

(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
09. November 2017 (09.11.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/191058 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

D21H 19/02 (2006.01) B32B 29/00 (2006.01)
D21H 19/06 (2006.01) B32B 29/06 (2006.01)
D21H 19/08 (2006.01) C23C 4/02 (2006.01)
D21H 19/82 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/060241

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. April 2017 (28.04.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16168047.5 03. Mai 2016 (03.05.2016) EP

(71) Anmelder: MAYR-MELNHOF KARTON AG
[AT/AT]; Brahmplatz 6, 1041 Wien (AT).

(72) Erfinder: VORENKAMP, Harman; Mörikestrasse 6/2,
71549 Auenwald (DE).

(74) Anwalt: HOFSTETTER, Alfons; Hofstetter, Schurack
& Partner Patent- und Rechtsanwaltskanzlei, PartG mbB,
Balanstr. 57, 81541 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A COATED PACKAGING MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES BESCHICHTETEN VERPACKUNGSMATERIALS

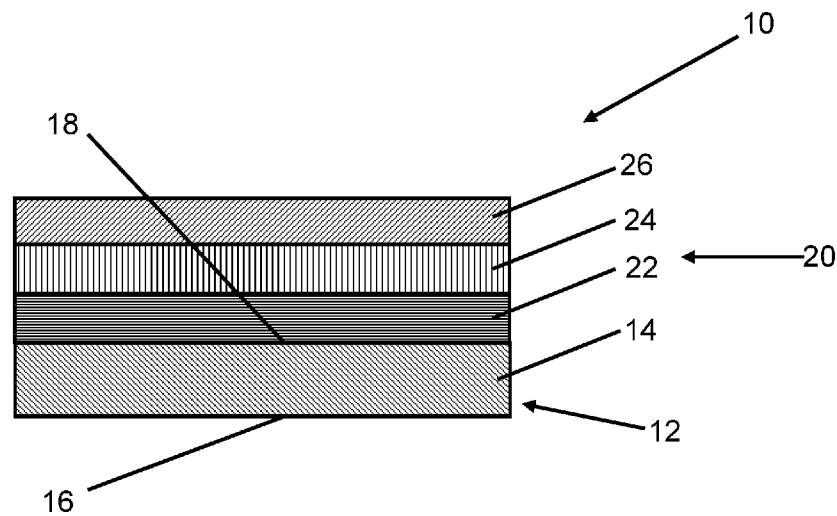


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a coated packaging material (10), in particular a laminate, wherein at least the following steps are carried out: a) providing a cellulose-containing substrate (12); b) coating at least one surface region of the substrate (12) with a curable composition and curing the composition, forming a primer layer (22); and c) generating a metal-containing layer (24) on at least one surface region of the primer layer (22). According to the invention, the composition used in step b) contains at least one ionically polymerisable monomer that is cured via ionic polymerisation. The invention also relates to: a packaging material (10) comprising a cellulose-containing substrate (12) having a layer system (20), wherein the layer system (20) has at least one primer layer (22) and a metal-containing layer (24), wherein the primer layer (22) comprises/is at least one polymer cured via ionic polymerisation; and a packaging produced from at least one packaging material (10) of this type.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Verpackungsmaterials (10), insbesondere eines Schichtstoffs, wobei zumindest die Schritte a) Bereitstellen eines cellulosehaltigen Substrats (12), b) Beschichten zumin-



WO 2017/191058 A1

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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

dest eines Oberflächenbereichs des Substrats (12) mit einer härtbaren Zusammensetzung und Härten der Zusammensetzung unter Ausbildung einer Grundierung (22) und c) Erzeugen einer metallhaltigen Schicht (24) auf zumindest einem Oberflächenbereich der Grundierung (22) durchgeführt werden. Erfindungsgemäß enthält die in Schritt b) verwendete Zusammensetzung wenigstens ein ionisch polymerisierbares Monomer, das durch ionische Polymerisierung gehärtet wird. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verpackungsmaterial (10), umfassend ein cellulosehaltiges Substrat (12) mit einem Schichtsystem (20), wobei das Schichtsystem (20) wenigstens eine Grundierung (22) und eine metallhaltige Schicht (24) aufweist, wobei die Grundierung (22) wenigstens ein durch ionische Polymerisierung gehärtetes Polymer umfasst oder ist, sowie eine Verpackung, die aus zumindest einem derartigen Verpackungsmaterial (10) hergestellt wurde.

Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Verpackungsmaterials

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Verpackungsmaterials, ein beschichtetes Verpackungsmaterial sowie eine Verpackung aus einem derartigen Verpackungsmaterial.

10 Metallbeschichtete Verpackungsmaterialien auf Cellulose-Basis sind in einer Vielzahl von Anwendungen nützlich. Beispielsweise eignen sich metallbeschichtete Papiere und Kartone zur Herstellung von Geschenkpapier, Verpackungskartons und sonstigen Verpackungstypen. Weitere bekannte Anwendungen sind die Verwendung solcher Verpackungsmaterialien zur Produktidentifikation in Tabakerzeugnissen, Etiketten, Hül-

15 metallbeschichtete Verpackungsmaterial dabei mit einer Markenkennung, einem dekorativen Design und dergleichen bedruckt und kann unterschiedliche Glanzgrade und oder andere Leistungsmerkmale aufweisen. Insbesondere ist es wünschenswert, dass metallbeschichtete Verpackungsmaterialien eine möglichst hochreflektierende, glän-

20 zende Oberfläche aufweisen. Unbehandelte Substrate auf Cellulose-Basis weisen aber normalerweise eine relativ unregelmäßige Oberfläche auf, wodurch direkt aufgebrachte Metalle oder Metallpartikel keine reguläre Ausrichtung aufweisen und einfallendes Licht inkohärent streuen und reflektieren, was zu einem matten Oberflächeneindruck führt. Daher wird üblicherweise zunächst eine Grundierung auf das cellulosehaltige Substrat aufgebracht, auf welcher anschließend die metallhaltige Schicht erzeugt wird. Aus der

25 WO 2013/134359 A1 ist es beispielsweise bekannt, Grundierungsschichten aus Acrylaten herzustellen, die durch UV- oder Elektronenstrahlen (Electron Beam Curing) radikalisch polymerisiert werden.

30 Als nachteilig an den bekannten Grundierungen ist allerdings der Umstand anzusehen, dass diese beim Härten vergleichsweise stark schrumpfen, was zu einer schlechten Haftung der Grundierung und damit der metallischen Schicht auf dem Substrat führt. Darüber hinaus enthalten Grundierungen häufig auch hochdeckende Farb- und Effektsysteme, so dass das zum Härten verwendete UV-Licht nicht bis zum Substrat vordrin-

gen kann, was ebenfalls zu einer unvollständigen Durchhärtung führen kann. Zudem sind radikalische Polymerisationen, bei denen die aktive Spezies ein Molekül mit einem ungepaarten Elektron ist, schwer steuerbar und werden durch Sauerstoff inhibiert, was ohne die teure und aufwändige Verwendung von Inertgasen und Schutzräumen ebenfalls zu unvollständigen und ungleichmäßigen Polymerisierungsgraden und leichtem Ablösen der Grundierung führen kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein gattungsgemäßes Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Verpackungsmaterials so zu verbessern, dass eine Grundierung mit einer verbesserten Haftung auf cellulosehaltigen Substraten herstellbar ist. Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung bestehen darin, ein beschichtetes Verpackungsmaterial anzugeben, welches eine Grundierung mit verbesserter Haftung auf einem cellulosehaltigen Substrat des Verpackungsmaterials aufweist, sowie eine Verpackung anzugeben, die zumindest teilweise aus einem derartigen Verpackungsmaterial besteht.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1, durch ein Verpackungsmaterial mit den Merkmalen des Patentanspruchs 14 sowie durch eine Verpackung gemäß Anspruch 15 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen mit zweckmäßigen Weiterbildungen der Erfindung sind in den jeweiligen Unteransprüchen angegeben, wobei vorteilhafte Ausgestaltungen jedes Erfindungsaspekts als vorteilhafte Ausgestaltungen der jeweils anderen Erfindungsaspekte und umgekehrt anzusehen sind.

Ein erster Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Verpackungsmaterials, bei welchem zumindest die Schritte a) Bereitstellen eines cellulosehaltigen Substrats, b) Beschichten zumindest eines Oberflächenbereichs des Substrats mit einer härtbaren Zusammensetzung und Härten der Zusammensetzung unter Ausbildung einer Grundierung und c) Erzeugen einer metallhaltigen Schicht auf zumindest einem Oberflächenbereich der Grundierung durchgeführt werden. Eine verbesserte Haftung der Grundierung auf dem cellulosehaltigen Substrat wird erfindungsgemäß durch erzielt, dass die in Schritt b) verwendete Zusammensetzung wenigstens ein ionisch polymerisierbares Monomer enthält, das durch ionische Polymerisierung

gehärtet wird. Im Unterschied zur radikalischen Polymerisation wird die Reaktion bei der ionischen Polymerisation durch Ionen initiiert und getragen. Die ionische Polymerisation kann wie die radikalische Polymerisation in die vier Schritte Initiation, Wachstum, Kettenübertragung und Abbruch unterteilt werden. Die Erfindung basiert dabei auf der Erkenntnis, dass der Schrumpf einer durch ionische Polymerisation hergestellten Grundierung wesentlich geringer ist als bei einer durch radikalische Polymerisation hergestellten und typischerweise unter 5 %, insbesondere unter 3 % liegt. Dadurch besitzt die erfindungsgemäß hergestellte Grundierung eine besonders gute Haftung auf dem cellulosehaltigen Substrat. Darüber hinaus sind Ionen als Träger der Polymerisierungsreaktion wesentlich langlebiger als Radikale, reagieren sehr selektiv und sind relativ unempfindlich gegenüber Sauerstoff, so dass die Polymerisierung ohne Schutzgasatmosphäre durchführbar ist und nach der Initiierung sogar im Dunkeln kontinuierlich fortschreiten kann, so dass auch bei stark gefärbten und besonders dicken Grundierungen eine Durchhärtung bis zum Substrat gewährleistet ist. Weiterhin ermöglicht eine ionische Polymerisation die Herstellung von sehr flexiblen Grundierungen mit dementsprechend geringer Bruchneigung, was bei der Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Verpackungsmaterialien zur Herstellung von Verpackungen von besonderem Vorteil ist. Speziell Rillungen, Hoch- und Tiefprägungen sowie Microprägungen benötigen einen hoch flexiblen Untergrund bzw. eine hoch flexible Grundierung. Im Unterschied zu radikalisch polymerisierenden Zusammensetzungen können ionisch polymerisierende Zusammensetzungen zudem zumindest annähernd geruchsfrei bzw. emissionsfrei formuliert werden und führen nach der Polymerisation zu ebenso emissionsarmen oder emissionsfreien Grundierungsschichten, was zu einem deutlich geringeren Gefährdungs- und Belästigungspotenzial für den Verarbeiter bei der Herstellung führt. Ebenso kann vorteilhaft auf aufwändige und teure Inertgas- oder Absauganlagen verzichtet werden. Weitere Vorteile bestehen in der Möglichkeit, hochglänzende metallhaltige Schichten auf der erfindungsgemäß hergestellten Grundierung zu erzeugen, da diese bei der Härtung aufgrund des gleichmäßigen Reaktionsfortschritts von der Oberfläche in Richtung des Substrats eine entsprechend gleichmäßige und gut beschichtbare Oberfläche für die metallhaltige Schicht bildet, wobei Unebenheiten der Substratoberfläche automatisch egalisiert werden. Das cellulosehaltige Substrat kann grundsätzlich unbeschichtet oder bereits mit einer oder mehreren Schichten versehen sein, wobei ein unbeschichtetes Substrat bevorzugt ist. Beispielsweise kann das Substrat gestrichenes oder unge-

strichenes Papier, gestrichener oder ungestrichener Karton oder gestrichene oder ungestrichene Pappe sein.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist es vorgesehen, dass die in Schritt
5 b) verwendete Zusammensetzung anionisch oder kationisch und/oder durch lebende ionische Polymerisierung gehärtet wird. Bei einer anionischen Polymerisierung sind die aktiven Spezies Anionen. Anionische Polymerisation findet bevorzugt bei Monomeren mit elektronenziehenden (-M-Effekt) Substituenten wie Nitril-, Carboxy-, Phenyl- und Vinyl-Gruppen statt. Bei einer kationischen Polymerisierung sind die aktiven Spezies
10 Kationen. Kationische Polymerisation findet bevorzugt bei Monomeren mit elektronenschiebenden (+M-Effekt) Substituenten statt und läuft in der Regel über Carbenium-, Oxonium-, Ammonium-Ionen und dergleichen. Bei Abwesenheit von Abbruchreaktionen bleiben die Anionen oder Kationen auch nach vollständigem Umsatz des Monomers erhalten, so dass die geladenen Polymere nach Zusatz weiteren Monomers ihr Ketten-
15 wachstum fortsetzen können, wodurch eine sogenannte lebende Polymerisation (living polymerization) ermöglicht wird. Hierdurch wird vorteilhaft eine kovalente Anbindung der metallhaltigen Schicht an die Grundierung ermöglicht, wenn die metallhaltige Schicht ebenfalls unter Verwendung einer Formulierung mit entsprechenden ionisch polymerisierbaren Monomeren, beispielsweise als metallhaltiger Lack oder metallhaltige Tinte,
20 hergestellt wird, wodurch die metallhaltige Schicht besonders zuverlässig auf der Grundierung haftet. Ebenso ist es möglich, bedarfsweise auch zunächst eine zweite Grundierungs- oder Funktionsschicht auf der ersten Grundierung zu erzeugen, bevor die metallhaltige Schicht erzeugt wird.

25 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist es vorgesehen, dass die in Schritt b) verwendete Zusammensetzung mittels eines Initiators, insbesondere einer vorzugsweise blockierten Verbindung aus der Gruppe der Lewis- und/oder Brønsted-Säuren und/oder der Lewis- und/oder Brønsted-Basen, und/oder durch thermische und/oder photochemische Aktivierung gehärtet wird. Mit Hilfe eines Initiators kann die
30 Polymerisierungsreaktion einerseits kontrolliert gestartet und andererseits im Hinblick auf die gewünschte Kettenlängenverteilung eingestellt werden. Der Initiator kann grundsätzlich direkt zugesetzt werden oder sich erst durch Reaktion mit dem Monomer bilden. Im Fall einer kationischen Polymerisation können Lewis-Säuren verwendet wer-

den, die die kationische Polymerisation bereits bei niedrigen Temperaturen initiieren. Die entstehenden Polymere besitzen eine relativ große Molmasse. Eingesetzt werden können beispielsweise, einzeln und in beliebiger Kombination, Metallhalogenide wie BF_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , ZnCl_2 , TiCl_4 , PCl_5 und AlCl_3 , Oxyhalogenide wie POCl_3 , CrO_2Cl , SOCl_2 , VOCl_3 und dergleichen, Tritylchlorid sowie Organometallverbindungen wie RAlCl_2 , R_2AlCl , R_3Al oder Benzyl(tetrahydrothiophenium)hexafluorantimonat. Der Start der Polymerisation mit Lewis-Säuren kann über die Anwesenheit eines Protonendonors wie Wasser, Alkohol oder einer organische Säure begünstigt werden. Dementsprechend kann die Reaktion auch in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit, Feuchtigkeit im Substrat etc. durchgeführt werden. Brønsted-Säuren können durch Protonierung des Monomers die Reaktion starten. Die eingesetzte Säure sollte generell stark genug sein, um eine ausreichende Menge an protonierten Monomeren zu produzieren, sollte aber auch nicht zu stark nukleophil sein, da sonst eine vorzeitige Termination durch Kombination mit dem protoniertem Monomer/Oligomer/Polymer stattfinden kann, was zu relativ kurzen Kettenlängen führen würde. Deshalb sind Halogensäuren weniger bevorzugt, während Perchlor-, Schwefel-, Phosphor-, Fluorsulfon-, Chlorsulfon-, Methansulfon- und Trifluormethansulfonsäure besonders geeignet sind. Brønsted-Basen und/oder Lewis-Basen können insbesondere zur Initiierung der anionischen Polymerisation verwendet werden. Auch hier eignen sich zahlreiche Verbindungen als Initiatoren wie beispielsweise, einzeln und in beliebiger Kombination, Metallamide wie $(\text{Na/K})\text{NH}_2$ und LiC_2H_5 , Alkoxide, Hydroxide, Cyanide, Phosphine, Amine, organometallische Verbindungen, insbesondere Lithiumorganische Verbindungen wie Alkylolithiumverbindungen, Alkoholate, Alkalimetalle oder PhMgBr . Der Start der Polymerisation erfolgt dabei durch die Addition eines Nukleophils an das Monomer. Durch die Wahl einer thermischen und/oder photochemische Aktivierung kann die ionische Polymerisationsreaktion bedarfsweise initiiert werden.

Weitere Vorteile ergeben sich, indem das wenigstens eine ionisch polymerisierbare Monomer ausgewählt wird aus einer Gruppe, die Epoxide, insbesondere der cycloaliphatischen Epoxide und Glycidylether, Isoprene, Cyanoacrylate, Lactide, Caprolactone, Caprolactame, Alkylcyclotrisiloxane, Vinylether und Isobutene umfasst und/oder aus einer Gruppe, die Verbindungen mit wenigstens einem elektronenschiebenden Substituenten, insbesondere einer oder mehrerer Alkoxy-, Phenyl-, Vinyl- und/oder 1,1-

Dialkylgruppen umfasst. Hierdurch können Grundierungen mit besonders guter Flexibilität, besonders guter Haftung auf Cellulose, hoher Abriebsbeständigkeit, hohem Glanz, guter Härte, hoher Chemikalienbeständigkeit und guter Barrierewirkung hergestellt werden. Als Epoxid kann beispielsweise 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-

5 epoxy-cyclohexancarboxylat (7-Oxa-bicyclo[4.1.0]heptan-3-ylmethyl-7-oxa-bicyclo[4.1.0]heptan-3-carboxylat) verwendet werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass das Aushärten in Schritt b) bei einer Luft- und/oder Oberflächenfeuchte zwischen 5 % und
10 65 % durchgeführt wird. Unter der Luftfeuchte wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die relative Luftfeuchtigkeit, angegeben in Prozent (%), verstanden, die für die aktuelle Temperatur und den aktuellen Druck das Verhältnis des momentanen Wasserdampfgehalts zum maximal möglichen Wasserdampfgehalt in der Umgebungsatmosphäre des Substrats angibt. Entsprechend gibt die Oberflächenfeuchte die relative
15 Luftfeuchte unmittelbar an der Oberfläche des zu beschichtenden Substrats an. Ist das Substrat kälter als die Raumluft, kann es unmittelbar an dessen Oberfläche zu einer Abkühlung der Luft kommen, wodurch die Oberflächenfeuchte teilweise höher sein kann als die (Raum)Luftfeuchte. Unter Werten zwischen 5 % und 65 % werden insbesondere Luft- und/oder Oberflächenfeuchtwerte von 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %,
20 10 %, 11 %, 12 %, 13 %, 14 %, 15 %, 16 %, 17 %, 18 %, 19 %, 20 %, 21 %, 22 %, 23 %, 24 %, 25 %, 26 %, 27 %, 28 %, 29 %, 30 %, 31 %, 32 %, 33 %, 34 %, 35 %, 36 %, 37 %, 38 %, 39 %, 40 %, 41 %, 42 %, 43 %, 44 %, 45 %, 46 %, 47 %, 48 %, 49 %, 50 %, 51 %, 52 %, 53 %, 54 %, 55 %, 56 %, 57 %, 58 %, 59 %, 60 %, 61 %, 62 %, 63 %, 64 % oder 65 % sowie entsprechende Zwischenwerte verstanden. Hier-
25 durch können die Eigenschaften der Grundierung optimal eingestellt werden, da Wasser die Härtungsgeschwindigkeit, den Umsatz und den Vernetzungsgrad, das heißt die resultierende Härte bzw. Flexibilität der Grundierung beeinflusst.

Weitere Vorteile ergeben sich, indem die in Schritt b) verwendete Zusammensetzung
30 wenigstens ein Polyol, insbesondere aus einer Gruppe, die Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Polyethylenpropylenglycole und Poly(tetrahydrofuran)diole umfasst, enthält. Dies erlaubt eine gezielte Flexibilisierung der Grundierung.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die in Schritt b) verwendete Zusammensetzung Nanopartikel, insbesondere aus der Gruppe der modifizierten und unmodifizierten Silicapartikel enthält. Die Verwendung von Nanopartikeln als Füllstoffe ermöglicht eine gezielte Funktionalisierung der Grundierung, beispielsweise im Hinblick auf deren Farbgebung, Härtungsschrumpfung, Zähelastifizierung und Wärmeausdehnungskoeffizienten.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung enthält die härtbare Zusammensetzung wenigstens ein Lösemittel, insbesondere ein schwachpolares Lösungsmittel aus der Gruppe Methylchlorid, Toluol, unpolare Kohlenwasserstoffe und Tetrahydrofuran. Da Ionen die aktive Spezies der Polymerisation darstellen, kann über das Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch großer Einfluss auf die Reaktion genommen werden, indem die jeweiligen Ionen gezielt als kovalente Polymere, Kontaktionenpaar, solventgetrenntes Ionenpaar oder als freie Ionen zur Verfügung gestellt werden. Hierdurch können insbesondere die Geschwindigkeit der Polymerisation sowie die mittlere Kettenlänge der Polymere und damit die mechanischen Eigenschaften der Grundierung eingestellt werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist es vorgesehen, dass die ionische Polymerisation durch Zugabe wenigstens eines Gegenions und/oder wenigstens eines Abbruchreagenzes und/oder durch Backbiting terminiert wird und/oder dass wenigstens ein zweites Monomertyp zugegeben wird, wenn das wenigstens eine Monomer einen vorbestimmten Polymerisationsgrad erreicht oder überschritten hat. Auch dies stellt eine einfache Möglichkeit dar, um die mechanischen Eigenschaften der Grundierung gezielt einzustellen. Die ionische Polymerisation kann spontan, durch Kombination mit dem Gegenion und/oder durch Zusatz von Abbruchreagenzien (Wasser, Methanol etc.) abgebrochen werden. Wird nur die wachsende Kette abgebrochen, z. B. durch Protonenübertragung auf ein Monomer oder durch Backbiting und Eliminierung eines Protons, wird zwar der Polymerisationsgrad begrenzt, die Polymerisationsgeschwindigkeit bleibt jedoch zumindest näherungsweise unverändert. Unter Backbiting versteht man eine intramolekulare elektrophile aromatische Substitution, die insbesondere bei aromatischen Monomeren möglich ist, wodurch der Initiator-Komplex zurückgebildet wird. Gibt man wenigstens ein zweites (anders geartetes) Monomer hinzu, kön-

nen Blockcopolymere hergestellt werden. Dabei ist es natürlich möglich, beim Erreichen oder Überschreiten einer bestimmten mittleren Kettenlänge jeweils andersartige Monomere zuzugeben, um verschiedene Blockcopolymere aus zwei, drei, vier oder mehr Monomertypen herzustellen.

5

Weitere Vorteile ergeben sich, wenn die härtbare Zusammensetzung mittels eines egalisierenden Streichverfahrens, insbesondere mittels Rake, Klinge und/oder Filmpresse, und/oder mittels eines Konturstreichverfahrens, insbesondere mittels Gießen, Sprühen, Vorhangbeschichten und/oder Luftbürste, und/oder durch ein Druckverfahren, insbesondere durch Flachdruck, Tiefdruck, Digitaldruck, Siebdruck und/oder Hochdruck auf das Substrat aufgebracht wird. Die Verwendung eines egalisierenden Streichverfahrens erlaubt eine Materialglättung und ist insoweit besonders zweckmäßig, als dass gegebenenfalls anschließende kontaktlose Auftragsverfahren die Kontur der Oberfläche des Substrats weitgehend erhalten. Dies bedeutet, dass eine raue Oberflächenkontur des Basismaterials bzw. des Substrats mithilfe eines egalisierenden Streichverfahrens ausgeglichen und damit geglättet wird. Es wird in der Regel eine umso höhere Produktqualität erreicht, je glatter die Materialbahn ist. Durch die Verwendung von egalisierenden oder nivellierenden Streichverfahren kann zusammenfassend auf rauen Substraten eine Grundierung mit einer besonders glatten Oberfläche erzeugt werden. Diese glatte Oberfläche eignet sich dann besonders für eine nachfolgende Erzeugung der metallhaltigen Schicht. Die Verwendung von Konturstreichverfahren bietet den grundsätzlichen Vorteil, dass an der Kontaktstelle zwischen Substrat und Zusammensetzung kein Druck ausgeübt wird, sodass ein (zu) tiefes Eindringen der Zusammensetzung in das Cellulose-Basismaterial vermieden wird. Hierdurch können besonders gleichmäßige Grundierungen hergestellt werden. Gleichzeitig werden besonders geringe Auftragsmengen an Zusammensetzung benötigt, um eine gewünschte Dicke der Grundierung zu erzielen, wodurch das Verfahren besonders wirtschaftlich durchgeführt werden kann. Mit Hilfe eines Druckverfahrens kann die Grundierung besonders schnell und flexibel auf dem Substrat erzeugt werden, wobei die Oberfläche des Substrats bzw. der Grundierung bei Bedarf gleichzeitig strukturiert werden kann.

In einer weiteren Vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird die Grundierung vor Schritt c) oberflächenbehandelt. Hierdurch können das Aufbringen und die Haftung der

nachfolgenden Schicht(en) verbessert werden. Beispielsweise kann die Grundierung zu diesem Zweck plasmabehandelt werden. Weiterhin ist es möglich, die Grundierung mit einer bestimmten optischen Anmutung zu versehen oder anderweitige Funktionalisierungen durchzuführen.

5

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist es vorgesehen, dass die metallhaltige Schicht durch Aufbringen und Trocknen und/oder Härten eines Metalllicks und/oder durch physikalische und/oder chemische Gasphasenabscheidung, insbesondere durch metallorganische chemische Gasphasenabscheidung hergestellt wird. Dies stellt eine besonders flexible Möglichkeit zum Erzeugen der metallhaltigen Schicht dar.

10

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird auf die metallhaltige Schicht eine insbesondere opake oder transparente Deckschicht aufgebracht. Neben einem Schutz der metallhaltigen Schicht vor Umwelteinflüssen kann hierdurch auch die optische Anmutung des Verpackungsmaterials bedarfsweise beeinflusst werden.

15

Ein zweiter Aspekt der Erfindung betrifft ein Verpackungsmaterial, umfassend ein cellulosehaltiges Substrat mit einem Schichtsystem, wobei das Schichtsystem wenigstens eine Grundierung und eine metallhaltige Schicht aufweist. Eine verbesserte Haftung der Grundierung auf dem cellulosehaltigen Substrat des Verpackungsmaterials ist erfindungsgemäß dadurch sichergestellt, dass die Grundierung wenigstens ein durch ionische Polymerisierung gehärtetes Polymer umfasst oder ist. Die Erfindung basiert dabei auf der Erkenntnis, dass der Schrumpf einer durch ionische Polymerisation hergestellten Grundierung wesentlich geringer ist als bei einer durch radikalische Polymerisation hergestellten und typischerweise unter 5 %, insbesondere unter 3 % liegt. Dadurch besitzt die Grundierung eine besonders gute Haftung auf dem cellulosehaltigen Substrat. Darüber hinaus sind Ionen als Träger der Polymerisationsreaktion wesentlich langlebiger als Radikale, reagieren sehr selektiv und sind unempfindlicher gegenüber Sauerstoff, so dass die Polymerisierung ohne Schutzgasatmosphäre durchführbar ist und nach der Initiierung sogar im Dunkeln kontinuierlich fortschreiten kann, so dass auch bei stark gefärbten und besonders dicken Grundierungen eine Durchhärtung bis zum Substrat gewährleistet ist. Weiterhin ermöglicht eine ionische Polymerisation die Herstellung von sehr flexiblen Grundierungen mit dementsprechend geringer Bruchnei-

20

25

30

gung, was bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Verpackungsmaterials zur Herstellung von Verpackungen von besonderem Vorteil ist. Speziell Rillungen, Hoch- und Tiefprägungen sowie Microprägungen benötigen einen hoch flexiblen Untergrund bzw. eine hoch flexible Grundierung. Im Unterschied zu radikalisch polymerisierenden Zusammensetzungen können ionisch polymerisierende Zusammensetzungen zudem
5 Zusammensetzungen können ionisch polymerisierende Zusammensetzungen zudem zumindest annähernd geruchsfrei bzw. emissionsfrei formuliert werden und führen nach der Polymerisation zu ebenso emissionsarmen oder emissionsfreien Grundierungsschichten, was zu einem deutlich geringeren Gefährdungs- und Belästigungspotenzial für den Verarbeiter bei der Herstellung führt. Ebenso kann vorteilhaft auf aufwändige und teure Inertgas- oder Absauganlagen verzichtet werden. Weitere Vorteile bestehen
10 in der Möglichkeit, hochglänzende metallhaltige Schichten auf der erfindungsgemäß hergestellten Grundierung zu erzeugen, da diese bei der Härtung aufgrund des gleichmäßigen Reaktionsfortschritts von der Oberfläche in Richtung des Substrats eine entsprechend gleichmäßige und gut beschichtbare Oberfläche für die metallhaltige Schicht bildet, wobei Unebenheiten der Substratoberfläche automatisch egalisiert werden. Das
15 cellulosehaltige Substrat kann grundsätzlich unbeschichtet oder bereits mit einer oder mehreren Schichten versehen sein, wobei ein unbeschichtetes Substrat bevorzugt ist. Beispielsweise kann das Substrat gestrichenes oder ungestrichenes Papier, gestrichener oder ungestrichener Karton oder gestrichene oder ungestrichene Pappe sein. Vorzugsweise kann das Cellulose-Basismaterial des Substrats eine flächenbezogenen
20 Masse zwischen 5 g/m^2 und 2000 g/m^2 , insbesondere zwischen 100 g/m^2 und 1000 g/m^2 und bevorzugt zwischen 200 g/m^2 und 800 g/m^2 aufweisen. Hierdurch kann das Verpackungsmaterial besonders flexibel an unterschiedliche Anwendungszwecke angepasst werden. Wenn das Basismaterial eine flächenbezogene Masse zwischen
25 etwa 5 g/m^2 und etwa 150 g/m^2 aufweist, wird es im Rahmen der Erfindung als Papier bezeichnet. Basismaterial mit einer flächenbezogenen Masse zwischen etwa 150 g/m^2 und etwa 800 g/m^2 wird im Rahmen der Erfindung als Karton bezeichnet, während Basismaterial mit einer flächenbezogenen Masse zwischen etwa 800 g/m^2 und etwa
30 2000 g/m^2 als Pappe bezeichnet wird. In einfachster Ausgestaltung besteht die Grundierung ausschließlich aus dem ionisch polymerisierten Polymer. Alternativ kann es vorgesehen sein, dass die Grundierung neben dem ionisch polymerisierten Polymer weitere Stoffe enthält. Weiterhin kann das Substrat ein Schichtstoff sein. Ein Schichtstoff besteht aus einer oder mehreren, in einem Harz wie Phenolharz oder Melaminharz

getränkten Papierschichten, die unter Hochdruck zusammengefügt werden. Die oberste Schicht des Schichtsystems (Finishfilm) kann ein opaker oder transparenter Decklack (Overlay) zum Schutz vor mechanischer Einwirkung sein. Ebenso kann wenigstens eine Schicht des Schichtsystems mit einem Motiv versehen sein (dekorativer Schichtstoff).

- 5 Weiterhin kann vorgesehen sein, dass das Verpackungsmaterial mit elektrischen bzw. elektronischen Bauelementen und/oder Energieträgern bestückt ist, die über die metallhaltige Schicht ggf. in Form von Leiterbahnen galvanisch miteinander verbunden sind („Papier- oder Kartonplatine“). Weitere Merkmale und deren Vorteile sind den Beschreibungen des ersten Erfindungsaspekts zu entnehmen, wobei vorteilhafte Ausgestaltungen des ersten Erfindungsaspekts als vorteilhafte Ausgestaltungen des zweiten Erfindungsaspekts und umgekehrt anzusehen sind.

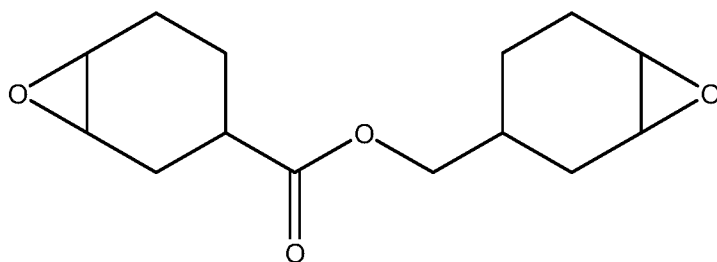
- Ein dritter Aspekt der Erfindung betrifft eine Verpackung, welche zumindest ein Verpackungsmaterial umfasst, das durch ein Verfahren gemäß dem ersten Erfindungsaspekt erhältlich und/oder erhalten und/oder gemäß dem zweiten Erfindungsaspekt ausgebildet ist. Hierdurch wird eine verbesserte Haftung der Grundierung auf dem cellulosehaltigen Substrat des Verpackungsmaterials sichergestellt. Die Verpackung kann beispielsweise als Lebensmittelverpackung, insbesondere als Verpackung für feste Lebensmittel, als Verpackung für Süßigkeiten oder als Getränkeverpackung für flüssige Lebensmittel, als Verpackung für Tabakwaren, als Geschenk- oder Umverpackung, als Tragverpackung etc. ausgebildet sein.

- Weitere Merkmale und deren Vorteile sind den Beschreibungen des ersten und des zweiten Erfindungsaspekts zu entnehmen, wobei vorteilhafte Ausgestaltungen des ersten und zweiten Erfindungsaspekts als vorteilhafte Ausgestaltungen des dritten Erfindungsaspekts und umgekehrt anzusehen sind.

- Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen, den Figuren und der Figurenbeschreibung. Die vorstehend in der Beschreibung genannten Merkmale und Merkmalskombinationen, sowie die nachfolgend in der Figurenbeschreibung genannten und/oder in den Figuren alleine gezeigten Merkmale und Merkmalskombinationen sind nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. Es sind

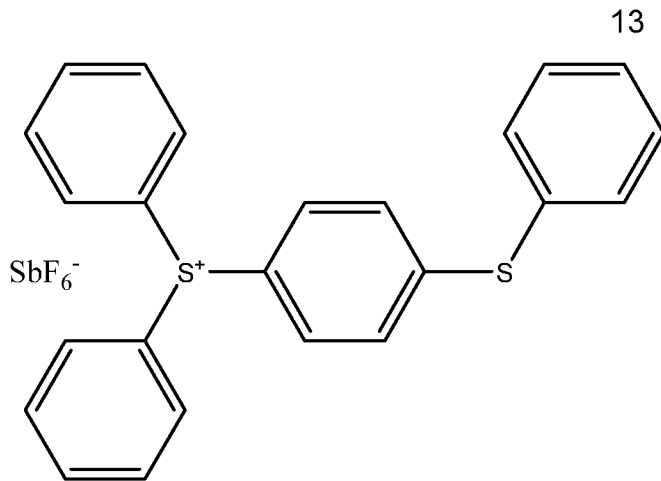
somit auch Ausführungen von der Erfindung als umfasst und offenbart anzusehen, die in den Figuren nicht explizit gezeigt und erläutert sind, jedoch durch separierte Merkmalskombinationen aus den erläuterten Ausführungen hervorgehen und erzeugbar sind. Es sind auch Ausführungen und Merkmalskombinationen als offenbart anzusehen, die somit nicht alle Merkmale eines ursprünglich formulierten unabhängigen An-

- 5
10
15
20
- Die einzige Figur zeigt eine schematische seitliche Schnittansicht eines erfindungsgemäßen Verpackungsmaterials 10 gemäß einem Ausführungsbeispiel. Das Verpackungsmaterial umfasst ein Substrat 12, welches aus einem cellulosehaltigen Basismaterial 14 und eine einem Verpackungsgut abzuwendende Innenseite 16 sowie eine dem Verpackungsgut abzuwendende Außenseite 18 aufweist. Bei dem Basismaterial 14 handelt es sich im vorliegenden Ausführungsbeispiel um ungestrichenes Papier mit einer flächenbezogenen Masse von etwa 100 g/m^2 . Auf der Außenseite 18 des Substrats 12 ist ein Schichtsystem 20 ausgebildet, welches eine Grundierung 22, eine metallhaltige Schicht 24 sowie einer Deckschicht 26 umfasst. Zur Herstellung der Grundierung 22, die grundsätzlich auch als Primer bezeichnet werden kann, wurde das Substrat 12 mit einer Zusammensetzung beschichtet, die ein kationisch polymerisierbares Monomer enthielt, das durch Bestrahlung mit UV-Licht gehärtet wurde. Als Monomer wurde das cycloaliphatische Epoxidharz 7-Oxa-bicyclo[4.1.0]heptan-3-ylmethyl-7-oxa-bicyclo[4.1.0]heptan-3-carboxylat mit der Formel



25

zusammen mit einem Antimonhexafluorid basierten Photoinitiator der Formel



verwendet. Alternativ oder zusätzlich können grundsätzlich auch andere Epoxide
 und/oder Vinylharz-basierte Monomere verwendet werden. Durch Öffnung der Epoxid-
 5 Ringe startet die kationische Polymerisation und bewirkt ein fortlaufendes Kettenwachstum. Der Schrumpf bei der Polymerisation betrug dabei maximal 3 %, wodurch eine hervorragende Haftung auf dem Substrat 12 erzielt wurde. Aufgrund der Unempfindlichkeit der kationischen Polymerisation gegenüber Sauerstoff konnte die Reaktion ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Die Luftfeuchte wurde auf etwa 30 %
 10 eingestellt. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung bereits vor der UV-Bestrahlung mittels einer Infrarot-Wärmequelle auf eine Temperatur von etwa 45 °C oder mehr erwärmt, um eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen. Die Temperatur des Substrats 12 wurde bis zum Abschluss der Polymerisierung auf mindestens 40 °C gehalten, um eine vollständige Durchhärtung der Grundierung 22 sicherzustellen. Neben einer sehr guten Flexibilität besitzt die Grundierung 22 auch eine hohe Abriebsfestigkeit sowie einen sehr hohen Glanz aufgrund der gleichmäßigen Oberfläche, wodurch neben der Haftung auch der Glanz und die Reflexion der nachfolgend aufgebracht
 15 metallhaltigen Schicht 24 erheblich gesteigert wurde. Die Zusammensetzung für die Grundierung 22, die metallhaltige Schicht 24 sowie die abschließende, grundsätzlich optionale Deckschicht 26 wurden jeweils aufgedruckt. Zur Herstellung der metallhaltigen Schicht 24 wurde ein konventioneller Metalliclack aufgetragen und gehärtet. Alternativ kann vorgesehen sein, dass auch der Metalliclack ein ionisch polymerisierbares Monomer als Härter enthält, wodurch gegebenenfalls eine kovalente Anbindung an die Grundierung 22 erzeugt werden kann. Die Deckschicht 26 besteht aus einem transparenten Klarlack und schützt die darunter liegenden Schichten des Schichtsystems 20
 25 vor Umwelteinflüssen.

Es versteht sich, dass das Schichtsystem 20 auch nur auf der Innenseite 16 oder sowohl auf der Innenseite 16 als auch auf der Außenseite 18 erzeugt werden kann. Dabei kann weiterhin vorgesehen sein, dass auf der Innenseite 16 und der Außenseite 18 unterschiedliche oder gleiche Schichtsysteme 20 erzeugt werden.

Die in den Unterlagen angegebenen Parameterwerte zur Definition von Prozess- und Messbedingungen für die Charakterisierung von spezifischen Eigenschaften des Erfindungsgegenstands sind auch im Rahmen von Abweichungen - beispielsweise aufgrund von Messfehlern, Systemfehlern, Einwaagefehlern, DIN-Toleranzen und dergleichen - als vom Rahmen der Erfindung mitumfasst anzusehen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Verpackungsmaterials (10),
5 insbesondere eines Schichtstoffs, umfassend zumindest die Schritte:
a) Bereitstellen eines cellulosehaltigen Substrats (12);
b) Beschichten zumindest eines Oberflächenbereichs des Substrats (12) mit
einer härtbaren Zusammensetzung und Härten der Zusammensetzung
unter Ausbildung einer Grundierung (22); und
10 c) Erzeugen einer metallhaltigen Schicht (24) auf zumindest einem Oberflä-
chenbereich der Grundierung (22);
dadurch gekennzeichnet, dass
die in Schritt b) verwendete Zusammensetzung wenigstens ein ionisch poly-
merisierbares Monomer enthält, das durch ionische Polymerisierung gehärtet
15 wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
die in Schritt b) verwendete Zusammensetzung anionisch oder kationisch
20 und/oder durch lebende ionische Polymerisierung gehärtet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
die in Schritt b) verwendete Zusammensetzung mittels eines Initiators, insbe-
25 sondere einer vorzugsweise blockierten Verbindung aus der Gruppe der Le-
wis- und/oder Brønsted-Säuren und/oder der Lewis- und/oder Brønsted-
Basen, und/oder durch thermische und/oder photochemische Aktivierung ge-
härtet wird.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
das wenigstens eine ionisch polymerisierbare Monomer ausgewählt wird aus
einer Gruppe, die Epoxide, insbesondere der cycloaliphatischen Epoxide und

Glycidylether, Isoprene, Cyanoacrylate, Lactide, Caprolactone, Caprolactame, Alkylcyclotrisiloxane, Vinylether und Isobutene umfasst und/oder aus einer Gruppe, die Verbindungen mit wenigstens einem elektronenschiebenden Substituenten, insbesondere einer oder mehrerer Alkoxy-, Phenyl-, Vinyl- und/oder 1,1-Dialkylgruppen umfasst.

5

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Aushärten in Schritt b) bei einer Luft- und/oder Oberflächenfeuchte zwischen 5 % und 65 % durchgeführt wird.

10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt b) verwendete Zusammensetzung wenigstens ein Polyol, insbesondere aus einer Gruppe, die Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Polyethylenpropylenglycole und Poly(tetrahydrofuran)diole umfasst, enthält.

15

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt b) verwendete Zusammensetzung Nanopartikel, insbesondere aus der Gruppe der modifizierten und unmodifizierten Silicapartikel enthält.

20

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die härtbare Zusammensetzung wenigstens ein Lösemittel, insbesondere ein schwachpolares Lösungsmittel aus der Gruppe Methylenchlorid, Toluol, unpolare Kohlenwasserstoffe und Tetrahydrofuran enthält.

25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Polymerisation durch Zugabe wenigstens eines Gegenions und/oder wenigstens eines Abbruchreagenzes und/oder durch Backbiting terminiert wird und/oder dass wenigstens ein zweiter Monomertyp zugegeben

30

wird, wenn das wenigstens eine Monomer einen vorbestimmten Polymerisationsgrad erreicht oder überschritten hat.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
5 dadurch gekennzeichnet, dass
die härtbare Zusammensetzung mittels eines egalisierenden Streichverfahrens, insbesondere mittels Rakel, Klinge und/oder Filmpresse, und/oder mittels eines Konturstreichverfahrens, insbesondere mittels Gießen, Sprühen, Vorhangbeschichten und/oder Luftbürste, und/oder durch ein Druckverfahren,
10 insbesondere durch Flachdruck, Tiefdruck, Digitaldruck, Siebdruck und/oder Hochdruck auf das Substrat aufgebracht wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
15 die Grundierung (22) vor Schritt c) oberflächenbehandelt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass
die metallhaltige Schicht (24) durch Aufbringen und Trocknen und/oder Härten eines Metallclacks und/oder durch physikalische und/oder chemische
20 Gasphasenabscheidung, insbesondere durch metallorganische chemische Gasphasenabscheidung hergestellt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass
25 auf die metallhaltige Schicht (24) eine insbesondere opake oder transparente Deckschicht (26) aufgebracht wird.
14. Verpackungsmaterial (10), umfassend ein cellulosehaltiges Substrat (12) mit
30 einem Schichtsystem (20), wobei das Schichtsystem (20) wenigstens eine Grundierung (22) und eine metallhaltige Schicht (24) aufweist,
dadurch gekennzeichnet, dass

die Grundierung (22) wenigstens ein durch ionische Polymerisierung gehärtetes Polymer umfasst oder ist.

- 5 15. Verpackung, welche zumindest ein Verpackungsmaterial (10) umfasst, das durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 erhältlich und/oder erhalten und/oder gemäß Anspruch 14 ausgebildet ist.

1/1

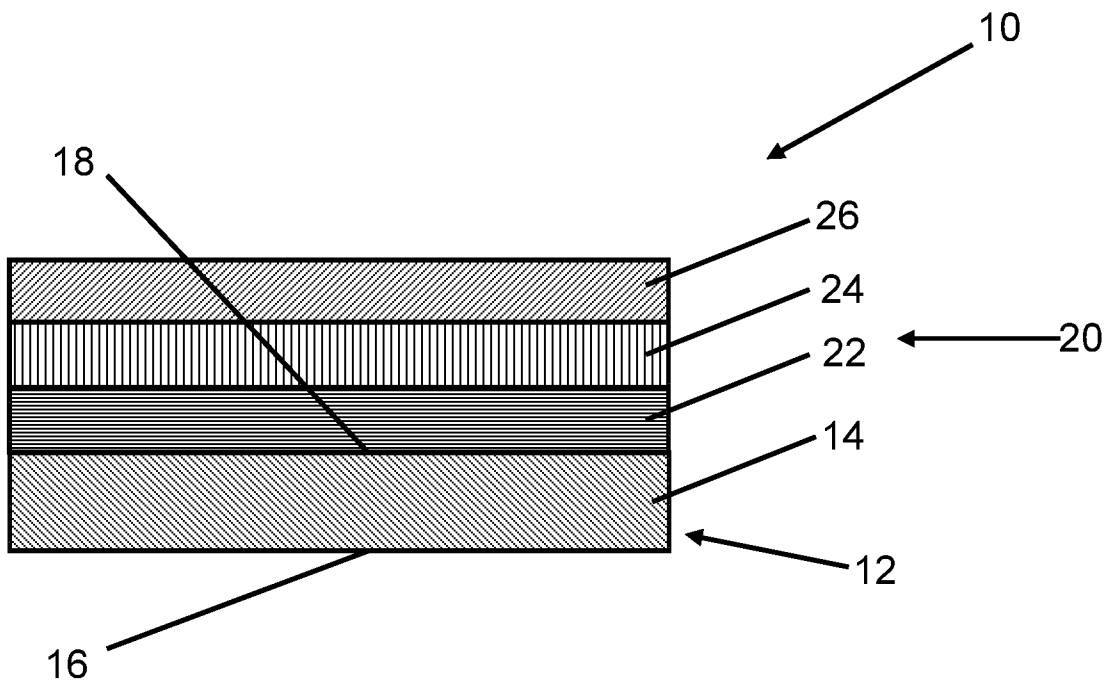


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/060241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. D21H19/02 D21H19/06 D21H19/08 D21H19/82 B32B29/00
 B32B29/06 C23C4/02
 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)
 B32B D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/049262 A1 (BASF SE [DE]) 9 April 2015 (2015-04-09) claims page 1, line 5 - line 16 -----	1-15
A	WO 2012/099698 A1 (SHOREWOOD PACKAGING CORP [US]; NEARY PATRICK F [US]) 26 July 2012 (2012-07-26) claims paragraphs [0007], [0017], [0018], [0019], [0035], [0036] -----	1-15
A	WO 96/31649 A1 (CATALINA COATINGS INC [US]; SHAW DAVID G [US]; DAWSON ERIC [US]; CLINE) 10 October 1996 (1996-10-10) claims ----- -/--	1-15

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 May 2017	Date of mailing of the international search report 22/05/2017
---	---

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 Mazet, Jean-François
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/060241

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 200432 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-342228 XP002763863, & JP 2003 128777 A (SHOWA DENKO KK) 8 May 2003 (2003-05-08) abstract</p> <p>-----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/060241

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2015049262	A1	09-04-2015	CN 106103846 A	09-11-2016
			EP 3052701 A1	10-08-2016
			JP 2016533869 A	04-11-2016
			US 2016230339 A1	11-08-2016
			WO 2015049262 A1	09-04-2015

WO 2012099698	A1	26-07-2012	AR 084660 A1	29-05-2013
			TW 201238788 A	01-10-2012
			US 2012205426 A1	16-08-2012
			US 2012211553 A1	23-08-2012
			WO 2012099698 A1	26-07-2012

WO 9631649	A1	10-10-1996	AU 709829 B2	09-09-1999
			BR 9604783 A	07-07-1998
			CA 2217569 A1	10-10-1996
			CN 1184514 A	10-06-1998
			DE 69612089 D1	19-04-2001
			DE 69612089 T2	08-11-2001
			EP 0819192 A1	21-01-1998
			JP 3989544 B2	10-10-2007
			JP H11503207 A	23-03-1999
			US 6218004 B1	17-04-2001
			WO 9631649 A1	10-10-1996

JP 2003128777	A	08-05-2003	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	D21H19/02 B32B29/06	D21H19/06 C23C4/02
	D21H19/08	D21H19/82
		B32B29/00
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B32B D21H		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2015/049262 A1 (BASF SE [DE]) 9. April 2015 (2015-04-09) Ansprüche Seite 1, Zeile 5 - Zeile 16 -----	1-15
A	WO 2012/099698 A1 (SHOREWOOD PACKAGING CORP [US]; NEARY PATRICK F [US]) 26. Juli 2012 (2012-07-26) Ansprüche Absätze [0007], [0017], [0018], [0019], [0035], [0036] -----	1-15
A	WO 96/31649 A1 (CATALINA COATINGS INC [US]; SHAW DAVID G [US]; DAWSON ERIC [US]; CLINE) 10. Oktober 1996 (1996-10-10) Ansprüche ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
11. Mai 2017	22/05/2017	
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 Mazet, Jean-François	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 200432 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-342228 XP002763863, & JP 2003 128777 A (SHOWA DENKO KK) 8. Mai 2003 (2003-05-08) Zusammenfassung -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/060241

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015049262 A1	09-04-2015	CN 106103846 A	09-11-2016
		EP 3052701 A1	10-08-2016
		JP 2016533869 A	04-11-2016
		US 2016230339 A1	11-08-2016
		WO 2015049262 A1	09-04-2015

WO 2012099698 A1	26-07-2012	AR 084660 A1	29-05-2013
		TW 201238788 A	01-10-2012
		US 2012205426 A1	16-08-2012
		US 2012211553 A1	23-08-2012
		WO 2012099698 A1	26-07-2012

WO 9631649 A1	10-10-1996	AU 709829 B2	09-09-1999
		BR 9604783 A	07-07-1998
		CA 2217569 A1	10-10-1996
		CN 1184514 A	10-06-1998
		DE 69612089 D1	19-04-2001
		DE 69612089 T2	08-11-2001
		EP 0819192 A1	21-01-1998
		JP 3989544 B2	10-10-2007
		JP H11503207 A	23-03-1999
		US 6218004 B1	17-04-2001
		WO 9631649 A1	10-10-1996

JP 2003128777 A	08-05-2003	KEINE	
