

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2012 (27.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/175427 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 7/04 (2006.01) **C09D 7/12** (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01) **B65D 65/42** (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) **C08K 3/34** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/061487

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juni 2012 (15.06.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11170551.3 20. Juni 2011 (20.06.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EGGER, Holger** [DE/DE]; Takustraße 41a, 50825 Köln (DE). **SCHMIDT, Axel** [DE/SG]; 63 Chulia Street OCBC Centre E, Singapur 049514 (SG). **SOMMER, Stefan** [DE/DE]; Sürderstr. 9, 51375 Leverkusen (DE). **KRUEGER, Lars** [DE/DE]; Zündhütchenweg 40, 51373 Leverkusen (DE). **DOSTERT, Elvira** [DE/DE]; Freiburger Str. 1, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH**; Creative Campus Monheim, Geb. 4865, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: PRODUCTION OF FILMS HAVING FLEXIBLE BARRIER COATINGS CONTAINING PHYLLOSILICATES

(54) Bezeichnung : HERSTELLUNG VON FOLIEN MIT FLEXIBLEN BARRIEREBESCHICHTUNGEN ENTHALTEND SCHICHTSILICATE

(57) Abstract: The invention relates to the wet-chemical production of films having flexible, transparent barrier coatings based on mixtures of radiation-curable polymer compositions and phyllosilicates as well as to coated plastic films produced according to said method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die nasschemische Herstellung von Folien mit flexiblen, transparenten Barrierebeschichtungen basierend auf Mischungen enthaltend strahlenhärtbare Polymerzusammensetzungen und Schichtsilicate sowie nach diesem Verfahren hergestellte beschichtete Kunststofffolien.



WO 2012/175427 A2

Herstellung von Folien mit flexiblen Barrierebeschichtungen enthaltend Schichtsilicate

Die vorliegende Erfindung betrifft die nasschemische Herstellung von Folien mit flexiblen, transparenten Barrierebeschichtungen basierend auf Mischungen enthaltend strahlenhärtbare Polymerzusammensetzungen und Schichtsilicate sowie nach diesem Verfahren hergestellte beschichtete Kunststofffolien.

Viele Materialien müssen für den Einsatz von einer ganzen Reihe von Anwendungen (von Getränkeverpackungen bis hin zu OLEDs) Barriereigenschaften gegenüber verschiedenen Stoffen, insbesondere Gasen wie beispielsweise Sauerstoff oder Kohlendioxid aufweisen. Darüber hinaus ist es in vielen dieser Anwendungen wichtig, dass diese Barrierschichten transparent und flexibel sind.

Häufig erfolgt die Aufbringung solcher Barrierematerialien als Schicht auf ein Substrat. Eine gängige Methode nach dem Stand der Technik ist das Aufdampfen von meist oxidischen oder nitridischen Metallverbindungen wie beispielsweise Aluminiumoxiden oder Siliziumoxynitriden, um besonders gute Barriereigenschaften von deutlich weniger als $10^{-2} \text{ cm}^3/(\text{m}^2\text{dbar})$ zu erzielen. Besondere Hochbarriereeffekte kann man zum Beispiel erzielen, indem man mehrschichtige Aufbauten benutzt, gegebenenfalls auch in Kombination mit polymeren Materialien. Beispiele für solche Barriersysteme sind unter anderem in DE-A 10 2009 000 449, US-A 2010/0151209 oder WO-A 2009/082133 beschrieben. Nachteil derartiger Verfahren ist der hohe Aufwand zum Aufbringen der Mehrschichtsysteme, die geringe Flexibilität der anorganischen Barrierebeschichtungen sowie die Anfälligkeit gegenüber Fehlstellen, die schwer zu detektieren, jedoch entsprechend dem Liebig'schen Fass wesentlich für die Effizienz der Barriereleistung sind.

Eine Verringerung der Barrierewerte von Polymer substraten kann nasschemisch über den Einsatz von nanoskaligen Füllstoffen in Polymer-Nanokompositen erreicht werden. Einen Überblick über Anwendungen solcher Nanocomposit-Materialien gibt z.B. der Reviewartikel „Polymer layered silicate nanocomposites: a review“ von V. Mittal in Materials 2(3), (2009) 992. In der Regel werden mit solchen Nanocomposit-Materialien aber lediglich Barrierewerte von mehr als $1 \text{ cm}^3/(\text{m}^2\text{dbar})$ erreicht (normiert auf $100 \mu\text{m}$ Schichtdicke).

Durch einen Layer-by-layer-Assembly-Prozess (LbL-Prozess) erzeugen Kotov et al. beispielsweise besonders stabile freistehende, d.h. substratfreie, Schichtsilicat-PVA-Filme (Science 318 (2007) 80), geben allerdings keine Barriereigenschaften dieser Filme an. Derartige Schichten weisen aber den Nachteil auf, dass das wasserlösliche Polyvinylalkohol (PVA) nachträglich aus diesen Schichten herausgelöst werden kann, wodurch die Filme beschädigt und damit auch deren Barriereeigenschaft zerstört werden. Durch Herstellung mittels eines LbL-Prozesses können auch Sauerstoffbarrierschichten aus Schichtsilicaten und kationischem Polyacrylamid auf einer

Polyethylenterephthalat-Folie hergestellt werden. So beschreiben beispielsweise Grunlan et al. (Thin Solid Films 516 (2008) 4819) eine Reduktion der Sauerstoffbarriere von 8,559 auf unter 0,005 cm³/(m²dbar) mit einer 571 nm dicken Beschichtung bestehend aus 30 aufgetragenen Schichten. Ein solcher Prozess ist aber aufgrund der großen Zahl an erforderlichen Schichten
5 extrem aufwändig und daher großtechnisch kaum anwendbar.

Sehr gute Barriereigenschaften - vor allem gegen Sauerstoff - können auch erzielt werden, wenn die Barrierschichten zu einem Großteil aus impermeablen Schichtsilicaten besteht. So werden in EP-A 1 918 250 freistehende, (substratfreie) transparente und flexible Barrierschichten aus natürlichen Schichtsilicaten und filmbildenden Polymeren offenbart. Die Barrierschichten werden
10 aus wässriger Lösung aufgebracht und anschließend getrocknet. Dabei beträgt der Schichtsilicatanteil mindestens 70 Gew.-% in Bezug auf die fertige Barrierebeschichtung. Es können damit Permeationskoeffizienten bis zu 0,017 cm³/(m² d bar) bei 10 µm Schichtdicke erreicht werden. Der Prozess ist aber dahingehend nachteilig, dass auch hier die eingesetzten wasserlöslichen Polymere nachträglich aus diesen Schichten herausgelöst werden können, wodurch
15 die Beschichtungen beschädigt und damit auch deren Barriereeigenschaft zerstört werden.

Es bestand demnach weiterhin Bedarf an einem einfachen nasschemischen Verfahren zur Aufbringung von flexiblen Barrierebeschichtungen mit insbesondere verbesserter Sauerstoffbarriere sowie derart hergestellten beschichteten Kunststofffolien, die die vorangehend genannten Nachteile nicht aufweisen.

Die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, bestand demnach darin, ein einfaches nasschemisches Verfahren zur Beschichtung von Kunststofffolien mit Barrierebeschichtungen aufzufinden, bei welchem die Barrierschichten eine gute Barriereeigenschaft, insbesondere eine gute Sauerstoffbarriereeigenschaft, sowie gute Flexibilität aufweisen. Insbesondere sollten die beschichteten Folien transparent und flexibel sein. Außerdem sollten die Barrierebeschichtungen
20 eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen haben, insbesondere sollten sie nicht durch den Einfluss von Wasser durch Herauslösen einzelner Bestandteile zerstört werden.

Diese Aufgabe wird überraschend durch ein Verfahren zur Herstellung einer beschichteten Kunststoffolie gelöst, bei dem zunächst ein Schichtsilicat in einem polaren Lösungsmittel dispergiert und dabei bevorzugt exfoliert wird, anschließend diese Dispersion mit einer Dispersion
30 oder Lösung eines vernetzbaren Polymeren in einem polaren Lösungsmittel zusammengeführt wird, wobei in der beim Zusammenführen erhaltenen Dispersion das Gewichtsverhältnis des Schichtsilikats zu dem oder den vernetzbaren Polymer(en) größer oder gleich 45 : 55 und kleiner oder gleich 95 : 5 ist, und anschließend eine Kunststoffolie mit dieser Dispersion beschichtet und getrocknet und die Beschichtung dann vernetzt wird.

- 3 -

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffolie mit wenigstens einer Barrierebeschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass

- A) eine Dispersion wenigstens eines Schichtsilikats in einem polaren Lösungsmittel hergestellt wird,
- 5 B) die in Schritt A) erhaltene Dispersion mit einer Dispersion oder Lösung wenigstens eines vernetzbaren Polymeren in einem polaren Lösungsmittel zusammengeführt wird, wobei in der beim Zusammenführen erhaltenen Dispersion das Gewichtsverhältnis des Schichtsilikats zu dem oder den vernetzbaren Polymeren größer oder gleich 45 : 55 und kleiner oder gleich 95 : 5 ist,
- 10 C) eine Kunststoffolie mit der in Schritt B) erhaltenen Dispersion beschichtet wird,
- D) die in Schritt C) erhaltene beschichtete Kunststoffolie getrocknet wird, und
- E) die Beschichtung der in Schritt D) erhaltenen beschichteten Kunststoff vernetzt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich über ein einfaches nasschemisches Verfahren Kunststoffolien mit guten Sauerstoffbarriere-Beschichtungen herstellen, die zudem gute
15 Flexibilität und Transparenz aufweisen. Durch die Vernetzung der in den Beschichtungen enthaltenen Polymere werden die Schichtsilikate effektiv in die Polymermatrix eingebettet, was nicht nur einen positiven Einfluss auf die Barriereeigenschaften hat, sondern zudem auch eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen bewirkt. So können die Beschichtungen insbesondere nicht durch den Einfluss von Feuchtigkeit durch Herauslösen der
20 Polymerkomponenten zerstört werden.

Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Schichtsilicat kann es sich um ein natürliches oder synthetisches Schichtsilicat handeln.

Schichtsilicate sind eine Untergruppe der Silicatmineralien. In Schichtsilicaten liegen unter anderem SiO_4 -Tetraeder zu Schichten mit der Zusammensetzung Si_2O_5 vernetzt vor. Weiter liegen
25 diese Tetraederschichten in den vorgenannten Schichtsilicaten mit sogenannten Oktaederschichten im Wechsel vor. In diesen sogenannten Oktaederschichten liegen Kationen umgeben von Hydroxidionen und/oder Sauerstoff in Oktaederanordnung vor. Man unterscheidet üblicherweise zwischen Zweischichtsilicaten und Dreischichtsilicaten. In Zweischichtsilicaten ist jeweils eine Tetraederschicht mit einer Oktaederschicht verbunden, in den Dreischichtsilicaten eine
30 Oktaederschicht mit zwei Tetraederschichten verbunden.

Durch die vorgenannten Schichten entstehen im Schichtsilicat zweidimensionale Strukturen, die untereinander durch elektrostatische Wechselwirkung zusammengehalten werden. Die eigentlichen

Schichten sind selber meist partiell negativ geladen und die Ladungen werden durch zusätzliche Kationen in den Zwischenräumen der jeweiligen Schichten ausgeglichen. Diese zusätzlichen Kationen sind zu unterscheiden von den vorgenannten Kationen in den Oktaederschichten. Viele Schichtsilicate können in Wasser gut gequollen und/oder dispergiert werden. Diesen Prozess bezeichnet man als Exfolierung – oftmals wird in der Literatur auch der Begriff Delamination synonym verwendet.

Bevorzugt werden die in Schritt A) eingesetzten Schichtsilicate bei der Dispergierung in dem polaren Lösungsmittel exfoliert.

Bei den Schichtsilicaten kann es sich um modifizierte oder nicht modifizierte Schichtsilicate handeln. Bevorzugt sind nicht modifizierte Schichtsilicate.

In bevorzugten Ausführungsformen handelt es sich bei dem Schichtsilicat um ein natürliches oder synthetisches Schichtsilicat mit einem Aspektverhältnis von weniger als 400, bevorzugt von weniger als 200, besonders bevorzugt von 50 bis 150.

Nicht modifizierte Schichtsilicate, die für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt eingesetzt werden können, sind beispielsweise solche des Mineraltyps Montmorillonit, wie als Hauptbestandteil im Bentonit enthalten, bzw. der Bentonit selbst. Außerdem können sowohl synthetische als auch natürlich vorkommende Schichtsilicate eingesetzt werden, wie die Schichtsilicate bzw. Tonminerale bzw. Tonmineral enthaltende Allevaridit, Amesit, Beidellit, Bentonit, Fluorhectorit, Fluorvermiculit, Glimmer, Halloysit, Hectorit, Illit, Montmorillonit, Muscovit, Nontronit, Palygorskit, Saponit, Sepiolit, Smectit, Stevensit, Talkum, Vermiculit, und synthetische Talkum-Typen und die Alkalisilikate Maghemit, Magadiit, Kenyait, Makatit, Silinait, Grumantit, Revidit sowie deren hydratisierte Formen und die zugehörigen kristallinen Kieselsäuren oder andere anorganische Schichtverbindungen wie Hydrotalcite, Doppelhydroxide und Heteropolysäuren.

Bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Schichtsilicat um ein synthetisches Schichtsilicat, besonders bevorzugt um einen synthetischen Smectit. Bei den Smectiten handelt es sich um Dreischichtsilicate, die zur Gruppe der Tonmineralien gehören. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um einen Hectorit.

Als polares Lösungsmittel für Schritt A) können bevorzugt Wasser, mit Wasser mischbare Lösungsmittel, verdünnte wässrige Säuren oder Basen und/oder deren Mischungen verwendet werden.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem polaren Lösungsmittel in Schritt A) um Wasser, wenigstens einen Alkohol, wenigstens ein Keton oder eine Mischung enthaltend Wasser,

wenigstens einen Alkohol und/oder wenigstens ein Keton. Bei den Alkoholen handelt es sich vorzugsweise um wasserlösliche Alkohole. Bevorzugt sind dies C₁-C₅-Alkohole, wie z.B. Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol und 2-Methyl-1-butanol. Bei den Ketonen handelt es sich vorzugsweise um Acteon, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cylohexanon. Es kommen aber ebenfalls polare Lösungsmittel wie Amide, wie z.B. Dimethylformamid oder Dimethylacetamid oder sonstige cyclische Verbindungen, wie z.B. N-Methyl-pyrrolidon, gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren der vorangehend genannten polaren Lösungsmittel in Frage.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem polaren Lösungsmittel in Schritt A) um Wasser oder eine Mischung enthaltend wenigstens 50 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt um Wasser oder eine Mischung enthaltend wenigstens 80 Gew.-% Wasser.

Die in Schritt A) erhaltene Dispersion enthält bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1,0 bis 5 Gew.-% Schichtsilikat, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

Die in Schritt B) eingesetzte Dispersion wenigstens eines vernetzbaren Polymeren in einem polaren Lösungsmittel enthält bevorzugt 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% vernetzbare(s) Polymer(e), bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

Bei dem vernetzbaren Polymer in Schritt B) kann es sich um ein Polymer handeln, welches strahlenvernetzbar, thermisch vernetzbar oder auch durch andere Art und Weise vernetzbar ist. Bevorzugt als vernetzbare Polymere sind strahlenvernetzbare oder thermisch vernetzbare Polymere, ganz besonders bevorzugt strahlenvernetzbare Polymere.

Voranehend und im Folgenden werden die Begriffe strahlenvernetzbar und strahlenhärtbar gleichbedeutend verwendet.

Bei dem vernetzbaren Polymer in Schritt B) kann es sich bevorzugt um ein solches handeln, welches kationische und/oder anionische Gruppen trägt. Es kann sich aber auch um ein Polymer ohne derartige kationische und/oder anionische Gruppen handeln. Bevorzugt wird in Schritt B) wenigstens ein vernetzbares Polymer, bevorzugt strahlenvernetzbares Polymer mit anionischen Gruppen eingesetzt.

Bei den anionischen Gruppen kann es sich beispielsweise um Sulfat-, Phosphat-, Carboxylat-, Sulfonat- und Phosphonat-Gruppen handeln. Diese können wahlweise in ihrer ionischen oder in ihrer potentiell ionischen Form kovalent in das Polymer eingebunden werden. Unter kovalent im

Polymer gebundenen, potentiell anionischen Gruppen werden dabei solche Gruppen verstanden, die durch Zugabe von Base(n) in ihre ionische Form überführt werden.

Als strahlenvernetzbare Polymere kommen insbesondere solche Polymere in Frage, die mittels elektromagnetischer Strahlung, beispielsweise mittels UV-, Elektronen-, Röntgen- oder Gamma-Strahlen, bevorzugt mittels UV- oder Elektronenstrahlung, vernetzt werden können. Insbesondere bevorzugt sind Polymere, welche ethylenisch ungesättigte Gruppen tragen, die mittels Strahlung vernetzt werden können. Solche ethylenisch ungesättigten Gruppen können beispielsweise Acrylat-, Methacrylat-, Vinylether, Allylether und Maleimid-Gruppen sein. Als ethylenisch ungesättigte Polymere kommen beispielsweise und bevorzugt (meth)acrylierte Poly(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Epoxy(meth)acrylate, (meth)acrylierte Öle und ungesättigte Polyester in Frage. (R. Schwalm, UV Coatings, 2007, Elsevier, S. 93-139). Besonders bevorzugte ethylenisch ungesättigt Polymere sind (meth)acrylierte Poly(meth)acrylate oder Polyurethan(meth)acrylate.

Vorteilhaft ist es, wenn der Gehalt an strahlenhärtbaren Doppelbindungen des strahlenhärtbaren Polymers zwischen 0,3 und 6,0 mol/kg, bevorzugt zwischen 0,4 und 4,0 mol/kg, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 3,0 mol/kg beträgt.

Für den Fall, dass ein strahlenvernetzbares Polymer mit anionischen Gruppen eingesetzt wird, ist es vorteilhaft, wenn die Dichte an anionischen Gruppen im strahlenhärtbaren Polymer zwischen 0,05 und 10,0 mmol/kg, bevorzugt zwischen 0,1 und 5,0 mmol/kg, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 3,0 mmol/kg beträgt.

Als strahlenvernetzbare Polymere werden bevorzugt Polyurethan(meth)acrylate eingesetzt, die anionische und/oder potentiell anionische Gruppen tragen.

Besonders bevorzugt werden als strahlenvernetzbare Polymere Polyurethan(meth)acrylate eingesetzt, enthaltend als Aufbaukomponenten

- 1) eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe,
- 2) gegebenenfalls eine oder mehrere monomere und/oder polymere Verbindungen verschieden von 1),
- 3) eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und gegebenenfalls zusätzlich mindestens einer hydrophilierend wirkenden Gruppe,
- 4) ein oder mehrere organische Polyisocyanate und

5) gegebenenfalls von 1) bis 3) verschiedene Verbindungen mit mindestens einer Aminfunktion.

„(Meth)acrylat“ bezieht sich im Rahmen dieser Erfindung auf entsprechende Acrylat- oder Methacrylatfunktionen oder auf eine Mischung beider.

Vorteilhaft ist es, wenn das Polyurethan(meth)acrylat ein Gewichtsmittel der Molmasse M_w von 1500 bis 3000000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 500000 g/mol, besonders bevorzugt 2500 bis 100000 g/mol aufweist. Das Gewichtsmittel der Molmasse M_w wurde mittels Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard bestimmt.

Komponente 1) enthält eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren, ungesättigten Gruppe. Bei solchen Verbindungen handelt es sich beispielsweise um ungesättigte Gruppen enthaltende Oligomere und Polymere wie Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyetherester(meth)acrylate, ungesättigten Polyester mit Allyletherstruktureinheiten, Polyepoxy(meth)acrylate und um ungesättigte Gruppen enthaltende Monomere mit einem Molekulargewicht < 700 g/mol sowie Kombinationen der genannten Verbindungen.

Von den Polyester(meth)acrylaten werden als Komponente 1) vorzugsweise die hydroxylgruppenhaltigen Polyester(meth)acrylate mit einer OH-Zahl im Bereich von 15 bis 300 mg KOH/g Substanz, bevorzugt von 60 bis 200 mg KOH/g Substanz eingesetzt. Bei der Herstellung der hydroxyfunktionellen Polyester(meth)acrylate als Komponente 1) können bevorzugt solche ausgewählt aus zwei oder mehreren, bevorzugt drei oder mehreren der insgesamt 7 im Folgenden genannten Gruppen (a) bis (g) von Monomerbestandteilen zur Anwendung kommen:

Die erste Gruppe (a) enthält Alkandiole oder Diole oder Gemische dieser. Die Alkandiole weisen ein Molekulargewicht im Bereich von 62 bis 286 g/mol auf. Bevorzugt sind die Alkandiole ausgewählt aus der Gruppe von Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexan-1,4-dimethanol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol. Bevorzugte Diole sind Ethersauerstoff-enthaltende Diole, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylen-, Polypropylen- oder Polybutylenglykole mit einem Zahlenmittel der Molmasse M_n im Bereich von 200 bis 4000, bevorzugt 300 bis 2000, besonders bevorzugt 450 bis 1200 g/mol. Umsetzungsprodukte der zuvor genannten Diole mit ϵ -Caprolacton oder anderen Lactonen können ebenfalls als Diole zum Einsatz gelangen.

Die zweite Gruppe (b) enthält drei- und höherwertige Alkohole mit einem Molekulargewicht im Bereich von 92 bis 254 g/mol und/oder auf diesen Alkoholen gestartete Polyether. Besonders bevorzugte drei- und höherwertige Alkohole sind Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit,

Dipentaerythrit und Sorbit. Ein besonders bevorzugter Polyether ist das Umsetzungsprodukt von 1 mol Trimethylolpropan mit 4 mol Ethylenoxid.

Die dritte Gruppe (c) enthält Monoalkohole. Besonders bevorzugte Monoalkohole sind ausgewählt aus der Gruppe von Ethanol, 1- und 2-Propanol, 1- und 2-Butanol, 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol.

Die vierte Gruppe (d) enthält Dicarbonsäuren mit einem Molekulargewicht im Bereich von 104 bis 600 g/mol und/oder deren Anhydride. Bevorzugte Dicarbonsäuren und deren Anhydride sind ausgewählt aus der Gruppe von Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Cyclohexandicarbonsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, hydrierte Dimere der Fettsäuren, wie sie unter der sechsten Gruppe (f) aufgelistet sind.

Die fünfte Gruppe (e) enthält Trimellithsäure oder Trimellithsäureanhydrid.

Die sechste Gruppe (f) enthält Monocarbonsäuren, wie z. B. Benzoesäure, Cyclohexancarbonsäure, 2-Ethylhexansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, und natürliche und synthetische Fettsäuren, wie z. B. Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Behen-, Cerotin-, Palmitolein, Öl-, Icosen-, Linol-, Linolen- und Arachidonsäure.

Die siebte Gruppe (g) enthält Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder dimere Acrylsäure.

Geeignete hydroxylgruppenhaltige Polyester(meth)acrylate 1) enthalten das Umsetzungsprodukt von mindestens einem Bestandteil aus Gruppe (a) oder (b) mit mindestens einem Bestandteil aus Gruppe (d) oder (e) und mindestens einem Bestandteil aus Gruppe (g).

Besonders bevorzugte Bestandteile aus der Gruppe (a) sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexan-1,4-dimethanol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, Ethersauerstoff enthaltende Diole, ausgewählt aus der Gruppe von Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, und Tripropylenglykol. Bevorzugte Bestandteile aus der Gruppe (b) sind ausgewählt aus der Gruppe von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder das Umsetzungsprodukt von 1 mol Trimethylolpropan mit 4 mol Ethylenoxid. Besonders bevorzugte Bestandteile aus den Gruppen (d) bzw. (e) sind ausgewählt aus der Gruppe von Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäure, Hexahydrophthal-säureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Dodecandisäure, hydrierte Dimere der Fettsäuren, wie sie unter der 6.

Gruppe (f) aufgelistet sind und Trimellithsäureanhydrid. Bevorzugter Bestandteil aus der Gruppe (g) ist Acrylsäure.

5 Gegebenenfalls können in diese Polyester(meth)acrylate auch aus dem Stand der Technik allgemein bekannte dispergierend wirkende Gruppen eingebaut werden. So können als Alkoholkomponente anteilig Polyethylenglykole und/oder Methoxypolyethylenglykole verwendet werden. Als Verbindungen können auf Alkoholen gestartete Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und deren Blockcopolymere sowie die Monomethylether dieser Polyglykole verwendet werden. Besonders geeignet ist Polyethylenglykol-mono-methylether mit einem Zahlenmittel der Molmasse M_n im Bereich von 500 bis 1500 g/mol.

10 Weiterhin ist es möglich, nach der Veresterung einen Teil der noch freien, nicht veresterten Carboxylgruppen, insbesondere die der (Meth)acrylsäure, mit Mono-, Di- oder Polyepoxiden umzusetzen. Bevorzugt als Polyepoxide sind die Glycidylether von monomerem, oligomerem oder polymerem Bisphenol-A, Bisphenol-F, Hexandiol und/oder Butandiol oder deren ethoxylierte und/oder propoxylierte Derivate. Diese Reaktion kann insbesondere zur Erhöhung der OH-Zahl des Polyester(meth)acrylats verwendet werden, da bei der Polyepoxid-Säure-Reaktion jeweils eine OH-Gruppe entsteht. Die Säurezahl des resultierenden Produkts liegt zwischen 0 und 20 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 0 und 10 mg KOH/g und besonders bevorzugt zwischen 0 und 5 mg KOH/g Substanz. Die Reaktion wird bevorzugt durch Katalysatoren wie Triphenylphosphin, Thiodiglykol, Ammonium- und/oder Phosphoniumhalogeniden und/oder Zirkon- oder Zinnverbindungen wie Zinn(II)ethylhexanoat katalysiert.

Die Herstellung von Polyester(meth)acrylaten wird auf der Seite 3, Zeile 25 bis Seite 6, Zeile 24 der DE-A 4 040 290, auf Seite 5, Zeile 14 bis Seite 11, Zeile 30 der DE-A 3 316 592 und Seite 123 bis 135 von P. K. T. Oldring (Ed.) in Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, beschrieben.

25 Ebenfalls geeignet als Komponente 1) sind hydroxylgruppenhaltige Polyether(meth)acrylate, die aus der Umsetzung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Polyethern hervorgehen, so z. B. Homo-, Co- oder Blockcopolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran auf beliebigen hydroxy- und/oder aminfunktionellen Startermolekülen, wie z. B. Trimethylolpropan, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit, Neopentylglykol, Butandiol und Hexandiol.

30 Ebenfalls geeignet als Komponente 1) sind die an sich bekannten hydroxylgruppenhaltigen Polyepoxy(meth)acrylate mit einer OH-Zahl im Bereich von 20 bis 300 mg KOH/g, bevorzugt von 100 bis 280 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 150 bis 250 mg KOH/g oder hydroxylgruppenhaltige Polyurethan(meth)acrylate mit einer OH-Zahl im Bereich von 20 bis 300

mg KOH/g, bevorzugt von 40 bis 150 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 50 bis 140 mg KOH/g. Solche Verbindungen werden ebenfalls auf Seite 37 bis 56 in P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London beschrieben. Hydroxylgruppenhaltige Polyepoxy(meth)acrylate basieren insbesondere auf Umsetzungsprodukten von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Polyepoxiden (Glycidylverbindungen) von monomeren, oligomeren oder polymeren Bisphenol-A, Bisphenol-F, Hexandiol und/oder Butandiol oder deren ethoxylierten und/oder propoxylierten Derivaten.

Ebenfalls geeignet als Komponente 1) sind monohydroxyfunktionelle, (Meth)acrylatgruppenhaltige Alkohole, wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Caprolacton-verlängerte Modifikationen von 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat wie Bisomer Pemcure® 12A (Cognis, DE), 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl(meth)acrylat, die im Mittel monohydroxyfunktionellen Di-, Tri oder Penta(meth)acrylate mehrwertiger Alkohole wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Ditrithylolpropan, Dipentaerythrit, ethoxyliertes, propoxyliertes oder alkoxyliertes Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Ditrithylolpropan, Dipentaerythrit oder deren technische Gemische.

Außerdem können auch die Umsetzungsprodukte von (Meth)acrylsäuren mit gegebenenfalls doppelbindungshaltigen monomeren Epoxidverbindungen als monohydroxyfunktionelle, (Meth)acrylatgruppenhaltige Alkohole eingesetzt werden. Bevorzugte Umsetzungsprodukte sind ausgewählt aus der Gruppe von (Meth)acrylsäure mit Glycidyl(meth)acrylat oder dem Glycidylester tertiärer, gesättigter Monocarbonsäure. Tertiäre, gesättigte Monocarbonsäuren sind beispielsweise 2,2-Dimethylbuttersäure, Ethylmethylbutter-, Ethylmethylpentan-, Ethylmethylhexan-, Ethylmethylheptan- und/oder Ethylmethyloktansäure.

Die unter Komponente 1) aufgezählten Verbindungen können für sich alleine oder auch als Mischungen verwendet werden.

Die Komponente 2) kann monomere Mono-, Di- und/oder Triole jeweils mit einem Molekulargewicht von 32 bis 240 g/mol, wie z. B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Propanol, 2-Butanol, 2-Ethylhexanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, Trimethylpentandiol, 1,3-Butylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), von Dimerfettsäuren abgeleitete Diole, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure-(2,2-dimethyl-3-hydroxypropylester), Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan und/oder Rizinusöl. Bevorzugt sind

Neopentylglykol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol und/oder Trimethylolpropan enthalten.

Des Weiteren kann Komponente 2) oligomere und/oder polymere, hydroxyfunktionelle Verbindungen enthalten. Diese oligomeren und/oder polymeren, hydroxyfunktionellen Verbindungen sind beispielsweise Polyester, Polycarbonate, Polyethercarbonatpolyole, C2-, C3-, und/oder C4-Polyether, Polyetherester und/oder Polycarbonatpolyester mit einer Funktionalität von 1,0 bis 3,0, jeweils mit einem Gewichtsmittel der Molmasse M_w im Bereich von 300 bis 4000, bevorzugt 500 bis 2500 g/mol.

Hydroxyfunktionelle Polyesteralkohole sind bevorzugt solche auf Basis von Mono-, Di- und Tricarbonsäuren mit monomeren Di- und Triolen, wie sie bereits als Komponente 2) aufgezählt wurden, sowie Polyesteralkohole auf Lacton-Basis. Bei den Carbonsäuren handelt es sich zum Beispiel um Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, hydrierte Dimere der Fettsäuren sowie gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, wie z. B. Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Rizinolsäure und deren technische Gemische. Von den Di- und Tricarbonsäuren können auch die analogen Anhydride verwendet werden.

Hydroxyfunktionelle Polyetherole sind beispielsweise durch Polymerisation von cyclischen Ethern oder durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit einem Startermolekül erhältlich.

Hydroxyfunktionelle Polycarbonate sind hydroxyl-terminierte Polycarbonate, die durch Umsetzung von Diolen, Lacton-modifizierten Diolen oder Bisphenolen, z. B. Bisphenol A, mit Phosgen oder Kohlensäurediestern, wie Diphenylcarbonat oder Dimethylcarbonat, zugängliche Polycarbonate. Hydroxyfunktionelle Polyethercarbonatpolyole sind solche, wie sie zum Aufbau von Polyurethandispersionen in DE-A 10 2008 000478 beschrieben werden.

Bevorzugt als Komponente 2) sind die polymeren, hydroxyfunktionellen Polyester, Polycarbonate, Polyethercarbonatpolyole, C2-, C3- und/oder C4-Polyether, Polyetherester und/oder Polycarbonatpolyester mit einer mittleren OH-Funktionalität von 1,8 bis 2,3, besonders bevorzugt 1,9 bis 2,1.

Die Komponente 3) umfasst Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und gegebenenfalls zusätzlich mindestens einer hydrophilisierend wirkenden Gruppe.

Bevorzugt geeignete isocyanatreaktive Gruppen sind Hydroxyl- und primäre oder sekundäre Aminogruppen.

Unter hydrophilisierend wirkenden Gruppen sind anionische und/oder potentiell anionische Gruppen sowie kationische und/oder potentiell kationische Gruppen zu verstehen. Unter potentiell anionischen Gruppen werden dabei solche Gruppen verstanden, die durch Zugabe von Base(n) durch Salzbildung in ihre anionische Form überführt werden. Unter potentiell kationischen Gruppen werden dabei solche Gruppen verstanden, die durch Zugabe von Säure(n) durch Salzbildung in ihre kationische Form überführt werden. Bevorzugte hydrophilisierend wirkende Gruppen sind anionische und/oder potentiell anionische Gruppen.

Geeignete kationische Gruppen sind beispielsweise Sulfonium, Phosphonium und Ammonium-Gruppen, bevorzugt Ammonium-Gruppen. Potentiell kationischen Gruppen sind beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, bevorzugt tertiäre Aminogruppen. Verbindungen mit potentiell kationischen Gruppen sind beispielsweise Mono-, Di- und Trihydroxyamine.

Bevorzugte Verbindungen enthaltend potentiell kationische Gruppen sind beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Propanolamin, Dipropanolamin, Tripropanolamin, N-Methylethanolamin, N-Methyl-diethanolamin und N,N-Dimethylethanolamin. Ganz besonders bevorzugte Verbindungen enthaltend potentiell kationische Gruppen sind N-Methylethanolamin, N-Methyl-diethanolamin und N,N-Dimethylethanolamin.

Diese potentiell kationischen Gruppen können durch Umsetzung mit anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure, Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure, und/oder organischen Säuren, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Methan-, Ethan- und/oder p-Toluolsulfonsäure, in die entsprechenden Salze und damit kationischen Gruppen überführt werden. Der Neutralisationsgrad liegt dabei bevorzugt zwischen 50 und 125%. Der Neutralisationsgrad ist definiert als Quotient aus Säure und Base. Liegt die Neutralisation über 100%, so wird mehr Säure zugegeben als Basegruppen im Polymer vorhanden sind.

Geeignete anionische Gruppen sind beispielsweise Sulfat-, Phosphat-, Carboxylat-, Sulfonat- und Phosphonat-Gruppen, geeignete potentiell anionische Gruppen sind beispielsweise Carbonsäure-, Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen. Verbindungen mit potentiell anionischen Gruppen sind beispielsweise Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, Mono- und Dihydroxysulfonsäuren, Mono- und Diaminosulfonsäuren, Mono- und Dihydroxyphosphonsäuren sowie Mono- und Diaminophosphonsäuren.

Bevorzugte Verbindungen enthaltend potentiell anionischen Gruppen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxypivalinsäure, N-(2-Aminoethyl)-alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, Ethylendiamin-propyl- oder -butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin-ethylsulfonsäure, 3-(Cyclohexylamino)propan-1-sulfonsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Glycin, Alanin, Taurin, Lysin,

3,5-Diaminobenzoesäure, ein Additionsprodukt von Isophorondiamin (1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, IPDA) und Acrylsäure (vgl. z.B. EP-A 916 647, Beispiel 1), das Addukt von Natriumbisulfit an Buten-2-diol-1,4- Polyethersulfonat sowie das propoxylierte Addukt aus 2-Butendiol und NaHSO₃, wie z.B. in DE-A 2 446 440 auf Seite 5-9, Formel I-III beschrieben.

- 5 Besonders bevorzugte Verbindungen enthaltend potentiell anionische Gruppen sind Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen wie beispielsweise 2-(2-Amino-ethylamino-)ethansulfonsäure, 3-(Cyclohexylamino)propan-1-sulfonsäure, das Additionsprodukt von Isophorondiamin und Acrylsäure (EP 916 647 A1, Beispiel 1), Hydroxypivalinsäure und Dimethylolpropionsäure. Ganz besonders bevorzugt enthält Komponente 3) als Verbindungen mit potentiell anionischen Gruppen
- 10 Hydroxypivalinsäure und/oder Dimethylolpropionsäure.

- Diese potentiell anionischen Gruppen können durch Umsetzung mit Neutralisationsmitteln, wie Triethylamin, Ethyldiisopropylamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylethanolamin, Ammoniak, N-Ethylmorpholin, LiOH, NaOH und/oder KOH in die entsprechenden Salze überführt werden. Der Neutralisationsgrad liegt dabei bevorzugt zwischen 50 und 125%. Der Neutralisationsgrad ist
- 15 definiert als Quotient aus Base und Säure. Liegt die Neutralisation über 100%, so wird mehr Base zugegeben als Säuregruppen im Polymer vorhanden sind.

Die unter Komponente 3) aufgeführten Verbindungen können auch in Mischungen verwendet werden.

- Die Komponente 4) sind Polyisocyanate ausgewählt aus der Gruppe von aromatischen, araliphatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten oder Mischungen solcher
- 20 Polyisocyanate. Geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise 1,3-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1-Methyl-2,6-diisocyanato-cyclohexan, Tetramethylen-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetra-methyl, m- oder p-Xylylendiisocyanat,
- 25 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octan-diisocyanat (Triisocyanatononan, TIN) (vgl. z.B. EP-A 928 799), Homologe bzw. Oligomere dieser aufgezählten Polyisocyanate mit Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und/oder Uretidiongruppen und deren Mischungen.

- 30 Ebenfalls geeignet als Komponente 4) sind Verbindungen mit mindestens zwei freien Isocyanatgruppen, mindestens einer Allophanatgruppe und mindestens einer über die Allophanatgruppe gebundenen, radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung, wie sie als Komponente a) in WO-A 2006/089935 beschrieben werden.

Bevorzugt als Komponente 4) sind 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI) und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, Homologe bzw. Oligomere von 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI) und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan mit Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und/oder Uretdiongruppen sowie Allophanat(meth)acrylate, wie z.B. und insbesondere in WO-A 2006/089935 beschrieben, und deren Mischungen.

Zur Erhöhung des Gewichtsmittels des Molekulargewichts M_w der Polyurethan(meth)acrylate werden Mono- und Diamine und/oder mono- oder difunktionelle Aminoalkohole als Komponente 5) verwendet. Bevorzugt sind die Diamine ausgewählt aus der Gruppe von Ethylendiamin, 1,6-Hexamethylen-diamin, Isophorondiamin, 1,3-, 1,4-Phenylendiamin, Piperazin, 4,4'-Diphenylmethandiamin, aminofunktionelle Polyethylenoxide, aminofunktionelle Polypropylenoxide (bekannt unter dem Namen Jeffamin® D-Reihe [Huntsman Corp. Europe, Zaventem, Belgien]) und Hydrazin, ganz besonders bevorzugt ist Ethylendiamin.

Bevorzugte Monoamine sind ausgewählt aus der Gruppe von Butylamin, Ethylamin und Amine der Jeffamin® M-Reihe (Huntsman Corp. Europe, Zaventem, Belgien), aminofunktionelle Polyethylenoxide, aminofunktionelle Polypropylenoxide und/oder Aminoalkohole.

Die Synthese der bevorzugten Polyurethan(meth)acrylate erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung der Komponenten 1) bis 3) und 5) mit Komponente 4) in der Schmelze oder in einem nicht Isocyanat-reaktiven Lösungsmittel, wie z. B. Aceton oder Methyläthylketon, und wie sie dem Fachmann bekannt ist. Zur Urethanisierung ist es möglich, die der Technik bekannten Katalysatoren zur Urethanisierung zuzusetzen, wie z. B. Dibutylzinndilaurat, Zinn(II)oktoat und Bismuth(III)oktoat. In der Regel wird die Mischung auf 30 bis 60 °C erhitzt, um ein Anspringen der Reaktion zu bewirken.

Zur Kontrolle der Reaktion wird der Isocyanatgehalt in regelmäßigen Abständen über Titration, Infrarot- oder Nahinfrarot-Spektroskopie bestimmt.

Bevorzugt erfolgt die Urethanisierung bis zu einem Rest-NCO-Gehalt von kleiner 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt von kleiner 0,1 Gew.-%.

Nach der Herstellung des Polyurethan(meth)acrylats aus den Komponenten 1) bis 5) erfolgt, falls dies noch nicht in den Ausgangsmolekülen durchgeführt wurde, die Salzbildung der potentiell anionischen Gruppen der Komponente 3) durch Neutralisation der sauren Gruppen mit den unter Komponente 3) aufgeführten Basen.

Die bevorzugten Polyurethan(meth)acrylate können sowohl in einem polaren Lösungsmittel gelöst als auch dispergiert in Schritt B) eingesetzt werden. Bevorzugt wird eine Lösung eines solchen Polyurethan(meth)acrylats eingesetzt. Statt einer Lösung des Polyurethan(meth)acrylats kann in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, das Polyurethan(meth)acrylat aber auch in eine entsprechende wässrige Dispersion überführt werden. Zur Herstellung solcher Dispersionen können sämtliche, aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren wie Emulgator-Scherkraft-, Aceton-, Präpolymer-Misch-, Schmelz-Emulgier-, Ketimin- und Feststoff-Sponten-Dispergier-Verfahren oder Abkömmlinge davon verwendet werden. Eine Zusammenfassung dieser Methoden findet sich in Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4. Auflage, Band E20 / Teil 2 auf Seite 1682, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987. Bevorzugt sind das Schmelz-Emulgier- und das Aceton-Verfahren. Besonders bevorzugt wird das Aceton-Verfahren.

Als thermisch vernetzbare Polymere kommen beispielsweise selbstvernetzende Polyacrylate, oder 2-Komponentensysteme enthaltend ein OH-funktionelles Polymer und Isocyanat, wobei das Isocyanat auch blockiert sein kann, in Frage (vgl. z.B. U. Meier-Westhues, Polyurethane, Vincentz Network, Hannover, 2007, S. 25-63).

Unabhängig vom gewählten polaren Lösungsmittel für Schritt A) können in Schritt B) als polares Lösungsmittel bevorzugt Wasser, mit Wasser mischbare Lösungsmittel, verdünnte wässrige Säuren oder Basen und/oder deren Mischungen verwendet werden. Das polare Lösungsmittel in Schritt B) kann sich vom polaren Lösungsmittel in Schritt A) unterscheiden. Es können aber auch in Schritt A) und B) die gleichen polaren Lösungsmittel verwendet werden.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem polaren Lösungsmittel in Schritt B) um Wasser, wenigstens einen Alkohol, wenigstens ein Keton oder eine Mischung enthaltend Wasser, wenigstens einen Alkohol und/oder wenigstens ein Keton. Bei den Alkoholen handelt es sich vorzugsweise um wasserlösliche Alkohole. Bevorzugt sind dies C₁-C₅-Alkohole, wie z.B. Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol und 2-Methyl-1-butanol. Bei den Ketonen handelt es sich vorzugsweise um Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon. Es kommen aber ebenfalls polare Lösungsmittel wie Amide, wie z.B. Dimethylformamid oder Dimethylacetamid oder sonstige cyclische Verbindungen, wie z.B. N-Methyl-pyrrolidon, gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren der vorangehend genannten polaren Lösungsmittel in Frage.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem polaren Lösungsmittel in Schritt B) um wenigstens ein Keton oder eine Mischung enthaltend wenigstens 50 Gew.-% wenigstens eines Ketons, besonders bevorzugt um wenigstens ein Keton oder eine Mischung enthaltend wenigstens 80 Gew.-% wenigstens eines Ketons. Bei den Ketonen handelt es sich vorzugsweise um Aceton,

Methylethylketon, Methyl-isobutylketon oder Cylohexanon. Ein ganz besonders bevorzugtes Keton ist Aceton.

Bevorzugt ist das Gewichtsverhältnis des Schichtsilikats zu dem oder den vernetzbaren Polymeren in der beim Zusammenführen in Schritt B) erhaltenen Dispersion größer oder gleich 45 : 55 und
5 kleiner oder gleich 90 : 10.

Die in Schritt B) durch Zusammenführen erhaltene Dispersion enthält bevorzugt 0,025 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-% Schichtsilikat, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

Das Zusammenführen in Schritt B) kann derart erfolgen, dass die in Schritt A) erhaltene Dispersion
10 einer Dispersion oder Lösung wenigstens eines vernetzbaren Polymeren in einem polaren Lösungsmittel zugegeben wird oder umgekehrt eine Dispersion oder Lösung wenigstens eines vernetzbaren Polymeren in einem polaren Lösungsmittel der in Schritt A) erhaltenen Dispersion zugegeben werden. Es können aber auch die in Schritt A) erhaltene Dispersion und die Dispersion oder Lösung wenigstens eines vernetzbaren Polymeren in einem polaren Lösungsmittel gleichzeitig
15 zusammengegeben werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der in Schritt B) eingesetzten Lösung oder Dispersion wenigstens eines vernetzbaren Polymeren oder der in Schritt B) durch das Zusammenführen erhaltenen Dispersion vor Schritt C) wenigstens ein vernetzbares Monomer, bevorzugt wenigstens ein ungesättigtes Monomer zugegeben. Die Zugabe des
20 Monomeren kann in Form einer Dispersion oder Lösung in einem Lösungsmittel erfolgen. Das oder die ungesättigte(n) Monomer(en) können aber auch in Reinform zugegeben werden.

Bevorzugt werden solche ungesättigten Monomere in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtfeststoffgewicht der Dispersion, zugegeben.

Als geeignete Lösungsmittel für das oder die Monomeren kommen beispielsweise organische Lösungsmittel in Frage, wie z.B. ein solches ausgewählt aus der Gruppe der Ether, Alkohole, Ester, Ketone, Amide, Nitrile, DMSO (Dimethylsulfoxid), gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe und sonstigen cyclischen Verbindungen oder Mischungen enthaltend wenigstens eines, bevorzugt wenigstens zwei der vorgenannten.
25 Bevorzugt sind polare organische Lösungsmittel, wie z.B. die vorangehend für Schritt A) oder B) genannten Alkohole, Ketone, Amide oder sonstigen cyclischen Verbindungen.
30

Bei ungesättigten Monomeren kann es sich bevorzugt um Acrylate oder Methacrylate, vorzugsweise C₁-C₂₀-Alkylacrylate oder C₁-C₂₀-Alkylmethacrylate, Vinylaromaten, vorzugsweise

C₁-C₂₀-Vinylaromaten, wie z.B. Styrol, Vinyltoluol, α -Butylstyrol oder 4-n-Butylstyrol, Vinylester von Carbonsäuren, vorzugsweise Vinylester von C₁-C₂₀-Carbonsäuren, wie z.B. Vinylaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat und Vinylacetat, Vinylether, vorzugsweise Vinylether von C₁-C₂₀-Alkoholen, wie z.B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexylether oder Vinyloctylether, ungesättigte Nitrile, wie z.B. Acrylnitril oder Methacrylnitril, oder ein Alken mit einer oder mehreren Doppelbindungen, bevorzugt einer oder zwei Doppelbindungen, vorzugsweise C₂-C₂₀-Alkene mit einer oder mehreren Doppelbindungen, bevorzugt einer oder zwei Doppelbindungen, wie z.B. Ethylen, Propylen, Isobutylene, Butadien oder Isopren, handeln. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den strahlenvernetzbaaren Monomeren um Acrylate oder Methacrylate, vorzugsweise C₁-C₂₀-Alkylacrylate oder C₁-C₂₀-Alkylmethacrylate.

Geeignete Beispiele für solche Acrylate oder Methacrylate, vorzugsweise C₁-C₂₀-Alkylacrylate oder C₁-C₂₀-Alkylmethacrylate sind Methacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylate, t-Butylacrylat, 2-Ethyl-hexylacrylat, Isodecylacrylat, n-Laurylacrylat, C₁₂-C₁₅-Alkylacrylate, n-Stearylacrylat, n-Butoxyethylacrylat, Butoxydiethylenglycolacrylat, Methoxytriethylenglycolacrylat, Cyclohexylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Benzylacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, Isobornylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, Methandioldiacrylat, Glycerindiacylat, Neopentylglycoldiacrylat, 2-Butyl-2-Ethyl-1,3-Propandioldiacrylate, Trimethylolpropandiacylat, Pentaerythrit-Triacylat, Glycerintriacylat, 1,2,4-Butantrioltriacylat, Trimethylolpropantriacylat, Tricyclodecandimethanoldiacrylat, Ditrimehylolpropanetetraacylat, Pentaerythrit-Tetraacylat, Dipentaerythrit-Tetraacylat, Dipentaerythrit-Pentaacylat, Dipentaerythrit-Hexaacylat und die entsprechenden Methacrylate in Frage. Außerdem kommen als Acrylate und Methacrylate die alkoxylierten, bevorzugt ethoxylierten vorangehend genannten Acrylate und Methacrylate in Frage.

Vorzugsweise enthält die in Schritt C) zur Beschichtung der Kunststoffolie eingesetzte Dispersion wenigstens einen geeigneten Initiator für die Vernetzung, bevorzugt wenigstens einen geeigneten Fotoinitiator. Der Initiator, bevorzugt Fotoinitiator kann der Dispersion entweder während Schritt B) oder im Anschluss an Schritt B) zugegeben werden. Der Fotoinitiator kann auch kovalent an das vernetzbare Polymere gebunden sein.

Erfolgt in Schritt E) die Vernetzung der Beschichtung thermisch, so eignen sich als Initiatoren beispielsweise die im Stand der Technik bekannten Katalysatoren zur Urethanisierung, wie z. B. Dibutylzinndialaurat, Zinn(II)oktoat und Bismuth(III)oktoat.

Erfolgt in Schritt E) die Vernetzung der Beschichtung über Strahlenhärtung, so ist dafür elektromagnetische Strahlung geeignet, deren Energie, gegebenenfalls unter Zusatz von geeigneten

Fotoinitiatoren ausreicht, um eine radikalische Polymerisation von Doppelbindungen, bevorzugt (Meth)acrylat-Doppelbindungen zu bewirken.

5 Bevorzugt erfolgt die strahlenchemisch induzierte Polymerisation mittels Strahlung mit einer Wellenlänge von 400 nm bis 1 pm, wie beispielsweise UV-, Elektronen-, Röntgen- oder Gamma-Strahlen.

Bei der Verwendung von UV-Strahlung wird die Härtung in Gegenwart von Fotoinitiatoren ausgelöst. Bei den Fotoinitiatoren wird prinzipiell zwischen zwei Typen unterschieden, dem unimolekularen Typ (I) und dem bimolekularen Typ (II). Geeignete Typ (I)-Systeme sind aromatische Ketonverbindungen, wie z. B. Benzophenone in Kombination mit tertiären Aminen, Alkylbenzophenone, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton), Anthron und halogenierte Benzophenone oder Mischungen der genannten Typen. Weiter geeignet sind Typ (II)-Initiatoren wie Benzoin und seine Derivate, Benzilketale, Acylphosphinoxide, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid, Bisacylphosphinoxide, Phenylglyoxylsäureester, Campherchinon, α -Aminoalkylphenone, α,α -Dialkoxyacetophenone und α -Hydroxyalkylphenone. Bevorzugt sind Fotoinitiatoren, die leicht in die wässrigen Dispersionen einzuarbeiten sind. Solche Produkte sind beispielsweise Irgacure® 500 (eine Mischung von Benzophenon und (1-Hydroxycyclohexyl)phenylketon, BASF SE, Ludwigshafen, DE), Irgacure® 819 DW (Phenylbis-(2, 4, 6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid, BASF SE, Ludwigshafen, DE), Esacure® KIP EM (Oligo-[2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl)-phenyl]-propanon], Fa. Lamberti, Aldizzate, Italien). Es können auch Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

Vorteilhaft kann es sein, den Fotoinitiator kovalent an das vernetzbare Polymer anzubinden. Für Polyurethan(meth)acrylatdispersionen ist z. B. ein OH-funktioneller Fotoinitiator, wie z. B. Irgacure® 2959 (1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on, BASF SE, Ludwigshafen, DE), geeignet, um über die Addition an NCO-funktionelle Gruppen an das Polyurethan(meth)acrylat angebunden zu werden.

Zur Einarbeitung der Fotoinitiatoren können auch polare Lösemittel, wie z. B. Aceton und Isopropanol, verwendet werden.

Die Strahlenvernetzung kann bei jeder Temperatur durchgeführt werden, welche die Folie unbeschadet übersteht. Vorteilhaft wird die Strahlenvernetzung bei 30 bis 80 °C durchgeführt, da bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur (23 °C) ein höherer Umsatz der polymerisierbaren Doppelbindungen in den Dispersionen erfolgt und die Folie unbeschädigt bleibt.

Gegebenenfalls wird unter Inertgasatmosphäre, d. h. unter Sauerstoffausschluss, vernetzt, um eine Inhibierung der radikalischen Vernetzung durch Sauerstoff zu verhindern.

Es ist auch möglich, die in Schritt D) erhaltene beschichtete Kunststoffolie vor der Bestrahlung zu verformen. Dabei bietet insbesondere die Gegenwart eines strahlenvernetzbaren Bindemittels die Möglichkeit, die beschichtete Kunststoffolie vor der Bestrahlung zu verformen, da die Beschichtung im noch nicht vernetzten Zustand noch verformbar ist. Dies ist insbesondere vorteilhaft gegenüber rein anorganischen spröden Barrierebeschichtungen, bei denen eine nachträgliche Formgebung nach der Aufbringung auf die Kunststoffolie nicht mehr möglich ist.

Als Kunststoffolien für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich grundsätzlich alle Kunststoffolien. Als geeignete Kunststoffolie für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren eignet sich bevorzugt eine thermoplastische Kunststoffolie. Als thermoplastische Kunststoffolien kommen erfindungsgemäß solche Folien enthaltend wenigstens eine Schicht enthaltend wenigstens einen thermoplastischen Kunststoff in Frage. Bei einer solchen thermoplastischen Kunststoffolie kann es sich um eine ein- oder mehrschichtige thermoplastische Kunststoffolie handeln. Im Falle einer mehrschichtigen thermoplastischen Kunststoffolie als Substrat kann diese eine mittels Co-Extrusion, Extrusionslamination oder Lamination, vorzugsweise eine mittels Co-Extrusion hergestellte thermoplastische Kunststoffolie sein. Die Kunststoffolie weist bevorzugt eine Dicke von 10 µm bis 1000 µm, besonders bevorzugt von 20 bis 800 µm, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 500 µm auf.

Als thermoplastische Kunststoffe für die Kunststoffschichten kommen unabhängig voneinander thermoplastische Kunststoffe ausgewählt aus Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder Polykondensaten von bifunktionellen reaktiven Verbindungen in Frage. Insbesondere bevorzugt sind transparente thermoplastische Kunststoffe.

Besonders geeignete thermoplastische Kunststoffe sind Polycarbonate oder Copolycarbonate auf Basis von Diphenolen, Poly- oder Copolyacrylate und Poly- oder Copolymethacrylate wie beispielhaft und vorzugsweise Polymethylmethacrylat, Poly- oder Copolymere mit Styrol wie beispielhaft und vorzugsweise transparentes Polystyrol oder Polystyrolacrylnitril (SAN), transparente thermoplastische Polyurethane, sowie Polyolefine, wie beispielhaft und vorzugsweise transparente Polypropylentypen oder Polyolefine auf der Basis von cyclischen Olefinen (z.B. TOPAS®, Hoechst), Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure, wie beispielhaft und vorzugsweise Poly- oder Copolyethylenterephthalat (PET oder CoPET), glycol-modifiziertes PET (PETG) oder Poly- oder Copolybutylenterephthalat (PBT oder CoPBT), Poly- oder Copolyethylennaphthalat (PEN oder CoPEN) oder Mischungen aus den vorangehend genannten.

Insbesondere bevorzugt sind solche thermoplastischen Kunststoffe mit hoher Transparenz und niedrigem Haze-Wert, da diese sich besonders für optische bzw. optoelektronische Anwendungen, wie z.B. in Display-Anwendungen eignen. Solche thermoplastischen Kunststoffe sind besonders

bevorzugt Polycarbonate oder Copolycarbonate auf Basis von Diphenolen oder Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure, wie beispielhaft und vorzugsweise Poly- oder Copolyethylenterephthalat (PET oder CoPET), glycol-modifiziertes PET (PETG) oder Poly- oder Copolybutylenterephthalat (PBT oder CoPBT), Poly- oder Copolyethylenphthalat (PEN oder CoPEN) oder Mischungen aus den vorangehend genannten.

Als Polycarbonate oder Copolycarbonate auf Basis von Diphenolen kommen insbesondere aromatische Polycarbonate oder Copolycarbonate in Frage. Die Polycarbonate oder Copolycarbonate können in bekannter Weise linear oder verzweigt sein.

Die Herstellung dieser Polycarbonate kann in bekannter Weise aus Diphenolen, Kohlensäurederivaten, gegebenenfalls Kettenabbrechern und gegebenenfalls Verzweigern erfolgen. Einzelheiten der Herstellung von Polycarbonaten sind in vielen Patentschriften seit etwa 40 Jahren niedergelegt. Beispielhaft sei hier nur auf Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich auf Dres. U. Grigo, K. Kirchner und P. R. Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299 verwiesen.

Geeignete Diphenole können beispielsweise Dihydroxyarylverbindungen der allgemeinen Formel (II) sein,



worin Z ein aromatischer Rest mit 6 bis 34 C-Atomen ist, der einen oder mehrere gegebenenfalls substituierte aromatische Kerne und aliphatische oder cycloaliphatische Reste bzw. Alkylaryle oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann.

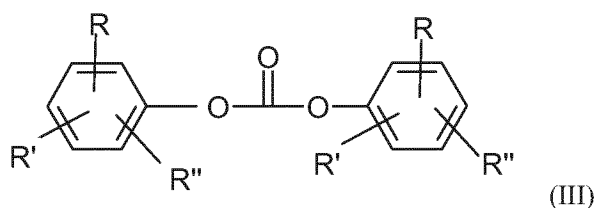
Besonders bevorzugte Dihydroxyarylverbindungen sind Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-diphenyl-methan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-(1-naphthyl)-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-(2-naphthyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan, 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3-diisopropyl-benzol und 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-diisopropyl-benzol.

Ganz besonders bevorzugte Dihydroxyarylverbindungen sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan.

- 21 -

Ein ganz besonders bevorzugtes Copolycarbonat kann unter Verwendung von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan und 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan hergestellt werden.

5 Geeignete Kohlensäurederivate können beispielsweise Diarylcarbonate der allgemeinen Formel (III) sein,



worin

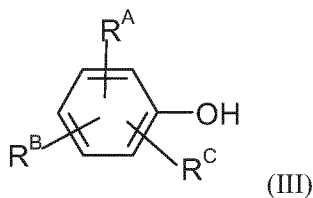
10 R, R' und R'' unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₃₄-Alkyl, C₇-C₃₄-Alkylaryl oder C₆-C₃₄-Aryl stehen, R weiterhin auch -COO-R''' bedeuten kann, wobei R''' für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₃₄-Alkyl, C₇-C₃₄-Alkylaryl oder C₆-C₃₄-Aryl steht.

15 Besonders bevorzugte Diarylverbindungen sind Diphenylcarbonat, 4-tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-(4-tert-butylphenyl)-carbonat, Biphenyl-4-yl-phenylcarbonat, Di-(biphenyl-4-yl)-carbonat, 4-(1-Methyl-1-phenylethyl)-phenyl-phenylcarbonat, Di-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl]-carbonat und Di-(methylsalicylat)-carbonat.

Ganz besonders bevorzugt ist Diphenylcarbonat.

Es können sowohl ein Diarylcarbonat als auch verschiedene Diarylcarbonate verwendet werden.

20 Zur Steuerung bzw. Veränderung der Endgruppen können zusätzlich beispielsweise eine oder mehrere Monohydroxyarylverbindung(en) als Kettenabbrecher eingesetzt werden, die nicht zur Herstellung des oder der verwendeten Diarylcarbonat(e) verwendet wurde(n). Dabei kann es sich um solche der allgemeinen Formel (III) handeln,



wobei

- 22 -

R^A für lineares oder verzweigtes C₁-C₃₄-Alkyl, C₇-C₃₄-Alkylaryl, C₆-C₃₄-Aryl oder für -COO-R^D steht, wobei R^D für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₃₄-Alkyl, C₇-C₃₄-Alkylaryl oder C₆-C₃₄-Aryl steht, und

5 R^B, R^C unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₃₄-Alkyl, C₇-C₃₄-Alkylaryl oder C₆-C₃₄-Aryl stehen.

Bevorzugt sind 4-tert-Butylphenol, 4-iso-Octylphenol und 3-Pentadecylphenol.

Geeignete Verzweiger können Verbindungen mit drei und mehr funktionellen Gruppen, vorzugsweise solche mit drei oder mehr Hydroxylgruppen.

10 Bevorzugte Verzweiger sind 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol und 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan.

Als Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure eignen sich in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung Polyalkylenterephthalate oder Polyalkylennaphthalate. Geeignete Polyalkylenterephthalate oder Polyalkylennaphthalate sind beispielsweise Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

20 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate oder Polyalkylennaphthalate lassen sich aus Terephthalsäure oder Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 ff, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

25 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate oder Polyalkylennaphthalate enthalten mindestens 80 Mol-%, vorzugsweise 90 Mol-% Terephthalsäurereste oder Naphthalindicarbonsäurereste, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente, und mindestens 80 Mol-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol-% Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste, bezogen auf die Diolkomponente.

30 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate oder Polyalkylennaphthalate können neben Terephthalsäureresten oder Naphthalindicarbonsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie beispielsweise Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (im Falle von Polyalkylenterephthalaten), Terephthalsäure (im Falle von Polyalkylennaphthalaten), 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure und/oder Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate oder Polyalkylennaphthalate können neben Ethylen- bzw. Butandiol-1,4-glykol-Resten bis zu 20 Mol-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von
5 Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und 2-Ethylhexandiol-1,6, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-([beta]-hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(3-[beta]-hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-
10 hydroxypropoxyphenyl)-propan (vgl. DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, wie sie z. B. in der DE-A 19 00 270 und der US 3,692,744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind
15 Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit. Vorzugsweise wird nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, verwendet.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4
20 hergestellt worden sind, und Mischungen enthaltend solche Polyalkylenterephthalate oder Polyalkylennaphthalate die allein aus Naphthalindicarbonsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind. Gegebenenfalls kann zusätzlich zu Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 auch Cyclohexan-dimethanol-1,4 als weiteres Diol eingesetzt werden.

25 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind, besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate.

30 Die Kunststoffsubstrate können in bevorzugten Ausführungsformen oberflächenaktiviert sein. Eine solche Oberflächenaktivierung kann beispielweise physikalisch durch Corona- oder Plasmabehandlung oder Beflammen oder chemisch mittels Beschichten mit einer geeigneten Primerschicht erfolgen. Derartige Verfahren zur Oberflächenaktivierung sind dem Fachmann bekannt.

35 Die Beschichtung der Kunststoffolie in Schritt C) kann mit üblichen und dem Fachmann bekannten Nassbeschichtungsmethoden erfolgen. Beispielsweise kann es sich bei dem

Nassbeschichtungsverfahren um ein Sprühverfahren, Gießverfahren, Rakelverfahren, Tauchverfahren, Druckverfahren, Rollercoating, Spincoating oder ein sonstiges Nassbeschichtungsverfahren handeln. Bevorzugt sind Gießverfahren, beispielsweise unter Verwendung von Schlitzdüsen, Tauchverfahren, Rakelverfahren oder Rollercoating.

- 5 Bevorzugt erfolgt die Trocknung in Schritt D) bei einer Temperatur von mehr als 25 °C, bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 40 °C und 200 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 50 °C und 150 °C. Bevorzugt handelt es sich bei diesen Temperaturangaben um solche bei einer Trocknung unter Atmosphärendruck (1,01325 bar = 1 atm) bzw. dem am Ort der Trocknung entsprechenden hydrostatischen Druck der Umgebung. Die Trocknung kann aber auch
10 bei diesen Temperaturen oder entsprechend verringerten Temperaturen bei verringertem Druck erfolgen. Dies kann insbesondere bei temperaturempfindlichen Kunststofffolien von Vorteil sein.

- Die Trocknung in Schritt D) kann nach üblichen Verfahren erfolgen. Beispielsweise geeignet und bevorzugt sind die Trocknung im Trockenschrank, Umlufttrocknung, Infrarot-Trocknung oder andere dem Fachmann bekannte Trocknungsmethoden. Im Falle einer kontinuierlichen Herstellung
15 können diese Trocknungsverfahren auch beim Durchlaufen einer entsprechend ausgestatteten Trocknungsstrasse erfolgen.

- Die Beschichtung der in Schritt D) erhaltenen beschichteten Kunststoffolie wird bevorzugt im Anschluss an Schritt D) in Schritt E) mittels Bestrahlung, bevorzugt mittels UV- oder Elektronenstrahlung, besonders bevorzugt mittels UV-Strahlung, gehärtet. Bei der Bestrahlung erfolgt eine
20 Vernetzung der strahlenvernetzbaaren Polymere gegebenenfalls auch mit den zusätzlich noch in der Beschichtung enthaltenen ungesättigten Monomeren. Als Strahlungsquellen kommen beispielsweise UV-Strahler oder ein Elektronenstrahlssystem, wie z.B. eine Elektronenstrahlkanone, in Frage. Solche Strahlungsquellen sind dem Fachmann bekannt.

- Die in Schritt D) erhaltene beschichtete Folie weist nach der Trocknung bevorzugt eine
25 Beschichtung mit einer Trockenfilmdicke von 0,1 bis 25 µm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 20 µm, ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 µm auf.

- In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt D) erhaltene beschichtete Kunststoffolie vor oder nach, bevorzugt nach der Vernetzung mit wenigstens einer weiteren, bevorzugt einer weiteren Beschichtungszusammensetzung enthaltend
30 wenigstens ein vernetzbares, bevorzugt strahlenvernetzbares Bindemittel beschichtet. Die Beschichtungszusammensetzung enthaltend wenigstens ein vernetzbares, bevorzugt strahlenvernetzbares Bindemittel kann zusätzlich wenigstens ein Schichtsilicat enthalten, wobei hierfür insbesondere die vorangehend genannten Schichtsilicate in Frage kommen. Im Falle der Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem eine solche weitere Beschichtung

vor der Vernetzung, bevorzugt mittels Bestrahlung der in Schritt D) erhaltenen Beschichtung aufgebracht wird, können beide Beschichtungen anschließend vorteilhafterweise in einem Vernetzungsvorgang, bevorzugt Bestrahlungsvorgang gehärtet werden.

5 Als vernetzbares, bevorzugt strahlenvernetzbares Bindemittel kommen sowohl die vorangehend genannten vernetzbaren, bevorzugt strahlenvernetzbaren Polymere gegebenenfalls im Gemisch mit den vorangehend genannten ungesättigten Monomeren in Frage als auch Mischungen enthaltend wenigstens eines der vorangehend genannten vernetzbaren, bevorzugt strahlenvernetzbaren Polymere gegebenenfalls im Gemisch mit wenigstens einem der vorangehend genannten ungesättigten Monomeren mit gesättigten Polymeren, bevorzugt gesättigten thermoplastischen
10 Polymeren in Frage. Dabei kommen als thermoplastische gesättigte Polymere die vorangehend bereits für die thermoplastische Kunststoffolie genannten in Frage.

Zwischen Schritt D) und E) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die beschichtete Folie zudem verformt werden, wobei durch die anschließende Vernetzung in Schritt E) die Formgebung fixiert werden kann.

15 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich auf einfache Weise beschichtete Kunststofffolien mit einer für viele Anwendungen ausreichend guten Sauerstoffbarriere herstellen. Eine aufwändige Aufbringung einer Vielzahl von Schichten ist hierzu nicht erforderlich. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet eine Möglichkeit, durch die Einbettung der bevorzugt exfoliierten Schichtsilicate in eine vernetzte Polymermatrix Beschichtungen mit guter
20 Sauerstoffbarriereeigenschaft herzustellen, die eine gute Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen aufweisen. So können beispielsweise durch die Einwirkung von Feuchtigkeit die Polymere nicht mehr aus der vernetzten Polymermatrix herausgelöst werden.

Der Einsatz strahlenvernetzbarer Polymere zusammen mit den Schichtsilicaten für die Barrierebeschichtung ermöglicht eine effiziente Verteilung der Schichtsilikate in der
25 Barrierebeschichtung und damit eine Verbesserung der Barriereeigenschaften. Gleichzeitig bleiben die Barrierebeschichtungen jedoch flexibel, so dass durch Sprödigkeit verursachte Brüche, die die Barriereeigenschaft zerstören oder zumindest deutlich herabsetzen würden, deutlich verringert bzw. vermieden werden können.

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine mit dem erfindungsgemäßen
30 Verfahren erhältliche beschichtete Kunststoffolie.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren vorangehend aufgeführten geeigneten und bevorzugten thermoplastischen Kunststoffe, strahlenvernetzbaren Bindemittel und Schichtsilicate sind gleichermaßen auch für die erfindungsgemäße beschichtete Kunststoffolie geeignet und bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Kunststofffolie weist bevorzugt eine Durchlässigkeit für Sauerstoff von weniger als $20 \text{ cm}^3/(\text{m}^2\text{dbar})$ auf.

5 Die erfindungsgemäße bzw. erfindungsgemäß hergestellte Kunststofffolie eignet sich beispielsweise für optische bzw. optoelektronische Anwendungen, insbesondere Display-, Beleuchtungs- (Lighting-) oder Photovoltaik-Anwendungen, sowie für Anwendungen im Bereich der Verpackungen, insbesondere transparenten Kunststoffverpackungen, wie z.B. Lebensmittel- oder Getränkeverpackungen.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Kunststofffolie für Verpackungsanwendungen oder optische bzw. optoelektronische Anwendungen.

Die folgenden Beispiele dienen der exemplarischen Erläuterung der Erfindung und sind nicht als Beschränkung aufzufassen.

- 27 -

Beispiele

Die Messung der Gewichtsmittel der Molmassen M_w der eingesetzten Polyurethanacrylate mittels Gelpermeationschromatogramme erfolgte auf folgendem System:

Pumpe	Hewlett Packard 1100 series II
Injektor	Hewlett Packard 1100 series II
Säulenofen	VDS-Optilab Jetstream 2 Plus
Detektor	Brechungsindex-Detektor, Hewlett Packard 1100 series II
Säulen	1. PSS HEMA 40; 50 x 7,8 mm 2. PSS HEMA 1000; 300 x 7,8 mm 3. PSS HEMA 300; 300 x 7,8 mm 4. PSS HEMA 40; 300 x 7,8 mm 5. PSS HEMA 40; 300 x 7,8 mm
Mobile Phase	N,N-Dimethylacetamid
Flussrate	0,6 ml/min
Druck	100 bar
Temperatur	30 °C
Injektionsvolumen	100 µl
Probenkonzentration	13.4 g/l
Standard	für PSS Polymer-Standard-Service GmbH, Mainz, DE
Molekulargewicht	
Molekulare (Eichstandards) [g/mol]	Proben 162; 374; 1620; 9130; 18100; 32500; 67500; 128000; 246000; 659000; 1000000

- 5 Der NCO-Gehalt wurde jeweils gemäß DIN 53185 titrimetrisch verfolgt.

Der Feststoffgehalt der Polyurethandispersion wurde gravimetrisch nach Abdampfen aller nichtflüchtigen Bestandteile gemäß DIN 53216 bestimmt.

Die OH-Zahl wurde gemäß DIN 53240-2 bestimmt.

Die Säure-Zahl wurde gemäß DIN EN ISO 2114 bestimmt.

Beispiel 1a: Herstellung der anionischen, strahlenhärtbaren Polyurethanacrylat-Lösung 1a

746 g Desmodur® N 3300 (Hexamethylendiisocyanat-Trimer, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), 30,1 g 1,4-Butandiol, 1,1 g 2,6-Di-tert-butyl-kresol und 0,6 g Dibutylzinndilaurat wurden in 593 g Aceton gelöst, und unter Rühren erfolgte bei 60 °C ein Zutropfen von 277 g 2-Hydroxyethylacrylat. Die Reaktionstemperatur wurde bis zu einem NCO-Wert von 3,6 Gew.-% bei 60 °C gehalten, 51,3 g Dimethylolpropionsäure wurden zugegeben und bei 60 °C weiter verrührt, bis ein NCO-Wert von weniger als 0,1 Gew.-% erreicht wurde. Es wurde eine Polyurethanacrylat-Lösung mit folgenden Werten erhalten: Festgehalt = 65%ig in Aceton, Doppelbindungsichte (berechnet) = 2,2 mol/kg, Säurezahl (berechnet) = 19 mg KOH/g Substanz, Zahlenmittel der Molmasse M_n = 2475 g/mol, Gewichtsmittel der Molmasse M_w = 13415 g/mol.

1,6 g dieser Polyurethanacrylat-Lösung (65%-ig in Aceton) wurden mit 10,9 g Aceton weiter verdünnt. Anschließend wurden unter Rühren 7,3 g 0,1 N NaOH zur Neutralisation der Carboxylgruppen hinzugegeben. Unter Rühren equilibrierte die Mischung über Nacht. Anschließend wurden 0,3 g des Photoinitiators Irgacure® 500 (Mischung von 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ke-ton and Benzophenon, BASF SE, Ludwigshafen, DE) hinzugegeben.

Beispiel 1b: Herstellung der anionischen, strahlenhärtbaren Polyurethanacrylat-Lösung 1b

378 g Isophorondiisocyanat (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), 1,0 g 2,6-Di-tert-butyl-kresol, 0,2 g Phenothiazin und 0,2 g Dibutylzinndilaurat wurden bei 60 °C vorgelegt, und 221 g 2-Hydropropylacrylat wurden unter Rühren und Konstanthaltung der Reaktionstemperatur zugetropft. Nachdem ein NCO-Wert von 11,9 Gew.-% erreicht worden war, wurden 224 g 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), 125 g 2-Ethyl-1,3-hexandiol und 436 g Aceton zugegeben und bei 60 °C für 60 Minuten weiter verrührt. Schließlich erfolgte die Zugabe von 114 g Dimethylolpropionsäure, und es wurde bei 60 °C weiter verrührt bis zu einem NCO-Wert von weniger als 0,1 Gew.-%. Es wurde eine Polyurethanacrylat-Lösung mit folgenden Werten erhalten: Festgehalt = 72,5%ig in Aceton, Doppelbindungsichte (berechnet) = 1,6 mol/kg, Säurezahl (berechnet) = 45 mg KOH/g Substanz, Zahlenmittel der Molmasse M_n = 597 g/mol, Gewichtsmittel der Molmasse M_w = 1101 g/mol.

8,5 g dieser Polyurethanacrylat-Lösung (72,5%-ig in Aceton) wurden mit 12 g Aceton weiter verdünnt. Anschließend wurden unter Rühren 6,9 g 1 N NaOH zur Neutralisation der Carboxylgruppen hinzugegeben. Unter Rühren equilibrierte die Mischung über Nacht. Anschließend wurden 0,3 g des Photoinitiators Irgacure® 500 (Mischung von 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ke-ton and Benzophenon, BASF SE, Ludwigshafen, DE) hinzugegeben.

Beispiel 2a: Herstellung der Stammdispersion Schichtsilicat/Polyurethanacrylat-Lösung 2a

30 g synthetischer Hectorit (Laponite® OG, Rockwood Additives Limited, Gonzales, Texas, USA) wurden zusammen mit 970 g destilliertem Wasser über Nacht auf dem Schüttler dispergiert. Anschließend wurde ein Feststoffgehalt von 3,0 Gew.-% bestimmt.

Zu 194 g der Schichtsilicatdispersion wurden unter Rühren 20 g Polyurethanacrylat-Lösung 1a zugegeben und mittels eines Speedmixers luftblasenfrei eingerührt. Dies entsprach einem Schichtsilicat/Polymer-Massenverhältnis von 85:15.

Beispiel 2b: Herstellung der Stammdispersion Schichtsilicat/Polyurethanacrylat-Lösung 2b

30 g synthetischer Hectorit (Laponite® OG, Rockwood Additives Limited, Gonzales, Texas, USA) wurden zusammen mit 970 g destilliertem Wasser über Nacht auf dem Schüttler dispergiert. Anschließend wurde der Feststoffgehalt von 3,0 Gew.-% bestimmt.

Zu 60 g der Schichtsilicatdispersion wurden unter Rühren 8,3 g Polyurethanacrylat-Lösung 1b zugegeben und mittels eines Speedmixers luftblasenfrei eingerührt. Dies entsprach einem Schichtsilicat/Polymer-Massenverhältnis von 50:50.

Beispiel 3: Herstellung von Schichtsilicat/Polymer-Beschichtungen auf Polycarbonat-Folien

Eine Corona-behandelte Polycarbonat-Folien (Makrofol® DE 1-1, Dicke 175 µm, Größe ca. DIN A4, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen) wurden kurz mit einem Antistatikgebläse behandelt, um statische Aufladungen zu reduzieren. Anschließend wurden 25 ml der Dispersion aus Beispiel 2a oder 2b aufgetragen und mit einer Rakelmaschine (Nassschichtdicke 500 µm, Rakelgeschwindigkeit ca. 100 mm/s) aufgetragen. Anschließend wurde die Folie für ca. 20 Minuten im Umlufttrockenschrank bei 70 °C getrocknet. Danach erfolgte die UV-Härtung bei 2 x 800 mJ/cm² auf einer Anlage IST-UV Typ UE-600-2 TR. Die Trockenfilmdicke der gehärteten Beschichtung war ca. 8 µm (ermittelt aus REM-Aufnahme).

Beispiel 4: Sauerstoffbarrieremessungen

Die Gasdurchlässigkeitsmessungen für Sauerstoff wurden in Anlehnung an DIN 53380 Teil 1 mit folgenden Parametern durchgeführt: Vorgabedruck: 1000 mbar, Feuchte: trocken, Temperatur 23 °C, Detektion Druckaufnehmer der Firma MKS.

In der Tab. 1 sind entsprechende Sauerstoffdurchlässigkeiten (OTR) für erfindungsgemäß beschichteten Folien sowie die Polycarbonat-Folie ohne eine erfindungsgemäße Beschichtung angegeben:

5

Tab. 1

Probe	OTR [$\text{cm}^3/(\text{m}^2\text{dbar})$]
Corona-behandelte Polycarbonat-Folie (ohne Beschichtung)	350
mit Dispersion aus Beispiel 2a beschichtete Polycarbonat-Folie	8,2
mit Dispersion aus Beispiel 2b beschichtete Polycarbonat-Folie	11

10

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Verbesserung der Barriereeigenschaft für Sauerstoff bei den erfindungsgemäß beschichteten Polycarbonat-Folien gegenüber der Polycarbonat-Folie ohne die erfindungsgemäß hergestellte Beschichtung.

Zudem zeigten REM-Aufnahmen der erfindungsgemäßen Beschichtungen die gute planparallele Ausrichtung der exfolierten Schichten des Schichtsilikats in diesen Schichten.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffolie mit wenigstens einer Barrierebeschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass
 - 5 A) eine Dispersion wenigstens eines Schichtsilikats in einem polaren Lösungsmittel hergestellt wird,
 - B) die in Schritt A) erhaltene Dispersion mit einer Dispersion oder Lösung wenigstens eines vernetzbaren Polymeren in einem polaren Lösungsmittel zusammengeführt wird, wobei in der beim Zusammenführen erhaltenen Dispersion das Gewichtsverhältnis des Schichtsilikats zu dem oder den vernetzbaren Polymeren
10 größer oder gleich 45 : 55 und kleiner oder gleich 95 : 5 ist,
 - C) eine Kunststoffolie mit der in Schritt B) erhaltenen Dispersion beschichtet wird,
 - D) die in Schritt C) erhaltene beschichtete Kunststoffolie getrocknet wird, und
 - E) die Beschichtung der in Schritt D) erhaltenen beschichteten Kunststoff vernetzt wird.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem vernetzbaren Polymer um ein strahlenvernetzbares Polymer handelt und die Vernetzung in Schritt E) durch Bestrahlung erfolgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem polaren Lösungsmittel in Schritt A) um Wasser, wenigstens einen Alkohol, wenigstens ein
20 Keton, wenigstens ein Amid, wenigstens eine sonstige cyclische Verbindung oder eine Mischung enthaltend Wasser, wenigstens einen Alkohol, wenigstens ein Keton wenigstens ein Amid und/oder wenigstens eine sonstige cyclische Verbindung, bevorzugt um Wasser, wenigstens einen Alkohol, wenigstens ein Keton oder eine Mischung enthaltend Wasser, wenigstens einen Alkohol und/oder wenigstens ein Keton, besonders bevorzugt um Wasser
25 oder eine Mischung enthaltend wenigstens 50 Gew.-% Wasser, ganz besonders bevorzugt um Wasser oder eine Mischung enthaltend wenigstens 80 Gew.-% Wasser handelt.
4. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem polaren Lösungsmittel in Schritt B) um Wasser, wenigstens einen Alkohol, wenigstens ein Keton, wenigstens ein Amid, wenigstens eine sonstige cyclische
30 Verbindung oder eine Mischung enthaltend Wasser, wenigstens einen Alkohol, wenigstens ein Keton, wenigstens ein Amid und/oder wenigstens eine sonstige cyclische Verbindung, bevorzugt um Wasser, wenigstens einen Alkohol, wenigstens ein Keton oder eine

Mischung enthaltend Wasser, wenigstens einen Alkohol und/oder wenigstens ein Keton, besonders bevorzugt um wenigstens ein Keton oder eine Mischung enthaltend wenigstens 50 Gew.-% wenigstens eines Ketons, ganz besonders bevorzugt um wenigstens ein Keton oder eine Mischung enthaltend wenigstens 80 Gew.-% wenigstens eines Ketons handelt.

- 5 5. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem oder den vernetzbaren Polymer(en) um ethylenisch ungesättigte Polymere, bevorzugt um ethylenisch ungesättigte Polymere mit anionischen Gruppen handelt.
6. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt B) eingesetzten Dispersion oder Lösung wenigstens eines vernetzbaren Polymeren oder der in Schritt B) hergestellten Dispersion wenigstens ein vernetzbares Monomer, bevorzugt strahlenvernetzbares Monomer zugegeben wird.
- 10 7. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt B) eingesetzten Dispersion oder Lösung wenigstens eines vernetzbaren Polymeren oder der in Schritt B) hergestellten Dispersion wenigstens ein Initiator für die Vernetzung, bevorzugt wenigstens ein Photoinitiator zugegeben wird.
- 15 8. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem oder den vernetzbaren Polymer(en) um mittels UV-Strahlung strahlenvernetzbare Polymere handelt.
9. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung in Schritt E) mittels UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung erfolgt.
- 20 10. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung in Schritt D) bei einer Temperatur von mehr als 25 °C, bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 40 °C und 200°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 50 °C und 150°C erfolgt.
- 25 11. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Kunststofffolie um eine solche enthaltend wenigstens einen thermoplastischen Kunststoff, bevorzugt um eine transparente Kunststofffolie enthaltend wenigstens einen thermoplastischen Kunststoff handelt.
- 30 12. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt D) erhaltene beschichtete Folie eine Beschichtung mit einer

- 33 -

Trockenfilmdicke von 0,1 bis 25 μm , bevorzugt von 0,5 bis 20, besonders bevorzugt von 1 bis 15 μm aufweist.

- 5
13. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt E) erhaltene Kunststofffolie durch Wiederholen der Schrittabfolge C), D) und E) mit wenigstens einer weiteren Barrierebeschichtung beschichtet wird.
 14. Kunststofffolie mit wenigstens einer Barrierebeschichtung erhältlich nach einem Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 13.
 15. Verwendung der Kunststofffolie gemäß Anspruch 14 für Verpackungsanwendungen oder optische bzw. optoelektronische Anwendungen.