



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 27 142 T2** 2006.03.09

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 004 608 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 27 142.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 203 796.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **11.11.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.05.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 18/44** (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

**Minnesota Mining and Manufacturing Co., St.
Paul, Minn., US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:

Fuchs, Iris, 41453 Neuss, DE

(54) Bezeichnung: **Mehrschichtige Folie enthaltend eine Polyurethanschuttschicht**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine vernetzte Polyurethanzusammensetzung und eine mehrschichtige Folie, die einen Polymerfilm und eine vernetzte Polyurethanschicht umfasst. Die mehrschichtige Folie kann zum Schützen einer Oberfläche und insbesondere zum Schützen einer Autokarosserie verwendet werden. Demzufolge betrifft die vorliegende Erfindung ein Automobil, von welchem zumindest ein Teil der Karosserie durch eine mehrschichtige Folie geschützt ist. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Folie.

2. Hintergrund der Erfindung

[0002] Polyurethanbeschichtungen sind als Schutzbeschichtungen auf verschiedenen Substraten zum Bereitstellen von Festigkeit gegenüber umweltbedingter Witterung, Chemikalieneinwirkung, Wärme und Abrieb weithin bekannt. Polyurethane sind im Allgemeinen optisch transparent und fanden Anwendung beim Schutz von Gegenständen, die auf verschiedene Weisen, einschließlich sowohl Innen- als auch Außenanwendungen, verwendbar sind. Polyurethanbeschichtungen wurden ferner zum Überziehen und Schützen eines Basissubstrats mit aufgedruckten Freimachungsvermerken oder anderen dekorativen Zeichen darauf verwendet. Solche dekorativen Gegenstände können Innen- sowie Außenverwendungen aufweisen.

[0003] Zum Beispiel beschreibt WO 94/13465 eine Schutzschicht auf Polyurethanbasis zum Schützen eines geprägten mehrschichtigen Films. Es wird gelehrt, dass eine Oberflächenschicht, die ein Reaktionsprodukt aus einem aliphatischen Diisocyanat und einem Polyesterpolyol, Polycarbonatpolyol oder Polyacrylpolyol enthält, einen guten Schutz für Innen- sowie Außenverwendungen bereitstellt. Es ist ferner offenbart, dass die Oberflächenschutzschicht auf Polyurethanbasis vernetzt oder unernetzt sein kann und sowohl auf Lösungsmittelbasis als auch auf Wasserbasis vorliegen kann.

[0004] WO 94/13496 offenbart einen mehrschichtigen graphischen Gegenstand, der ein Substrat, mindestens eine darauf abgelagerte Farbschicht und eine Oberflächenschutzschicht umfasst. Die Oberflächenschutzschicht kann ein Polyurethan umfassen, das aus der Umsetzung eines aromatischen Diisocyanats und eines Polyetherpolyols oder eines Polyurethans, erhalten aus der Umsetzung eines aliphatischen Diisocyanats und eines Polyesterpolyols, Polycarbonatpolyols oder Polyacrylsäurepolyols, erhalten wird.

[0005] WO 93/24551 offenbart, dass wässrige Polyurethandispersionen zur Herstellung einer Beschichtung auf verschiedenen Substraten verwendet werden können. Es ist ferner erwähnt, dass sie zur Bereitstellung zum Beispiel von Schutzbeschichtungen oder dekorativen Beschichtungen verwendet werden können, da Polyurethane abhängig von ihrer Zusammensetzung viele erwünschte Eigenschaften wie gute Chemikalienfestigkeit, Wasserfestigkeit, Lösungsmittelfestigkeit, Zähigkeit, Abriebfestigkeit und Haltbarkeit aufweisen. WO 93/24551 offenbart ferner, dass Polyurethane auf Polycarbonatpolyolbasis hoch leistungsfähige wässrige Polyurethandispersionen in Bezug auf Chemikalien-, Wasser-, Lösungsmittel- und Fleckenfestigkeit von daraus abgeleiteten Beschichtungen bereitstellen können. Jedoch gelten solche Polycarbonatpolyole als teuer, und die Versorgung kann nicht immer garantiert werden.

[0006] Polyurethanschutzbeschichtungen wurden auf angemessenen Filmen zum Schützen von Teilen der Karosserie eines Automobils verwendet. Zum Beispiel kann es nötig sein, dass die Karosserie eines Autos in der Nähe des Kofferraums, wo die Karosserie aufgrund der Be- und Entladung von Gegenständen beschädigt werden kann, geschützt wird. Eine völlig zufriedenstellende Schutzbeschichtung für diese Anwendung wurde bisher trotz der vielen auf dem Fachgebiet bekannten Schutzbeschichtungen nicht gefunden. Erwünschte Eigenschaften für eine solche Schutzbeschichtung schließen gute optische Transparenz, hohe Witterungsbeständigkeit, hohe Wärmefestigkeit, hohe Chemikalienfestigkeit, hohe Lösungsmittelfestigkeit, hohe Wasserfestigkeit und hohe Abriebfestigkeit ein. Weiterhin weist die Schutzbeschichtung auch eine gute Flexibilität auf und kann vorzugsweise mit Farbstoffen pigmentiert werden, um eine gefärbte Schutzschicht ohne jedoch eine wesentliche Verschlechterung der anderen erwünschten Eigenschaften der Schutzschicht zu erhalten.

3. Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt eine mehrschichtige Folie bereit, umfassend einen Polymerfilm mit einer vernetzten Polyurethanschicht auf einer ersten Hauptseite, wobei der Hauptteil der vernetzten Polyurethanschicht ein Polyurethan auf Polycarbonatbasis umfasst, das Säuregruppen enthält und mit einem Vernet-

zungsmittel vernetzt ist, wobei das Polyurethan auf Polycarbonatbasis, das Reaktionsprodukt eines Polycarbonatpolyols oder eines Polycarbonatpolyamins und eines aliphatischen Polyisocyanats umfasst und ein Film des nicht vernetzten getrockneten Polyurethans auf Polycarbonatbasis eine gemäß DIN 53157 gemessene Koenig-Härte von mindestens 150 Sekunden aufweist.

[0008] Die mehrschichtige Folie der vorliegenden Erfindung weist gute Abrieb- und Kratzfestigkeit, hohe Wärme-, Lösungsmittel- und Witterungsfestigkeit auf. Außerdem können mehrschichtige Folien mit ausgezeichneten optischen Eigenschaften wie Klarheit und Transparenz bereitgestellt werden. Auch kann die Polyurethanbeschichtung gefärbt werden, um Versionen der mehrschichtigen Folien ohne wesentliches Verschlechtern der anderen erwünschten Eigenschaften der Folie bereitzustellen. Die mehrschichtigen Folien sind in einer Vielzahl von Anwendungen, einschließlich sowohl Innen- als auch Außenanwendungen nützlich und können leicht umgewandelt werden.

[0009] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Folie bereit, umfassend:

- (i) Auftragen einer Beschichtungszusammensetzung, die ein Säuregruppen enthaltendes Polyurethan auf Polycarbonatbasis und ein Vernetzungsmittel enthält, auf eine Hauptseite eines Polymerfilms und
- (ii) Vernetzen der so erhaltenen Beschichtung, wobei das Polyurethan auf Polycarbonatbasis das Reaktionsprodukt eines Polycarbonatpolyols oder eines Polycarbonatpolyamins und eines aliphatischen Polyisocyanats umfasst und ein Film aus dem nicht vernetzten getrockneten Polyurethan auf Polycarbonatbasis eine gemäß DIN 53157 gemessene Koenig-Härte von mindestens 150 Sekunden aufweist.

4. Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0010] Die vernetzte Polyurethanschicht der mehrschichtigen Folie der vorliegenden Erfindung umfasst eine Hauptmenge eines vernetzten Polyurethans auf Polycarbonatbasis, das aus der Umsetzung eines Polycarbonatpolyols oder eines Polycarbonatpolyamins und eines aliphatischen Polyisocyanats, vorzugsweise eines aliphatischen Diisocyanats abgeleitet ist. Das Polyurethan auf Polycarbonatbasis enthält ferner Säuregruppen, vorzugsweise Carbonsäuregruppen, die die notwendigen Vernetzungsstellen für das Polyurethan bereitstellen. Vorzugsweise weist das Polyurethan auf Polycarbonatbasis eine Säurezahl von mindestens 15 mg KOH/g und stärker bevorzugt mindestens 18 mg KOH/g auf.

[0011] Das Polyurethan auf Polycarbonatbasis der Polyurethanschicht sollte eine Koenig-Härte von mindestens 150 Sekunden, vorzugsweise mindestens 175 Sekunden und stärker bevorzugt mindestens 200 Sekunden aufweisen. Es wurde gefunden, dass, wenn die Polyurethanschicht auf Polycarbonatbasis die Koenig-Härte nicht erfüllt, die gewünschte Chemikalien- und Wärmefestigkeit sowie die gewünschte Abriebfestigkeit nicht erzielt werden können. Es wurde ferner gefunden, dass andere Polyurethane, zum Beispiel Polyurethane auf Polyesterbasis, obwohl sie die Koenig-Härte-Anforderung von mindestens 150 Sekunden erfüllen, beim Erhalt einer Schutzschicht, die die gewünschte Chemikalien- und Wärmefestigkeit sowie die gewünschte Abriebfestigkeit aufweist, versagen.

[0012] Obwohl es möglich ist, das Polyurethan auf Polycarbonatbasis mit anderen Polyurethanen, wie zum Beispiel Polyurethanen auf Polyether- oder Polyesterpolyol- oder Polycarbonatbasis mit einer geringeren Koenig-Härte als 150 Sekunden gemischt werden können, das vernetzte Polyurethan auf Polycarbonatbasis den Hauptteil der Polyurethanschicht bilden sollte. Erfindungsgemäß bedeutet „Hauptteil“ mindestens 60 Gew.-%. Vorzugsweise bildet das vernetzte Polycarbonatpolyurethan mindestens 80 Gew.-%, stärker bevorzugt mindestens 90 Gew.-% des Gesamtgewichts der Polyurethanschicht. Die besten Ergebnisse können erzielt werden, wenn das vernetzte Polyurethan auf Polycarbonatbasis etwa 100 Gew.-% der Polyurethanschicht bildet.

[0013] Das Polyurethan auf Polycarbonatbasis ist vorzugsweise eine Dispersion auf Wasserbasis. Dispersionen auf Wasserbasis von Polyurethanen auf Polycarbonatbasis und deren Verfahren zur Herstellung sind auf dem Fachgebiet weithin bekannt und zum Beispiel in GB1549458 und GB1549459 beschrieben. Polyurethane auf Polycarbonatbasis zur Verwendung in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung sind im Handel erhältlich und schließen zum Beispiel NEOREZ™ R-986 und NEOREZ™ R-985, erhältlich von Zeneca Resins, Frankfurt, Deutschland und ALBERDINGK™ U 911, erhältlich von Aberdingk-Boley GmbH, Krefeld, Deutschland, ein.

[0014] Das Polyurethan auf Polycarbonatbasis ist mit einem geeignetem Vernetzungsmittel vernetzt, das leicht mit den Säuregruppen des Polyurethans auf Polycarbonatbasis reagiert. Vorzugsweise gewährt das Vernetzungsmittel die Aushärtung bei einer Temperatur unter 100 °C. Die Vernetzung bei geringer Temperatur ist besonders erwünscht, wenn der Polymerfilm oder die mehrschichtige Folie einen geringen Erweichungspunkt

aufweist. Beispiele für Vernetzungsmittel, die zum Vernetzen des Polyurethans auf Polycarbonatbasis verwendet werden können, schließen Melamine, wie zum Beispiel Cymel™ 303, Cymel™ 373, erhältlich von Cyanamide Company, Harnstoffe, Benzoguanamine wie Cymel™ 1123, Glycolurile wie Cymel™ 1172 und multifunktionelle Carbodiimide wie UCARLINK™ XL 29 SE, erhältlich von Eurochem, ein. Eine besonders bevorzugte Klasse an Vernetzungsmitteln zur Verwendung in dieser Erfindung sind die polyfunktionellen Aziridine. Beispiele für geeignete polyfunktionelle Aziridine schließen diejenigen ein, die in US 3,225,013 offenbart sind. Vorzugsweise ist das polyfunktionelle Aziridin ein trifunktionelles Aziridin. Besondere Beispiele sind Trimethylolpropantris[3-aziridinypropionat]; Trimethylolpropantris[3(2-methylaziridiny)propionat]; Trimethylolpropantris[2-aziridinybutyrat]; Tris(1-aziridiny)phosphinoxid; Tris(2-methyl-1-aziridiny)phosphinoxid; Pentaerythritoltris-3-(1-aziridinypropionat); und Pentaerythritoltetrakis-3-(1-aziridinypropionat). Im Handel erhältliche polyfunktionelle Aziridine schließen diejenigen, die unter den Marken „XAMA-2“ (Trimethylolpropantris(.beta.-(N-aziridiny)propionat) und „XAMA-7“ (Pentaerythritoltris(.beta.-(N-aziridiny)propionat) von B.F. Goodrich Chemical Co., Cleveland, Ohio, erhältlich sind und „NeoCryl CX-100“ von Zeneca Resins, Wilmington, Mass., ein.

[0015] Das Vernetzungsmittel wird im Allgemeinen in einer Menge von 5 Gewichtsteilen bis 15 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile des Polyurethans auf Polycarbonatbasis verwendet.

[0016] Die Polyurethanschicht kann weitere herkömmlich in Schutzbeschichtungen eingesetzte Komponenten wie zum Beispiel ein Antioxidationsmittel oder einen Ultraviolettstrahlungsstabilisator enthalten. Ferner kann die Polyurethanschicht der vorliegenden Erfindung pigmentiert werden, wenn eine bestimmte Tönung der mehrschichtigen Folie erwünscht ist. Obwohl die Zugabe von anorganischen oder organischen Pigmenten die ausgezeichneten Eigenschaften der Polyurethanschicht etwas mindern, können sie der Polyurethanschicht zugesetzt werden, während immer noch eine gute und nützliche Witterungs-, Chemikalien- und Wärmefestigkeit sowie eine gute Abrieb- und Kratzfestigkeit erzielt wird. Besonders bevorzugte Farbpigmente sind Farbstoffpigmente und, besonders bevorzugt, Farbstoffpigmente auf Wasserbasis. Farbstoffpigmente, die zur Zugabe zu der Polyurethanschicht geeignet sind, können in Form einer Paste vorliegen, die das Farbstoffpigment, gemischt mit einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Bindemittel, umfasst. Im Handel erhältliche Farbstoffpigmente, die in der Polyurethanschicht dieser Erfindung verwendet werden können, schließen Isoversal™ WL, erhältlich von ISL Chemie GmbH, und die Farbstoffpigmente, erhältlich von BASF unter der Marke Luconyl™, ein. Typischerweise können die Farbstoffpigmente zu der Polyurethanschicht in einer Menge von 0,5 phr (parts per hundred) bis zu 10 phr ohne Minderung der vorteilhaften Eigenschaften der Polyurethanschicht auf einen unakzeptablen Grad zugesetzt werden.

[0017] Eine vernetzte Polyurethanschicht der vorliegenden Erfindung weist typischerweise ein E-Modul (auch bekannt als Young-Modul) von mindestens 750 N/mm², eine Reißfestigkeit zwischen 22 und 44 N/mm² und eine Reißstreckfestigkeit von 30 bis 140 % auf.

[0018] Die Polyurethanschicht der vorliegenden Erfindung wird auf einem Polymerfilm bereitgestellt, um eine mehrschichtige Folie der vorliegenden Erfindung zu erhalten. Polymerfilme, auf welche die Polyurethanschicht bereitgestellt werden kann, schließen Polyurethanfilme, Polyesterfilme und Polyolefinfilme wie Polypropylenfilme, Polyethylenfilme und Filme, die aus Gemischen aus Polyethylen und Polypropylen gebildet sind, Filme, die aus Ethylenmodifizierten Copolymeren wie Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-(Meth)acrylsäure Ethylen-Methacrylat und Gemischen dieser Materialien gebildet sind, ein. Polymerfilme mit besonders erwünschten Eigenschaften zur Verwendung in einer mehrschichtigen Folie zum Schützen der Karosserie eines Automobils schließen die Ionomere von Olefin/Vinylcarboxylat-Copolymeren wie Ethylen-Acrylsäure- und Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere, kombiniert mit verschiedenen Metallkationen einschließlich Kationen von Lithium, Natrium, Kalium, Zink, Aluminium und Calcium, ein. Geeignete im Handel erhältliche Ionomerharze schließen die Surlyn™-Materialfamilie, erhältlich von E.I. DuPont de Nemours & Co., ein.

[0019] Polymerfilme, die aus Ionomeren von Olefin/Vinylcarboxylat-Copolymeren gebildet sind, weisen ausgezeichnete optische Eigenschaften, hohe Flexibilität, gute Wärmefestigkeit und erwünschtes Schrumpfungsverhalten auf. Kombiniert mit der Polyurethanschicht dieser Erfindung wird eine mehrschichtige Folie erhalten, die ausgezeichnete Schutzeigenschaften zur Verwendung in Außenanwendungen aufweist.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung umfasst die mehrschichtige Folie ferner eine Klebeschicht auf der Hauptseite des Polymerfilms gegenüber der Hauptseite des Polymerfilms, der die Polyurethanschicht trägt, auf. Die Klebeschicht wird im Allgemeinen durch eine herkömmliche Trennlage geschützt. Eine geeignete Klebeschicht zur Verwendung in dieser Ausführungsform schließt vorzugsweise einen normal klebenden Haftklebstoff ein. Letzterer ist in der vorliegenden Erfindung be-

vorzugt. Besonders geeignete Haftklebstoffe liegen zum Beispiel auf der Basis von Polyacrylaten, synthetischen und natürlichen Kautschuken, Polybutadien und Copolymeren oder Polyisoprenen und Copolymeren vor. Klebstoffe auf Siliconbasis wie Polydimethylsiloxan und Polymethylphenylsiloxan können ebenso verwendet werden. Besonders bevorzugte Haftklebstoffe zur Verwendung in dieser Erfindung sind Klebstoffe auf Polyacrylatbasis, da sie solche Eigenschaften wie hohe Klarheit, UV-Stabilität und Alterungsfestigkeit bereitstellen. Polyacrylatklebstoffe, die in dieser Erfindung verwendet werden können, schließen zum Beispiel diejenigen ein, die in US 4 418 120; US Re 24,906 (Ulrich), US 4 619 867; US 4 835 217 und WO 87/00189 beschrieben sind. Vorzugsweise umfasst der Polyacrylathaftklebstoff ein vernetztes Copolymer aus einem C₄-C₁₂-Alkylacrylat und einer Acrylsäure. Der Polyacrylathaftklebstoff umfasst vorzugsweise auch einen Klebrigmacher wie Rosinester. Klebstoffe, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, können Zusätze wie gemahlenes Glas, Titandioxid, Siliciumdioxid, Glasperlen, Wachse, Klebrigmacher, Thermoplaste mit niedrigem Molekulargewicht, oligomere Spezies, Weichmacher, Pigmente, Metallflocken und Metallpulver beinhalten, sofern sie in Mengen bereitgestellt sind, die keine für das Material schädliche Wirkung auf den an die Oberfläche gebundenen Klebstoff aufweisen. Im Allgemeinen wird die Klebstoffschicht mit einer Dicke von 25 bis 560 Mikron bereitgestellt. Für bestimmte Anwendungen wie Aufbringen der mehrschichtigen Folie auf eine Autokarosserie ist es häufig erwünscht, dass der Klebstoff eine solche anfängliche Zurücksetzungsfähigkeit aufweist, dass die Folie zum Anpassen an einen gewünschten Platz vor der Bildung einer dauerhaften Bindung eingestellt werden kann. Typischerweise kann eine solche Zurücksetzungsfähigkeit durch Bereitstellen einer Schicht aus winzigen Glasbläschen auf der Klebstoffoberfläche, wie im US 3 331 729 offenbart, erzielt werden.

[0021] Die mehrschichtige Folie der vorliegenden Erfindung kann durch Auftragen einer das Polyurethan auf Polycarbonatbasis umfassenden Beschichtungszusammensetzung auf eine Hauptseite des Polymerfilms erhalten werden. Vor dem Beschichten wird der Polymerfilm vorzugsweise Corona-behandelt, oder alternativ dazu können eine oder mehrere Grundierungsschichten auf dem Polymerfilm bereitgestellt werden, um eine gute Beschichtungsfähigkeit und Haftung der Polyurethanschicht auf dem Polymerfilm zu gewährleisten.

[0022] Es ist weiterhin erwünscht, das Polyurethan auf Polycarbonatbasis aus einer Dispersion auf Wasserbasis zu beschichten. Der Begriff „Wasserbasis“ bedeutet, dass der Hauptteil der Fluidphase der Dispersion aus Wasser besteht. Die Fluidphase kann ferner organische Lösungsmittel, insbesondere wassermischbare Lösungsmittel enthalten. Vorzugsweise enthält die Fluidphase der Dispersion mindestens 60 Gew.-% und stärker bevorzugt mindestens 80 Gew.-% Wasser. Die Beschichtungszusammensetzung enthält ferner das Vernetzungsmittel und beliebige andere optionale Verbindungen wie Farbstoffpigmente. Die Gesamtfeststoffmenge der Beschichtungszusammensetzung variiert typischerweise zwischen 25 Gew.-% und 50 Gew.-%. In Verbindung mit einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden mindestens 80 Gew.-% und stärker bevorzugt zwischen 90 Gew.-% und 100 Gew.-% der Feststoffe durch das Polyurethan auf Polycarbonatbasis und das Vernetzungsmittel gebildet. Die Beschichtungszusammensetzung wird im Allgemeinen in einer Menge aufgetragen, die zum Erhalt einer Trockendicke von 5 bis 15 Mikron ausreichend ist.

[0023] Jede beliebige Beschichtungstechnik kann zum Auftragen der Polyurethanbeschichtungszusammensetzung auf den Polymerfilm eingesetzt werden. Beispiele für nützliche Beschichtungstechniken schließen Meyer-Stabbeschichtung, Sprühbeschichtung, Siebdruck, Drehsiebbeschichtung sowie Prägebeschichtung wie direkte (vorwärts) Prägebeschichtung, Umkehrprägebeschichtung und Offset-Prägebeschichtung ein.

[0024] Das Vernetzen der aufgetragenen Polyurethanbeschichtung wird im Allgemeinen durch Erwärmen erzielt. Das Erwärmen kann durch Zufuhr von direkter Wärme oder indirekt zum Beispiel durch Infrarotbestrahlung, durchgeführt werden. Typischerweise wird die Beschichtung auf eine Temperatur von 50 °C bis 140 °C, vorzugsweise 90 °C bis 125 °C für eine Dauer von 20 Sekunden bis 5 Minuten und vorzugsweise 20 Sekunden bis 60 Sekunden erwärmt, um einen ausreichenden Vernetzungsgrad der Polyurethanschicht zu erhalten.

[0025] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung kann die entgegengesetzte Seite des Polymerfilms mit einer Klebebeschichtungszusammensetzung beschichtet werden, um eine Klebeschicht auf dem Polymerfilm bereitzustellen. Die Klebebeschichtungszusammensetzung kann lösungsmittelfrei, auf Lösungsmittelbasis oder auf Wasserbasis sein. Als Alternative zur Beschichtung kann die Klebeschicht auf den Polymerfilm laminiert werden. Die Klebeschicht kann nach dem Auftragen der Polyurethanbeschichtungszusammensetzung auf den Polymerfilm oder vor dem Auftragen der Polyurethanbeschichtungszusammensetzung bereitgestellt werden.

[0026] Die Erfindung ist weiter mittels der folgenden Beispiele veranschaulicht, ohne jedoch die Erfindung darauf zu beschränken.

BEISPIELE

[0027] Die folgenden Testverfahren werden in den Beispielen verwendet:

Hoffmann-Kratzfestigkeitstest

[0028] Die Kratz- und Beschädigungsfestigkeit wurden durch eine Balanced-Beam-Scrape-Testapparatur, beschrieben in ASTM (American Society of Testing Materials) -2197-86-, gemessen. Der Hoffmann-Griffel wurde mit 45 Grad von der Senkrechten gehalten, wobei sich der obere Teil in Richtung der Testprobenüberführung neigte, und wurde durch einen mit 22 Grad nach oben gerichteten Hebepunkt fest gehalten. Gewichte von 75 g, 100 g bzw. 250 g wurden auf den Gewichtsträger aufgelegt, der Strahl wurde vermindert, bis die Schleife auf dem oberen Teil der Testprobe ruhte, wonach die Gleitplattform langsam gegen die Probe gedrückt wurde. Der Kratztest wurde bei 25 °C durchgeführt.

[0029] Die Filme wurden visuell bewertet und mit den folgenden Einstufungen versehen:

- = Durchgang (keine dauerhafte Schädigung/Beschädigung/Markierung auf der Deckbeschichtung)
- * = Durchgang (eine Beschädigung auf der Deckbeschichtung wurde entdeckt)
- + = Versagen (dauerhafte Schädigung/Beschädigung/Markierung auf der Deckbeschichtung)

Zug, Streckung und E-Modul

[0030] Filme der Polyurethane mit Vernetzungsmittel wurden durch Rakelbeschichtung der Gemische mit einer Nassdicke von ca. 140 Mikron auf ein mit einer Trennlage beschichtetes Papier, Trocknen für eine Dauer von 5 Minuten bei 23 °C und dann Härten in einem Gebläseofen bei 95 °C für eine Dauer von 3 Minuten hergestellt, um gehärtete Filme mit einer Dicke zwischen 25 und 50 Mikron zu erhalten.

[0031] Zug- und Streckmessungen wurden dann gemäß DIN 53455 unter Verwendung einer im Handel erhältlichen Zugtestapparatur, erhältlich als Modell 1446 von Zwick GmbH (Ulm, Deutschland), durchgeführt. Die Klemmbacken der Zugtestapparatur wurden mit 300 mm/min auseinander bewegt. Die für Zug- und Streckmessungen verwendeten Proben waren 100 mm lang und 25,4 mm breit. Die Dicke des Films wurde mit einem Federmikrometer gemessen und in den Berechnungen verwendet.

[0032] E-Modul-Messungen wurden gemäß DIN (Deutsche Industrie Norm) 53457 unter Verwendung derselben wie vorstehend beschriebenen Testapparatur durchgeführt. Die Klemmbacken der Zugtestapparatur wurden mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min. auseinander bewegt. Der Bereich der E-Modul-Messung lag zwischen 0,05 – 0,25 %. Die zur Messung des E-Moduls verwendeten Proben waren 100 mm lang und 25,4 mm breit.

Wärmefestigkeit

[0033] Proben von klebstoffbeschichteten (untere Seite) und polyurethanbeschichteten (Oberseite) Filmen wurden auf eine Aluminiumplatte gehaftet und dann zuerst für eine Dauer von 24 Stunden bei 23 °C gelagert. Sie wurden dann in einen Gebläseofen für eine Dauer von zwei Tagen bei 120 °C gegeben. Die angehaftete Filme tragenden Testplatten wurden aus dem Ofen entfernt, man ließ sie abkühlen und sie wurden visuell auf Anzeichen der Vergilbung bewertet.

[0034] Die visuellen Einstufungen waren:

- = Durchgang (keine Vergilbung)
- + = Versagen (Vergilbung)

Lösungsmittelfestigkeitstest

[0035] Aufgebrachte Proben von klebstoffbeschichteten Filmen wurden in eine Topfapparatur der American Association of Textile Chemists and Colorists (A.A.T.C.C.), im Handel erhältlich als Model CM5 von Atlas Electric Devices Co (Chicago, IL, USA) befestigt. Der Reibetest wurde gemäß dem A.A.T.C.C.-Testverfahren 8-1972 durchgeführt.

[0036] Die Testfluids waren Methylisobutylketon (MIBK) und „FAM-(Typ B)“-Testtreibstoff, beschrieben im Testverfahren DIN (Deutsche Industrie Norm) 51604 B.

[0037] Proben mit 2 × 5 Inch der klebstoffbeschichteten Filme mit gehärteten Polyurethandeckbeschichtungen wurden auf eine Aluminiumplatte gehaftet, die Platte wurde in der A.A.T.C.C.-Topfmessapparatur befestigt. Baumwolle wurde als Reibstoff verwendet, die mit dem Testfluid getränkt war. Die Probenoberfläche wurde mit dem Lösungsmittelgetränkten Baumwollpad für insgesamt 50 Zyklen abgerieben.

[0038] Die Lösungsmittelfestigkeit wurde mit den folgenden Bedeutungen visuell bewertet:

- = Durchgang (keine Reibspur)
- + = Versagen (Reibspur / Abrieb)

Koenig-Härte

[0039] Der Wert für die Koenig-Härte (gemessen gemäß DIN (Deutsche Industrie Norm) 53157) der vernetzten getrockneten Polyurethanfilme wurde aus der Produktliteratur der Polyurethanlieferanten entnommen.

Säurezahl

[0040] Die Säurezahl von in den Beschichtungszusammensetzungen eingesetzten Polyurethanen wurde gemäß DIN (Deutsche Industrie Norm) 53402 gemessen und in mgKOH pro Gramm festes Polymer aufgezeichnet.

Beispiel 1

[0041] Ein Film mit einer Dicke von 250 Mikron aus Ethylen-Methacrylsäure-Copolymerionomer mit Zn-Kationen (ein Ionomer) (erhältlich als SURLYN (TM)-1705-1 von DuPont) wurde unter Verwendung von herkömmlichen Verfahren extrudiert. Die zum Extrudieren des Ionomerfilms verwendete Zusammensetzung schloss eine Ultraviolettstrahlenstabilisierungspackung, die derjenigen, die von dem Polymerharzhersteller empfohlen war, ähnelte, ein und umfasste ein Paar Ultraviolettstrahlenabsorptionsmittel, einen Lichtstabilisator auf der Basis eines gehinderten Amins und ein Antioxidationsmittel.

[0042] Der erhaltene Ionomerfilm wurde dann auf einer Seite mit einer Netzleistung von 500 Joules/Sekunden mit einer Liniengeschwindigkeit von 18 cm/Sekunde durch Coronaentladung behandelt.

[0043] Die Corona-behandelte Seite des Films wurde dann auf eine Schicht mit einer Dicke von 33 Mikron aus Acrylathafklebstoff, auf einer polyethylenbeschichteten Papierlage laminiert, die eine Silicontrennlagen-schicht auf der Polyethylenbeschichtung trug.

[0044] Die zweite Seite des SurlynTM-Films wurde dann unter Verwendung derselben wie vorstehenden Bedingungen durch Coronaentladung behandelt.

[0045] Eine Beschichtungszusammensetzung wurde dann aus 100 Gewichtsteilen Polyurethanharz auf Wasserbasis, hergestellt aus einem Polycarbonatdiol und einem aliphatischen Diisocyanat (35 % Feststoffe, erhältlich als NeoRezTM R-986 von Zeneca Resins, Frankfurt, Deutschland) und 3,5 Gewichtsteilen eines polyfunktionellen Aziridinvernetzungsmittels (erhältlich als NeoCrylTM CX-100 von Zeneca Resins, Frankfurt, Deutschland) durch Mischen der zwei Komponenten in einem offenen Behälter unter Verwendung eines motorisierten Flügelrührers für eine Dauer von 5 Minuten bei 23 °C hergestellt.

[0046] Der in der PU-Beschichtungszusammensetzung für Beispiel 1 eingesetzte Polyurethantyp ist in nachstehender Tabelle 1 dargestellt. Der Gehalt der Beschichtungszusammensetzung, einschließlich des Polyurethans und Vernetzungsmittels, ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

[0047] Die so hergestellte Zusammensetzung wurde dann auf die nicht klebende, Corona-behandelte Seite des Films unter Verwendung eines Beschichtungsstabs aufgetragen, um eine Nassbeschichtungsdicke von 18,3 µm (0,72 mil) zu erhalten. Man ließ die Polyurethanschicht für eine Dauer von 15 Sekunden bei 23 °C trocknen und dann in einem Gebläseofen bei einer Temperatur von 90 °C für eine Dauer von 30 Sekunden aushärten.

[0048] Der so hergestellte Schutzfilm wurde bei 23 °C und 50%iger relativer Feuchtigkeit für eine Dauer von 72 Stunden vor dem Test gelagert.

[0049] Die unter Testverfahren umrissenen Tests wurden durchgeführt und die Ergebnisse in den Tabellen 3 und 4 aufgezeichnet. Tabelle 3 zeigt die Zug- und Streckeneigenschaften sowie das E-Modul der selbsttragenden Polyurethanfilme, unabhängig von jeglichem Substrat. Tabelle 4 zeigt die Hoffmann-Kratzfestigkeit und die Wärme/Lösungsmittel-Festigkeit der polyurethanbeschichteten Filme der Beispiele.

[0050] Die erhaltene klebstoffbeschichtete Folie war klar, nahezu farblos und frei von Oberflächendefekten.

[0051] Die Schutztrennlage wurde von der Haftklebstoffschicht entfernt und die Folie auf die bestrichene Stoßstange unter Verwendung eines Handplastikapplikators (allgemein bezeichnet als Spachtel, im Handel erhältlich von RHEO PLASTICS, Minnesota, USA), bestimmt für das Anhaften von klebstoffbeschichteten Filmen auf glatten Substraten, aufgetragen. Die gut auf die Stoßstange passende Folie konnte in blasenfreier Weise aufgebracht werden und wurde während dem Aufbringungsverfahren nicht zerkratzt.

[0052] Die Farbe der bestrichenen Stoßstange war durch den Schutzfilm klar sichtbar und die Folie selbst war visuell schwierig zu erkennen.

Beispiele 2–3

[0053] Beispiele 2–3 wurden in derselben Weise wie Beispiel 1 hergestellt, außer dass zwei andere wasserhaltige Polyurethane auf Polycarbonatbasis jeweils in den Beschichtungszusammensetzungen eingesetzt wurden.

[0054] Beispiel 2 verwendete NeoRez™ R-985 von Zeneca Resins als die Polyurethankomponente der Beschichtungszusammensetzung und Beispiel 3 setzte ein drittes Polyurethan auf Polycarbonatbasis (erhältlich als Alberdingk U 911 von Alberdingk-Boley GmbH, 47829, Krefeld, Deutschland) ein.

[0055] Die Zusammensetzung der Polyurethanbeschichtungen sowie die Eigenschaften der erhaltenen Filme sind in den Tabellen 1–4 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiele 1–7

[0056] Die Vergleichsbeispiele 1–7 wurden in derselben Weise wie Beispiel 1 hergestellt. Jedes Vergleichsbeispiel setzte ein anderes wasserhaltiges Polyurethanpolymer, wie in Tabelle 1 zusammengefasst, ein.

[0057] Die Vergleichsbeispiele 1–6 zeigen, dass Polyurethane auf Polyetherbasis und Polyesterdiolsegmenten den Kratzfestigkeitstest nicht durchlaufen konnten.

[0058] Vergleichsbeispiel 7 zeigt ein Polyurethan auf Polycarbonatbasis (mit einer geringen Koenig-Härte von nur 80), die den Kratzfestigkeitstest nicht durchlief.

[0059] Die Zusammensetzung der Polyurethanbeschichtungen sowie die Eigenschaften der erhaltenen Filme sind in den Tabellen 1–4 zusammengefasst.

Beispiel 8

[0060] Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass die Polyurethanbeschichtungszusammensetzung 30,00 Gewichtsteile Polyurethan auf Polycarbonatbasis (erhältlich als Neorez 986 von Zeneca Resins), 1,05 Gewichtsteile Polyaziridinvernetzungsmittel (erhältlich als Neocryl CX 100 von Zeneca Resins) und zusätzlich 1,17 Gewichtsteile rote Pigmentpaste (erhältlich als WL 00894/3174 von ISL Chemie GmbH, 51515 Kuerten, Deutschland) umfasste.

[0061] Die Beschichtungszusammensetzung wurde auf einen Film aufgebracht und wie in Beispiel 1 gehärtet. Ein ästhetisch anziehender roter Film wurde erhalten, der mit Beispiel 1 nahezu identische physikalische Eigenschaften aufwies.

[0062] Der rote Film wurde auf eine bestrichene Stoßstange eines Automobils mit derselben roten Farbe aufgebracht. Die Schutzfolie war nach dem Aufbringen auf das Substrat schwer zu sehen.

Tabelle 1

PUs	Dioltyp	PU Marke	Säurezahl (mg KOH/g)	Koenig- Härte (Sek)
1	PC	NeoRez™ R-986	21,5	200
2	PC	NeoRez™ R-985	20,5	220
3	PC	Alberdingk™ U 911	18,9	150
C1	PE	NeoRez™ R-960	30,0	130
C2	PH	NeoRez™ R-970	16,0	30
C3	PE	NeoRez™ R-981	29,0	115
C4	PE	Alberdingk™ U 325	14,4	30
C5	PE	Alberdingk™ U 610	19,8	50
C6	PE	Alberdingk™ U 910	17,5	155
C7	PC	Alberdingk™ U 615	23,4	80

PC = Polycarbonat
 PE = Polyester
 PH = Polyether
 PU = Polyurethan

Tabelle 2

PU Beschich- tungs- zusammensetzung	Polyurethanharz- dispersion (Gewichtsteile)	Aziridinvernetzungs- mittel-Dispersion (NeoCryl CX 100) (Gewichtsteile)
1	100	3,5
2	100	3,5
3	100	3,0
C1	100	3,4
C2	100	3,9
C3	100	3,2
C4	100	4,0
C5	100	3,0
C6	100	3,0
C7	100	3,9

Tabelle 3

[0063] Eigenschaften von Filmen auf getrockneten Polyurethanen ohne Träger

Gehärtete PU Filme	E-Modul (N/mm ²)	Reißfestigkeit (N/mm ²)	Reißstreck- festigkeit (%)
1	773,2	37,4	113,0
2	924,1	37,1	51,0
3	828,3	25,7	49,5
C1	600,8	33,7	100,0
C2	37,6	11,8	181,0
C3	516,8	31,8	150,0
C4	<5,0	19,2	246,0
C5	90,7	22,0	107,0
C6	754,7	24,9	61,0
C7	159,9	31,9	213,0

Tabelle 4

[0064] Eigenschaften von gehärteten PU-beschichteten Filmen der Erfindung

Beispiel	Hoffmann-Kratzfestigkeit (Belastungsgewicht)			Wärme- und Lösungsmittel-festigkeit		
	75 Gramm	100 Gramm	250 Gramm	Wärme	Testtreib- Stoff FAM B	MIBK
1	•	•	•	•	•	•
2	•	•	•	•	•	•
3	•	•*	+	•	•	•
C1	+	+	+	+	•	•
C2	+	+	+	+	+	•
C3	+	+	+	•	•	•
C4	+	+	+	+	+	•
C5	+	+	+	+	•	•
C6	+	+	+	+	•	•
C7	+	+	+	+	•	•

Hoffmann-Kratzfestigkeit

- = Durchgang (keine dauerhafte Schädigung/Beschädigung/Markierung auf der Deckbeschichtung)
- * = Durchgang (die Beschädigung auf der Deckbeschichtung wurde entdeckt)
- + = Versagen (dauerhafte Schädigung/Beschädigung/Markierung auf der Deckbeschichtung)

Wärmefestigkeit

- = Durchgang (keine Vergilbung)
- + = Versagen (Vergilbung)

Lösungsmittelfestigkeit

- = Durchgang (keine Reibspur)
- + = Versagen (Reibspur / Abrieb)

Patentansprüche

1. Mehrschichtige Folie, umfassend einen Polymerfilm mit einer vernetzten Polyurethanschicht auf einer ersten Hauptseite, wobei der Hauptteil der vernetzten Polyurethanschicht ein Polyurethan auf Polycarbonatbasis umfasst, das Säuregruppen enthält und mit einem Vernetzungsmittel vernetzt ist; wobei das Polyurethan auf Polycarbonatbasis das Reaktionsprodukt eines Polycarbonatpolyols oder eines Polycarbonatpolyamins und eines aliphatischen Polyisocyanats umfasst und ein Film des nicht vernetzten, getrockneten Polyurethans auf Polycarbonatbasis eine gemäß DIN 53157 gemessene Koenig-Härte von mindestens 150 Sekunden aufweist.

2. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 1, wobei der Polymerfilm aus einem Olefinpolymer gebildet ist.

3. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 2, wobei der Polymerfilm aus einem Ionomer eines Olefin-Vinylcarbonsäure-Copolymers gebildet ist.

4. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 3, wobei es sich bei dem Ionomer um ein Ionomer eines Ethylen/Acrylsäure-Copolymer oder eines Ethylen/Methacrylsäure-Copolymers handelt.

5. Mehrschichtige Folie nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Polymerfilm auf der zweiten Hauptseite gegenüber der ersten Hauptseite eine Klebeschicht umfasst.

6. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 5, wobei die Klebeschicht einen gewöhnlichen selbstklebenden Haftkleber umfasst.
7. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 5, wobei die Klebeschicht durch eine Trennlage geschützt ist.
8. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 1, wobei es sich bei dem Vernetzungsmittel um ein polyfunktionelles Aziridin handelt.
9. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 1, wobei die vernetzte Polyurethanschicht 90 bis 100 Gew.-% des Gesamtgewichts der vernetzten Polyurethanschicht des mit einem Vernetzungsmittel vernetzten Polyurethans auf Polycarbonatbasis umfasst.
10. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 1, wobei die vernetzte Polyurethanschicht ein E-Modul von mindestens 750 N/mm², eine Reißfestigkeit zwischen 22 und 44 N/mm² und eine Reißstreckfestigkeit von 30 bis 140 % aufweist.
11. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 1, wobei das Polyurethan auf Polycarbonatbasis eine Säurezahl von mindestens 15 mg KOH/g aufweist.
12. Automobil, bei welchem auf zumindest einem Teil seiner Karosserieoberfläche eine wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 und 8 bis 11 definierte mehrschichtige Folie angehaftet ist.
13. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Folie, umfassend:
- (i) Auftragen einer Beschichtungszusammensetzung, die ein Säuregruppen enthaltendes Polyurethan auf Polycarbonatbasis und ein Vernetzungsmittel enthält, auf eine Hauptseite eines Polymerfilms und
 - (ii) Vernetzen der so erhaltenen Beschichtung zum Bewirken von Vernetzung, wobei das Polyurethan auf Polycarbonatbasis das Reaktionsprodukt eines Polycarbonatpolyols oder eines Polycarbonatpolyamins und eines aliphatischen Polyisocyanats umfasst und ein Film aus dem nicht vernetzten, getrockneten Polyurethan auf Polycarbonatbasis eine gemäß DIN 53157 gemessene Koenig-Härte von mindestens 150 Sekunden aufweist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei es sich bei dem Vernetzungsmittel um ein polyfunktionelles Aziridin handelt.
15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Gesamtmenge des Polyurethans auf Polycarbonatbasis und des Vernetzungsmittels 90 bis 100 Gew.-% der Gesamtfeststoffmenge der Beschichtungszusammensetzung bildet.
16. Verfahren nach Anspruch 13, wobei es sich bei der Beschichtungszusammensetzung um eine wasserhaltige Dispersion handelt.
17. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der Polymerfilm aus einem Ionomer eines Olefin-Vinylcarbonsäure-Copolymers gebildet ist.
18. Verfahren nach Anspruch 13, wobei ferner eine Klebeschicht, die auf der Hauptseite des Polymerfilms gegenüber der Hauptseite, auf welcher die das Polyurethan auf Polycarbonatbasis umfassende Beschichtungszusammensetzung aufgebracht ist, aufgebracht ist, vorliegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen