

(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

20. Dezember 2012 (20.12.2012)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/172032 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 2/48 (2006.01)

C09J 7/04 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/061388

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Juni 2012 (15.06.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2011 077 612.5 16. Juni 2011 (16.06.2011)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KANZLER, Waldemar** [DE/DE]; Posener Straße 45, 74321 Bietigheim-Bissingen (DE). **HASSKERL, Thomas** [DE/DE]; Altkönigstraße 2, 61476 Kronberg (DE). **SEYOUM, Ghirmay** [DE/DE]; Im Brühl 140, 63329 Egelsbach (DE). **KLIEM, Patrick** [DE/DE]; Angelstraße 5, 64846 Groß-Zimmern (DE). **KREBS, Werner** [DE/DE]; Stettiner Ring 10, 67575 Eich (DE). **FÖRSTER, Dieter** [DE/DE]; Gebrüder-Grimm-Straße 11a, 64823 Groß-Umstadt (DE). **DANNEHL, Manfred** [DE/DE]; Bruchwaldstr. 4, 63796 Kahl am Main (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PROCESS FOR CONTINUOUS INLINE PRODUCTION OF COATED POLYMERIC SUBSTRATES OR LAMINATES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN INLINE HERSTELLUNG VON BESCHICHTETEN POLYMEREN SUBSTRATEN ODER LAMINATEN

(57) Abstract: The present invention relates to a process for continuous inline production of coated polymeric substrates or laminates, and to an apparatus for performing this process.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen inline Herstellung von beschichteten polymeren Substraten oder Laminaten sowie eine Apparatur zur Durchführung dieses Verfahrens.



WO 2012/172032 A1

Verfahren zur kontinuierlichen inline Herstellung von beschichteten polymeren Substraten oder Laminaten

Gebiet der Erfindung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen inline Herstellung von beschichteten polymeren Substraten oder Laminaten sowie eine Apparatur zur Durchführung dieses Verfahrens.

10

Stand der Technik

15

20

25

30

Bahnförmige Substrate wie z.B. Platten oder Folien werden seit langem in kontinuierlichen Prozessen, z. B. durch Extrusion von Kunststoffformmassen hergestellt und zur Erzielung hochwertiger Oberflächen mit funktionellen Deckschichten ausgerüstet. Funktionelle Oberflächen können z.B. über Coextrusion geeigneter thermoplastischer Formmassen oder durch Beschichtung erzeugt werden. Bei der Beschichtung haben sich Inlineverfahren unter Einsatz strahlenhärtbarer, lösemittelfreier Systeme bewährt, da diese zugleich umweltfreundlich als auch energie-, kosten-, zeit- und platzsparend sind. Unter den strahlenhärtbaren Verfahren ist die UV-Härtung radikalisch polymerisierbarer Beschichtungsstoffe besonders weit verbreitet, da sie gegenüber anderen Verfahren wie z.B. der Elektronenstrahlhärtung Investitions-, Kosten- und Platzvorteile bietet. Zur Erzielung hochwertiger, witterungsbeständiger Oberflächen ist es günstig, elementaren Sauerstoff aus der Luft von der ungehärteten Oberfläche des Beschichtungsstoffs fernzuhalten und den Beschichtungsstoff z.B. unter Inertisierung zu härten. Inertisierung bedeutet jedoch einen kostenintensiven konstruktiven Aufwand, zusätzlichen Platzbedarf und dauerhaften Verbrauch von Inertisierungsgasen. Es wurden deshalb Verfahren zur Abschirmung gegen Luftsauerstoff durch Abdecken der ungehärteten Oberfläche des Beschichtungsstoffs mit einem geeigneten Abdeckmaterial entwickelt.

EP-A-0 331 087 (Mitsubishi Rayon) beschreibt ein Verfahren zum kontinuierlichen Beschichten eines Substrats mit einem UV-härtbaren Beschichtungsstoff, wobei der ungehärtete Beschichtungsstoff mit einer Folie abgedeckt und mittels UV-Strahlen gehärtet wird. Dem Beschichtungsstoff können UV-Absorber zugesetzt werden, wenn der Photoinitiator für die Strahlenhärtung im Wellenlängenbereich zwischen 360 und 400 nm sensitiv ist. Nachteilig an den erhaltenen Deckschichten ist jedoch die relativ geringe Haftung derselben, wobei auch relativ viele Fehlstellen sichtbar sind.

JP-A-2004-130540 (Mitsubishi Gas) beschreibt ein Verfahren bei dem auf ein Polycarbonat-Substrat ein UV-härtbarer Beschichtungsstoff aufgetragen, der ungehärtete Film mit einer Folie abgedeckt und mittels UV-Strahlung durch die Folie gehärtet wird. Gemäß der Lehre dieser Druckschrift muss die Temperatur der zu beschichtenden Oberfläche im Bereich von 70 bis 120°C liegen. Vorzugsweise liegt die Viskosität des Beschichtungsstoffs zwischen 12 und 120 mPas und die Dicke der Beschichtung im Bereich von 1 bis 15 µm. Bei diesen Parametern wird eine gute Haftung der Beschichtung auf dem Polycarbonat erzielt. Zur Abdeckung werden Polyester- oder Triacetatfolien eingesetzt. Durch Anpressen von Rollen, Walzen, Bürsten oder Rakeln (Spateln) wird der Beschichtungsstoff gleichmäßig verteilt.

Die Druckschrift JP-A-2004-130540 lehrt, dass erhöhte Substrattemperaturen zu einer Verbesserung der Haftfestigkeit der Deckschicht auf dem Substrat führt, jedoch ist die erhöhte Temperatur nachteilig für das Ablösen der Abdeckfolie nach dem Härtungsvorgang. Vielfach wird ein untrennbares Laminat erhalten oder beim Ablösen der Folie entstehen linienförmige Störungen.

Ein weiterer Nachteil der erhöhten Substrattemperatur besteht in einer vorzeitigen Ablösung der Folie vom beschichteten Substrat, welche insbesondere vor der Aushärtung des Beschichtungsstoffes auftreten kann. Durch eine schnelle Aushärtung des Beschichtungsstoffes unmittelbar nach der Laminierung kann das Ablösen verhindert werden. Diese Vorgehensweise ist jedoch aufwendig und kann sich ungünstig auf die Haftung, die durch das Anquellen des Substrates zustande kommt, auswirken.

Das Anquellen oder Anlösen eines Kunststoffsubstrats ist günstig für die Haftung zwischen Substrat und Beschichtungsstoff und wird z. B. durch erhöhte Temperaturen oder durch längere Einwirkzeit des ungehärteten

5 Beschichtungsstoffes unterstützt bzw. beschleunigt. Allerdings können bei einer stark erhöhten Substrattemperatur unerwünschte Veränderungen der Oberflächenqualität entstehen, die z.B. durch eine Eintrübung der Substratoberfläche, insbesondere einer Kunststoffoberfläche bei zu langer Einwirkzeit des ungehärteten Beschichtungsstoffs sichtbar werden.

10 In JP-A-2004-130540 wird beschrieben, dass Polycarbonat seine Schlagzähigkeit verliert wenn es zu stark angequollen wird, weshalb eine spezielle lösemittelfreie Beschichtungsformulierung verwendet wird, die 1,9 Nonandioldiacrylat als Komponente zwingend enthalten muss. Durch die Verwendung von 20 – 60 Teilen
15 1,9 Nonandioldiacrylat als Komponente des Beschichtungsstoffs gelingt es, die Anquellung zu beschränken. Eine weitere Maßnahme zur Begrenzung der Anquellung ist die Aushärtung unmittelbar nach dem Verpressen von Folie und Substratplatte bereits 12 cm hinter der Laminiervorrichtung.

20 Substrate, die nach diesem Verfahren mit kurzer Anquellzeit beschichtet werden, zeigen zwar eine gute Anfangshaftung, verlieren jedoch die Haftung vollständig nach 1000 h Bewitterung im Xenotest nach DIN EN ISO 4892-2.

In JP7-74282B wird als Maßnahme zur Vermeidung des Substrat-Anquellens die
25 Abkühlung auf nahezu Raumtemperatur genannt. Diese Maßnahme beinhaltet bei einer inline-Beschichtung eine lange Abkühlstrecke in einer Extrusionslinie und entsprechend lange Verweilzeit. Bei diesem Verfahren entsteht keine Mischphase zwischen Substratpolymer und Beschichtungsstoff, was sich nachteilig auf die Langzeithaftung auswirkt, da das Spannungsniveau im Verbund sehr hoch ist.

In DE69222140T2 (EP 551 693 B1) wird ein Verfahren zur Erwärmung einer mit einem UV-härtbaren Beschichtungsstoff beschichteten Polycarbonatfolie zwecks Eindiffundieren von Beschichtungsstoffkomponenten in die obere Substratschicht zur Haftungsvermittlung beschrieben. Die nasse beschichtete Folie wird durch
5 nachträgliche Erwärmung im Anschluss an die Beschichtung auf eine Temperatur zwischen 32°C und 66°C gebracht und mit UV-Strahlung gehärtet. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die Kontamination des nassen Beschichtungsstoffs mit Partikeln aus der Umgebung während der Aufwärmphase.

10 Strahlenhärtbare Beschichtungsstoffe werden aus Gründen des Umweltschutzes und aus Kostengründen, insbesondere Investitionskosten vorzugsweise lösemittelfrei beschichtet. Problematisch ist jedoch, dass in lösemittelfreien Beschichtungssystemen Staub oder Schmutzpartikel aus der Umgebung nicht vollständig benetzt werden und im ausgehärteten Beschichtungstofffilmen zu
15 optischen Defekten führen, die durch einen Lupeneffekt noch vergrößert werden und stark störend sind.

Die Oberflächengüte der Beschichtung ist für viele optische Anforderungen unzureichend wenn nach den in JP-A-2004-130540 aufgeführten

20 Beschichtungsverfahren gearbeitet wird. So kann insbesondere zwischen 100 und 120°C eine unerwünschte Welligkeit der Beschichtung in Extrusionsrichtung entstehen. Weiterhin können, wie zuvor beschrieben, Nachteile durch eine Anlösung der Substratoberfläche auftreten. Aus JP2004-130540A und JP7-74282B ist der Verlust der Schlagzähigkeit des Substrats durch Anquellung beim
25 Beschichtungsprozeß bekannt. In der JP-A-2004-130540 geht durch die geringe Beschichtungsstoffviskosität und das dadurch hervorgerufene sehr starke Anquellen die Schlagzähigkeit in der Grenzschicht verloren.

Aufgabe

In Anbetracht des Standes der Technik war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die zuvor dargelegten Probleme der Verfahren des Standes der Technik nicht oder nur in verringertem Maße aufweist.
Das Verfahren soll nach Möglichkeit universal zur Herstellung beschichteter Substrate sowie zur Herstellung von Laminaten einsetzbar sein. Ferner soll eine Apparatur zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellt werden.

In einer ersten speziellen Aufgabe soll das Verfahren zu einer sehr guten Langzeithaftung zwischen Substrat und Beschichtung bzw. der einzelnen Schichten im Laminat führen.

In einer zweiten speziellen Aufgabe soll die Steuerung des Verfahrens relativ unkompliziert sein, damit keine Beaufsichtigung durch zusätzliches Personal erforderlich ist.

In einer dritten speziellen Aufgabe soll es möglich sein beschichtete Substrate mit einer hohen Oberflächenqualität gemäß dem in der DIN EN ISO 7823-2, Punkt 4.2 „Aussehen“ (Tabelle), angegebenen Anforderungsprofil aufweisen. Bevorzugt sollten möglichst wenige Oberflächenstörungen, wie Welligkeit oder Lufteinschlüsse auftreten.

Weiterhin sollte das Verfahren nahezu wartungsfrei, energieeffizient und umweltfreundlich ausgestaltet werden können. Darüber hinaus sollte das Verfahren in existierende Extrusionsanlagen integrierbar sein, ohne dass die Extrusionsgeschwindigkeit nachträglich beeinflusst wird.

Lösung

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder
5 erschließbar sind, durch ein Verfahren mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1 sowie durch eine Apparatur nach Anspruch 10. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Verfahrens werden in Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

Die Erfinder haben überraschend herausgefunden, dass es durch eine spezielle
10 Regelung der Anlösezeit und in bevorzugten Ausführungsformen zusätzlich auch der Kontakttemperatur (Definitionen der Begriffe siehe unten) sowie durch eine Härtung des Beschichtungsstoffs bzw. Klebstoffs in mindestens zwei Härtungsschritten, wobei mindestens ein, dem ersten Härtungsschritt nachgeschalteter Härtungsschritt, eine Strahlenhärtung, besonders bevorzugt eine UV-Härtung ist, möglich ist, die
15 gestellten Aufgaben in einem inline Beschichtungsverfahren zu lösen.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, sind die Erfinder der Ansicht, dass durch die Durchführung der Härtung in mindestens zwei Härtungsschritten eine höhere Umsatzrate der reaktiven Gruppen des Beschichtungs- bzw. Klebstoffs
20 erreicht wird, was unter anderem zu der besonders guten Haftung und den besonders guten anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kompositmaterialien beiträgt. Ferner kann dadurch eine höhere Produktivität der Anlage erreicht werden.

Gegenstände der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur kontinuierlichen inline Herstellung von beschichteten polymeren Substraten oder Laminaten,
30 umfassend die Schritte

- a. Bereitstellung eines Substrats aus einem polymeren Material
- b. in Kontakt bringen des Substrats mit einem, bevorzugt mittels radikalischer Polymerisation, aushärtbaren Beschichtungsstoff oder Klebstoff
- c. Abdecken des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs mit einer Deckfolie
- d. Härtung des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs
- e. Optional Entfernen der Deckfolie
- f. Optional inline optische Qualitätskontrolle
- g. Optional Aufbringen einer Schutzfolie

dadurch gekennzeichnet, dass

- die Härtung in mindestens zwei Härtungsschritten erfolgt, wobei der erste Härtungsschritt ein thermischer oder ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt ein UV-Härtungsschritt ist und mindestens ein nachfolgender Härtungsschritt ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt ein UV-Härtungsschritt ist, und
 - die Anlösezeit für den Fall, dass der erste Härtungsschritt ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt ein UV-Härtungsschritt oder ein thermischer Härtungsschritt mit verzögerter Initiierung ist, mindestens 10 sec. beträgt, oder
 - eine spontane thermische Initiierung der Aushärtung beim ersten Kontakt zwischen Beschichtungs- bzw. Klebstoff stattfindet und
 - die Monomermischung des Beschichtungsstoff- bzw. Klebstoffs, bevorzugt die Kombination aus Initiator und Beschichtungsstoff- bzw. Klebstoffmonomeren und/oder die Konzentration des thermischen Initiators,
- und/oder
- die Verfahrensbedingungen, bevorzugt die Fördergeschwindigkeit des Substrats und/oder die Kontakttemperatur,
- derart gewählt werden, dass eine Mischphase aus Beschichtungs- bzw. Klebstoff und gelöstem Substratpolymer erhalten wird, deren Dicke zwischen 70 und 1%, bevorzugt zwischen 60 und 3% ganz besonders bevorzugt zwischen 50 und 5%, speziell bevorzugt zwischen 70 und 5%, ganz speziell bevorzugt zwischen 60 und 10% und insbesondere

bevorzugt zwischen 50 und 20% der Gesamtschichtdicke der Deck- bzw. Klebeschicht entspricht.

Gegenstand ist weiterhin eine Apparatur zur kontinuierlichen inline Herstellung von beschichteten polymeren Substraten oder Laminaten, umfassend

I. eine Einrichtung zur Bereitstellung eines Substrats aus einem polymeren Material

II. eine Einrichtung zur Bereitstellung einer Deckfolie

III. eine Einrichtung zur Beschichtung des Substrats und/oder der Deckfolie mit einem, bevorzugt mittels radikalischer Polymerisation, härtbaren Beschichtungsstoff oder Klebstoff dadurch gekennzeichnet,

- dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass der auf das Substrat aufgetragene Beschichtungsstoff oder Klebstoff in der Apparatur mit einer Deckfolie abgedeckt wird

- dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass die Härtung des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs in mindestens zwei Härtungsschritten erfolgt,

- dass die Apparatur mindestens eine Strahlenquelle, bevorzugt mindestens eine UV-Quelle, umfasst die derart angeordnet ist, dass sie einen auf den ersten Härtungsschritt folgenden Härtungsschritt initiiert,

- dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass die Kontakttemperatur variiert werden kann,

- dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass die Anlösezeit, im Fall der Durchführung des ersten Härtungsschrittes mittels Strahlungshärtung, bevorzugt UV-Härtung, oder verzögert initiiert thermischer Härtung, mindestens 10 sec. beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einer sehr guten Haftung zwischen Substrat und der aus dem Beschichtungs- bzw. Klebstoff gebildeten Deck- bzw. Klebeschicht. Durch die Anlösezeit, aber auch die Durchführung der Härtung in zwei

oder mehreren Schritten kann erreicht werden, dass die klare Phasengrenze zwischen Deck- bzw. Klebeschicht und Substrat verschwimmt und zu einer breiten Übergangszone (Mischphase) aus Beschichtungs- bzw. Klebstoff und gelöstem Substratpolymer wird. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können somit

5 Produkte erhalten werden, die sich auch strukturell und in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften klar von den Produkten des Standes der Technik unterscheiden. So können die erfindungsgemäßen Kompositmaterialien besser mechanisch bearbeitet werden als die nicht beschichteten Substrate. Die thermische Abkantbarkeit ist auch bei sehr geringen Radien, bis zu Plattendicke x

10 10, möglich ohne dass Risse in der Beschichtung entstehen. Die Chemikalienbeständigkeit und das Brandverhalten der erfindungsgemäßen Kompositmaterialien sind deutlich besser als bei herkömmlichen Kompositmaterialien.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch Kompositmaterialien umfassend eine Deckschicht und ein Substrat bzw. ein Substrat, eine Klebeschicht und eine weitere auf der Klebeschicht angeordnete Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass in der Deck- bzw. Klebeschicht eine Phasengrenze zwischen einer äußeren Phase, mit geringem Anteil an gelöstem Substratpolymer, und einer

20 Mischphase, mit einem gegenüber der äußeren Phase erhöhten Anteil an gelöstem Substratpolymer, existiert. Daneben weisen die Kompositmaterialien eine Phasengrenze zwischen besagter Mischphase und dem Substrat auf.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird, vor Aushärtung der

25 Beschichtungsstoff- bzw. Klebstoffschicht, ein Anlösen und Quellen der Substratoberfläche erreicht, welche mit verantwortlich für die gute Haftung der Beschichtung auf dem Substrat ist. Mit anderen Worten, nach dem Auftragen des flüssigen Beschichtungs- bzw. Klebstoffs auf das Substrat wird ein Teil der Substratoberfläche angelöst und die gelösten Polymere vermischen sich mit dem

30 Beschichtungs- bzw. Klebstoff. Dabei entsteht eine äußere Phase der Beschichtungs- bzw. Klebstoffschicht, welche keine oder nur sehr geringe Mengen an gelöstem Substratpolymer enthält. Weiterhin entsteht eine Mischphase aus

Polymeren des Beschichtungsstoffs und gelösten Substratpolymeren. Diese Mischphase, die zwischen äußerer Phase und Substrat angeordnet ist, wirkt wie ein Haftvermittler und stellt die gute Haftung der erfindungsgemäßen Beschichtung auf dem Substrat sicher.

5

Die erfindungsgemäßen Kompositmaterialien zeichnen sich in einer bevorzugten Ausführungsform durch eine besonders breite Mischphase aus. Dabei beträgt die Dicke der äußeren Phase bevorzugt zwischen 30 und 99%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 97%, ganz besonders bevorzugt zwischen 30 und 95%, speziell
10 bevorzugt zwischen 40 und 90 % und ganz speziell bevorzugt zwischen 50 und 80% der Gesamtdicke der Deck- bzw. Klebeschicht und die Dicke der Mischphase entsprechend zwischen 70 und 1 %, bevorzugt zwischen 70 und 3 %, besonders bevorzugt zwischen 70 und 5%, ganz bevorzugt zwischen 60 und 10% und speziell bevorzugt zwischen 50 und 20% , wobei die beiden Phasen in Summe 100% der
15 Gesamtschichtdicke der Deck- bzw. Klebeschicht ergeben.

Die einzelnen Schichten können in TEM-Aufnahmen (Details zu Messung siehe unten) erkannt und analysiert werden. Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es – je nach Wahl der Deckfolie – möglich ist, dass auch
20 Bestandteile dieser Folie in die äußeren Phase übergehen, so dass es sein kann, dass im TEM eine dünne 4. Phase erscheint. In diesem Fall werden jedoch alle Phasen, die zwischen der Phasengrenze Mischphase/äußere Phase und der äußeren Oberfläche der Kompositmaterialien bzw. dem Übergang Klebstoffschicht zu äußerster Schicht vorhanden sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als eine
25 Phase und zwar als äußere Phase betrachtet. Mit anderen Worten, bei der Bestimmung des Dickenverhältnisses zwischen äußerer Phase und Mischphase werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung „Unterphasen“ innerhalb der äußeren Phase nicht separat betrachtet.

30 In Abbildung 1 der vorliegenden Erfindung wurde ein Substrat aus PMMA mit einem Beschichtungsstoff beschichtet (Details siehe Beispiel 2, Beschichtungsparameter E2). Man erkennt deutlich das helle Substrat in der linken unteren Ecke, darauf

folgend die etwas dunklere Mischphase und schließlich die dunkelste äußere Phase. Der weiße Bereich in der rechten oberen Ecke ist Luft. Die leichten Wellen und Muster innerhalb der äußeren Phase sind Schnittartefakte, die auf die Probenpräparation zurückzuführen sind. In Figur 1 betragen die Dicke der Mischphase etwa 42% der Gesamtdicke der Deckschicht und die Dicke der äußeren Phase entsprechend ca. 58%.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die Deckfolie, sofern eine Opferfolie verwendet wird, mehrfach verwendet werden kann. Darüber hinaus kann die Steuerung des Verfahrens relativ unkompliziert ausgestaltet werden, wobei das Verfahren insbesondere im Hinblick auf Temperaturschwankungen unempfindlich ist. Weiterhin weist das beschichtete Substrat bzw. das Laminat eine hohe Oberflächenqualität auf. So treten insbesondere kaum Oberflächenstörungen, wie Welligkeit oder Lufteinschlüsse auf. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren eine inline optische Qualitätskontrolle durchgeführt wird, wodurch etwaigen Verschlechterungen der Qualität sofort entgegengewirkt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch eingesetzt werden, um eine strukturierte Oberfläche einfach und sicher zu erhalten. Hierbei können die zuvor dargelegten Vorteile hinsichtlich einer hohen Haftung ebenfalls erzielt werden.

Weiterhin kann das Verfahren auf bekannten Anlagen sicher und einfach durchgeführt werden, wobei insbesondere lange Wartungsintervalle und geringe Stillstandszeiten erzielt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch geringe Energiekosten aus und kann umweltfreundlich ausgestaltet werden. Insbesondere kann auf Lösungsmittel vollständig verzichtet werden, wobei keine gefährlichen Stoffe in die Umwelt freigesetzt werden müssen. Dadurch kann auf spezielle und sehr teure Explosionsschutzmaßnahmen verzichtet und es können Beschichtungsstoffausbeuten von bis zu 100% realisiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann weitgehend automatisiert werden, wobei die notwendigen Aggregate in bestehende Abkühlstrecken von Extrusionsanlagen eingebaut werden können, da dieselben nur einen geringen Platzbedarf aufweisen. Hierdurch kann der Personalbedarf gering gehalten werden.

5

Im Vergleich zu offline-Verfahren führt das erfindungsgemäße Verfahren zu einem signifikanten Kostenvorteil. Durch die Abdeckung der Beschichtungsstoffschicht bzw. der Klebstoffschicht mit einer Folie kann auf eine teure Inertisierung mit Stickstoff verzichtet werden.

10

Begriffsdefinitionen

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im Detail beschrieben. Zuvor werden jedoch noch einige wichtige Begriffe definiert.

15

Unter **Substrat** wird in Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Kunststoffbahn verstanden, welche je nach Dicke sowohl zu einer Folie als auch zu Platten verarbeitet werden kann. Das Substrat kann aus einer massiven Kunststoffbahn bestehen, es ist jedoch auch möglich durch Extrusion durch entsprechende Düsen sogenannte Hohlkammerprofile zu erzeugen. Entsprechende Techniken sind dem Fachmann bekannt. Ferner kann das Substrat als Laminat aus mehreren Kunststoffen bzw. Kunststoffschichten, ggf. verbunden durch entsprechende Klebschichten, vorliegen.

20

Unter **Deckfolie** wird eine Folie verstanden, welche derart auf den Beschichtungsstoff oder Klebstoff aufgelegt wird, dass dieser zwischen der Deckfolie und dem Substrat eingeschlossen wird. Wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein beschichtetes Substrat hergestellt, so wird als Deckfolie eine **Opferfolie** verwendet, welche vor oder mit dem ersten Härtungsschritt auf den Beschichtungsstoff aufgelegt und nach der ersten oder einem weiteren Härtungsschritt wieder entfernt wird. Dies impliziert in einer besonderen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass die

25

30

Opferfolie bei der Herstellung der Komposits nicht abgezogen wird und während Lagerung und Transport als Schutzfolie erhalten bleibt, so dass sie erst bei der Endanwendung des erfindungsgemäßen Produkts abgezogen wird. Die Opferfolie kann eine strukturierte Oberfläche aufweisen, welche eine Struktur in der Beschichtungsstoffschicht erzeugt. Dadurch können beschichtete Substrate mit einer strukturierten Oberfläche erzeugt werden. Die Opferfolie wird vorzugsweise wiederverwendet.

Wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Laminat hergestellt, so wird statt eines Beschichtungsstoffs ein mittels radikalischer Polymerisation härtbarer Klebstoff verwendet und die Deckfolie wird nach der Härtung fest in Laminat eingebunden. Je nach Struktur der Deckfolie kann auch hierbei eine strukturierte Oberfläche erzeugt werden.

Strukturiert bedeutet, dass die Oberfläche der **Deckschicht**, d.h. der äußersten Schicht des erfindungsgemäßen Produkts, Vertiefungen, Ausbuchtungen, Unebenheiten etc. aufweist.

Kontakttemperatur beschreibt die Temperatur der Substratoberfläche welche mit dem Beschichtungs- oder Klebstoff in Verbindung gebracht wird, gemessen 5 cm vor dem ersten Kontakt des Substrats mit dem Beschichtungsstoff oder Klebstoff.

Deckschicht bezeichnet die ausgehärtete Beschichtung eines Substrats mit dem Beschichtungsstoff. Die Deckschicht bildet bei der Endanwendung die äußere Oberfläche der erfindungsgemäßen Komposits. Dagegen wird mit **Beschichtungsstoffschicht** die nach dem Auftragen und vor endgültiger Aushärtung des Beschichtungsstoffs auf das Substrat erhaltene Schicht bezeichnet.

Klebeschicht bezeichnet die ausgehärtete Beschichtung eines Substrats mit dem Klebstoff. Die Klebeschicht bildet eine Verbindungsschicht zwischen dem Substrat und einer weiteren äußeren Schicht des Komposits. Dagegen wird mit

Klebstoffschicht die nach dem Auftragen und vor endgültiger Aushärtung des Klebstoffs auf das Substrat erhaltene Schicht bezeichnet.

Anlösezeit beschreibt die Zeitspanne zwischen dem ersten Kontakt des

5 Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs mit dem Substrat und dem Beginn des ersten Härtungsschrittes. Wird der erste Härtungsschritt in Form einer thermischen Härtung durchgeführt, d.h. umfasst der Beschichtungsstoff oder Klebstoff einen thermisch aktivierbaren Initiator, so kann die Anlösezeit je nach Temperatur des Substrats auch null bzw. nahezu null betragen, d.h. die Härtung kann unmittelbar nach dem ersten
10 Kontakt von Substrat und Beschichtungsstoff oder Klebstoff beginnen. In diesem Fall wird die Härtung jedoch so gesteuert, dass ein hinreichendes Anlösen parallel zur beginnenden Härtung stattfindet. Im Fall der Durchführung des ersten Härtungsschrittes mittels Strahlungshärtung, bevorzugt mittels UV-Härtung, ist die Anlösezeit die Zeit vom ersten Kontakt des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs mit
15 dem Substrat und der ersten Einwirkung von Strahlen auf den Beschichtungsstoff bzw. den Klebstoff.

Unter **Härtungsschritt** wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine durch eine Aktivierung eines Initiators oder eines Beschleunigers oder durch direkte

20 Energiezufuhr zur Überwindung der Aktivierungsenergie für die Reaktion von Monomeren und Oligomeren, z. B. bei der Polyaddition oder Polykondensation, ausgelöste Polymerisationsreaktion von Bestandteilen des Beschichtungsstoffs bzw. des Klebstoffs verstanden. Die vorliegende Erfindung umfasst bevorzugt thermische und Strahlungshärtung, wobei durch Zufuhr von thermischer oder Strahlungsenergie,
25 bevorzugt UV-Energie, ein Initiator oder ein Beschleuniger aktiviert wird oder die notwendige Aktivierungsenergie zugeführt wird, so dass eine radikalische Polymerisationsreaktion, eine Polykondensation oder eine Polyaddition ausgelöst wird. Die Zufuhr der nötigen thermischen Energie kann über die Substrattemperatur erfolgen, d.h. das Substrat kann vor dem ersten Kontakt mit einem, einen
30 thermischen Initiator enthaltenden oder durch Polyaddition oder Polykondensation härtbaren, Beschichtungsstoff oder Klebstoff, auf die entsprechende Temperatur geheizt oder falls das Substrat zuvor zu heiß war, gekühlt werden. Es ist aber auch

möglich, dass ein Substrat, welches beim ersten Kontakt mit dem Beschichtungs- oder Klebstoff nicht die nötige Temperatur zur Aktivierung des Initiators oder Beschleunigers oder zur Zuführung der nötigen Aktivierungsenergie aufweist, zunächst mit einem Beschichtungsstoff oder Klebstoff in Kontakt gebracht wird und
5 danach das entstandene Komposit aufgeheizt und der thermische Initiator aktiviert wird.

Werden im erfindungsgemäßen Verfahren mehrere in Bewegungsrichtung des Substrats hintereinander angeordnete Strahlungsquellen benutzt, so wird im Rahmen
10 der vorliegenden Erfindung davon ausgegangen, dass jede einen Härtungsschritt auslöst. Werden jedoch um die gesamte Substratbreite bestrahlen zu können senkrecht zur Bewegungsrichtung des Substrats mehrere Strahlungsquellen nebeneinander angeordnet, so wird dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ein Härtungsschritt gewertet, insbesondere solange die Strahlungsquellen und
15 Dosen identisch sind.

Unter **Strahlungshärtung** wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Härtung mittels energiereicher Strahlung, insbesondere im Wellenlängenbereich von 220 nm bis 480 nm, Elektronenstrahlen. Besonders bevorzugt ist die Härtung mittels UV-
20 Strahlen im Wellenlängenbereich von 260 nm bis 420 nm.

Der Ausdruck **(Meth)acrylat** steht für Acrylat, Methacrylat sowie Mischungen aus beiden. (Meth)acrylate mit mindestens zwei Doppelbindungen sind auch als vernetzende Monomere bekannt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur Beschichtung von Substraten bzw. zur
30 Herstellung von Laminaten aus entsprechenden Substraten.

Die Substrate

Die Substrate werden bevorzugt durch thermoplastische Formgebungsverfahren aus Formmassen oder durch kontinuierliche Gußpolymerisation hergestellt, wobei die Formmassen besonders bevorzugt thermoplastisch verarbeitbare Polymere
5 enthalten.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören beispielsweise Poly(meth)acrylate, insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly(meth)acrylimide, Polyacrylnitrile, Polystyrole, Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyvinylchloride. Hierbei sind
10 Poly(meth)acrylate und Poly(meth)acrylimide bevorzugt. Diese Polymere können einzeln sowie als Mischung eingesetzt werden. Des Weiteren können diese Polymere auch in Form von Copolymeren vorliegen. Bevorzugte Copolymere sind unter anderem Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Styrol-Butadien-Copolymere, Styrol-Maleinsäure-Copolymere, (Meth)acrylat-Styrol-Maleinsäureanhydrid-
15 Copolymere, Polyphenylsulphone (PPSU), COC-Polymere (Cyclic Olefin Copolymers) und Polymethylmethacrylat-Copolymere, insbesondere Polymethylmethacrylat-Poly(meth)acrylimid-Copolymere.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können Formmassen
20 eingesetzt werden, die Polycarbonate enthalten. Polycarbonate sind in der Fachwelt bekannt. Polycarbonate können formal als Polyester aus Kohlensäure und aliphatischen oder aromatischen Dihydroxy-Verbindungen betrachtet werden. Sie sind leicht zugänglich durch Umsetzung von Diglykolen oder Bisphenolen mit Phosgen bzw. Kohlensäurediestern durch Polykondensations- bzw.
25 Umesterungsreaktionen. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können Formmassen eingesetzt werden, die mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% Polycarbonate enthalten.

30 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen besonders bevorzugte Formmassen zur Herstellung der Substrate mindestens 15 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt

mindestens 80 Gew.-% Poly(meth)acrylate , Polymethylmethacrylat, Polymethacrylmethylimid und/oder Polymethylmethacrylat-Copolymere, bezogen auf das gesamte Gewicht der Formmasse, auf. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden.

5

Poly(meth)acrylate sind allgemein bekannte Polymere, die erfindungsgemäß bevorzugt durch Polymerisation einer Monomerenmischung erhältlich sind, die mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-% (Meth)acrylate aufweist, bezogen auf das Gewicht der Monomeren. Die Herstellung der (Meth)acrylat-Homo- und/oder Copolymere nach den verschiedenen Verfahren der radikalischen Polymerisation ist an sich bekannt. So können die Polymere in Substanz-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Die Substanzpolymerisation ist beispielhaft in Houben-Weyl, Band E20, Teil 2 (1987), S. 1145ff. beschrieben. Wertvolle Hinweise hinsichtlich der Lösungspolymerisation finden sich eben dort auf S. 1156ff. Erläuterungen zur Suspensionspolymerisationstechnik finden sich eben dort auf S. 1149ff., während die Emulsionspolymerisation eben dort auf S. 1150ff. ausgeführt und erläutert wird.

10

15

20

Ein weiteres bevorzugtes Substrat ist ein (Co-)Extrudat aus ein oder mehreren Poly(meth)acrylat-Schichten enthaltend organische und / oder anorganische Füllstoffe mit nicht-transparenter Optik und besonders hochwertiger, glänzender Oberfläche mit Tiefeneffekt. Ein kommerzielles Beispiel ist PLEXIGLAS Parapan.

25

30

Bevorzugte polymere Substrate können übliche Additive enthalten. Zu diesen Additiven gehören unter anderem organische und anorganische Füllstoffe, nanoskalige Partikel, Pigmente, Trennmittel, Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Lichtstabilisatoren, anorganische und organische UV-Absorber, sterisch gehinderte Amine, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher und Schlagzähmodifizier. Die Additive werden in üblicher Menge, d. h. bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse eingesetzt. Ist die Menge größer als 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, so können

Eigenschaften der Kunststoffe wie beispielsweise deren Verarbeitbarkeit stark beeinträchtigt werden.

Die erfindungsgemäßen Substrate sind in der Regel kratzempfindlich wenn sie nicht an der Oberfläche vergütet werden und koppeln Licht an jedem Kratzer aus. Ein kommerzielles Beispiel ist PLEXIGLAS Endlighten, das insbesondere für dekorative Zwecke und Lichtwerbung eingesetzt wird. Daher wird erfindungsgemäß bevorzugt ein Beschichtungsstoff zur Herstellung einer kratzfesten Beschichtung aufgetragen.

Herstellung der Substrate

Das zu beschichtende Substrat kann durch kontinuierliche Gußpolymerisation oder aus Formmassen durch jede bekannte Formgebungstechnik hergestellt werden, wobei das vorliegende Verfahren zu überraschenden Vorteilen bei Extrusionsverfahren führt. Hierdurch können kontinuierlich Substrate hergestellt und während der Abkühlphase mit einer funktionalen Beschichtung versehen werden. Das erspart ein zusätzliches Aufheizen auf die Kontakttemperatur und somit Zeit und Kosten. Dementsprechend ist das zu beschichtende Substrat vorzugsweise durch Extrusion erhältlich.

Überraschende Vorteile hinsichtlich der Qualität der erhaltenen Beschichtung können unter anderem dadurch erzielt werden, dass das Substrat eine auf das Substratmaterial abgestimmte Kontakttemperatur aufweist. Details hierzu werden weiter unten im Kapitel Verfahrensdetails erläutert.

Bei Temperaturen unterhalb dieser weiter unten im Detail angegebenen Kontakttemperatur kann die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat abnehmen. Ferner wurden Trübungen und Rissbildungen nach 1000h Bewitterung im Xenontest nach DIN EN ISO 4892-2 gefunden. Analytische Untersuchungen ergaben zudem, dass zu niedrige Temperaturen zu geringen Doppelbindungsumsatzraten im Beschichtungsstoff führten. Temperaturen oberhalb dieser Grenzen können vielfach

zu optischen Beeinträchtigungen führen. Weiterhin kann es dabei zu zu starker Haftung der Opferfolie kommen, so dass diese nicht mehr abziehbar ist.

Bevorzugt weist das Substrat eine Dicke im Bereich von 10 µm bis 500 mm, bevorzugt 20 µm bis 100 mm, besonders bevorzugt 30 µm bis 50 mm und ganz besonders bevorzugt 50 µm bis 25 mm auf.

Der Beschichtungsstoff bzw. Klebstoff

Das vorliegende Verfahren dient insbesondere zur Beschichtung von Substraten, mit einem Beschichtungsstoff zum Erhalt einer Deckschicht. Es kann jedoch auch verwendet werden um durch den Einsatz entsprechender Klebstoffe zwischen zwei Laminatschichten Lamine herzustellen. Beschichtungsstoff bzw. Klebstoff wird auf das Substrat und/oder die Deckfolie aufgetragen und erfindungsgemäß gehärtet.

Die Art und Zusammensetzung des Beschichtungsstoffs ist von den zu erzielenden Eigenschaften der Deckschicht abhängig. So können gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren unter anderem Deckschichten erhalten werden, die kratzfest, witterungsbeständig, antistatisch, hydrophil, hydrophob, reibungsarm, bedruckbar, glänzend, strukturiert oder matt sind oder mehrere der genannten Eigenschaften gleichzeitig aufweisen. Weiterhin können Barriere- oder Antigraffiti-eigenschaften erhalten werden. Die Deckschicht kann weiterhin wasserspreitende, biozide und/oder selbstreinigende Eigenschaften aufweisen.

Bei den Harzen für thermische und/oder strahlungs-induzierte, bevorzugt UV-induzierte, Härtung handelt es sich um ungesättigte Verbindungen, die über freie Radikale in Vernetzungsreaktionen zur Filmbildung führen. Durch Variation der Art und Zahl funktioneller Gruppen, sowie der Kettenlängen und- Struktur, ist eine große Produktpalette mit einem breiten Eigenschaftsspektrum zugänglich. Die wichtigsten Vertreter dieser Produkte sind Acrylesterverbindungen gefolgt von ungesättigten Polyestern. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Beschichtungsstoffe bzw. Klebstoffe

auf Basis von Polyesteracrylaten, Polyetheracrylaten, Epoxidacrylaten und Urethanacrylaten verwendet.

Bevorzugte Beschichtungsstoffe können polymerisierbare Bestandteile mit einem Gehalt aus Monomeren, Oligomeren und höhermolekularen (Meth-)acrylesterharzen und / oder Vinylverbindungen von mindestens 40 %, vorzugsweise mindestens 60 % und besonders bevorzugt mindestens 80 % enthalten.

Die erfindungsgemäß verwendeten Beschichtungsstoffe und Klebstoffe können Monomere als Reaktivverdünner umfassen, die in erster Linie zur Reduzierung der Viskosität dienen. Sie werden bei der Polymerisation in die Polymerkette mit eingebaut und beeinflussen somit direkt die Eigenschaften des Beschichtungsstoffs. Ein wichtiges Merkmal der Monomere ist ihre Funktionalität. Es können mono- bis hexafunktionelle Monomere verwendet werden. Durch die Funktionalität lässt sich die Vernetzungsdichte und somit die chemisch/physikalischen Filmeigenschaften steuern. Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Monomere umfassen: Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA), Butandiol-diacyrat (BDDA), Hexandiol-diacyrat (HDDA), Tripropylenglycoldiacyrat (TPGDA), Dipropylenglycoldiacyrat (DPGDA), Phenoxyethylacrylat (POEA), 4-t-Butylcyclohexylacrylat (TBCH), Isobornyl(meth)acrylat (IBOA), Hydroxyethyl(meth)acrylat (HE(M)A), Butyl(meth)acrylat, Ethyldiglycolacrylat (EDGA), Butandiolmonoacrylat (BDMA), Isodecylacrylat, Dipentaerythritolhexaacyrat (DPHA), Pentaerythritol-tri-/tetracyrat (TMPTA).

Von besonderem Interesse sind des Weiteren Beschichtungsstoffe zur Herstellung einer Kratzfestbeschichtung, die höchstens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 50 Gew.-% an Monomeren mit vier oder weniger Doppelbindungen umfassen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Beschichtungsstoffe bzw. Klebstoffe können zudem filmbildende Komponenten, das heißt Präpolymere bzw. Oligomere,

umfassen. Diese Komponenten beeinflussen den Grundcharakter des strahlengehärteten Beschichtungsstoffs wie Härte, Kratzfestigkeit, Flexibilität, Haftfestigkeit, Elastizität usw. Erfindungsgemäß werden hauptsächlich Verbindungen mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen verwendet, die durch Vernetzungsreaktionen einen Film bilden. Besonders bevorzugte Filmbildner für die radikalische Polymerisation, bevorzugt durch Strahlungs-, besonders bevorzugt durch uv-induzierte Härtung, sind Epoxidacrylate, Polyesteracrylate, Polyetheracrylate, Polyurethanacrylate, Siliconacrylate. Beispiele hierfür sind Laromer® Produkte der Fa. BASF, Ebecryl® Produkte der Fa. Cytec, Genomer® Produkte der Fa. Rahn, Sartomer® Produkte der Fa. Sartomer.

Epoxidacrylate

Epoxidacrylate entstehen aus der Umsetzung von aromatischen oder aliphatischen Epoxidharzen mit freier Acrylsäure. Beschichtungen zeichnen sich durch hohe Reaktivität, hohe Härte und gute Chemikalienbeständigkeit aus.

Polyesteracrylate

Polyesteracrylate sind Umsetzungsprodukte von Polyestern mit endständigen Hydroxylgruppen und Acrylsäure. Die Beschichtungen zeichnen sich durch gute Härte und Witterungsbeständigkeit aus

Polyetheracrylate

Polyetheracrylate sind Produkte aus Veresterung von meist linearen Polyethern mit freien Hydroxylgruppen und Acrylsäure.

Polyurethanacrylate

Polyurethanacrylate erhält man bei der Umsetzung von Polyurethanpräpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen und Hydroxyalkylacrylaten. Die einfachsten Urethanacrylate ergeben sich durch Umsetzung eines Diisocyanates mit einem hydroxylgruppenhaltigen Monomer. Die Beschichtungen zeichnen sich durch sehr

gute Witterungsbeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Härte bei gleichzeitig guter Flexibilität aus.

Siliconacrylate

- 5 Siliconacrylate entstehen entweder durch Umsetzung von Polydialkylsilanen mit endständigen Silanolgruppen und Hydroxyalkylacrylaten oder durch Addition von Acrylsäure an Polydialkylsilane, die endständige Epoxidgruppen enthalten. Oft werden die Produkte dieser Acrylatgruppe in Klebstoffformulierungen eingesetzt.
- 10 Die oben genannten Komponenten der erfindungsgemäß verwendbaren Beschichtungsstoffe bzw. Klebstoffe sind dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich. Je nach beabsichtigter Eigenschaft der Deckschicht bzw. Klebeschicht kann ein entsprechender Beschichtungsstoff bzw. Klebstoff ausgewählt werden. Nachfolgend werden bevorzugte Materialien für Deck- bzw. Klebeschichten
- 15 diskutiert:

Beschichtungsstoffe für Kratzfestbeschichtungen

- Die Kratzfestigkeit der Beschichtung hängt unter anderem von dem Vernetzungsgrad ab, welcher aber nicht beliebig steigerbar ist. Bei zu hoher Vernetzungsdichte kann
- 20 die Polymerisationsschwindung stark zunehmen und es können Spannungen in der Beschichtung eingefroren werden, die nicht mehr relaxiert werden können. Die eingefrorenen Spannungen können nach Belastung, z.B. durch künstliche oder natürliche Bewitterung zu Haftungsverlust oder zur Verformung des mit dem Beschichtungsstoff beschichteten Gegenstandes führen. Es ist deshalb günstig eine
- 25 Balance zwischen Kratzfestigkeit und Vernetzungsdichte einzustellen. Aus diesem Grund wird die Anzahl an Doppelbindungen pro kg Beschichtungsstoff bevorzugt in einem optimalen Bereich gehalten. Hierbei kann die Kratzfestigkeit insbesondere durch die Verwendung von (Meth)acrylaten mit drei oder mehr Doppelbindungen gesteigert werden.

30

Beschichtungsstoffe für wasserspreitende Deckschichten

Beispiele für Beschichtungsstoffe zur Herstellung von hydrophilen wasserspreitende Deckschichten mit verbesserten antistatischen Eigenschaften und leicht zu reinigenden Oberflächen sind Zusammensetzungen mit einem siliziumdioxidhaltigen Sol aus SiO_2 -Nanopartikeln, dispergiert in einem mono- oder polyfunktionellen

5 Monomeren. Je höher der SiO_2 -Gehalt der Beschichtungsstoffe, desto hydrophiler ist die Beschichtung. Im einfachsten Fall kann ein kommerziell verfügbares Silica-Nanosol mit Monomeren mit einer oder mehreren Doppelbindungen im (Meth)-acrylat wie beispielsweise ein 50-prozentiges SiO_2 -Sol in Acrylat, erhältlich von Fa.

Nanoresins, Geesthacht, unter dem Namen Nanocryl mit Photoinitiatoren versetzt
10 und gehärtet werden. Derartige Sole können untereinander gemischt und/oder mit weiteren (Meth)-acrylaten, Oligomeren und Additiven versetzt werden, um die Viskosität, die Reaktivität, die Vernetzung, Flexibilität, Härte, Hydrophilie, und Langzeitbeständigkeit der Beschichtung einzustellen.

15 Beschichtungsstoffe für eine antistatische Deckschicht

Beispiele für Beschichtungsstoffe für antistatische Deckschichten sind Formulierungen der genannten Mono- und Oligomere mit zumindest einem leitfähigen anorganischen Füllstoff, wie z.B. Indiumzinnoxid, Antimonzinnoxid, weiteren anorganischen Oxiden und/oder Mischungen der Oxide. Geeignete
20 anorganische Füllstoffe sind z.B. von Fa. Evonik-Degussa unter dem Namen AdNano ITO oder von Fa. American Elements, Los Angeles (ATO) erhältlich.

Beschichtungsstoffe für selbstreinigende Oberflächen

Beispiele für Beschichtungsstoffe für selbstreinigende photokatalytische

25 Deckschichten enthalten bevorzugt Titandioxid in der Anatas- oder Brookitmodifikation. Da das photokatalytische Material organische Komponenten in der Beschichtung abbaut, ist eine besondere Zusammensetzung der Beschichtung mit organisch-anorganischen Bestandteilen erforderlich. Der Anteil der oxidativ abbaubaren Komponenten wird so gering wie erforderlich gewählt. Günstig für die
30 Langzeitbeständigkeit ist ein mehrlagiger Aufbau aus einer oder mehreren haftungsvermittelnden Schichten und einer wirkstoffhaltigen Schicht oder einem Gradienten des photokatalytischen Materials mit einer Anreicherung an der

Oberfläche und einem möglichst geringen Gehalt an der Phasengrenze zum Substrat oder der darunterliegenden haftungsvermittelnden Schicht.

Um für das erfindungsgemäße Verfahren optimal geeignet zu sein, sollten die oben
5 näher beschriebenen Beschichtungsstoffe bevorzugt eine dynamische Viskosität im Bereich von 50 bis 10000 mPas bei 25°C, besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 5000 mPas bei 25°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 2000 mPas bei 25°C aufweisen, wobei die dynamische Viskosität mit einem Kegel-Platte-Viskosimeter nach DIN 53018 bestimmt werden kann. Bei Klebstoffen liegt die
10 dynamische Viskosität bevorzugt im Bereich von 100 bis 20000 mPas bei 25°C, besonders bevorzugt im Bereich von 5000 bis 10000 mPas bei 25°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1000 bis 5000 mPas bei 25°C Zur Einstellung der Viskosität können den Beschichtungsstoffen bzw. Klebstoffen Rheologiesteuerungsmittel oder Polymere zugesetzt werden, wobei
15 strahlungshärtbare, bevorzugt UV-härtbare, Oligomere als Verdicker besonders bevorzugt sind.

Zur Härtung umfassen die erfindungsgemäß verwendeten Beschichtungsstoffe bzw. Klebstoffe bevorzugt mindestens einen Initiator, Aktivator und/oder Beschleuniger,
20 durch den die Härtung der Beschichtungsstoff- bzw. Klebstoffschicht initiiert wird. Die Umsetzung der reaktiven Gruppen der Beschichtungsstoff- bzw. Klebstoffkomponenten kann durch radikalische Polymerisation und / oder Polyaddition und / oder Polykondensation erfolgen. Es können Beschichtungsstoffe bzw. Klebstoffe verwendet werden, die nur nach einem Härtungsmechanismus
25 aushärten, es können aber auch Gemische eingesetzt werden, deren Monomere nach zwei unterschiedlichen Mechanismen aushärten. Im Falle solcher Mischungen ist es besonders bevorzugt, dass mindestens ein Teil der Monomere des Beschichtungsstoffs bzw. Klebstoffs durch radikalische Polymerisation aushärtet und/oder dass dual cure Monomere enthalten sind, welche mindestens zwei
30 verschiedene funktionellen Gruppen in einem Molekül vereinen, die nach zwei unterschiedlichen Mechanismen, bevorzugt radikalische Polymerisation in Kombination mit Polyaddition und / oder Polykondensation, polymerisiert werden.

Hierbei ist die Art des Initiators von der Härtungsmethode abhängig, erfindungsgemäß werden mindestens ein durch Strahlung, bevorzugt UV-Strahlung, und ggf. zusätzlich ein oder mehrere durch thermische Energie aktivierbare Initiatoren eingesetzt. Insbesondere bei dual cure Systemen kann eine Polyaddition oder Polykondensation unabhängig von der UV-Härtung stattfinden.

Diese Reaktionen können bei moderaten Temperaturen auch bei Raumtemperatur ablaufen. Das bedeutet, dass die vorliegende Erfindung auch Ausführungsformen umfasst, bei denen die aufgetragene Schicht zunächst thermisch oder UV initiiert wird, dann dem UV-Härtungsschritt unterworfen wird und zum Schluss eine Polykondensation oder Polyaddition stattfindet. Der letzte Härtungsschritt kann bis zu einer Woche bei Raumtemperatur dauern. Der besondere Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass die Platten bereits nach dem 2. Härtungsschritt gestapelt und verpackt werden können. Der 3. Härtungsschritt (thermisch) verläuft im Hintergrund.

Die zum Start der Kettenreaktion erforderlichen Startradikale können auf zwei verschiedene Wege entstehen. Dies geschieht entweder durch intramolekulare Spaltung oder durch intermolekulare Wasserstoffabstraktion von einem Wasserstoffdonator. Erfindungsgemäß können daher Photoinitiatoren verwendet werden, die zur Klasse der α -Spalter oder der Wasserstoffabstraktoren gehören.

Die Photoinitiatoren müssen erfindungsgemäß folgende Bedingungen erfüllen:

- der vorgesehene Absorptionsbereich muss in einem Emissionsbereich der verwendeten Strahlungsquellen, bevorzugt UV-Quellen, enthalten sein.
- sie müssen im Beschichtungsstoff löslich und lagerstabil sein.
- die gebildeten Radikale müssen die radikalische Kettenpolymerisation starten können
- sie dürfen nicht vergilbend und müssen geruchsarm sein.

Zu den bevorzugten Fotoinitiatoren, mit denen eine radikalische Polymerisation initiiert werden kann, gehören unter anderem Acylphosphinoxide, Alpha-Aminoketone, Alpha-Hydroxyketone, Acetophenonderivate, Benzildimethylketale,

Initiatoren auf Basis Benzophenon. Besonders bevorzugt sind 2,2-Diethoxyacetophenon (DEAP, Upjon Corp), n-Butylbenzoinether (®Trigonal-14, AKZO) und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (®Irgacure 651) und 1-Benzoylcyclohexanol (®Irgacure 184), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (®Irgacure 819) und 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-phenylpropan-1-on (®Irgacure 2959), Triphenylphosphinoxid (TPO), Darocur 1173, Irgacure 907, Darocure BP die jeweils von der Fa. BASF (ehemals Ciba) kommerziell erhältlich sind. Es können auch Mischungen von mehreren Photoinitiatoren eingesetzt werden.

Der Anteil an Fotoinitiator ist an sich nicht kritisch. Vorzugsweise weist der Beschichtungsstoff oder der Klebstoff 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 Gew.-% bis 7 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Fotoinitiator, bezogen auf die polymerisierbaren Bestandteile der Zusammensetzung, auf.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der Beschichtungsstoff bzw. der Klebstoff mindestens zwei verschiedene Initiatoren, welche ganz besonders bevorzugt bei unterschiedlichen Energieeinträgen der Strahlungsquelle, bevorzugt bei unterschiedlichen Wellenlängen des UV-Lichts aktivierbar sind. Dies ermöglicht, dass in einem ersten Strahlungshärtungsschritt zunächst nur ein Initiator aktiviert wird und in einem zweiten Strahlungshärtungsschritt dann mit einer anderen Strahlungsquelle, bevorzugt UV-Quelle, der zweite.

Wie bereits erwähnt kann der Beschichtungsstoff bzw. der Klebstoff auch mindestens zwei verschiedene Initiatoren enthalten, wobei einer ein thermischer Initiator und ein weiterer ein durch Strahlung, bevorzugt UV-Strahlung, aktivierbarer Initiator ist. Dies ermöglicht, dass in einem ersten Härtungsschritt zunächst der thermische Initiator aktiviert wird, in einem zweiten Härtungsschritt dann mit einer Strahlenquelle, bevorzugt einer UV-Quelle, der zweite Initiator. Dadurch können z. B. auch Deckfolien verwendet werden, die nur unzureichend oder nicht

strahlungsdurchlässig, z. B. nicht UV-durchlässig sind und ggf. vor dem 2. Härtungsschritt abgezogen werden. Dies ist insbesondere dann relevant, wenn eine Strahlungshärtung, bevorzugt eine UV-Härtung, weder durch die Deckfolie noch durch das Substrat, z. B. bei gedeckt eingefärbten Substraten, möglich ist.

5

Zu den bevorzugten thermischen Initiatoren gehören Azoverbindungen, Peroxyverbindungen, Persulfatverbindungen oder Azoamidine. Besonders bevorzugt jedoch nicht limitierend sind 2,2'-Azobis-(isobutyronitril) (AIBN), tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert-Butyl-perpivalat, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), tert-Butylperneodecanoat, Bis(4-tert.-Butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Diisopropylperoxydicarbonat, tert-Amyl-perneodecanoat, tert.-Amyl-perpivalat, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Diisobutyrylperoxid, Dicumolperoxid, Cumolhydroperoxid, Cumolperoxyneodecanoat, 1,1,3,3-Tetramethylbutylperoxyneodecanoat, Di-n-propylperoxydicarbonat, tert.-Amylperoxyneodecanoat, Di-(4-tert.-butyl-cyclohexyl)-peroxydicarbonat, Di-(2-ethylhexyl)-peroxy-dicarbonat, tert.-Butylperoxyneodecanoat, Di-n-butylperoxydicarbonat, Dicetylperoxydicarbonat, Dimyristylperoxydicarbonat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl-peroxypivalat, tert.-Butylperoxyneoheptanoat, Di-(3,5,5-trimethylhexanoyl)-peroxid, Dikaliumpersulfat, Ammoniumperoxidisulfat, 2,2'-Azobis-(isobuttersäureamidin)hydrochlorid, Benzpinakol, Dibenzylderivate, Methylethylenketonperoxid, 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, Methylethylketonperoxid, Acetylacetanperoxid, Dilaurylperoxid, Didecanoylperoxid, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butylperoxyisobutytrat, tert.-Butylperoxyacetat, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, tert.-Butylhydroperoxid, sowie die von der Firma DuPont unter dem Namen ®Vazo, beispielsweise ®Vazo V50 und ®Vazo WS erhältlichen Radikalbildner. Es können auch Mischungen von verschiedenen thermischen Initiatoren eingesetzt werden.

30

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich zwei unterschiedliche Beschichtungsstoffe bzw. Klebstoffe mit jeweils unterschiedlichen Initiatoren aufzutragen und zunächst den einen und dann den anderen Beschichtungsstoff bzw. Klebstoff auszuhärten.

5

Schließlich kann der Beschichtungsstoff oder der Klebstoff übliche Additive, wie Farbmittel, Pigmente, beispielsweise Metallic-Pigmente, UV-Stabilisatoren, Füllstoffe oder Nanomaterialien, insbesondere ITO-Nanopartikel, ATO-Nanopartikel oder SiO₂-Nanopartikel oder Carbon Nanotubes (CNT) umfassen. Der Anteil dieser Additive ist von der beabsichtigten Anwendung abhängig und kann daher in weiten Bereichen liegen. Vorzugsweise kann dieser Anteil, falls Additive enthalten sind, 0 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-% betragen.

10

Der Beschichtungsstoff oder Klebstoff kann geringe Anteile Lösungsmittel umfassen, wobei der Anteil bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% beträgt. Unter Lösungsmittel sind hierbei niedermolekulare Verbindungen zu verstehen, die dazu dienen die Komponenten der Beschichtungszusammensetzung in Lösung zu bringen, rheologische Eigenschaften zu steuern und das Substrat anzuquellen, um bessere mechanische Haftung zu erzielen, ohne dass diese Verbindungen Bestandteil der gehärteten Beschichtung werden. In einer bevorzugten Variante wird die Beschichtung frei von Lösemitteln hergestellt wobei nur die Reaktivverdünner die Funktion der Lösemittel übernehmen. Im letztgenannten Fall kann die Beschichtungsanlage kostengünstig ohne Ex-Schutz ausgeführt werden.

20

25

Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird der Beschichtungsstoff oder der Klebstoff zwischen einer Deckfolie und einem Substrat aufgebracht und gehärtet. Bevorzugt erfolgt dies so, dass die Beschichtungsstoff- bzw. Klebstoffschicht eine Schichtdicke, gemessen 20 cm nach dem Laminatorspalt, von mehr als 3 µm, bevorzugt 5 bis 100 µm, besonders bevorzugt 5 bis 80 µm, ganz besonders bevorzugt 7 bis 70 µm, speziell bevorzugt 10 bis 60 µm und ganz speziell bevorzugt 10 bis 40 µm aufweist.

30

Wird die Erfindung als Laminat mit einer Klebstoffschicht ausgeführt, so sind jeweils die größeren Schichtdicken bevorzugt.

5 Die Deckfolie

Wie bereits erwähnt kann es sich bei der Deckfolie sowohl um eine „Opferfolie“ handeln, welche nach dem ersten oder einem weiteren Härtungsschritt (d), bevorzugt einem UV-Härtungsschritt (d), in Verfahrensschritt (e) wieder entfernt wird, es kann
10 sich aber auch um eine Folie handeln, welche nach dem Aushärten des Klebstoffs am Substrat angebunden wird und somit ein Laminat bildet.

Die Art und die Beschaffenheit der Opferfolie sind an sich unkritisch, wobei das Folienmaterial jedoch so beschaffen sein sollte, dass die gehärtete
15 Beschichtungszusammensetzung eine möglichst geringe Haftung auf dem Folienmaterial aufweist. Die Haftung darf jedoch nicht so gering sein, dass bereits bei der Härtung eine Delamination auftritt. Eine moderate Haftung, die ein leichtes Abziehen nach der Härtung gewährleistet, ist am günstigsten für den Prozess.

20 Im Falle von nicht strahlungsdurchlässigen, z. B. nicht UV-durchlässigen, Deckfolien erfolgt zumindest die erste Härtungsstufe bevorzugt entweder thermisch oder durch Strahlungshärtung, bevorzugt UV-Härtung, durch das Substrat, sofern das Substrat hinreichend strahlungsdurchlässig, insbesondere UV-durchlässig, ist.

25 Geeignete Materialien zur Herstellung der Deckfolien sind unter anderem Kunststoff, Metall, Papier, Textil oder Kombinationen derselben, z. B. Lamine. Zu den bevorzugten Kunststoffen zählen beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET), teilacetylierte Cellulosederivate, die als „Triacetat“ oder „Diacetat“ im Handel sind, Cycloolefinopolymere (COC) und für geringere optische Ansprüche auch
30 Polyolefine.

Bei dem erfindungsgemäßen Härtingsprozess wird die Oberflächenbeschaffenheit der Deckfolie, z. B. die glatte, raue oder strukturierte Oberfläche auf der Oberfläche der ausgehärteten Beschichtung als Negativ abgebildet.

5 Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann die Oberfläche der Deckfolie zur Erzielung besonders glatter Oberflächen der Deckschicht, die dem Substrat zugewandt ist, einen Glanzgrad von mindestens 80 Glanzeinheiten bei 20°, bevorzugt größer 100° und besonders bevorzugt größer 120° aufweisen, gemessen mit Byk-Gardner Glanzmeßgerät micro-Trigloss.

10 In einer anderen Ausführungsform hat die Folie eine raue oder strukturierte Oberfläche, die von der Beschichtungsmasse abgeformt wird.

Besonders umweltfreundliche Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass die
15 Opferfolie, die auch als Abdeckmaterial bezeichnet werden kann, wieder verwendet wird. Dementsprechend kann z. B. ein nahtlos geschlossenes Band, bevorzugt Metallband, eingesetzt und kontinuierlich im Kreis gefahren werden.

Erfindungsgemäß wird die Opferfolie bevorzugt nach dem ersten oder einem
20 weiteren Härtingsschritt abgezogen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Opferfolie nach dem ersten aber vor dem zweiten Härtingsschritt entfernt. Dadurch erfolgt eine erste Härting thermisch oder per Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, „durch“ die Opferfolie oder „durch“ das Substrat, die dem ersten Härtingsschritt nachgeschaltete Strahlungshärtung jedoch
25 ohne Opferfolie zwischen der Beschichtungsschicht und der Strahlungsquelle, bevorzugt der UV-Quelle. Da auch die Opferfolie eine gewisse Abschwächung der Intensität der Strahlung, bei einer ersten Strahlungshärtung „durch“ die Opferfolie verursacht, kann durch dieses Verfahren eine deutlich bessere Energieausnutzung der Strahlungsquelle, insbesondere einer UV-Quelle, und somit eine insgesamt
30 schnellere vollständige Aushärtung erreicht werden. Ferner ist es in dieser Ausführungsform möglich zwei unterschiedliche Strahlungsinitiatoren, insbesondere

UV-Initiatoren zu verwenden, von denen einer „durch“ die Opferfolie aktivierbar ist, der andere jedoch erst nach Entfernung der Opferfolie.

Es ist natürlich auch möglich, die Opferfolie erst nach dem letzten Härtungsschritt zu entfernen. Hierbei kann die Opferfolie gleichzeitig auch als Schutzfolie fungieren, d. h. auf dem finalen Produkt verbleiben, so dass sie erst nach Lagerung und Transport zum Bestimmungsort abgezogen wird.

Verfahrensdetails

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, dass die Beschichtungsmasse nicht bis an den äußeren Rand des Substrats bzw. der Folie gelangt. Vorzugsweise kann ein Streifen von ca. 0,1 bis 10 cm, bevorzugt 0,5 bis 7 cm am Rand unbeschichtet bleiben. Dieser dient als Puffer für die im Laminator herausgepresste Beschichtungsmasse. Durch die Steuerung der Dosierung und des Anpressdrucks der Laminierwalze kann das Herauspressen der Beschichtungsmasse am Rand des vorzugsweise bahnförmigen Substrats zwischen Deckfolie und Substrat vermieden werden.

Das Auftragen des Beschichtungsstoffs bzw. Klebstoffs auf das Substrat und/oder auf die Deckfolie, kann auf jede bekannte Weise erfolgen. Geeignete Verfahren für die Beschichtung sind Gießen, Sprühen, Rakeln, Extrudieren, Walzenbeschichten oder gleichmäßige Dosierung über eine oder mehrere Dosierstellen mittels einer oder mehrerer Pumpen. Bevorzugte Verfahren sind die Zufuhr über eine oder mehrere Düsen, besonders bevorzugt eine Breitschlitzdüse oder über Rakel, wobei die Beschichtungsaggregate so ausgelegt werden und die Beschichtungsmenge so verteilt und begrenzt wird, dass an den Rändern des Substrats und / oder Abdeckmaterials unbeschichtete Streifen (wie oben beschrieben) verbleiben.

In einer besonderen Ausgestaltung kann der Beschichtungsstoff oder der Klebstoff unmittelbar auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht werden. Weiterhin kann

er auf die dem Extrudat zugewandte Seite der Deckfolie appliziert und mit mindestens einer Walze auf das gegenüberliegende Substrat angepresst werden.

In einer weiteren Ausführungsform kann sowohl das zu beschichtende Substrat als auch die Deckfolie vor dem Verpressen im Laminator beschichtet werden. Bei dieser Beschichtungsvariante hat man die Möglichkeit, unterschiedliche Funktionalitäten zusammenzuführen, wie z. B. Haftvermittler und funktionelle Deckschicht. Dieses Verfahren bietet weitere Möglichkeiten, wie z. B. die Ausbildung eines Gradienten der Funktionalität, der Barriereeigenschaften oder Kombination von verschiedenen Funktionalitäten, beispielsweise eine Antigraffiti-Eigenschaft und einer Kratzfestbeschichtung.

In einer speziell bevorzugten Ausführungsform wird der Beschichtungsstoff oder der Klebstoff so auf das Substrat und/oder die Deckfolie aufgetragen, dass sich zwischen Deckfolie und Substrat unmittelbar vor dem Eintritt in den Laminator bzw. die Andruckwalzen (11) eine Wulst ausbildet. Der Beschichtungsstoff oder der Klebstoff werden bevorzugt derart aufgetragen, dass sich eine Wulst bildet, welche zum Rand des Substrats hin einen Bereich aufweist, der in Richtung des Randes des Substrats eine abnehmende Wulstlänge aufweist. Unter Wulstlänge wird dabei die Länge der Wulst vom Anpressspalt, d.h. dem Punkt an dem die beiden Anpresswalzen des Laminators bzw. der Anpressrollen (11) den geringsten Abstand zueinander haben, und dem Ende der Ausdehnung der Wulst in Richtung Extruder verstanden. Eine zum Rand des Substrats hin abnehmende Länge der Wulst bedeutet, dass die Wulstlänge am äußeren Rand des Substrats kurz ist und zur Mitte hin kontinuierlich oder diskontinuierlich zunimmt. Denkbar sind z. B. trapezförmige Wulste, die in der Mitte des Substrats ein in etwa parallel zu den Walzen verlaufendes Wulstende aufweisen und die dann in Richtung zur Substratgrenze ab einem bestimmten Punkt eine abnehmende Wulstlänge aufweisen. Ebenfalls denkbar sind in etwa dreieckförmige, keilförmige, halbrunde oder halbovale Wulste, welche in etwa in der Mitte des Substrats die größte Wulstlänge aufweisen, welche dann nach beiden Seiten zum Rand hin abnimmt. Derartige Wulste können z. B. erzeugt werden, wenn nur an einem Punkt in der Mitte des Substrates und/oder der Deckfolie oder nur in

einem Bereich in der Mitte des Substrates und/oder der Deckfolie der Beschichtungsstoff oder der Klebstoff aufgetragen werden. Die Wulstlänge beträgt bevorzugt zwischen 0,5 mm an der kürzesten Stelle und bis zu 30 cm an der längsten Stelle, bevorzugt 0,5 cm an der kürzesten Stelle und bis zu 25 cm an der längsten Stelle und besonders bevorzugt mindestens 1 cm an der kürzesten Stelle und bis zu 20 cm an der Längsten Stelle. Diese Wulstlänge stellt sicher, dass immer hinreichend Reservoir an Beschichtungsstoff oder Klebstoff vorhanden ist und somit Fehlstellen in der Beschichtung vermieden werden können. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein sind die Erfinder zudem der Ansicht, dass eine hinreichende Wulstlänge auch die Benetzung des Substrates und der Staubpartikel auf dem Substrat und Deckfolie verbessert wird, was ebenfalls die Beschichtungsqualität steigert. Durch die bevorzugte Form der Wulst, d.h. mit zum Rand des Substrats hin abnehmender Wulstlänge entstehen z. B. Scherkräfte in der Wulst, welche nach Beobachtungen der Erfinder unter anderem dafür Sorgen, dass Luftblasen und einzelne Staubpartikel zum Rand hin befördert werden und somit die Beschichtungsqualität steigt. Bevorzugt befindet sich dann am Plattenrand eine Absaugung von überschüssigem Lack, welcher abgesaugt, filtriert und wieder eingesetzt werden kann.

Um die Wulst möglichst schnell aufbauen zu können ist es bevorzugt beim Anfahren des erfindungsgemäßen Prozesses mehr Beschichtungsstoff oder Klebstoff als im stationären Zustand zuzudosieren und nach entsprechender Wulstausbildung die Dosierung bis hin zum stationären Zustand zu reduzieren.

Ein weiterer positiver Effekt durch die Wulstbildung ist der, dass vor dem Laminator bzw. den Anpressrollen eine weitgehende Angleichung von Substrat, Deckfolie und Beschichtungsstoff- bzw. Klebstofftemperatur recht einfach erreicht werden kann, was zu einer verbesserten Haftung der Beschichtung auf dem Substrat und Benetzung beitragen kann.

Zur Erzielung einer optisch hochwertigen Oberfläche kann der Prozess vorzugsweise in sauberer Umgebung, z. B. in einem Reinraum durchgeführt werden.

Bevorzugt wird erfindungsgemäß in einem Laminator bzw. zwischen Anpresswalzen, besonders bevorzugt mit einer oder mehreren Walzen ein Druck auf die Beschichtungs- bzw. Klebstoffschicht zwischen der Deckfolie und dem Substrat ausgeübt. Hierzu können auf dem Gebiet der Extrusion und der Laminierung übliche Walzen eingesetzt werden. Diese Walzen können aus Metall oder elastischen Materialien wie Gummi oder Silikon hergestellt sein. Überraschende Vorteile können durch Walzen mit einer Shore-Härte A nach DIN ISO 7619 zwischen 30 und 100, besonders bevorzugt zwischen 40 und 80 erzielt werden. Es ist bevorzugt Walzen mit der zuvor genannten Shore Härte zu verwenden, da sich Schmutzpartikel in zu weiche Walzen eindrücken und somit die Oberfläche der Beschichtung nicht negativ beeinflussen können und zu harte Walzen zu optischen Defekten führen können. Der Umfang der Walze kann vorzugsweise im Bereich von 500 bis 5000 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 1000 bis 3000 mm liegen. Die erforderliche Laminierkraft wird bevorzugt im Bereich von 10 bis 10000 N, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 6000 N und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 4000 N gewählt. Die Laminierkraft wird abhängig von der Shorehärte der oberen Laminierwalze, Viskosität des Beschichtungsstoffes und Plattengeschwindigkeit gewählt. Dabei gelten folgende Prinzipien:

- je weicher die Gummierung der Walze desto höhere Laminierkraft ist erforderlich
- je viskoser der Beschichtungsstoff desto höhere Laminierkraft ist erforderlich
- je höher die Plattengeschwindigkeit, desto höhere Laminierkraft ist erforderlich.

Um die Einstellung der Laminierwalzen überprüfen zu können erfolgt bevorzugt eine inline-Schichtdickenmessung nach der Laminierstation. Die Schichtdicke wird bevorzugt mittels Weißlichtinterferometrie berührungslos bestimmt. Dabei entstehen durch Reflexion von Licht an Grenzflächen der Schichten Interferenzspektren aus denen die Dicke der Schicht berechnet werden kann. Die Messung erfolgt besonders bevorzugt unmittelbar nach der Laminierstation durch die Deckfolie bevor der Lack dem ersten Härtungsschritt unterworfen wird, da für die Messung eine klare Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtungsmasse benötigt wird.

Bei einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird das Substrat in Schritt a) durch Extrusion erhalten, wobei die Substratbreite vorzugsweise im Bereich von 200 mm bis 6000 mm besonders bevorzugt im Bereich von 400 mm bis 3000 mm liegt.

5

Ja nach molekularer Struktur, Kettenlänge und Chemikalienbeständigkeit des Substratmaterials wird bevorzugt eine spezielle Kontakttemperatur und besonders bevorzugt eine spezielle Kombination aus Kontakttemperatur und Anlösezeit eingehalten um sicherzustellen, dass eine hinreichend dicke Mischphase und somit

10

Besonders bevorzugte Kontakttemperaturen für die jeweiligen Substratpolymere sind:

15

Tabelle 1

Substratpolymer	Bevorzugte Kontakttemperatur	Besonders bevorzugte Kontakttemperatur	Ganz besonders bevorzugte Kontakttemperatur
PMMA basiertes Polymer	70 bis 110 °C	80 bis 110 °C	90 bis 100 °C
Polycarbonat basiertes Polymer	80 bis 130 °C	90 bis 120 °C	95 bis 110 °C
Styrol-Acrylnitril basiertes Copolymer (SAN)	65 bis 110 °C	70 bis 105 °C	80 bis 100 °C
Polyvinylchlorid basiertes Polymer (PVC)	60 bis 110 °C	70 bis 100 °C	75 bis 95 °C

Um die zuvor genannten Kontakttemperaturen zu erreichen kann es notwendig sein, dass das Substrat vor dem ersten Kontakt mit dem Beschichtungsstoff bzw. dem Klebstoff, d.h. zwischen den Schritten a) und b), durch eine geeignete

20

Heizeinrichtung, bevorzugt einem IR-Strahler, erwärmt wird, so dass die gewünschte Kontakttemperatur erreicht wird.

Im Falle der Durchführung des ersten Härtungsschrittes mittels Strahlungshärtung, bevorzugt mittels UV-Härtung, beträgt die Anlösezeit mindestens 10 s, bevorzugt von 15 bis 240 s, besonders bevorzugt 20 bis 180 s und ganz besonders bevorzugt 30 bis 120 s. Das ist notwendig um eine ausreichende Langzeithaftung der Beschichtung zu erzielen. Die Anlösezeit wird bevorzugt durch die Fördergeschwindigkeit des Substrats oder durch die Positionierung der 1. Strahlungsquelle, bevorzugt der 1. UV Quelle in Bezug auf die Stelle des 1. Kontakts des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs mit dem Substrat gesteuert.

Bei thermischer Härtung im ersten Härtungsschritt muss ebenfalls eine hinreichende Anlösung sichergestellt werden. Die kann z. B. dadurch erreicht werden, dass eine verzögert initiierte thermische Härtung durchgeführt wird, d.h. das Substrat beim ersten Kontakt mit dem Beschichtungsstoff oder dem Klebstoff eine Temperatur aufweist, die unter der Aktivierungstemperatur des thermischen Initiators liegt und somit erst durch eine Wärmezufuhr, z. B. mittels eines IR-Strahlers, die thermische Härtung einsetzt. In diesem Fall gelten die im vorhergehenden Absatz genannten Anlösezeiten analog.

Besonders bevorzugte Kombinationen aus Kontakttemperatur und Anlösezeit für die jeweiligen Substratpolymere sind:

Tabelle 2:

Substratpolymer	Bevorzugte Kontakttemperatur und Anlösezeit	Besonders bevorzugte Kontakttemperatur und Anlösezeit	Ganz besonders bevorzugte Kontakttemperatur und Anlösezeit
PMMA basiertes Polymer	70 bis 110 °C und 15 bis 240 s	80 bis 110 °C und 20 bis 180 s	90 bis 100 °C und 30 bis 120 s
Polycarbonat basiertes Polymer	80 bis 130 °C und 15 bis 240 s	90 bis 120 °C und 20 bis 180 s	95 bis 110 °C und 30 bis 120 s
Styrol-Acrylnitril basiertes Copolymer (SAN)	65 bis 110 °C und 15 bis 240 s	70 bis 105 °C und 20 bis 180 s	80 bis 100 °C und 30 bis 120 s
Polyvinylchlorid basiertes Polymer (PVC)	60 bis 110 °C und 15 bis 200 s	70 bis 100 °C und 20 bis 120 s	75 bis 95 °C und 30 bis 90 s

In einer weiteren speziellen Variante der vorliegenden Erfindung setzt die thermische

5 Härtung spontan mit dem ersten Kontakt des Beschichtungs- bzw. Klebstoffs mit dem Substrat ein, so dass die Anlösezeit quasi 0 s beträgt. Um hierbei dennoch eine hinreichende Anlösung sicher zu stellen ist es bevorzugt, dass die thermische Härtung langsam von statten geht bzw. zumindest am Anfang langsam abläuft. Dies kann auf vielerlei Arten, z. B. durch die Zusammensetzung der

10 Monomermischung des Beschichtungsstoff- bzw. Klebstoffs oder durch Verfahrensparameter geregelt werden, so dass hier lediglich eine funktionelle Definition dieses Verfahrensschrittes möglich ist, nämlich, dass die Zusammensetzung der Monomermischung des Beschichtungsstoff- bzw. Klebstoffs und/oder die Verfahrensparameter derart gewählt werden, dass eine Mischphase

erhalten wird, deren Dicke zwischen 70 und 1%, bevorzugt zwischen 60 und 3% und ganz besonders bevorzugt zwischen 50 und 5% , der Gesamtschichtdicke der Deck- bzw. Klebeschicht entspricht.

- 5 Bevorzugte Möglichkeiten zur Regulierung der Anlösung bei der spontanen thermischen Initiierung sind, die Kombination aus Initiator und Beschichtungsstoff- bzw. Klebstoffmonomeren und/oder die Konzentration des thermischen Initiators und/oder die Fördergeschwindigkeit des Substrats und/oder die Kontakttemperatur. Durch die langsame Aushärtung erfolgen Anlösen und Aushärten parallel.

10

Die Fördergeschwindigkeit extrudierter Kunststoffbahnen hängt hauptsächlich vom Durchsatz des Extruders ab. Aus wirtschaftlichen Gründen wird bei einem technisch maximal möglichen Durchsatz gearbeitet. Dementsprechend werden dicke Platten mit geringem Vorschub und dünne Platten und Folien bei einem hohen Vorschub
15 hergestellt. Platten mit 25 mm Dicke können in Abhängigkeit von der Förderleistung des Extruders und der Bahnbreite z.B. mit einer Bahngeschwindigkeit von 0,2 m/min gefördert werden. Folien mit 500 µm Dicke können entsprechend z. B. mit bis zu 8 m/min gefördert werden. Bevorzugt liegt die Fördergeschwindigkeit des Substrats im Bereich von 0,1 bis 10 m/min.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt derart durchgeführt, dass mindestens eine Oberfläche des Substrats vor dem ersten Kontakt mit dem Beschichtungsstoff bzw. dem Klebstoff, d.h. zwischen den Schritten a) und b), gereinigt wird. Hierzu umfasst die verwendete Apparatur entsprechende
25 Einrichtungen.

30

Am Ende des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt, je nach dem, ob die Opferfolie abgezogen oder ein Laminat hergestellt wird, ggf. nach einer ebenfalls bevorzugt durchgeführten inline optischen Qualitätskontrolle (Schritt f), nach
Abschluss der Schritte d) oder d) und e) oder d) und f) oder d) und e) und f) in Schritt g) zumindest eine Oberfläche des erhaltenen Produkts mit einer abziehbaren Schutzfolie beschichtet.

Apparatur

Die erfindungsgemäße Apparatur zur kontinuierlichen inline Herstellung von beschichteten polymeren Substraten oder Laminaten, umfasst

- I. eine Einrichtung zur Bereitstellung eines Substrats aus einem polymeren Material
- II. eine Einrichtung zur Bereitstellung einer Deckfolie
- III. eine Einrichtung zur Beschichtung des Substrats und/oder der Deckfolie mit einem, bevorzugt mittels radikalischer Polymerisation, härtbaren Beschichtungsstoff oder Klebstoff und ist dadurch gekennzeichnet,
 - dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass der auf das Substrat aufgetragene Beschichtungs- oder Klebstoff in der Apparatur mit einer Deckfolie abgedeckt wird
 - die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass die Härtung des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs in mindestens zwei Härtungsschritten erfolgt
 - dass die Apparatur mindestens eine Strahlungsquelle, bevorzugt mindestens eine UV-Quelle, umfasst, die derart angeordnet ist, dass sie einen, auf den ersten Härtungsschritt folgenden, Härtungsschritt initiiert,
 - dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass die Kontakttemperatur variiert werden kann,
 - dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass die Anlösezeit, im Fall der Durchführung des ersten Härtungsschrittes mittels Strahlungshärtung, bevorzugt UV-Härtung, oder verzögert initiiert thermischer Härtung, mindestens 10 s beträgt.

Bei der Einrichtung zur Bereitstellung des Substrats handelt es sich bevorzugt um einen Extruder, besonders bevorzugt einen Einschneckenextruder. Mittels des Extruders kann ein Monolayer oder ein Multilayersubstrat in der gewünschten Dicke und Breite bereitgestellt werden. Die Techniken hierzu sind hinlänglich bekannt.

Das Substrat kann jedoch auch von z. B. einer Rolle bereitgestellt werden. Diese Verfahrensalternative hat jedoch den Nachteil, dass das Substrat erst entsprechend aufgeheizt werden muss.

5

Um sicher zu stellen, dass eine hinreichend gewünschte Kontakttemperatur erzielt werden kann, umfasst die Apparatur bevorzugt eine geeignete Heiz- oder Kühleinrichtung, bevorzugt einen IR-Strahler als Heizeinrichtung, durch den das Substrat vor dem ersten Kontakt mit dem Beschichtungsstoff bzw. dem Klebstoff, erwärmt oder gekühlt werden kann, so dass die gewünschte Kontakttemperatur erreicht wird. Besonders bevorzugt ist die Apparatur derart ausgestaltet, dass der notwendige Heiz- oder Kühlaufwand möglichst gering ist bzw. gar nicht anfällt.

10

Um eine besonders gute Qualität der Deckschicht sicher zu stellen kann die Apparatur geeignete Reinigungseinrichtungen, bevorzugt Klebewalzen und/oder Bürstensysteme und/oder Corona-Vorbehandlung und/oder Einrichtungen zum Abblasen mit ionisierter Luft, umfassen, durch die mindestens eine Oberfläche des Substrats und/oder der Deckfolie, bevorzugt vor dem ersten Kontakt mit dem Beschichtungsstoff bzw. dem Klebstoff reinigt.

15

Die erfindungsgemäße Apparatur umfasst Einrichtungen zum Auftragen des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs auf das Substrat und/oder die Deckfolie. Das Auftragen kann mittels Gießen, Sprühen, Rakeln, Extrudieren, Walzenbeschichten oder gleichmäßiger Dosierung über eine oder mehrere Dosierstellen mittels einer oder mehrerer Pumpen erfolgen. Geeignete Apparatebestandteile sind dem Fachmann hinreichend bekannt. Bevorzugt ist die Apparatur derart ausgestaltet, dass die Zufuhr des Beschichtungsstoffs und Klebstoffs über eine oder mehrere Düsen, besonders bevorzugt eine Breitschlitzdüse oder über Rakel oder über einen Gießkasten erfolgt, wobei die Beschichtungsaggregate so ausgelegt werden und die Beschichtungsmenge so verteilt und begrenzt wird, dass an den Rändern des Substrats und / oder Abdeckmaterials unbeschichtete Streifen (wie oben beschrieben) verbleiben.

20

25

30

Die erfindungsgemäße Apparatur umfasst bevorzugt einen Laminator bestehend aus mindestens 2 Laminierwalzen bzw. Anpresswalzen, in dem bzw. zwischen denen das Substrat, die Beschichtungsstoff- bzw. Klebstoffschicht und die Deckfolie, verpresst werden, wobei mindestens die 1. obere Laminierwalze bevorzugt einen Elastomerbezug (Gummierung) haben soll. Hierzu werden besonders bevorzugt die oben näher beschriebenen Walzen verwendet.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Apparatur nach dem Laminator bzw. den Anpresswalzen eine Einrichtung zur Kontrolle der Schichtdicke des Lacks und zur Höheneinstellung der Laminierwalzen bzw. der Anpressrollen. Die Schichtdicke wird bevorzugt mittels Weißlichtinterferometrie berührungslos bestimmt. Dabei entstehen durch Reflexion von Licht an Grenzflächen der Schichten Interferenzspektren aus denen die Dicke der Schicht berechnet werden kann. Die Messung erfolgt besonders bevorzugt unmittelbar nach der Laminierstation durch die Deckfolie bevor der Lack dem ersten Härtungsschritt unterworfen wird, da für die Messung eine klare Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtungsmasse benötigt wird.

Zur Durchführung des ersten Härtungsschrittes als thermische Härtung kann die erfindungsgemäße Apparatur nach dem Laminator eine Heizeinrichtung, bevorzugt einen oder mehrere IR-Strahler umfassen.

Die Apparatur umfasst eine Einrichtung zum Zuführen der Deckfolie und eine Einrichtung, die es ermöglicht die Deckfolie (hier als Opferfolie) auch wieder abziehen. Bevorzugt ist diese Einrichtung derart ausgestaltet, dass die als Deckfolie verwendete Opferfolie nach dem ersten oder einem weiteren Härtungsschritt abgezogen wird. In einer besonderen Ausführungsform kann die Deckfolie als im Kreis geführtes nahtloses Band ausgelegt sein, so dass es nicht von einer Rolle abgewickelt und von einer anderen wieder aufgewickelt werden muss, sondern kontinuierlich im Kreis gefahren wird.

Es ist ebenfalls besonders vorteilhaft, wenn die Apparatur eine inline optische Qualitätskontrolle, bevorzugt in Form von einer Kamera- und Detektionssystems für optische Fehler, umfasst. Diese ist bevorzugt derart angeordnet ist, dass die Qualitätskontrolle in Schritt f) nach Abschluss der Schritte d) oder e) durchgeführt wird. Diese Einrichtung ermöglicht es auf Qualitätsschwankungen umgehend zu reagieren und entsprechende Anpassungen umgehend vorzunehmen.

Üblicher Weise wird das fertige Produkt mit einer Schutzfolie für den Transport auf mindestens einer Oberfläche beklebt. Daher ist die Apparatur bevorzugt derart ausgestaltet, dass zumindest eine Oberfläche des erhaltenen Produkts mit einer abziehbaren Schutzfolie beschichtet wird, wobei die Beschichtungseinrichtung mit der Schutzfolie bevorzugt derart angeordnet ist, dass je nach dem, ob die Deckfolie abgezogen oder ein Laminat hergestellt wird, die Schutzfolie nach Abschluss der Schritte d) oder d) und e) oder d) und f) oder d) und e) und f) in Schritt g) aufgebracht wird.

Um besonders gute Ergebnisse in der Qualität der Oberflächen zu gewährleisten, ist die Apparatur bevorzugt derart ausgestaltet, dass die Schritte a) bis d) oder a) bis e) oder a) bis f) unter Reinraum- und/oder klimatisierten Bedingungen durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäße Apparatur umfasst mindestens eine Strahlungsquelle, bevorzugt mindestens eine UV-Quelle. Bei der/den UV-Quelle(n) handelt es sich bevorzugt um Strahler, Röhren, Lampen und/oder LED's, deren Strahlung im Wellenlängenbereich von 100 nm bis 480 nm liegt.

Die erfindungsgemäße Apparatur umfasst bevorzugt mindestens zwei Strahlungsquellen, bevorzugt mindestens zwei UV-Quellen, mit denen der erste und ein weiterer Härtungsschritt durchgeführt werden. Weiterhin können die einzelnen Strahler in ihrer Leistung eingestellt werden.

Diese Strahlungsquellen für die unterschiedlichen Härtungsschritte können in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung derart angeordnet sein, dass mehrere Strahlungsquelle durch die Deckfolie hindurch einen oder mehrere Härtungsschritte initiieren. Theoretisch können die Strahlungsquellen in

5 Förderrichtung des Substrats unmittelbar hintereinander oder in einer Apparatur bzw. einem Bauteil der Apparatur angeordnet sein. Um zu vermeiden, dass an bestimmten Punkten eine zu hohe Strahlendosis auf das Substrat einwirkt, sind die Strahlungsquellen jedoch bevorzugt mit einem Abstand zueinander in Förderrichtung angeordnet. Der geeignete Abstand kann je nach Substratdicke,
10 Fördergeschwindigkeit, Substrat- und Lackzusammensetzung individuell angepasst werden.

In einer zweiten besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Strahlungsquellen bevorzugt derart angeordnet, dass bei
15 Verwendung einer Opferfolie zumindest ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt mindestens ein UV-Härtungsschritt, durch die Deckfolie oder durch das Substrat und zumindest ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt zumindest ein UV-Härtungsschritt, nach Entfernung der Deckfolie erfolgt. In einer bevorzugten Ausführungsform kann es sich um zwei oder mehr Strahlenquellen, bevorzugt UV-
20 Quellen, mit unterschiedlichen Energieabstrahlungen, im Falle von UV-Quellen mit unterschiedlichen Wellenlängen des UV-Lichts handeln.

Besonders bevorzugt wird mindestens eine UV- Strahlungsquelle mit einer regelbaren Leistung von $> 100 \text{ W/cm}$ und mindestens eine nachgeschaltete UV-
25 Strahlungsquelle mit einer regelbaren Leistung von $> 80 \text{ W/cm}$ verwendet werden. Insbesondere bevorzugt wird als erste UV-Quelle zumindest ein Hg-Strahler mit Eisen- oder Galliumdotierung und zumindest ein nachgeschalteter Hg-Strahler (2. UV-Quelle) mit oder ohne Eisen- oder Galliumdotierung verwendet. Wie zuvor bereits ausgeführt kann der erfindungsgemäß verwendete Beschichtungsstoff oder Klebstoff
30 zwei oder mehr unterschiedliche Initiatoren aufweisen, welche bei unterschiedlichen Wellenlängen aktivierbar sind. Durch die zuvor genannten UV-Quellen wird dem Rechnung getragen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird dabei

zumindest ein Hg-Strahler mit Eisen- oder Galliumdotierung verwendet, wobei der Beschichtungsstoff oder Klebstoff einen Photoinitiator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acylphosphinoxiden und -blends, Benzildimethylketal, Alpha-Aminoketone, (Beispiele: Irgacure 651, Irgacure 369, Irgacure 907, Irgacure 819, Darocure TPO, Darocur 4265) umfasst, und zumindest ein nachgeschalteter Hg-Strahler mit oder ohne Eisen- oder Galliumdotierung verwendet wird, wobei der Beschichtungsstoff oder Klebstoff einen Photoinitiator, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alpha-Hydroxyketonen und -blends, (Beispiele: Irgacure 184, Irgacure 1173, Irgacure 127), umfasst.

Enthält der erfindungsgemäß verwendete Beschichtungsstoff oder Klebstoff nur eine Sorte von Initiatoren, so umfasst die erfindungsgemäße Apparatur mindestens zwei Strahlungsquellen, bevorzugt UV-Quellen, wobei es sich jedoch bevorzugt um zweimal die gleiche Quelle handelt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Strahlungsquellen müssen nicht unbedingt unterschiedliche Wellenlängen aufweisen, da durch Entfernung der Opferfolie nach dem ersten Härtungsschritt die Beschichtung anderen Wellenlängen ausgesetzt ist. PET Folie lässt z. B. die Strahlung unter 310 nm nicht durch, so dass z. B. ein Initiator, der bei dieser Wellenlänge aktiviert wird, erst nach der Entfernung der Opferfolie, ein anderer jedoch bereits vor deren Entfernung aktiviert werden kann, auch wenn jeweils gleiche Strahlungsquellen zum Einsatz kommen.

Die Verwendung von mindestens zwei Härtungsschritten, bevorzugt mindestens zwei Strahlungsquellen, davon besonders bevorzugt mindestens einer UV-Quelle, stellt sicher, dass der Beschichtungsstoff oder Klebstoff auch bei hoher Bahngeschwindigkeit vollständig bzw. weitgehend vollständig ausgehärtet ist. Die Erfinder haben herausgefunden, dass dies bei nur einem Härtungsschritt, insbesondere bei nur einer Strahlungshärtung, speziell bei nur einer UV-Quelle und Härtung durch die Deckfolie, nicht möglich ist. Bei nur einer Strahlungsquelle muss deren Leistung sehr hoch gewählt werden, was nachteilig für die Produktqualität ist. So kann es bei Härtung mit einer Lampe durch den dadurch bedingten sehr hohen

Energieeintrag in das Substrat dazu kommen, dass es zu einer Substratverformung kommt. Bei Härtung mit zwei Strahlenquellen kann die Leistung jeder einzelnen Quelle herabgeregelt werden, so dass die Verteilung der notwendigen Energiedosis auf mehrere Lampen zu einem ausgewogenen Temperaturhaushalt des Substrats führt und dieses dadurch plan bleibt.

Des Weiteren führt die Nachhärtung des Beschichtungsstoffes mit der 2. Strahlenquelle zu einem höheren C=C Umsatz und somit besserer Witterungsbeständigkeit. Es erfolgt eine vollständigere Aushärtung in kürzerer Zeit als mit einer Strahlenquelle. Insbesondere wenn die zweite Strahlenquelle nach Abziehen der Opferfolie angeordnet ist und somit keine Abschwächung der Strahlung durch die Opferfolie erfolgt, wurden besonders gute Ergebnisse erzielt.

Die erfindungsgemäße Apparatur ist bevorzugt derart ausgestaltet, dass die Anlösezeit durch die Regulierung der Fördergeschwindigkeit des Substrats oder durch die Positionierung der 1. Strahlenquelle, bevorzugt 1. UV Quelle. bzw. der Wärmequelle bei verzögerter thermischer Initiierung in Bezug auf die Stelle des 1. Kontakts des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs mit dem Substrat gesteuert werden kann. Dabei kann entweder die Position der 1. Strahlenquelle, bevorzugt 1. UV-Quelle bzw. der Wärmequelle und/oder die Position des 1. Kontakts des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs mit dem Substrat variiert werden.

Die erfindungsgemäßen Kompositmaterialien können zur Herstellung von mechanisch oder auch chemisch stark beanspruchten Teilen, Geräten und Objekten eingesetzt, wie beispielsweise

Teile Automobil im Innen- und Außenbereich wie Zierleisten, Tachoabdeckungen, Blenden, Außenspiegel, Säulenverkleidungen, Spiegeldreiecke etc., oder

Teile von elektronischen Geräten wie z. B. im Bereich Haushaltsgeräte oder Telekommunikation oder Informations- oder Unterhaltungstechnologie, wie insbesondere Handy, Computer-, Organizer, MP3 - Player- oder Fernseher-abdeckungen oder Displaysteile, insbesondere auch bei Touchscreens, oder

als Verscheibung(Verglasung, insbesondere bei Fahrzeugen (PKW, Nutzfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge, Helikopter etc.) oder bei Objekten wie z. B. Gebäuden oder bei Bildschirmen aller Art, oder

als Maschinenteile, z.B. Maschinengehäuse, Maschinenabdeckungen etc.,
5 oder

als Teile im Möbel- oder Laden- oder Messebau, oder

als Teile von thermischen Solaranlagen oder Photovoltaikanlagen, oder

oder als Gebrauchsgegenstände wie z. B. Bilderrahmen, Dekorationsartikel, Vitrinen etc..

10 Sie weisen zudem den Vorteil auf, dass sie besonders gut bedruckbar sind. Grund hierfür ist z.B. eine hohe erreichbare Oberflächenspannung von $> 36 \text{ mN/m}$ der ausgehärteten Schicht. Ferner lässt sich die gute Bedruckbarkeit dadurch erklären, dass im erfindungsgemäßen Verfahren keine oberflächenaktiven Additive im Lack
15 benötigt werden, da bei der Beschichtung keine Grenzfläche zwischen Lack und Luft gebildet wird. Somit findet auch keine Anreicherung für die Bedruckbarkeit schädlicher oberflächenaktiver Substanzen an der Oberseite der Beschichtung statt.

Die erfindungsgemäße Beschichtung löst sich auch bei starker Umformung des
20 fertigen Bauteils nicht vom Substrat, was ebenfalls ein großer Vorteil gegenüber dem Stand der Technik ist.

Meßmethoden

25 TEM-Aufnahmen zur Bestimmung der Schichtdicken bzw. der Dicken der einzelnen Phasen

Zur Visualisierung der Feinstruktur der Kratzfestbeschichtung und zur Bestimmung
30 der Schichtdicken der Mischphase und der äußeren Phase werden Dünnschnitte mittels

Ultramikrotom Leica UC7 angefertigt, unter Einsatz eines Diamantmessers des Typs
Diatome Histo HI 4254, Schnittwinkel der Klinge 45°, 130 nm Schnittdicke. Die
Schnitte sind dabei parallel zu den einzelnen Schichten des Komposits
durchzuführen, d.h. wenn die Schichten des Kompositmaterials waagerecht
angeordnet sind, ist auch der Schnitt waagerecht durchzuführen.

Bei Schnitten im 45° Winkel zur Kratzfestschicht bzw. senkrecht zur Kratzfestschicht
kann es zu Schnittartefakten (z. B. welligen Stauchungszonen) kommen, so dass die
einzelnen Schichten nicht mehr sauber erkannt werden können bzw. durch den
Druck des Messers auf die Schichten sich die Schichtdicken verändern. Um gute
Aufnahmen zu erhalten ist nach Möglichkeit ein neues oder völlig intaktes,
neuwertiges Diamantmesser zu verwenden.

Von den Dünnschnitten wurden TEM-Aufnahmen angefertigt.

Bestimmung der Kontakttemperatur

Diese wurde mittels Pyrometer (berührungsloser Infrarotthermometer) durchgeführt,
wobei der Meßpunkt 5 cm vor dem ersten Kontakt zwischen Substrat und
Beschichtungs- bzw. Klebstoff lokalisiert ist.

Nachfolgend soll die Erfindung mit Beispielen und Vergleichsbeispielen näher
erläutert werden, ohne dass hierdurch eine Begrenzung erfolgen soll.

Beispiel 1:

In Abbildung 2 wird beispielhaft eine Apparatur zur Durchführung der vorliegenden
Erfindung gezeigt. Dabei wird eine Formmasse mittels eines Extruders (1) extrudiert
und mittels mehrere Rollen und Walzen (2) ein Substrat (3) mit der gewünschten
Dicke erzeugt. Das Substrat kann falls nötig mittels der Heizeinrichtung (4) auf die
gewünschte Kontakttemperatur gebracht werden. Das Substrat wird somit zunächst

durch die Heizeinrichtung (4), hier IR-Lampen, und danach durch eine Oberflächenreinigungseinrichtung (5), bestehend aus Klebewalzen geführt. Parallel wird eine Opferfolie (6) von einer Rolle (7) abgewickelt und über mehrere Rollen, eine Reinigungseinheit und Klebewalzen, einer Dosiereinrichtung (9), bestehend aus einer Rakel für den Beschichtungsstoff, zugeführt. Mittels der Dosiereinrichtung (9) wird eine Seite der Opferfolie (6) mit dem Beschichtungsstoff oder Klebstoff beschichtet. Die beschichtete Opferfolie (6) wird mit dem Substrat (3) im Punkt (10) in Kontakt gebracht, wobei z. B. mittels der Heizeinrichtung (4) sichergestellt wird, dass die der Opferfolie zugewandte Oberfläche des Substrats (3) im Punkt (10) eine Kontakttemperatur von 80 bis 110°C aufweist. Mittels der Walzen (11) werden die Opferfolie (6) und das Substrat (3) mit dem dazwischen befindlichen Beschichtungsstoff zusammengedrückt. Die gewünschte Schichtdicke des Beschichtungsstoffs wird über die Regelung der Dosierung in der Einheit (9) sowie durch den Druck der Walzen (11) eingestellt. Das Komposit (12) aus Substrat (3), Opferfolie (6) und dazwischen befindlichem Beschichtungsstoff wird unter einer ersten UV-Quelle (13) durchgeführt, wo ein erster Härtungsschritt erfolgt. Danach wird die Opferfolie (6) abgezogen und auf die Rolle (14) aufgewickelt. Das von der Opferfolie (6) befreite und mit dem angehärteten Beschichtungsstoff beschichtete Substrat wird der zweiten UV-Quelle (16) zugeführt und die finale Härtung durchgeführt. Es folgt eine inline optische Qualitätskontrolle (17). Zum Schluss wird das beschichtete Substrat auf beiden Seiten mit einer Transportschutzfolie (18) beschichtet, die Folie mittels der Walzen (19) angedrückt, wodurch das fertige Produkt (20) erhalten wird.

Die Vorrichtungen (1) bis (4) befinden sich dabei in einem klimatisierten Reinraum nach ISO 14644-8. Die Teile (9) – (11) befinden sich dabei in einem klimatisierten Reinraum nach ISO 14644-7 und die Teile (6) (7) und (12) bis (17) befinden sich in einem weiteren klimatisierten Reinraum nach ISO 14644-8.

Beispiel 2:

Es wurden mittels der Apparatur gemäß Beispiel 1 verschiedene Versuche zur Kratzfestbeschichtung von PMMA- und Polycarbonat Substraten durchgeführt. Dabei

wurden die Anlösezeit, die Kontakttemperatur und die Leistung der UV-Lampe variiert. Die Qualität der beschichteten Platten wurde mittels der Kriterien Transmission, Gelbwert, Haze und Haftung der Beschichtung, jeweils nach 0, 1000, 2000, 3000 und 5000 h Bewitterung ermittelt.

5

Die Transmission wurde mit dem Hazeguard plus der Firma Byk-Gardner, nach ASTM D 1003, zu verschiedenen Zeitpunkten vor bzw. nach künstlicher Bewitterung, gemessen.

10

Der Gelbwert wurde mittels eines Varian Cary 5000 nach DIN 5036 zu verschiedenen Zeitpunkten vor bzw. nach künstlicher Bewitterung gemessen.

15

Der Haze wurde mit dem Hazeguard plus der Firma Byk-Gardner, nach ASTM D 1003, zu verschiedenen Zeitpunkten vor bzw. nach künstlicher Bewitterung, gemessen.

20

Die Haftung wurde per Gitterschnitt mit einem Gerät der Firma Erichsen, Model 295, nach DIN EN ISO 2409 gemessen. Je höher die Werte, desto schlechter ist die Haftung.

Die Bewitterung erfolgte im Xenontest nach DIN EN ISO 4892-2.

25

Als Formmasse zur Herstellung des Substrats wurde PLEXIGLAS®-Formmasse 7H verwendet. Das Substrat hatte eine Dicke von 3 mm und die Beschichtungsstoffschicht eine Dicke von 13 µm. Als Beschichtungsstoff wurde eine Mischung aus hexafunktionellem aliphatischem Urethanacrylat, Alkandioldiacrylat, Benztriazol-UV-Absorber, sterisch gehindertem Amin, Cyclohexylphenylketon, Acylphosphinoxid verwendet.

30

Als UV-Quellen wurden benutzt ein 50 cm breiter Fe-dotierter Strahler mit 150W/cm Leistung bei 100% Ausgangsleistung. Die Bahnbreite des Substrats betrug 400 mm.

Die weiteren Rahmenbedingungen und Ergebnisse finden sich in den nachfolgenden Tabellen 3 bis 5. Dabei wurden:

5 In Tabelle 3 wurde die Kontakttemperatur variiert, wobei die Leistung der UV-Lampe einmal 30% und 60% betrug.

In Tabelle 4 die Kontakttemperatur und die Leistung der UV-Lampe wie in D1 variiert wurden, jedoch die Anlösezeit jeweils 90 s betrug.

10 Tabelle 5 zeigt Beschichtungsversuche auf Polycarbonat bei unterschiedlichen Kontakttemperaturen.

Tabelle 3

Std	Parameter	Einheit	V1	E1	E2	E3	V2	E4	E5	E6	V3
	Substrat		PMMA XT	PMMA XT	PMMA XT	PMMA XT	PMMA XT	PMMA XT	PMMA XT	PMMA XT	PMMA XT
	Anlösezeit	Sec	30	30	30	30	30	30	30	30	163
	Temperatur Substrat	°C	60	80	90	100	60	80	90	100	70
	Leistung UV-Lampe	%	30	30	30	30	60	60	60	60	30
0	Transmission	%	91,2	91,99	91,96	91,98	91,99	91,97	91,98	91,98	92,06
1000	Transmission	%	91,3	92,04	92,04	92,01	91,99	92,03	92,03	91,98	92,16
2000	Transmission	%	92,6	93,33	92,49	92,07	93,94	94,23	93,38	92,08	93,84
3000	Transmission	%	92,5	94,62	94,69	93,29	95,12	95,33	95,21	93,41	94,58
0	Gelbwert		0,48	0,40	0,47	0,44	0,43	0,46	0,41	0,45	0,45
1000	Gelbwert		1,7	0,55	0,56	0,49	1,30	0,55	0,56	0,49	0,52
2000	Gelbwert			0,08	0,39	0,45		0,01	0,05	0,49	-0,25
3000	Gelbwert			1,47	1,02	-0,03		0,97	0,47	-0,02	2,93
0	Haze	%	0,38	0,32	0,32	0,28	0,35	0,17	0,17	0,34	0,15
1000	Haze	%	0,78	0,22	0,24	0,28	0,50	0,18	0,19	0,32	0,23
2000	Haze	%		0,25	0,22	0,27		0,25	0,22	0,3	1,36
3000	Haze	%		0,48	0,3	0,27		0,45	0,42	0,3	1,18
5000	Haze	%		1,36	0,86	0,71		1,39	0,8	0,8	1,53
0	Haftung	GT	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1000	Haftung	GT	5	0	0	0	5	0	0	0	0
2000	Haftung	GT		0	0	0		0	0	0	0
3000	Haftung	GT		0	0	0		0	0	0	1
5000	Haftung	GT		0	0	0		0	0	0	5

Tabelle 4:

Std		Einheit	E7	E8	E9	E10	E11
	Material		PMMA XT	PMMA XT	PMMA XT	PMMA XT	PMMA XT
	Anlösezeit	sec	90	90	90	90	90
	Temperatur Substrat	°C	80	90	100	80	90
	Leistung UV- Lampe	%	30	30	30	60	60
0	Transmission	%	91,94	91,93	91,92	91,95	91,97
1000	Transmission	%	91,97	92,01	92,02	92,03	92,06
2000	Transmission	%	92,64	92,53	92,96	92,38	92,35
3000	Transmission	%	92,13	94,89	94,03	94,86	94,74
5000	Transmission	%	95,3	95,4	95,05	95,22	95,48
0	Gelbwert		0,40	0,38	0,36	0,38	0,38
1000	Gelbwert		0,45	0,50	0,46	0,48	0,48
2000	Gelbwert		0,17	0,21	-0,04	0,17	0,17
3000	Gelbwert		0,3	-0,13	-0,32	-0,04	-0,22
5000	Gelbwert		0,19	0,19	0,39	1,18	0,58
0	Haze	%	0,26	0,22	0,20	0,25	0,25
1000	Haze	%	0,19	0,31	0,20	0,22	0,25
2000	Haze	%	0,24	0,24	0,37	0,33	0,34
3000	Haze	%	0,25	0,32	0,3	0,26	0,3
5000	Haze	%	0,51	0,49	0,48	2,43	0,47

Tabelle 5:

Std		Einheit	E13	E14	E15	V4
	Material		PC	PC	PC	PC
	Anlösezeit	sec	60	60	60	60
	Temperatur Substrat	°C	80	90	100	120
	Leistung UV-Lampe	%	30	30	30	30
0	Transmission	%	87,79	87,74	87,75	87,85
1000	Transmission	%	88,51	88,63	88,40	88,46
2000	Transmission	%	88,78	88,79	88,80	88,50
0	Gelbwert		1,38	1,38	1,41	1,43
1000	Gelbwert		1,46	1,41	1,45	1,49
2000	Gelbwert		1,61	1,53	1,56	1,82
0	Haze	%	0,37	0,35	0,32	0,45-
1000	Haze	%	0,43	0,38	0,34	0,73
2000	Haze	%	0,54	0,42	0,38	0,96

Aus Tabelle 3 erkennt man, dass die Transmission bei allen Versuchen in einem sehr guten Bereich von über 92% lag. Eine absolut unerwartete Besonderheit des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die, dass die Transmission nach Bewitterung sogar noch besser wird (siehe auch Tabellen 4 und 5 unten). D.h. die Beschichtung wird durch die Bewitterung nicht schlechter, so wie Beschichtungen des Standes der Technik, sondern besser. Dies ist ein signifikanter und nicht vorhersehbarer technischer Fortschritt gegenüber Verfahren und Produkten des Standes der Technik.

Man erkennt weiterhin, dass die Gelbwerte und der Haze bei Kontakttemperaturen zwischen 80 und 100 °C selbst nach 3000h Bewitterung hervorragend sind. Mit zunehmender Kontakttemperatur verbessern sich beide Parameter. Es wurde jedoch auch gefunden, dass bei zu hohen Kontakttemperaturen (in den Tabellen nicht gezeigt) die Haftung der Opferfolie zu stark war bzw. die Opferfolie nicht mehr abgezogen werden konnte. Hinsichtlich der Leistung der UV-Lampe hat sich gezeigt, dass sich eine erhöhte Leistung leicht positiv auf den Gelbwert auswirkt.

Hinsichtlich der Haftung zeigen die Vergleichsversuche V1, V2 und V3 im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Versuchen E1 bis E6, dass zu geringe Kontakttemperaturen, selbst bei sehr langen Anlösezeiten (siehe V3) zu ungenügender Haftung führen können. V4 zeigt, dass zu hohe Kontakttemperaturen ebenfalls negativ für den Haze und Gelbwert nach längerer Bewitterung sind.

Bei Vergleich der Tabellen 3 und 4 zeigt sich, dass eine Erhöhung der Anlösezeit zu deutlich besseren Transmissionen, Gelbwerten und Haze führt. Auch die Haftung wird verbessert. Wird die Anlösezeit jedoch zu lange gewählt (nicht in den Tabellen gezeigt), so kommt es zur Ausbildung von optischen Störstellen und einem schlechteren Haze.

Gemäß Tabelle 5, zeigen sich ähnliche Effekte bei Polycarbonat als Substrat wie bei PMMA.

Beispiel 3

Auf einem Substrat gemäß Beispiel 2 wurde ein Beschichtungsstoff gemäß Beispiel 2 in unterschiedlichen Schichtdicken aufgetragen. Es zeigte sich, dass bei einer Schichtdicke von 7 µm zahlreiche optische Defekte in der Deckschicht durch Fremdpartikel gefunden wurden. Bei Schichtdicken von 15 µm und insbesondere 20 µm wurden Oberflächen mit sehr guter bis hervorragender Qualität erhalten, siehe Abbildung 3.

Beispiel 4

Nachfolgend beschriebenen anwendungstechnischen Untersuchungen wurden an dem erfindungsgemäßen Kompositmaterialien durchgeführt:

Eine 2 mm dicke, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, mit einer kratz- und abriebfesten Beschichtung mit einem Taberwert von < 3% nach ASTM D1044, beschichtete PMMA Platte wurde einem thermischen Abkantttest (umformen um

einen Winkel von 90 °) unterzogen, dabei wurde festgestellt, dass sich diese Platte mit einem Radius von 20 mm abkanten lässt ohne dass Risse auftraten. Die erfindungsgemäßen Kompositmaterialien können somit mit deutlich kleineren Radien abgekantet werden als nach herkömmlichen Verfahren beschichtete Platten. Die belegt die besonders gute Verbindung zwischen Substrat und Beschichtung. In mehreren Tests konnte bestätigt werden, dass bei Abkantradien von Plattendicke $\times 10$ keine Risse auftraten.

Bei Verarbeitungstests wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Kompositmaterialien sehr gut gelasert, gesägt, poliert, und gebohrt werden können.

Auch im Hinblick auf das Brandverhalten wurden Fortschritte erzielt, so dass Entzünden der erfindungsgemäßen Kompositmaterialien im Vergleich mit dem reinen PMMA-Substrat deutlich verzögert werden konnte.

Bezugszeichenliste

- 1 Extruder
- 2 Extruderglättwerk (Rollen und Walzen)
- 3 Substrat
- 4 Heizeinrichtung, z. B. IR-Strahler
- 5 Oberflächenreinigungseinrichtung
- 6 Deckfolie
- 7 Deckfolienvorrat
- 8 Förder- bzw. Umlenkrollen bzw. Reinigungseinrichtung für Deckfolie bzw. Klebewalzen
- 9 Dosiereinrichtung für den Beschichtungsstoff bzw. Klebstoff
- 10 Meßpunkt Kontakttemperatur
- 11 Laminator bzw. Andruckwalzen
- 12 Kompositmaterial
- 13 1. UV-Quelle
- 14 Deckfolienaufnahme
- 15 Entfernung Deckfolie von beschichtetem Substrat
- 16 2. UV-Quelle
- 17 Qualitätskontrolleinrichtung
- 18 Schutzfolienvorrat
- 19 Andruckwalzen
- 20 Endprodukt

Ansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen inline Herstellung von beschichteten polymeren Substraten oder Laminaten, umfassend die Schritte
 - a. Bereitstellung eines Substrats aus einem polymeren Material
 - b. in Kontakt bringen des Substrats mit einem, bevorzugt mittels radikalischer Polymerisation, härtbaren Beschichtungsstoff oder Klebstoff
 - c. Abdecken des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs mit einer Deckfolie
 - d. Härtung des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffsdadurch gekennzeichnet, dass
 - die Härtung in mindestens zwei Härtungsschritten erfolgt, wobei der erste Härtungsschritt ein thermischer oder ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt ein UV-Härtungsschritt, ist und mindestens ein nachfolgender Härtungsschritt ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt ein UV-Härtungsschritt, ist,
 - für den Fall, dass der erste Härtungsschritt ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt ein UV-Härtungsschritt, bzw. ein thermischer Härtungsschritt mit verzögerter Initiierung ist, die Anlösezeit mindestens 10 s, bevorzugt 15 bis 240 s, besonders bevorzugt 20 bis 180 s und ganz besonders bevorzugt 30 bis 120 s beträgt, bzw.
 - für den Fall, dass eine spontane thermische Initiierung der Aushärtung beim ersten Kontakt zwischen Beschichtungs- bzw. Klebstoff stattfindet und dadurch der erste Härtungsschritt beginnt,
 - die Monomermischung des Beschichtungsstoff- bzw. Klebstoffs, bevorzugt die Kombination aus Initiator und Beschichtungsstoff- bzw. Klebstoffmonomeren und/oder die Konzentration des thermischen Initiators, und/oder

- die Verfahrensbedingungen, bevorzugt die Fördergeschwindigkeit des Substrats und/oder die Kontakttemperatur, derart gewählt werden, dass eine Mischphase aus Beschichtungs- bzw. Klebstoff und gelöstem Substratpolymer erhalten wird, deren Dicke zwischen 90 und 1%, bevorzugt zwischen 80 und 3% und ganz besonders bevorzugt zwischen 70 und 5%, der Gesamtschichtdicke der Deck- bzw. Klebeschicht entspricht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

die Kontakttemperaturen des Substrats für die jeweiligen Substratpolymere in den nachfolgenden Bereichen liegen:

Substratpolymer	Bevorzugte Kontakttemperatur	Besonders bevorzugte Kontakttemperatur	Ganz besonders bevorzugte Kontakttemperatur
PMMA basiertes Polymer	70 bis 110 °C	80 bis 110 °C	90 bis 100 °C
Polycarbonat basiertes Polymer	80 bis 130 °C	90 bis 120 °C	95 bis 110 °C
Styrol-Acrylnitril basiertes Copolymer (SAN)	65 bis 110 °C	70 bis 105 °C	80 bis 100 °C
Polyvinylchlorid basiertes Polymer (PVC)	60 bis 110 °C	70 bis 100 °C	75 bis 95 °C

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

die Kontakttemperatur und Anlösezeit für die jeweiligen Substratpolymere in den nachfolgend genannten Bereichen liegen:

Substratpolymer	Bevorzugte Kontakttemperatur und Anlösezeit	Besonders bevorzugte Kontakttemperatur und Anlösezeit	Ganz besonders bevorzugte Kontakttemperatur und Anlösezeit
PMMA basiertes Polymer	70 bis 110 °C und 15 bis 240 s	80 bis 110 °C und 20 bis 180 s	90 bis 100 °C und 30 bis 120 s
Polycarbonat basiertes Polymer	80 bis 130 °C und 15 bis 240 s	90 bis 120 °C und 20 bis 180 s	95 bis 110 °C und 30 bis 120 s
Styrol-Acrylnitril basiertes Copolymer (SAN)	65 bis 110 °C und 15 bis 240 s	70 bis 105 °C und 20 bis 180 s	80 bis 100 °C und 30 bis 120 s
Polyvinylchlorid basiertes Polymer (PVC)	60 bis 110 °C und 15 bis 200 s	70 bis 100 °C und 20 bis 120 s	75 bis 95 °C und 30 bis 90 s

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,

dass das Substrat in Schritt a) durch Extrusion einer Formmasse oder
durch eine kontinuierliche Gußpolymerisation erhalten wird

und/oder

dass das Substrat vor dem ersten Kontakt mit dem Beschichtungsstoff
bzw. dem Klebstoff, d.h. zwischen den Schritten a) und b), durch eine
geeignete Heizeinrichtung, bevorzugt einem IR-Strahler, erwärmt wird,
so dass die Kontakttemperatur gemäß Anspruch 2 oder 3 erreicht wird,

und/oder

dass mindestens die dem Beschichtungsstoff oder Klebstoff zugewandte Oberfläche des Substrats und/oder der Deckfolie vor dem ersten Kontakt mit dem Beschichtungsstoff bzw. dem Klebstoff, d.h. zwischen den Schritten a) und b), gereinigt wird

und/oder

dass der Beschichtungsstoff bzw. Klebstoff zunächst auf die Deckfolie aufgetragen und dann mit dem Substrat in Verbindung gebracht wird, d.h. die Schritte b) und c) gemeinsam ausgeführt werden

und/oder

dass der Beschichtungsstoff bzw. Klebstoff zunächst auf das Substrat aufgebracht und dann mit der Deckfolie bedeckt wird

und/oder

dass der Beschichtungsstoff bzw. Klebstoff zunächst sowohl auf das Substrat als auch auf die Deckfolie aufgetragen und dann beiden zusammengeführt wird

und/oder

nach dem ersten Zusammenbringen von Substrat, Beschichtungsstoff und Deckfolie der entstandene Komposit in einem Laminator oder zwischen Anpresswalzen, bevorzugt zwischen zwei Walzen, bevorzugt zwischen Walzen mit einer Shore-Härte A von 30 bis 100, verpresst wird,

und/oder

dass als Deckfolie eine Opferfolie verwendet wird, welche nach dem ersten oder einem weiteren Härtungsschritt d) in Schritt e) abgezogen wird

und/oder

dass eine inline optische Qualitätskontrolle in Schritt f) nach Abschluss der Schritte d) oder e) durchgeführt wird.

und/oder

dass je nach dem, ob die Deckfolie abgezogen oder ein Laminat hergestellt wird, nach Abschluss der Schritte d) oder d) und e) oder d)

und f) oder d) und e) und f) in Schritt g) zumindest eine Oberfläche des erhaltenen Produkts mit einer abziehbaren Schutzfolie beschichtet wird und/oder

dass die Schritte a) bis d) oder a) bis e) oder a) bis f) unter Reinraum- und/oder klimatisierten Bedingungen durchgeführt werden

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

dass bei Verwendung einer Opferfolie zumindest ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt ein UV-Härtungsschritt, durch die Opferfolie und/oder das Substrat und zumindest ein weiterer Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt ein weiterer UV-Härtungsschritt, nach Entfernung der Opferfolie erfolgen

oder

dass bei Verwendung einer Opferfolie zumindest ein thermischer Härtungsschritt unter der Opferfolie und zumindest ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt zumindest ein UV-Härtungsschritt, nach Entfernung der Opferfolie durchgeführt wird

oder

dass bei Verwendung einer nicht hinreichend strahlungsdurchlässigen, insbesondere nicht hinreichend UV-durchlässigen, Opferfolie zumindest ein thermischer Härtungsschritt unter der Opferfolie und zumindest ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt zumindest ein UV-Härtungsschritt, nach Entfernung der Opferfolie durchgeführt wird

oder

dass bei Verwendung einer nicht hinreichend strahlungsdurchlässigen, insbesondere nicht hinreichend, UV-durchlässigen Opferfolie zumindest ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt zumindest ein UV-Härtungsschritt, unter der Opferfolie durch das Substrat und zumindest ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt zumindest ein UV-Härtungsschritt, nach Entfernung der Opferfolie durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass zumindest zwei Strahlungshärtungsschritte, bevorzugt zumindest
mit einem UV-Härtungsschritt, bei unterschiedlichen Energieeinträgen
der Strahlungsquellen bzw. bei UV-Quellen bei unterschiedlichen
Wellenlängen des UV-Lichts, durchgeführt werden
und/oder
dass als UV-Quelle mindestens eine UV-Lampe oder mindestens eine
LED verwendet wird
und/oder
dass als UV-Quelle mindestens eine UV-Lampe mit einer regelbaren
Leistung von $> 100 \text{ W/cm}$ und/oder mindestens eine nachgeschaltete
UV-Lampe mit einer regelbaren Leistung von $> 80 \text{ W/cm}$ verwendet
werden
und/oder
dass zumindest ein Hg-Strahler mit Eisen- oder Galliumdotierung
verwendet wird, wobei der Beschichtungsstoff oder Klebstoff einen
Photoinitiator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
Acylphosphinoxiden und- blends, Benzildimethylketal, Alpha-
Aminoketone umfasst, und zumindest ein nachgeschalteter Hg-Strahler
mit oder ohne Eisen- oder Galliumdotierung verwendet wird, wobei der
Beschichtungsstoff oder Klebstoff einen Photoinitiator, ausgewählt aus
der Gruppe, bestehend aus Alpha-Hydroxyketonen und –blends,
umfasst.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Anlösezeit durch die Fördergeschwindigkeit des Substrats
oder durch die Positionierung der 1. Strahlungsquelle, bevorzugt der 1.
UV Quelle in Bezug auf die Stelle des 1. Kontakts des
Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs mit dem Substrat gesteuert wird,
und/oder

dass die Fördergeschwindigkeit des Substrats im Bereich von 0,1 bis 10 m/min liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,

dass es sich bei dem Substrat um einen thermoplastischen Kunststoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polymethylmethacrylat, Poly(meth)acrylimide, Polyacrylnitril, Polystyrol, Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyvinylchloride bzw. Mischungen davon, sowie Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Styrol-Butadien-Copolymere, Styrol-Maleinsäure-Copolymere, (Meth)acrylat-Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Polymethylmethacrylat-Copolymere handelt,

und/oder

dass das Substrat eine Dicke im Bereich von 10 µm bis 500 mm, bevorzugt 20 µm bis 100 mm, besonders bevorzugt 30 µm bis 50 mm und ganz besonders bevorzugt 50 µm bis 25 mm aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,

dass der Beschichtungsstoff oder Klebstoff zumindest zwei bei unterschiedlichen Wellenlängen aktivierbare Photoinitiatoren umfasst

und/oder

dass der Beschichtungsstoff oder Klebstoff mindestens einen thermisch aktivierbaren Initiator und mindestens einen Photoinitiatoren umfasst

und/oder

dass die Beschichtungsstoffschicht oder die Klebstoffschicht eine Schichtdicke, gemessen 20 cm nach dem Laminatorspalt, von 3 µm, bevorzugt 5 bis 100 µm, besonders bevorzugt 5 bis 80 µm, ganz besonders bevorzugt 7 bis 70 µm, speziell bevorzugt 10 bis 60 µm und ganz speziell bevorzugt 10 bis 40 µm aufweist

und/oder

dass der Beschichtungsstoff eine dynamische Viskosität im Bereich von 50 bis 10000 mPa*s bei 25°C, bevorzugt im Bereich von 200 bis 5000 mPa*s bei 25°C aufweist,

und/oder

dass der Klebstoff eine dynamische Viskosität bevorzugt im Bereich von 100 bis 20000 mPa*s bei 25°C, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 10000 mPa*s bei 25°C aufweist.

10. Apparatur zur kontinuierlichen inline Herstellung von beschichteten polymeren Substraten oder Laminaten, umfassend

- I. eine Einrichtung zur Bereitstellung eines Substrats aus einem polymeren Material
- II. eine Einrichtung zur Bereitstellung einer Deckfolie
- III. eine Einrichtung zur Beschichtung des Substrats mit einem, bevorzugt mittels radikalischer Polymerisation, härtbaren Beschichtungsstoff oder Klebstoff

dadurch gekennzeichnet,

- dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass der auf das Substrat aufgetragene Beschichtungsstoff oder Klebstoff in der Apparatur mit einer Deckfolie abgedeckt wird,
- dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass die Härtung des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs in mindestens zwei Härtungsschritten erfolgt,
- dass die Apparatur mindestens eine Strahlungsquelle, bevorzugt mindestens eine UV-Quelle umfasst, die derart angeordnet ist, dass sie eine auf den ersten Härtungsschritt folgenden Härtungsschritt initiiert,
- dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass die Kontakttemperatur variiert werden kann,
- dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass die Anlösezeit, im Falle der Durchführung des ersten Härtungsschrittes mittels

Strahlungshärtung, bevorzugt UV-Härtung, oder verzögert initiiertes thermischer Härtung, mindestens 10 s. beträgt.

11. Apparatur nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass es sich bei der Einrichtung zur Bereitstellung des Substrats um einen Extruder, bevorzugt einen Einschneckenextruder, handelt,

und/oder

dass die Apparatur eine geeignete Heizeinrichtung, bevorzugt einem IR-Strahler, umfasst, durch die das Substrat vor dem ersten Kontakt mit dem Beschichtungsstoff bzw. dem Klebstoff, erwärmt wird, so dass die Kontakttemperatur gemäß Anspruch 1 erreicht wird,

und/oder

dass die Apparatur eine geeignete Reinigungseinrichtung, bevorzugt Klebewalzen und/oder Bürstensysteme und/oder Corona-Vorbehandlung und/oder Einrichtungen zum Abblasen mit ionisierter Luft, umfasst, durch die mindestens die dem Beschichtungsstoff oder Klebstoff zugewandte Oberfläche des Substrats und der Deckfolie vor dem ersten Kontakt mit dem Beschichtungsstoff bzw. dem Klebstoff, gereinigt wird

und/oder

dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass der Beschichtungsstoff bzw. Klebstoff zunächst auf die Deckfolie aufgetragen und dann mit dem Substrat in Verbindung gebracht wird,

und/oder

dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass nach dem ersten Zusammenbringen von Substrat, Beschichtungsstoff und Deckfolie der entstandene Komposit in einem Laminator oder zwischen Anpresswalzen, bevorzugt zwischen mindestens zwei Walzen, bevorzugt zwischen Walzen mit einer Shore-Härte A von 30 bis 100, verpresst wird

und/oder

dass die Apparatur eine Heizquelle, bevorzugt einen IR-Strahler, nach dem Kontaktpunkt von Beschichtungsstoff bzw. Klebstoff und Substrat, bevorzugt nach dem Laminator, umfasst

und/oder

dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass die als Deckfolie verwendete Opferfolie nach dem ersten oder einem weiteren Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt UV-Härtungsschritt, abgezogen wird

und/oder

dass die Apparatur eine inline optische Qualitätskontrolle, bevorzugt in Form von einer Kamera- und Detektionssystems für optische Fehler umfasst, welche bevorzugt derart angeordnet ist, dass die Qualitätskontrolle in Schritt f) nach Abschluss der Schritte d) oder e) durchgeführt wird

und/oder

dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass zumindest eine Oberfläche des erhaltenen Produkts mit einer abziehbaren Schutzfolie beschichtet wird, wobei die Beschichtungseinrichtung mit der Schutzfolie bevorzugt derart angeordnet ist, dass je nach dem, ob die Deckfolie abgezogen oder ein Laminat hergestellt wird, die Schutzfolie nach Abschluss der Schritte d) oder d) und e) oder d) und f) oder d) und e) und f) in Schritt g) aufgebracht wird.

und/oder

dass Apparatur derart ausgestaltet ist, dass die Schritte a) bis d) oder a) bis e) oder a) bis f) unter Reinraum- und/oder klimatisierten Bedingungen durchgeführt werden.

12. Apparatur nach Anspruch 10 oder 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Strahlungsquellen, bevorzugt die UV-Quellen, in der Apparatur derart angeordnet sind, dass bei Verwendung einer Opferfolie zumindest ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt mindestens ein UV-

- Härtungsschritt durch die Deckfolie und/oder durch das Substrat und
zumindest ein Strahlungshärtungsschritt, bevorzugt mindest ein UV-
Härtungsschritt, nach Entfernung der Deckfolie erfolgt
und/oder
dass die Apparatur eine Heizquelle zur Initiierung des ersten
Härtungsschrittes umfasst
und/oder
dass die Apparatur zumindest zwei Strahlungsquellen, bevorzugt
mindestens zwei UV-Quellen, mit unterschiedlichen Energieeinträgen
der Strahlungsquellen bzw. bei mindestens zwei UV-Quellen mit
unterschiedlichen Wellenlängen des UV-Lichts umfasst,
und/oder
dass als UV-Quellen mindestens zwei UV-Lampen verwendet werden
und/oder
dass als UV-Quellen mindestens eine UV- Lampe mit einer regelbaren
Leistung von $> 100 \text{ W/cm}$ und mindestens eine nachgeschaltete UV-
Lampe mit einer regelbaren Leistung von $> 80 \text{ W/cm}$ verwendet
werden
und/oder
dass als UV-Quelle zumindest ein Hg-Strahler mit Eisen- oder
Galliumdotierung zumindest ein nachgeschalteter Hg-Strahler mit oder
ohne Eisen- oder Galliumdotierung, verwendet wird.

13. Apparatur nach einem der Ansprüche 10 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass, im Falle der
Durchführung des ersten Härtungsschrittes per Strahlungshärtung,
bevorzugt per UV-Härtung, die Anlösezeit durch die Regulierung der
Fördergeschwindigkeit des Substrats oder durch die Positionierung der
1. Strahlungsquelle, bevorzugt der 1. UV Quelle in Bezug auf die Stelle
des 1. Kontakts des Beschichtungsstoffs oder Klebstoffs mit dem

Substrat gesteuert wird, bevorzugt derart, dass die Anlösezeit im Bereich von mehr als 10 s, bevorzugt von 15 bis 240 s, besonders bevorzugt 20 bis 180 s und ganz besonders bevorzugt 30 bis 120 s, variiert werden kann,

und/oder

dass die Apparatur derart ausgestaltet ist, dass die Fördergeschwindigkeit des Substrats im Bereich von 0,1 m/min bis 10 m/min liegt.

14. Apparatur nach einem der Ansprüche 10 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein Substrat eine Dicke von 10 μm bis 500 mm, bevorzugt 20 μm bis 100 mm, besonders bevorzugt 30 μm bis 50 mm und ganz besonders bevorzugt 50 μm bis 25 mm bereitgestellt wird.

15. Kompositmaterial umfassend eine Deckschicht und ein Substrat oder ein

Substrat, eine Klebeschicht und einer weiteren auf der Klebeschicht angeordneten Schicht,

dadurch gekennzeichnet,

dass in der Deck- bzw. Klebeschicht eine Phasengrenze zwischen einer äußeren Phase, mit geringem Anteil an gelöstem Substratpolymer, und einer Mischphase, mit einem gegenüber der äußeren Phase erhöhten Anteil an gelöstem Substratpolymer, existiert und dass es eine Phasengrenze zwischen der Mischphase und dem Substrat aufweist.

16. Kompositmaterial nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Dicke der äußeren Phase zwischen 30 und 95%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 90 % und ganz besonders bevorzugt zwischen 50 und 80% der Gesamtdicke der Deck- bzw. Klebeschicht und die Dicke der Mischphase entsprechend zwischen 70 und 5%, bevorzugt zwischen 60 und 10% und ganz besonders bevorzugt zwischen 50 und 20% ausmachen, wobei die

beiden Phasen in Summe 100% der Gesamtschichtdicke der Deck- bzw. Klebeschicht ergeben.

Abbildung 1

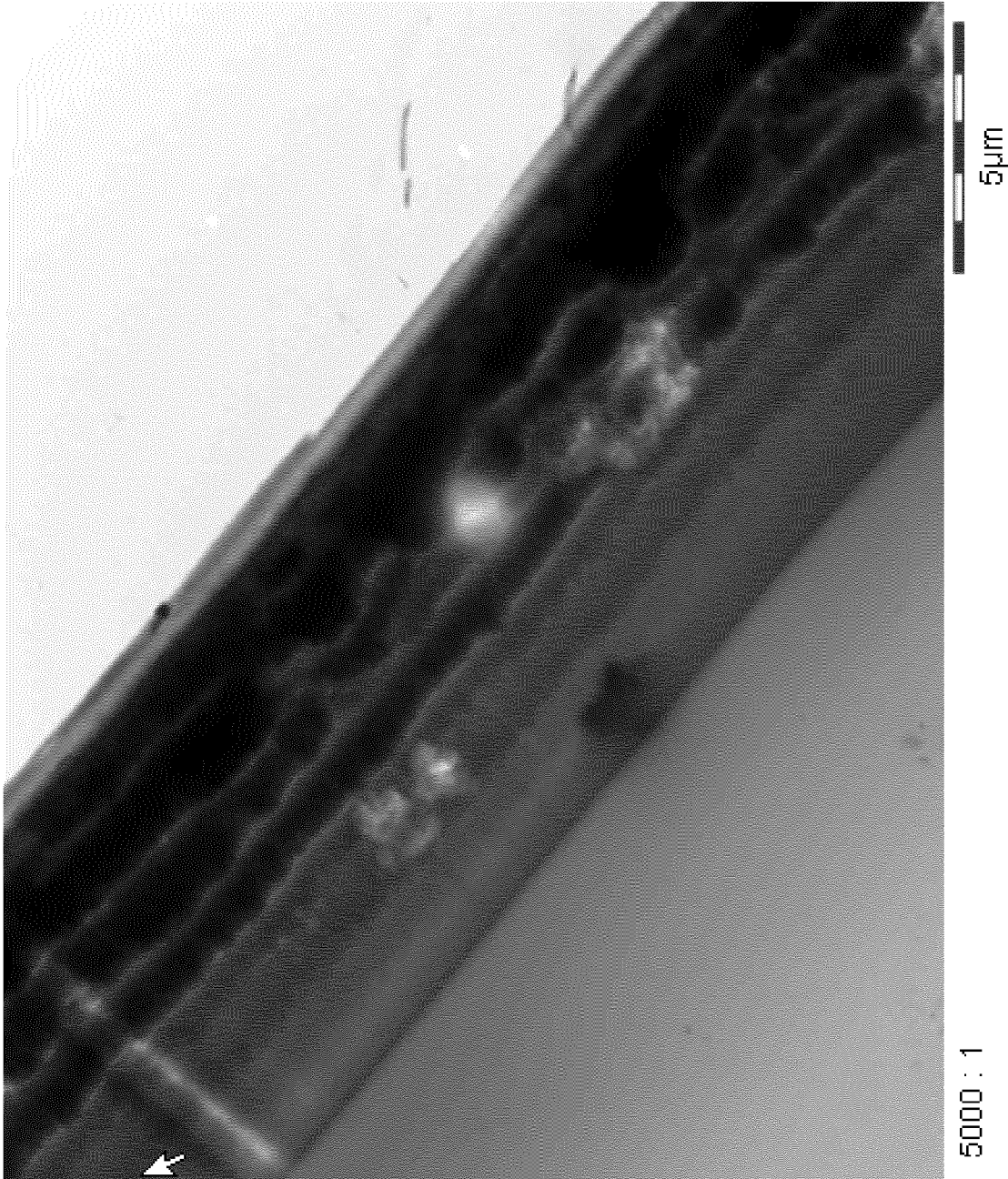


Abbildung 2

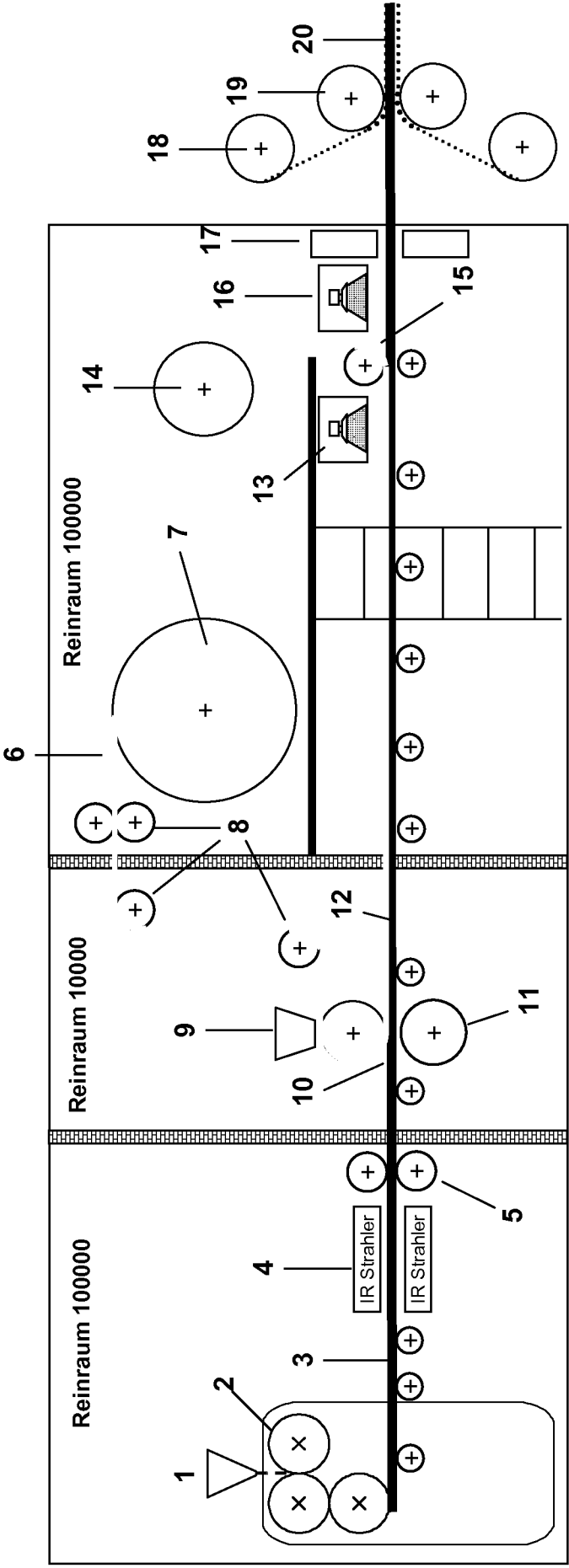
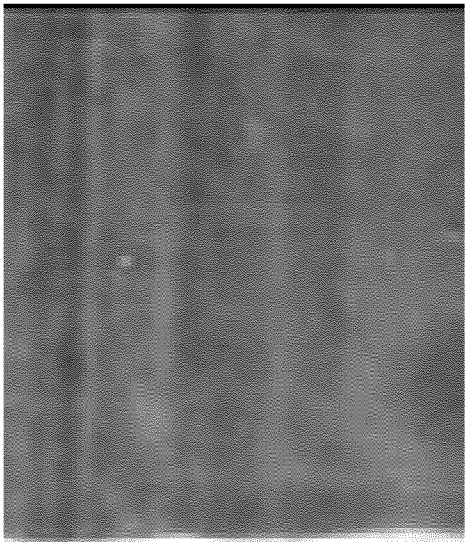
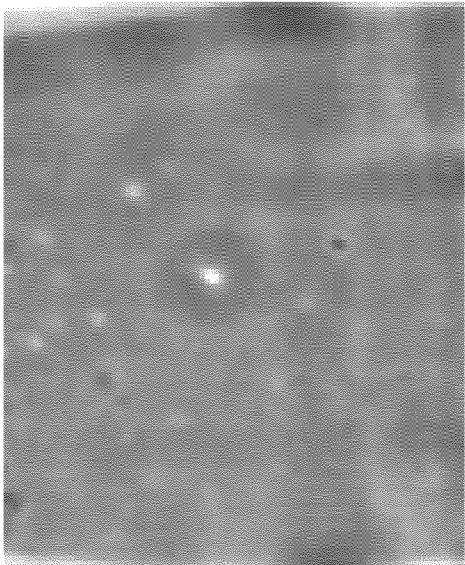


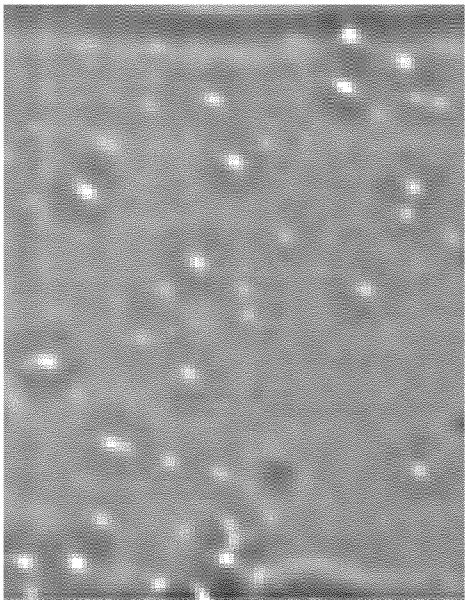
Abbildung 3:



20 μm



15 μm



7 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/061388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F2/48 C09D4/00 C09J7/04
ADD.

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)

C08F C09D C08J

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 331 087 A2 (MITSUBISHI RAYON CO [JP]) 6 September 1989 (1989-09-06) cited in the application page 3, line 54 - line 58 claims	1-16
Y	JP 2004 130540 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 30 April 2004 (2004-04-30) cited in the application claims	1-16
Y	WO 02/053298 A2 (BASF AG [DE]; JAWOREK THOMAS [DE]; SCHWALM REINHOLD [DE]; KOENIGER RAI) 11 July 2002 (2002-07-11) page 7, line 13 - line 25 page 32, line 36 - line 46 claims	1-16
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

16 July 2012

Date of mailing of the international search report

23/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Kaumann, Edgar

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/061388

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 100 688 A2 (MITSUI PETROCHEMICAL IND [JP]) 15 February 1984 (1984-02-15) page 12, line 5 - line 12 page 17, line 23 - line 31 claims -----	1-16
A	US 4 234 399 A (MCDOWELL JOHN R ET AL) 18 November 1980 (1980-11-18) page 12, line 8 - line 62 claims -----	1-16
A	WO 03/018661 A1 (STAHL INT BV [NL]; HESSELMANS LAURENTIUS CORNELIS [NL]; VAN DEN GOORBE) 6 March 2003 (2003-03-06) sentence 7 - sentence 36 claims -----	1-16
A	EP 0 551 693 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 21 July 1993 (1993-07-21) cited in the application abstract -----	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/061388

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0331087	A2	06-09-1989	AU 3084089 A 31-08-1989
		EP 0331087 A2	06-09-1989
JP 2004130540	A	30-04-2004	JP 4161182 B2 08-10-2008
		JP 2004130540 A	30-04-2004
WO 02053298	A2	11-07-2002	AT 395985 T 15-06-2008
		DE 10100170 A1	11-07-2002
		EP 1368134 A2	10-12-2003
		US 2004142115 A1	22-07-2004
		WO 02053298 A2	11-07-2002
EP 0100688	A2	15-02-1984	DE 3371094 D1 27-05-1987
		EP 0100688 A2	15-02-1984
		JP 1788797 C	10-09-1993
		JP 3024505 B	03-04-1991
		JP 59025840 A	09-02-1984
		US 4526920 A	02-07-1985
US 4234399	A	18-11-1980	NONE
WO 03018661	A1	06-03-2003	AU 2002313609 A1 10-03-2003
		BR 0212025 A	03-08-2004
		EP 1423446 A1	02-06-2004
		JP 2005501148 A	13-01-2005
		KR 20040039297 A	10-05-2004
		MX PA04001550 A	14-05-2004
		NL 1018796 C2	25-02-2003
		US 2005003093 A1	06-01-2005
		WO 03018661 A1	06-03-2003
		ZA 200400795 A	13-10-2004
EP 0551693	A1	21-07-1993	DE 69222140 D1 16-10-1997
		DE 69222140 T2	09-04-1998
		EP 0551693 A1	21-07-1993

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08F2/48 C09D4/00 C09J7/04
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08F C09D C08J

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 331 087 A2 (MITSUBISHI RAYON CO [JP]) 6. September 1989 (1989-09-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 54 - Zeile 58 Ansprüche	1-16
Y	JP 2004 130540 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 30. April 2004 (2004-04-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-16
Y	WO 02/053298 A2 (BASF AG [DE]; JAWOREK THOMAS [DE]; SCHWALM REINHOLD [DE]; KOENIGER RAI) 11. Juli 2002 (2002-07-11) Seite 7, Zeile 13 - Zeile 25 Seite 32, Zeile 36 - Zeile 46 Ansprüche	1-16
	----- -/-	



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaumann, Edgar

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 100 688 A2 (MITSUI PETROCHEMICAL IND [JP]) 15. Februar 1984 (1984-02-15) Seite 12, Zeile 5 - Zeile 12 Seite 17, Zeile 23 - Zeile 31 Ansprüche -----	1-16
A	US 4 234 399 A (MCDOWELL JOHN R ET AL) 18. November 1980 (1980-11-18) Seite 12, Zeile 8 - Zeile 62 Ansprüche -----	1-16
A	WO 03/018661 A1 (STAHL INT BV [NL]; HESSELMANS LAURENTIUS CORNELIS [NL]; VAN DEN GOORBE) 6. März 2003 (2003-03-06) Satz 7 - Satz 36 Ansprüche -----	1-16
A	EP 0 551 693 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 21. Juli 1993 (1993-07-21) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/061388

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0331087	A2	06-09-1989	AU 3084089 A 31-08-1989
		EP 0331087 A2	06-09-1989
JP 2004130540	A	30-04-2004	JP 4161182 B2 08-10-2008
		JP 2004130540 A	30-04-2004
WO 02053298	A2	11-07-2002	AT 395985 T 15-06-2008
		DE 10100170 A1	11-07-2002
		EP 1368134 A2	10-12-2003
		US 2004142115 A1	22-07-2004
		WO 02053298 A2	11-07-2002
EP 0100688	A2	15-02-1984	DE 3371094 D1 27-05-1987
		EP 0100688 A2	15-02-1984
		JP 1788797 C	10-09-1993
		JP 3024505 B	03-04-1991
		JP 59025840 A	09-02-1984
		US 4526920 A	02-07-1985
US 4234399	A	18-11-1980	KEINE
WO 03018661	A1	06-03-2003	AU 2002313609 A1 10-03-2003
		BR 0212025 A	03-08-2004
		EP 1423446 A1	02-06-2004
		JP 2005501148 A	13-01-2005
		KR 20040039297 A	10-05-2004
		MX PA04001550 A	14-05-2004
		NL 1018796 C2	25-02-2003
		US 2005003093 A1	06-01-2005
		WO 03018661 A1	06-03-2003
		ZA 200400795 A	13-10-2004
EP 0551693	A1	21-07-1993	DE 69222140 D1 16-10-1997
		DE 69222140 T2	09-04-1998
		EP 0551693 A1	21-07-1993