



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 35 093 T2** 2008.02.07

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 093 911 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 35 093.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 308 987.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **12.10.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.04.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.06.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.02.2008**

(51) Int Cl.⁸: **B32B 27/08 (2006.01)**
B32B 25/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

419760 19.10.1999 US

(73) Patentinhaber:

**Saint-Gobain Performance Plastics Corp., Aurora,
Ohio, US**

(74) Vertreter:

Meissner & Meissner, 14199 Berlin

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Friedman, Michael, Wayne, New Jersey 07470, US;
Zhou, Xixian, Hardyston, New Jersey 17419, US**

(54) Bezeichnung: **Schlagfeste mehrschichtige Schutzfolie**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung betrifft Schutzfolien für dekorative, hauptsächlich Außenstrukturen, wie Bauseitenwandung, Schilder und Fahrzeugkarosseriebleche. Genauer betrifft sie eine mehrschichtige Folie, die eine wetterbeständige Schutzschicht einer Fluorpolymer/Acrylpolymer-Legierung einschließt, die an eine angrenzende Dämpfungsschicht eines schlagfesten, thermoplastischen Polymers mit niedrigem Modul gebunden ist.

HINTERGRUND UND ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0002] In den letzten Jahren ist die geschäftliche Bedeutung von dekorativer Markierung von starren und flexiblen Innen- und Außenwänden und Verkleidungen fortlaufend entwickelt worden. Die Anwendungen für dekorativ markierte Oberflächen sind überall vorhanden. Sie können zum Beispiel an Gebäudeaußenwänden von Aluminium- oder Polyvinylchlorid-(PVC-)Seitenwandungen, Zaunelementen, Reklametafeln und Straßenschildern, LKW-, Bus- und Flugzeugaußenverkleidungen und Innentrennwänden von Fahrgastkabinen von Booten, Flugzeugen und Eisenbahnwagen gefunden werden.

[0003] Es gibt eine andauernde Notwendigkeit, diese dekorativ markierten Oberflächen gegen Verwitterung, chemische Korrosion, Verschmutzung und andere Abbauprozesse zu schützen. Eine Technologie, die entwickelt wurde, um dieser Notwendigkeit zu dienen, schließt das Überziehen einer dekorativ markierten Oberfläche mit einer Schutzfolie ein. Es wurde festgestellt, dass Folien, die Fluorpolymere, besonders Polyvinylidenfluorid (PVDF) enthalten, sehr Wetter-, korrosions- und schmutzbeständig sind. Folglich werden Fluorpolymere häufig in korrosionsbeständigen Rohren, Platten und Bahnen sowie Farben zum Schutzbeschichten oder Laminieren von schmutzbeständigen Innengegenständen, Außengegenständen, die gegen Verwitterung oder chemische Korrosion empfindlich sind, wie Vinylseitenwandung, Fensterrahmen, Schilder, Markisen, und so weiter, verwendet.

[0004] Leider sind viele Fluorpolymere, die PVDF einschließen, auch unverträglich, und folglich an vielen Substraten, für welche Oberflächenschutz häufig gewünscht ist, nichthaftend. Ein Verfahren zum Verbessern der Adhäsion eines Fluorpolymers an bestimmte geeignete Substrate, wie PVC oder Polycarbonat, schließt das Bereitstellen einer Zwischenklebeschicht, die ein Acrylharz umfasst, ein. Weil das Vinylidenfluorid und Acrylharz über einem sehr breiten Konzentrationsbereich im amorphen Zustand mischbar sind, wird die Adhäsion etwas verbessert. Jedoch werden das Fluorpolymer und die Klebeschichten vorzugsweise gleichzeitig in einem Extrusions- oder Laminierungsverfahren aufgebracht. Dieses Verfahren stellt keine ausreichende Oberflächenwechselwirkung zwischen Fluorpolymer und Klebeschichten bereit, um die Inertheit des Fluorpolymers zu überwinden, um zufriedenstellende Adhäsion zu erreichen.

[0005] Eine andere Annäherung ist, ein Fluorpolymer mit Acrylharz in der Schmelze oder Lösung zu mischen, um eine Legierung herzustellen, mit der ein Substrat überzogen oder laminiert werden kann oder die auf einem Substrat geformt oder auf ein Substrat extrusionsgegossen werden kann, wodurch eine einlagige Schutzfolie erzeugt wird. Die Adhäsion kann zu annehmbaren Werten verbessert werden, wenn die Konzentration des Acrylharzes in der Legierung hoch genug ist. Gewöhnlich werden mindestens etwa 50 Gewicht-% (Gew.-%) verwendet. Jedoch erhöhen derartige hohe Anteile von Acrylharz die Zerbrechlichkeit der Folie unannehmbar und bewirken eine Verschlechterung der Beständigkeit gegen Ultraviolettstrahlung, Verwitterung, Chemikalien und Schmutz.

[0006] Eine Vielzahl von technologischen Verbesserungen, die in Richtung des Verwendens von mehrfachen Schichten von verschiedenen Zusammensetzungen und Mischungen gerichtet sind, ist vorgeschlagen worden.

[0007] US-Patent Nr. 4,317,860 offenbart ein Laminat, das eine PVDF-Schicht und eine thermoplastische Harzschicht umfasst, die über ihrer gesamten Oberfläche mittels einer Zwischenschicht eines Polyalkylmethacrylats miteinander verbunden sind, welche selbst innig mit den Oberflächen der beiden Polymerschichten vereinigt ist.

[0008] US-Patent Nr. 4,364,886 offenbart ein Verfahren zum Erzeugen eines geformten Laminats entweder durch Formpressen oder Spritzgießen eines Polymers, welches mit PVDF unverträglich ist, auf die Oberfläche eines vorgeformten Laminats aus PVDF und einem Polyalkylmethacrylat, das durch Koextrusion des PVDF und Polyalkylmethacrylats erhalten wurde. Die PVDF-Schicht kann Copolymere von PVDF mit anderen Poly-

meren oder Gemische von PVDF mit anderen Polymeren einschließen.

[0009] US-Patent Nr. 4,677,017 offenbart eine mehrschichtige coextrudierte Folie, die eine thermoplastische Fluorpolymer-Schicht, eine angrenzende thermoplastische Polymerschicht und eine Klebeschicht eines modifizierten Polyolefins, vorzugsweise Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, dazwischen umfasst.

[0010] US-Patent Nr. 5,180,634 offenbart eine coextrudierte mehrschichtige Bahn, die eine erste Außenschicht, die aus einer Mischung von PVDF, eines Homopolymers oder Copolymers eines Elastomer-gepfropften Alkylmethacrylats besteht, eine Schicht eines Homopolymers oder Copolymers eines Elastomer-gepfropften Alkylmethacrylats und eine fakultative Zwischenschicht eines Homopolymers oder Copolymers eines Alkylmethacrylats umfasst.

[0011] US-Patent Nr. 5,256,472 offenbart eine wetterbeständige Folie vom Fluorharztyp von mehrschichtiger Struktur, die eine vordere Oberflächenschicht eines Vinylidenfluoridharzes als Hauptanteil und eines Methacrylatharzes als Nebenanteil und eine hintere Oberflächenschicht eines Methacrylatharzes als Hauptanteil und eines Vinylidenfluoridharzes als Nebenanteil und einen UV-Absorber umfasst.

[0012] US-Patent Nr. 5,506,031 offenbart ein Verfahren, das das Übertragen einer dekorativen Beschichtung auf einer matten Trennmittelschicht auf eine extrudierte Kunststoffbahn einschließt. Die Trennmittelschicht enthält ein Niederglanzmittel, und die dekorative Beschichtung wird übertragen, während durch eine Prägewalze Druck angewendet wird, die tiefe dreidimensionale Eindrücke in der Außenoberfläche der dekorativen Beschichtung erzeugt, um eine dekorative Niederglanzbeschichtung bereitzustellen, die natürlicher Holzmaserung ähnelt.

[0013] WO 94/12583 offenbart eine durch Wärme übertragbare fluorierte mehrschichtige Harzfolie mit einer Oberflächenschicht, die eine Harzzusammensetzung, die mindestens 60 Gew.-% Vinyliden-Fluoridharz enthält, und eine Klebeschicht aus hauptsächlich einem transparenten Acrylharz mit einer Glasübergangstemperatur von 35°C–90°C umfasst. Die Folie kann bei einer niedrigen Wärmeübertragungstemperatur von höchstens 110°C laminiert werden.

[0014] EP 0419218 offenbart ein Kautschuklaminat, wobei eine Kautschukschicht (1), die aus einer Kautschukverbindung (a) besteht, und eine Kautschukschicht (2), die aus einer Kautschukverbindung (b) besteht, durch Vulkanisierung aneinander gebunden sind. Die Kautschukverbindung (a) besteht aus 100 Gewichtsteilen eines Acrylmischkautschuks, 20–30 Gewichtsteilen eines Weichmachers, der mindestens einen Weichmacher vom Phosphattyp umfasst, und als Vulkanisationsmittel eine Diamincarbamatverbindung und 1-Orthotolylbiguanid. Der Acrylmischkautschuk besteht aus

(I) einem Acrylkautschuk, bestehend aus

(A) 7,0–69,9 Gew.-% eines Alkylacrylats,

(B) 30,0–70,0 Gew.-% eines alkoxy-substituierten Alkylacrylats,

(C) 0,1–3,0 Gew.-% einer Epoxyrest-haltigen ethylenisch ungesättigten Verbindung und

(D) 0–20,0 Gew.-% einer anderen ethylenisch ungesättigten Verbindung, die copolymerisierbar ist mit den Komponenten (A), (B) und (C) ((A) + (B) + (C) + (D) = 100 Gew.-%), und

(II) einem Vinylidenfluoridharz.

[0015] Das Gewichtsverhältnis des Acrylkautschuks (I)/Vinylidenfluoridharz (II) im Acrylmischkautschuk beträgt 85/15 bis 75/25.

[0016] Die Kautschukverbindung (b) besteht aus 100 Gewichtsteilen eines Acrylkautschuks (III) und 20–40 Gewichtsteilen eines Weichmachers (der Anteil des Weichmachers ist gleich dem oder größer als der Anteil des Weichmachers in der Kautschukverbindung (a)). Der Acrylkautschuk (III) besteht aus

(E) 1,0–49,9 Gew.-% eines Alkylacrylats,

(F) 50,0–80,0 Gew.-% eines alkoxy-substituierten Alkylacrylats,

(G) 0,1–3,0 Gew.-% einer Epoxyrest-haltigen ethylenisch ungesättigten Verbindung und

(H) 0–20,0 Gew.-% einer anderen ethylenisch ungesättigten Verbindung, die copolymerisierbar ist mit den Komponenten (E), (F) und (G)

((E) + (F) + (G) + (H) = 100 Gew.-%)

(der Anteil der Komponente (F) ist gleich dem oder größer als der Anteil der Komponente (B) in dem Acrylkautschuk (1)).

[0017] Während diese und andere Verfahren etwas Erfolg beim Ausgleichen der Wetter-Korrosions- und Verschmutzungsbeständigkeitseigenschaften mit Adhäsion der Schutzbeschichtung an ein Substrat erreicht haben, verbleiben andere Probleme. Zum Beispiel sind herkömmliche mehrschichtige Beschichtungen allgemein nicht in der Lage, hinreichend gegen Verkratzen, Abplatzen, Reißen, Abschälen und ähnliche Verschlechterung zu schützen, die sich aus der kumulativen Wirkung von Einwirkungen durch fremde Materialien ergeben. Zum Beispiel sind Außenfahrzeugkarosseriebleche ständig ausgesetzt, bei hoher Geschwindigkeit durch Staub, Schmutz und Splittteilchen angeschlagen zu werden, was Beschädigung der Schutzbeschichtung verursacht. In ähnlicher Weise ist bekannt, dass Kontakt durch in der Luft befindlichen Schmutz, Hagel und Kontakt mit nahe gelegenen Gegenständen stationäre Oberflächenbeschichtungen beschädigen. Außerdem sind herkömmliche Schutzbeschichtungen typischerweise starr und spröde. Obwohl sehr klebend, sind sie empfindlich gegen Delaminierung von flexiblen oder durchbiegenden Substraten, wie dünnen Abschnitten einer ausgedehnten Bauseitenwandung und Markisen.

[0018] Die Schutzbeschichtung für dekorativ markierte Oberflächen sollte sich in Schlagbiegefestigkeit und gegebenenfalls in anderen Leistungskriterien sowie Wetterbeständigkeit, Verschmutzungsbeständigkeit und Klebendsein auszeichnen. Zum Beispiel sollten sie in vielen Anwendungen klar sein, so dass die darunter liegende Dekoration ohne Verzerrung oder Trübung durchscheint. Weiter noch, ist es häufig gewünscht, dass die Schutzbeschichtung einen vorgeschriebenen Grad an Glanz oder Fehlen davon aufweist. Folglich bleibt immer noch eine Notwendigkeit für eine wetterfeste, verschmutzungsbeständige, klebende, vorzugsweise klare Schutzbeschichtung, die an das Bereitstellen eines vorzugsweise geringen, vorgewählten Glanzes angepasst ist, die auch hochschlagfest ist und auf flexiblen und durchbiegenden Substraten haltbar ist.

[0019] Demgemäß, wird nun durch diese Erfindung eine mehrschichtige Folie bereitgestellt, die eine Schutzschicht einer Mischung umfasst, die ein fluorsubstituiertes Olefinpolymer und ein Acrylpolymer umfasst, wobei die Schutzschicht fest an einer Dämpfungsschicht gebunden ist, die ein schlagfestes Polymer mit einem Elastizitätsmodul von weniger als 207 MPa umfasst und im Wesentlichen frei von jedem Fluorpolymer ist, die ferner eine Wärmeklebeschicht umfasst, die an einer der Schutzschicht entgegengesetzten Dämpfungsschicht gebunden ist, wobei die Wärmeklebeschicht eine Mischung umfasst, die ein fluorsubstituiertes Olefinpolymer und ein Acrylpolymer umfasst. Jedes der fluorsubstituierten Olefinpolymer-, Acrylpolymer- und schlagfesten Polymerkomponenten kann unabhängig voneinander ein Homopolymer, Copolymer beziehungsweise Mischungen davon umfassen. Die Wärmeklebeschicht stellt eine starke Bindung der mehrschichtigen Folie an viele Substratmaterialien ohne die Notwendigkeit für zusätzliche Klebstoffe oder Grundierungen bereit.

[0020] Weiterhin wird eine Wetter- und verschmutzungsbeständige Verbundstoffstruktur bereitgestellt, umfassend ein Substrat mit einer dekorativen Oberfläche und eine mehrschichtige Folie gemäß dem vorherigen Abschnitt, die das Substrat bedeckt, wobei die dekorative Oberfläche thermisch an der mehrschichtigen Folie gebunden ist.

[0021] Die neuen mehrschichtigen Folien und -verbundstoff sind für vibrierend und dauerhaft dekorierte Fahrzeugkarosseriebleche, Gebäudeaußenfläche, flexible Markisen, Schilder, Trennwände in Fahrgastzellen von Automobilen, LKWs, Zügen und Flugzeugen und dergleichen nützlich.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0022] [Fig. 1](#) ist ein schematisches Diagramm einer Laminiereinheit zur Verwendung beim Ankleben einer mehrschichtigen Folie dieser Erfindung auf eine Substratbahn.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft eine mehrschichtige Schutzfolie, die eine Fluorpolymer/Acrylpolymer-Legierung einbringt und ihre Anwendung bei Laminaten auf Substraten. In einer bevorzugten Ausführungsform ist jede Schicht der Folie optisch klar. Die Folie ist besonders nützlich bei der Herstellung eines Deckmaterial- oder Dekorationsfolienüberzugs auf Substraten, die wirksam sind, hervorragende thermische Bindungsfähigkeit an verschiedene Thermoplastsubstrate, Kautschuke, Metallplatten, Schilder und Markisen usw. und hervorragende Beständigkeit gegen Chemikalien und Schmutz bereitzustellen. Sehr wichtig, die neue mehrschichtige Folie stellt zusätzlich hervorragende Schlagbiegefestigkeit, zusammen mit verbesserter Verwitterungsbeständigkeit bereit, um Substrate, wie eine Vinylseitenwandung, vor dem Altern, Reißen und das Farbenverblassen, das durch Langzeitaußeneinwirkung von rauhem Wetter, Sonnenstrahlung und auftretenden Kontakt des geschützten Gegenstands mit Schmutz, Splitt, Hagelkörnern und anderen fremden Ge-

genständen verursacht wird, zu schützen.

[0024] Die mehrschichtige Folie gemäß dieser Erfindung weist drei Schichten auf, nämlich eine Schutzschicht, eine Dämpfungsschicht und eine Wärmeklebeschicht. Wenn auf ein Substrat aufgebracht, klebt die Dämpfungsschicht mittels der Wärmeklebeschicht an dem Substrat, während die Schutzschicht der Umgebung ausgesetzt ist. Während jede Schicht mehrfache Funktionen bereitstellen kann, trägt die Dämpfungsschicht hauptsächlich zu Schlagbiegefestigkeit, mechanischer Energieverteilung und Adhäsion an den Verbundstoff von Folie und Substrat bei, während die Schutzschicht zu Verwitterungsbeständigkeit sowie Korrosions- und Verschmutzungsbeständigkeit beiträgt.

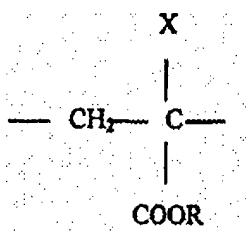
[0025] Bei vielen Anwendungen können alle Schichten der neuen Folie optisch klar sein, um die Betrachtung eines darunter liegenden Substrats mit minimaler Behinderung zu ermöglichen. Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff „optisch klar“, dass die Folie eine minimale Transmission des sichtbaren Lichts bereitstellt. Folglich sollten die Zusammensetzungen für die einzelnen Schichten ausgewählt sein, um die mehrschichtige Folie mit einer Transmission von sichtbarem Licht von mehr als etwa 70%, vorzugsweise von mehr als etwa 75% und am meisten bevorzugt von mehr als etwa 80% bereitzustellen. Es ist auch bevorzugt, dass die optisch klare Folie einen Trübungswert von weniger als etwa 4%, stärker bevorzugt von weniger als etwa 2% und am meisten bevorzugt von weniger als etwa 1% aufweist. Sowohl die Transmission von sichtbarem Licht als auch die Trübung kann gemäß ASTM D-1003 gemessen werden. In einer anderen Ausführungsform können eine oder mehrere der Schichten eine wirksame Menge von Pigment enthalten, wenn eine farbige Folie gewünscht ist. Wenn vorliegend, kann das Pigment die Folie für sichtbares Licht teilweise oder vollständig undurchlässig machen. Herkömmliche Pigmente können verwendet werden.

[0026] Die Schutzschicht umfasst eine Mischung eines fluorsubstituierten Olefinpolymers, das hier gelegentlich als „Fluorolefinpolymer“ bezeichnet wird, und eines Acrylpolymer. Das Fluorolefinpolymer umfasst etwa 45–95 Gewichtsteile pro hundert Teile Gesamtpolymerkomponenten („pph“) und demgemäß umfasst das Acrylpolymer etwa 5–55 pph. Vorzugsweise umfasst die Zusammensetzung etwa 60–80 pph Fluorolefinpolymer und 20–40 pph Acrylpolymer. Es sollte selbstverständlich sein, dass, wenn nicht etwas Gegenteiliges spezifisch angezeigt ist, der Begriff „Polymer“ oder ein verwandter Begriff, wie hier verwendet, um eine Komponente der neuen mehrschichtigen Folie zu beschreiben, Homopolymer oder Copolymer der angegebenen Monomere und Gemische derartiger Homopolymere und/oder Copolymere bedeutet.

[0027] Das fluorsubstituierte Olefinpolymer umfasst vorzugsweise mindestens ein Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Vinylidenfluorid, Vinylfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Trifluorethylen, Chlortrifluorethylen, Ethylen-Chlortrifluorethylen und Gemischen derartiger Fluoropolymere. Bevorzugte Fluorolefinpolymere schließen Polyvinylidenfluorid (PVDF) und PVDF-Copolymere, wie Vinylidenfluorid/Hexafluorpropylen-Copolymer, ein.

[0028] Viele Fluorolefinpolymere, die zur Verwendung in dieser Erfindung geeignet sind, sind von den Lieferanten in den verschiedenen Qualitäten im Handel erhältlich. Zum Beispiel können Lieferanten viele Harze mit nominal derselben Zusammensetzung, aber verschiedene Eigenschaften, wie verschiedene Molekulargewichte, um spezifische Viskositäts Eigenschaften bereitzustellen, liefern. Es wird erwogen, dass die Fluorolefinpolymerkomponente der Schutzschicht und/oder Wärmeklebeschicht, die nachstehend ausführlich diskutiert wird, eine Schmelzmischung von vielen Fluorolefinpolymeren anstatt eines derartigen Polymers einschließen kann. Legierungen eines PVDF-Homopolymers und eines PVDF-Copolymers stellen häufig die Folie mit verbessertem Elastizitätsmodul und verbesserter Glanzverringern bereit und sind bevorzugt.

[0029] In der Schutzschicht ist das bevorzugte Acrylpolymer ein Polymer, das polymerisierte Einheiten der folgenden Formel (I) umfasst



wobei gilt:

X = H oder ein Alkylrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen und

R = ein Alkylrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen, ein Glycidylrest oder ein Hydroxyalkylrest mit 1–4 Kohlenstoffa-

tomen.

[0030] Repräsentative Acrylpolymeren schließen Polymethylmethacrylat, Polyethyl methacrylat, Polybutylmethacrylat, Polyglycidylmethacrylat, Polyhydroxyethylmethacrylat, Polymethylacrylat, Polyethylacrylat, Polybutylacrylat, Polyglycidylacrylat, Polyhydroxyethylacrylat und Gemische von diesen ein.

[0031] Die Dämpfungsschichtzusammensetzung sollte viele derselben Eigenschaften aufweisen, die bei herkömmlichen mehrschichtigen Schutzfolienklebeschichten gewünscht sind. Zum Beispiel sollte die Dämpfungsschicht ausreichende Verträglichkeit mit der Schutzschicht und den Substratzusammensetzungen aufweisen, um gut an beiden zu kleben. Außerdem sollte in Anwendungen hoher Transmission von sichtbarem Licht die Dämpfungsschicht optisch klar sein, so dass dekorative Markierungen des darunter liegenden Substrats durch dieses betrachtet werden können. Vorzugsweise sollte die Dämpfungsschicht haltbar sein und sollte folglich gegen Angriff von Strahlung, Oxidation, Korrosion und ähnlichen Abbauprozessen beständig sein. Demgemäß kann sie kleine aber wesentliche Anteile von Antiabbauszusatzstoffen und Hilfsstoffen aufnehmen.

[0032] Wichtigerweise steht die Dämpfungsschicht von herkömmlichen Klebeschichtmaterialien dadurch getrennt, dass sie ein Polymer mit niedrigem Modul umfasst, das ausgewählt ist, um bei der Folie zu verbesserter Schlagbiegefestigkeit erheblich beizutragen. Allgemein sollte das Polymer mit niedrigem Modul der Dämpfungsschicht etwas elastisch, geschmeidig und flexibel sein anstatt spröde und hart. Die Dämpfungsschicht dient dazu, die Energie elastisch zu absorbieren und zu verteilen, die der foliengeschützte Gegenstand bei Schlag durch harte Gegenstände beim Betrieb aufnimmt. Als Ergebnis widersteht die Folie Verkratzen, Abplatzen, Reißen, Abschälen und ähnlichem Verhalten, das durch Angeschlagenwerden durch Gegenstände bewirkt wird. Die Kautschuknatur der Dämpfungsschicht hilft auch, dass die Folie an flexiblen und durchbiegbaren Substraten, wie Markisen und Vorhängen, klebt. Um die gewünschte Elastizität zu verleihen, sollte das Polymer mit niedrigem Modul vorzugsweise einen Elastizitätsmodul von höchstens etwa 207 MPa (30.000 Pfund pro Quadratzoll („psi“)) aufweisen, d.h. weniger als etwa 207 MPa, stärker bevorzugt von höchstens etwa 172 MPa (25.000 psi), und am meisten bevorzugt von höchstens etwa 138 MPa (20.000 psi).

[0033] Das Polymer mit niedrigem Modul kann auch durch Schlagbiegefestigkeit gekennzeichnet sein. Vorzugsweise weist das Polymer mit niedrigem Modul eine Schlagbiegefestigkeit von mindestens etwa 30 J/m, und stärker bevorzugt von mindestens etwa 70 J/m auf, wenn nach ASTM D-256 gemessen. Die Dämpfungsschicht dieser Erfindung kann folglich vorzugsweise eine Schlagbiegefestigkeit des Verbundstoffs der Folie und des Substrats von mindestens etwa 6,8 N·m (60 In·lb_f) und stärker bevorzugt von mindestens etwa 7,9 N·m (70 In·lb_f) bereitstellen, wenn nach ASTM D-3679 gemessen.

[0034] Repräsentative Polymere mit niedrigem Modul zur Verwendung in dieser Erfindung schließen ein schlagzähgemachtes Acrylpolymer und schlagzähgemachte Polyolefine, wie Poly(ethylenvinylacetat), Ethylen-Propylen-Dien-Monomer-(„EPDM“) Copolymere und ein Polyethylen niedriger Dichte, wie ein lineares Polyethylen niedriger Dichte und ein Polyethylen sehr niedriger Dichte, das unter Verwendung von Metallocenkatalysatoren hergestellt wurde, ein. Vorzugsweise ist das Polymer mit niedrigem Modul ein thermoplastisches Polymer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem schlagzähgemachten Acrylpolymer, Poly(ethylenvinylacetat), Metallocen-katalysierten Polyolefin und Gemischen davon.

[0035] Ein schlagzähgemachtes Acrylpolymer ist wegen chemischer Ähnlichkeit mit dem Acrylpolymer, welches erhöhte Zwischenschichtbindung zwischen der Dämpfungsschicht und der Schutzschicht bereitstellt, zur Verwendung in einer Dämpfungsschicht bevorzugt. Das schlagzähgemachte Acrylpolymer kann ein Copolymer von Monomeren von Acrylmonomeren mit einer wirksamen Menge einer geeigneten Comonomer- oder Pfropfeinheit enthalten, um den gewünschten Elastizitätsmodul und die gewünschte Schlagbiegefestigkeit zu erzeugen. Ein Acrylelastomer, das gelegentlich als Acrylatkautschuk, Polyacrylatkautschuk, Polyacrylelastomer oder „ACM“ bezeichnet wird, und welches eine Zusammensetzung ist, die auf einem Gemisch eines Polyacrylats und Polymethacrylats, eines Polyacrylats und Ethylenmethacrylat-Copolymers („EMAC“), [wie Chevron Chemicals EMAC 2260] oder eines Polyacrylats und Polybutylmethacrylats („BMAC“) beruht, können verwendet werden. Die Zusammensetzungen mit dem gewünschten Elastizitätsmodul enthalten eine größere Menge, die größer ist als 50 Gew.-% des Elastomercopolymers (z.B., EMAC oder BMAC) und eine kleinere Menge des Polyacrylats.

[0036] In einer anderen Ausführungsform kann ein geeignetes thermoplastisches schlagzähgemachtes Acrylpolymer eine Mischung eines klaren glasigen Acrylpolymeren, wie ein Kunststoffcopolymer von Ethylen und einer Carbonsäureverbindung, die ausgewählt ist aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Gemischen davon, mit zum Beispiel elastomeren Komponenten. Vorzugsweise liegt das schlagzähgemachte Acrylpolymer als

Dispersion von feinen Teilchen des Elastomers vor, das einheitlich im Kunststoffcopolymer dispergiert ist. Verfahren zum Herstellen eines schlagzähgemachten Acrylpolymer, wie von Thompson et al. in den US-Patenten Nr. 5,079,296, 5,252,664 und 5,336,719 beschrieben, deren vollständige Offenbarungen hiermit hier durch Bezugnahme aufgenommen sind, können verwendet werden. Thompson beschreibt die transparenten zähgemachten thermoplastischen Mischungen, die durch Mischen von 10 bis 99 Gewichtsprozent (Gew.-%) eines Blockcopolymer; 0,1 bis 1 Gew.-% von teilchenförmigem Kautschuk mit einer Teilchengröße von 0,1 zu 10 µm; und dem Rest ein klares glasiges Polymer hergestellt werden.

[0037] Ein anderes geeignetes Verfahren zum Herstellen des schlagzähgemachten Acrylpolymer verwendet die Verwendung von sogenannten „Kern/Schale“-Produkten, wie das DR-101-Harz von Rohm und Haas. Diese sind allgemein Polymerteilchen, welche einen zentralen Kern von einem Polymer aufweisen, das von einer Schale eines anderen Polymer umgeben ist. Der Kern kann entweder die Kunststoff- oder Elastomerkomponente sein, und die Schale ist das Gegenteil, d.h. eine Elastomer- oder Kunststoffkomponente. Kern/Schale-Produkteilchen sind typischerweise als Pellets von zylinderförmiger, kugelförmiger oder ovaler Form mit einem Durchmesser von etwa 1,6 mm–12 mm erhältlich. Geeignete Kern/Schale-Produkteilchen weisen bis zu etwa 10 Gew.-% und gewöhnlich etwa 5–10 Gew.-% der Elastomerkomponente auf. Normalerweise werden die Kern/Schale-Teilchen einer Schmelzmischvorrichtung zugeführt, wie einem Schmelzextruder, in welchem die Kern- und Schaledomänen in der Schmelzphase gemischt werden, um eine homogene Mischung in einem viel kleineren Maßstab zu erzeugen, und eine Folie aus dem Extrudat dieser homogenen Mischung erzeugt wird.

[0038] Das Poly(ethylenvinylacetat), das gelegentlich als „EVA“ bezeichnet wird, das in dieser Erfindung nützlich ist, wird weitgehend als statistisches Copolymer von Ethylen und Vinylacetat beschrieben. Vorzugsweise liegt der Vinylacetatgehalt im EVA-Copolymer im Bereich von etwa 10–40%. Zunehmender Vinylacetatgehalt erzeugt größere ungleichförmige Morphologie, geringere Kristallinität, kautschukartigeres Verhalten und höhere Adhäsion.

[0039] Eine dritte bevorzugte Klasse eines Polymer mit niedrigem Modul, das für die Dämpfungsschicht geeignet ist, ist lineares Polyethylen sehr niedriger Dichte und Metallocen-katalysiertes Polyolefin, besonders Metallocen-katalysiertes Polyethylen. Wie hier verwendet, bezieht sich „Polyethylen niedriger Dichte“ auf herkömmliche verzweigte Ethylenpolymere mit einer Dichte von etwa 0,910 bis 0,925 g/cm³ bei 25°C. Im Vergleich dazu beziehen sich „Polyethylen mittlerer Dichte“ beziehungsweise „Polyethylen hoher Dichte“ auf lineare Ethylenhomopolymere mit Dichten im Bereich von etwa 0,925 bis 0,940 g/cm³ und 0,940 g/cm³ und größer. „Lineares Polyethylen sehr niedriger Dichte“ bezieht sich auf die herkömmliche Klasse von im Wesentlichen linearen Ethylenpolymeren mit einer Dichte von nicht größer als 0,910 g/cm³. Wenn diese Dichteklassifikationen für „ethylenische Polymere“ angezeigt sind, schließen sie Homopolymere und Copolymere von Ethylen mit einem oder mehreren Comonomeren ein.

[0040] Lineare ethylenische Polymere sehr niedriger Dichte, die zur Verwendung in der Dämpfungsschicht der Erfindung geeignet sind (nachstehend „LVLDPPE“), schließen im Wesentlichen lineare Ethylenpolymere, mit oder ohne einem oder mehreren Comonomeren, mit einer Dichte von 0,850 bis 0,900 g/cm³ und eine enge Molekulargewichtsverteilung ein. Bevorzugte Comonomere zur Verwendung in den Copolymeren schließen α-Olefine mit einem Molprozentsatz von 1 bis 10 Prozent ein. Während die LVLDPPEs, die zur Verwendung in der Erfindung bevorzugt sind, solche sind, die mit Metallocenkatalysatoren polymerisiert werden, können jedes Polyethylen niedriger Dichte, mittlerer Dichte oder hoher Dichte, sowie LVLDPPE verwendet werden, vorausgesetzt, dass das Polymer die Dichte- und Molekulargewichtsverteilungskombination aufweist, um die Schutzschicht und Substrate mit annehmbaren Elastizitätsmodulwerten, Klarheit und Adhäsion auszustatten.

[0041] Wie hier verwendet, bezieht sich „Metallocen-katalysiert“ auf Polymerisationskatalysatorsysteme, wie das System, das in US-Patent Nr. 5,191,052 offenbart ist. Die Entwicklung der Metallocen-katalysierten Polymerchemie wird in US-Patent Nr. 5,770,318 besprochen, und eine weitere Beschreibung von Metallocenkatalysierten Polyolefinen ist in den US-Patenten Nr. 5,792,560 und 5,817,386 dargestellt. Die gesamten Offenbarungen dieser Patente sind hiermit hier durch Bezugnahme aufgenommen.

[0042] Metallocene sind Komplexkombinationen einer Metallatomverbindung mit Cyclopentadienylresten (Cp). Die Metallocene sind eine „Sandwich-Komplex“-Anordnung von zwei Cp-Resten und einem Übergangsmetall der Gruppe IV (Ti, Zr, Hf, Cr). Derartige Katalysatoren werden auch „Einzelstellen“- oder „begrenzte Geometrie“-Katalysatoren genannt. Die Metallocene unterscheiden sich erheblich in Struktur und Reaktivität von den Ziegler-Natta-Katalysatoren, die in der herkömmlichen Polymerisation von Ethylenpolymeren und -Copolymeren verwendet werden. Die Metallocene ergeben typischerweise eine enge Molekulargewichtsverteilung,

einheitliche Kettenlängen, einheitliche Comonomerverteilung entlang der Molekularkette und niedrige Schüttdichte im Gegensatz zu herkömmlichen Katalysatoren für ethylenische Polymere.

[0043] Die Metallocen-katalysierten Polymere sind bevorzugt, weil die Metallocenkatalysatoren Einzelstellenkatalysatoren sind, und sie die Orientierung jeder monomeren Einheit regulieren, die zu der polymeren Kette zugefügt wird. Die LVLDPPE, die mit diesen Katalysatoren hergestellt werden, weisen eine einheitliche Zusammensetzungsverteilung auf, und alle Polymermoleküle innerhalb derartiger Materialien weisen im Wesentlichen ähnliche Zusammensetzungen auf. Einige Copolymere, die mit Metallocenkatalysatoren hergestellt werden, enthalten langkettige Verzweigungen innerhalb des Ethylenpolymergerüsts der Moleküle. Im Gegensatz dazu enthält herkömmliches lineares Polyethylen niedriger Dichte typischerweise keine langen Kettenverzweigungen. Herkömmliche ethylenische Polymere weisen eine breite Zusammensetzungsverteilung auf und unterscheiden sich erheblich in den physikalischen und mechanischen Eigenschaften, wie Kristallinität, von Metallocenpolymeren mit im Wesentlichen äquivalenten molaren Zusammensetzungen und mittleren Molekulargewichten. Zum Beispiel sind die Metallocen-katalysierten LVLDPPE, die in den Folien der Erfindung nützlich sind, im Wesentlichen amorphe thermoplastische Materialien mit einer viel geringeren Kristallinität als herkömmliches lineares Polyethylen niedriger Dichte.

[0044] Es ist bevorzugt, im Wesentlichen lineare ethylenische Polymere/Copolymere zu verwenden, die unter Verwendung von Metallocenkatalysatorsystemen polymerisiert werden, weil diese Art von Katalysator thermoplastische Polymere mit einer niedrigen Dichte und sehr enger Molekulargewichtsverteilung (MWD) bereitstellt. Die MWD von Polymeren ist allgemein durch den Polydispersitätsindex (PI) gekennzeichnet, d.h. das Verhältnis zwischen dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts und dem Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_w/M_n), welche jeweils aus der Molekulargewichtsverteilung berechnet werden, die durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen wird. Die PI-Werte für Metallocen-katalysierte Polyethylene sind sehr klein, d.h. die MWDs sind sehr eng. Die PI-Werte der Metallocen-Polyethylene sind gewöhnlich niedriger als 3,5, und es gibt erhältliche gewerbliche Qualitäten von im Wesentlichen LVLDPPE, die typischerweise einen PI in einem engen Bereich von 1,5–2,5 aufweisen. Eine enge MWD, d.h. eine sehr einheitliche Länge der makromolekularen Ketten, zusammen mit einer extrem engen und einheitlichen Comonomer- und Verzweigungsverteilung führt zu geringer Kristallinität (kleiner als 10%), hoher Klarheit und geringer Folienrührung.

[0045] Eine Folie hoher optischer Qualität, wobei die Trübung typischerweise kleiner als etwa 3% ist, wird durch Verwendung eines ethylenischen Harzes mit einer Polydispersität von vorzugsweise weniger als etwa 3,5, stärker bevorzugt von kleiner als etwa 2,5 und am meisten bevorzugt von weniger als etwa 2,3; mit einer Dichte von vorzugsweise kleiner als etwa 0,905 g/cm³ und stärker bevorzugt von kleiner als etwa 0,885 g/cm³; und mit einer Kristallinität von vorzugsweise kleiner als etwa 20 Gew.-%, stärker bevorzugt von kleiner als etwa 15%, am meisten bevorzugt von kleiner als etwa 10% hergestellt.

[0046] Das ethylenische Copolymerharz, das verwendet wird, um eine Dämpfungsschicht gemäß der vorliegenden Offenbarung herzustellen, sollte aus ethylenischen Copolymeren mit einem beschränkten Gehalt von Comonomeren im Verhältnis zum Ethylenmonomer ausgewählt sein. Die Zunahme des Comonomergehalts von größer als etwa 10 Mol-% führt zu einer Abnahme der Schmelz- und Erweichungspunkte des Harzes auf etwa 50°C–75°C. Dies ist nicht wünschenswert, weil das Einwirken von extremen Temperaturumgebungen niedrighschmelzende und/oder -erweichende mehrschichtige Folien bewirken könnte, die delaminieren und/oder verbiegen. Vorzugsweise sollte das thermoplastische Polymer einen Schmelzpunkt im Bereich von etwa 90°C–140°C aufweisen.

[0047] Weil Polyolefine dazu neigen, wegen der Nichtpolarität ihrer Moleküle schlechte Adhäsion an Substrate aufzuweisen, die andere Polymer einschließen, enthält die Dämpfungsschicht vorzugsweise ein Kuppungsmittel, um eine gute Bindung an die Substrate bereitzustellen.

[0048] Es würde vorteilhaft scheinen, ein Fluorpolymer in der Dämpfungsschicht einzuschließen, um größere Verträglichkeit und deshalb verbesserte Adhäsion an die Schutzschicht zu erreichen. Jedoch ist entdeckt worden, dass die Adhäsion verbessert wird, wenn das Fluorpolymer fehlt. Außerdem befindet sich das Fluorpolymer gewöhnlich unter den kostspieligen Komponenten der Folie, wenn es nicht sogar die kostspieligste Komponente ist. Deshalb stellt eine Fluorpolymer-freie Dämpfungsschicht eine wirtschaftlichere Folie bereit. Folglich ist es bevorzugt, dass die Dämpfungsschicht im Wesentlichen frei von jedem Fluorpolymer ist, um verbesserte Schlagbiegefestigkeit bereitzustellen. „Im Wesentlichen frei“ bedeutet, dass das Fluorpolymer in Spuren Mengen vorliegen kann, das Fluorpolymer aber in der Dämpfungsschicht nicht in einer Konzentration von über etwa 1 Gewichtsteil pro 100 Gewichtsteilen Polymer mit niedrigem Modul sein sollte. Außerdem sollten nicht nur die fluorsubstituierten Olefinpolymere, genauer die vorstehend identifizierten zur Verwendung in der

Schutzschicht, sondern alle Arten von Fluorpolymeren in der Dämpfungsschicht fehlen.

[0049] Die mehrschichtige Folie umfasst drei Schichten. Die erste Schicht ist eine Schutzschicht, wie vorstehend beschrieben. Eine Dämpfungsschicht, auch wie vorher beschrieben, grenzt an die erste Schicht an. Die dritte Schicht ist eine thermische Klebeschicht, die auf der Seite an die Dämpfungsschicht angrenzt, die der ersten, Schutzschicht, entgegengesetzt ist. Demgemäß ist die Dämpfungsschicht zwischen der Schutzschicht und der thermischen Klebeschicht schichtweise angeordnet. In den Anwendungen hoher Transmission von sichtbarem Licht sollte die dritte Schicht optisch klar sein.

[0050] Ein primärer Zweck der thermischen Klebeschicht ist es, die Adhäsion des Substrats an die Dämpfungsschicht zu fördern. Es ist wünschenswert, dass die mehrschichtige Folie dieser Erfindung stark an dem Substrat klebt. Viele herkömmliche Verfahren sind zum Bewerten der Adhäsion zwischen Folie und Substrat nützlich. Nach ASTM D-3559 sollte die Adhäsion mindestens etwa 90%, vorzugsweise mindestens etwa 95%, stärker bevorzugt mindestens etwa 98% und am meisten bevorzugt 100% betragen.

[0051] Die thermische Klebeschicht kann ferner als „selbstbindend“ gekennzeichnet sein. Dies bedeutet, dass die Schicht an Substrate, wie eine Vinylseitenwandung, mit Wärme und Druck alleine gebunden werden kann. Zusätzliche Klebstoffkomponenten oder Grundierungen sind nicht erforderlich.

[0052] Wie die Schutzschicht umfasst die thermische Klebeschicht eine Mischung eines Fluorolefinpolymers und eines Acrylpolymeren. Jedoch sind die Konzentrationen dieser Komponenten umgekehrt. Das heißt, das Fluorolefinpolymer in dieser dritten Schicht liegt bei etwa 5–55 Gewichtsteilen pro hundert der Gesamtfluorolefin- und Acrylpolymeren vor, vorzugsweise 20–40 Gewichtsteilen, und das Acrylpolymer ist eine komplementäre Menge, d.h. etwa 45–95 Gewichtsteile, vorzugsweise 60–80 Gewichtsteile.

[0053] Bei Verwendung wird die dreischichtige Folie vorzugsweise auf ein Substrat aufgebracht, so dass die thermische Klebeschicht an das Substrat angrenzt und die Schutzschicht der Umgebung ausgesetzt ist. Die große Konzentration des Acrylpolymeren fördert eine starke Bindung zwischen der thermischen Klebeschicht und vielen Substraten, auf welchen die mehrschichtige Folie aufgebracht werden soll. Das Bestehen des Acryl-hochpolymers macht auch die dritte Schicht verhältnismäßig spröde. Jedoch gleicht die angrenzende Dämpfungsschicht diese Sprödigkeit aus, um eine mehrschichtige Folie mit hervorragender Schlagbiegefestigkeit bereitzustellen. Gegebenenfalls kann das Acrylpolymer in der thermischen Klebeschicht ein schlagzähgemachtes Acrylpolymer sein oder kann dieses einschließen.

[0054] Jede der Schichten der mehrschichtigen Folie kann ein oder mehrere wirksame UV-Absorber und/oder Stabilisierungschemikalien enthalten. Die UV-Absorber innerhalb einer Schicht blockieren die Transmission von Licht ultravioletter Wellenlänge, um darunter liegende Schichten zu schützen, und UV-Lichtschutzmittel schützen die Schicht, die das Stabilisierungsmittel enthält, vor dem Abbau, der durch auftreffende UV-Strahlung verursacht wird. Große Konzentrationen eines einzelnen UV-Schutzmittels können im Laufe der Zeit zur Folienoberfläche wandern. Dieses Phänomen, das auf dem Fachgebiet als „Bluten“ bezeichnet wird, erzeugt eine raue und entfärbte Oberfläche, welche auch Transmission von sichtbarem Licht blockiert. Ein Gemisch kleinerer Mengen von Mehrfach-UV-Schutzmitteln kann verwendet werden, um die Notwendigkeit zu beseitigen, übermäßige Mengen eines einzelnen Mittels einzubringen und folglich das Bluten zu verringern. UV-Absorber und Stabilisierungsmittel sollten in Konzentrationen im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10 Gewichtsteile („pbw“), und vorzugsweise im Bereich von etwa 0,25 pbw bis etwa 1,5 pbw, verwendet werden, wenn sich die Gewichtsteile des Absorbers auf 100 Gewichtsteile Gesamtpolymer in der jeweiligen Schicht bezieht. Wenn hohe Transmission von sichtbarem Licht gewünscht ist, sollte Vorsicht walten gelassen werden, um zu vermeiden, dass so viel Absorber zugegeben wird, dass sich die optische Klarheit übermäßig vermindert.

[0055] Mehrere der UV-Absorber, die in der Industrie bekannt sind, können verwendet werden. Bevorzugt sind

Poly[[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)imino]-1,6-hexandiyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)imino]] ChimassorbTM 944 oligomeres gehindertes Aminlichtschutzmittel (Oligomeric Hindered Amine Light Stabilizer), 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol, Tinuvin[®] 328 Benzotriazol-UV-Absorber, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol, Tinuvin[®] 234 niedrig flüchtiger Benzotriazol-UV-Absorber, 2,2'-Methylenbis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol) Tinuvin[®] 360 sehr niedrig flüchtiger Benzotriazol-UV-Absorber, 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyl-Phenol, Tinuvin[®] 1577FF niedrig flüchtiger Hydroxyphenyl-Triazin-UV-Absorber, 2-[2-Hydroxy-3,5-di(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-wH-benzotriazol, Tinuvin[®] 900, alle erhältlich von Ciba Specialty Chemicals Corporation, Schweiz/Deutschland; 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon Cyasorb[®] UV9 Licht-

absorber, 2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)-benzotriazol, Cyasorb® UV 5411 Lichtschutzmittel, 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon, Cyasorb® UV-531 Lichtabsorber, 2-[4,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-5-(octyloxy)phenol Cyasorb® UV-1164 Lichtabsorber, alle erhältlich von Cytec industries, Inc. West Paterson, New Jersey, und der polymerisierbare Benzotriazol Norblock™-Absorber, erhältlich von Noramco Corporation (USA).

[0056] Andere Zusatzstoffe können auch eingebracht werden, um spezielle Eigenschaften in den mehrschichtigen Folien zu erreichen. Beispiele anderer Zusatzstoffe schließen Wärmeschutzmittel, wie Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, Irganox® 1076 phenolisches Antioxidationsmittel, Ciba Specialty Chemicals, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, Cyanox® 1741 Antioxidationsmittel und 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion Mischung mit Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit Cyanox® 2777 Antioxidationsmittel, Cytec Industries, Kernbildungsmittel, wie 3,4-Dimethylbenzylidensorbit (Millad® 3998, Milliken Chemicals, Inman, S. Carolina), Glanzverringermittel, wie alle Paraloid EXL® 5136 und Paraloid KF-710 Acrylglanzverringerngzsatzstoffe und Paraloid® KM 377 PVC schlagzähgemachtes Mittel und Glanzverringermittel (Rohm und Haas Company, Philadelphia, Penna.), Stearamidpropyldimethyl-2-hydroxyethylammoniumnitrat Cyastat® SN und (3-Lauramidpropyl)trimethylammoniummethylsulfat Cyastat® LS antistatische Mittel (Cytec Industries, Inc.), Infrarotlichtblockiermittel, und dergleichen ein, vorausgesetzt, dass die Zusatzstoffe mit den Polymeren der Schicht(en) verträglich sind, in welche sie eingebracht werden. Zum Beispiel sollte, wenn hohe Transmission von sichtbarem Licht gewünscht ist, die Gegenwart von Zusatzstoffen eine derartige Transmission nicht erheblich stören. Vorzugsweise sollte die Gesamtmenge von Zusatzstoffen etwa 10 pbw pro 100 pbw Polymer in einer Schicht nicht überschreiten.

[0057] Die Gesamtdicke der mehrschichtigen Folie, wenn auf ein Substrat aufgebracht, liegt allgemein innerhalb des Bereichs von etwa 3 bis etwa 100 µm, vorzugsweise etwa 7 bis etwa 50 µm und stärker bevorzugt etwa 12,5 bis etwa 25 µm. Die Dicke der Folie in jeder bestimmten Anwendung kann von der Natur des Substrats, Grad des Schutzes und der Nützlichkeit, auf welche der Verbundstoff der Folie auf dem Substrat gerichtet ist, abhängen. Zum Beispiel ist beim Schutz einer Vinylseitenwandung auf Gebäudeaußenflächen gewöhnlich ein hoher Grad an Durchlässigkeit zur ungehinderten und farbgetreuen Anzeige der Seitenwandung wünschenswert, und niedrige Kosten der Materialien ist gewöhnlich sehr wichtig. In solch einem Fall wird eine Foliengesamtdicke von weniger als etwa 30 µm empfohlen.

[0058] Bei der dreischichtigen Folie sollte die Schutzschicht vorzugsweise etwa 5–50% der Foliengesamtdicke, stärker bevorzugt etwa 20–35% und am meisten bevorzugt etwa 25–30% betragen, sollte die Dämpfungsschicht vorzugsweise etwa 20–90%, stärker bevorzugt etwa 30–50%, und am meisten bevorzugt etwa 33% betragen, und sollte die thermische Klebeschicht den Rest der Dicke ausmachen. Jede der Schutzschicht und der thermischen Klebeschicht sollte mindestens etwa 5% der Gesamtdicke betragen, um ausreichenden Schutz beziehungsweise Adhäsion bereitzustellen.

[0059] Diese Erfindung wird nun durch Beispiele von bestimmten repräsentativen Ausführungsformen davon veranschaulicht, wobei sich alle Teile, Anteile und Prozentsätze auf das Gewicht beziehen, wenn nichts anderes angegeben ist. Gewichts- und Messinheiten, die nicht ursprünglich in SI-Einheiten erhalten wurden, sind in SI-Einheiten umgewandelt worden.

[0060] Die folgenden Materialien wurden in den nachstehend beschriebenen Beispielen verwendet:

Material	Zusammensetzung	Quelle
Fluorolefinpolymer A	PVDF-Homopolymer	Solef 1010/0001, Solvay Corporation
Fluorolefinpolymer B	85 Gew.-% Vinylidenfluorid/15 Gew.-% Hexafluorpropylen-Copolymer	Solef 21510/0001, Solvay Corporation
Acrylpolymer A	Polymethylmethacrylat (PMMA)	V920, Rohm und Haas Company
Acrylpolymer B	schlagzähgemachtes PMMA	DR 101, Rohm und Haas Company
Acrylpolymer C	schlagzähgemachtes PMMA	Acrylate ZK6, Cryo Industries
Acrylpolymer D	PMMA	Grade H15, Cryo Industries
Acrylpolymer E	Ethylen-Methacrylat-Copolymer (EMAC)	EMAC 2260, Chevron Chemicals
Acrylpolymer F	Säure/Acrylat-modifiziertes Ethylen-Vinylacetat-Polymer	Bynel® 3101, E.I. du Pont de Nemours & Co.
UV-Absorber A	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon	Cyasorb® UV9, Cytec Industries
UV-Absorber B	2-[4,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-5-(octyloxy)phenol	Cyasorb® UV-1164, Cytec Industries
UV-Absorber C	2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)-benzotriazol	Cyasorb® UV 5411, Cytec Industries
UV-Absorber D	2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon	Cyasorb® UV 531, Cytec Industries
UV-Schutzmittel A	Poly[[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)imino]-1,6-hexandiy] [(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)imino]]	Chimassorb® 944, Ciba Specialty Chemicals
Antioxidationsmittel A	1:2-Mischung von 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-Trion mit Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit	Cyanox® 2777, Cytec Industries
Antioxidationsmittel B	Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat	Cyanox® 1741, Cytec Industries
Kernbildungsmittel	3,4-Dimethylbenzylidensorbit	Millad® 3998, Milliken Chemicals
Glanzverringermittel A	Acryl	Paraloid EXL® 5136, Rohm und Haas
Glanzverringermittel B	Acryl	Paraloid KF-710, Rohm und Haas

BEISPIELE

Beispiele 1–3

[0061] Eine Zusammensetzung (Bsp. 1) für eine Schutzschicht wurde hergestellt aus

Komponente	Teile	pph
Fluorolefinpolymer A	69,20	70,00
Acrylpolymer A	5,9	6,00
Acrylpolymer B	23,80	24,00
UV-Absorber A	0,30	0,30
UV-Schutzmittel A	0,15	0,15
Antioxidationsmittel A	0,15	0,15
Kernbildungsmittel	0,50	0,50

[0062] Nach dem Trocknen über Nacht bei 71°C wurden Polymerpellets mit pulverisierten Komponenten mehrere Minuten durch Schleudern gemischt, um ein einheitliches Gemisch zu erhalten. Das Gemisch wurde dann in einem Extruder mit ineinandergreifender zusammenrotierender Doppelschnecke mit einem Schne-

ckendurchmesser von 5 cm von Werner & Pfleiderer schmelzgemischt, um eine Verbindung zu erhalten. Die Schmelztemperatur lag im Bereich von 193 bis 227°C entlang dem Extruderzylinder und von 221 bis 232°C an der Formplatte. Die Schraubengeschwindigkeit lag im Bereich von 80 bis 100 U/min und das Fließen durch den Extruder erzeugte einen Ausstoß im Bereich von 13,6 bis 27,2 kg/h. Das Extrudat wurde pelletisiert, in Wasser abgekühlt, und die Pellets wurden mehr als 4 Stunden lang bei 60°C in einem Umluftofen getrocknet, bevor sie zum Herstellen einer Folienprobe verwendet wurde.

[0063] Ethylen-Methacrylat-Copolymer-(„EMAC“) Harz-(Chevron Chemicals EMAC 2260) Pellets wurden wie in Beispiel 1 im Ofen getrocknet, um eine Dämpfungsschichtzusammensetzung bereitzustellen (Bsp. 2).

[0064] Eine thermische Klebeschichtzusammensetzung (Bsp. 3) wurde wie in Beispiel 1 aus den folgenden Komponenten hergestellt:

Komponente	Teile	pph
Fluorolefinpolymer A	29,80	30,00
Acrylpolymer A	13,90	14,00
Acrylpolymer B	55,50	56,00
UV-Schutzmittel A	0,15	0,15
Antioxidationsmittel A	0,15	0,15
Kernbildungsmittel	0,50	0,50

[0065] Diese Komponenten wurden wie in Beispiel 1 getrocknet, durch Schleudern gemischt, und schmelzgemischt, um eine thermische Klebeschichtzusammensetzung zu erzeugen.

[0066] Die Zusammensetzungen wurden 3 Minuten lang bei 216°C–227°C und 27,6 MPa (4000 psi) in einer Laborheißpresse von Carver Corporation formgepresst, um 0,102 mm dicke, einschichtige Folien zu erzeugen. Die Folie von Bsp. 1 wurde in verschiedenen Versuchen innerhalb der Trennbahnen von Kapton®-Polyimid- und Teflon®-Polytetrafluorethylen-Prägefolien gepresst, um eine Folienprobe mit matter Oberfläche herzustellen. Die Folien von Bsp. 2 und Bsp. 3 wurden zwischen zwei 15,24 cm × 15,24 cm polierte Ferroplatten gepresst. Diese Folien waren glänzend. Die UV-Lichttransmission bei einer Wellenlänge von 300 nm wurde gemessen, wie in Tabelle I gezeigt. Der UV-Absorber der Zusammensetzung in Bsp. 1 gilt als für die niedrige UV-Lichttransmission verantwortlich.

Tabelle I

	Trennbahn	UV-Transmission %
Bsp.1	Polyimid	0,17
	Polytetrafluorethylen	0,20
Bsp.2	keine	17,50
Bsp.3	keine	11,50

Beispiel 4

[0067] Eine einschichtige Folie einer Schutzschichtzusammensetzung wurde durch Schmelzmischen der folgenden Komponenten hergestellt.

Komponente	Teile	pph
Fluorolefinpolymer B	69,20	70,00
Acrylpolymer C	29,7	30,00
UV-Absorber A	0,50	0,50
UV-Schutzmittel A	0,15	0,15
Antioxidationsmittel A	0,15	0,15
Kernbildungsmittel	0,30	0,30

[0068] Die Komponenten wurden getrocknet und dann wie in Beispiel 1 schmelzgemischt. Die Schmelze wurde in einem Einzelschneckenextruder mit einem Durchmesser von 5 cm von Killion, ausgerüstet mit einer 45,7 cm Nickel überzogenen Kleiderbügeldüse in einem 24:1 LID Verhältnis auf einen Gießzylinder mit Chromoberfläche mit einem Durchmesser von 50,8 cm extrudiert, um Folien mit einer Dicke von 0,025 und 0,020 mm zu erhalten. Die UV-Transmission dieser Folien wurde wie in den Beispielen 1–3 zu 0,1 beziehungsweise 2,1% gemessen.

Beispiel 5

[0069] Eine thermische Klebeschichtzusammensetzung wurde aus den folgenden Komponenten hergestellt, welche, wie in Beispiel 4 beschrieben, hergestellt und gemischt wurden.

Komponente	Teile	pph
Fluorolefinpolymer B	29,80	30,00
Acrylpolymer C	69,4	70,00
UV-Absorber A	0,50	0,50
UV-Schutzmittel A	0,15	0,15
Antioxidationsmittel A	0,15	0,15

[0070] Die Zusammensetzung wurde zu Folien mit Dicken von 0,025, 0,019, 0,013 und 0,005 mm gemäß dem Verfahren von Bsp. 4 erzeugt. Es wurde festgestellt, dass die UV-Transmission dieser Folien 2,5, 4,5, 5,4 beziehungsweise 14,5% betrugen.

Beispiele 6 und 7

[0071] Drei Zusammensetzungen wurden aus den folgenden Komponenten hergestellt.

Zusammensetzung A	Teile	pph
Fluorpolymer B	68,40	70,00
Acrylpolymer D	29,3	30,00
UV-Absorber C	1,0	1,0
UV-Schutzmittel A	0,15	0,15
Antioxidationsmittel A	0,15	0,15
Glanzverringermittel B	1,0	1,0
Zusammensetzung B	Teile	pph
Acrylpolymer E	98,40	100,00
UV-Absorber C	1,0	1,0
UV-Schutzmittel A	0,30	0,30
Antioxidationsmittel A	0,30	0,30
Zusammensetzung C	Teile	pph
Fluorpolymer B	29,50	30,00
Acrylpolymer D	68,90	70,00
UV-Absorber C	1,0	1,0
UV-Schutzmittel A	0,30	0,30
Antioxidationsmittel A	0,30	0,30

[0072] Die Komponenten wurden getrocknet und durch Schleudern gemischt, um trockene Gemische zu erzeugen, welche dann jeweils unabhängig voneinander wie in Beispiel 1 schmelzgemischt wurden. Die drei Zusammensetzungen wurden durch eine mehrschichtige Folien-Coextrusionseinheit von Killion, die mit drei Einzelschneckenextrudern mit einem 24:1 L/D-Verhältnis arbeitet, die eine 35,6 cm breite Kieiderbügeldüse durch einen dreischichtigen Beschickungsblock beschicken, um eine Folie auf einem verchromten Gießzylinder in einer Dreirollenstapeleinheit zu erzeugen, verarbeitet.

[0073] Eine zweischichtige Folie (Bsp. 6) wurde durch Coextrusion von Zusammensetzung A auf eine ungefähr gleiche Dicke von Zusammensetzung B hergestellt. Ähnlich wurde eine dreischichtige Folie (Bsp. 7) aus der oberen Schichtzusammensetzung A, mittleren Schichtzusammensetzung B und unteren Schichtzusammensetzung C hergestellt. Die Extruderzylindertemperaturen lagen im Bereich von 204–243°C für die Zusammensetzungen A und C und im Bereich von 171–221°C für die Zusammensetzung B, um die Schmelzviskosität der Zusammensetzungen ungefähr gleich zu halten. Beschickungsblock- und Düsentemperaturen lagen im Bereich von 232–249°C, die Extruderschneckengeschwindigkeiten betrugen 90 U/min und die Folie bewegte sich mit 0,3–0,5 m/s. Die Dicken der oberen, mittleren und unteren Schichten betrugen etwa 35%, 30% beziehungsweise 35% der Gesamtmenge. Jede der zwei- und dreischichtigen Folien wurde zu einer Gesamtdicke von 0,025, 0,019, 0,013 mm hergestellt. Die UV-Transmission für diese Folien sind in Tabelle II gezeigt.

Tabelle II

UV-Transmission 300 nm (%)

Dicke, mm	Bsp. 6	Bsp. 7
0,025	1,80	1,80
0,019	2,70	4,50
0,013	11,80	11,60

Beispiel 8 und Vergleichsbeispiele 9 und 10

[0074] Eine 0,013 mm dicke dreischichtige Folie von Bsp. 7 wurde unter Verwendung von Ausrüstung, die in [Fig. 1](#) schematisch veranschaulicht ist, auf ein blaues nicht wetterbeständiges PVC-Bauseitenwandungssubstrat laminiert (Substrat 1). PVC-Pellets wurden in einem Einzelschneckenextruder mit einem Durchmesser von 5 cm (nicht gezeigt) bei einer Zylindertemperatur von etwa 180–185°C und einer Düsentemperatur von etwa 185°C schmelzextrudiert. Eine 40 cm mal 1 mm PVC-Bahndüse 6 wurde verwendet, um die PVC-Bahn 5 mit 0,2 m/s mit einer Bahntemperatur an der Düse im Bereich von 190–207°C zu extrudieren. Die dreischichtige Folie 2 wurde von einer Spule 1 abgerollt und zur Spannungskontrolle durch die Rollen 3 zu einer Prägestation eingezogen. Die Folie wurde geprägt und zwischen der Prägetrommel 4a und der Unterstützungsrolle 4b auf die heiße PVC-Bahn 5 laminiert. Die PVC-Bahn, die mit der Schutzfolie 7 laminiert wurde, wurde zwischen den Rollen 8 gespannt, dann bei 10 zur Profilformgebung, zum Abkühlen, Schneiden und Verpacken in herkömmlicher Ausrüstung entfernt.

[0075] Die Schlagbiegefestigkeit und die Adhäsion der Probe (Bsp. 8) wurden durch einen Fallbolzentest ASTM D3679 beziehungsweise durch einen Schältest ASTM D3359 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III gezeigt. Der Adhäsionstest schließt das Schneiden einer 10×10 Matrix von Quadraten gleicher Fläche durch die Folie, Aufbringen eines Haftklebebands auf die Matrix, Abschälen des Klebebands von der Oberfläche und Berichten eines Adhäsionswerts, der als 100 minus der Anzahl der Quadrate, die durch das Klebeband entfernt wurden, berechnet.

[0076] Zum Vergleich wurden zweischichtige Folien mit Dicken von 20 µm (Vgl.-Bsp. 9) und 30 µm (Vgl.-Bsp. 10) und der Zusammensetzung, die in US-Patent Nr. 5,123,164 offenbart wurden, vom Hersteller erhalten (Denka Corp., Japan). Die Folien wiesen eine obere Schicht einer 70% PVDF/30% Acrylharz-Mischung und eine untere Schicht von etwa gleicher Dicke zur oberen Schicht von einer 30% PVDF/70% Acrylharz-Mischung auf. Die zweischichtigen Folien wurden auf Stücke derselben nicht wetterbeständigen PVC-Seitenwandungszusammensetzung wie Bsp. 8 (Substrat 1) laminiert. Die Adhäsion und Schlagbiegefestigkeit wurden wie vorstehend gemessen.

[0077] Die Lichttransmission der Proben wurde durch Sichtkontrolle bestimmt. Es wurde festgestellt, dass alle Proben annehmbar waren. Es ist vorausgesagt, dass die Klarheit von Bsp. 8 um mindestens etwa 35 beziehungsweise 60% besser ist als die der Vergleichsbeispiele 9 und 10, bezogen auf die verringerte Dicke der neuen Folie. Tabelle III zeigt auch, dass alle Verbundstoffe hervorragende Folienadhäsion aufwiesen. Bezeichnenderweise war die neue dreischichtige Folie auf einem PVC-Substrat in der Lage, die hohe Schlagbiegefestigkeit des unbeschichteten Substrats beizubehalten, während die herkömmlichen zweischichtigen Folien die Schlagbiegefestigkeit um 26,1 und 22,7% verringerten.

Tabelle III

	Foliendicke um	Adhäsions wert	Schlagbiege festigkeit Nm (in-lb)
Substrat 1			9,9 (88)
Bsp. 8	13,00	100,00	9,9 (88)
Vgl.-Bsp. 9	20,00	100,00	7,3 (65)
Vgl.-Bsp. 10	30,00	100,00	7,7 (68)

Beispiel 11 und Vergleichsbeispiele 12 und 13

[0078] Ein Verbundstoff wurde aus den folgenden Komponenten hergestellt:

Zusammensetzung D	Teile	pph
Fluorolefinpolymer A	40,53	42,00
Fluorolefinpolymer B	27,02	28,00
Acrylpolymer D	28,95	30,00
UV-Absorber B	0,70	0,72
UV-Absorber C	0,70	0,72
UV-Absorber D	0,25	0,26
Antioxidationsmittel B	0,35	0,36
Glanzverringermittel	1,50	1,50

Zusammensetzung E	Teile	pph
Acrylpolymer F	98,00	100,00
UV-Absorber B	0,70	0,70
UV-Absorber C	0,70	0,70
UV-Absorber D	0,25	0,25
Antioxidationsmittel B	0,35	0,35

[0079] Die Komponenten wurden trocken gemischt, um Gemische zu erzeugen, welche dann coextrudiert wurden, um mehrschichtige Folien gemäß den Verfahren der Beispiele 6 und 7 zu erzeugen. Eine zweischichtige Folie, Beispiel 11 wurde aus den Schichtzusammensetzungen DIE hergestellt. Eine Kautschukprägerolle, die durch Schmirgeln mit dem Schleifmittel mit der Körnung 60 angeraut wurde, wurde während der Coextrusion auf die obere Schicht (D) gepresst, um den Glanz zu verringern. Die Gesamtdicke der Folie betrug 15,24 µm. Die Schichten wiesen etwa gleiche Dicke innerhalb der Folie auf. Die Folie wurde auf ein nicht wetterbeständiges PVC-Seitenwandungssubstrat (Substrat 2) laminiert. Zum Vergleich wurden zweischichtige Folien wie in den Vergleichsbeispielen 9 und 10 auch auf ein PVC-Seitenwandungssubstrat (Substrat 3) laminiert. Die Proben wurden auf Schlagbiegefestigkeit, Adhäsion und Glanz geprüft, und die Ergebnisse sind in Tabelle IV gezeigt.

[0080] Die Daten in Tabelle IV zeigen, dass herkömmliche Folien die Schlagbiegefestigkeit des Substratmaterials erheblich verringerten und die neuen mehrschichtigen Folien nicht. Die Adhäsion der neuen zweischichtigen Folien entsprach den Leistungskriterien. Außerdem erzeugten die neuen Folien viel weniger Glanz als die herkömmlichen Schichten.

Tabelle IV

	Schichten Nr.	Folien dicke µm	Schlagbiege festigkeit NM (in-lb)	Glanz 75° TAPPI ⁺⁺	Raumtem peratur Adhäsion ⁺
Substrat 2	0,00	0,00	13,1–13,6 (116–120)	27–34	–
Beispiel 11	2,00	15,24	14,5 (128)	31–38	100,00
Substrat 3	0,00	0,00	8,6 (76)	18–22	–
Vgl.-Bsp. 12	2,00	20,00	7,3 (65)	84–87	100,00
Vgl.-Bsp. 13	2,00	30,00	7,7 (68)	84–87	100,00

⁺⁺ASTM D-2457

⁺ ASTM D-3359

Beispiele 14 und 15 und Vergleichsbeispiele 16 und 17

[0081] Verbundstoffe wurden aus den folgenden Komponenten hergestellt:

Zusammensetzung F	Teile	pph
Fluorolefinpolymer A	29,55	30,00
Acrylpolymer B	34,475	35,00
Acrylpolymer D	34,475	35,00
UV-Absorber B	0,50	0,51
UV-Absorber C	0,50	0,51
UV-Absorber D	0,20	0,20
Antioxidationsmittel B	0,30	0,30

Zusammensetzung G	Teile	pph
Acrylpolymer B	98,00	100,00
UV-Absorber B	0,70	0,71
UV-Absorber C	0,70	0,71
UV-Absorber D	0,25	0,26
Antioxidationsmittel B	0,35	0,36

[0082] Eine zweischichtige Folie (Beispiel 14) von Zusammensetzung D (Bsp. 11) die an Zusammensetzung G gebunden ist, und eine dreischichtige Folie (Beispiel 15) von Schichten D/G/F wurden wie vorstehend hergestellt. Die zweischichtige Folie der D/G-Zusammensetzung und die dreischichtige Folie der D/G/F-Zusammensetzung wurden getrennt coextrudiert und dann durch das Verfahren von Bsp. 11 auf pigmentierte PVC-Substrate (Substrate 4 und 5) laminiert. Beide Folien waren etwa 16,5 µm dick, und die Schichten wiesen etwa gleiche Anteile der Gesamtfoliendicke auf. Die Adhäsion und Schlagbiegefestigkeit der Folien und der unbeschichteten Substrate (Vgl.-Bsp. 16 und 17) wurden wie vorher gemessen und von ihnen wird in Tabelle V berichtet. Diese Beispiele legen dar, dass eine verbesserte Schlagbiegefestigkeit von der Verwendung der zwei- und dreischichtigen Folien dieser Erfindung erhalten werden kann.

Tabelle V

[0083]

	Schicht-Zusammensetzungen	Adhäsion ⁺	Schlagbiegefestigkeit Nm (in-lb)
Vgl.-Bsp. 16	Substrat 4		12,6 (112)
Bsp. 14	D/G-Substrat	100,00	13,6 (120)
Vgl.-Bsp. 17	Substrat 5		13,6 (120)
Bsp. 15	D/G/F-Substrat	100,00	15,4 (136)

⁺ASTM D-3359

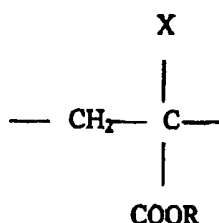
[0084] Obwohl spezifische Formen der Erfindung zur Veranschaulichung ausgewählt worden sind und die vorhergehende Beschreibung in spezifischen Begriffen zum Zweck des Beschreibens dieser Formen der Erfindung vollständig und umfassend für den Fachmann gezeichnet wurde, sollte es selbstverständlich sein, dass verschiedene Substitutionen und Änderungen durchgeführt werden können, welche im Wesentlichen gleichwertige oder verbesserte Ergebnisse und/oder Leistung bewirken.

Bezugszeichenliste

- 1** Spule
- 2** dreischichtige Folie
- 3** Rollen
- 4a** Prägetrommel
- 4b** Unterstützungsrolle
- 5** PVC-Bahn
- 6** PVC-Bahndüse
- 7** Schutzfolie
- 8** Rollen
- 10** Weg zur Profilformgebung, zum Abkühlen, Schneiden und Verpacken

Patentansprüche

1. Mehrschichtige Folie, umfassend eine Schutzschicht einer Mischung, umfassend ein fluorsubstituiertes Olefinpolymer und ein Acrylpolymer, wobei die Schutzschicht fest an einer Dämpfungsschicht gebunden ist, umfassend ein schlagfestes Polymer mit einem Elastizitätsmodul von kleiner als 207 MPa und im Wesentlichen frei von jedem Fluorpolymer, wobei die mehrschichtige Folie zusätzlich eine thermische Klebeschicht umfasst, die an der Dämpfungsschicht gegenüber der Schutzschicht gebunden ist, und umfassend eine Mischung, umfassend ein fluorsubstituiertes Olefinpolymer und ein Acrylpolymer.
2. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 1, wobei die thermische Klebeschicht frei von Klebgrundierungen ist.
3. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das schlagfeste Polymer eine Schlagbiegefestigkeit von mindestens 30 J/m aufweist, wenn durch ASTM D-256 gemessen.
4. Mehrschichtige Folie nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei sowohl die Schutzschicht als auch die Dämpfungsschicht optisch klar sind.
5. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei alle der Schutzschicht, der Dämpfungsschicht und der thermischen Klebeschicht optisch klar sind.
6. Mehrschichtige Folie nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das fluorsubstituierte Olefinpolymer ein Fluorpolymer aus einem Monomer, ausgewählt aus Vinylidenfluorid, Vinylfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Trifluorethylen, Chlortrifluorethylen, Ethylen-Chlortrifluorethylen und Gemischen davon, oder eine Mischung von derartigen Fluorpolymeren ist.
7. Mehrschichtige Folie nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das schlagfeste Polymer ein thermoplastisches Polymer, ausgewählt aus einem schlagfestmachenden Acrylpolymer, Poly(ethylvinylacetat), Metallocen-katalysierten Polyolefin und ein Gemisch von ihnen ist.
8. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 7, wobei das schlagfestmachende Acrylpolymer als eine Schmelzmischung von Teilchen mit einem Kern einer ersten Zusammensetzung und einer Schale, die den Kern umgibt, einer zweiten Zusammensetzung vorliegt, und wobei eine der beiden Zusammensetzungen ein Copolymer von Ethylen und einer Carbonsäureverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Gemischen davon, ist und die andere der beiden Zusammensetzungen ein Elastomer ist.
9. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das schlagfeste Polymer im Wesentlichen aus Poly(ethylvinylacetat) besteht.
10. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das schlagfeste Polymer im Wesentlichen aus einem Metallocen-katalysierten Polyolefinhomopolymer, -copolymer oder Gemisch davon besteht.
11. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 10, wobei das Metallocen-katalysierte Polyolefin ein Polyethylenhomopolymer, -copolymer oder Gemisch davon ist.
12. Mehrschichtige Folie nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Schutzschicht 45–95 Gewichtsteile des fluorsubstituierten Olefinpolymers und 5–55 Gewichtsteile Acrylpolymer umfasst, umfassend polymerisierte Einheiten der folgenden Formel (I)



wobei gilt:

X = H oder ein Alkylrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen und

R = ein Alkylrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen, ein Glycidylrest oder ein Hydroxyalkylrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen,

und alle Gewichtsteile beziehen sich auf 100 Gewichtsteile Gesamtpolymerkomponenten, die in der Schicht vorliegen.

13. Mehrschichtige Folie nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei mindestens eine Schicht ferner 0,1 bis 10 Gewichtsteile eines UV-Lichtabsorptionshilfsstoffs umfasst.

14. Mehrschichtige Folie nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die thermische Klebstoffschicht eine Zusammensetzung aufweist, die zur Schutzschicht identisch ist.

15. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die thermische Klebstoffschicht 5–55 Gewichtsteile eines zweiten fluorsubstituierten Olefinpolymers und 45–95 Gewichtsteile eines zweiten Acrylpolymer umfasst.

16. Wetter- und schmutzbeständige Verbundstoffstruktur, umfassend ein Substrat mit einer dekorativen Oberfläche und eine mehrschichtige Folie nach einem der vorangegangenen Ansprüche, die das Substrat bedeckt.

17. Wetter- und schmutzbeständige Verbundstoffstruktur nach Anspruch 16, wobei die Struktur eine Schlagbiegefestigkeit von mindestens 6,8 N·m hat, wenn durch ASTM 03679 gemessen.

18. Wetter- und schmutzbeständige Verbundstoffstruktur nach Anspruch 16 oder Anspruch 17, wobei das Substrat eine starre Struktur ist, die ausgewählt ist aus einem Fahrzeugkarosserieblech, einer Bauseitenwandung, einem Fensterprofil, einer Innenwand eines Wohnraumes und einem großen Schild.

19. Wetter- und schmutzbeständige Verbundstoffstruktur nach Anspruch 16 oder Anspruch 17, wobei das Substrat eine flexible Struktur ist, die ausgewählt ist aus einem Gewebe, einem Vorhang und einer Markise.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

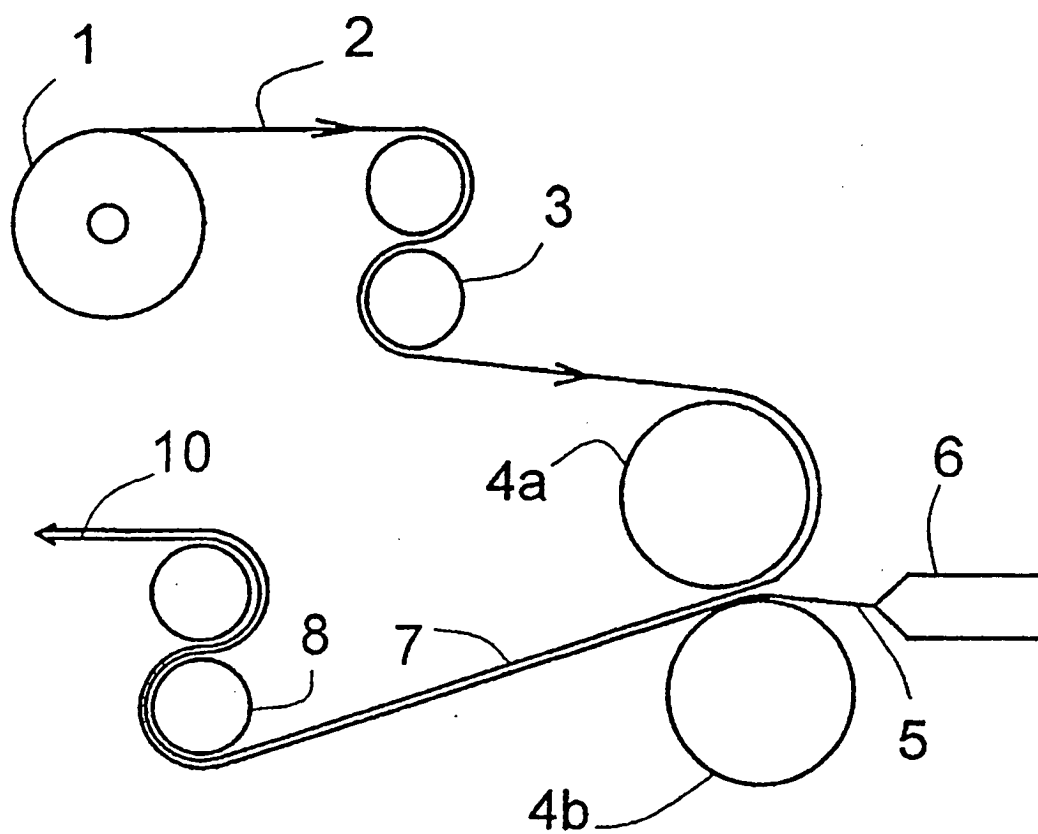


FIG. 1