistung von 120 W/cm vorbeigeführt wurde.

[0129] Für die Folien der Beispiele 1, 2 und 3 wurde eine UV-härtbare Tiefdruckfarbe auf Basis eines Epoxidacrylats eingesetzt.

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß): Folie zur Anwendung als Farblack im Möbelbereich

[0130] Auf eine ungefärbte Polyethylenterephthalat-Trägerfolie mit einer Schichtdicke von 23 µm wurde die Lackformulierung 4 mit einer Schichtdicke von 40 g/m² aufgebracht. Die so beschichtete Folie wurde zur Gelierung der Lackschicht mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 30 m/min an dem Ga-dotierten Quecksilberstrahler vorbeiführt.

[0131] Anschließend wurde die UV-härtbare Tiefdruckfarbe auf die gelierte Lackschicht aufgebracht. Die so bedruckte Folie wurde zur Härtung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 30 m/min erneut an dem Ga-dotierten Quecksilberstrahler vorbeiführt.

[0132] Dann wurde die Klebstoffformulierung 3 mit einer Schichtdicke von 15 g/m² auf die bedruckte Lackschicht aufgebracht und thermisch getrocknet.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß): Folie zur Anwendung als Farblack im Möbelbereich

[0133] Auf eine ungefärbte Polyethylenterephthalat-Trägerfolie mit einer Schichtdicke von 23 µm wurde die Lackformulierung 5 mit einer Schichtdicke von 70 g/m² aufgebracht. Die so beschichtete Folie wurde zur Gelierung der Lackschicht mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 30 m/min an dem Ga-dotierten Quecksilberstrahler vorbeiführt.

[0134] Anschließend wurde die UV-härtbare Tiefdruckfarbe auf die gelierte Lackschicht aufgebracht. Die so bedruckte Folie wurde zur Härtung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 30 m/min erneut an dem Ga-dotierten Quecksilberstrahler vorbeiführt.

[0135] Dann wurde die Klebstoffformulierung 3 mit einer Schichtdicke von 15 g/m² auf die bedruckte Lackschicht aufgebracht und thermisch getrocknet.

[0136] Auf eine ungefärbte Polyethylenterephthalat-Trägerfolie mit einer Schichtdicke von 23 µm wurde die Lackformulierung 6 mit einer Schichtdicke von 40 g/m² aufgebracht. Die so beschichtete Folie wurde zur Gelierung der Lackschicht mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 30 m/min an dem Ga-dotierten Quecksilberstrahler vorbeiführt.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß): Folie zur Anwendung als Klarlack im Möbelbereich

[0137] Dann wurde die Klebstoffformulierung 3 mit einer Schichtdicke von 15 g/m² auf die bedruckte Lackschicht aufgebracht und thermisch getrocknet.

[0138] Auf eine ungefärbte Polyethylenterephthalat-Trägerfolie mit einer Schichtdicke von 23 µm wurde die Lackformulierung 7 mit einer Schichtdicke von 45 g/m² aufgebracht. Die so beschichtete Folie wurde zur Gelierung der Lackschicht mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 30 m/min an dem Ga-dotierten Quecksilberstrahler vorbeiführt.

[0139] Anschließend wurde die UV-härtbare Tiefdruckfarbe auf die gelierte Lackschicht aufgebracht. Die so bedruckte Folie wurde zur Härtung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 30 m/min erneut an dem Ga-dotierten Quecksilberstrahler vorbeiführt.

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß): Folie zur Anwendung als Farblack im Außenbereich

[0140] Dann wurde die Klebstoffformulierung 3 mit einer Schichtdicke von 15 g/m² auf die bedruckte Lackschicht aufgebracht und thermisch getrocknet.

IV. Prüfung der Folienmaterialien:

a) Prüfung der Vernetzung der Klebeschicht

[0141]

Rohstoff	Menge [Gew.-%] ¹⁾
Entschäumer:	0,1
Acylphosphinoxid	1,0
Phenylglyoxylat	1,0
1)bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung	

[0142] Die Folie aus Beispiel 3 wurde mittels einer beheizten Walze (180°C, Objekttemperatur maximal 50°C) auf eine Buchenholzplatte kaschiert. Anschließend wurde die so kaschierte Folie durch Verbeiführen der kaschierten Seite

mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 m/min an zwei UV-Strahlern (Quecksilberstrahler und Ga-dotierter Quecksilberstrahler) mit jeweils einer Leistung von 120 W/cm durch die Folie bestrahlt.

[0143] Die so erhaltene Probe wurde mittels ATR-FTIR-Spektroskopie unter Verwendung eines FT-IR Spektrometers der Fa. Nicolet (Nicolet 380) und eines Golden Gate® Probenkopfs untersucht. Im Vergleich zu einer nicht bestrahlten Probe war ein signifikanter Rückgang der für Acrylat-Gruppen charakteristischen Absorptionsbanden bei 810 cm⁻¹ (> 40 %) und 1410 cm⁻¹ (> 30 %) zu erkennen.

b) Prüfung der Stabilität der Beschichtung

[0144] Es wurden die folgenden Prüfungen vorgenommen:

P1: Beständigkeit gegen Wassereinwirkung (24 h) nach DIN 68861-1:2011-01. Die Bewertung erfolgte auf einer Skala von 1 (schlecht) bis 5 (gut).

P2: Beständigkeit gegen Ethanoleinwirkung (6 h) nach DIN 68861-1:2011-01. Die Bewertung erfolgte auf einer Skala von 1 (schlecht) bis 5 (gut).

P3: Beständigkeit gegen Einwirkung von Ethylacetat (10 s) nach DIN 68861-1:2011-01. Die Bewertung erfolgte auf einer Skala von 1 (schlecht) bis 5 (gut).

P4: Prüfung mit dem Hamberger Hobel: Hierzu wird ein münzähnlicher Prüfkörper in vorgegebenem Winkel mit variabler Kraft über die zu prüfende Oberfläche gezogen. Das Prüfgerät erlaubt eine stufenlose Einstellung der applizierten Kraft. Angegeben wird die Kraft in Newton bei der gerade noch keine Beschädigung der Oberfläche zu erkennen ist.

P5: Kratzbeständigkeit im Diamant-Test nach EN 438-2:2005. Angegeben ist der Zahlenwert der höchsten angewendeten Kraft, die keinen durchgehenden Oberflächenkratzer hinterlässt.

P6: Der Gitterschnitttest erfolgte nach DIN EN ISO 2409:2013. Die Bewertung erfolgte auf einer Skala von GT 0 (gute Haftung) bis GT 5 (sehr starkes Abplatzen der Beschichtung).

P7: Abriebbeständigkeit nach der Falling Sand Methode nach DIN EN 14354:2005-03

P8: Abriebbeständigkeit nach der S24-Methode nach DIN 13329:2013-12

[0145] Die Ergebnisse der Prüfungen P1 - P8 sind in der Tabelle P zusammengefasst.

Probe 1:

[0146] Die Folie aus Beispiel 1 wurde mittels einer beheizten Walze (180°C, Objekttemperatur maximal 50°C) bei konstantem Anpressdruck auf eine MDF-Platte kaschiert. Anschließend wurde die so kaschierte Platte durch Vorbeiführen der kaschierten Seite mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 m/min an zwei UV-Strahlern (Quecksilberstrahler und Ga-dotierter Quecksilberstrahler) mit jeweils einer Leistung von 120 W/cm durch die Folie bestrahlt. Anschließend wurde die Trägerfolie entfernt.

Vergleichsprobe V1:

[0147] Zu Vergleichszwecken wurde die Folie aus Beispiel 1 mittels einer beheizten Walze (180°C, Objekttemperatur maximal 50°C) bei dem gleichen Anpressdruck auf eine MDF-Platte kaschiert, wobei jedoch keine anschließende Bestrahlung vorgenommen wurde.

Probe 2:

[0148] Die Herstellung erfolgte in Analogie zur Herstellung der Probe 1, wobei man anstelle der Folie aus Beispiel 1 die Folie aus Beispiel 2 verwendete.

Vergleichsprobe V2:

[0149] Die Herstellung erfolgte in Analogie zur Herstellung der Vergleichsprobe V1, wobei man anstelle der Folie aus Beispiel 1 die Folie aus Beispiel 2 verwendete.

Probe 3:

[0150] Die Folie aus Beispiel 3 wurde mittels einer beheizten Walze (180°C, Objekttemperatur maximal 50°C) bei konstantem Anpressdruck auf eine Buchenholzplatte kaschiert. Anschließend wurde die so kaschierte Platte durch Vorbeiführen der kaschierten Seite mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 m/min an zwei UV-Strahlern (Quecksilberstrahler und Ga-dotierter Quecksilberstrahler) mit jeweils einer Leistung von 120 W/cm durch die Folie bestrahlt. Anschließend wurde die Trägerfolie entfernt.

Vergleichsprobe V3:

[0151] Zu Vergleichszwecken wurde die Folie aus Beispiel 3 mittels einer beheizten Walze (180°C, Objekttemperatur maximal 50°C) bei dem gleichen Anpressdruck auf eine Buchenholzplatte kaschiert, wobei jedoch keine anschließende Bestrahlung vorgenommen wurde.

Probe 4:

[0152] Die Folie aus Beispiel 43 wurde mittels einer beheizten Walze (180°C, Objekttemperatur maximal 50°C) bei konstantem Anpressdruck auf eine PVC-Platte kaschiert. Anschließend wurde die so kaschierte Platte durch Vorbeiführen der kaschierten Seite mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 15 m/min an zwei UV-Strahlern (Quecksilberstrahler und Ga-dotierter Quecksilberstrahler) mit jeweils einer Leistung von 120 W/cm durch die Folie bestrahlt. Anschließend wurde die Trägerfolie entfernt.

Vergleichsprobe V4:

[0153] Zu Vergleichszwecken wurde die Folie aus Beispiel 4 mittels einer beheizten Walze (180°C, Objekttemperatur maximal 50°C) bei dem gleichen Anpressdruck auf eine PVC-Platte kaschiert, wobei jedoch keine anschließende Bestrahlung vorgenommen wurde.

Tabelle P: Ergebnisse der Prüfungen P1 - P8

Probe	UV-Härtung	P1	P2	P3	P4 [N]	P5 [N]	P6	P7 [Umin ⁻¹]	P8 [Umin ⁻¹]
1	Ja	5	5	5	20	1,2	GT0	n.b.	n.b.
2	Ja	5	5	5	19	1,0	GT0	620	1600
3	Ja	5	5	5	18	1,1	GT0	n.b.	n.b.
4	Ja	5	5	5	19	1,3	GT1	n.b.	n.b.
V1	nein	4-5	5	5	13	0,7	GT5	n.b.	n.b.
V2	nein	4-5	4-5	5	14	0,6	GT4	630	1550
V3	nein	4	4	5	13	0,7	GT4	n.b.	n.b.
V4	nein	5	5	5	13	0,7	GT3	n.b.	n.b.

[0154] Die nicht erfindungsgemäßen Ergebnisse zeigen, dass eine gute Haftung nur dann erreicht werden kann, wenn die Klebschicht einen strahlungshärtbaren Bestandteil enthält, der durch Bestrahlung mit UV-Strahlung nach dem Kaschieren vernetzt wird.

Patentansprüche

1. Thermotransferfolie (1), umfassend:

a) eine Trägerfolie (2),
 b) wenigstens eine auf der Trägerfolie (2) angeordnete Lackschicht (3),
 c) wenigstens eine heißsiegelbare, polymere Klebeschicht (4),
 wobei die Lackschicht auf einer nicht-wässrigen, strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzung basiert, die
 5 wenigstens 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, härtbare Bestandteile enthält,
 die ausgewählt sind unter organischen Oligomeren, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen
 und Gemischen dieser Oligomere mit Monomeren, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung
 aufweisen
 und wobei die heißsiegelbare polymere Klebeschicht (4) wenigstens einen strahlungshärtbaren Bestandteil
 10 enthält, der ausgewählt ist unter organischen Oligomeren und Polymeren, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen, wobei die Klebeschicht (4) auf wenigstens zwei wässrigen Polymerdispersionen basiert,
 wobei wenigstens eine Polymerdispersion ein durch UV-Strahlung härtpolymers Polymer in dispergierter Form enthält und wobei wenigstens eine weitere Polymerdispersion ein selbstvernetzendes Polymer in dispergierter Form enthält.

2. Thermotransferfolie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die strahlungshärtbare Zusammensetzung, welche die Lackschicht bildet, 1,5 bis 8 mol ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro kg der Zusammensetzung enthält.
3. Thermotransferfolie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oligomere in der strahlungshärtbaren Zusammensetzung, welche die Lackschicht bildet, im Mittel 1,5 bis 10, insbesondere 2 bis 8 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen.
4. Thermotransferfolie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in den Oligomeren und den Monomeren der strahlungshärtbaren Zusammensetzung, welche die Lackschicht bildet, in Form von Acryl- oder Methacrylgruppen vorliegen.
5. Thermotransferfolie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oligomere der strahlungshärtbaren Zusammensetzung, welche die Lackschicht bildet, ausgewählt sind unter Polyester(meth)acrylaten, Polyester(meth)acrylaten, Epoxid(meth)acrylaten, Urethan(meth)acrylaten, ungesättigten Polyesterharzen und deren Gemischen.
6. Thermotransferfolie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die strahlungshärtbare, flüssige Zusammensetzung wenigstens einen Photoinitiator enthält, der eine Absorptionsbande mit einem Maximum $\lambda_{\max}$ im Bereich von 220 bis 420 nm aufweist.
7. Thermotransferfolie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lackschicht (3) eine Schichtdicke von 10 bis 120 μm aufweist.
8. Thermotransferfolie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zwischen der Lackschicht (3) und der Klebeschicht (4) eine Dekorschicht aufweist.
9. Verfahren zur Herstellung einer Thermotransferfolie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend:
 - i. das Aufbringen der nicht-wässrigen, strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzung, wobei man eine durch energiereiche Strahlung härtbare Beschichtung erhält;
 - ii. Bestrahlung der in Schritt i. erhaltenen härtbaren Beschichtung mit energiereicher Strahlung, wobei man die Lackschicht (3) erhält;
 - iii. gegebenenfalls Aufbringen einer Dekorschicht auf die härtbare Beschichtung oder auf die Lackschicht (3); und
 - iv. Aufbringen der heißsiegelbaren, polymeren Klebeschicht (4).
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Bestrahlung der durch energiereiche Strahlung härtbaren Beschichtung vor dem Aufbringen der Klebeschicht und vor dem optionalen Aufbringen der Dekorschicht erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei die Bestrahlung der durch energiereiche Strahlung härtbaren Beschichtung so erfolgt, dass nur eine teilweise Polymerisation der in der nicht-wässrigen, strahlungshärtbaren, flüssigen Zusammensetzung enthaltenen ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen erfolgt.

12. Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen von Gegenständen, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Aufbringen der Thermotransferfolie (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit der Klebeschicht auf die zu beschichtende Oberfläche;
- b) Heißsiegeln der Transferfolie, wobei man eine mit der Transferfolie beschichtete Oberfläche erhält;
- c) Bestrahlung der mit der Transferfolie beschichteten Oberfläche mit UV- oder Elektronenstrahlung;
- d) gegebenenfalls Ablösen der Trägerfolie (2).

13. Verwendung von Thermotransferfolien nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Trockenlackierung von Gegenständen.

Claims

1. A thermal transfer foil (1) comprising:

- a) a backing foil (2),
 - b) at least one layer (3) of coating material arranged on the backing foil (2),
 - c) at least one heat-sealable, polymeric adhesive layer (4),
- where the layer of coating material is based on a non-aqueous, radiation-curable, liquid composition which comprises at least 60% by weight, based on the total weight of the composition, of curable constituents selected from organic oligomers which have ethylenically unsaturated double bonds and mixtures of said oligomers with monomers which have at least one ethylenically unsaturated double bond,
- and where the heat-sealable polymeric adhesive layer (4) comprises at least one radiation-curable constituent which is selected from organic oligomers and polymers which have ethylenically unsaturated double bonds,
- where the adhesive layer (4) is based on at least two aqueous polymer dispersions, where at least one polymer dispersion comprises a UV-radiation-curable polymer in dispersed form, and where at least one other polymer dispersion comprises a self-crosslinking polymer in dispersed form.

2. The thermal transfer foil according to claim 1, wherein the radiation-curable composition which forms the layer of coating material comprises from 1.5 to 8 mols of ethylenically unsaturated double bonds per kg of the composition.

3. The thermal transfer foil according to any of the preceding claims, wherein the oligomers in the radiation-curable composition which forms the layer of coating material have an average of from 1.5 to 10, in particular from 2 to 8, ethylenically unsaturated double bonds per molecule.

4. The thermal transfer foil according to any of the preceding claims, wherein the ethylenically unsaturated double bonds in the oligomers and in the monomers of the radiation-curable composition which forms the layer of coating material take the form of acrylic or methacrylic groups.

5. The thermal transfer foil according to any of the preceding claims, wherein the oligomers of the radiation-curable composition which forms the layer of coating material are selected from the following: polyether (meth)acrylates, polyester (meth)acrylates, epoxy (meth)acrylates, urethane (meth)acrylates, unsaturated polyester resins, and mixtures of these.

6. The thermal transfer foil according to any of the preceding claims, wherein the radiation-curable liquid composition comprises at least one photoinitiator which has an absorption band with a maximum $\lambda_{\max}$ in the range from 220 to 420 nm.

7. The thermal transfer foil according to any of the preceding claims, wherein the thickness of the layer (3) of coating material is from 10 to 120 μm .

8. The thermal transfer foil according to any of the preceding claims, which has a decorative layer between the layer (3) of coating material and the adhesive layer (4).

9. A process for the production of a thermal transfer foil according to any of the preceding claims, comprising:

- i. the application of the non-aqueous, radiation-curable, liquid composition, where a coating curable by high-energy radiation is obtained;

- ii. irradiation, by high-energy radiation, of the curable coating obtained in step i., where the layer (3) of coating material is obtained;
- iii. optionally application of a decorative layer to the curable coating or to the layer (3) of coating material; and
- iv. application of the heat-sealable, polymeric adhesive layer (4).

10. The process according to claim 9, where the irradiation of the coating curable by high-energy radiation takes place before the application of the adhesive layer and before the optional application of the decorative layer.

11. The process according to claim 9 or 110, where the manner of irradiation of the coating curable by high-energy radiation is such as to cause only partial polymerization of the ethylenically unsaturated double bonds comprised in the non-aqueous, radiation-curable, liquid composition.

12. A process for the coating of surfaces of articles, comprising the following steps:

- a) application of the thermal transfer foil (1) according to any of claims 1 to 8 with the adhesive layer to the surface to be coated;
- b) heat-sealing of the transfer foil, where a surface coated with the transfer foil is obtained;
- c) irradiation, with UV radiation or electron beams, of the surface coated with the transfer foil;
- d) optionally release of the backing foil (2).

13. The use of thermal transfer foils according to any of claims 1 to 8 for the dry coating of articles.

Revendications

1. Film de transfert thermique (1), comprenant:

- a) un film support (2),
 - b) au moins une couche de vernis (3) agencée sur le film support (2),
 - c) au moins une couche adhésive polymère thermoscellable (4),
- la couche de vernis étant à base d'une composition liquide non aqueuse durcissable par rayonnement qui contient au moins 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de constituants durcissables qui sont choisis parmi les oligomères organiques qui comprennent des doubles liaisons éthyléniquement insaturées et les mélanges de ces oligomères avec des monomères qui comprennent au moins une double liaison éthyléniquement insaturée,
- et la couche adhésive polymère thermoscellable (4) contenant au moins un constituant durcissable par rayonnement qui est choisi parmi les oligomères organiques et les polymères qui comprennent des doubles liaisons éthyléniquement insaturées,
- la couche adhésive (4) étant à base d'au moins deux dispersions aqueuses de polymère, au moins une dispersion de polymère contenant un polymère durcissable par rayonnement UV sous forme dispersée et au moins une autre dispersion de polymère contenant un polymère auto-réticulant sous forme dispersée.

2. Film de transfert thermique selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la composition durcissable par rayonnement qui forme la couche de vernis contient 1,5 à 8 moles de doubles liaisons éthyléniquement insaturées par kg de la composition.

3. Film de transfert thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les oligomères dans la composition durcissable par rayonnement qui forme la couche de vernis comprennent en moyenne 1,5 à 10, notamment 2 à 8, doubles liaisons éthyléniquement insaturées par molécule.

4. Film de transfert thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les doubles liaisons éthyléniquement insaturées dans les oligomères et les monomères de la composition durcissable par rayonnement qui forme la couche de vernis se présentent sous la forme de groupes acryle ou méthacryle.

5. Film de transfert thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les oligomères de la composition durcissable par rayonnement qui forme la couche de vernis sont choisis parmi les polyéther-(méth)acrylates, les polyester-(méth)acrylates, les époxyde-(méth)acrylates, les uréthane-(méth)acrylates, les résines de polyester insaturées et leurs mélanges.

6. Film de transfert thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition liquide durcissable par rayonnement contient au moins un photoinitiateur qui présente une bande d'absorption ayant un maximum λ_{max} dans la plage allant de 220 à 420 nm.

7. Film de transfert thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche de vernis (3) présente une épaisseur de couche de 10 à 120 μm .

8. Film de transfert thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend une couche décorative entre la couche de vernis (3) et la couche adhésive (4).

9. Procédé de fabrication d'un film de transfert thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant:

- i. l'application de la composition liquide non aqueuse durcissable par rayonnement, un revêtement durcissable par un rayonnement riche en énergie étant obtenu;
- ii. l'exposition du revêtement durcissable obtenu à l'étape i. à un rayonnement riche en énergie, la couche de vernis (3) étant obtenue;
- iii. éventuellement l'application d'une couche décorative sur le revêtement durcissable ou sur la couche de vernis (3); et
- iv. l'application de la couche adhésive polymère thermoscellable (4).

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'exposition du revêtement durcissable par un rayonnement riche en énergie a lieu avant l'application de la couche adhésive et avant l'application éventuelle de la couche décorative.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 110 dans lequel l'exposition du revêtement durcissable par un rayonnement riche en énergie a lieu de sorte que seule une polymérisation partielle des doubles liaisons éthyléniquement insaturées contenues dans la composition liquide non aqueuse durcissable par rayonnement ait lieu.

12. Procédé de revêtement de surfaces d'objets, comprenant les étapes suivantes :

- a) l'application du film de transfert thermique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 avec la couche adhésive sur la surface à revêtir;
- b) le thermoscellage du film de transfert, une surface revêtue avec le film de transfert étant obtenue;
- c) l'exposition de la surface revêtue avec le film de transfert à un rayonnement UV ou à un faisceau d'électrons;
- d) éventuellement le décollement du film support (2).

13. Utilisation de films de transfert thermique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour le vernissage à sec d'objets.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 573676 A **[0004]**
- EP 1702767 A **[0004]**
- EP 1970215 A **[0005]**
- EP 0210620 A **[0005]**
- EP 2078618 A **[0005]**
- EP 2078618 A2 **[0102] [0119]**