

19



Octrooiraad
Nederland

11 195091

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 9400315

22 Ingediend: 01.03.1994

51 Int.Cl.⁷
B29C51/14, B32B7/06, B32B27/32,
B29C63/02

30 Voorrang:
06.04.1993 DE P004311322

43 Ter inzage gelegd:
01.11.1994 I.E. 1994/21

44 Openbaargemaakt:

47 Dagtekening:
16.12.2003

45 Uitgegeven:
02.02.2004 I.E. 2004/02

73 Octrooihouder(s):
Firma Bischof + Klein GmbH & Co. te
Lengerich, Bondsrepubliek Duitsland (DE).
Röhm GmbH te Darmstadt, Bondsrepubliek
Duitsland (DE).

72 Uitvinder(s):
Kurt Kindinger te Griesheim (DE)
Heiner Oudehinken te Griesheim (DE)

74 Gemachtigde:
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2517 KZ Den
Haag.

54 Werkwijze voor het thermisch vormen van platen van polymethylmethacrylaat of polycarbonaat met een oppervlakbeschermende folie van polyalkeen en een hechtlaag.

Werkwijze voor het thermisch vormen van platen van polymethylmethacrylaat of polycarbonaat met een oppervlakbeschermende foelie van polyalkeen en een hechtlaag

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het thermisch vormen van platen van polymethylmethacrylaat of polycarbonaat met een oppervlakbeschermende foelie van een polyetheen, waarbij de beschermende foelie is opgebouwd uit een dragerlaag bestaande uit een of meer lagen polyetheen met een laagdikte in het traject van 20-15 µm en een hechtlaag.

Uit de Europese octrooiaanvraag EP-A 0.356.316 is het bekend om zelfklevende, oppervlakbeschermende foelies van polyetheen met een dikte van ongeveer 25-12 µm te vervaardigen, waarbij één oppervlak van de foelie een Coronavorbehandeling bij meer dan 0,044 cN/cm heeft ondergaan en naderhand van een bekleding met een lijm op basis van polyacrylzuuresters met een maximale dikte van 10 µm is voorzien. Deze zelfklevende, oppervlakbeschermende foelies munten weliswaar uit door een gelijkmatige en reproduceerbare hechting op kunststofplaten van polymethylmethacrylaat (PPMA) met een gereduceerde viscositeit van ten minste 1,5 (bepaald bij 25°C met een oplossing in chloroform van 1 g polymeer in 1000 ml oplossing), maar na het thermisch vormen van de beklede platen kunnen bij het met een ruk verwijderen van de beschermende foelie aan de scheurkanten gemakkelijk geringe lijmresten ontstaan, die op transparante vormdelen zoals lichtkoepels zichtbaar zijn. In de praktijk is voorts gebleken, dat door co-extrusie bereide, uit twee of meerdere lagen bestaande polyetheenbeschermingsfoelies met een hechtlaag van een etheenvinylacetaatcopolymeer met een vinylacetaatgehalte van ongeveer 18 gew.% op een temperatuurverhoging bij het thermisch vormen met een sterke stijging van de hechting aan de kunststofplaten reageren. Bij een laag vinylacetaatgehalte van de hechtlaag van ongeveer 9 gew.% is de hechting bij kamertemperatuur voor het bewerken van de platen door snijden, frezen of boren te gering, zodat de foelie in het randbereik van de bewerkingskanten loslaat. Een vergroting van de hechtwaarde kan door de bekende maatregel van een Corona-voorbehandeling tot stand worden gebracht, maar hier is de duidelijke stijging van de hechtwaarden bij de gedurende het thermisch vormen toenemende temperatuur nadelig. Bovendien, bij het thermisch vormen is de vergroting van de hechting als gevolg van een verkleining van de foeliedikte in diepgetrokken bereiken van de gevormde voortbrengsels zodanig negatief, dat de beschermende foelie bij het verwijderen door de eindverbruiker gemakkelijk scheurt.

Uit DE-C 2.718.510 is het bekend de oppervlakken van thermoplastische kunststofplaten van polymethylmethacrylaat (PMMA) die thermisch worden vervormd bij een temperatuur van ten minste 140°C, na de vervaardiging van een beschermende foelie te voorzien, die uit polyetheen met lage dichtheid met een smeltindex tussen 1 en 4 g/10 min. wordt bereid die minder dan 5 gew.% van een monomeer zoals vinylacetaat bevat, die een dikte heeft van 40-100 µm en die aan de hechtkant door Corona-ontlading is voorbehandeld om de hechting van de foelie op de kunststofplaat te verbeteren. Bij een oppervlakte-temperatuur van 60-100°C is de hechting van deze beschermende foelie sterk schommelend, zodat het tot loslaten in het bereik van de rand of op het totale oppervlak kan komen, of, in het andere extreme geval, tot het inscheuren van de foelie kan komen wanneer deze van de platen of vormdelen wordt verwijderd. De sterke spreidingsbreedte van de hechting hangt af van de oppervlakte-temperatuur van de plaat tijdens het aanbrengen van de foelie en bovendien van de gesteldheid van het oppervlak van de foelie, bijvoorbeeld de microruwheid bij een blaasfoelie, alsmede van schommelingen van de intensiteit van de voorbehandeling en toleranties als gevolg van de productie in het polyetheengranulaat. Een polyetheencopolymeer met meer dan 5 gew.% vinylacetaat als basis voor de beschermende foelie geeft na verhitten een ongewenst verhoogde adhesie.

In het Europese octrooischrift 357.487 wordt een thermische vormwerkwijze voor PMMA-platen met een gereduceerde viscositeit van ten minste 1,5 beschreven. Daarbij is ten minste één oppervlak met een door Corona-ontlading voorbehandelde polyetheenfoelie beschermd. Het polyetheen, waartoe ook copolymeren van etheen en minder dan 5 gew.% vinylester zoals vinylacetaat behoort, heeft een dichtheid < 0,935 en een smeltindex die lager is dan 1,0 g/10 min. De beschermende foelie, welke bovendien van een polyacrylaat-hechtmiddel in een dikte van maximaal 10 µm is voorzien, moet een afdoende hechting (bijvoorbeeld 40-60 cN/cm) aan de PMMA-platen bezitten en moet te allen tijde zonder lijmresten van het oppervlak van de PMMA-plaat kunnen worden verwijderd, hetgeen niet te allen tijde wordt bereikt; zie eveneens de bovenstaande bespreking van EP-A 356.316.

Voorts wordt bijvoorbeeld in Derwent WPI 78-80890A, abstract van JP-A 53112983, een gelamineerde foelie met een dragerlaag met een dikte van bij voorkeur 10-200 µm en een hechtlaag voor het beschermen van metalen beschreven, waarbij de drager bijvoorbeeld een of meer alkenen, in het bijzonder polyetheen en de hechtlaag 80-99 gew.% van een etheenvinylacetaat (EVA) copolymeer met 15-40 gew.% vinylacetaat en 1-20 gew.% van ten minste een tackifier, gekozen uit drie groepen tackifiers: petroleumhars

(met een zuurgetal van 70-300), gemodificeerde ester("rosin")hars (met een zuurgetal van 70-300) en een vinylster-cyclopentadiëncopolymeer (met een verzepingsgetal van 70-400), omvat.

In Derwent WPI 80-08448C, abstract van JP-A 54160482, wordt een soortgelijke zelfklevende folie voor metalen beschreven met een dragerlaag van bij voorkeur LDPE met een dikte kleiner dan 18 µm en een
5 hechtlaag van bij voorkeur EVA-polymeer met een hechtingbevorderende (tackifier) hars, met een dikte groter dan 10 µm.

FR-A 2.600.981 betreft voorts beschermende folies, welke daarbij enkel worden gekenmerkt door twee door co-extrusie op elkaar aangebrachte lagen, waarbij de ene laag uit een thermoplastisch materiaal, bijvoorbeeld een lage druk polyetheen met een dikte van 50 µm, is opgebouwd en de andere laag
10 bijvoorbeeld met een dikte van 15 µm, een zelfhechtend materiaal, dat stevig aan de thermoplastische laag is gehecht, voorstelt. Als voorbeelden worden mengsels van o.a. (1) polyetheen, polyetheenvinylacetaat, polyetheenacrylzuur of polyetheenmethacrylaat met daarnaast ook (2) hechting-bevorderende harsen in een hoeveelheid van 10-40 gew.% alsook (3) een butyl-, nitril- of polyisobuteenrubber en derhalve geen hars, ter bevordering van de hechting in een hoeveelheid van bij voorkeur ten hoogste 50 gew.%, berekend op het
15 totale gewicht van de hechtlaag, genoemd. De beschreven folies worden geschikt geacht voor bescherming van oppervlakken van metaal, glas, kunststof zoals polycarbonaat en polymethylmethacrylaat, e.a. en bevatten geen voor het te beschermen oppervlak, corrosieve stof.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.953.660 betreft eveneens een zelfklevende folie met een dragerlaag en een hechtlaag. In "Comparative Example 3" omvat de dragerlaag een "low-density polyethylene" [LDPE]
20 met een dikte van 25 µm en omvat de hechtlaag 100 gew.dln van een etheenvinylacetaat (17 gew.%) copolymeer en 20 gew.dln van een tackifier (ester "rosin" hars) met een dikte van 25 µm, welke op een polyvinylchlorideoppervlak (met 30% weekmaker) is aangebracht. Na verwarmen gedurende 100 uren bij 50°C bleek het hechtvermogen nagenoeg verdwenen.

Tenslotte omschrijft Derwent WPI 83-087473, abstract van JP-A 57-203552, een oppervlakbeschermende
25 folie, verkregen door het co-extruderen van een hechtlaag (A), in het bijzonder een EVA-copolymeer met een tackifier, een substraatlaag (B) van bijvoorbeeld een alkeenpolymeer, in het bijzonder LDPE en een ruglaag (C) van een thermoplastische hars.

De oplossingen volgens de stand der techniek konden slechts voor een deel tevreden stellen. Daarom bestond het doel om verbeterde oppervlakbeschermende folies ter beschikking te stellen voor platen van
30 polymethylmethacrylaat of polycarbonaat, waarbij zo mogelijk zonder vermindering aan het resterende profiel van eisen de beschreven nadelen worden vermeden en die na de thermische belasting bij het thermisch vormen, met vrijwel dezelfde of bij voorkeur een duidelijk lagere schilweerstand dan voor de belasting, bij kamertemperatuur van de kunststofplaten kunnen worden verwijderd. Gevonden is een werkwijze voor het thermisch vormen van platen van polymethylmethacrylaat of polycarbonaat waardoor de
35 schilweerstand tijdens het thermisch vormen van de beklede platen niet toeneemt.

De uitvinding heeft betrekking op de werkwijze zoals in de aanhef is gedefinieerd en wordt gekenmerkt doordat de hechtlaag een laagdikte heeft in het traject van 5-40 µm, bij voorkeur 5-20 µm, en bestaat uit 99,5-80 gew.% polymeer, gekozen uit de groep bestaande uit etheenvinylestercopolymeren met een vinylstergehalte van 2-20 gew.% polyetheen of mengsels daarvan en 0,5-20 gew.% van een of meer
40 adhesiebevorderende harsen (tackifiers).

De uit meer lagen bestaande, oppervlakbeschermende folies worden bij voorkeur door co-extrusie door middel van een plat of rond mondstuk bereid (zie Becker-Braun, Kunststoff-Handbuch, nieuwe uitgave, deel 1, blz. 443-461, C.Hanser, 1990; H.F.Mark et al, Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, 2e uitgave, vol. 6 (1986), blz. 608-631, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, deel A 11 (1988),
45 blz. 89-90.

Bij voorkeur bestaat de dragerlaag bij de onderhavige werkwijze uit etheenvinylacetaatcopolymeer met een vinylacetaatgehalte van 7-10 gew.%.

Het is van grote praktische betekenis dat de oppervlakbeschermende folie na het lamineren op kunststofplaten bij kamertemperatuur en bij een grotere resterende warmte na de vervaardiging van de
50 platen volgens de extrusiewerkwijze een voor de praktische toepassing voldoende hechting vertoont en dat deze hechting (gemeten als schilwaarde in cN/cm) na de thermische belasting tijdens het vormen slechts een weinig stijgt of tot lage schilwaarden daalt. De beschermende folie kan daarom gemakkelijk en zonder resten door de eindverbruiker van vormdelen worden verwijderd.

Bij de als foliebasis dienende polyalkenen gaat het om homo- of copolymeren van C₂-C₈ alkenen. In
55 een bijzondere uitvoeringsvorm wordt polyetheen gebruikt, bijvoorbeeld dat met een MFI (volgens ASTM D 1238) van 0,1-8 g/600 s en een dichtheid van 0,91-0,94 g/cm³ (volgens ASTM D 1505) (zie Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, deel A 21 (1992), blz. 489-516.

De bereiding van de etheenvinylestercopolymeren van de hechtlaag is eveneens bekend (zie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, deel E 20 (1987), blz. 700-710, 1120, 1126, H.F. Mark et al, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 17 (1989), blz. 425-445.

- Als vinylestercomonomeren worden in het bijzonder vinylacetaat, vinylpropionaat, vinylbutyraat, alsmede de esters van vertakte alifatische zuren, zoals pivalinezuur, 2-ethylhexylzuur alsmede de [®]Versatic acids genoemd. Als de hechtlaag polyetheen bevat, gaat het bij voorkeur om polyetheen met een dichtheid van 0,91-0,94 g/cm³. Als houvast voor het polyetheengehalte van de hechtlaag wordt 10-60 gew.% genoemd.

- De hechting-bevorderende harsen zijn gedefinieerd in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 1 (1991), blz. 459, en worden reeds in de techniek als zogenaamde "tackifier" (= toevoegsels voor elastomeren) op het gebied van de bereiding van lijm, in het bijzonder lijmen die oplosmiddelen bevatten of heetsmeltlijmen of kledingslijmen voor zelfklevende plakband, gebruikt. Daarbij wordt door het toevoegen van de tackifier een permanente verhoging van de kleefkracht bereikt. De tackifiers hebben in de regel gemeen, dat ze een betrekkelijk lage molmassa, gewoonlijk in het traject van 200-2000 g/mol, bij een brede verdeling van de molmassa en een glasovergangstemperatuur T_g boven die van de elastomeren, alsmede een voldoende verenigbaarheid met de elastomeren hebben; in de praktijk liggen de velwekingspunten daarvan in het traject van 50-150°C (zie H.F. Mark et al, Encyclopedia of Polymer Science Engineering, vol. 1 (1985), blz. 509-510 en vol. 13 (1988), blz. 347-348, Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesion Technology, 2e uitgave, blz. 38-60, Van Nostrand Reinhold, 1989).

- Tackifiers van het beschreven soort behoren (zie: Kirk-Othmer's Encyclopedia, vol. 1 (1991), blz. 549) chemisch gezien tot de groep van de ester "rosin" harsen, de terpeenoligomeren, de cumaronindeenharsen, de alifatische, petrochemische harsen en de gemodificeerde fenolharsen. De terpeen tackifiers worden zoals bekend door polymerisatie, in het bijzonder kationogene polymerisatie, van natuurlijk voorkomende terpenen, zoals de pinenen, citroenen e.a., bereid.

- De alifatische, petrochemische harsen verkrijgt men in het algemeen door oligomerisering van de C₅- en C₉-petroleumfracties; in het bijzonder worden ook gehydrogeneerde fracties genoemd. Als voorbeeld worden bijvoorbeeld gehydrogeneerde koolwaterstofharsen, gebaseerd op C₉-fracties als copolymeer met indeen, α-methyl styreen en vinyltolueen, genoemd. Van bijzonder belang is ook een gehydrogeneerde koolwaterstofhars die is gebaseerd op gepolymeriseerd cyclopentadien, dat vervolgens wordt gehydrogeneerd.

- 30 *Uitvoeringsvorm (A en B) volgens de uitvinding*

I. Bereiding van de oppervlakbeschermende folie.

De dragerlaag vormt een LD-polyetheenfolie met de volgende gegevens:

- 35 Gegevens: MFI = 2,0 g/600 s, dikte: 38 μm
dichtheid: 0,923 g/cm³.

Op deze foliebasis wordt een hechtlaag met een dikte van 12 μm door co-extrusie door middel van een plat mondstuk opgebracht, bestaande uit:

- A) 94-98 % etheenvinylacetaatcopolymeer met
40 7-10 % vinylacetaat met een toevoeging van
2- 6 % gehydrogeneerde koolwaterstofhars, gebaseerd op de C₉-fractie, copolymeer met indeen, α-methylstyreen en vinyltolueen.
B) 80-95 % etheenvinylacetaatcopolymeer met
7-10 % vinylacetaat en onder toevoeging van
45 5-20 % gehydrogeneerde koolwaterstofhars, gebaseerd op cyclopentadien dat is gepolymeriseerd en gehydrogeneerd.

I-B Bereiding van de oppervlakbeschermende folie door co-extrusie.

- 50 II. Bekleding van de kunststofplaten van PMMA of polycarbonaat.

De volgens de uitvinding verkregen oppervlakbeschermende folies worden zonder insluitingen van lucht bij temperaturen (wals/halffabriek) van 20°C tot 80°C met een lamineerwals onder een druk van 1 bar tot 4 bar over het gehele oppervlak op de kunststof platen gelamineerd.

- 55 III Thermische omvorming van de beklede kunststofplaten.

De kunststofplaten, in het bijzonder PMMA-platen, die zijn verkregen zoals hiervoor is beschreven, kunnen in op zich bekende wijze thermisch worden gevormd. Het verwarmen vindt daarbij in een circulatie-oven of

door IR-straling plaats.

De beschermende foelies volgens de hierna getoonde tabel A, uitvoeringsvorm A) munten uit doordat door het toevoegen van 2-6% adhesiebevorderende hars, bij voorkeur door het toevoegen van 6% ARKON F-125, de hechting aan de kunststofplaten duidelijk wordt vergroot, na een temperatuurverhoging echter slechts een weinig toeneemt en een niveau bereikt, waarbij de foelie gemakkelijk en zonder resten kan worden verwijderd.

Bij de beschermende foelie, uitvoeringsvorm B) wordt de hechting van de beschermende foelie aan kunststofplaten door het toevoegen van 5-20% adhesiebevorderende hars, bij voorkeur 20% ESCOREZ 5320, eveneens duidelijk vergroot. Door de inwerking van de temperatuur bij het thermisch vormen, treedt zelfs een drastische vermindering van de hechting op, waardoor de beschermende foelie na het vervormen ook bij extreme vormdelen, zoals sanitaire voorwerpen, ondanks een sterke vermindering van de foeliedikte, gemakkelijk kan worden verwijderd.

15 Voorbeelden

Voor de bereiding van de oppervlakbeschermende foelies biedt zich in het bijzonder de co-extrusie van de de polyalkeendragerlaag en van de de hechtlaag vormende uitgangsmaterialen volgens een op zich bekende werkwijze aan (zie Kunststofftechnik, coextrudierte Folien und Platten, VDI-Verlag, 1990).

De volgende Tabel A geeft een overzicht van bereide foeliesoorten, alsmede ter vergelijking erbij gehaalde foliesoorten volgens de stand der techniek (percentages in gew.%, zie voorbeelden; foeliesoorten 1-4 behoren tot de stand der techniek).

TABEL A

Foelie-soort	Samenstelling van de hechtfoelie
1 (vergelijking)	Corona-voorbehandelde LDPE
2 (vergelijking)	Hechtfoelie 9% vinylacetaat
3 (vergelijking)	Hechtfoelie 9% vinylacetaat + Corona-voorbehandeling
4 (vergelijking)	Hechtfoelie 18% vinylacetaat
5	Hechtfoelie 8% vinylacetaat + 2% kw-hars*)
6	Hechtfoelie 8% vinylacetaat + 6% kw-hars*)
7	Hechtfoelie 9% vinylacetaat + 5% kw-hars**)
8	Hechtfoelie 9% vinylacetaat + 10% kw-hars**)
9	Hechtfoelie 9% vinylacetaat + 20% kw-hars**)

*) uitvoeringsvorm A

**) uitvoeringsvorm B

De oppervlakbeschermende foelies die volgens de uitvinding worden toegepast dienen voor de bescherming van platen van PMMA-(acryl)glas en polycarbonaatplaten, met betrekking tot de thermische vorming daarvan, waarbij de oppervlakbeschermende foelies op de kunststofplaten kunnen blijven. De platen van PMMA-(acryl)glas bestaan in de regel uit in de handel verkrijgbaar PMMA, bij voorkeur met een gereduceerde viscositeit van ten minste 1,5, die eventueel doelmatig zijn gemodificeerd, bijvoorbeeld met op zich bekende stabiliseermiddelen of ook andere toevoegsels, die bijvoorbeeld vuurvast of anti-statisch kunnen zijn gemaakt. De ramen van PMMA-(acryl)glas kunnen, zoals in de praktijk veelal gebruikelijk is, in op zich bekende wijze zijn gekleurd (zie Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, deel A20 (1992), blz. 459-507). Voor de platen van acrylglas komt bijvoorbeeld zogenaamd gegoten materiaal, bandmateriaal of ook geëxtrudeerd materiaal in aanmerking (zie H.F. Mark et al, Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, vol. 1 (1985), blz. 276-278).

De polycarbonaatplaten zijn in de handel verkrijgbaar resp. komen overeen met de stand der techniek (zie Kirk-Othmer, vol. 18 (1982), blz. 480-494). In het algemeen ligt de dikte van de plaat in het traject van 0,5-12 mm.

De voor de praktische toepassing van de beschermende foelie op kunststofplaten nagestreefde hechting, gemeten als schilweerstand bij stroken met een breedte van 50 mm onder een aftrekhoek van 180° en een afreksnelheid van 100 mm/min. moet voor het thermisch vormen bij 50-180 cN/cm liggen om een loslaten

in het bereik van de rand of na de bewerking van de van beschermende foelie voorziene platen door snijden, frezen of boren in het bereik van de rand van de bewerkingskanten te verhinderen, alleen voor de bescherming bij transport zijn hechtwaarden tussen 10 en 100 cN/cm voldoende, de hechting moet na warm vormgeven door thermisch vormen echter niet verder toenemen maar moet echter bij voorkeur kleiner

5 worden.

Kenmerkende, onder laboratoriumomstandigheden na het opbrengen van de beschermende foelies op platen van polymethylmethacrylaat onder dezelfde druk bij stroken met een breedte van 50 mm onder een aftrekhoek van 180° en een afreksnelheid van 100 mm/min. gemeten waarden voor de schilweerstand van verschillende beschermende foelies volgens de beschreven stand der techniek (type 1-4) en volgens het

10 kenmerkende type (5-9) van de beschermende foelie die volgens de uitvinding worden toegepast zijn in de volgende Tabel B weergegeven.

TABEL B

15	Hechtwaarde in cN/cm		
	Foelie-type gelamineerd bij 80°C	Na opbrengen en opslag 24 uur/23°C	Na opbrengen bij 23°C en opslag 24 uur/80°C
20	1 (vergelijking)	4-10	4-10
	2 (vergelijking)	0,6	0,4
	3 (vergelijking)	48	197
	4 (vergelijking)	2,6	122
	5	10	15*
25	6	88	102*
	7	18	0,7**
	8	47	1,2**
	9	163	15**

30 *) uitvoeringsvorm A

***) uitvoeringsvorm B

Conclusies

35

1. Werkwijze voor het thermisch vormen van platen van polymethylmethacrylaat of polycarbonaat met een oppervlakbeschermende foelie, waarbij de beschermende foelie is opgebouwd uit een dragerlaag bestaande uit een of meer lagen polyetheen met een laagdikte in het traject van 20-15 µm en een hechtlaag, met het kenmerk, dat de hechtlaag een laagdikte heeft in het traject van 5-40 µm en bestaat uit 99,5-80 gew.% van

40

een polymeer, gekozen uit de groep bestaande uit etheenvinylester-copolymeren met een vinylestergehalte van 2-20 gew.%, polyetheen of mengsels daarvan en 0,5-20 gew.% van een of meer hechtingbevorderende harsen (tackifiers).

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de dragerlaag uit etheenvinylacetaatcopolymeer met een vinylacetaatgehalte van 7-10 gew.% bestaat.