

(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
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/18148 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 9/02, G02F 1/01, A01G 9/14 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAHNS, Ekkehard [DE/DE]; Wintergasse 19/2, 69469 Weinheim (DE). KÜHN, Ingolf [DE/DE]; Wintersteiner Strasse 24, 99891 Schmerbach (DE). LIESE-SAUER, Thomas [DE/DE]; Sigmund-Hirsch-Platz 10, 69469 Weinheim (DE). ABICHT, Wolfgang [DE/DE]; Silvanerstrasse 10, 67229 Grosskarlbach (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08594 (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 1. September 2000 (01.09.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 43 169.8 9. September 1999 (09.09.1999) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: THERMOTROPIC GREENHOUSE FILMS

(54) Bezeichnung: THERMOTROPE GEWÄCHSHAUSFOLIEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing thermotropic (mono) films or composite films that contain at least one thermotropic layer that consists of a) 5 to 95 weight percent of a polymer as the component A, and b) 5 to 95 weight percent of a polymer as the component B that is different from A. A molecular mixture of components A and B has a cloud point below which the mixture is monophasic and transparent and above which the mixture segregates into the components A and B. The components A and/or B may contain up to 15 mole percent of photoinitiator comonomers polymerized into the component. The layer contains optionally further components and optionally a support layer and/or a cover layer and optionally additional intermediate layers. The inventive method comprises the following steps: i) producing an intimate mixture that contains 10 to 98 weight percent of a mixture of components A, B and optionally further components and 2 to 90 weight percent of a solvent in which the components A and B are soluble, ii) removing the solvent, whereby an intimate polymer mixture from the components A and B and optionally further components is produced, iii) melting the intimate polymer mixture from step (ii) during or after the removal of the solvent, iv) optionally adding further components at a random point in time, v) shaping the mixture from components A, B and optionally further components to give a thermotropic (mono) film or, together with the support film and/or the cover layer and optionally the additional intermediate layers, to give a thermotropic composite film, and vi) optionally cross-linking said thermotropic film or said thermotropic composite film by UV radiation.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung thermotroper (Mono-)Folien oder Folienverbunde enthaltend mindestens eine thermotrope Schicht, die gebildet wird aus a) 5 bis 95 Gew.-% eines Polymeren als Komponente A, b) 5 bis 95 Gew.-% eines von A verschiedenen Polymeren mit kleinerem Brechungsindex als A als Komponente B, wobei eine molekulare Mischung der Komponenten A und B eine Trübungstemperatur besitzt, unterhalb derer eine einphasige, transparente Mischung vorliegt und oberhalb derer Entmischung zu den Komponenten A und B stattfindet, wobei die Komponenten A und/oder B jeweils bis zu 15 Mol-% Photoinitiator-Comonomere einpolymerisiert enthalten können, und gegebenenfalls weiterer Komponenten, und gegebenenfalls eine Trägerschicht und/oder eine Deckschicht sowie gegebenenfalls zusätzliche Zwischenschichten, mit den Schritten i) Herstellen einer innigen Mischung enthaltend 10 bis 98 Gew.-% einer Mischung der Komponenten A, B und gegebenenfalls weiteren Komponenten und 2 bis 90 Gew.-% eines Lösungsmittels, in dem die Komponenten A und B löslich sind, ii) Entfernung des Lösungsmittels, wobei eine innige Polymermischung aus den Komponenten A und B und gegebenenfalls weiterer Komponenten gebildet wird, iii) Aufschmelzen der innigen Polymermischung aus Schritt (ii) während oder nach der Entfernung des Lösungsmittels, iv) gegebenenfalls Zugabe der weiteren Komponenten zu einem beliebigen Zeitpunkt, v) Formung der Mischung aus den Komponenten A, B und gegebenenfalls weiteren Komponenten einer thermotropen (Mono-)Folie oder gemeinsam mit der Trägerschicht und/oder der Deckschicht und gegebenenfalls der zusätzlichen Zwischenschichten zu einem thermotropen Folienverbund, und vi) gegebenenfalls UV-Vernetzung der thermotropen Folie oder des thermotropen Folienverbunds.

WO 01/18148 A1



NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Thermotrope Gewächshausfolien

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung thermotroper Folien und Folienverbunde, die Folien und Folienverbunde selbst sowie ihre Verwendung als Gewächshausfolien.

Es ist bekannt, zur Regulierung der durch Lichteinfall induzierten Wärmeentwicklung Wärmeschutzverglasungen aus Materialien mit reversibel temperaturabhängiger
10 Transparenz einzusetzen.

Aus DE-A 34 36 477 sind Verglasungssysteme mit temperaturgesteuerter Lichtdurchlässigkeit bekannt, die eine Polymermischung aus zwei verschiedenen Polymerkomponenten aufweisen, wobei die Mischung eine untere kritische Lösungstemperatur (auch als untere kritische Entmischungstemperatur oder
15 Trübungstemperatur zu bezeichnen) besitzt. Unterhalb dieser Temperatur liegt eine einphasige, transparente Polymermischung vor, während oberhalb dieser Temperatur Entmischung zu den Polymerkomponenten erfolgt. Die eingesetzten Polymerkomponenten weisen unterschiedliche Brechungsindices auf, so daß die Entmischung mit einer Trübung des Materials einhergeht. Die Polymermischungen werden bevorzugt in Verbindung mit
20 einer Trägergrundlage (Trägerschicht) und einer Abdeckung (Deckschicht) aus Silikatglas oder einem transparenten Kunststoff eingesetzt, wobei die Verarbeitung vorzugsweise durch Coextrusion der thermotropen Polymermischung mit der Trägerschicht und der Deckschicht erfolgt. Als geeignete thermotrope Polymermischungen werden die Systeme Polystyrol/Polyvinylmethylether, Mischungen von Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, Butylacrylat oder PMMA mit chloriertem Polyethylen sowie von Poly-n-hexylmethacrylat,
25 Poly-n-butylacrylat oder Poly-n-propylacrylat mit PVC genannt. Die genannten Polymermischungen weisen zum Teil hohe Trübungstemperaturen auf.

In DE-A 44 08 156 sind strahlungsinduziert vernetzte Polymermischungen mit reversibler Strahlungstransmission beschrieben. Als bevorzugt eingesetzte Polymerkomponenten
30 nennt die Schrift Copolymere aus (Meth)acrylatmonomeren und Styrol als erste Polymerkomponente und Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran und Polyvinylmethylether als zweite Polymerkomponente. Die Vernetzung wird durch eingemischte Photoinitiatoren oder durch einpolymerisierte Photoinitiator-Copolymere bewirkt. Als mögliche Anwendungen werden Verglasungssysteme wie Fenster für

Gebäude, Wintergärten oder Gewächshäuser genannt. Zur Verarbeitung werden die Polymermischungen in einem Lösungsmittel gelöst, auf eine Glasplatte, Kunststoffplatte oder Kunststoffolie aufgebracht, getrocknet und bestrahlt.

Als Alternative zu Glas- oder Kunststoffscheiben mit einer thermotropen Beschichtung
5 bieten sich Folienverbunde aus einer thermotropen Polymerfolie und transparenten Hüllfolien an. Solche Folienverbunde können als Landwirtschaftsfolien, beispielsweise als Abdeckfolien, oder als Gewächshausfolien eingesetzt werden. Folienverbunde werden üblicherweise durch Coextrusion der einzelnen Folienschichten hergestellt. Dazu werden die Polymere bzw. Polymermischungen, welche die verschiedenen Folienschichten bilden,
10 im Extruder aufgeschmolzen und gemeinsam durch eine Mehrschlitzdüse extrudiert. Beim sogenannten Folienblasen werden die Polymere durch eine Düse mit Ringspalt ausgetragen und der Folienschlauch nach oben abgezogen. In die Mitte des Folienschlauchs wird Druckluft aufgegeben. Dabei weitet sich der Folienschlauch auf und erstarrt.

Bei der Verarbeitung thermotroper Polymermischungen durch Extrusion besteht das
15 Problem, daß einzelne Polymerkomponenten zum Teil hohe Schmelzpunkte aufweisen. Liegt die Verarbeitungstemperatur oberhalb der Trübungstemperatur der Polymermischung, wird keine homogene Mischung erhalten mit der Folge, daß die Trübung der Mischung irreversibel ist. Hinzu kommt, daß die eingesetzten Polymerkomponenten bei der Verarbeitungstemperatur häufig stark unterschiedliche
20 Viskositäten aufweisen, was ihre Verarbeitung im Extruder erschwert.

Beispielsweise weisen Styrolcopolymere eine Schmelztemperatur oberhalb 100°C auf, während Polypropylenoxid bereits bei Raumtemperatur flüssig ist. Schmilzt man ein Styrolcopolymer in einem Extruder oberhalb 100°C auf und versucht, Polypropylenoxid bei dieser Temperatur einzumischen, so erhält man keine homogene Mischung, da diese
25 Verarbeitungstemperatur höher liegt als die Entmischungstemperatur der gewünschten Polymermischung. Der große Viskositätsunterschied der beiden Komponenten erschwert das Mischen zusätzlich.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung thermotroper Folien durch Extrusion thermotroper Polymermischungen bzw. zur Herstellung von Folienverbunden
30 durch Coextrusion der Polymermischungen gemeinsam mit transparenten Träger- und Deckschichten bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung thermotroper Folien oder Folienverbunde, enthaltend mindestens eine thermotrope Schicht, die gebildet wird aus

a) 5 bis 95 Gew.-% eines Polymeren als Komponente A,

- b) 5 bis 95 Gew.-% eines von A verschiedenen Polymeren mit kleinerem Brechungsindex als Komponente B, wobei eine molekulare Mischung der Komponenten A und B eine Trübungstemperatur besitzt, unterhalb derer eine einphasige, transparente Mischung vorliegt und oberhalb derer Entmischung zu den Komponenten A und B stattfindet,

wobei die Komponenten A und/oder B jeweils bis zu 15 Mol-% Photoinitiator-Comonomere einpolymerisiert enthalten können,

und gegebenenfalls

- c) 0 bis 10 Gew.-% eines monomeren Photoinitiators als Komponente C,

- 10 d) 0 bis 20 Gew.-% eines reaktiven Vernetzers als Komponente D

und/oder

- e) 0 bis 20 Gew.-% üblichen Zusatzstoffen wie Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel und Rheologieadditive als Komponente E,

- 15 und gegebenenfalls eine Trägerschicht und/oder eine Deckschicht sowie gegebenenfalls zusätzliche Zwischenschichten,

mit den Schritten:

- i) Herstellen einer innigen Mischung enthaltend

10 bis 98 Gew.-% einer Mischung der Komponenten A, B und gegebenenfalls C und/oder E

20 und

2 bis 90 Gew.-% eines Lösungsmittels, in dem zumindest die Komponenten A und B löslich sind,

- ii) Entfernung des Lösungsmittels, wobei eine innige Polymermischung aus den Komponenten A und B und gegebenenfalls C und/oder E gebildet wird,

- 25 iii) Aufschmelzen der innigen Polymermischung aus Schritt (ii) während oder nach der Entfernung des Lösungsmittels,

- iv) gegebenenfalls Zugabe der Komponenten C und/oder D und/oder E zu einem beliebigen Zeitpunkt,

- 30 v) Formung der Mischung aus den Komponenten A, B und gegebenenfalls C, D und/oder E zu einer thermotropen (Mono-)Folie oder gemeinsam mit der

Trägerschicht und/oder der Deckschicht und gegebenenfalls der zusätzlichen Zwischenschichten zu einem thermotropen Folienverbund, und

vi) gegebenenfalls UV-Vernetzung der thermotropen Folie oder des thermotropen Folienverbunds.

- 5 Die erfindungsgemäß hergestellten thermotropen Folien oder Folienverbunde enthalten mindestens eine thermotrope Schicht aus a) 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% eines Polymeren als Komponente A und b) 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 30 Gew.-% eines von A verschiedenen Polymeren mit kleinerem Brechungsindex als A als Komponente B, wobei
10 eine molekulare Mischung der Komponenten A und B eine Trübungstemperatur besitzt, unterhalb derer eine einphasige, transparente Mischung vorliegt und oberhalb derer Entmischung zu den Komponenten A und B stattfindet, wobei vorzugsweise die molekulare Mischung der Komponenten A und B eine Trübungstemperatur $< 150^{\circ}\text{C}$ aufweist und vorzugsweise der Brechungsindexunterschied der Komponenten A und B $> 0,01$, besonders bevorzugt $> 0,03$ ist.
15

Als Komponente A bevorzugte Polymere sind solche, die eine spezifische Wechselwirkung zu den Polymeren der Komponente B ausbilden können. Spezifische Wechselwirkungen können beispielsweise durch Salzbildung, Wasserstoffbrückenbindungen, Komplexbildung, π -Elektronenwechselwirkung, insbesondere bei Vorliegen
20 aromatischer Strukturen, oder durch dipolare Wechselwirkungen ausgebildet werden. Die Polymere der Komponente A weisen im Vergleich zu den Polymeren der Komponente B einen großen Brechungsindex auf. Ein großer Brechungsindex läßt sich typischerweise durch den Einbau cyclischer Struktureinheiten in die Polymere der Komponente A erreichen. Daher weisen als Komponente A bevorzugte Polymere wiederkehrende
25 cyclische Struktureinheiten auf, wobei die cyclischen Struktureinheiten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus carbocyclischen oder heterocyclischen gesättigten oder ungesättigten nicht-aromatischen cyclischen Struktureinheiten und carbocyclischen oder heterocyclischen mono- oder polycyclischen aromatischen Struktureinheiten, wobei das Polymere spezifische Wechselwirkungen zu den Polymeren der Komponente B ausbilden
30 kann. Beispiele für cyclische Struktureinheiten sind Phenyl-, Naphthyl-, Styrolidondiy-, Pyridindiy-, Pyrroldiy- und Thiophendiy-Einheiten.

Als Komponente A besonders bevorzugte Polymere sind solche mit aromatischen wiederkehrenden Struktureinheiten, insbesondere solche mit Phenyl- oder Naphthyleneinheiten. Beispiele für besonders bevorzugte Polymere der Komponente A sind
35 Copolymere des Styrols mit (Meth)acrylaten, die eine spezifische Wechselwirkung mit den

Polymeren B eingehen können, wie Copolymere aus Styrol und p-Hydroxystyrol, Styrol und Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Butandiolmono(meth)acrylat, Hexandiolmono(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamid oder (Meth)acrylnitril. Weiterhin können Copolymere aus
5 (Meth)acrylaten wie zum Beispiel aus Phenoxyethylmethacrylat oder Benzylmethacrylat mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt sind molekular einheitliche Copolymere aus Styrol und Hydroxyethylmethacrylat und gegebenenfalls (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylnitril.

Als Komponente B bevorzugte Polymere sind solche, die mit den Polymeren der
10 Komponente A die oben genannten spezifischen Wechselwirkungen eingehen können. Die Polymere der Komponente B weisen einen niedrigen Brechungsindex, im Vergleich zum Brechungsindex der Polymere der Komponente A, auf. Niedrige Brechungsindizes zeigen im allgemeinen Polymere ohne cyclische Struktureinheiten, einem geringen Anteil an Doppelbindungen sowie einem hohen Anteil an Alkylketten. Bevorzugte Polymere der
15 Komponente B sind Poly(meth)acrylsäurealkylester mit 1-20 C-Atomen im Alkylrest, Poly-C₁-C₂₀-Alkylvinylether, Polyvinylether mit C₁-C₆ Alkylenoxid-Seitenketten und Polyalkylenoxide.

Beispiele sind Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polybutylenoxid, Polytetrahydrofuran sowie Copolymere der genannten Polyalkylenoxide. Besonders bevorzugt sind
20 Copolymere des Propylenoxids und Butylenoxids. Letztere ergeben besonders transparente Polymermischungen.

Die Komponenten A und B können aus jeweils einem oder mehreren der genannten Polymere bestehen.

Durch die Veränderung des relativen Gehalts der einzelnen Comonomeren
25 (wechselwirkende Gruppen) in einem Copolymeren ist es möglich, die kritische Trübungstemperatur auf einen gewünschten Wert einzustellen.

Der relative Gehalt der Comonomeren ist nicht kritisch. Er liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise von 0,5 bis 25 mol-%.

Das Molekulargewicht M_n (Zahlenmittelwert) der Polymeren A oder B ist an sich
30 unkritisch, liegt aber im allgemeinen im Bereich von 500 bis 1 000 000, vorzugsweise von 1000 bis 500 000.

Das Mischungsverhältnis der Polymeren A oder B richtet sich nach der gewünschten Trübungstemperatur und kann insofern frei gewählt werden. Im allgemeinen liegen die Mischungsverhältnisse A:B im Bereich von 5:95 bis 95:5, vorzugsweise von 20:80 bis 80:20 Gew.-%.

- 5 Die Herstellung der Polymeren A und B kann mit den hierfür bekannten Herstellverfahren erfolgen, beispielsweise durch Massepolymerisation, Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Dispersionspolymerisation oder Emulsionspolymerisation. Wenn sich die relativen Reaktivitäten der Comonomeren bei der Herstellung von Copolymeren stark unterscheiden, kann es bei einigen Herstellverfahren dieser Polymeren
10 zu einer uneinheitlichen Verteilung der Comonomeren in den Polymerketten kommen, welches zu Problemen bei der Verträglichkeit der Polymermischungen führen kann. Diesem Nachteil kann dadurch abgeholfen werden, daß man beispielsweise die Polymerisationsreaktion bei geringem Monomerumsatz abbricht, zum Beispiel nach 10 bis 20 Gew.-% Monomerumsatz.
- 15 Vorzugsweise beträgt die Trübungstemperatur der thermotropen Polymermischung 20 bis 120°C, besonders bevorzugt 20 bis 70°C. Die Trübungstemperatur kann durch die Wahl des Comonomergehalts der Komponente A, die für die spezifische Wechselwirkung mit der Komponente B verantwortlich ist, eingestellt werden. Vorzugsweise enthält die Komponente A 0,1 bis 30 Mol-% eines Comonomeren, welches zu der Komponente B
20 Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann.

Eine weitere Einflußgröße auf die Trübungstemperatur ist das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten A und B. Vorzugsweise versucht man ein Mischungsverhältnis zwischen 70:30 bis 30:70 einzustellen, da in diesem Bereich die Lichtstreuung der Polymermischung im entmischten Zustand besonders hoch ist. Andere Anforderungen, wie
25 beispielsweise mechanische Anforderungen oder auch Aspekte der Verarbeitbarkeit können es jedoch notwendig machen, diesen Mischungsbereich zu verlassen.

Die Komponenten A und/oder B können jeweils bis zu 15 mol-%, bevorzugt 0,01 bis 15 mol-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 12 mol-%, insbesondere 0,5 bis 10 mol-% Photoinitiator-Comonomere einpolymerisiert enthalten. Photoinitiator-Comonomere im
30 Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Allylbenzoylbenzoat, (Meth)-acrylsäure-2-alkoxy-2-phenyl-2-benzoylethylester, (Meth)acroyloxyethylcarbo-natoaceto-phenon und (Meth)acroyloxybutylcarbo-natoaceto-phenon. Bevorzugt sind (Meth)-acroyloxybutylcarbonatobenzophenon, (Meth)acroyloxyethylcarbonatobenzophenon, (Meth)acroyloxypropylcarbonat-obenzophenon, insbesondere (Meth)acroyloxybutyl-
35 carbonatobenzophenon.

Die thermotrope Schicht kann bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% eines monomeren Photoinitiators als Komponente C enthalten. Derartige Photoinitiatoren sind dem Fachmann bekannt und im Handel erhältlich, zum Beispiel Benzophenon, Benzoin, Acetophenon, Benzildimethylketal, Dibenzoyl-
5 disulfid, O-Acyl- α -oximinoketone, S-Phenylthiobenzoate, Acylphosphinoxide, Dibenzoylmethane, Phenylazo-4-diphenylsulfon, 4-Morpholino- α -dialkylaminoacetophenon, Campferchinon, Fluorenone, α -Ketocumarine, Anthrachinone und Terephthalophenone.

Durch die einpolymerisierten Photoinitiator-Comonomere bzw. die monomeren Photoinitiatoren kann eine UV-Vernetzung der thermotropen Polymermischung erreicht
10 werden. Durch Vernetzung kann ein stabiles Schaltverhalten der thermotropen Polymermischung erreicht werden. Ein stabiles Schaltverhalten der thermotropen Polymermischung liegt vor, wenn die reversible Entmischung bei einer ganz bestimmten, gleichbleibenden Temperatur eintritt.

Die thermotrope Schicht kann die monomeren Photoinitiatoren auch zusätzlich zu den
15 einpolymerisierten Photoinitiator-Comonomeren enthalten. Vorzugsweise enthält die thermotrope Schicht entweder nur monomere Photoinitiatoren oder nur einpolymerisierte Photoinitiatoren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die thermotrope Schicht die
20 Komponenten A und/oder B mit einpolymerisierten Photoinitiator-Copolymeren und nicht die Komponente C.

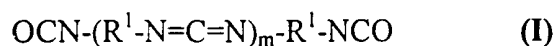
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die thermotrope Schicht die Komponenten A und B ohne einpolymerisierte Photoinitiator-Copolymere und ohne die Komponente C.

Die thermotrope Schicht kann bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders
25 bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% eines reaktiven Vernetzers als Komponente D enthalten. Durch reaktive Vernetzung kann bei der Verarbeitung der thermotropen Polymermischung zu thermotropen Folienverbunden die Verarbeitungsviskosität der thermotropen Polymermischung der Verarbeitungsviskosität der übrigen Polymere des thermotropen Folienverbunds angepaßt werden. Durch reaktive Vernetzung kann, alternativ oder in
30 Ergänzung zur UV-Vernetzung, ebenfalls ein stabiles Schaltverhalten der thermotropen Polymermischung erreicht werden.

Geeignete reaktive Vernetzer sind beispielsweise difunktionelle und polyfunktionelle Isocyanate sowie von diesen Verbindungen abgeleitete Carbodiimide. Insbesondere zu nennen sind Diisocyanate der allgemeinen Formel $X(NCO)_2$, wobei X für einen

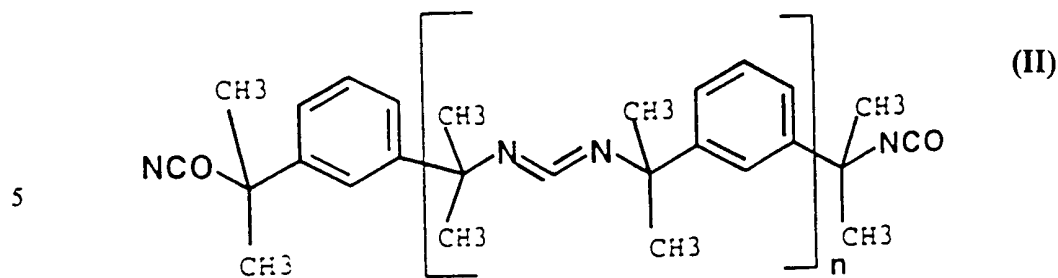
aliphatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, p-Xylyldiisocyanat, Tetramethylxylyldiisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische. Weiterhin geeignet sind Polyisocyanate, die Urethan-, Harnstoff-, Biuret-, Isocyanurat-, Uretidion-, Carbodiimid-, Allophanat-, Uretonimin- oder Oxydiaziontrion-Gruppen aufweisen. Diese Verbindungen können z.B. von den vorstehend genannten Diisocyanaten abgeleitet sein.

Neben den mehrfachfunktionellen Isocyanaten können als Vernetzer bevorzugt solche Verbindungen eingesetzt werden, die ein oder mehrere Carbodiimid-Gruppen enthalten. Carbodiimid-Gruppen sind in der Lage, bevorzugt mit Carbonsäurefunktionen zu reagieren. Diese Carbodiimid-Gruppen enthaltenden Verbindungen können von den vorstehend genannten Di- und Polyisocyanaten abgeleitet sein. Darüber hinaus sind Carbodiimide, die sich aus Monoisocyanaten oder aus Gemischen von Mono- und höherfunktionellen Isocyanaten herstellen lassen, verwendbar. Bevorzugt sind die Carbodiimide des TMXDI (Tetramethylxylyldiisocyanat) zu nennen, vor allem die der allgemeinen Formel I:



in der R^1 für einen zweiwertigen, gegebenenfalls Urethan-, Ester- und/oder Ethergruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffrest, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem einfachen organischen Isocyanat oder einem Urethangruppen und gegebenenfalls Ether- oder Estergruppen aufweisenden Präpolymer, das endständig Isocyanatgruppen trägt, erhalten wird, wobei bei Vorliegen von mehreren R^1 im gleichen Molekül gleichzeitig auch unterschiedliche, der genannten Definition entsprechende Reste R^1 vorliegen können und m für eine ganz oder (im statistischen Mittel) gebrochene Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 2 bis 10, steht. Bevorzugt leiten sich die Reste R^1 durch Abstraktion der Isocyanatgruppen von Monomeren ab, bei denen es sich um die Diisocyanate handelt, die üblicherweise in der Polyurethanchemie eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt sind Carbodiimide der nachstehenden Strukturformel II:



in der n eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 bedeutet.

Weiterhin bevorzugt sind Carbodiimide der Formeln I und II, die anstelle der NCO-Gruppe
10 eine davon abgeleitete Gruppe, z.B. eine Urethan-, Harnstoff- oder Amid-Gruppe, tragen.

Die thermotrope Schicht kann die Komponente D zusätzlich zu den monomeren Photoinitiatoren und/oder den einpolymerisierten Photoinitiator-Comonomeren enthalten. Vorzugsweise enthält die thermotrope Schicht jedoch entweder nur monomere oder
15 einpolymerisierte Photoinitiatoren oder nur reaktive Vernetzer. Wegen des geringeren apparativen Aufwands ist die reaktive Vernetzung gegenüber der UV-Vernetzung bevorzugt.

Somit enthält die thermotrope Schicht in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Komponenten A und B ohne einpolymerisierte Photoinitiator-Comonomere, daneben die Komponente D, gegebenenfalls die Komponente E und nicht
20 die Komponente C.

Die thermotrope Schicht kann ferner bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% übliche Zusatzstoffe als Komponente E enthalten. Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Antikorrosiva, Verarbeitungshilfsmittel und Rheologieadditive. Zur Verbesserung der
25 Polymerstabilität können auch noch übliche Stabilisatoren gegen photochemischen, oxidativen, thermischen oder sonstigen Abbau zugesetzt werden.

Die gewünschte Entmischung der thermotropen Polymerblends bei ihrer Anwendung als Sonnenschutzfolie erschwert deren Verarbeitung. Es wurde gefunden, daß eine weitgehende Entmischung in Verarbeitungsmaschinen, wie einem Extruder, nicht nur
30 durch erhöhte Temperatur auftreten kann, sondern auch durch Scher- und/oder Dehnströmungen in diesen Maschinen. Der Zusatz von Weichmachern kann diese Scher- bzw. Dehnempfindlichkeit reduzieren. Geeignete Weichmacher sind Ester der Phthalsäure,

der Adipinsäure, der Azelainsäure und der Sebacinsäure. Geeignete Alkoholkomponenten dieser Ester sind n-, iso- und tert.-C₁-C₂₀-Alkanole und C₁-C₁₀-Diole. Weiterhin sind Polyester von aliphatischen Dicarboxylsäuren geeignet. Beispiele für geeignete Weichmacher sind Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dipropylphthalat, Dibutylphthalat, 5 Dipentylphthalat, Dihexylphthalat, Dioctylphthalat, Diethylhexylphthalat, Diisooctylphthalat, Dibutyladipat, Dihexyladipat und Diethylhexyladipat. Bevorzugte Weichmacher für Styrolcopolymere enthaltende Polymerblends sind die Ester der Phthalsäure, z. B. Dibutylphthalat.

Die erfindungsgemäß hergestellten Folien bzw. Folienverbunde können mehrere 10 thermotrope Schichten enthalten. Bevorzugt enthalten sie nur eine thermotrope Schicht.

Die erfindungsgemäß hergestellten Folienverbunde enthalten neben der thermotropen Schicht eine transparente Trägerschicht und/oder Deckschicht, bevorzugt eine Trägerschicht und eine Deckschicht. Träger- und Deckschichten bestehen aus transparenten Polymeren, welche ausgewählt sind aus Polyethylen-, Polypropylen-, 15 Polyethylen-Vinylacetat-Copolymer-, Polyvinylchlorid- und anderen Polyolefinfolien.

Vorzugsweise bestehen die Träger- und Deckschichten aus Polyethylen, dem zur Einstellung einer verbesserten Elastizität Copolymere aus Ethylen und Vinylacetat zugesetzt werden.

Träger- und Deckschicht können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten Folienverbunde können zwischen Trägerschicht, thermotroper Schicht und Deckschicht zusätzliche Zwischenschichten enthalten.

Solche zusätzlichen Zwischenschichten sind beispielsweise haftvermittelnde Schichten, welche die Haftung zwischen der thermotropen Mittelschicht und der Träger- bzw. Deckschicht erhöhen. Solche haftvermittelnden Schichten sind vorzugsweise aufgebaut aus 25 Homo- oder Copolymeren, die sowohl zur thermotropen Mittelschicht als auch zur Träger- und Deckschicht eine spezifische Wechselwirkung aufweisen. Spezifische Wechselwirkungen können beispielsweise durch van-der-Waals-Wechselwirkungen, Salzbildung, Wasserstoffbrückenbindungen, Komplexbildung, pi-Elektronenwechselwirkung oder durch polare Wechselwirkung ausgebildet werden. Vorteilhaft 30 können Copolymere eingesetzt werden, die sowohl Comonomere der Träger- und Deckschicht als auch der thermotropen Mittelschicht enthalten.

Die Dicke der haftvermittelnden Schichten liegt üblicherweise bei 0,5 bis 10 µm, vorzugsweise bei 1 bis 2 µm.

Die Folien bzw. Folienverbunde werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wie folgt hergestellt:

- 5 In einem ersten Schritt (i) wird eine innige Mischung, enthaltend
10 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%
der Mischung der Komponenten A, B und gegebenenfalls C und/oder E
und
2 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%
10 eines Lösungsmittels, in dem zumindest die Komponenten A und B löslich sind,
hergestellt. Die Komponenten A und B sind in dem eingesetzten Lösungsmittel löslich, das
heißt sie bilden mit diesem eine homogene Mischung. Die Komponenten C, D und E sind
in diesem löslich oder dispergierbar. Bevorzugte Lösungsmittel sind Cyclohexan,
Methylcyclohexan, Butylacetat, Glykolether, Cyclopentan, Methylcyclohexanon,
15 Cyclohexanon, Dimethylcarbonat, Dioxan, Methylpropylketon, Diethylketon,
Diethylcarbonat, Diethylether, Benzol und Chloroform.

Besonders bevorzugt sind Ethylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran und Toluol.

- Der Mischvorgang kann in üblichen Mischvorrichtungen durchgeführt werden. Beispiele
sind Rührkessel, gegebenenfalls aber auch kontinuierliche Mischeinrichtungen, wie
20 statische und dynamische Mischer in Rohrleitungen.

- In Gegenwart des Lösungsmittels wird die untere kritische Entmischungstemperatur der
Polymermischung auf einen Wert oberhalb der Verarbeitungstemperatur während des
Mischvorgangs angehoben. Im allgemeinen wird die Entmischungstemperatur um 10 bis
120 °C, bevorzugt 20 bis 80 °C angehoben. Die Verarbeitungstemperatur während des
25 Mischvorgangs beträgt im allgemeinen 0 bis 100 °C, bevorzugt 20 bis 80°C.

- In einem zweiten Schritt (ii) wird das Lösungsmittel entfernt, wobei eine innige
Polymermischung aus den Komponenten A, B und gegebenenfalls C und/oder D und/oder
E gebildet wird. Bevorzugt wird eine homogene Polymermischung aus den Komponenten
A und B gebildet, welche die Komponenten C, D und E gelöst oder dispergiert enthalten
30 kann. Das Lösungsmittel kann nach verschiedenen Verfahren entfernt werden,
beispielsweise durch Wirbelschichttrocknung, durch Sprühtrocknung, durch Destillation
im Batch oder in einem Dünnschichtverdampfer, durch Entspannen im Vakuum, durch
Flashentgasung oder Entgasung in einem geeigneten Extruder. Das letztgenannte, auch als

Extruderentgasung bezeichnete Verfahren bietet sich zur Verarbeitung hochviskoser Polymermischungen an.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zur Verarbeitung hochviskoser Polymermischungen das Lösungsmittel durch Entgasung in einem Entgasungsextruder entfernt. Die Extruderentgasung kann mit anderen Verfahren zur Lösungsmittelentfernung kombiniert werden. Beispielsweise kann vor der Extruderentgasung eine Destillation im Batch oder Dünnschichtverdampfer, bei Entspannen im Vakuum oder einer Flashentgasung durchgeführt werden.

In einem dritten Schritt (iii) wird die in Schritt (ii) erhaltene innige Polymermischung aufgeschmolzen. Das Aufschmelzen der innigen Polymermischung kann beispielsweise in einem Extruder oder einer Faßschmelzeinrichtung erfolgen. Das Aufschmelzen kann gleichzeitig mit der Entfernung des Lösungsmittels oder danach erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt das Aufschmelzen der Polymermischung in einem Extruder. Das Aufschmelzen in einem Extruder ist bei hochviskosen Polymermischungen bevorzugt. Dabei kann das Aufschmelzen gleichzeitig mit der Lösungsmittelentfernung in einem Entgasungsextruder erfolgen. Die hochviskose Polymermischung kann unmittelbar am Ausgang des Entgasungsextruders in Folienform gebracht werden oder aber nach Entfernung des Lösungsmittels in einen weiteren Extruder gefördert werden, oder am Ausgang des Entgasungsextruders in einem Granulator in ein schüttfähiges Granulat geformt werden oder am Ausgang des Entgasungsextruders in ein Glattwandfaß gefördert werden, um es später mit einer Faßschmelzeinrichtung wieder in eine förderfähige Schmelze zu bringen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt das Aufschmelzen der Polymermischung in einer Faßschmelzeinrichtung. Das Aufschmelzen in einer Faßschmelzeinrichtung ist bei niedrigviskosen Polymermischungen bevorzugt. Niedrigviskose Polymermischungen können im unvernetzten Zustand nicht zu lange bei hoher Temperatur gehalten werden, da es andernfalls zu irreversiblen Entmischungserscheinungen kommt. Bei einer Faßschmelzeinrichtung wird ein beheizter Stempel von oben in ein Faß mit glatter Wand (Glattwandfaß) gedrückt, wobei nur ein sehr geringer Teil der Polymermischung aufgeheizt wird. Der aufgeschmolzene Teil wird sofort weiterverarbeitet, wodurch eine weitgehende Entmischung verhindert wird. Zur Weiterverarbeitung wird die aufgeschmolzene Polymermischung beispielsweise in einen Extruder gefördert, in den ein reaktiver Vernetzer (Komponente D) eindosiert und in die niedrigviskose Polymermischung eingemischt werden kann. Die aufgeschmolzene, niedrigviskose Polymermischung kann auch unmittelbar in Folienform gebracht werden.

Gegebenenfalls wird nach dem Aufschmelzen der innigen Polymermischung in einem vierten Schritt (iv) der reaktive Vernetzer (Komponente D) zugegeben.

Vorzugsweise liegt bei der Herstellung von Folienverbunden die Viskosität der einzelnen Polymerschichten nach ASTM-Methode D1238 (190 °C, 2,16 kg) im Bereich von 0,05 bis
5 35 g/10min .

Gegebenenfalls werden in einem vierten Schritt (iv) die monomeren Vernetzer (Komponente C) und/oder der reaktive Vernetzer (Komponente D) und/oder die üblichen Hilfsstoffe (Komponente E) zugegeben. Die Komponenten C, D und E können, bevor die Polymermischung in Folienform gebracht wird, zu einem beliebigen Zeitpunkt gemeinsam
10 oder getrennt zugegeben werden. Beispielsweise können die Komponenten C und E vollständig oder teilweise mit den Komponenten A und B in dem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert werden. Sie können auch vollständig oder teilweise nach Entfernung des Lösungsmittels während oder nach dem Aufschmelzen der innigen Polymermischung zugegeben werden. Vorzugsweise wird die Komponente E bereits mit den Komponenten A
15 und B in dem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert. Die Komponente C wird vorzugsweise bereits mit den Komponenten A und B in dem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert.

Reaktive Vernetzer werden vorzugsweise dann zugegeben, wenn bei der Herstellung von Folienverbunden die Viskosität der thermotropen Polymermischung bei der
20 Verarbeitungstemperatur der Viskosität der die Träger- bzw. Deckschicht bildenden Polymere angepaßt werden muß. Dies ist häufig bei thermotropen Polymermischungen aus mindestens einem niedermolekularen Polymeren, welche nur eine niedrige Viskosität aufweisen, der Fall, beispielsweise aus Polymeren mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 1000 bis 50 000. Die Einstellung der Viskosität kann auch durch eine
25 entsprechende Einstellung des Molekulargewichts einer oder beider Polymerkomponenten der thermotropen Polymermischung erfolgen. Bei der Verarbeitung hochmolekularer, hochviskoser Polymermischungen kann oft auf einen reaktiven Vernetzer verzichtet werden. Dies ist häufig bei Polymermischungen aus Polymeren mit einem Molekulargewicht im Bereich von 50 000 bis 1 000 000 der Fall.

30 In einem fünften Schritt (v) wird die Mischung aus den Komponenten A, B und gegebenenfalls C, D und/oder E allein zu einer thermotropen Folie oder gemeinsam mit der Trägerschicht und/oder der Deckschicht zu einem thermotropen Folienverbund geformt. Die Formgebung kann durch Extrusion unter Verwendung einer Flachdüse, durch Blasfolienextrusion oder einfaches Folienblasen unter Verwendung einer Blasdüse bzw.

durch Coextrusion oder Blasfoliencoextrusion unter Verwendung entsprechender Mehrschlitzdüsen hergestellt werden.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die innige Polymermischung in einer Faßschmelzvorrichtung aufgeschmolzen und direkt in eine
5 Flachdüse oder eine Blasdüse gefördert und zu einer einschichtigen (Mono-)Folie verarbeitet.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die innige Polymermischung in einer Faßschmelzvorrichtung aufgeschmolzen, in einen Extruder gefördert, dort mit einem reaktiven Vernetzer vermischt und unter Verwendung einer
10 Mehrschicht-Flachdüse oder einer Mehrschicht-Blasdüse gemeinsam mit einer Deck- und einer Trägerschicht, durch Coextrusion bzw. Blasfoliencoextrusion zu einer Mehrschichtfolie verarbeitet.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die innige Polymermischung in einem Extruder aufgeschmolzen und unter Verwendung einer
15 Flachdüse oder eine Blasdüse durch Extrusion bzw. Blasfolienextrusion zu einer einschichtigen (Mono-)Folie verarbeitet, oder gemeinsam mit einer Deck- und einer Trägerschicht unter Verwendung einer Mehrschicht-Flachdüse oder eine Mehrschicht-Blasdüse durch Coextrusion oder Blasfoliencoextrusion zu einer Mehrschichtfolie verarbeitet.

20 Mehrschichtfolien sind beispielsweise Dreischichtfolien aus einer thermotropen Mittelschicht, einer Träger- und einer Deckschicht. Zur Verbesserung der Haftung zwischen der Mittelschicht und der Träger- bzw. Deckschicht können zusätzliche haftvermittelnde Schichten eingeführt werden, so daß beispielsweise durch Coextrusion oder Blasfoliencoextrusion ein 5-schichtiger Verbund aus den beiden äußeren Schichten,
25 den beiden haftvermittelnden Zwischenschichten und der thermotropen Mittelschicht erhalten wird.

Gegebenenfalls erfolgt in einem sechsten Schritt (vi) eine UV-Vernetzung der thermotropen Folie bzw. des thermotropen Folienverbunds.

Wegen des geringeren apparativen Aufwands erfolgt bevorzugt an Stelle der UV-
30 Vernetzung eine reaktive Vernetzung, so daß der Schritt (vi) häufig entfällt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch thermotrope Folienverbunde, enthaltend mindestens eine thermotrope Schicht, die gebildet wird aus

a) 5 bis 95 Gew.-% eines Polymeren als Komponente A,

- b) 5 bis 95 Gew.-% eines von A verschiedenen Polymeren mit kleinerem Brechungsindex als Komponente B, wobei eine molekulare Mischung der Komponenten A und B eine Trübungstemperatur besitzt, unterhalb derer eine einphasige, transparente Mischung vorliegt und oberhalb derer Entmischung zu den Komponenten A und B stattfindet,

wobei die Komponenten A und/oder B jeweils bis zu 15 Mol-% Photoinitiator-Comonomere einpolymerisiert enthalten können,

und gegebenenfalls

- c) 0 bis 10 Gew.-% eines monomeren Photoinitiators als Komponente C,

- d) 0 bis 20 Gew.-% eines reaktiven Vernetzers als Komponente D

und/oder

- e) 0 bis 20 Gew.-% üblichen Zusatzstoffen wie Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Rheologieadditive als Komponente E,

und eine Trägerschicht und/oder Deckschicht, die gleich oder verschieden sein können, aus einem Polymeren ausgewählt aus Polyether, Polypropylen, Polyether-Vinylacetat-Copolymer, Polyvinylchlorid und anderen Polyolefinen sowie gegebenenfalls zusätzliche Zwischenschichten.

Die erfindungsgemäßen Folien und Folienverbunde werden vorzugsweise als Landwirtschaftsfolien, beispielsweise als Abdeckfolien zur Ernteverfrühung, oder als Gewächshausfolien verwendet. Gewächshausfolien werden beispielsweise als Flachfolien mit Breiten bis ca. 4 m durch Coextrusion durch eine Flachdüse oder vorzugsweise als Blasfolien mit einem Umfang von ca. 4 bis 18 m erhalten. daneben können die erfindungsgemäßen Folien und Folienverbunde als Sonnenschutzfolien in allen Bauanwendungen zur Schattierung von Fenstern, transparenten Dächern und Oberlichtern und Wänden aus Glas oder Kunststoff, transparenter Wärmedämmung, Sonnenkollektoren und zur Schattierung von Kraftfahrzeugen verwendet werden.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert.

Beispiel

58 Teile eines molekular einheitlichen Copolymeren aus 91,4 Mol-% Styrol, 5,6 Mol-% Hydroxyethylmethacrylat und 3 Mol-% Allylmethacrylat mit einem Molekulargewicht von 290 000 werden 50%ig in Toluol gelöst und mit 42 Teilen eines Copolymeren aus 80 % Propylenoxid und 20 % Butylenoxid mit einem Molekulargewicht von 4 200 homogen

gemischt. Diese Mischung wird auf einem Entgasungsextruder vom Lösungsmittel wieder befreit und in eine granulare Form gebracht. Das Polymerblend-Granulat wird in einem Extruder mit einer Blasfoliendüse von 10 cm Durchmesser aufgeschmolzen und bei 140°C zu einer einschichtigen Folie geblasen. Die Folie verläßt die Blasfoliendüse im entmischten
5 Zustand, erscheint weiß und wird nach einigen Minuten wieder klar. Die Trübungstemperatur der Folie liegt bei 30°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung thermotroper (Mono-)Folien oder Folienverbunde
5 enthaltend mindestens eine thermotrope Schicht, die gebildet wird aus

- a) 5 bis 95 Gew.-% eines Polymeren als Komponente A,
- b) 5 bis 95 Gew.-% eines von A verschiedenen Polymeren mit kleinerem Brechungsindex als A als Komponente B, wobei eine molekulare Mischung der Komponenten A und B eine Trübungstemperatur besitzt, unterhalb derer
10 eine einphasige, transparente Mischung vorliegt und oberhalb derer Entmischung zu den Komponenten A und B stattfindet,

wobei die Komponenten A und/oder B jeweils bis zu 15 Mol-% Photoinitiator-Comonomere einpolymerisiert enthalten können,

und gegebenenfalls

- c) 0 bis 10 Gew.-% eines monomeren Photoinitiators als Komponente C,

- d) 0 bis 20 Gew.-% eines reaktiven Vernetzers als Komponente D

und/oder

- e) 0 bis 20 Gew.-% üblichen Zusatzstoffen wie Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Rheologieadditive als
20 Komponente E,

und gegebenenfalls eine Trägerschicht und/oder eine Deckschicht sowie gegebenenfalls zusätzliche Zwischenschichten,

mit den Schritten

- i) Herstellen einer innigen Mischung enthaltend

25 10 bis 98 Gew.-% einer Mischung der Komponenten A, B und gegebenenfalls C und/oder E

und

2 bis 90 Gew.-% eines Lösungsmittels, in dem die Komponenten A und B löslich sind,

- ii) Entfernung des Lösungsmittels, wobei eine innige Polymermischung aus den Komponenten A und B und gegebenenfalls C und/oder E gebildet wird,
 - iii) Aufschmelzen der innigen Polymermischung aus Schritt (ii) während oder nach der Entfernung des Lösungsmittels,
 - 5 iv) gegebenenfalls Zugabe der Komponenten C und/oder D und/oder E zu einem beliebigen Zeitpunkt,
 - v) Formung der Mischung aus den Komponenten A, B und gegebenenfalls C, D und/oder E zu einer thermotropen (Mono-)Folie oder gemeinsam mit der Trägerschicht und/oder der Deckschicht und gegebenenfalls der
 - 10 zusätzlichen Zwischenschichten zu einem thermotropen Folienverbund, und
 - vi) gegebenenfalls UV-Vernetzung der thermotropen Folie oder des thermotropen Folienverbunds.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die molekulare Mischung der Komponenten A und B eine Trübungstemperatur $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweist und der
- 15 Brechungsindexunterschied der Komponenten A und B $> 0,01$ ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
- (a) Komponente A ein Polymer ist, enthaltend als wiederkehrende Struktureinheit eine Struktureinheit ausgewählt aus carbocyclischen oder heterocyclischen gesättigten oder ungesättigten nicht-aromatischen cyclischen Struktureinheiten
 - 20 und carbocyclischen oder heterocyclischen mono- oder polycyclischen aromatischen Struktureinheiten, wobei das Polymere spezifische Wechselwirkungen zu den Polymeren der Komponente B ausbilden kann, und
 - (b) Komponente B ein Polymer ist ausgewählt aus Poly(meth)acrylsäurealkylester mit 1-20 C-Atomen im Alkylrest, Poly-C₁-C₂₀-Alkylvinylethern, Polyvinylether mit C₁-C₆ Alkylenoxid-Seitenketten und Polyalkylenoxiden.
 - 25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ausgewählt ist aus Cyclohexan, Methylcyclohexan, Butylacetat, Glykoether, Cyclopentan, Ethylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran und Toluol.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die thermotrope Schicht aus den Komponenten A, B, D und gegebenenfalls E gebildet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die thermotrope Schicht aus den Komponenten A, B, C und gegebenenfalls E gebildet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die thermotrope Schicht aus den Komponenten A, B und gegebenenfalls E gebildet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufschmelzen der innigen Polymermischung im Schritt (iii) in einem Extruder oder einer Faßschmelzeinrichtung erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung eines thermotropen Folienverbundes mit einer Trägerschicht und einer Deckschicht, die gleich oder verschieden sein können, aus einem Polymeren ausgewählt aus Polyethylen, Polypropylen, Polyethylen-Vinylacetat-Copolymer, Polyvinylchlorid und andere Polyolefinen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Formung im Schritt (v) durch (Co)extrusion unter Verwendung einer Flachdüse oder durch Blasfolien(co)extrusion unter Verwendung einer Blasdüse erfolgt.
11. Thermotroper Folienverbund, enthaltend mindestens eine thermotrope Schicht, die gebildet wird aus
 - (a) 5 bis 95 Gew.-% eines Polymeren als Komponente A,
 - (b) 5 bis 95 Gew.-% eines von A verschiedenen Polymeren mit kleinerem Brechungsindex als A als Komponente B, wobei eine molekulare Mischung der Komponenten A und B eine Trübungstemperatur besitzt, unterhalb derer eine einphasige, transparente Mischung vorliegt und oberhalb derer Entmischung zu den Komponenten A und B stattfindet,wobei die Komponenten A und/oder B jeweils bis zu 15 Mol-% Photoinitiator-Comonomere einpolymerisiert enthalten können, und gegebenenfalls
 - (c) 0 bis 10 Gew.-% eines monomeren Photoinitiators als Komponente C,
 - (d) 0 bis 20 Gew.-% eines reaktiven Vernetzers als Komponente Dund/oder

(e) 0 bis 20 Gew.-% üblichen Zusatzstoffen wie Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Rheologieadditive als Komponente E,

5 und eine Trägerschicht und/oder Deckschicht, die gleich oder verschieden sein können, aus einem Polymeren ausgewählt aus Polyethylen, Polypropylen, Polyethylen-Vinylacetat-Copolymer, Polyvinylchlorid und anderen Polyolefinen sowie gegebenenfalls zusätzliche, insbesondere haftvermittelnde, Zwischen-

10 12. Verwendung einer nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten thermotropen (Mono-)Folie oder eines thermotropen Folienverbundes als Landwirtschaftsfolie, Gewächshausfolie oder Sonnenschutzfolie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 00/08594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K9/02 G02F1/01 A01G9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K G02F A01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 24453 A (BASF AG ;JAHNS EKKEHARD (DE); KROENER HUBERTUS (DE); SCHROF WOLFGA) 14 September 1995 (1995-09-14) cited in the application	11
A	page 6, line 11 - line 32; examples 1-6	1,12
A	EP 0 611 803 A (ROEHM GMBH) 24 August 1994 (1994-08-24) example 1	1-12
A	EP 0 451 809 A (ROEHM GMBH) 16 October 1991 (1991-10-16) page 5, line 21 -page 6, line 26	1-12
A	EP 0 559 113 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 8 September 1993 (1993-09-08) the whole document	1-12
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2001

Date of mailing of the international search report

05/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Shade, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. nal Application No

PCT/EP 00/08594

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 34 36 477 A (ROEHM GMBH) 10 April 1986 (1986-04-10) page 36, line 25 -page 40, line 2 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern. Patent Application No

PCT/EP 00/08594

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9524453 A	14-09-1995	DE 4408156 A	14-09-1995
		AU 679619 B	03-07-1997
		AU 1759795 A	25-09-1995
		CA 2185368 A	14-09-1995
		CN 1145630 A	19-03-1997
		EP 0749465 A	27-12-1996
		JP 9509976 T	07-10-1997
		US 5977201 A	02-11-1999
EP 0611803 A	24-08-1994	DE 4304340 A	18-08-1994
		AT 145658 T	15-12-1996
		DE 59401099 D	09-01-1997
		JP 6287381 A	11-10-1994
		US 5430104 A	04-07-1995
EP 0451809 A	16-10-1991	DE 4011802 A	17-10-1991
		JP 4225047 A	14-08-1992
		US 5237011 A	17-08-1993
EP 0559113 A	08-09-1993	DE 4206317 A	02-09-1993
		AT 125858 T	15-08-1995
		DE 59300416 D	07-09-1995
		US 5916972 A	29-06-1999
DE 3436477 A	10-04-1986	EP 0181485 A	21-05-1986
		ES 547125 D	01-01-1987
		ES 8702456 A	16-03-1987
		IL 76558 A	31-07-1989
		JP 2531621 B	04-09-1996
		JP 61095001 A	13-05-1986
		US 4772506 A	20-09-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08594

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K9/02 G02F1/01 A01G9/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K G02F A01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 24453 A (BASF AG ; JAHNS EKKEHARD (DE); KROENER HUBERTUS (DE); SCHROF WOLFGA) 14. September 1995 (1995-09-14) in der Anmeldung erwähnt	11
A	Seite 6, Zeile 11 - Zeile 32; Beispiele 1-6	1,12
A	EP 0 611 803 A (ROEHM GMBH) 24. August 1994 (1994-08-24) Beispiel 1	1-12
A	EP 0 451 809 A (ROEHM GMBH) 16. Oktober 1991 (1991-10-16) Seite 5, Zeile 21 - Seite 6, Zeile 26	1-12
A	EP 0 559 113 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 8. September 1993 (1993-09-08) das ganze Dokument	1-12
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Shade, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08594

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 34 36 477 A (ROEHM GMBH) 10. April 1986 (1986-04-10) Seite 36, Zeile 25 -Seite 40, Zeile 2 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08594

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9524453 A	14-09-1995	DE 4408156 A	14-09-1995
		AU 679619 B	03-07-1997
		AU 1759795 A	25-09-1995
		CA 2185368 A	14-09-1995
		CN 1145630 A	19-03-1997
		EP 0749465 A	27-12-1996
		JP 9509976 T	07-10-1997
		US 5977201 A	02-11-1999
EP 0611803 A	24-08-1994	DE 4304340 A	18-08-1994
		AT 145658 T	15-12-1996
		DE 59401099 D	09-01-1997
		JP 6287381 A	11-10-1994
		US 5430104 A	04-07-1995
EP 0451809 A	16-10-1991	DE 4011802 A	17-10-1991
		JP 4225047 A	14-08-1992
		US 5237011 A	17-08-1993
EP 0559113 A	08-09-1993	DE 4206317 A	02-09-1993
		AT 125858 T	15-08-1995
		DE 59300416 D	07-09-1995
		US 5916972 A	29-06-1999
DE 3436477 A	10-04-1986	EP 0181485 A	21-05-1986
		ES 547125 D	01-01-1987
		ES 8702456 A	16-03-1987
		IL 76558 A	31-07-1989
		JP 2531621 B	04-09-1996
		JP 61095001 A	13-05-1986
		US 4772506 A	20-09-1988