

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

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

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



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/175289 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**C23C 30/00** (2006.01) **C23C 16/02** (2006.01)  
**B32B 15/09** (2006.01) **B32B 7/00** (2006.01)  
**F24J 2/10** (2006.01) **B32B 33/00** (2006.01)  
**B32B 27/06** (2006.01) **G02B 5/08** (2006.01)  
**C23C 14/02** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/060074

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Mai 2012 (30.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2011 077 878.0 21. Juni 2011 (21.06.2011) 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): **NUMRICH, Uwe**  
[DE/DE]; Schillerstraße 37a, 64846 Groß-Zimmern (DE).  
**SCHMIDT, Arne** [DE/DE]; Wienerstraße 58, 64287  
Darmstadt (DE). **STEINFELS, Christoph** [DE/DE];  
Gross-Gerauer-Str. 35, 64331 Weiterstadt (DE). **BALK,**  
**Sven** [NL/DE]; Martin-May-Str. 5, 60594 Frankfurt (DE).  
**OLBRICH, Michael** [DE/DE]; Händelstraße 8, 63791  
Karlstein (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)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: POLYMERIC SUBSTRATE MATERIAL FOR PHYSICAL AND CHEMICAL VAPOR DEPOSITION PROCESSES, CONTAINING AN ADHESION-PROMOTING POLYMERIC LAYER, AND THE USE THEREOF FOR PRODUCING CONCENTRATORS OF SOLAR RADIATION

(54) Bezeichnung : POLYMERES SUBSTRATMATERIAL FÜR PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE VAPOR DEPOSITION-PROZESSE, EINE HAFTVERMITTELNDE POLYMERE SCHICHT ENTHALTEND, UND DESSEN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON KONZENTRATOREN SOLARER STRAHLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a composite molded body and to the use thereof for concentrating solar radiation in solar reflectors against the background of ensuring the required reflection of solar radiation (total solar reflection) in the most sustainable manner possible. The invention relates in particular to a novel substrate material and to coating the same by means of a physical and/or vapor deposition process (PVD/CVD process), for example, and to an adhesion-promoting polymeric layer contained in the composite body. The adhesion-promoting layer assures a lastingly bonding coatability of the reflective coating and an extended service life of the composite molded body.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Verbundformkörper und dessen Anwendung zur Konzentration Solarer Strahlung in Solarreflektoren unter dem Hintergrund der möglichst nachhaltigen Gewährleistung der geforderten Reflektion solarer Strahlung (total solar reflection). Insbesondere betrifft die Erfindung ein neuartiges Substratmaterial und dessen Beschichtung mittels z.B. eines Physical und/oder Chemical Vapor Deposition Prozess (PVD/CVD-Prozess), sowie eine im Verbundkörper enthaltene, haftvermittelnde polymere Schicht. Die haftvermittelnde Schicht gewährleistet dabei eine dauerhaft haftfeste Beschichtbarkeit der reflektierenden Beschichtung und eine Verlängerung der Lebensdauer des Verbundformkörpers.



**Polymeres Substratmaterial für physikalische und chemische Vapor Deposition-Prozesse, eine haftvermittelnde polymere Schicht enthaltend, und dessen Verwendung zur Herstellung von Konzentratoren solarer Strahlung**

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft einen Verbundformkörper und dessen Anwendung zur Konzentration Solarer Strahlung in Solarreflektoren unter dem Hintergrund der möglichst nachhaltigen Gewährleistung der geforderten Reflektion solarer Strahlung (total solar reflection).

- Insbesondere betrifft die Erfindung ein neuartiges Substratmaterial und dessen
- 10 Beschichtung mittels z.B. eines Physical und/oder Chemical Vapor Deposition Prozess (PVD/CVD-Prozess), sowie eine im Verbundkörper enthaltene, haftvermittelnde polymere Schicht. Die haftvermittelnde Schicht gewährleistet dabei eine dauerhaft haftfeste reflektierende Beschichtung und eine Verlängerung der Lebensdauer des Verbundformkörpers.

15 Stand der Technik

- Polymere Verbundformkörper in Solarreflektoren nach dem Stand der Technik weisen Nachteile in Bezug auf eine ausreichende Witterungsbeständigkeit und Abbau durch ultraviolette (UV-)Strahlung auf. Insbesondere für Außenanwendungen bestehen jedoch hohe Anforderungen an solche Folien bezüglich Beständigkeit und
- 20 Resistenz gegenüber UV-Strahlung und sonstigen Witterungseinflüssen. Diese Ansprüche bestehen insbesondere in Hinblick auf Formbeständigkeit, den Reflexionsgrad im sichtbaren bzw. im näheren Infrarot-Spektrum und das äußere Erscheinungsbild.

- Das für „Solarthermie“ relevante Wellenlängenspektrum der solaren Strahlung reicht
- 25 von 300 nm bis 2500 nm. Der Bereich unter 400 nm, insbesondere unter 375 nm sollte zur Verlängerung der Lebensdauer der polymeren Verbundformkörper jedoch ausgefiltert werden, so dass der „Wirksame Wellenlängenbereich“ von 375 nm bzw. von 400 nm bis 2500 nm bestehen bleibt.

Der Reflexionsgrad der Verbundformkörper in der Verwendung als flexible Spiegelfolie wird bestimmt durch die Qualität und die Beständigkeit. Ein solches Laminat kann beispielsweise durch Vakuumbedampfen einer flexiblen Polymerfolie (Trägerfolie) mit einer dünnen Silberschicht hergestellt werden. Begründet durch den gegenüber anderen Metallen besonders hohen Reflexionsgrad im relevanten Wellenlängenbereich ist Silber das für diese Anwendung bevorzugte Metall. Um die polymere Trägerfolie und optional die Silberschicht gegenüber äußeren Einflüssen zu schützen, wird sie zusätzlich mit einer Schutzschicht überzogen. Zweck dieser Schutzschicht, bei der es sich in der Regel um eine Deckfolie zur Oberflächenvergütung handelt, ist der Schutz vor mechanischem Abrieb, Witterungseinflüssen und Abbau durch UV-Strahlung.

In US 4,307,150 wird ein solches Schutzsystem für Aluminiumspiegel beschrieben. Als Trägerfolie wird ein PET-Laminat verwendet, das mit Aluminium bedampft wird und durch Aufkleben einer (Meth)acrylat-Folie gegen Korrosion und Witterungseinflüsse geschützt wird. Ein expliziter UV-Schutz ist nicht berücksichtigt.

Eine Silberbedampfung ist gegenüber einer Aluminiumschicht aufgrund des höheren Reflektionsgrades deutlich besser zur Konstruktion solcher Spiegel geeignet. Die Verwendung von Silber wird in US 4,645,714 beschrieben. Silber hat im Prinzip jedoch zwei Nachteile. Zum einen sind insbesondere dünne Silberschichten besonders Korrosionsempfindlich. Aus diesem Grund müssen Schutzschichten bzw. -lamine besonders dicht sein. Andernfalls reichen kleine Löcher oder unzureichende Dichtigkeit am Rand des Laminats, um eine ungewünschte Oxidation hervorzurufen. Zum anderen haben sowohl Silber als auch Aluminium eine Absorptionslücke im Spektralbereich des ultravioletten Lichts (300 – 400 nm), insbesondere im Bereich um eine Wellenlänge von 320 nm, der ein wichtiger Bestandteil des Sonnenlichts ist. Die Durchlässigkeit ist insbesondere bei sehr dünnen Schichten gegeben. Diese kurzwellige Strahlung ist vor allem bei einer längeren Exposition, wie sie im Anwendungsfeld von Solarspiegeln gegeben ist, schädlich für die Trägerfolie sowie die Silber-Metallspiegelschicht, insbesondere für zumeist verwendete Polyesterfolien oder -lamine bzw. die zur Laminatherstellung

verwendeten Kleber. Es kann zur Blasenbildung und damit zur Verformung und zur Reduzierung des Reflektionsgrades kommen.

Inhibitoren zur Korrosionsvermeidung und UV-Absorptionsreagenzien können zum besseren Schutz in die oben aufgeführte Schutzfolie eingebracht werden. Die

- 5 zumeist verwendeten Inhibitoren haben jedoch den Nachteil, selbst nur eine verminderte Witterungs- oder sogar UV-Stabilität aufzuweisen und nach einiger Zeit zu Verfärbungen zu führen. Letztere reduzieren jedoch die Reflektion in anderen Spektralbereichen und damit den Wirkungsgrad der Solaranlage.

UV-Absorber dagegen alleine tragen nicht zum Korrosionsschutz der

- 10 Silberbeschichtung bei, sondern verhindern nur eine witterungsbedingte Alterung des Polyesterlaminats. Um einen optimierten Schutz zu erhalten werden demnach beide Komponenten – Inhibitor und UV-Absorber - voneinander getrennt.

In US 4,645,714 werden dazu zwei getrennte (Meth)acrylat basierte Beschichtungen aufgetragen. Polymethacrylate weisen gegenüber Polyestern eine deutlich höhere

- 15 UV-Beständigkeit auf. Dafür können Poly(meth)acrylate aufgrund der thermischen Instabilität sowie Labilität, z.B. gegenüber prozessbedingt emittierten kurzwelligen UV-Strahlen, nicht direkt mittels CVD- oder PVD-Verfahren beschichtet werden. Die äußere enthält den UV-Absorber, die innere den Inhibitor. Durch diesen Aufbau wird die innere durch die äußere Schicht geschützt und es treten in deutlich verringertem

- 20 Maße Verfärbungen auf. Die Inhibitor-Schicht wird dabei direkt auf der Silberbedampfung aufgetragen. Die zweite, den UV-Absorber enthaltende Schicht wiederum über diese erste Schicht. Als Polyesterlaminat wird eine zweischichtige, durch Coextrusion hergestellte PET-Folie verwendet, wobei die eine Schicht ein Gleitmittel zur Verbesserung der Flexibilität enthält und die andere, mit Silber

- 25 bedampfte Schicht, kein Gleitmittel enthält, um eine möglichst glatte Oberfläche zu gewährleisten. Die nicht beschichtete Seite des Polyesterlaminats wiederum ist mit einem PSA (pressure sensitive adhesive bzw. Haftklebstoff) auf Basis eines Isooctylacrylat-Acrylamid-Copolymers beschichtet. Diese Beschichtung kann z.B. mit einer siliconbeschichteten Polyesterfolie vor der Verwendung des Spiegellaminats  
30 geschützt werden.

Die in US 4,645,714 und US 4,307,150 beschriebenen (Meth)acrylatbeschichtungen haben beide jedoch den Nachteil, dass sie bei einer Außenanwendung eine verminderte Witterungsstabilität aufweisen und somit für Solaranwendungen im Außenbereich grundsätzlich nur schlecht geeignet sind. Diese Beschichtungen wässern nur sehr schlecht ab, sind nicht abriebsbeständig und haben nur eine sehr begrenzte Beständigkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit. Nach Erosion der Poly(meth)acrylatbeschichtung kann es dann zum beschriebenen Abbau des Polyesterlaminats kommen. Um dieses Problem zu umgehen, wird in US 5,118,540 eine abriebsfeste und feuchtigkeitsbeständige Folie auf Basis von Fluorkohlenstoff-Polymeren aufgeklebt. Sowohl das UV-Absorptionsreagenz als auch der Korrosions-Inhibitor sind Bestandteil der Klebschicht, mit der die Folie mit der Metalloberfläche der bedampften Polyesterträgerfolie verbunden ist. Dabei kann die Klebschicht wiederum analog zu der oben ausgeführten (Meth)acrylat Doppelbeschichtung aus zwei verschiedenen Schichten bestehen, um Korrosions-Inhibitor und UV-Absorptionsreagenz voneinander zu trennen.

In WO 2007/076282 wird dagegen eine alternative Struktur zum besseren Schutz der Silberbeschichtung aufgeführt. Die PET-Trägerfolie wird nicht mehr auf der Oberfläche, sondern auf der dem Licht abgewandten Seite mit Silber bedampft. Auf der anderen Seite der PET-Folie wird eine Poly(meth)acrylat Schutzfolie aufgeklebt, die mit UV-Absorptionsreagenzien ausgestattet ist. Hierfür wird eine Klebschicht benötigt, die zwei weitere nachteilige Schichtgrenzflächen bewirkt. Zusätzliche Schichtgrenzflächen bewirken wiederum ein höheres Risiko einer Delamination des Folienverbundes, sowie eine Verringerung der Präzision der Konzentration Solarer Strahlung. Weiterhin ist das Verfahren mit den Schritten Herstellung PET-Trägerfolie, Bedampfen, Herstellung Poly(meth)acrylatfolie und Laminieren aufwendig und somit aus ökonomischer Sicht wenig sinnvoll. Die Rückseite der Silberbedampfung kann entweder direkt mit einem Haftkleber (PSA) versehen werden oder zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit auf der Rückseite und zur besseren Haftung des PSA mit einer zusätzlichen Kupferschicht bedampft werden.

Aufgrund dessen besteht ein großes Interesse an PMMA basierten Trägermaterialien für Verbundformkörper, die unmittelbar mittels CVD oder PVD nachhaltig haftfest beschichtbar sind.

5 Begründet durch die Labilität des PMMA gegenüber hohen Temperaturen sowie sehr kurzwelligen UV-Strahlen mit Wellenlängen kleiner als die der solaren Strahlung, wie sie z.B. bei Sputterprozessen entstehen, ist eine nachhaltig haftfeste Direktbeschichtung bei Verwendung von PMMA Trägermaterialien nicht möglich. Aufgrund dieser thermischen Instabilität würde ein Abbau der PMMA-Grenzschicht erfolgen, der wiederum die Bildung flüssiger oder gasförmiger Abbauprodukte  
10 innerhalb dieser, für die erfolgreiche Ausführung einer haftfesten Beschichtung wesentlichen, Grenzfläche zur Folge hätte. Die benötigte nachhaltige optische Qualität der Verbundformkörper wäre für eine Solarspiegelanwendung, aufgrund Haftungsdefiziten sowie Delaminationserscheinungen, nicht weiter erreichbar. Das gleiche gilt für haftvermittelnde Schichten, die z.B. mittels CVD oder PVD zwischen  
15 Trägerschicht und der reflektierenden (Spiegels) Schicht appliziert werden.

Es gibt eine steigende Nachfrage nach Verbundformkörpern, die die bestehenden Anforderungen an die Langlebigkeit bzw. den Performanceerhalt der etablierten Verbundformkörper deutlich übertreffen.

## 20 Aufgabe

Es bestand die Aufgabe, einen neuartigen Verbundformkörper für Solarreflektoren mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten oder zumindest gleichwertigen optischen Eigenschaften, einer möglichst geringen Zahl von Schichtgrenzflächen sowie einer verbesserten Witterungsbeständigkeit und optischen Performance,  
25 insbesondere in Hinblick auf eine Langzeitanwendung, zur Verfügung zu stellen. Unter Langzeitanwendung wird hier insbesondere eine Anwendung über einen Zeitraum von mehr als 10 Jahre, insbesondere mehr als 15 Jahren, besonders bevorzugt mehr als 20 Jahren unter besonders starker Sonnenbestrahlung verstanden.

Des Weiteren bestand die Aufgabe, dass der Verbundformkörper für Solarreflektoren unter besonders starker Sonnenbestrahlung, wie sie z.B. in der Sahara oder im Südwesten der USA vorkommt, für lange Zeit stabil bleibt.

5 Dies gilt insbesondere betreffend der Eigenbeständigkeit und Filtereffizienz der der Oberflächenvergütungsschicht dieser Verbundformkörper gegenüber dem UV-Wellenlängenspektrum zwischen 300 nm und 400 nm.

Es bestand darüber hinaus die Aufgabe, einen Verbundformkörper für Solarreflektoren zur Verfügung zu stellen, der einfach und kosteneffizient herzustellen und weiterzuverarbeiten ist. Insbesondere bestand die Aufgabe, ein  
10 einfach herzustellendes, möglichst wenige Schichten aufweisendes System auf Basis von PMMA herzustellen.

Darüber hinaus soll der beschriebene Verbundformkörper möglichst feuchtigkeitsstabile, abrasionsfeste sowie Schmutz abweisende Eigenschaften aufweisen

15 .

## Lösung

Vor dem Hintergrund des Standes der Technik und den dort beschriebenen für Langzeitanwendungen nur mangelhaften technischen Lösungen, gelingt es in der vorliegenden Erfindung auf eine für den Fachmann nicht ohne weiteres absehbare  
20 Weise, einen bis zur Metallschicht transparenten Verbundformkörper mit verbesserter Witterungsstabilität und einer über einen langen Zeitraum stabilen guten solaren Reflektion bereitzustellen, der darüber hinaus gegenüber dem Stand der Technik über eine besonders geringe Zahl von Schichten und damit verbunden wenigen, potentiell störenden Schichtgrenzflächen verfügt.

25

Insbesondere wurde überraschend ein Verbundformkörper gefunden, der einerseits größtenteils aus PMMA bestehen kann und damit die großen Vorteile des PMMA aufweist und andererseits mindestens eine mittels PVD aufgetragene, insbesondere

mehrere mittels PVD und eventuell CVD aufgetragene Schichten aufweist.

Überraschend wurde gefunden, dass ein solcher Verbundformkörper, ohne eine Klebschicht aufzuweisen, realisierbar ist, wenn zwischen der PMMA-Schicht und den PVD- bzw. CVD-Schichten eine zweite und optional auf der anderen Seite der

- 5 PMMA-Schicht eine dritte Schicht befindet. Dadurch ist es insbesondere überraschend möglich, PMMA-Formkörper nachhaltig haftfest mittels PVD bzw. CVD zu beschichten und somit einen Verbundformkörper hoher optischer Qualität zu realisieren. Auf diese Weise wird ein effizienter und zudem nachhaltiger Einsatz von PMMA in hochwertigen bzw. hochbeanspruchten Anwendungen, z.B. als
- 10 Solarspiegel zur Konzentration solarer Strahlung im Wüstenklima, ermöglicht.

PMMA hat Bezug nehmend auf die vorgesehenen Anwendungen, ein besonders attraktives Eigenschaftsprofil. So weist PMMA eine exzellente

Witterungsbeständigkeit, hervorragende optische Eigenschaften und eine ausgeprägte Schutzwirkung gegenüber einer reflektierenden Beschichtung auf.

- 15 Dabei ist die Produktion von Folien oder Platten zu moderaten Herstellkosten ermöglicht.

Gelöst wird die Aufgabe durch Bereitstellung eines neuartigen Verbundformkörpers zur Konzentration Solarer Strahlung in Solarreflektoren. Dieser Verbundformkörper besteht mindestens aus folgenden zwei oder drei Schichten:

- 20
- eine erste Schicht, die zu mehr als 50 Gew% aus PMMA oder einer PMMA-haltigen Polymermischung besteht,
  - eine direkt ohne Zwischenschicht auf einer Seite der ersten Schicht aufgetragene zweite Schicht aus Polycarbonat oder einem Polyester,
  - eine optionale dritte Schicht aus einem Fluorpolymer, Polycarbonat oder
- 25
- einem Polyester, die sich auf der anderen Seite der ersten Schicht befindet,
  - und einer reflektierenden Beschichtung, die direkt auf die der ersten Schicht gegenüberliegende Seite der zweiten Schicht aufgebracht ist und dabei mittels PVD oder CVD in den Verbundformkörper integriert wurde.

Bevorzugt haben die einzelnen Schichten des erfindungsgemäßen Verbundformkörper folgende Schichtdicken: Die erste Schicht hat eine Dicke zwischen 6  $\mu\text{m}$  und 10 cm, bevorzugt zwischen 25  $\mu\text{m}$  und 25 mm. Besonders bevorzugt gibt es zwei verschiedene Ausführungsformen. Ein Verbundformkörper in Form einer flexiblen Folie hat eine bevorzugte Schichtdicke der ersten Schicht zwischen 6  $\mu\text{m}$  und 500  $\mu\text{m}$ . Der zweite mögliche Verbundformkörper in Form einer Platte hat eine bevorzugte Schichtdicke der ersten Schicht zwischen 500  $\mu\text{m}$  und 10 cm.

Die zweite Schicht hat in der Regel eine Dicke zwischen 0,4  $\mu\text{m}$  und 2 cm, bevorzugt zwischen 0,5 und 500  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 1 und 400  $\mu\text{m}$  und insbesondere bevorzugt zwischen 10 und 250  $\mu\text{m}$ . Für die optionale dritte Schicht gelten die gleichen bevorzugten Bereiche der möglichen Schichtdicken wie für die zweite Schicht. Dabei können die zweite und die dritte Schicht gleichdick sein oder verschiedene Stärken aufweisen.

Für die bevorzugte Ausführungsform des Verbundformkörpers als Folie zeigen die zweite und die optionale dritte Schicht Dicken jeweils zwischen 0,5 und 500  $\mu\text{m}$ . Für die gleichfalls bevorzugte Ausführungsform als Platte jeweils eine Dicke zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 2 cm.

Weiterhin sind insbesondere Verbundformkörper bevorzugt, in denen die erste Schicht dicker ist als die zweite und die optional dritte Schicht.

Der erfindungsgemäße Verbundformkörper kann neben der reflektierenden Beschichtung weitere mittels PVD oder CVD aufgetragene Beschichtungen aufweisen. Diese können sich direkt auf der reflektierenden Beschichtung und/oder auf der dritten Schicht befinden. Weiterhin kann es sich jeweils um mehrere Schichten mit unterschiedlichen Funktionen handeln. Bei den weiteren Schichten kann es sich beispielsweise um Kratzfestbeschichtungen, UV-Reflektionsschichten, leitfähige Schichten, Antisoiling-Beschichtungen und/oder optisch funktionelle Schichten handeln. Bei den optisch funktionellen Schichten wiederum handelt es sich bevorzugt um reflektionserhöhende Schichten.

Darüber hinaus können die mittels PVD oder CVD aufgetragenen Schichten mit einer zusätzlichen Schutzschicht versehen sein. Bei diesen Schutzschichten kann es sich neben den mittels PVD oder CVD aufgetragenen Schichten auch um Lacke auf Polymerbasis, Harzbasis oder Sol/Gel-Basis handeln. Die Schutzschichten können  
5 als Lösung, Reaktivharz mit anschließender Aushärtung, durch Lamination einer entsprechenden Schutzfolie oder durch Extrusionsbeschichtung aufgetragen werden.

Gleichfalls zu den Verbundformkörpern ist das Verfahren zu deren Herstellung Teil der vorliegenden Erfindung. Dieses Verfahren besteht insbesondere aus folgenden drei bis vier Verfahrensschritten:

10 In einem ersten Verfahrensschritt wird die erste Schicht mittels Extrusion hergestellt. Die Herstellung erfolgt dabei insbesondere mittels Extrusion durch eine Breitschlitzdüse wie bei der Flachfolienextrusion, eine Blasfolienextrusion oder mittels Lösungsgießen.

In einem zweiten Verfahrensschritt wird die erste Schicht mittels  
15 Extrusionsbeschichtung mit der zweiten Schicht versehen. Bevorzugt erfolgen beide Verfahrensschritte mittels Coextrusion simultan. Alternativ kann die Herstellung dieses Zweischichtverbundes auch mittels kleberfreier Lamination oder späterer Extrusionsbeschichtung der ersten Schicht mit der zweiten Schicht erfolgen.

In einem dritten optionalen Verfahrensschritt wird dieser Zweischichtverbund mit der  
20 dritten Schicht verbunden. Auch dies kann simultan mittels Coextrusion aller drei Schichten oder gleichfalls durch eine spätere Extrusionsbeschichtung oder klebfreie Lamination erfolgen. Es ist auch ein Verfahren durchführbar, in dem erst ein Verbund aus erster und dritter Schicht mittels Coextrusion hergestellt wird und dieser Verbund anschließend mittels Extrusionsbeschichtung oder klebfreier Lamination mit der  
25 zweiten Schicht verbunden wird.

In einem dritten bzw. vierten Verfahrensschritt schließlich wird auf die zweite Schicht eine reflektierende Beschichtung mittels einer Gasphasenabscheidung aufgebracht.

Bei der Gasphasenabscheidung handelt es sich bevorzugt um eine PVD (physical vapor deposition; physikalische Gasphasenabscheidung) oder eine CVD (chemical vapor deposition; chemische Gasphasenabscheidung).

Bei PVD handelt es sich um den Sammelbegriff für verschiedene physikalische Gasphasenabscheidungsverfahren. Allen diesen Verfahren ist grundsätzlich gemein, dass es sich um vakuumbasierte Beschichtungsverfahren zur Realisierung insbesondere dünner Schichten handelt, und dass das Ausgangsmaterial mittels physikalischer Prozesse in eine Gasphase überführt und anschließend auf einem Substrat als Beschichtung durch Kondensation oder Resublimieren abgeschieden wird. Die Führung auf die Substratoberfläche erfolgt in der Regel balistisch oder entlang eines elektrischen Feldes. Typische Arbeitsdrücke liegen dabei in der Regel zwischen  $10^{-4}$  Pa und 10 Pa. Eine besondere Oberflächenqualität der Beschichtung erfolgt zumeist durch die an der Substratoberfläche noch stattfindende Diffusion der abgeschiedenen Teilchen. Mittels PVD lassen sich nicht nur reine Metalle abscheiden, sondern auch, z.B. durch Zuführung von Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenwasserstoffe, Oxide, Nitride oder Carbide realisieren. Die Überführung in die Gasphase kann rein thermisch oder mittels Elektronenstrahl-, Laserstrahl- oder Lichtbogenverdampfen erfolgen.

Eine zweite, besonders bevorzugte Gruppe neben den Verdampfungsverfahren, stellt das so genannte Sputtern bzw. die Sputterdeposition dar. Beim Sputtern bzw. Kathodenzerstäuben wird das Ausgangsmaterial mittels Ionenbeschuss in die Gasphase überführt. Varianten des Sputterns sind die IBAD (ion beam assisted deposition bzw. Ionenstrahlgestützte Deposition), mittels derer insbesondere Ordnungseffekte innerhalb der Schicht bewirkt werden können, das Magnetronsputtern und das Ionenstrahlsputtern. Eine weitere, besonders geeignete PVD-Technik stellt die ICB-Technik (ionized cluster beam) dar.

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) handelt es sich im Gegensatz zur PVD um ein Verfahren, bei dem die Abscheidung eines Feststoffs unter Schichtbildung durch eine chemische Reaktion in der Gasphase oder an der

Substratoberfläche erfolgt. In der Regel haben die Rohstoffe, die für diese chemische Reaktion eingesetzt werden eine deutlich niedrigere Verdampfungstemperatur als die in der chemischen Reaktion gebildete Substanz. Mittels Durchführung bei sehr vermindertem Druck, wie z.B. zwischen 1 und 1000 Pa, wird eine Reaktion an der Substratoberfläche gegenüber einer Reaktion in der Gasphase, die wiederum zur unerwünschten Partikelbildung führen würde, bevorzugt. Die Abscheidungsrichtung kann parallel zum PVD-Prozess ballistisch erfolgen bzw. durch ein elektrisches bzw. magnetisches Feld beeinflusst werden. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Variante der CVD stellt die PECVD (plasma enhanced CVD), die bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden kann, und bei der es sich um ein Direktplasmaverfahren handelt, dar. Eine noch schonendere Variante stellt das RPECD (remote plasma enhanced CVD) dar. Bei dieser Variante sind Plasma und Substrat räumlich voneinander getrennt.

CVD spielt erfindungsgemäß eine Rolle bei der Abscheidung weiterer Schichten auf der mittels PVD erzeugten reflektierenden Beschichtung und/oder auf der optionalen dritten Schicht. Die Abscheidung dieser weiteren Schichten kann alternativ auch mittels PVD erfolgen. Erfindungsgemäß können mehrere Schichten auch teilweise mittels CVD und teilweise mittels PVD erzeugt werden.

Der erfindungsgemäße, neuartige PMMA-basierende Verbundformkörper für Solarreflektoren weist folgende Eigenschaften, in Kombination als Vorteil gegenüber dem Stand der Technik, besonders in Hinblick auf optische Eigenschaften, auf:

- Vermeidung nachteiliger Schichtgrenzflächen aufgrund der Herstellung des Verbundformkörpers ohne Einbeziehung weiterer Schichten, wie z.B.

Kleberschichten, zwischen dem PMMA-Trägermaterial und der reflektierenden

Beschichtung

- Darstellung eines Verbundformkörpers nachhaltig hoher optischer Qualität
- Effizienter und zudem nachhaltiger Einsatz von PMMA in hochwertigen bzw.

hochbeanspruchten Anwendungen, z.B. als Solarspiegel zur Konzentration solarer Strahlung im Wüstenklima

Der transparente Anteil des erfindungsgemäßen Verbundformkörpers ist zudem besonders farbneutral und trübt sich bei Feuchtigkeitseinfluß nicht ein. Der

- 5 Verbundformkörper zeigt zudem eine ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit und, bei optionaler Ausstattung mit einer Fluorpolymer-Oberfläche und/oder einer Kratzfestausrüstung, eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit, beispielsweise gegen sämtliche handelsübliche Reinigungsmittel. Auch diese Aspekte tragen zum Erhalt der solaren Reflektion über einen langen Zeitraum bei.
- 10 Gleichfalls ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbundformkörper zur Konzentration solarer Strahlung Teil der vorliegenden Erfindung. Auch die mit den Verbundformkörpern hergestellten langlebigen Solarreflektoren sind Teil der vorliegenden Erfindung. Insbesondere die Verbundformkörper enthaltenden Solarreflektoren, deren solare Reflektion innerhalb von 10 Jahren um maximal 8%,
- 15 bevorzugt um maximal 5% und besonders bevorzugt um maximal 3% abnimmt. Das erfindungsgemäße Material kann so auch über einen sehr langen Zeitraum von mindestens 10 Jahren, bevorzugt sogar mindestens 15 Jahren, besonders bevorzugt mindestens 20 Jahren an Orten mit besonders vielen Sonnenstunden und besonders intensiver Sonnenstrahlung, wie z.B. im Südwesten der USA oder der Sahara in
- 20 Sonnenreflektoren eingesetzt werden.

Darüber hinaus ist der erfindungsgemäße Verbundformkörper besonders feuchtigkeitsstabil. Somit zeigt dieser nicht die bekannte Anfälligkeit für Delamination einer reflektierenden Beschichtung von der PMMA-Schicht unter Feuchteinfluss.

- PMMA und die reflektierende Beschichtung besitzen unterschiedliche Koeffizienten
- 25 der thermischen und hygroskopischen Expansion, so dass, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, aufgrund eben dieser unterschiedlichen Expansionskoeffizienten, bekanntermaßen die Adhäsion zwischen der reflektierenden Beschichtung und PMMA reduziert wird und somit performance-abträgliche Delaminationserscheinungen auftreten würden. Dieser Nachteil wurde durch den
- 30 erfindungsgemäßen Aufbau des Verbundformkörpers beseitigt.

Detaillierte Beschreibung des Schichtenaufbaus des erfindungsgemäßen Verbundformkörpers

#### Die PMMA-haltige erste Schicht

- 5 Bei der erfindungsgemäß ersten Schicht handelt es sich zu mindestens 50 Gew%, bevorzugt zu mindestens 80 Gew% um eine Schicht aus PMMA oder eine PMMA-haltige Polymermischung. Mit der Formulierung PMMA- bzw. PMMA-haltige Schicht ist die Schicht jedoch weder auf reine Methylmethacrylatzusammensetzungen noch einen einschichtigen Aufbau eingeschränkt. Vielmehr kann das PMMA in der ersten
- 10 Schicht Comonomere, bei denen es sich nicht unbedingt um Methacrylate handeln muss, enthalten. Auch kann diese Schicht aus Blends verschiedener Kunststoffe, die nicht alle Methacrylate enthalten müssen, zusammengesetzt sein. Diese Schicht kann beispielsweise zusätzlich Elastomere, z.B. ein Polyacrylat-Elastomer, zur Schlagzähmodifizierung aufweisen. Darüber hinaus kann diese Schicht aus mehr als
- 15 zwei Schichten zusammengesetzt sein. Von diesen Schichten müssen nicht alle zwingend Methacrylate enthalten.

Polymethylmethacrylat-Kunststoffe werden im Allgemeinen durch radikalische Polymerisation von Mischungen erhalten, die Methylmethacrylat enthalten. Im Allgemeinen enthalten diese Mischungen mindestens 40 Gew%, vorzugsweise

20 mindestens 60 Gew% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew%, bezogen auf das Gewicht der Monomere, Methylmethacrylat. Daneben können diese Mischungen zur Herstellung von Polymethylmethacrylaten weitere (Meth)acrylate enthalten, die mit Methylmethacrylat copolymerisierbar sind. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. Diese Monomere sind

25 weithin bekannt.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit Methylmethacrylat und den zuvor genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene, wie Hexen-1, Acrylnitril; Vinylester, wie

beispielsweise Vinylacetat; Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol. Im allgemeinen werden diese Comonomere in einer Menge von 0 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 Gew.-% bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt, wobei die Verbindungen einzeln oder als

5 Mischung verwendet werden können.

Die erfindungsgemäß verwendete PMMA-basierte erste Schicht kann, wie bereits beschrieben, ein Schlagzähmodifizierungsmittel enthalten. Eine genauere Beschreibung dieser Schlagzähmodifizierungsmittel findet sich auch in WO 2007/073952.

- 10 In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können anstelle von reinen PMMA-haltigen Schichten auch PMMA/PVDF-Blends oder PMMA/PVDF-Zweischichtsysteme als erste Schicht verwendet werden. PVDF (Polyvinylidenfluorid) als Bestandteil eines Polymerblends oder als zusätzliche Schicht hat einige Vorteile: PVDF weist eine hohe Chemikalienbeständigkeit und eine niedrige
- 15 Oberflächenenergie sowie eine extrem gute Witterungsbeständigkeit auf. Somit ist PVDF wasserabweisend und zeigt auch bei Langzeitanwendung nahezu keinen Algen-Bewuchs, vergleichbar mit biozidalen Materialien.

Das Verhältnis von Poly(meth)acrylat zu Polyvinylidenfluorid liegt in einem Bereich von 1 : 0,1 bis 1 : 1, bezogen auf Gewicht.

- 20 Bei den im Rahmen der Erfindung zum Einsatz kommenden PVDF Polymeren handelt es sich um Polyvinylidenfluoride, das sind in der Regel transparente, teilkristalline, thermoplastische Fluorkunststoffe. Grundbaustein für das Polyvinylidenfluorid ist Vinylidenfluorid, welches in hochreinem Wasser unter kontrollierten Druck- und Temperaturbedingungen mittels eines speziellen
- 25 Katalysators zu Polyvinylidenfluorid polymerisiert wird. Das Vinylidenfluorid wiederum ist beispielsweise aus den Grundmaterialien Fluorwasserstoff und Methylchloroform, über die Zwischenstufe Chlordifluorethan zugänglich. Im Rahmen der Erfindung sind prinzipiell alle am Markt befindlichen Typen von PVDF mit sehr gutem Erfolg einsetzbar. Hierzu gehören unter anderem Kynar<sup>®</sup> - Typen des Herstellers Arkema,

Dyneon<sup>®</sup> - Typen des Herstellers Dyneon sowie Solef<sup>®</sup> - Typen des Herstellers Solvay.

#### Das Stabilisatorpaket (Lichtschutzmittel)

- 5 Bevorzugt enthält die erste Schicht, sowie optional die zweite und/oder dritte Schicht ein Stabilisatorpaket, bestehend aus einem Gemisch aus UV-Absorbern und UV-Stabilisatoren, besonders bevorzugt bestehend aus mindestens einem Triazin UV-Absorber und mindestens einem HALS UV-Stabilisator. Des Weiteren können weitere UV-Absorber, z.B. Benzotriazole, enthalten sein.
- 10 Im Allgemeinen sind Lichtschutzmittel hinlänglich bekannt und werden beispielsweise in Hans Zweifel, Plastics Additives Handbook, Hanser Verlag, 5. Ausgabe, 2001, S. 141 ff ausführlich beschrieben. Unter Lichtschutzmitteln sollen UV-Absorber, UV-Stabilisatoren und Radikalfänger verstanden werden. So können UV-Absorber beispielsweise aus der Gruppe der substituierten Benzophenone, Salicylsäureester, Zimtsäureester, Oxalanilide, Benzoxazinone, Hydroxyphenylbenzotriazole, Triazine
- 15 oder Benzyliden-Malonat ausgewählt werden. Den bevorzugten Vertreter der UV-Stabilisatoren / Radikalfänger stellt die Gruppe der sterisch gehinderten Amine (Hindered Amine Light Stabilizer; HALS) dar.

- Bevorzugt kann die erste Schicht zwischen 0 Gew% und 10 Gew%, bevorzugt zwischen 0 Gew% und 6 Gew% und besonders bevorzugt zwischen 0 Gew% und 4 Gew% der UV-Absorber vom Benzotriazol-Typ,
- 20 zwischen 0,1 Gew% und 10 Gew%, bevorzugt zwischen 0,2 Gew% und 5 Gew% und besonders bevorzugt zwischen 0,5 Gew% und 3 Gew% der UV-Absorber vom Triazin-Typ und zwischen 0,1 Gew% und 5 Gew%, bevorzugt zwischen 0,5 Gew% und 3 Gew% und besonders bevorzugt zwischen 0,2 Gew% und 2 Gew% der UV-Stabilisatoren, bevorzugt UV-Stabilisatoren vom HALS-Typ enthalten. Diese Mischung aus UV-Absorbern und UV-Stabilisatoren zeigt über ein breites Wellenlängenspektrum der Solaren Strahlung einen stabilen, langlebigen UV-Schutz.
- 25

Als weitere Costabilisatoren können ferner Disulfite, wie beispielsweise Natriumdisulfit, oder sterisch gehinderte Phenole und Phosphite verwendet werden.

#### Die thermoplastische zweite Schicht

- 5 Die thermoplastische zweite Schicht befindet sich auf einer Seite der ersten Schicht und weist auf der der ersten Schicht gegenüber liegenden Seite die reflektierende Beschichtung auf. In einer bevorzugten Ausführungsform befindet sich die zweite Schicht in einem daraus hergestellten Solarreflektor auf der der Sonne abgewandten Seite der ersten Schicht. In diesem Fall spricht man von einem Rückseitenspiegel.
- 10 Bei einem Vorderseitenspiegel befindet sich die zweite Schicht auf der der Sonne zugewandten Seite.

- Die zweite Schicht muss erfindungsgemäß zwei zwingende Eigenschaften aufweisen. Zum einen muss aus der zweiten Schicht zusammen mit der PMMA-haltigen ersten Schicht ohne Zwischenschicht, wie z.B. einer Klebschicht, ein
- 15 nachhaltig stabiles Laminat herstellbar sein. Des Weiteren muss die zweite Schicht z.B. mit anorganischen Materialien, zum Aufbau der reflektierenden Beschichtung mittels PVD oder CVD, ohne eine zusätzliche Primerschicht oder Oberflächenbehandlung nachhaltig haftfest beschichtbar sein. Darüber hinaus muss die Schicht hochtransparent und wärmeformbeständig sein und bevorzugt eine hohe
- 20 Flexibilität aufweisen. Die reflektierende Beschichtung sollte dazu über einen langen Zeitraum keinen Haftungsverlust aufweisen.

- Erfindungsgemäß ist es notwendig, dass eine hohe Verträglichkeit zwischen PMMA einerseits und dem für die zweite sowie die optionale dritte Schicht ausgewählten
- 25 Material vorliegt. Nur solche Materialien sind zur Ausführung der Erfindung geeignet, aus denen mit PMMA ein stabiler Verbund ohne Haftungsverlust herstellbar ist.

Besonders geeignet zur Erfüllung der genannten Bedingungen sind thermoplastische Schichten aus einem Polyester oder Polycarbonat.

Bei den verwendbaren Polyesterschichten handelt es sich insbesondere um coextrudierte Polyethylenterephthalatschichten (PET).

#### Die reflektierende Beschichtung

- 5 Bei der reflektierenden Beschichtung handelt es sich um einen mittel PVD und/oder CVD dargestellten funktionalen Mehrschichtaufbau, der eine Metallspiegelschicht, bevorzugt aus Silber, einer Silberlegierung oder Aluminium, beinhaltet.

- Auf der der Solaren Strahlung abgewandten Seite ist die Metallspiegelschicht optional und bevorzugt mit einer zweiten Metallschicht, beispielsweise aus Kupfer  
10 oder einer Nickel-Chrom-Legierung, überzogen. Diese dient im Wesentlichen als Schutz der Metallspiegelschicht gegen Korrosion, sowie zur besseren Haftung einer optionalen Haftklebeschicht.

- Im Falle von Spiegelschichten aus Aluminium wird die vergleichsweise „niedrige“ Reflektion des Aluminiumspiegels im relevanten Wellenlängenbereich durch die  
15 Applikation sogenannter „Enhancement Stack“-Schichten (mittels weiterer „Physical Vapor Deposition“) angehoben.

- Darüber hinaus können „Enhancement Stack“-Schichten auch analog bei Silberspiegelschichten zur weiteren Reflektionsverbesserung verwendet werden. Dieser Enhancement-Stack-Schichtenaufbau wirkt zusätzlich als aktive  
20 Schutzschicht bzw. Migrationssperre gegenüber dem Silber, und kann bei entsprechender Auslegung auch UV-reflektierend wirken.

- Des weiteren kann die Metallspiegelschicht zusätzlich mit einer Primerschicht, zur Verbesserung der Anbindung auf der zweiten Schicht, ausgerüstet sein. Hierbei  
25 handelt es sich in der Regel um eine metallische oder metalloxidische Schicht.

### Die optionale thermoplastische dritte Schicht

Die Anforderungen an die optionale dritte Schicht sind im Prinzip die gleichen, die an die zweite Schicht gestellt werden. Die dritte Schicht ist in dem Verbundformkörper bevorzugt auf der der Sonne zugewandten Seite der ersten Schicht aufgebracht.

- 5 Zweck ist vor allem die Vermittlung einer Oberflächenbeschichtung mit weiteren bevorzugt anorganischen Beschichtungen, bei denen es sich nicht um die Metallspiegelbeschichtung handelt, mittels PVD oder CVD. Bei diesen Beschichtungen handelt es sich zum Beispiel – wie bereits ausgeführt – um Kratzfestbeschichtungen, UV-reflektierende Schichten, leitfähige Schichten,
- 10 Antisoiling-Beschichtungen und/oder optisch funktionelle Schichten, wie beispielsweise entspiegelnde oder reflektionserhöhende Schichten.

Die dritte Schicht kann in Bezug auf Material und Dicke identisch zur zweiten Schicht oder von dieser abweichend gestaltet sein.

- Zusätzlich zu Polyestern oder Polycarbonaten können für die dritte Schicht auch
- 15 Fluorpolymere, insbesondere PVDF (Polyvinylidenfluorid) verwendet werden. PVDF weist eine hohe Chemikalienbeständigkeit und eine niedrige Oberflächenenergie auf. Zudem ist PVDF wasserabweisend und zeigt auch bei Langzeitanwendung nahezu keinen Algen-Bewuchs, vergleichbar mit biozidalen Materialien und eignet sich somit sehr gut zur Oberflächenvergütung des erfindungsgemäßen Verbundformkörpers.

20

Sehr dünne PVDF-Schichten mit einer Schichtdicke zwischen 1 µm und 20 µm, bevorzugt zwischen 1 µm und 10 µm lassen sich zudem auch mit einer hohen Transparenz realisieren.

- Im Weiteren gilt für das PVDF in der dritten Schicht das gleiche, wie bereits für das
- 25 PVDF als Blendbestandteil der ersten Schicht ausgeführt wurde.

### Die weiteren (anorganischen) Schichten

Bei den bereits ausgeführten weiteren mittels PVD oder CVD aufgetragenen Schichten, die sich direkt auf der reflektierenden Beschichtung und/oder auf der dritten Schicht befinden können, handelt es sich insbesondere um Kratzfestbeschichtungen, UV-Reflektionsschichten, leitfähige Schichten, Antisoiling-Beschichtungen und/oder optisch funktionelle Schichten handeln.

Der Begriff Kratzfestbeschichtung wird im Zusammenhang mit dieser Erfindung als Sammelbegriff für Beschichtungen verstanden, die zur Verminderung einer Oberflächenverkratzung und/oder zur Verbesserung der Abriebsbeständigkeit aufgebracht werden. Für die erfindungsgemäße Verwendung der Verbundformkörper in Solarreflektoren ist insbesondere eine hohe Abriebsbeständigkeit von großer Bedeutung. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Kratzfestbeschichtung im weitesten Sinne ist, dass diese Schicht die optischen Eigenschaften des Folienverbundes nicht negativ verändert. Bei diesen Kratzfestbeschichtungen handelt es sich z.B. um Siliziumoxid-Schichten, die direkt mittels PVD oder CVD aufgetragen werden.

Bei den leitfähigen Schichten handelt es sich um metalloxidsche Schichten, z.B. aus Indium-Zinn-oxid (in der Regel mit der Abkürzung ITO bezeichnet). Diese haben den Zweck, elektrostatische Aufladungen zu verhindern. Dies hat sowohl beim Betrieb der Solarreflektoren, z.B. in Bezug auf ein Verstauben, als auch bei der Verarbeitung der Verbundformkörper große Vorteile. ITO hat darüber hinaus den großen Vorteil, insbesondere für Strahlung im Infrarotbereich zusätzlich reflektierend zu wirken. Neben ITO können auch beispielsweise antimon- oder fluordotiertes Zinnoxid sowie aluminiumdotiertes Zinkoxid verwendet werden.

Die Oberfläche der Deckfolie kann darüber hinaus, um die Reinigung zu erleichtern, mit einer schmutzabweisenden bzw. schmutzzerstörenden Beschichtung, einer so genannten Anisoiling-Beschichtung ausgestattet sein. Auch diese Beschichtung kann mittels PVD oder CVD appliziert werden.

Die Applikation von Titandioxid bewirkt, nach entsprechender Anregung durch den UV-Anteil der Solaren Strahlung, einen katalytischen Abbau oberflächlicher Sporen und Algen.

Bei den optisch funktionellen Schichten wiederum handelt es sich bevorzugt um reflektionserhöhende dielektrische Schichten. Diese sind z.B. aus Siliziumdioxid- und Titandioxid-Wechselschichten aufgebaut. Es können aber auch Magnesiumfluorid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Zinksulfid oder Praseodym-Titan-oxid verwendet  
5 werden. Diese Schichten können je nach Aufbau auch gleichzeitig als Kratzfestbeschichtung und/oder UV-reflektierend wirken.

#### Weitere (organische) Schichten

Optional können auf die mittels PVD aufgetragenen Schichten zusätzlich mittels  
10 Extrusionsbeschichtung, Lamination oder Lackierung weitere, in der Regel organische, insbesondere polymere Schutzschichten aufgetragen werden.

Zum Beispiel kann es sich bei diesen als Lack aufgetragenen Schichten gleichfalls um Kratzfestbeschichtungen handeln. Als solche können insbesondere Polysiloxane, wie CRYSTALCOAT™ MP-100 der Firma SDC Technologies Inc., AS 400 – SHP 401  
15 oder UVHC3000K, beide von der Firma Momentive Performance Materials, verwendet werden. Diese Lackformulierungen werden z.B. über Rollcoating, Knifecoating oder Flowcoating auf die Oberfläche des Folienverbundes oder der Deckfolie appliziert.

#### 20 Detaillierte Beschreibung der Verwendung

Verwendung finden die erfindungsgemäßen Verbundformkörper vor allem in Konzentratoren bevorzugt in Konzentratoren zur Konzentration solarer Strahlung in Solarthermie- oder Photovoltaikanlagen.

Die Konzentration der solaren Strahlung kann dabei auf die 2-dimensionale  
25 Geometrie einer Photovoltaikzelle, auf einen Stirling-Motor oder einen thermischen Receiver einer Solarthermieanlage erfolgen. Weiterhin kann die solare Strahlung auf ein Absorberrohr eines solarthermischen Kollektors konzentriert werden.

Für alle Ausführungsformen können sowohl plane Platten, als auch bevorzugte gebogene Formen hergestellt und in Solarthermieranlage eingebaut werden. Die Einförmung kann nach der Herstellung der Konzentratoren und dem anschließenden Zuschneiden zum Beispiel unter Kalteinbiegung oder Warmformung, wobei ein  
5 Kaltbiegenverfahren bevorzugt ist, durchgeführt werden.

Alternativ zur Verwendung in Konzentratoren können die erfindungsgemäßen Verbundformkörper auch zur Applikation einer Metalldekorgestaltung für dekorative Zwecke verwendet werden. Konkretere Beispiele sind eine haftfeste Metall(rahmen)applikation auf PMMA-Halbzeugen, wie sie zur Herstellung von  
10 (Mobiltelefon)Displays verwendet werden können, oder zu Dekorationszwecken im Bereich Automobilbau oder in Elektrogeräten.

Die erfindungsgemäßen Verbundformkörper können darüber hinaus anderweitig als spiegelnde Oberfläche eingesetzt werden, z.B. als Verkehrsspiegel im Rahmen von Strassenverkehrsleitsystemen.

15

## Beispiele

### 20 Messmethoden

a) Die TSR-Messungen erfolgten im Ausgangszustand gemäß ASTM G 159

b) Die Haftfestigkeit wurde im Ausgangszustand mittels dem Gitterschnitt-Test gemäß ISO 2409, unter Verwendung von Klebeband der Haftfestigkeit von 0,7 N/mm, gemessen.

c) Die Untersuchung der Haftfestigkeit der reflektierenden Beschichtung erfolgte nach 48 h Feuchte- sowie Temperaturbelastung bei 65 °C in destilliertem Wasser mittels dem „180 ° Peeltest“ gemäß ISO 11339.

## 5 Vorderseiten-Plattenspiegel

Beispiel 1: Vorderseiten-Plattenspiegel mit „Standard“-Reflektionsbeschichtung

Eine 4 mm dicken Verbundplatte, bestehend aus 3,9 mm PMMA Plexiglas 7 H sowie 0,1 mm Polycarbonat Makrolon 2607, wird mittels Adapter-Coextrusion hergestellt.

10 Darauf erfolgt die Applikation der reflektierenden Beschichtung mittel eines plasmagestützten Sputterprozess auf die Polycarbonat-Seite der Verbundplatte, bestehend aus, in dieser Reihenfolge, 200 nm Ni/Cr, 100 nm Ag sowie 5 nm  $\text{ZnO}_x$  (unterstöchiometrisches Zink-Aluminiumoxid).

15 Anschließend erfolgt die Lamination einer 65 µm dicken Oberflächenvergütungsfolie Plexiglas 0F038 auf die reflektierende Beschichtung. Dazu wird vorher ein marktgängiges acrylat-basierendes Klebersystem in einer Schichtdicke von 25 µm appliziert.

20 Es resultiert eine TSR von 93,4 % und eine Gitterschnitt-Haftfestigkeit „GT 0“, beides vermessen im Ausgangszustand, sowie eine weiterhin vorhandene vollständige Haftung der reflektierenden Beschichtung im „180 ° Peeltest“ nach 48 h Lagerung in destilliertem Wasser bei 65 °C.

Beispiel 2: Vorderseiten-Plattenspiegel mit verbesserter Reflektionsbeschichtung

Eine 4 mm dicken Verbundplatte, bestehend aus 3,9 mm PMMA Plexiglas 7 H sowie 0,1 mm Polycarbonat Makrolon 2607, wird mittels Adapter-Coextrusion hergestellt.

25 Darauf erfolgt die Applikation der reflektierenden Beschichtung mittel eines plasmagestützten Sputterprozess auf die Polycarbonat-Seite der Verbundplatte,

bestehend aus, in dieser Reihenfolge, 200 nm Ni/Cr, 100 nm Ag, 0,6 nm  $\text{ZAO}_x$ , 30 nm  $\text{SiO}_2$  sowie 20 nm  $\text{TiO}_2$ .

Anschließend erfolgt die Lamination einer 65  $\mu\text{m}$  dicken Oberflächenvergütungsfolie Plexiglas 0F038 auf die reflektierende Beschichtung. Dazu wird vorher ein  
5 marktgängiges acrylat-basierendes Klebersystem in einer Schichtdicke von 25  $\mu\text{m}$  appliziert.

Es resultiert eine TSR von 93,9 % und eine Gitterschnitt-Haftfestigkeit „GT 0“, beides vermessen im Ausgangszustand, sowie eine weiterhin vorhandene vollständige Haftung der reflektierenden Beschichtung im „180 ° Peelttest“ nach 48 h Lagerung in  
10 destilliertem Wasser bei 65 °C.

#### Vergleichsbeispiel1: Vorderseiten-Plattenspiegel

Analog zu Beispiel 1, jedoch erfolgt die Herstellung der 4 mm Verbundplatte komplett aus PMMA Plexiglas 7H ohne Polycarbonat-Schicht.

15 Es resultiert eine TSR von 93,4 % und eine Gitterschnitt-Haftfestigkeit „GT 0“, beides vermessen im Ausgangszustand, sowie ein kompletter Haftungsverlust der reflektierenden Beschichtung im „180 ° Peelttest“ nach 48 h Lagerung in destilliertem Wasser bei 65 °C.

20

#### Rückseiten-Folienspiegel

##### Beispiel3: Rückseiten-Folienspiegel mit „Standard“-Reflektionsbeschichtung

Eine 0,15 mm dicke Verbundfolie, bestehend aus 0,125 mm PMMA Plexiglas 7 H,  
25 welches zwecks UV-Additivierung 2 % CGX 006 sowie 0,6 % Chimasorb 119 enthält,

sowie 0,025 mm Polycarbonat Makrolon 2607, wird mittels Adapter-Coextrusion hergestellt.

Darauf erfolgt die Applikation der reflektierenden Beschichtung mittel eines plasmagestützten Sputterprozess auf die Polycarbonat-Seite der Verbundfolie,  
5 bestehend aus, in dieser Reihenfolge, 0,5 nm ZAO (Zink-Aluminiumoxid), 100 nm Ag sowie 50 nm Cu.

Es resultiert eine TSR von 94,3 % und eine Gitterschnitt-Haftfestigkeit „GT 0“, beides vermessen im Ausgangszustand, sowie eine weiterhin vorhandene vollständige Haftung der reflektierenden Beschichtung im „180 ° Peelttest“ nach 48 h Lagerung in  
10 destilliertem Wasser bei 65 °C.

Beispiel 4: Rückseiten-Folienspiegel mit alternativer „Standard“-Reflektionsbeschichtung

Eine 0,15 mm dicke Verbundfolie, bestehend aus 0,125 mm PMMA Plexiglas 7 H, welches zwecks UV-Additivierung 2 % CGX 006 sowie 0,6 % Chimisorb 119 enthält,  
15 sowie 0,025 mm Polycarbonat Makrolon 2607, wird mittels Adapter-Coextrusion hergestellt.

Darauf erfolgt die Applikation der reflektierenden Beschichtung mittel eines plasmagestützten Sputterprozess auf die Polycarbonat-Seite der Verbundfolie,  
20 bestehend aus, in dieser Reihenfolge, 2 nm TiO<sub>x</sub> (unterstöchiometrisches Titanoxid), 140 nm Ag sowie 50 nm Cu.

Es resultiert eine TSR von 93,8 % und eine Gitterschnitt-Haftfestigkeit „GT 0“, beides vermessen im Ausgangszustand, sowie eine weiterhin vorhandene vollständige Haftung der reflektierenden Beschichtung im „180 ° Peelttest“ nach 48 h Lagerung in  
25 destilliertem Wasser bei 65 °C.

Vergleichsbeispiel2: Rückseitenseiten-Folienspiegel

Analog zu Beispiel 3, jedoch erfolgt die Herstellung der 0,15 mm Verbundplatte komplett aus PMMA Plexiglas 7H ohne Polycarbonat-Schicht.

- Es resultiert eine TSR von 94,3 % und eine Gitterschnitt-Haftfestigkeit „GT 0“, beides vermessen im Ausgangszustand, sowie ein kompletter Haftungsverlust der
- 5 reflektierenden Beschichtung im „180 ° Peelttest“ nach 48 h Lagerung in destilliertem Wasser bei 65 °C.

## Patentansprüche

1. Verbundformkörper zur Anwendung in Solarreflektoren zur Konzentration  
Solarer Strahlung dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem  
5 Verbundformkörper um einen Verbund aus mindestens zwei oder drei  
Schichten handelt, wobei es sich bei  
der ersten Schicht zu mehr als 50 Gew% um PMMA oder eine PMMA-haltige  
Polymermischung,  
bei der zweiten Schicht um eine Schicht aus Polycarbonat oder einem  
10 Polyester, die sich auf einer Seite der ersten Schicht befindet,  
bei der optionalen dritten Schicht um eine Schicht aus einem Fluorpolymer,  
Polycarbonat oder einem Polyester, die sich auf der anderen Seite der ersten  
Schicht befindet, handelt, und dass die zweite Schicht eine reflektierende  
Beschichtung aufweist, die sich auf der der ersten Schicht  
15 gegenüberliegenden Seite befindet, und mittels PVD oder CVD auf dem  
Verbundformkörper aufgetragen wurde.
2. Verbundformkörper gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
reflektierende Beschichtung eine Silber-, Silberlegierungs- oder  
Aluminiumschicht enthält.  
20
3. Verbundformkörper gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass  
sich auf der reflektierenden Beschichtung und/oder der dritten Schicht weitere  
mittels PVD oder CVD aufgetragene Beschichtungen befinden.
- 25 4. Verbundformkörper gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, dass die erste Schicht eine Dicke zwischen 6  $\mu\text{m}$  und 10 cm,  
die zweite Schicht eine Dicke zwischen 0,5  $\mu\text{m}$  und 2 cm und die optionale  
dritte Schicht eine Dicke zwischen 0,5  $\mu\text{m}$  und 2 cm aufweisen, wobei die  
erste Schicht dicker als die zweite und die optional dritte Schicht ist.

5. Verbundformkörper gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht ein Gemisch aus UV-Absorbern und UV-Stabilisatoren enthält, bestehend aus mindestens einem Triazin UV-Absorber und mindestens einem HALS UV-Stabilisator.
6. Verbundformkörper gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sich die erste Schicht aus PMMA oder einer PMMA-haltige Polymermischung mit Polyvinylidenfluorid zusammensetzt und UV-Stabilisatoren und UV-Absorber enthält.
7. Verbundformkörper gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den weiteren Schichten um Kratzfestbeschichtungen, Witterungsschutzschichten, leitfähige Schichten, Antisoiling-Beschichtungen und/oder optisch funktionelle Schichten handelt.
8. Verbundformkörper gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den optisch funktionellen Schichten um reflektionserhöhende Schichten handelt.
9. Verbundformkörper gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 in Form einer Folie, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht eine Dicke zwischen 6 und 500  $\mu\text{m}$  und die zweite sowie die optionale dritte Schicht jeweils eine Dicke zwischen 0,5 und 500  $\mu\text{m}$  aufweist, wobei die erste Schicht dicker ist als die zweite oder die optionale dritte Schicht.

10. Verbundformkörper gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 in Form einer Platte, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht eine Dicke zwischen 500 µm und 10 cm und die zweite sowie die optionale dritte Schicht jeweils eine Dicke zwischen 10 µm und 2 cm aufweist.

5

11. Verbundformkörper gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die mittels PVD oder CVD aufgetragenen Schichten mit einer zusätzlichen Schutzschicht versehen sind.

10

12. Verfahren zur Herstellung eines Verbundformkörpers gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht mittels Extrusion hergestellt und mittels Coextrusion, kleberfreie Lamination oder Extrusionsbeschichtung mit der zweiten und optional mit der dritten Schicht verbunden wird, und dass anschließend auf die zweite Schicht eine reflektierende Beschichtung mittels PVD oder CVD aufgebracht wird.

15

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass auf die reflektierende Beschichtung mittels PVD oder CVD eine oder mehrere weitere Schichten aufgebracht werden.

20

14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass auf die dritte Schicht mittels PVD oder CVD eine oder mehrere weitere Schichten aufgebracht werden.

25

15. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass auf die mittels PVD oder CVD aufgetragenen Schichten zusätzlich mittels Extrusionsbeschichtung, Lamination oder Lackierung eine Schutzschicht aufgetragen wird.

16. Verwendung eines Verbundformkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Konzentration solarer Strahlung in Solarreflektoren.

5 17. Verwendung eines Verbundformkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Applikation einer Metalldekorgestaltung für dekorative Zwecke, als spiegelnde Oberfläche im Automobilbau oder in Elektrogeräten oder als Verkehrsspiegel im Rahmen von Strassenverkehrsleitsystemen.

10 18. Langlebiger Solarreflektor, enthaltend einen Verbundformkörper gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die solare Reflektion innerhalb von 10 Jahren um maximal 8%, bevorzugt um maximal 5% und besonders bevorzugt um maximal 3% abnimmt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/060074

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C30/00 B32B15/09 F24J2/10 B32B27/06 C23C14/02  
C23C16/02 B32B7/00 B32B33/00 G02B5/08

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)

C23C B32B F24J G02B

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)

EP0-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.                      |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| X<br>A    | US 2003/190485 A1 (TAKATSUKI HIROTSUGU [JP] ET AL) 9 October 2003 (2003-10-09)<br>page 1, paragraph 2 - paragraph 8; claims 1-18; figure 1; table 1a<br>----- | 1,3,4,9,<br>17<br>2,5-8,<br>10-16,18       |
| X<br>A    | WO 2011/012342 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; NUMRICH UWE [DE]; NEUHAEUSER ACHIM [DE]; ARN) 3 February 2011 (2011-02-03)<br>the whole document<br>-----        | 1-9,<br>11-13,<br>16,18<br>10,14,<br>15,17 |
| E         | WO 2012/101205 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; NUMRICH UWE [DE]; ARNDT THOMAS [DE]; BATTENHAU) 2 August 2012 (2012-08-02)<br>the whole document<br>-----<br>-/--  | 1-18                                       |



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

22 November 2012

Date of mailing of the international search report

29/11/2012

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

Teppo, Kirsi-Marja

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/060074

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | DE 10 2009 045582 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 14 April 2011 (2011-04-14)<br>the whole document<br>-----                                                 | 1-18                  |
| A         | WO 2010/078105 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; HEBRINK TIMOTHY J [US]; CLEAR SUSANN)<br>8 July 2010 (2010-07-08)<br>claims 1-15; figure 1a<br>----- | 1-18                  |
| A         | EP 0 516 489 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 2 December 1992 (1992-12-02)<br>page 3, line 39 - line 55; claims 1-5;<br>example 1<br>-----               | 1-18                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/060074

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2003190485 A1                          | 09-10-2003          | JP 4195236 B2              | 10-12-2008          |
|                                           |                     | JP 2004001243 A            | 08-01-2004          |
|                                           |                     | US 2003190485 A1           | 09-10-2003          |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| WO 2011012342 A1                          | 03-02-2011          | AR 079592 A1               | 08-02-2012          |
|                                           |                     | AU 2010278246 A1           | 02-02-2012          |
|                                           |                     | CN 102470635 A             | 23-05-2012          |
|                                           |                     | DE 102009028168 A1         | 10-02-2011          |
|                                           |                     | EP 2459369 A1              | 06-06-2012          |
|                                           |                     | KR 20120052947 A           | 24-05-2012          |
|                                           |                     | MA 33498 B1                | 01-08-2012          |
|                                           |                     | SG 178192 A1               | 29-03-2012          |
|                                           |                     | US 2012107609 A1           | 03-05-2012          |
|                                           |                     | WO 2011012342 A1           | 03-02-2011          |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| WO 2012101205 A1                          | 02-08-2012          | DE 102011003311 A1         | 02-08-2012          |
|                                           |                     | WO 2012101205 A1           | 02-08-2012          |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| DE 102009045582 A1                        | 14-04-2011          | AR 078564 A1               | 16-11-2011          |
|                                           |                     | AU 2010306040 A1           | 12-04-2012          |
|                                           |                     | CN 102576103 A             | 11-07-2012          |
|                                           |                     | DE 102009045582 A1         | 14-04-2011          |
|                                           |                     | EP 2488901 A1              | 22-08-2012          |
|                                           |                     | KR 20120095862 A           | 29-08-2012          |
|                                           |                     | MA 33651 B1                | 01-10-2012          |
|                                           |                     | US 2012182607 A1           | 19-07-2012          |
|                                           |                     | WO 2011045121 A1           | 21-04-2011          |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| WO 2010078105 A1                          | 08-07-2010          | CN 102333998 A             | 25-01-2012          |
|                                           |                     | EP 2382427 A1              | 02-11-2011          |
|                                           |                     | TW 201034223 A             | 16-09-2010          |
|                                           |                     | US 2012011850 A1           | 19-01-2012          |
|                                           |                     | WO 2010078105 A1           | 08-07-2010          |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| EP 0516489 A2                             | 02-12-1992          | CA 2070094 A1              | 01-12-1992          |
|                                           |                     | DE 69214012 D1             | 31-10-1996          |
|                                           |                     | DE 69214012 T2             | 15-05-1997          |
|                                           |                     | EP 0516489 A2              | 02-12-1992          |
|                                           |                     | US 5276600 A               | 04-01-1994          |
| -----                                     |                     |                            |                     |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060074

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C23C30/00 B32B15/09 F24J2/10 B32B27/06 C23C14/02  
C23C16/02 B32B7/00 B32B33/00 G02B5/08

ADD.

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C23C B32B F24J G02B

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

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

EP0-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                | Betr. Anspruch Nr.                         |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| X<br>A     | US 2003/190485 A1 (TAKATSUKI HIROTSUGU [JP] ET AL) 9. Oktober 2003 (2003-10-09)<br>Seite 1, Absatz 2 - Absatz 8; Ansprüche 1-18; Abbildung 1; Tabelle 1a<br>----- | 1,3,4,9,<br>17<br>2,5-8,<br>10-16,18       |
| X<br>A     | WO 2011/012342 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; NUMRICH UWE [DE]; NEUHAEUSER ACHIM [DE]; ARN) 3. Februar 2011 (2011-02-03)<br>das ganze Dokument<br>-----            | 1-9,<br>11-13,<br>16,18<br>10,14,<br>15,17 |
| E          | WO 2012/101205 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; NUMRICH UWE [DE]; ARNDT THOMAS [DE]; BATTENHAU) 2. August 2012 (2012-08-02)<br>das ganze Dokument<br>-----<br>-/--     | 1-18                                       |



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

22. November 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/11/2012

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

Teppo, Kirsi-Marja

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060074

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                               | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A          | DE 10 2009 045582 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 14. April 2011 (2011-04-14)<br>das ganze Dokument<br>-----                                                       | 1-18               |
| A          | WO 2010/078105 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; HEBRINK TIMOTHY J [US]; CLEAR SUSANN)<br>8. Juli 2010 (2010-07-08)<br>Ansprüche 1-15; Abbildung 1a<br>----- | 1-18               |
| A          | EP 0 516 489 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 2. Dezember 1992 (1992-12-02)<br>Seite 3, Zeile 39 - Zeile 55; Ansprüche 1-5; Beispiel 1<br>-----                 | 1-18               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060074

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 2003190485 A1                                   | 09-10-2003                    | JP 4195236 B2                     | 10-12-2008                    |
|                                                    |                               | JP 2004001243 A                   | 08-01-2004                    |
|                                                    |                               | US 2003190485 A1                  | 09-10-2003                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| WO 2011012342 A1                                   | 03-02-2011                    | AR 079592 A1                      | 08-02-2012                    |
|                                                    |                               | AU 2010278246 A1                  | 02-02-2012                    |
|                                                    |                               | CN 102470635 A                    | 23-05-2012                    |
|                                                    |                               | DE 102009028168 A1                | 10-02-2011                    |
|                                                    |                               | EP 2459369 A1                     | 06-06-2012                    |
|                                                    |                               | KR 20120052947 A                  | 24-05-2012                    |
|                                                    |                               | MA 33498 B1                       | 01-08-2012                    |
|                                                    |                               | SG 178192 A1                      | 29-03-2012                    |
|                                                    |                               | US 2012107609 A1                  | 03-05-2012                    |
|                                                    |                               | WO 2011012342 A1                  | 03-02-2011                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| WO 2012101205 A1                                   | 02-08-2012                    | DE 102011003311 A1                | 02-08-2012                    |
|                                                    |                               | WO 2012101205 A1                  | 02-08-2012                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| DE 102009045582 A1                                 | 14-04-2011                    | AR 078564 A1                      | 16-11-2011                    |
|                                                    |                               | AU 2010306040 A1                  | 12-04-2012                    |
|                                                    |                               | CN 102576103 A                    | 11-07-2012                    |
|                                                    |                               | DE 102009045582 A1                | 14-04-2011                    |
|                                                    |                               | EP 2488901 A1                     | 22-08-2012                    |
|                                                    |                               | KR 20120095862 A                  | 29-08-2012                    |
|                                                    |                               | MA 33651 B1                       | 01-10-2012                    |
|                                                    |                               | US 2012182607 A1                  | 19-07-2012                    |
|                                                    |                               | WO 2011045121 A1                  | 21-04-2011                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| WO 2010078105 A1                                   | 08-07-2010                    | CN 102333998 A                    | 25-01-2012                    |
|                                                    |                               | EP 2382427 A1                     | 02-11-2011                    |
|                                                    |                               | TW 201034223 A                    | 16-09-2010                    |
|                                                    |                               | US 2012011850 A1                  | 19-01-2012                    |
|                                                    |                               | WO 2010078105 A1                  | 08-07-2010                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| EP 0516489 A2                                      | 02-12-1992                    | CA 2070094 A1                     | 01-12-1992                    |
|                                                    |                               | DE 69214012 D1                    | 31-10-1996                    |
|                                                    |                               | DE 69214012 T2                    | 15-05-1997                    |
|                                                    |                               | EP 0516489 A2                     | 02-12-1992                    |
|                                                    |                               | US 5276600 A                      | 04-01-1994                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |