



(10) **DE 10 2009 000 450 A1** 2010.07.29

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2009 000 450.5**

(22) Anmeldetag: **28.01.2009**

(43) Offenlegungstag: **29.07.2010**

(51) Int Cl.⁸: **B32B 7/00** (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

C23C 14/10 (2006.01)

C23C 14/20 (2006.01)

(71) Anmelder:
Evonik Degussa GmbH, 45128 Essen, DE

(72) Erfinder:
Neumann, Claudius, Dr., 64380 Roßdorf, DE;
Schwager, Florian, 60487 Frankfurt, DE; Seyoum,
Ghirmay, 63329 Egelsbach, DE; Beer, Ekkehard,
65307 Bad Schwalbach, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

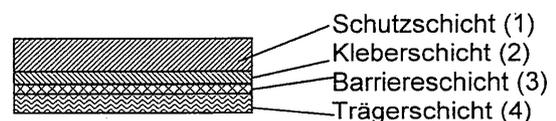
| | | |
|-----------|-----------------------|-----------|
| DE | 10 2007 007999 | A1 |
| DE | 100 37 269 | A1 |
| DE | 43 08 292 | A1 |
| DE | 38 42 796 | A1 |
| EP | 10 18 166 | B1 |
| WO | 05/0 29 601 | A2 |
| WO | 94/29 106 | A1 |
| JP | 10-0 25 357 | A |
| JP | 07-0 74 378 | A |
| JP | 2000-3 07 136 | A |

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Transparente, witterungsbeständige Barrierefolie, Herstellung durch Lamination, Extrusionslamination oder Extrusionsbeschichtung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Barrierefolie, bei der eine Trägerfolie (4), die eine anorganische Barriere (3) (SiO_x oder AlO_x) enthält, mittels Lamination oder Extrusionsbeschichtung mit einer witterungsbeständigen Schutzschicht (1) kombiniert wird, wobei ein Haftvermittler als Kleberschicht (2) verwendet wird.



Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung einer transparenten, witterungsbeständigen Barrierefolie durch Lamination, Extrusionslamination (Kleber-, Schmelz- oder Hotmeltkaschierung) oder Extrusionsbeschichtung. Dazu wird eine dünne, anorganisch beschichtete, transparente Folie (z. B. PET) mit einer witterungsbeständigen, transparenten Folie (z. B. PMMA oder PMMA-Polyolefin-Coextrudat) laminiert. Die anorganische Oxidschicht hat die Eigenschaft einer hohen, transparenten Barriere gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff, während die PMMA-Schicht die Witterungsstabilität mitbringt.

Stand der Technik

[0002] Witterungsbeständige, transparente und schlagzähe Folien auf Polymethacrylat-Basis werden vom Anmelder unter dem Namen PLEXIGLAS® vertrieben. Das Patent DE 38 42 796 A1 beschreibt die Herstellung einer klaren, schlagzähen Formmasse auf Acrylatbasis, daraus hergestellte Folien und Formkörper sowie ein Verfahren zur Herstellung der Formmasse. Diese Folien haben den Vorteil, dass sie sich unter Wärme- und Feuchtigkeitseinwirkung nicht verfärben und/oder verspröden. Des Weiteren vermeiden sie den sogenannten Weißbruch bei Schlagwirkung oder Biegebeanspruchung. Diese Folien sind transparent und bleiben es auch bei der Einwirkung von Wärme und Feuchtigkeit, bei Bewitterung und bei Schlag- oder Biegebeanspruchung.

[0003] Die Verarbeitung der Formmasse zu den genannten transparenten, schlagzähen Folien erfolgt idealerweise durch Extrusion der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse und Glätten auf einem Walzenstuhl. Derartige Folien zeichnen sich durch dauerhafte Klarheit, Unempfindlichkeit gegen Wärme und Kälte, Witterungsbeständigkeit, geringe Vergilbung und Versprödung und durch geringen Weißbruch beim Knicken oder Falten aus und eignen sich deshalb beispielsweise als Fenster in Planen, Autoverdecken oder Segeln. Solche Folien haben eine Dicke unter 1 mm, beispielsweise 0,02 bis 0,5 mm. Ein wichtiger Anwendungsbereich liegt in der Bildung von dünnen Oberflächenschichten von z. B. 0,02 bis 0,5 mm Dicke auf steifen, formbeständigen Grundkörpern, wie Blechen, Pappen, Spanplatten, Kunststoffplatten und dergleichen. Für die Herstellung derartiger Überzüge stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. So kann die Folie zu einer Formmasse extrudiert, geglättet und auf das Substrat aufkaschiert werden. Durch die Technik der Extrusionsbeschichtung kann ein extrudierter Strang auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht und mittels einer Walze geglättet werden. Wenn als Substrat selbst ein thermoplastischer Kunststoff dient, besteht die Möglichkeit der Coextru-

sion beider Massen unter Bildung einer Oberflächenschicht aus der klaren Formmasse der Erfindung.

[0004] PMMA-Folien bieten jedoch nur unzureichende Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff, was aber für medizinische Anwendungen, Anwendungen in der Verpackungsindustrie, vor allem aber in elektrischen Anwendungen, die im Außenbereich verwendet werden, notwendig ist.

[0005] Zur Verbesserung der Barriereigenschaften werden transparente, anorganische Schichten auf Polymerfolien aufgebracht. Insbesondere haben sich Siliziumoxid- und Aluminiumoxidschichten durchgesetzt. Diese anorganische Oxidschicht (SiO_x oder AlO_x), wird im Vakuumbeschichtungsverfahren (chemisch, JP-A-10025357, JP-A-07074378; thermisches oder Elektronenstrahl-Verdampfen, Sputtern, EP 1 018 166 B1, JP 2000-307136 A, WO 2005-029601 A2) aufgebracht. In EP 1018166 B1 wird dargestellt, dass über das Verhältnis Silizium zu Sauerstoff der SiO_x -Schicht die UV-Absorption der SiO_x -Schicht beeinflusst werden kann. Dies ist wichtig, um darunter liegende Schichten vor der UV-Strahlung zu schützen. Der Nachteil ist jedoch, dass sich mit der Veränderung des Verhältnisses Silizium zu Sauerstoff auch die Barriereeigenschaft ändert. Es können also Transparenz und Barriere nicht unabhängig voneinander variiert werden.

[0006] Die anorganische Oxidschicht wird bisweilen hauptsächlich auf Polyestern und Polyolefinen aufgebracht, da diese Materialien der Temperaturbeanspruchung während des Verdampfungsprozesses standhalten. Außerdem haftet die anorganische Oxidschicht gut auf Polyestern und Polyolefinen, wobei letztere vor der Beschichtung einer Coronabehandlung unterzogen werden. Da diese Materialien jedoch nicht witterungsstabil sind, werden sie oft mit halogenierten Folien laminiert, wie beispielsweise in WO 94/29106 beschrieben ist. Halogenierte Folien sind jedoch aus Umweltschutzgründen problematisch.

[0007] Wie aus U. Moosheimer, Galvanotechnik 90 Nr. 9, 1999, p. 2526–2531, bekannt ist, verbessert die Beschichtung von PMMA mit einer anorganischen Oxidschicht nicht die Barriere gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff, da PMMA amorph ist. PMMA ist jedoch im Unterschied zu Polyestern und Polyolefinen witterungsstabil.

[0008] Der Anmelder verwendet unter dem Namen „Antigrafitti-Beschichtung“ Lacke, die ausgezeichnet auf PMMA haften (DE 10 2007 007 999 A1). Der Antigrafitti-Effekt kommt durch ein fluoriertes Methacrylat zustande. Diese Lacke können bei Ersatz der fluorierten Komponente durch eine siloxanhaltige Komponente eine ausgezeichnete Haftung zu Si-

Ox-Schichten bringen. Der Vorteil dieser Lacke ist, dass sie ausgezeichnete Langzeitbeständigkeit in der Freibewitterung aufweisen.

Aufgabenstellung

[0009] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Barrierefolie zur Verfügung zu stellen, die witterungsstabil und hoch transparent ist ($> 80\%$ im Wellenlängenbereich > 300 nm), wobei hohe Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff gewährleistet werden. PMMA erfüllt die Eigenschaft der Witterungsstabilität, die anorganische Oxidschicht erfüllt die Eigenschaften der Barriere. Die vorliegende Erfindung hat erstens die Aufgabe, PMMA als Trägerschicht mit einer anorganischen Oxidschicht zu kombinieren. Zweitens soll die Funktion des Schutzes vor UV-Strahlung nicht mehr von der anorganischen Oxidschicht übernommen werden, damit diese ausschließlich nach optischen Kriterien optimiert werden kann, sondern von der PMMA-Schicht. Drittens soll durch diese Materialkombination eine Teilentladungsspannung von größer 1000 V erreicht werden.

Lösung

[0010] Gelöst wird die Aufgabe durch eine Barrierefolie, die witterungsstabil ist. Die Eigenschaften werden erreicht durch eine Mehrschichtfolie, wobei die einzelnen Schichten durch Vakuumbedampfung, Lamination, Extrusionslamination (Kleber-, Schmelz- oder Hotmeltkaschierung) oder Extrusionsbeschichtung miteinander kombiniert werden. Dazu können übliche Verfahren, wie z. B. in S. E. M. Selke, J. D. Culter, R. J. Hernandez, „Plastics Packaging“, 2nd Edition, Hanser-Verlag, ISBN 1-56990-372-7 auf Seiten 226 und 227 beschrieben, verwendet werden.

[0011] Da die direkte anorganische Beschichtung von PMMA nach dem Stand der Technik nicht möglich ist, wird eine Polyester- oder Polyolefin-Folie mit der anorganischen Schicht bedampft und diese mit PMMA laminiert oder extrusionskaschiert. Die PMMA-Schicht schützt die Polyester- oder Polyolefin-Folie vor Witterungseinflüssen. Die Haftung zwischen der anorganischen Schicht und der PMMA-Schicht wird durch einen Haftvermittler auf Acrylatbasis hergestellt, der UV-härtbar ist und Siloxangruppen enthält. Die Verwendung eines Schmelzklebers ist ebenfalls möglich.

[0012] Die PMMA-Schicht enthält außerdem einen UV-Absorber, der die Polyester- oder Polyolefin-Folie vor UV-Strahlung schützt. Der UV-Absorber kann aber auch in der Polyolefinschicht vorhanden sein. Anstelle der PMMA-Schicht kann auch ein Coextrudat aus PMMA und Polyolefin verwendet werden, was Kostenvorteile bringt, da Polyolefine günstiger sind als PMMA.

Vorteile der Erfindung:

- Die erfindungsgemäße Barrierefolie ist witterungsstabil.
- Die erfindungsgemäße Barrierefolie ist halogenfrei.
- Die erfindungsgemäße Barrierefolie besitzt eine hohe Barriere gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff ($< 0,1$ g/(m²d)).
- Die erfindungsgemäße Barrierefolie schützt darunterliegende Schichten vor UV-Strahlung unabhängig von der Zusammensetzung der Si-O_x-Schicht.
- Die erfindungsgemäße Barrierefolie kann kostengünstig hergestellt werden, da für das diskontinuierliche Verfahren der anorganischen Vakuumbedampfung eine dünne Folie verwendet werden kann.

Die Schutzschicht

[0013] Als Schutzschicht werden Folien aus vorzugsweise Polymethylmethacrylat (PMMA) oder schlagzähem PMMA (sz-PMMA) verwendet. Auch Coextrudate aus Polymethacrylaten und Polyolefinen oder Polyestern können verwendet werden. Bevorzugt werden Coextrudate aus Polypropylen und PMMA. Des Weiteren ist auch eine fluorierte, halogenierte Schicht möglich, wie z. B. ein Coextrudat aus PVDF mit PMMA oder ein Blend aus PVDF und PMMA, wobei allerdings der Vorteil der Halogenfreiheit wegfallen würde.

[0014] Die Schutzschicht weist eine Dicke von 20 µm bis 500 µm auf, bevorzugt liegt die Dicke bei 50 µm bis 400 µm und ganz besonders bevorzugt bei 200 µm bis 300 µm.

[0015] Erfindungsgemäß können Lichtschutzmittel der Trägerschicht zugesetzt werden. Unter Lichtschutzmitteln sollen UV-Absorber, UV-Stabilisatoren und Radikalfänger verstanden werden.

[0016] Optional enthaltene UV-Schutzmittel sind z. B. Derivate des Benzophenons, dessen Substituenten wie Hydroxyl- und/oder Alkoxygruppen sich meist in 2- und/oder 4-Stellung befinden. Hierzu zählen 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon. Desweiteren sind substituierte Benzotriazole als UV-Schutzmittel sehr geeignet, wozu vor allem 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazol, 2-[2-Hydroxy-3,5-di-(alpha,alpha-dimethyl-benzyl)-phenyl]-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3-5-butyl-5-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-amylphenyl)-benzotriazol,

2-(2-Hydroxy-5-t-butylphenyl)-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3-sec-butyl-5-t-butylphenyl)-benzotriazol und 2-(2-Hydroxy-5-t-octylphenyl)-benzotriazol, Phenol, 2,2'-methylenbis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)] zählen.

[0017] Neben den Benzotriazolen kann auch ein UV-Absorber der Klasse der 2-(2'-Hydroxyphenyl)-1,3,5-Triazine, wie beispielweise Phenol, 2-(4,6-diphenyl-1,2,5-triazin-2-xy)-5-(hexyloxy), eingesetzt werden.

[0018] Weiterhin einsetzbare UV-Schutzmittel sind 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxalsäurebisanilid, 2-Ethoxy-5-t-butyl-2'-ethyl-oxalsäurebisanilid und substituierte Benzoesäurephenylester.

[0019] Die Lichtschutzmittel bzw. UV-Schutzmittel können als niedermolekulare Verbindungen, wie sie vorstehend angegeben sind, in den zu stabilisierenden Polymethacrylatmassen enthalten sein. Es können aber auch UV-absorbierende Gruppen in den Matrixpolymerelementen kovalent nach Copolymerisation mit polymerisierbaren UV-Absorptionsverbindungen, wie z. B. Acryl-, Methacryl oder Allylderivaten von Benzophenon- oder Benzotriazolderivaten, gebunden sein.

[0020] Der Anteil von UV-Schutzmitteln, wobei dies auch Gemische chemisch verschiedener UV-Schutzmittel sein können, beträgt in der Regel 0,01 bis 10 Gew.-%, vor allem 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 2 Gew.-% bezogen auf das (Meth)acrylatcopolymer.

[0021] Als Beispiel für Radikalfänger/UV-Stabilisatoren seien hier sterisch gehinderte Amine, die unter dem Namen HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) bekannt sind genannt. Sie können für die Inhibierung von Alterungsvorgängen in Lacken und Kunststoffen, vor allem in Polyolefinkunststoffen, eingesetzt werden (Kunststoffe, 74 (1984) 10, S. 620 bis 623; Farbe + Lack, 96 Jahrgang, 9/1990, S. 689 bis 693). Für die Stabilisierungswirkung der HALS-Verbindungen ist die darin enthaltene Tetramethylpiperidylgruppe verantwortlich. Diese Verbindungsklasse kann am Piperidinstickstoff sowohl unsubstituiert als auch mit Alkyl- oder Acylgruppen substituiert sein. Die sterisch gehinderten Amine absorbieren im UV-Bereich nicht. Sie fangen gebildete Radikale ab, was die UV-Absorber wiederum nicht können.

[0022] Beispiele für stabilisierend wirkende HALS-Verbindungen, die auch als Gemische eingesetzt werden können sind:

Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro(4,5)-decan-2,5-dion, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-succinat, Poly-(N-β-hydroxyethyl-2,2,6,6-te-

tramethyl-4-hydroxy-piperidin-bernsteinsäureester) oder Bis-(N-methyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat.

[0023] Besonders bevorzugte UV-Absorber sind beispielsweise Tinuvin® 234, Tinuvin® 360, Chimasorb® 119 oder Irganox® 1076.

[0024] Angewendet werden die Radikalfänger/UV-Stabilisatoren in den erfindungsgemäßen Polymerelementen in Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, vor allem in Mengen von 0,02 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,02 bis 5 Gew.-% bezogen auf das (Meth)acrylatcopolymer.

[0025] Der UV-Absorber ist bevorzugt in der PM-MA-Schicht, jedoch kann er auch in der Polyolefin- oder Polyester-Schicht enthalten sein.

[0026] Die Schutzschicht besitzt außerdem eine ausreichende Schichtdicke, um die Teilentladungsspannung von 1000 V zu gewährleisten. Dies sind in Abhängigkeit von der Dicke beispielsweise bei PMMA ab 250 µm. Als Teilentladungsspannung wird die Spannung verstanden, bei der eine elektrische Entladung stattfindet, die teilweise die Isolierung überbrückt (siehe DIN EN 60664-1).

Die Trägerschicht

[0027] Als Trägerschicht werden Folien aus vorzugsweise Polyolefinen (PE, PP) oder Polyestern (PET, PEN) verwendet. Auch Folien aus anderen Polymeren können verwendet werden (beispielsweise Polyamide oder Polymilchsäure). Die Trägerschicht weist eine Dicke von 1 µm bis 100 µm auf, bevorzugt liegt die Dicke bei 5 µm bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt bei 10 µm bis 30 µm.

[0028] Die Trägerschicht weist eine Transparenz von mehr als 80%, bevorzugt mehr als 85%, besonders bevorzugt mehr als 90% im Wellenlängenbereich von > 300 nm, bevorzugt 350 bis 2000 nm, besonders bevorzugt 380 bis 800 nm auf.

Die Barrierschicht

[0029] Die Barrierschicht ist auf die Trägerschicht aufgebracht und besteht vorzugsweise aus anorganischen Oxiden, beispielsweise SiO_x oder AlO_x. Es können aber auch andere anorganische Materialien (beispielsweise SiN, SiN_xO_y, ZrO, TiO₂, ZnO, Fe_xO_y, transparente metallorganische Verbindungen), verwendet werden. Für den genauen Schichtaufbau siehe Ausführungsbeispiele. Als SiO_x-Schichten finden bevorzugt Schichten mit dem Verhältnis von Silizium und Sauerstoff von 1:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 1:1,3 bis 1:1,7 Verwendung. Die Schichtdicke beträgt 5–300 nm, bevorzugt 10–100 nm, besonders bevorzugt 20–80 nm.

[0030] Als AlO_x -Schichten finden bevorzugt Schichten mit dem Verhältnis von Aluminium und Sauerstoff von 2:3 Verwendung. Die Schichtdicke beträgt 5–300 nm, bevorzugt 10–100 nm, besonders bevorzugt 20–80 nm.

[0031] Die anorganischen Oxide können mittels physikalischer Vakuumabscheidung (Elektronenstrahl- oder thermischer Prozess), Magnetron-Sputtern oder Chemischer Vakuumabscheidung aufgebracht werden. Eine Flammen-, Plasma- oder Corona-Vorbehandlung ist ebenfalls möglich.

Die Kleberschicht

[0032] Die Kleberschicht liegt zwischen Schutzschicht und Barrierschicht. Sie ermöglicht die Haftung zwischen den beiden Schichten. Die Kleberschicht hat eine Dicke von 1–100 μm , bevorzugt 2–50 μm , besonders bevorzugt 2–20 μm . Die Kleberschicht kann aus einer Lackformulierung gebildet werden, die anschließend ausgehärtet wird. Dies geschieht bevorzugt durch UV-Strahlung, kann aber auch thermisch geschehen. Die Kleberschicht enthält 1–80 Gew.-% multifunktionelle Methacrylate oder Acrylate oder Mischungen davon als Hauptkomponente. Bevorzugt werden multifunktionelle Acrylate, z. B. Hexandioldimethacrylat, verwendet. Zur Erhöhung der Flexibilität können monofunktionelle Acrylate oder Methacrylate zugegeben werden, beispielsweise Hydroxyethylmethacrylat oder Laurylmethacrylat. Des Weiteren enthält die Kleberschicht gegebenenfalls eine Komponente, die die Haftung zu SiO_x verbessert, beispielsweise Siloxangruppen enthaltende Acrylate oder Methacrylate, z. B. Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Die Silanoxangruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate können zu 0–48 Gew.-% in der Kleberschicht enthalten sein. Die Kleberschicht enthält 0,1–10 Gew.-%, bevorzugt 0,5–5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1–3% Initiator, z. B. Irgacure® 184 oder Irgacure® 651. Die Kleberschicht kann als Regler auch 0–10 Gew.-%, bevorzugt 0,1–10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5–5% Schwefelverbindungen enthalten. Eine Variante ist, einen Teil der Hauptkomponente durch 0–30 Gew.-% Präpolymerisat zu ersetzen. Die Kleberkomponente enthält gegebenenfalls 0–40 Gew.-% die für Klebstoffe üblichen Additive. Die Kleberschicht kann aber auch aus einem Schmelzkleber gebildet werden. Dieser kann aus Polyamiden, Polyolefinen, Thermoplastischen Elastomeren (Polyester-, Polyurethan- oder Copolyamid-Elastomeren) oder aus Copolymeren bestehen. Bevorzugt werden Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylat-Copolymere oder Ethylen-Methacrylat-Copolymere. Die Kleberschicht kann mittels Walzenauftragsverfahren in der Lamination oder mittels einer Düse in der Extrusionslamination oder in der Extrusionsbeschichtung aufgetragen werden.

Anwendung

[0033] Diese Barrierefolie kann in der Verpackungsindustrie, der Displaytechnologie, der organischen Photovoltaik, in der Dünnschichtphotovoltaik, in kristallinen Siliziummodulen sowie für organische LEDs eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

1. Schutzschicht-Barrierschicht-Trägerschicht, Lamination

[0034] Eine Trägerschicht (4) (z. B. PET), wird mit einer Barrierschicht (3) (z. B. SiO_x) beschichtet. Darauf wird durch Lamination die Schutzschicht (1) (z. B. PMMA) aufgebracht. Als Kleberschicht (2) für die Lamination kann beispielsweise ein Haftvermittler auf Acrylat- oder Methacrylat-Basis verwendet werden. Dieser kann durch Walzenauftragsverfahren (Roll- oder Kiss-Coating) aufgetragen werden. Die Schutzschicht (1) zeichnet sich dadurch aus, dass sie einen UV-Absorber enthält.

Prozess:

1. Vakuumbeschichtung (PVD, CVD) der Trägerschicht (4)
2. Aufbringen der Schutzschicht (1) auf die Barrierschicht (3) mittels Lamination (Walzenauftragsverfahren) unter Verwendung eines Haftvermittlers, der die Kleberschicht darstellt (2)
3. Aushärtung der Kleberschicht (2) durch UV-Strahlung

2. Schutzschicht-Barrierschicht-Trägerschicht, Extrusionsbeschichtung

[0035] Eine Trägerschicht (4) (z. B. PET), wird mit einer Barrierschicht (3) (z. B. SiO_x) beschichtet. Darauf wird durch Extrusionsbeschichtung die Schutzschicht (1) im Zustand der Schmelze (z. B. PMMA-PP Coextrudat) aufgebracht. Optional kann die Haftung der Schutzschicht auf der Barrierschicht durch eine Kleberschicht (2), z. B. Haftvermittler auf Acrylat- oder Methacrylat-Basis, oder Schmelzkleber, z. B. auf Ethylen-Acrylat-Copolymer-Basis, verbessert werden.

[0036] Die Schutzschicht (1) zeichnet sich dadurch aus, dass sie einen UV-Absorber enthält und dass sie aus zwei oder drei Schichten besteht (PMMA und PP oder PMMA, Haftvermittler oder Schmelzkleber und PP).

Prozess:

1. Vakuumbeschichtung (PVD, CVD) der Trägerschicht (4)
2. Aufbringen der Schutzschicht (1) auf die Barri-

erschicht (3) mittels Mehrschicht-Extrusionsbeschichtung eventuell unter Verwendung eines Schmelzklebers, der die Kleberschicht (2) darstellt

3. Schutzschicht-Barriereschicht-Trägerschicht, Extrusionslamination

[0037] Eine Trägerschicht (4) (z. B. PET), wird mit einer Barriereschicht (3) (z. B. SiO_x) beschichtet. Darauf wird durch Extrusionslamination die Schutzschicht (1) (z. B. PMMA oder Coextrudate aus PMMA und Polyolefinen) aufgebracht. Als Kleberschicht (2) für die Lamination kann beispielsweise ein Schmelzkleber, z. B. auf Ethylen-Acrylat-Copolymer-Basis, verwendet werden. Dieser Schmelzkleber wird mittels einer Düse im Zustand der Schmelze zwischen die die Barriereschicht (3) enthaltende Trägerschicht (4) und die Schutzschicht (1) extrudiert. Die Schutzschicht (1) zeichnet sich dadurch aus, dass sie einen UV-Absorber enthält.

Prozess:

1. Vakuumbeschichtung (PVD, CVD) der Trägerschicht (4)
2. Extrusionslamination der Kleberschicht (2) im Zustand der Schmelze zwischen die Schutzschicht (1) und die die Barriereschicht (3) enthaltende Trägerschicht (4)

Messung der Barriere der erfindungsgemäßen Folie

[0038] Die Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit des Foliensystems erfolgt nach ASTM F-1249 bei 23°C/85% rel. Feuchte.

[0039] Die Messung der Teilentladungsspannung erfolgt nach DIN 61730-1 und IEC 60664-1 oder DIN EN 60664-1.

Beispiele

Vergleichsbeispiel:

[0040] Eine Folie nach dem Stand der Technik (EP 1 018 166 B1), z. B. SiO_x-beschichtetes ETFE mit 50 µm Schichtdicke weist eine Wasserdampfdurchlässigkeit von 0,7 g/(m²d) auf.

[0041] Eine erfindungsgemäße Folie mit 50 µm Schichtdicke der Trägerschicht weist eine Wasserdampf-Permeationsrate zwischen 0,01 und 0,1 g/(m²d) auf (siehe Beispiel 1).

1. Schutzschicht: PMMA, Schichtdicke 50 µm, enthält 1% UV-Absorber Tinuvin® 234.
- Kleberschicht: 62% Laromer UA 9048 V, 31% Hexandioldimethacrylat, 2% Hydroxyethylmethacrylat, 3% Irgacure 651, 2% 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Barriereschicht: SiO_{1,5} mittels Elektronenstrahl-Vakuumverdampfung aufgebracht, Schichtdicke: 40 nm.

Trägerschicht: PET Mitsubishi Hostaphan RN12, Schichtdicke: 12 µm.

2. Schutzschicht: schlagzähes PMMA, Schichtdicke: 250 µm, enthält 2% UV-Absorber Cesa Light® GXUVA006.

Kleberschicht: 62% Laromer UA 9048 V, 31% Hexandioldiacrylat, 2%

Hydroxyethylmethacrylat, 3% Irgacure 184, 2% Butylacrylat

Barriereschicht: Al₂O₃, Schichtdicke 40 nm, mittels Magnetron-Sputtern aufgebracht.

Trägerschicht: PEN, Schichtdicke: 20 µm.

3. Schutzschicht: Coextrudat aus PMMA und schlagzähem PMMA, Schichtdicke 150 µm, enthält 1,5% UV-Absorber Tinuvin® 360.

Kleberschicht: 62% Ebecryl 244, 31% Hexandioldiacrylat, 2%

Hydroxyethylmethacrylat, 3% Irgacure 651, 2% Glymo

Barriereschicht: SiO_{1,7}, Schichtdicke 80 nm, mittels Magnetron-Sputtern aufgebracht.

Trägerschicht: PET, Schichtdicke 23 µm.

4. Schutzschicht: Coextrudat aus schlagzähem PMMA (z. B. Plex 8943F), Schichtdicke 40 µm, enthält 1,5% UV-Absorber Tinuvin® 360 und Polyethylen (z. B. Dowlex SC 2108 G), Schichtdicke 200 µm. Haftvermittler: Dupont Bynel 22 E 780 (Ethylen-Acrylat-Copolymer).

Kleberschicht: Dupont Bynel 22 E 780

Barriereschicht: SiO_{1,7}, Schichtdicke 80 nm, mittels Elektronenstrahl-Vakuumverdampfung aufgebracht.

Trägerschicht: PET Mitsubishi Hostaphan RN75, Schichtdicke 75 µm.

5. Schutzschicht: Coextrudat aus schlagzähem PMMA und PP, Gesamtschichtdicke 280 µm, enthält 1,5% UV-Absorber Tinuvin® 360. Haftvermittler zwischen PMMA und PP: Bynel. Schichtdicken PMMA-Bynel-PP: 210-30-30 µm

Bezugszeichenliste

- | | |
|---|-----------------|
| 1 | Schutzschicht |
| 2 | Kleberschicht |
| 3 | Barriereschicht |
| 4 | Trägerschicht |

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 3842796 A1 [0002]
- JP 10025357 A [0005]
- JP 07074378 A [0005]
- EP 1018166 B1 [0005, 0005, 0040]
- JP 2000-307136 A [0005]
- WO 2005-029601 A2 [0005]
- WO 94/29106 [0006]
- DE 102007007999 A1 [0008]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- U. Moosheimer, Galvanotechnik 90 Nr. 9, 1999, p. 2526–2531 [0007]
- S. E. M. Selke, J. D. Culter, R. J. Hernandez, „Plastics Packaging“, 2nd Edition, Hanser-Verlag, ISBN 1-56990-372-7 auf Seiten 226 und 227 [0010]
- Kunststoffe, 74 (1984) 10, S. 620 bis 623; Farbe + Lack, 96 Jahrgang, 9/1990, S. 689 bis 693 [0021]
- DIN EN 60664-1 [0026]
- ASTM F-1249 [0038]
- DIN 61730-1 [0039]
- IEC 60664-1 [0039]
- DIN EN 60664-1 [0039]

Patentansprüche

1. Barrierefolie, bestehend aus einer witterungsstabilen Schutzschicht und einer Barrierschicht enthaltende Trägerschicht, wobei die Schutzschicht witterungsstabil ist und die Barrierschicht aus anorganischen Oxiden bestehend die Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff verbessert.

2. Barrierefolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie halogenfrei ist.

3. Barrierefolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Teilentladungsspannung von mindestens 1000 V aufweist.

4. Barrierefolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Transparenz von mehr als 80% im Bereich > 300 nm aufweist.

5. Barrierefolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich zwischen der anorganischen Barrierschicht und der Schutzschicht eine Kleberschicht befindet, die aus einem Haftvermittler folgender Zusammensetzung gebildet wird:

- a) 1–80 Gew.-% ein- oder multifunktionaler Acrylate oder Methacrylate
- b) 0–30 Gew.-% eines Präpolymerisates
- c) 0–48 Gew.-% eines Siloxangruppen enthaltenden Acrylates oder Methacrylates
- d) 0,1–10 Gew.-% mindestens eines Initiators
- e) 0–10 Gew.-% mindestens eines Reglers
- f) 0–40 Gew.-% übliche Additive

6. Barrierefolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich zwischen der anorganischen Barrierschicht und der Schutzschicht eine Kleberschicht befindet, die aus einem Schmelzkleber gebildet wird.

7. Verfahren zur Herstellung der Barrierefolie, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) eine Trägerfolie (Polyolefin, Polyester) mittels Vakuumverdampfung oder Sputtern anorganisch beschichtet wird und diese Folie mit einer witterungsbeständigen Kunststoffolie (PMMA, Coextrudat aus PMMA und Polyolefin) mittels Lamination kombiniert wird, oder
- b) eine Trägerfolie (Polyolefin, Polyester) mittels Vakuumverdampfung oder Sputtern anorganisch beschichtet wird und diese Folie mit einer witterungsbeständigen Kunststoffolie (PMMA, Coextrudat aus PMMA und Polyolefin) mittels Extrusionslamination kombiniert wird, oder
- c) eine Trägerfolie (Polyolefin, Polyester) mittels Vakuumverdampfung oder Sputtern anorganisch beschichtet wird und diese Folie mit einer witterungsbeständigen Kunststoffolie (PMMA, Coextrudat aus PMMA und Polyolefin) mittels Extrusionsbeschichtung kombiniert wird, und

d) bei der in 7a) bis c) genannten physikalischen Vakuumverdampfung SiO mittels Elektronenstrahl verdampft wird, oder

e) bei der in 7a) bis c) genannten physikalischen Vakuumverdampfung SiO thermisch verdampft wird.

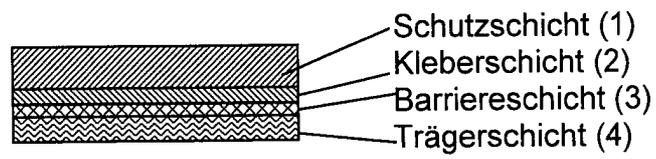
8. Verwendung von Barrierefolien nach Anspruch 1 in der Verpackungsindustrie, der Displaytechnologie und für organische LEDs.

9. Verwendung von Barrierefolien nach Anspruch 1 in der organischen Photovoltaik, in der Dünnschichtphotovoltaik und in kristallinen Siliziummodulen.

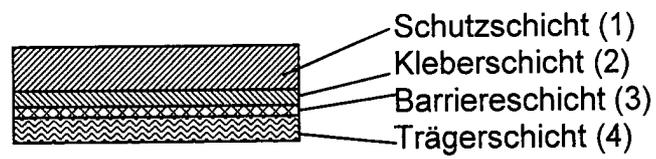
Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1



Figur 2



Figur 3

