



(10) **DE 601 11 839 T3** 2012.06.28

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 274 571 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 11 839.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/11867**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 92 6882.0**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/078981**
(86) PCT-Anmeldetag: **11.04.2001**
(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.10.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.01.2003**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **06.07.2005**
(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **14.03.2012**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.06.2012**

(51) Int Cl.: **B32B 27/32** (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:
197275 P **14.04.2000** **US**

(73) Patentinhaber:
**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington,
Del., US**

(74) Vertreter:
**Marks & Clerk (Luxembourg) LLP, Luxembourg,
LU**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
**VOGEL, Randall, Allen, Wilmington, US; LEE,
Hwa, I., Wilmington, US; RANGANATHAN, Sumita,
Sanjeevi, Kingston, CA**

(54) Bezeichnung: **MEHRSCHICHTIGE, KOEXTRUDIERTER DEKOROBERFLÄCHE AUS IONOMER**

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

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft mehrlagiges, koextrudiertes, ionomeres, thermoplastisches Flächengebilde und Folie, daraus erzeugte Artikel mit einer dekorativen Oberfläche eines solchen Flächengebildes oder einer Folie sowie Verfahren zur Erzeugung von geformten Artikeln mit einer Deckfläche einer dekorativen Ionomer-Folie.

EINSCHLÄGIGER STAND DER TECHNIK

[0002] Zur Beschreibung der Ausgangssituation der vorliegenden Erfindung in diesem Gebiet und der verschiedenen in der Erfindung verwendeten Komponenten werden zahlreiche Patentschriften herangezogen.

[0003] Es gibt einen zunehmenden Bedarf und insbesondere in der Automobilindustrie nach Platten und Teilen, die aus Polymermaterialien gefertigt sind. Die Verwendung solcher Polymerplatten und -teile gewährt zahlreiche Vorteile. Beispielsweise ist das Gewicht der fertigen Baugruppe verringert (bei Automobilen von Bedeutung), die Investitionskosten im Zusammenhang mit Kunststoff sind geringer als bei Metall, die Freiheit der Formgebung ist größer (was in der Automobilindustrie von Bedeutung ist, wo mehr und mehr Modelle nachgefragt werden) und die Herstellungskosten (Formgebungs- und Bearbeitungswerkzeuge für Kunststoff) sind herabgesetzt.

[0004] Die Anwendung derartiger Teile und Platten ist jedoch wegen zahlreicher Probleme beschränkt gewesen. Typischerweise präsentieren mit Polymer beschichtete Platten keine Oberflächenerscheinung, die mit einer hoch qualitativen Autolackierung vergleichbar ist, oder gewährt keine gute haftende Oberfläche für die Lacke, die erforderlich ist, um die Lackierung hoher Qualität zu erzielen. Darüber hinaus können Lacke hoher Qualität kostspielig sein und erhebliche Umwelt- wie auch Sicherheits- und Gesundheitsprobleme bieten und speziell solche in Verbindung mit flüchtigen organischen Trägern, die in Lacken verwendet werden. Andere Fragen im Zusammenhang mit Polymerteilen schließen geeignete Eigenschaften und Langlebigkeit solcher Eigenschaften bei längerer Außenexposition ein, einschließlich Hochglanzaussehen, Schlagfestigkeit, Hochtemperatureigenschaften (z. B. Zugfestigkeit und Formstabilität), Niedertemperatureigenschaften, Haltbarkeit, Abrieb- und Kratzfestigkeit sowie verändertes Aussehen an Schweißnähten und bei komplexen Teilen, wie sie beispielsweise mit dem Tiefziehen gefertigt werden. Versuche zur Lösung dieser Probleme haben nur gemischte Erfolge gehabt.

[0005] Die Herstellung einer Beschichtungsfolie mit lackähnlichem Aussehen hat wegen der Probleme bei der Verarbeitung von Folien zu Artikeln und wegen unattraktiver wirtschaftlicher Aspekte für Folien zum Ersetzen von Lack einen begrenzten Erfolg gehabt. Die Konditionierung eines Systems einer Beschichtungsfolie (Außenhautfolie), die das Lackaussehen ersetzen kann, ist problematisch, da die Folie vielen technischen Anforderungen genügen muss, einschließlich der äußeren Erscheinung, die ähnlich einem Lack sowohl einem einfarbigen als auch einem mit Metallicfarbe ähnlich sein soll. Bei der Anwendung als Metalliclack muss ein besonderer Aufwand aufgebracht werden, um die Größe der Effektpartikel und die Orientierung der Partikel in den lackierten Oberflächen zu kontrollieren, damit sich das angestrebte Metallic-Aussehen zeigt. Effektpartikel mit flachem oder höherem Seitenverhältnis (Länge zu Dicke) in Lackformulierungen werden in einer solchen Weise aufgebracht, dass eine flache oder parallele Orientierung zur Oberfläche erhalten wird. Eine Variable, die diese Partikelorientierung im Lack charakterisiert, wird bezeichnet als Changieren und wird aus den Farbmessungen (L-Werte) berechnet, die bei unterschiedlichen Winkeln von der Lichtquelle erhalten werden. Das Duplizieren dieses Metallaussehens mit einem Polymeroberflächen-Außenhautsystem, das über die anderen notwendigen Oberflächenmerkmale von hohem Glanz, Langlebigkeit bei Außenexposition, chemische Beständigkeit, Schlagfestigkeit, Schichtenhaftung, Temperaturbeständigkeit und andere Eigenschaften verfügt, hat nur einen sehr beschränkten Erfolg gehabt, was auf einen sehr geringen Marktanteil von Dekoroberflächen bei farbigen Außenhäuten aus Kunststoff zurückzuführen ist.

[0006] Es sind dekorative Verbund-Beschichtungsfolien verwendet worden, die aus einem System mit flüssigem Lösemittel oder Dispersion erzeugt wurden, wie sie beispielsweise offenbart wurden in den US-P-4810540, 4931324, 4943680 und 5342666. Es sind Trockenlack-Transferprodukte zur Anwendung gelangt, wie sie beispielsweise in der US-P-5707697 gelehrt wurden. Die US-P-5985079 lehrt das Extrusionsbeschichten aus der Schmelze als eine lösemittelfreie Herangehensweise an die Klarlackherstellung und Koextrusion als eine Herangehensweise bei der Grundlack/Klarlackherstellung für bestimmte Farben, Die EP-A-0949120 A1 präsentiert ein flexibles, wetterfestes, dekoratives flächiges Material, das eine extrudierte

Grundschrift mit einer äußeren Klarlackschicht einer extrudierten Folie als Deckschicht aufweist. Zwischen die Grundlack- und Klarlackschicht kann eine Lage aus Druckertinte für die Farbeinstellung einbezogen sein.

[0007] Das Abänderungspatent US-P-5514427 (Re. 36 457) behauptet, die Probleme lösen zu können, die durch PVC und Folien entstehen, wie beispielsweise die Tedlar®-Folien, die von der E. I. du Pont de Nemours and Company vertrieben werden, und zwar durch die Verwendung einer im Wesentlichen molekular unorientierten Polymer-Gießfolie, die mit Hilfe von Methoden des Flüssiggießens hergestellt wird. Typischerweise erfordern diese flüssig vergossenen Folien mehrstufige Verfahren, um dem Flächengebilde Merkmale zu vermitteln, die zum Thermoformen geeignet sind, sowie Haftungseigenschaften zum Spritzkaschieren als Außenhäute, die ein lackähnliches Aussehen vermitteln. Oftmals werden in diesen Folien das Polymer, das Pigment und die Effektpartikel auf eine Hochglanzfolie aus einer Lösung gegossen, gefolgt von einer Lösemittelverdampfung. Bei einem anderen Ausbau von Folien lassen sich Pigment und Effektpartikel auf die Oberfläche aufdrucken, um dem gewünschten Metalleffekt, Orientierung und Aussehen zu vermitteln, wie dieses von einem Lack erfolgt. Oftmals werden diese Folien jedoch wegen der unwirtschaftlichen Kosten von Materialien oder des Verarbeitens oder fehlender Attribute nicht vermarktet, wie beispielsweise beeinträchtigt Aussehen nach dem Thermoformen in Folge der dünnen Pigment-Trägerschicht oder der Streifenbildung der dünnen Pigmentschicht nach der Dehnung.

[0008] Eine andere Herangehensweise bestand darin, dass man ein "massives" Teil mit eingepresster Farbe herstellte. Beispielsweise hat sich gezeigt, dass Bexloy® W als Kfz-Harz, bei dem es sich um ein Blend von Ionomer und Polyethylen handelt, das gelegentlich mit Glasfaser verstärkt ist und von der E. I. du Pont de Nemours and Company vertrieben wird, in Formpressteilen zunehmende Anwendung findet, wie beispielsweise in Automobilstoßstangen. In das Material kann eine feste Farbe eingearbeitet werden, wobei der Erfolg des Einarbeitens von Metallicfarben begrenzt ist. Außerdem ist die Lackhaftung am Bexloy® W-Harz gering und ein Lackauftrag, der die Anwendung von Hochtemperatur-Lackausheizöfen erfordert ("OEM"-Lacke des Ersthersellers) ist nicht ausführbar, da es dem Bexloy® W angeeigneten Hochtemperatureigenschaften mangelt. Um die Kratzfestigkeit zu erhöhen, wird im typischen Fall bei diesem Material ein leichtes Korn angewendet, das zu einem Verlust der Bildklarheit ("Distinctness of Image", DOI) führt, bei der es sich um eine entscheidende Kennziffer handelt, die zur Bewertung der wahrgenommenen Qualität eines Außenlackes in der Autoindustrie verwendet wird.

[0009] Ein anderes "festes" Material, das verwendet worden ist, sind Surlyn®-Harze, die Reihe der Reflections Series™, bei denen es sich um ein Ionomer-Polyamidblend handelt, das von der E. I. du Pont de Nemours and Company vertrieben wird. Aus diesem verfahrenstechnischen Material hergestellte Pressformteile bewahren wichtige Funktionsmerkmale des Bexloy® W und haben einen Hochglanz, der DOI-Werte zeigt, die mindestens mit den besten Lackierungen auf glatten Oberflächen oder Oberflächen der "Klasse A" vergleichbar sind und speziell DOI-Werte oberhalb von 80 und bis zu 90 und 95. Es können feste und Metallicfarben eingearbeitet werden und die Teile lassen sich lackieren. Die Hochtemperatureigenschaften sind ausreichend, um ein OEM-Lackieren ohne die Notwendigkeit spezieller Aufspan- oder Hängevorrichtungen zu erfordern, um die Formteilkontur während des Ausheizschrittes zu bewahren. Siehe hierzu die US-P-5866658.

[0010] Durch Einpressen von Farbstoff lassen sich bestimmte Investitionskosten, Betriebskosten und Kosten für Schmutzstoffabgänge und speziell solche im Zusammenhang mit Lack- und Lösemittelsystemen eliminieren. Die massiven Teile haben eine längere Haltbarkeit und zeigen weniger Schäden als Folge von Bewitterung, chemischem Angriff und Abplatzen als lackierte Teile im Gebrauch.

[0011] Allerdings können sie Strahlen, Schattenbildung, Fließlinien und im Fall einer Flocke oder eines Partikels mit einem Seitenverhältnis "Metallic-Fließlinien" zeigen, die oftmals unerwünschte, durch Abläufen hervorgerufene visuelle Fehler sind, die die Partikel in dem Polymer in Folge von Lichtreflexion und -streuung ausprägen. Massive Spritzgussteile können unwirtschaftlich sein, da das höherwertige Polymer, welches die gewünschten Oberflächenmerkmale vermittelt, im typischen Fall sehr viel dicker als notwendig ist, um der Oberfläche lediglich die Merkmale zu vermitteln, und in vielen Fällen kann die Gesamtdicke des Teils die des höherwertigen Polymers sein.

[0012] Die Japanische Patentanmeldung (Kokai) Nr. SHO 58(1983)-155953 lehrt das Konzept der Herstellung eines laminierten Pressformkörpers mit einer Polyolefinlage und einer Oberflächenschicht, die aus einem Metallsalz eines Ethylen- α,β -ungesättigten Carbonsäure-Copolymers hergestellt ist, welches nach der Laminierung eine glänzende Oberfläche hat. Obgleich die Fundstelle allgemein lehrt, dass es keine spezielle Beschränkung im Bezug auf das angewendete Verfahren zum Kaschieren der Grundschrift (Polyolefin) auf die Oberflächenschicht (Ionomer) mit oder ohne dazwischen befindliche Haftschrift gibt, die eine Koextrusion mit

einbezieht, handeln die Arbeitsbeispiele ausschließlich vom Heißpressen einer handelsüblichen Ionomerfolie (Surlyn® A1652) auf ein 2 mm dickes Polyolefin-Flächengebilde aus Polypropylen- oder Ethylenpropylen-Blockcopolymer. Außerdem umfasst die Herstellung des gehäuseförmigen Produktes ein Vorwärmen des kassierten Flächengebildes und Vakuumpressen auf der gegenüberliegenden Seite der Form. In dieser Fundstelle aus dem Stand der Technik gibt es keine Erwähnung einer mehrlagigen, koextrudierten Ionomerfolie oder eines solchen Flächengebildes, und es werden keinerlei Vorteile derselben präsentiert.

[0013] Die EP-A-0343877 offenbart eine koextrudierte, mehrlagige, transparente, thermoplastische Folie, die eine innere Siegelschicht aufweist und eine äußere Nuttschicht, wobei mindestens 25% der Dicke der Folie ein Ionomer ausmacht.

[0014] Die US-P-3791915 offenbart eine heißsiegelfähige, laminierte Folie unter Einbeziehung einer Lage eines Polyamid-Polymers, einer Lage eines Blends von Polyethylen und einem mit Zink neutralisierten ionischen Copolymer und einer Haftschrift aus einem mit Zink neutralisierten ionischen Copolymer von Ethylen und einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure.

[0015] Die JP-A-56146758 offenbart ein Laminat, welches eine koextrudierte oberste Oberflächenschicht aus einem Ionomerharz aufweist und eine zweite koextrudierte Schicht, die aus einem Blend von Polyamid und einem Ionomer gefertigt ist.

[0016] Die US-P-5866658 offenbart Blends von stark neutralisierten Ionomeren von Copolymeren von Ethylen und hohen prozentualen Gewichtsanteilen von α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_8 -Carbonsäuren, die in einer kontinuierlichen oder ko-kontinuierlichen Phase aus Polyamid dispergiert sind.

[0017] Die EP-A-0342244 offenbart Ionomerzusammensetzungen und Lamine, die eine koextrudierte Lage aus einem Ionomerharz aufweisen und eine zweite koextrudierte Lage, die aus einem Ionomer hergestellt ist.

[0018] Die JP-A-03-024954 offenbart eine Gas-Sperrschicht, die zusammengesetzt ist aus PVDC und einer Siegelschicht, die entweder aus nur einem VLDPE gebildet ist oder aus einer Mischung von VLDPE und LLDPE. Eine dazwischen befindliche Lage wird aus einem Harz erzeugt, das ausgewählt ist aus Polyamid, thermoplastischem Polyester und einem Ionomer.

[0019] Die US-P-5725712 offenbart ein Verfahren zum Herstellen von geformten Artikeln, umfassend einen Klarlack/Farblackfilm, der Pigmente enthalten kann und der auf einer flächigen Unterlage aus Kunstharz aufkaschiert ist.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0020] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein ein mehrlagiges ionomeres, thermoplastisches Flächengebilde (Außenhaut) für die Oberflächenbehandlung von Polymerteilen (oder anderen Substraten unter Einbeziehung von Metall), um eine hoch qualitative Oberflächenerscheinung zu vermitteln, wie sie beispielsweise für Außenteile oder Innenteile von Automobilen geeignet ist, Gerätetafeln, allgemeinen Anwendungen in der Luftfahrt und dergleichen. Das Flächengebilde hat ein farbiges Aussehen ähnlich dem einer Oberfläche, die mit einem einfarbigen Lack oder einer Farbe lackiert ist, die Partikel enthält, welche dem Aussehen einen "Spezialeffekt" vermitteln, der häufig als Metalllack-Erscheinung bezeichnet wird. Die neuartigen Verfahren zum Erzeugen eines erfindungsgemäßen Teils unter Verwendung des dekorativen Flächengebildes umfassen mehrlagiges Folienmaterial das koextrudiert ist, wobei die Folien eine obere Deckschicht aus einem Ionomeren oder Ionomer-Polyamid-Blend haben, die auf einer ausgewählten zweiten Polymerschicht koextrudiert ist. Die geformten Artikel werden unter Thermoformen von mehrlagigen koextrudierten ionomeren Flächengebilden erzeugt (und speziell solchen, die über eine ausreichende Dicke verfügen, um trägerlos zu sein), wobei Artikel, die mit Hilfe des Füllens von dekorativen thermoplastischen, einlagigen Flächengebilden oder koextrudierten Flächengebilden gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung geformt werden, eine hoch qualitative Oberflächenerscheinung haben, die mit einer hoch qualitativen Autolackierung vergleichbar ist. Die vorliegende Erfindung gewährt außerdem Verfahren zum Formen geformter Polymerartikel mit dem dekorativen Außenhaut-Flächengebilde auf deren Außenseite.

[0021] Unter anderen Merkmalen sind mit der vorliegenden Erfindung möglich: verringerte Herstellungskosten, verringerte Materialkosten und verbessertes Aussehen durch kontrollierte Partikelorientierung und Kombination von Materialdurchsichtigkeit und transluzentem Pigment unter Verwendung mit Effektpartikeln. In einer der Ausführungsformen kann die Herstellung von geformten Artikeln mit weniger Schritten erfolgen, als

das bei konventionellem "Trockenlackfilm" der Fall ist, indem das extrudierte thermoplastische Flächengebilde der vorliegenden Erfindung vorzugsweise vorgewärmt direkt in ein Spritzkaschierwerkzeug zum Verfüllen von einer Rolle Flachfolie eingespeist wird, die nicht vorgeformt worden ist. Das flächige Erzeugnis der vorliegenden Erfindung verringert Oberflächenfehler, wie beispielsweise Schattenbildung, Fließlinien und Glasmarken und Probleme der Metallierscheinung in Verbindung mit Spritzgussteilen. Es werden die Verarbeitungsnachteile einiger Fluorpolymer enthaltender Außenhautfolien im Thermoformen mit tieferem Einzug überwunden, wie beispielsweise Streifenbildung. Die vorliegende Erfindung erlaubt eine größere Flexibilität und verbesserte Wirtschaftlichkeit bei der Herstellung von Teilen mit einer Oberfläche der Klasse A unter Verwendung von Füllmaterialien mit der thermoformbaren Oberflächenplatte. Die Eigenschaften und Kosten von Fertigteilen lassen sich durch Variieren des Verfüllmaterials abstimmen, indem dem Verfüllmaterial versteifende oder andere Komponenten hinzugefügt werden, durch spezielle Verarbeitung des Verfüllmaterials (z. B. Aufschäumen) oder durch Einbeziehung von Randabfall oder Material mit mittlerer Qualität in das Verfüllmaterial.

[0022] Das dekorative Material der vorliegenden Erfindung ist ein mehrlagiges Flächengebilde, worin die Decklage des mehrlagigen Flächengebildes ein Ionomer oder ein Ionomer-Polyamid-Blend aufweist. Das thermoformbare Flächengebilde kann in einem Schmelzextrusionsprozess für mehrlagige Platten mit Pigment- und Flockenpartikeln in der Oberflächenschicht oder anderen Lagen des Platten-Extrusionsprozesses hergestellt werden. Im Fall eines mit Ionomer beschichteten Flächenaufbaus kann eine mit Muster oder Design versehene Folie oder ein solches Flächengebilde einer Extrusionsbeschichtung mit der Ionomerplatte unterzogen werden oder auf diese aufkaschiert werden, wobei das Design oder Muster hindurch scheint.

[0023] Das Verfahren zum Herstellen des Flächengebildes mit dem Ionomer oder Ionomer-Polyamid-Blend als Oberflächenschicht überwindet die Mängel und wirtschaftlichen Beschränkungen bestehender "Lackfilme" auf Polymerbasis. Die Koextrusionsverarbeitung des mehrlagigen Flächengebildes gewährt Pigment tragende Schichten von ausreichender Dicke, so dass sie nach dem Tiefzieh-Thermoformen das Aussehen bewahren und Stärke verdecken, die Orientierung der Effektpartikel in Verarbeitungsrichtung kontrollieren, um eine zufriedenstellende Wiederholbarkeit des Lackaussehens zu ermöglichen sowie ein einstufiges Bearbeiten (ausgenommen Schritte des nachfolgenden Thermoformens, Kaschierens und/oder Besäumens), womit die Wirtschaftlichkeit im Wettbewerb mit Lacksystemen verbessert wird.

[0024] Der geformte Kunststoffartikel der vorliegenden Erfindung hat ein hoch qualitatives Aussehen der Oberfläche im Vergleich zu hoch qualitativen Autolacken. Dabei kann er ein thermogeformtes flächiges Erzeugnis sein oder ein verfülltes thermoplastisches Flächengebilde.

[0025] Damit gewährt die vorliegende Erfindung eine thermoformbare, pigmentierte mehrlagige Folie oder ein solches Flächengebilde, welche aufweisen:

- a) eine erste koextrudierte Polymerlage, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer; und
- b) eine zweite koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer, Ionomer-Polyethylen-Blend und Ionomer-Polyamid-Blend im Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die zweite koextrudierte Polymerlage darin eingeschlossenes Pigment enthält; wobei die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist, sowie
- c) mindestens eine zusätzliche koextrudierte dritte Polymerlage im Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage.

[0026] Die vorliegende Erfindung gewährt ferner eine thermoformbare, mit Pigment versehene mehrlagige Folie oder ein solches Flächengebilde, aufweisend:

- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer; und
- b) eine zweite koextrudierte Polymerlage, im Wesentlichen bestehend aus Polyethylen sehr niedriger Dichte im Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die zweite koextrudierte Polymerlage darin eingeschlossenes Pigment enthält; wobei die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist sowie
- c) mindestens eine zusätzlich koextrudierte dritte Polymerlage im Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage.

[0027] Die vorliegende Erfindung gewährt ferner eine thermoformbare, mit Pigment versehene mehrlagige Folie oder ein solches Flächengebilde, aufweisend:

- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer; und
- b) eine zweite koextrudierte, polymere Flächengebilde, im Wesentlichen bestehend aus Ethylen-polarem Copolymer, mit einer Säure-Funktionalität ausgewählt aus Säureanhydrid im Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die zweite koextrudierte Polymerlage darin eingeschlossenes Pigment enthält; sowie
- c) mindestens eine zusätzliche koextrudierte dritte Polymerlage im Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage.

[0028] Die vorliegende Erfindung gewährt ferner eine thermoformbare, mit Pigment versehene mehrlagige Folie oder ein solches Flächengebilde, aufweisend:

- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer-Polyamid-Blend; und
- b) eine zweite koextrudierte, zweite Polymerlage im Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die zweite koextrudierte Polymerlage darin eingeschlossenes Pigment enthält; sowie
- c) mindestens eine zusätzliche koextrudierte dritte Polymerlage im Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage, wobei der Ionomer-Polyamid-Blend wie in Anspruch 3 definiert ist.

[0029] Die zweite Polymerlage ist vorzugsweise ein mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Polymer, wenn die Deckfläche ein koextrudiertes Ionomer-Polyamid-Blend ist. Vorzugsweise enthalten eine oder mehrere der koextrudierten Polymerlagen Pigmente, Farbstoffe, Flocken oder Mischungen davon, wie in den Ansprüchen definiert.

[0030] Das Ionomer besteht vorzugsweise im Wesentlichen aus einem Copolymer, das aus Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - bis C_8 -Carbonsäure deriviert ist, worin das Copolymer teilweise mit Metallionen neutralisiert ist. Das Ionomer-Polyamid-Blend besteht im Wesentlichen aus einem oder mehreren Polyamiden, die eine kontinuierliche Phase oder eine ko-kontinuierlichen Phase mit einem oder mehreren darin dispergierten Ionomeren bilden, wobei das Ionomer im Bereich von 60% bis 40 Gew.-% vorliegt und das Polyamid im Bereich von 40% bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Ionomers und Polyamids vorliegt und das Ionomer im Wesentlichen aus einem Copolymer besteht, das von Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - bis C_8 -Carbonsäure deriviert ist, worin das Copolymer teilweise mit Metallionen neutralisiert ist, worin der mittlere Säuregehalt des Copolymers vor der Neutralisation in einem so ausreichend hohen Prozentanteil vorhanden ist, dass die Neutralisation im Bereich von 55 bis 100 Mol.-% der bei Schmelztemperatur vorhandenen Säure mit einem oder mehreren Metallkationen die Viskosität des Ionomers über derjenigen des Polyamids erhöht.

[0031] Die vorliegende Erfindung gewährt ferner ein Verfahren zum Herstellen geformter Artikel, gemäss einem der Ansprüche 29 bis 38, mit einem Ionomer oder Ionomer-Polyamid-Blend als Deckfläche, umfassend die Schritte:

- a) Koextrudieren eines mehrlagigen Flächengebildes, aufweisend:
 - i) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer und Ionomer-Polyamid-Blend; und
 - ii) mindestens eine zusätzliche koextrudierte zweite Polymerlage im Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, und worin die Dicke des einlagigen Flächengebildes oder des mehrlagigen Flächengebildes 0,20 mm bis 1,52 mm (8 bis 60 mil) beträgt, wobei die Zusammensetzung der Lagen und die Verteilung der Pigmente wie in Anspruch 10 definiert ist;
- b) Einsetzen des einlagigen Flächengebildes aus Ionomer oder Ionomer-Polyamid-Blend oder des mehrlagigen koextrudierten Flächengebildes von Schritt a) in eine Form; sowie
- c) Injektionsfüllen des einlagigen Flächengebildes oder des mehrlagigen koextrudierten Flächengebildes mit einem geeigneten Füllmaterial, ferner umfassend den Schritt des Thermoformens des Flächengebildes vor seinem Einsetzen in eine Form und Injektionsfüllen.

[0032] In einer der Ausführungsformen dieses Verfahrens weist das mehrlagige Flächengebilde auf:

- i) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer;
- ii) eine zweite koextrudierte Polymerlage, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer und Ionomer-Polyamid-Blend im Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage; sowie
- iii) mindestens eine zusätzliche koextrudierte dritte Polymerlage im Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage.

[0033] Die vorliegende Erfindung umfasst ferner ein Verfahren zum Herstellen eines thermogeformten, mehrlagigen und mit einem Flächengebilde kaschierten Artikels gemäss den Ansprüchen 29 bis 38 umfassend die Schritte:

- a) Koextrudieren eines mehrlagigen Flächengebildes, aufweisend:
 - i) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer und Ionomer-Polyamid-Blend; und
 - ii) mindestens eine zusätzliche koextrudierte zweite Polymerlage im Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage; und worin mindestens eine der koextrudierten ersten oder zweiten Polymerlagen ein darin eingeschlossenes Pigment enthält;
- b) Einsetzen des mehrlagigen Flächengebildes von Schritt a) in eine Form, worin die Dicke des mehrlagigen Flächengebildes 0,20 mm bis 1,52 mm (8 bis 60 mil) beträgt;
- c) ausreichendes Erhöhen der Temperatur des Flächengebildes, um das mehrlagige Flächengebilde weich zu machen; und
- d) Anformen des weich gemachten Flächengebildes an die konturierte Oberfläche eines Substrats in der Form, wobei die Zusammensetzung der Lagen und die Verteilung der Pigmente wie in Anspruch 19 definiert ist.

[0034] In einer der Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens weist das mehrlagige Flächengebilde auf:

- iv) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer;
- v) eine zweite koextrudierte Polymerlage, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer und Ionomer-Polyamid-Blend im Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage;
- vi) mindestens eine zusätzliche koextrudierte dritte Polymerlage im Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage.

[0035] Die vorliegende Erfindung gewährt ferner einen thermogeformten, mit Pigment versehenen Artikel, im Wesentlichen bestehend aus einem Substrat, an dem eine mehrlagige Folie oder ein mehrlagiges Flächengebilde adhäriert ist, wobei die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde aufweisen:

- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer; und
- b) mindestens eine zweite koextrudierte Polymerlage, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer, Ionomer-Polyethylen-Blend und Ionomer-Polyamid-Blend im Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, worin die zweite koextrudierte Polymerlage darin eingeschlossenes Pigment enthält und die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist.

[0036] Die vorliegende Erfindung gewährt ferner einen Artikel, im Wesentlichen bestehend aus einem Substrat, an dem eine mehrlagige Folie oder ein mehrlagiges Flächengebilde adhäriert ist, wobei die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde aufweisen:

- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer; und
- b) mindestens eine zweite koextrudierte Polymerlage, im Wesentlichen bestehend aus Polyethylen sehr geringer Dichte im Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, worin die zweite koextrudierte Polymerlage darin eingeschlossenes Pigment enthält und die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist.

[0037] Die vorliegende Erfindung gewährt ferner einen Artikel, im Wesentlichen bestehend aus einem Substrat, an dem eine mehrlagige Folie oder ein mehrlagiges Flächengebilde adhäriert ist, wobei die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde aufweisen:

- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer; und
- b) mindestens eine zweite koextrudierte polymere Flächengebildeage, im Wesentlichen bestehend aus Ethylen polarem Copolymer, wie in Anspruch 33 definiert, im Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, worin die zweite koextrudierte Polymerlage darin eingeschlossenes Pigment enthält und die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist.

[0038] Die vorliegende Erfindung gewährt ferner einen Artikel, im Wesentlichen bestehend aus einem Substrat, an dem eine mehrlagige Folie oder ein mehrlagiges Flächengebilde adhäriert ist, wobei die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde aufweisen:

- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer-Polyamid-Blend; und
- b) mindestens eine zusätzliche zweite koextrudierte Polymerlage im Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, worin die zweite koextrudierte Polymerlage darin eingeschlossenes Pigment enthält.

AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

[0039] Für die Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind die folgenden Begriffe festzulegen:

1. "Copolymer" bedeutet Polymere, die zwei oder mehrere Monomere enthalten, wobei in diesen Begriff sowohl "Bipolymer" als auch "Terpolymer" einzubeziehen sind, wie auch Polymere, die aus mehr als 3 Comonomeren erzeugt sind. Die Begriffe "Bipolymer" und "Terpolymer" bedeuten Polymere, die lediglich 2 bzw. 3 Monomere jeweils enthalten. Der Ausdruck "Copolymer von verschiedenen Monomeren" bedeutet ein Copolymer, dessen Einheiten von den verschiedenen Monomeren deriviert sind.
2. "(Meth)acrylsäure" bedeutet Acrylsäure und Methacrylsäure, während der Begriff "(Meth)acrylat" Acrylat und Methacrylat bedeutet.
3. "Im Wesentlichen bestehend aus" bedeutet, dass die genannten Komponenten wesentlich sind, während geringere Mengen anderer Komponenten bis zu dem Umfang vorhanden sein können, in welchem sie die Ausführbarkeit der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigen.
4. "Bildklarheit" ((DOI), Distinctness of Image) ist ein Maß für die "Umrissklarheit" oder "Grad der Bildschärfe" einer Reflexion eines Gegenstandes in einem Farblack im Vergleich zum eigentlichen Gegenstand selbst. "DOI" ist im Standard ASTM-284 wie folgt festgelegt: Klarheit des Bildglanzes, n-Aspekt, der durch die Schärfe von Bildern von Gegenständen charakterisiert ist, die durch Reflexion an einer Oberfläche erzeugt werden. Der DOI-Wert kann auf der Grundlage der US-P-1155558 mit Hilfe eines BYK-Gardner Wavescan-DOI-Instrumentes gemessen werden. In der Autoindustrie haben zufriedenstellende Lacke auf einer glatten Oberfläche der "Klasse A" typischerweise einen Decklack mit einem DOI-Wert von mindestens 60 und vorzugsweise 80 oder größer.
5. Das "Changieren" ist ein Ausdruck und ein berechneter Wert, der zur Beschreibung oder Charakterisierung der Änderung des Aussehens in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel verwendet wird. Im Zusammenhang als berechneter Wert erfolgt die Berechnung aus den L-Werten einer Farbmessung bei 3 verschiedenen Winkeln von einer Lichtquelle. Je höher der Changier-Wert ist, um so größer ist die Änderung des Aussehens bei Betrachtung unter verschiedenen Winkeln.
6. Ein "Effektpartikel" ist eine Lacken oder Pigmenten zugesetzte Partikel, die in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel einen Effekt in der äußeren Erscheinung oder eine Farbänderung vermittelt. Typische Effektpartikel sind Aluminiumflocken und Glimmerpartikel. Oftmals sind Effektpartikel flach und dünn, wobei ihre Orientierung entscheidend dafür sein kann, ein bestimmtes Aussehen zu vermitteln.
7. "Verarbeitungsrichtung" (MD) bedeutet die Orientierung in einer Folie, die entweder stromaufwärts oder stromabwärts in der Richtung liegt, in der die Folie die Maschine oder das Formwerkzeug verlässt. Die MD-Richtung kann entweder in Richtung auf die Maschine oder von ihr weg um 180° gedreht zeigen. Der Begriff lässt sich in Zusammenhang mit der Folienlänge bringen. Diese steht im Kontrast zu der "Querrichtung" oder "TD"-Richtung, bei der sie um die Richtung von 90° zu der Verarbeitungsrichtung oder der Ablauf-Fließrichtung handelt und die im typischen Fall die Richtung über die Folienbreite von der einen Seite zu der anderen Seite angibt.
8. "CIELAB-Farbdifferenz" ist im Standard ASTM-284 als n-Farbdifferenz festgelegt und wird unter Verwendung der Skalen von gegensätzlichen Farben der CIE 1976 L*a*b* berechnet, die auf der Anwendung einer Kubikwurzel-Umwandlung in Werte der CIE-Farbmaßzahlen X, Y, Z beruht.
9. "Glanz" wird in dem Standard ASTM-284 als n-Winkelselektivität der Reflexion festgelegt, die sich auf das von der Oberfläche reflektierte Licht bezieht und für den Grad verantwortlich ist, in welchem die reflektierten Spitzlichter oder Bilder von Gegenständen auf einer Oberfläche übereinander gelagert werden können.
10. Der "Dunst" ist in dem Standard ASTM-284 festgelegt als: n-Streuung von Licht an der Glanzoberfläche einer Probe, die bei Betrachtung unter Reflexion von der Oberfläche für eine wahrnehmbare Verringerung des Kontrastes von Gegenständen verantwortlich ist.
11. Eine Oberfläche der "Klasse A" ist eine Oberfläche, die bei Lackierung von sich aus zu Werten für DOI, Glanz und Dunst von 80, 90 bzw. 10 führt.

[0040] Es gilt ferner als selbstverständlich, dass für die Aufgaben der vorliegenden Erfindung die Verwendung der Begriffe "mehrlagige Folie" und "mehrlagiges Flächengebilde" sich insgesamt auf Polymerfolien und -Flächengebilden beziehen, die eine Dicke von etwa 0,025 bis zirka 1,52 mm (1 mil bis etwa 60 mil) haben. Obgleich davon auszugehen ist, dass keine einzelne Dickenangabe die Unterscheidung zwischen Folie und Flächengebilde repräsentiert, bezieht sich für die Aufgaben der vorliegenden Erfindung die Verwendung des Wortes "Flächengebilde" sowohl in dem Verfahren zum Herstellen eines geformten Artikels unter Beteiligung eines Verfüllens des Flächengebildes als auch der Herstellung eines thermogeformten Artikels aus dem Flächengebilde auf Polymermaterial einer Dicke von 0,20 bis 1,52 mm (8 bis 60 mil).

FOLIENPROZESS

[0041] Das thermoformbare Flächengebilde der vorliegenden Erfindung kann mit den auf dem Fachgebiet bekannten Prozessen des Laminierens und der Schmelzeextrusion hergestellt werden. Mehrlagige Flächengebilde lassen sich auf Extrusionsreihen herstellen, die in der auf dem Fachgebiet bekannten Weise konfiguriert sein können und betrieben werden. Die einlagigen oder mehrlagigen Flächengebilde der vorliegenden Erfindung können als die Oberflächenlage auf andere Substrat-Flächengebilde auflaminiert oder beschichtet werden, um dekorative flächige Strukturen zu erzeugen.

[0042] In einem typischen Extrusionssystem werden ausgewählte feste Kunststoffpartikel in Pelletform einem Extruder zugeführt, geschmolzen und plastifiziert, durch eine Übertragungsleitung in einen Verteilerblock gepumpt und anschließend zu einem Extrusionswerkzeug oder direkt zu einem Formwerkzeug. Der an dem Werkzeug austretende schmelzflüssige Vorhang wird auf eine sich bewegende Rolle abgelegt, die das erstarrende Polymer durch einen Spalt oder Einzug zwischen zwei gegeneinander laufende Rollen zu einer dritten Rolle und anschließend durch ein anderes Einzugssystem zwischen Rollen transportiert, die das Flächengebilde durch das Abzugssystem ziehen. Das Flächengebilde wird anschließend auf einen Kern aufgerollt, womit eine Rolle des Flächengebildes erzeugt wird, oder das Flächengebilde kann auf Länge geschnitten und als flache Platten gestapelt werden.

[0043] In einem typischen System zum Herstellen von mehrlagigem Flächengebilde gibt es mehrfache Extruder, in die Partikel eingespeist, geschmolzen und durch die Extruderschnecke und das beheizte Zylindersystem plastifiziert werden. Die resultierende schmelzflüssige Masse kann durch eine Förderleitung in einen Koextrusions-Verteilerblock für die Aufgabe der Vereinigung der Ströme zu miteinander kontaktierenden Lagen transportiert werden. Der Verteilerblock kann mit einem Stopfen ausgestattet sein, der sich auswechseln lässt, um unterschiedliche Kombinationen von Extrudern und Lagen zu ermöglichen, die auf der Reihe gefahren werden. Der Stopfen leitet die Ströme innerhalb des Verteilerblockes und vereinigt die Lagen vor dem Verlassen des Verteilerblockes und dem Eintritt in ein Extrusionswerkzeug. Das Extrusionswerkzeug hat eine Strömungsfläche oder einen Strömungsverteiler, die den einlagigen oder mehrlagigen Schmelzfluss zu einem dünneren, breiteren Gewebe oder Schmelzvorhang verbreitet oder dünner macht. Der mehrlagige Schmelzfluss wird auf die Breite des Werkzeugflusses und der Öffnung des Werkzeugspaltes breiter oder dünner gemacht.

[0044] Die "Anpassung" in der Rheologie zwischen den Lagen wird bestimmen, wie gut sich die Lagen miteinander in dem Werkzeug ausbreiten. Sofern ein deutlicher Unterschied in den Fließeigenschaften besteht, können die Lagen nicht alle bis zu der Breite des Werkzeuges ausfließen. In diesem Fall kann ein Material geringerer Viskosität bis zum Ende der Werkzeugöffnung fließen, während die Breite, in der ein Material höherer Viskosität fließt, geringer sein wird. Sofern die Fließeigenschaften der Lage gut miteinander angepasst sind, wird jede Lage über die volle Breite des Werkzeuges fließen. Wenn schließlich die Fließeigenschaften schlecht angepasst sind, kann in Folge von Instabilitäten des Fließens zwischen den Lagen in dem Werkzeug und dem Luftaustrittsspalt des Werkzeuges kein Flächengebilde von Qualität erzeugt werden.

[0045] Alternativ kann anstelle der Anordnung der "Feed-Block"-Koextrusionsdüse ein anderer Typ des Extrusionswerkzeuges verwendet werden, nämlich ein Mehrfach-Spritzgießwerkzeug. In diesem Fall fließen separate Extruder-Schmelzströme direkt in separate Strömungswege oder Verteiler im Inneren eines Mehrfach-Spritzgießwerkzeuges. Jede Lage fließt in diesem Fall durch ihren eigenen Verteiler und breitet sich aus und wird auf die Breite der Werkzeug-Fließfläche dünner gemacht, bevor die Lagen sich vereinigen und gemeinsam in ein mehrlagiges geschmolzenes Flächengebilde zusammenfließen. Die Kombination von Lagen erfolgt in diesem Fall in der Nähe des Werkzeugaustrittes, nachdem jede Lage separat dünner oder breiter gemacht wurde, was daher weniger anfällig auf eine Fehlanpassung der Fließeigenschaften ist. In einer ähnlichen Form lassen sich mehr als eine Lage in einen separaten Verteiler einspeisen, wo die mehrfachen Lagen sich ausbreiten können und in dem Verteiler dünner gemacht werden.

[0046] Der Schmelzfluss verlässt das Werkzeug als ein schmelzflüssiger Vorhang und strömt auf eine Metallrolle unmittelbar vor dem Kontaktieren einer Rolle mit größerem Durchmesser. Diese Rollen laufen gegensinnig. Der Spalt zwischen diesen Rollen wird so eingestellt, dass eine gleichförmige Öffnung gewährt wird, die als ein Einzug bezeichnet wird. Wenn er durch den Spalt mit kontrollierter Öffnung durchläuft, gelangt der schmelzflüssige Kunststoff in Kontakt mit beiden Rollen. Die Rollenordnung gewährt auf dem Flächengebilde eine Oberfläche mit höherem Glanz und vermittelt dem Flächengebilde eine gleichförmigere Dicke. Bei der Primärrolle handelt es sich um eine hochpolierte Rolle, die sich um Kontakt mit dem Flächengebilde für näherungsweise die Hälfte ihres Umfanges vor der Freigabe des erstarrenden Kunststoffes befindet und typischerweise zu einer dritten nachgeschalteten Rolle in dem System der Abnahmerollen. Das Flächengebilde

wird anschließend durch ein anderes Einzugsystem zwischen Rollen geführt, die das Flächengebilde in dem System ziehen. Das Flächengebilde wird danach auf einen Kern unter Erzeugung einer Rolle des Flächengebildes aufgewickelt oder kann alternativ auf Länge geschnitten und gestapelt werden.

[0047] In der Praxis gibt es mehrere Alternativen für den Schmelzfluss, der das Werkzeug verlässt. Beispielsweise kann das Werkzeug erneut in Position gebracht werden, um den Schmelzflussvorhang abfallen zu lassen, so dass er unmittelbar vor dem Einzug in Kontakt mit der größeren Rolle gelangt. In einer anderen beispielhaften Anordnung wird das Werkzeug zwischen der Vertikalen und Horizontalen in bestimmte Winkel ange stellt, um einen vertikalen oder horizontalen Schmelzfluss aus dem Werkzeug zu ergeben. Anstelle einer zweiten Rolle, die für einen Einzug sorgt, können auch andere Maßnahmen angewendet werden, um den schmelzflüssigen Kunststoff auf eine Rolle zu bringen, die beispielsweise ein Luftstrom, der die schmelzflüssige Bahn auf eine Rolle schiebt.

KOEXTRUSION DES FLÄCHENGEBILDES

[0048] Das Aussehen des Flächengebildes aus dem Prozess für das Flächengebilde kann mehrere Variablen haben, die dessen Aussehen und Verhalten beeinflussen. Das Flächengebilde kann eine durchsichtige Oberflächenschicht mit darunter befindlichen Lagen haben, die Pigmente und Effektpartikel im Fall des Ionomer-Flächengebildes enthalten, oder es kann eine pigmentierte Oberflächenschicht mit oder ohne Effektpartikel wie im Fall des Ionomer-Polyamid-Blends haben. In beiden Fällen können eine oder mehrere der darunter befindlichen Lagen Pigment oder Partikel enthalten.

[0049] Das Aussehen des Flächengebildes kann mit dem Blend von Pigmenten, die zur Anwendung gelangen, und mit der Orientierung der Effektpartikel, sofern diese vorhanden sind, verändert werden. Im Idealfall würde lediglich bei einfarbiger Pigmentierung die Farbe sich aufgrund der Betrachtungsrichtung bei einem flachen Flächengebilde nicht ändern, wenn die Aufgabe darin bestehen würde, eine Anpassung an das typische Lackaussehen einer Oberfläche vorzunehmen. Allerdings erfahren Effektpartikel bei der Extrusion eines Flächengebildes eine mehrachsige Partikelorientierung, die Farbe und Aussehen beeinflusst. Es ist festgestellt worden, dass die Orientierung der Flockenpartikel in Bezug auf ein Partikel, das eher parallel zur Oberfläche ist, in der Extrusion des Flächengebildes bis zu einem bestimmten Maß mit den geeigneten Anlagen- und Betriebsmethoden kontrolliert werden kann. Dieses ist erforderlich, um eine stärkere Anpassung an lackierte Oberflächen zu gewähren und die Farbdifferenz in Bezug auf die Betrachtungsrichtung auf ein Minimum herabzusetzen und die Farbdifferenzen zwischen einem pigmentierten flächigen Produkt und einer lackierten Oberfläche auf ein Minimum herabzusetzen.

[0050] Es ist festgestellt worden, dass Unterschiede im Changier-Wert, die anhand der Farbmessungen in den zulaufseitigen und auslaufseitigen MD-Richtungen eines flächigen Erzeugnisses auf ein Minimum herabgesetzt werden könnten, wodurch wiederum Farbdifferenzen im Bezug auf die Betrachtungsrichtung minimiert werden. Ein einziges Extrusionswerkzeug mit dem bis zu einem bestimmten Grad geöffneten Spalt lieferte Changier-Differenzwerte kleiner als etwa 2, während bei Betrieb des Werkzeuges mit einem Werkzeug mit einer Öffnung des Werkzeugspaltes, wie sie als typischer angesehen wird, Changier-Werte von näherungsweise 4 lieferte. Das Werkzeug hatte keine kurze Länge der Stegoberfläche. An einem anderen Werkzeug mit 2 Verteilern und einer kurzen Steglänge wurden Changier-Differenzen mit mehr als 3 als typisch festgestellt, geringe und hohe Spalteinstellungen, und nicht beeinflusst durch den Spalt. Aufgrund dieser vorläufigen beschränkten Daten kann die Partikelorientierung, die durch die Changier-Berechnungen charakterisiert ist, durch eine Kombination sowohl der Merkmale des Werkzeugspaltes als auch des Werkzeugaustrittes beeinflusst werden.

[0051] Das Metallaussehen kann durch eine Kombination einer Lage mit ihr innewohnender Durchsichtigkeit, transluzenten Pigmenten und Effektpartikeln, die in einer Lage verwendet werden, die in Kombination flache Metalloberflächen erlaubt, die man mit weniger Lichtstreuung sehen kann, und zu einem mit größerer Tiefe verstärkenden Aussehen beeinflussen und das Changieren akzentuieren oder das Aussehen mit dem Betrachtungswinkel ändern, was ein wünschenswertes Merkmal ist. Um ein Abdeckvermögen zu vermitteln, so dass eine unerwünschte Lichtreflexion von darunterliegenden Oberflächen oder Schichten auf ein Minimum herabgesetzt wird, kann eine dicke Lage eingesetzt werden, die das Pigment und die Flocke trägt, oder es kann eine höhere Konzentration von Pigment und Flocke verwendet werden, oder es kann eine darunterliegende Lage mit Pigment und/oder Flocke eingesetzt werden, um das Aussehen zu beeinflussen.

[0052] Die Kombination durchsichtiger/farbiger Lagen entweder des Ionomer-Ionomer- oder Ionomer-Säure-Copolymers als die ersten zwei Lagen in dem Flächengebilde vermitteln der Oberflächenschicht die angestrebten Merkmale von Kratzfestigkeit, hoher Durchsichtigkeit, Haltbarkeit bei Außenexposition, chemischer

Beständigkeit und hoher Glanz in Kombination mit einer zweiten durchsichtigen Lage, die über eine gute Kompatibilität für Adhäsion verfügt, ein Minimum an Verzug auf Grenzflächenfehlern, die Differenzen des Fließens und Merkmale in dem Aussehen hervorrufen können, wie sie vorstehend beschrieben wurden. Darüber hinaus können ein Ionomer über anderen Materiallagen, wie beispielsweise Materialien aus EVA oder E-Acrylaten oder vom PE-Typ dem System ein zufriedenstellendes Aussehen vermitteln, obgleich diese Systeme nicht die hohen Werte von Adhäsion oder Tiefe und Unterscheidbarkeit der Metallic-Partikelreflexion gewähren.

[0053] Additive, die in die Lagen für das Aussehen eingehen, können kompatible Träger erforderlich machen, um den resultierenden Dunst auf ein Minimum herabzusetzen, der durch Material-Inkompatibilität erzeugt werden kann, was zu einer Lichtbrechung an der inkompatiblen Grenzfläche führt. Additive schließen Pigment- oder Effektpartikel-Träger ein, UV-Additivträger oder antistatische Additivträger. Kompatible Trägermaterialien schließen Ionomer ein, Säure-Copolymer, EVA, E-Acrylat-Copolymere oder Derivate.

THERMOFORMBARE AUßENHAUT

[0054] Die thermoformbare Außenhaut der vorliegenden Erfindung verfügt über Merkmale, die eine gute Formbarkeit und Lösevermögen von dem Werkzeug beim Thermoformen, hervorragenden DOI-Wert, hohen Glanz und Oberflächenaussehen mit geringem Dunst, einfarbiges oder metallicfarbenes Aussehen, Kratzfestigkeit und Ritzfestigkeit, gute Wetterbeständigkeit, gute Schlagfestigkeit und gute chemische Beständigkeit einschließen. Sie lässt sich zu einem wetterfesten dekorativen Flächengebilde für Oberflächenbeschichtung von Polymerteilen formen. Das Flächengebilde wird mit einem Ionomer oder Ionomer-Polyamid-Blend beschichtet.

[0055] Die Ionomere und die Ionomer-Polyamid-Blends, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, werden nachfolgend beschrieben. Das dekorative Flächengebilde ist mehrlagig. Im mehrlagigen Flächengebilde wird mindestens die Decklage dieses mehrlagigen Flächengebildes aus dem Ionomer oder Ionomer-Polyamid-Blend hergestellt.

[0056] Die mehrlagigen Flächengebilde haben vorzugsweise eine Dicke von etwa 0,20 mm bis etwa 1,52 mm (etwa 8 bis etwa 60 mil) und alternativ eine Dicke von etwa 0,30 mm bis etwa 1,02 mm (etwa 12 bis etwa 40 mil). Es sollte jedoch als selbstverständlich gelten, dass sich leichter dickere Abmessungen erreichen lassen, wie beispielsweise 1,52 mm bis 10,2 mm (60 bis 400 mil) und alternativ 2,03 mm bis 4,57 mm (80 bis 180 mil), und viele der Vorteile der vorliegenden Erfindung zum Thermoformen größerer Teile erhalten lassen, die eine größere Steifheit erfordern.

[0057] Mehrlagige Außenhautfilme lassen sich so bemessen, dass sie den Anforderungen einer großen Vielzahl spezieller Anwendungen gerecht werden. Beispielsweise können Lagen in der Außenhautstruktur mit Pigment versehenes einfarbiges Farbmittel bereitstellen, perlmutterglänzendes Pigment und/oder Perlglanzpigment für die Eigenschaften eines farbigen Metallaussehens (siehe die US-P-6060135 und speziell Spalte 4, Zeilen 25 bis 40), Steifheit für die Handhabung, Eigenschaften des Thermoformens, Adhäsionsfunktion der Lage und eine Rückseite, die an dem Verfüllmaterial haftet, um ein konturiertes Pressformteil zu erzeugen.

[0058] Einige typische Außenhautkonstruktionen schließen ein (worin der Schrägstrich eine Grenzfläche der Lagen darstellt und die Klammern ein Additiv bezeichnen):

Ionomer (durchsichtig)/Polyethylen-Ionomer-Blend (mit Pigment versehen)

Ionomer (durchsichtig)/Polyethylen-Elastomer-Blend (mit Pigment versehen)

Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Ethylen-Copolymer

Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Polyethylen sehr geringer Dichte

Ionomer (durchsichtig)/Ethylen-Säure-Copolymer (mit Pigment versehen)/Polyethylen sehr geringer Dichte (mit Pigment versehen)

Ionomer (durchsichtig)/Ethylen-Säure-Copolymer (mit Pigment versehen)/Polyethylen sehr geringer Dichte/olefinischer Thermoplast

Ionomer (durchsichtig)/Terpolymer von Ethylen-Säure-Acrylat (mit Pigment versehen)/olefinischer Thermoplast

Ionomer (durchsichtig)/Terpolymer von Ethylen-Acrylat-Glycidylmethacrylat (mit Pigment versehen)/olefinischer Thermoplast

Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Terpolymer von Ethylen-Acrylat-Glycidylmethacrylat/olefinischer Thermoplast

Ionomer (durchsichtig)/Ethylen-Acrylat-Copolymer (mit Pigment versehen)/Ethylen-Copolymer

Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Ethylen-Copolymer/Polyethylen

Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Ethylen-Copolymer/Polyester-Copolymer

Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Polyamid (mit Pigment versehen)
 Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Ankerlage (mit Pigment versehen)/thermoplastisches Polyolefin
 Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Ankerlage/thermoplastisches Polyolefin (mit Pigment versehen)
 Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Polyethylen-Ionomer-Blend
 Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Anker/Nitril-Copolymer
 Ionomer-Polyamid-Blend/Anker/thermoplastisches Polyolefin
 Ionomer-Polyamid-Blend/Anker/Polyester-Copolymer
 Ionomer-Polyamid-Blend/Anker/Nitril-Copolymer
 Ionomer-Polyamid-Blend/Polyamid-Copolymer
 Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Ankerlage/thermoplastisches Polyolefin
 Ionomer/Ionomer (mit Pigment versehen)/Ankerlage/Polyester-Copolymer
 Ionomer/Ionomer (mit Pigment versehen)/Ankerlage/Recycle/Ankerlage/Polyester-Copolymer
 Ionomer/Polyamid (mit Pigment versehen)/Ankerlage/Polyester und
 Ionomer/Polyamid (mit Pigment versehen)/Ankerlage/Recycle/Polyester-Copolymer.

[0059] Das dekorative Flächengebilde kann an einer Vielzahl von Substraten adhärirt werden, um ein Oberflächenaussehen hoher Qualität zu gewähren, wie beispielsweise ein solches, das für Automobilinnenteile und -außenteile oder andere Platten geeignet ist. Es kann als dekorative "dünne" Oberflächenschicht auf Kunststoffsubstraten als "dicken Teilen" verwendet werden, die anschließend zu einem Artikel einem Thermoformen unterzogen werden.

[0060] Ein mit Pigment versehenes Ionomer-Polyamid-Blend und durchsichtiges Ionomer über einem mit Pigment versehenen Substrat können für die Kunststoffteile und speziell solche, die jetzt lackiert werden, wertvolle Oberflächenmerkmale bereitstellen.

[0061] In die Oberflächenlage oder in die anderen Lagen im Fall eines Verfahrens für mehrlagiges Flächengebilde können wahlweise Pigment- und/oder Flockenpartikel einbezogen werden. Im Fall einer Konstruktion eines Ionomer-Flächengebildes kann das Ionomer beschichtet sein oder auf eine mit Muster oder Design versehene Folie oder auf ein solches Flächengebilde kaschiert werden, bei dem das Design oder das Muster hindurch scheint.

[0062] Die Hochtemperatureigenschaften des Ionomer-Polyamid-Blends sind ausreichend, um eine OEM-Lackierung der Formpressteile ohne Notwendigkeit spezieller Einspannvorrichtungen oder Hängevorrichtungen zu gewähren, um die Form des Pressformteils während des Ausheizschrittes zu bewahren.

FORMGEBUNGSPROZESS FÜR DEN GEFORMTEN ARTIKEL

[0063] Geformte Artikel können unter Einsatz des dekorativen thermoplastischen Flächengebildes der vorliegenden Erfindung mit Hilfe von Verfahren hergestellt werden, die auf dem Fachgebiet bekannt sind und in die das Spritzkaschieren einbezogen ist, das Pressformen und das direkte Thermoformen. Das dekorative thermoplastische Flächengebilde kann auch auf ein Substrat unter Erzeugung eines Artikels aufkaschiert werden.

[0064] Ein besonders anwendbares Verfahren ist das Spritzkaschieren, wie es beispielsweise in der US-P-5725712 (siehe Spalten 16 bis 20) beschrieben wurde. Das dekorative thermoplastische Flächengebilde oder koextrudierte Flächengebilde kann mit einer großen Vielzahl von Füllmaterialien verfüllt werden. Das flache Flächengebilde kann vorzugsweise vorgewärmt werden, kann direkt in eine Spritzkaschierform zum Verfüllen transportiert werden, ohne dass das Flächengebilde zunächst einem Thermoformen unterzogen wird. Durch Vorwärmen können tiefgezogene Formen ohne Abkantprobleme erzeugt werden.

[0065] Besonders verwendbar ist das direkte Thermoformen dann, wenn das Flächengebilde, das einem Thermoformen unterzogen werden soll, von sich aus ausreichend dick ist, um Steifheit und Formstabilität zu gewähren, die von dem Artikel benötigt werden. Besonders nützlich zur Herstellung solcher Artikel durch direktes Thermoformen sind koextrudierte Flächengebilde mit Oberflächenmaterialien aus Ionomer oder Ionomer-Polyamid-Blends.

[0066] Ein relativ dünnes dekoratives Flächengebilde (im typischen Fall 0,38 mm bis 1,27 mm (15 bis 50 mil)) kann durch Thermoformen in die Kontur eines Werkzeuges hinein erzeugt und in die Einspritzform oder

Form der Druckpressmasse ("Sheet Molding Compound", SMC) für Flächengebilde zum Kaschieren in einem zweistufigen Prozess eingesetzt werden.

[0067] Bei Verwendung des aus Ionomer erzeugten dekorativen Flächengebildes ist festgestellt worden, dass es nicht notwendig ist, von Beginn bis zum Ende den Glanz des Flächengebildes aufrechtzuerhalten, wie dieses bei den "Lackfilm"-Systemen der Fall ist. Statt dessen lässt sich der Oberflächenglanz von Ionomeren mit einem Erweichungspunkt bei niedriger Temperatur in dem letzten Schritt des Verfüllens verbessern, wenn die Folie mit der polierten Oberfläche des Einspritzwerkzeuges im Verfüllschritt in Kontakt gelangt. Mit dieser Eigenschaft werden Kratzer bei der Handhabung der Außenhaut vermieden, die Handhabungskosten des Außenhaut-Flächengebildes verringert und für einen flexibleren und robusten Prozess gesorgt. Vorzugsweise sollte die Temperatur des Werkzeuges der Einspritzform etwa 10° bis etwa 50°C betragen. Die Temperatur des schmelzflüssigen Polymers zum Verfüllen sollte ausreichend hoch sein, um die Außenhaut aus Ionomer oder Ionomer-Polyamid weich zu machen, so dass sie sich einwandfrei dem Werkzeug anpasst und einen hohen Glanz annimmt.

GEFORMTER KUNSTSTOFFARTIKEL

[0068] Die thermoformbare Außenhaut, wie sie vorstehend diskutiert wurde, kann zu einem geformten Polymerartikel geformt werden, wobei sich die dekorative Außenhaut auf der Außenseite davon befindet. Die geformten Artikel der vorliegenden Erfindung schließen Automobil-Karosserieteile ein, Spiegel, Akzentteile, Grillteile, Hauben, Karosserieteile für SUV, Gerätetafeln und dergleichen. Die geformten Polymerartikel der vorliegenden Erfindung sind insbesondere solche, die eine Oberfläche mit hoch qualitativem Aussehen im Vergleich zu Automobillacken hoher Qualität präsentieren. Sie zeigen hohen Glanz, geringen Glanz oder ein texturiertes Aussehen und eine verbesserte Kratzfestigkeit. Diese Pressformteile zeigen im typischen Fall DOI-Werte von mindestens 80 und häufig bis zu 90 und 95. Es können einfarbige und metallicfarbene Farbmittel eingearbeitet und die Teile lackiert werden.

[0069] Formartikel unter Einsatz des thermoformbaren Flächengebildes der vorliegenden Erfindung als eine Decklage zeigen insbesondere unter Zusatz der üblichen UV-Stabilisiermittel für das Ionomer oder Ionomer-Polyamid-Blend eine gute Bewitterungsbeständigkeit und sind besonders stabil bei Exponierung an UV-Licht über längere Zeitdauer. Diese Artikel zeigen die geringe Farbverschiebung, gemessen unter Anwendung beispielsweise der CIE 1976 (CIE LAB)-Farbskala, die bei Formartikeln benötigt wird, die für den Einsatz im Freien verwendet werden. Sie zeigen Werte der ΔE -Farbverschiebung von weniger als etwa 3 (ein Wert, der bei Anwendungen für Automobil-Außenteile als geeignet angesehen wird), wenn sie bis 2.500 kJ/m² in einem Bewitterungsapparat (SAE J1960) mit Xenon-Bogenlampe exponiert werden. Unter Einsatz des thermoformbaren Flächengebildes der vorliegenden Erfindung können verbesserte Automobilverkleidungen hergestellt werden, die einen DOI-Wert von mindestens 80 haben und eine überlegene Kratzfestigkeit.

IONOMER

[0070] Die Ionomere der vorliegenden Erfindung sind von direkten Copolymeren aus Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigter C₃- bis C₈-Carbonsäure ("Ethylen-Säure-Copolymere") durch Neutralisation mit Metallionen deriviert. Unter "direktem Polymer" wird verstanden, dass das Copolymer durch Polymerisation von Monomeren zusammen gleichzeitig zum Unterschied von einem "Pfropfcopolymer" hergestellt wird, wo ein Monomer an einer vorhandenen Polymerkette angebracht oder aufpolymerisiert wird. Die Verfahren zum Herstellen derartiger Ionomere sind gut bekannt und wurden in der US-P-3264272 beschrieben. Die Herstellung der direkten Ethylen-Säure-Copolymere, auf denen die Ionomere beruhen, wurde in der US-P-4351931 beschrieben. Ethylen-Säure-Copolymere mit hohen Anteilen an Säure sind in einen kontinuierlich arbeitenden Polymerisationsapparat aufgrund der Monomer-Polymer-Phasentrennung schwer herzustellen. Diese Schwierigkeit kann jedoch unter Anwendung der in der US-P-5028674 beschriebenen "Verschnittmittel-Technologie" vermieden werden oder unter Einsatz etwas höherer Drücke als solche, bei denen Copolymere mit weniger Säure hergestellt werden können.

[0071] Die zur Herstellung des ionomeren Copolymers der vorliegenden Erfindung verwendeten Ethylen-Säure-Copolymere können E/X/Y-Copolymere sein, worin E Ethylen ist; X ist ein plastifizierendes Comonomer und Y ist die α,β -ethylenisch ungesättigte C₃- bis C₈-Carbonsäure und speziell Acryl- oder Methacrylsäure. Vorzugsweise ist das Ethylen-Säure-Copolymer jedoch ein Dipolymer (kein plastifizierendes Comonomer). Die bevorzugten Säureteile sind Methacrylsäure und Acrylsäure.

[0072] Unter "plastifizieren" wird verstanden, dass das Polymer weniger kristallin hergestellt wird. Geeignete "plastifizierende" Comonomer (X) sind Monomere, die ausgewählt sind aus Alkylacrylat und Alkylmethacrylat, worin die Alkyl-Gruppen 1 bis 12 Kohlenstoffatome haben, die, sofern sie vorhanden sind, bis zu 30% (vorzugsweise bis zu 25% und am meisten bevorzugt bis zu 12 Gew.-%) des Ethylen-Säure-Copolymers ausmachen können.

[0073] Bevorzugte Ethylen-Säure-Dipolymere sind Ethylen-Acrylsäure und Ethylen-Methacrylsäure. Spezielle andere Copolymere schließen ein: Ethylen-n-Butylacrylat-Acrylsäure, Ethylen-n-Butylacrylat-Methacrylsäure, Ethylen-Isobutylacrylat-Methacrylsäure, Ethylen-Isobutylacrylat-Acrylsäure, Ethylen-n-Butylmethacrylat-Methacrylsäure, Ethylen-Methylmethacrylat-Acrylsäure, Ethylen-Methylacrylat-Acrylsäure, Ethylen-Methylacrylat-Methacrylsäure, Ethylen-Methylmethacrylat-methacrylsäure und Ethylen-n-Butylmethacrylat-Acrylsäure (worin die Bindestriche Comonomere repräsentieren).

[0074] Der molare Prozentanteil des Säure-Teils (d. h. der molare Prozentanteil der Carboxyl-Gruppe, -COOH, im Bezug auf einer elementaren Molbasis) in dem Ethylen-Säure-Copolymer vor der Neutralisation in dem Ionomer, das selbst als eine Lage zum Einsatz gelangt, beträgt vorzugsweise 0,54 bis 1,26%, alternativ 0,68 bis 1,11%, oder 0,82 bis 0,96%, während der Neutralisationsgrad vorzugsweise 30 bis 100% und alternativ 40 bis 80% oder 45 bis 70% beträgt. Auf Polymer-Molbasis beträgt der molare Prozentanteil des Säure-Teils in dem Ethylen-Säure-Copolymer vor der Neutralisation in dem Ionomer, das selbst als eine Lage zum Einsatz gelangt, vorzugsweise 3,3 bis 8,3%, alternativ 4,1 bis 7,2% oder 4,6 bis 6,2%, während der Neutralisationsgrad vorzugsweise 25 bis 100% und alternativ 35 bis 80% oder 45 bis 70% beträgt. Ein höherer prozentualer Säureanteil und eine höhere Neutralisation sind bevorzugt, um verbesserte Kratzfestigkeit und Klarheit oder einen nassen Eindruck in durchsichtigen Ionomerkonstruktionen für dekorative Oberfläche zu erhalten. Bei Ethylen-Methacrylsäure-Copolymeren beträgt der prozentuale Gewichtsanteil von Methacrylsäure vorzugsweise mehr als 8% und mehr bevorzugt mehr als 10%, alternativ mehr als 12% und vorzugsweise liegt er im Bereich von 13 bis 19%. Bei Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren beträgt der prozentuale Anteil von Acrylsäure vorzugsweise mehr als 7% und mehr bevorzugt mehr als 9%, alternativ mehr als 10% und liegt vorzugsweise im Bereich von 11 bis 17%. Ebenfalls kann ein Blend von Ionomeren zum Einsatz gelangen, um die Kratzfestigkeit zu verbessern und dennoch eine ausreichende Temperaturfestigkeit zu bewahren.

[0075] Obgleich das Neutralisationsmittel (z. B. Zinkoxid, Magnesiumoxid und Calciumoxid) in fester Form zugesetzt werden kann, wird es vorzugsweise als ein Konzentrat in einem Ethylen-Säure-Copolymerträger zugegeben. Dieses Konzentrat wird angesetzt, indem sorgfältig das Ethylen-Säure-Copolymer und die Mischbedingungen ausgewählt werden, um sicherzustellen, dass das Neutralisationsmittel den Träger nicht wesentlich neutralisiert. Dieses neutralisierende Konzentrat kann auch geringe Mengen (bis zu etwa 2 Gew.-%) von einem oder mehreren Salzen der Metallkationen enthalten (z. B. Acetate und Stearate). Das Säure-Copolymer kann mit einer Mischung von Ionen unter Anwendung verschiedener Neutralisationsmittel neutralisiert sein, die für eine verbesserte Kratzfestigkeit sorgen können.

[0076] Die Ionomere der vorliegenden Erfindung sind durchsichtig und haben geringe Dunstwerte. Außerdem verfügen sie bei Temperaturen des Thermoformens, die bei diesen Außenhäuten zum Einsatz gelangen, über eine hervorragende Schmelzbruchfestigkeit, und machen es möglich, dass große Teile durch Tiefziehen geformt werden können.

[0077] Die Ionomerlage(n) kann/können bei UV-Exponierung abgebaut werden und reißen. Geeignete UV-Additive, wie beispielsweise gehinderte Amine als Lichtschutzmittel, UV-Licht-Absorptionsmittel zusammen mit anderen geeigneten Stabilisierungsmitteln können die Haltbarkeit der Lagen und das Aussehen verbessern, um einer ausgedehnten Außenexponierung zu widerstehen.

[0078] In Folge von elektrostatischen Oberflächenladungen zieht die Ionomerlage der Oberfläche Staub an. Der Zusatz von antistatischen Additiven zu der Decklage und der zweiten Lage kann das Anhaften von Staub verringern, wodurch das Bearbeiten des Flächengebildes verbessert wird und die Möglichkeit für Oberflächenfehler in dem fertigen Artikel verringert wird.

IONOMER-POLYAMID-BLEND

[0079] Das in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangende Ionomer-Polyamid-Blend besteht aus einem oder mehreren Polyamiden, wie in Anspruch 8 definiert, mit einem oder mehreren Ionomeren, worin das Ionomer in einer kontinuierlichen (oder ko-kontinuierlichen) Phase verteilt ist. Vorzugsweise wird es mit Hilfe des Verfahrens nach der Lehre in der US-P-5866658 hergestellt.

[0080] Das/Die Ionomer(e) ist/sind, wie vorstehend ausführlicher ausgeführt wurde, vorzugsweise direktes Copolymer/direkte Copolymere, aufweisend Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_8 -Carbonsäure, worin die Säure des/der direkten Copolymers/Copolymere im Mittel vor der Neutralisation in einem hohen Prozentanteil vorhanden ist/sind und worin 55% bis 100 Mol.-% der Säure mit einem oder mehreren Metallkationen neutralisiert sind. Vorzugsweise ist die ungesättigte C_3 - bis C_8 -Carbonsäure Methacrylsäure und macht bis zu 15% bis 25 Gew.-% des direkten Copolymers von Ethylen und Methacrylsäure oder Acrylsäure aus und macht bis zu 14% bis 25 Gew.-% des direkten Copolymers von Ethylen und Acrylsäure aus. Vorzugsweise tritt das zur Neutralisation der Carbonsäure verwendete Metallkation auch in Wechselwirkung mit den Amid-Verknüpfungen des Polyamids. Vorzugsweise wird Zink verwendet.

[0081] Die Ethylen-Säure-Copolymere, die zur Anwendung gelangen, um die ionomeren Copolymere herzustellen, die in den Ionomer-Polyamid-Blends der vorliegenden Erfindung zum Einsatz gelangen, verfügen über einen hohen Anteil des Säure-Teils. Die Menge, die als "hoch" angesehen wird, wird von dem zum Einsatz gelangenden Säure-Teil und speziell von der relativen Molekülmasse des Säure-Teils abhängen. Im Fall von Ethylen-Methacrylsäure beträgt die bevorzugt Säuremenge 13% bis 25 Gew.-% (vorzugsweise 14% bis 25 Gew.-% und mehr bevorzugt 15% bis 22 Gew.-%) des Copolymers. Im Fall von Ethylen-Acrylsäure beträgt die bevorzugte Säuremenge 8% bis 25 Gew.-% (bevorzugt 9% bis 25 Gew.-% und mehr bevorzugt 10% bis 22 Gew.-%) des Copolymers. Der Fachmann auf dem Gebiet wird insbesondere angesichts der Offenbarungen hierin in der Lage sein, die "hohen" Säuremengen für andere Säure-Teile zu bestimmen, die benötigt werden, um die angestrebten Glanzwerte und Abriebbeständigkeit zu erhalten.

[0082] Es wird anerkannt, dass es möglich ist, mehr als nur ein Copolymer einzumischen, wobei die Säuremenge des jeweiligen einen oder von mehreren außerhalb des "hohen" Bereichs der Erfindung liegt, um eine mittlere Säuremenge vor der Neutralisation zu erhalten, die innerhalb der bevorzugten Mengen des "hohen" Prozentanteils der Säure liegen. Vorzugsweise sollte im Fall von Blends der prozentuale Gewichtsanteil von Säure in jedem Säure-Copolymer, von dem die Ionomerkomponenten deriviert sind, so nahe wie möglich an dem bevorzugten Bereich liegen und am meisten bevorzugt sollten sie innerhalb dieses Bereiches liegen.

[0083] Der Säure-Teil ist vorzugsweise stark durch Metallkationen und speziell durch einwertige und/oder zweiwertige Metallkationen neutralisiert. Vorzugsweise erfolgt die Neutralisation mit Metallkationen, die mit dem Nylon kompatibel sind, d. h. mit Kationen, die auch mit den Amid-Verknüpfungen des Polyamids wechselwirken. Bevorzugte Metallkationen schließen Natrium ein, Lithium, Magnesium, Calcium und Zink oder eine Kombination solcher Kationen. Am meisten bevorzugt sind Mischungen von Kationen. Kalium und Natrium sind eine schlechte Wahl. Magnesium und Calcium werden bevorzugt in Kombination mit Zink verwendet.

[0084] Die Polyamidkomponente, wie eingehender nachfolgend ausgeführt wird, hat vorzugsweise eine Viskosität unter den Bedingungen des Schmelzblends, die ausreichend hoch ist, um die mechanischen Eigenschaften zu gewähren, die jedoch ausreichend niedrig ist, um die gewünschte Phasenbeziehung zu erzeugen. Die Polyamide umfassen teilkristalline Polyamide und bevorzugt Polycaprolactam (Nylon 6). Es kann außerdem ein Blend von halbkristallinen und amorphen Polyamiden mit einer Fraktion von amorphem Polyamid bis zu 70% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyamids aufweisen. Ein amorphes Polyamid, das verwendet werden kann, ist Hexamethyldiamin/Isophthalamid/Terephthalamid-Terpolymer.

[0085] Vorzugsweise besteht das Blend aus 50% bis 45 Gew.-% aber auch 60% bis 55 Gew.-% Ionomer und 50% bis 55 Gew.-%, aber auch 40% bis 45 Gew.-% Polyamid (die Prozentangaben beziehen sich auf die Summe von Ionomer und Polyamid). Vorzugsweise ist das Ionomer in einer verhältnismäßig gleichförmigen Form von kleinen und im Wesentlichen kugelförmigen Partikeln mit dem überwiegenden Anteil mit einem mittleren Durchmesser von vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 0,2 μm in einer kontinuierlichen Polyamidphase verteilt. Das Ionomer ist vorzugsweise auch in Form von länglich runden und bogenförmigen oder ellipsoidförmigen Partikeln mit dem überwiegenden Teil mit einem mittleren Querschnittdurchmesser (Länge der kleineren Achse) von etwa 0,1 bis etwa 0,2 μm in einer kontinuierlichen Polyamidphase verteilt. Der Mittelwert des Quotienten der Länge der Hauptachse zu der Länge der Nebenachse kann etwa 2 bis etwa 10 oder mehr betragen.

[0086] Das Blend kann auch Komponenten enthalten, wie beispielsweise Ultraviolett (UV)-Lichtschutzmittel, Antioxidantien und thermische Stabilisierungsmittel, Pigmente und Farbstoffe, Füllmittel, Antigleitmittel, Weichmacher, Nukleierungsmittel und dergleichen sowohl für das Polyamid als auch für das Ionomer. Vorzugsweise liegen diese Komponenten in Mengen von etwa 1 bis etwa 3 (bevorzugt etwa 1,5 bis etwa 3) Teilen pro 100 Gewichtsteile des Ionomer-Polyamid-Blends vor, können aber auch in geringeren oder höheren Mengen vorliegen.

[0087] Um die gewünschte Morphologie (in einer kontinuierlichen oder ko-kontinuierlichen Nylonphase dispergiertes Ionomer) unter Anwendung des bevorzugten Verfahrens zu erzielen, muss das Ionomer über eine ausreichend hohe Säuremenge verfügen und bis zu einem ausreichend hohen Maß neutralisiert sein, um eine Viskosität zu erhalten, die größer ist als die des Nylons. Das Polyamid sollte eine höhere Viskosität haben als die des Ethylen-Säure-Copolymers oder Ionomers bei geringen Neutralisationswerten, sollte jedoch eine geringere haben als die des Ionomers bei hohen Neutralisationswerten. Vorzugsweise wird es erzeugt, indem zuerst ein teilweise neutralisiertes Ethylen-Säure-Copolymer geringer Viskosität mit einer ausreichend hohen Säuremenge in das Nylon hinein compoundiert wird und anschließend weiter ausreichend neutralisiert wird, um die Ionomerviskosität zu erhöhen, während das Schmelzcompoundieren unter Bedingungen eines intensiven Mischens erfolgt. Nicht neutralisiertes (oder schwach neutralisiertes) Ethylen-Säure-Copolymer mit hohem Säureanteil kann mit dem Polyamid in der Schmelze compoundiert werden, wobei seine gesamte Neutralisation während des Schmelzcompoundierens erfolgt. Bei dem hohen Neutralisationsgrad wird die Viskosität des Ionomers die des Polyamids bei Verarbeitungsbedingungen übersteigen.

[0088] Der bevorzugte Neutralisationsgrad wird von den zum Einsatz gelangenden Ethylen-Säure-Copolymeren und den gewünschten Eigenschaften abhängen. Die Neutralisation in dem Blend sollte ausreichend sein, um den Schmelzindex (MI) des Ionomers in dem Blend zu erhöhen, gemessen in Gramm Ionomer das eine 0,0823 inch-Düse innerhalb von 10 min (g/10 min) bei 190°C mit einer aufgetragenen Kraft entsprechend eines Gewichts von 2160 g (Standard ASTM D-1238, Bedingung E) verlässt, und zwar in einem solchen Maß erhöhen, dass, wenn das Ionomer allein (nicht in dem Nylon-Blend) bis zu diesem Wert neutralisiert würde, es ein sehr geringes bis zu im Wesentlichen keinem Fließen geben würde (vorzugsweise weniger als etwa 0,2 g/10 min). Beispielsweise würden bei einem Ethylen-Säure-Dipolymer aus Ethylen und 19 Gew.-% Methacrylsäure die folgenden MI-Werte resultieren, wenn das Dipolymer bis zu dem angegebenen Grad neutralisiert wäre:

% Neutralisation	MI (g/10 min)
0	60
~38	2,7
~52-58	0,71 l
~60	0,17
~67	0,13
~90	0 bis 0,015 5

[0089] In diesem Fall würde die prozentuale Neutralisation etwa 60% oder mehr betragen, da die Zahl der Gramm des Ionomers, welches die Düse verlässt, kleiner ist als 0,2 g/10 min. Der Fachmann auf dem Gebiet kann mühelos die bevorzugte prozentuale Neutralisation für andere Ionomere ermitteln. Vorzugsweise betragen in dem fertigen Schmelzblend mit Polyamid die Molprozent an neutralisierter Säure 65 bis 100% und mehr bevorzugt 75 bis 100% und alternativ 75 bis 85%.

[0090] Die Säuremenge und der Neutralisationsgrad lassen sich so einstellen, dass die speziellen Eigenschaften erhalten werden, die angestrebt werden. Der Glanz wird verstärkt, indem die mittlere Säuremenge erhöht wird. Eine höhere Neutralisation liefert härtere, glänzendere Produkte, während eine mittlere Neutralisation zähere Produkte liefert.

POLYAMID

[0091] In den Ionomer-Polyamid-Blends der vorliegenden Erfindung können teilkristalline Polyamide verwendet werden. Der Begriff "halbkristallines Polyamid" ist dem Fachmann auf dem Gebiet gut bekannt. Teilkristalline Polyamide, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, werden im Allgemeinen aus Lactamen oder Aminosäuren oder aus der Kondensation von Diaminen, wie beispielsweise Hexamethyldiamin, mit zweibasischen Säuren, wie beispielsweise Sebacinsäure, hergestellt. Ebenfalls einbezogen sind Copolymere und Terpolymere dieser Polyamide. Bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polycaprolactam (Nylon 6), Polyhexamethylenadipamid (Nylon 6,6) und am meisten bevorzugt Nylon 6. Andere teilkristalline Polyamide, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, schließen ein: Nylon 11, Nylon 12, Nylon 12,12 und Copolymere und Terpolymere, wie beispielsweise Nylon 6/6,6, Nylon 6/6,10, Nylon 6/12, Nylon 6,6/12, Nylon 6/6,6/6,10 und Nylon 6/6T.

[0092] Für einen Teil des teilkristallinen Polyamids können amorphe Polyamide ersetzt werden, um die Glasübergangstemperatur (T_g) der Nylonphase zu erhöhen und die Temperatur zu senken, bei der dieses Material einer Thermoformung unterzogen wird. Es können bis zu etwa 70 Gew.-% und bevorzugt bis zu etwa 25% bis 60 Gew.-% der Polyamidphase amorphe Polyamide sein. Der Begriff "amorphes Polyamid" ist dem Fachmann auf dem Gebiet gut bekannt. "Amorphes Polyamid", wie es hierin verwendet wird, bezieht sich auf solche Polyamide, die keine Kristallinität haben, was durch das Fehlen eines endothermen, kristallinen Schmelzpeaks in einer Messung mit dem Differentialscanningkalorimeter ("DSC") (Standard ASTM D-3417) mit einer Heizgeschwindigkeit von 10°C/min gezeigt wird.

[0093] Beispiele für die amorphen Polyamide, die zur Anwendung gelangen können, schließen ein: Hexamethyldiaminisophthalamid, Hexamethyldiamin/Isophthalamid/Terephthalamid-Terpolymer mit Verhältnissen von Iso-/Terephthalsäure-Anteilen von 100/0 bis 60/40, Mischungen von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin/Terephthalamid, Copolymere von Hexamethyldiamin und 2-Methylpentamethyldiamin mit Iso- oder Terephthalsäuren oder Mischungen dieser Säuren. Polyamide auf Basis von Hexamethyldiamin/Isophthalamid, die hohe Mengen eines Terephthalsäure-Teils enthalten, können ebenfalls unter der Voraussetzung verwendbar sein, das ein zweites Diamin, wie beispielsweise 2-Methyldiaminopentan eingebaut ist, um ein verarbeitungsfähiges amorphes Polymer zu erzeugen. Amorphe Polyamide können als Comonomere geringe Mengen an Lactam-Vertretern enthalten, wie beispielsweise Caprolactam oder Lauryllactam selbst dann, wenn Polymere auf Basis dieser Monomere allein nicht amorph sind, so lange sie dem Polyamid keine Kristallinität verleihen. In das amorphe Polyamid können zusätzlich bis zu etwa 10 Gew.-% eines flüssigen oder festen Weichmachers einbezogen sein, wie beispielsweise Glycerin, Sorbit, Mannit oder aromatische Sulfonamid-Verbindungen (wie beispielsweise "Santicizer 8" von Monsanto).

[0094] Das amorphe Polyamid kann ein Blend von Ethylenvinylalkohol und amorphem Nylon sein, worin die Polyamidkomponente etwa 5% bis 95 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung von EVOH plus Polyamid und vorzugsweise etwa 15% bis etwa 70 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 15% bis etwa 30 Gew.-% ausmacht.

VERFÜLLMATERIAL

[0095] In die Verfüllmaterialien lässt sich eine große Vielzahl von Polymeren einbeziehen. Diese Materialien schließen ein: thermoplastische Polyolefine (TPO), Polyester (PET), flächige Prepreg-Formmassen (SMC), Acrylnitril/Butyl/Styrol (ABS), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS), Polyurethan (PU), Polyethylen und einschließlich Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Polyethylen niedriger Dichte mit linearer Struktur (LLDPE) oder Polyethylen hoher Dichte (HDPE) und andere Materialien. In die Verfüllmaterialien kann auch Altstoffmaterial einbezogen sein, das von dem Prozess zur Plattenerzeugung in den Kreislauf zurückgeführt wird.

[0096] Bei dem Spritzkaschieren lassen sich alternative Verfüllprozesse mit Verfüllmaterial anwenden, wie beispielsweise Schaumerzeugung oder Gaseindüsung während des Einspritzschrittes beim Verfüllen. Die dekorative Hochglossoberfläche kann mit diesen alternativen Verfüllprozessen erhalten werden oder mit Füllstoffen in dem Verfüllmaterial.

[0097] Durch geeignete Bemessung des Außenhaut-Flächengebildes lassen sich Oberflächenfehler aus Glas oder anderen Füllstoffen in dem Verfüllmaterial vermeiden. Füllstoff vom Glastype, der typischerweise zum Versteifen verwendet wird, liefert oftmals eine schlechte Oberflächenbeschaffenheit, was auf Glas zurückzuführen ist, das durch die Oberfläche zu sehen ist. Die Verwendung dieser Außenhautfolie kann einen Artikel liefern, der Glas in dem Verfüllmaterial zum Aussteifen aufweist und dennoch mit einer Oberfläche, die frei ist von Glasoberflächenfehlern.

ANKERLAGE

[0098] Die in der vorliegenden Erfindung verwendbaren Ankerlagen schließen solche Folien ein, wie sie auf dem Gebiet zur Erzeugung von Schmelzklebschichten bekannt sind, die an den Folien oder Substraten haften, mit denen sie in Kontakt gelangen. Es sind koextrudierbare Klebstoffe auf Basis von Blends verschiedener Polyethylen gut bekannt. Beispiele sind Blends von Polyethylen, Ethylen/alpha-Olefin-Copolymeren, polaren Ethylen-Co- oder Terpolymeren und/oder Ethylen-Elastomeren oder -Kautschuken, die an dem Ionomer adhäsiv sind, oder ein Ethylen-Copolymer, das an der Ionomer-Nylon-Legierung adhäsiv ist, wie beispielsweise Ethylen/Vinylacetat (EVA), Ethylen/(Meth)acrylat-Copolymere (EA und EMA) und Ethylen/Butylacrylat-Copolymere (EBA). Andere schließen Polypropylen (PP) und Maleinsäureanhydrid modifizierte Polymere ein, einschließlich Polypropylene, die adhäsiv an TPO oder PP und Ionomer-Polyamid-Blends sind, oder PET- oder

PETG-Copolymerharze, die adhäsiv an höheren Copolymer enthaltenden Ethylen-Copolymere sind, oder Ionomer-Polyamid-Blends, die adhäsiv an Nylon-Copolymeren sind, wie beispielsweise Elvamide®. Darüber hinaus zeigen Polymerblends auf Ethylenbasis und speziell Copolymere, die Anhydrid-Pfropfungen enthalten, eine verbesserte Haftung an der Ionomer-Nylon-Legierung.

[0099] Klebschichten vermitteln eine Beständigkeit gegen Schichtentrennung zwischen den Oberschichten und den nachfolgenden funktionellen Schichten bei der Verarbeitung und der Endanwendung.

ETHYLEN-POLARE COPOLYMERE

[0100] In der vorliegenden Erfindung verwendbare Ethylen-polare Copolymere schließen allgemein jedes beliebige Polymer ein, das von der Copolymerisation von Ethylen und einem oder mehreren polaren Comonomeren deriviert ist, die über eine säureverwandte Funktionalität verfügen, ausgewählt aus Säureanhydrid. Als solche kann ihre Bedeutung als eine polymere Lage in einer mehrlagigen Folie oder einem solchen Flächengebilde ähnlich der vorstehend beschriebenen Ankerlage sein. Die Ethylen-polaren Polymere schließen Polymer ein, das durch direkte Copolymerisation oder durch Pfropfung und dergleichen hergestellt wird. Damit sind beispielsweise in das Ethylen-polare Copolymer Polymere einbezogen (ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein), wie beispielsweise Ethylen-Copolymere, die Maleinsäureanhydrid enthalten.

ANDERE KOMPONENTEN

[0101] Es können Additive, die normalerweise in Kunststoff eingemischt werden, in das Blend einbezogen werden, wie beispielsweise Ultraviolett(UV)-Schutzmittel, UV-Absorptionsmittel, Antioxidantien, thermische Stabilisiermittel, antistatische Additive, Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente und dergleichen. Sofern diese einbezogen sind, liegen diese Komponenten vorzugsweise in Mengen von etwa 1 bis etwa 3 (bevorzugt etwa 1,5 bis etwa 3) zu Teilen pro 100 Gewichtsteile des Ionomer-Polyamid-Blends vor, wobei sie jedoch auch in geringeren oder höheren Mengen vorhanden sein können. Diese Komponenten liegen vorzugsweise in Mengen von etwa 0,3 bis etwa 3 (bevorzugt etwa 0,6 bis etwa 1,3) Teilen pro 100 Gewichtsteile in der ausschließlichen Ionomer-Oberflächenschicht vor.

[0102] Von besonderer Bedeutung ist, wenn das Teil an Ultraviolett(UV)-Licht exponiert werden soll, die Einbeziehung eines oder mehrerer UV-Stabilisiermittel bei dem Nylon und dem Ionomer. Im typischen Fall schließen verwendbare UV-Stabilisiermittel ein: Benzophenone, wie beispielsweise Hydroxydodecyloxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, Hydroxybenzophenone, die Sulfonsäure-Gruppen enthalten und dergleichen; Triazole, wie beispielsweise 2-Phenyl-4-(2',2'-dihydroxybenzoyl)-triazole; substituierte Benzothiazole, wie beispielsweise Hydroxyphenylthiazole und dergleichen; Triazine, wie beispielsweise 3,5-Dialkyl-4-hydroxyphenyl-Derivate von Triazin, Schwefel enthaltende Derivate von Dialkyl-4-hydroxyphenyltriazinen, Hydroxyphenyl-1,3,5-triazin und dergleichen; Benzoate, wie beispielsweise Dibenzolat von Diphenylolpropan, tert-Butylbenzoat von Diphenylolpropan und dergleichen; sowie andere, wie beispielsweise niederes Alkylthiomethylen enthaltende Phenole, substituierte Benzole, wie beispielsweise 1,3-Bis-(2'-hydroxybenzoyl)benzol, Metall-Derivate von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropansäure, asymmetrische Oxalsäure, Diarylamide, Alkylhydroxyphenylthioalkansäureester und gehinderte Amine von Bipiperidyl-Derivaten.

[0103] Bevorzugte UV-Stabilisiermittel und -Absorptionsmittel sind insgesamt bei Ciba Geigy verfügbar und sind: Tinuvin® 234 (2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol), Tinuvin® 327 (2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol), Tinuvin® 328 (2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-amylphenyl)-benzotriazol), Tinuvin® 329 (2-(2'-Hydroxy-5'-tert-octylphenyl)benzotriazol), Tinuvin® 765 (Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)sebacat), Tinuvin® 770 (Bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidiny)decandioat), Tinuvin® 928, (Chimassorb 2020 (1,6-Hexandiamin-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-Polymer, Chimassorb 119 (1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin-N,N''-[1,2-ethandiy]bis[[[4,6-bis-[butyl(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]imno]-3,1-propandiy]]bis[N',N''-dibutyl-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)]- und Chimassorb™ 944 (N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-1,6-hexandiamin-Polymer mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin und 2,4,4-Timethyl-1,2-pentanamin).

[0104] Bevorzugte thermische Stabilisiermittel sind insgesamt verfügbar bei Ciba Geigy und sind: Irganox® 259 (Hexamethylen-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), Irganox® 1010 (3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxybenzolpropansäure-2,2-Bis[[3-[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)4-hydroxyphenyl]-1-oxopropoxy]methyl]1,3-propandiy]ester), Irganox® 1076 (Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), Irganox® 1098 (N,N'-Hexamethylen-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid), Irganox® 13215 (33/67-Blend von Irganox® 1010 mit Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit), Irganox® 13225 (50/50-

Blend von Irganox® 1010 mit Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit) und Irganox® B1171 (50/50-Blend von Irganox® 1098 mit Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit).

[0105] Bevorzugte Verarbeitungshilfsmittel schließen Aluminiumdistearat und Zinkstearat und speziell Zinkstearat ein.

[0106] Pigmente schließen sowohl durchsichtige Pigmente ein, wie beispielsweise anorganische siliciumhaltige Pigmente (Siliciumdioxid-Pigmente z. B.) und konventionelle Pigmente, die in Beschichtungsmassen zur Anwendung gelangen. Konventionelle Pigmente schließen ein: Metalloxide, wie beispielsweise Titandioxid und Eisenoxid; Metallhydroxide; Metallflocken, wie beispielsweise Aluminium-Flocken; Chromate, wie beispielsweise Bleichromat; Sulfide; Sulfate; Carbonate; Carbonblack; Siliciumdioxid; Talkum; Kaolin, Phthalocyanin-Blau-Pigmente und -Grün-Pigmente; Organo-Rot-Pigmente; Organo-Maronenbraun- und andere organische Pigmente und Farbstoffe. Besonders bevorzugt sind Pigmente, die bei hohen Temperaturen stabil sind.

[0107] Pigmente werden in der Regel zu einer Mahlbasis angesetzt, indem die Pigmente mit einem dispergierenden Harz gemischt werden, welches das Gleiche sein kann oder kompatibel mit dem Material ist, in welches das Pigment eingearbeitet werden soll. Pigmentdispersionen werden mit Hilfe konventioneller Mittel angesetzt, wie beispielsweise mit der Sandmühle, Kugelmühle, Attritor-Mühle oder Zweiwalzenmühle.

[0108] Es können andere Additive eingearbeitet werden, obgleich sie in der Regel nicht notwendig sind oder verwendet werden, wie beispielsweise Fiberglas und Mineralfüllstoffe, Antigleitmittel, Plastifiziermittel, Nukleierungsmittel und dergleichen.

[0109] Vorzugsweise sollte das Mischen und der Neutralisationsgrad für das Ionomer-Polyamid-Blend ausreichend sein, um in der Mischanlage eine Phasenumwandlung zustande zu bringen (höherer Volumenprozentanteil von Ionomer, in der kontinuierlichen oder ko-kontinuierlichen Nylonphase dispergiert). Selbstverständlich ist jedoch, dass die vollständige Inversion nicht in der Mischanlage erfolgen kann, sondern sich aus einer weiteren Bearbeitung des Blends in den Verfahrensschritten des Spritzgießens bei der Erzeugung von Platten und dergleichen ergibt.

IN DEN BEISPIELEN ZUR ANWENDUNG GELANGENDE TESTS

[0110] Die Kühlexotherme in der Differentialscanningkalorimetrie (DSC) ist leicht und schnell zu bestimmen und ein nützlicher Indikator für die Morphologie und dafür, dass die Mischbedingungen für die gewünschte Morphologie in dem Ionomer-Polyamid-Blend hinreichend sind. Die DSC-Kühlexotherme wird in Abhängigkeit von dem zur Anwendung gelangenden Nylon differieren, lässt sich jedoch von dem Durchschnittsfachmann mühelos ermitteln. Vorzugsweise sollte die DSC-Kühlexotherme bei Verwendung von Nylon 6 160° bis 180°C betragen, wenn das Kühlen bei einer hohen Geschwindigkeit ausgeführt wird (z. B. 30°C/min). Das Vorhandensein dieser Exotherme zeigt, dass die gewünschte Phasenbeziehung erreicht worden ist. Höhere Anteile von amorphem Polyamid in dem Ionomer-Polyamid-Blend werden diese Exotherme im Bezug auf Enthalpie und Temperatur herabsetzen.

[0111] Zugversuche sind ebenfalls nützliche Indikatoren für die Produktmorphologie des Ionomer-Polyamid-Blends. Sofern die Morphologie korrekt ist, beträgt das Verhältnis von Reißfestigkeit (T_B) bei Raumtemperatur (23°C) zu der T_B bei erhöhter Temperatur (150°C) vorzugsweise weniger als etwa 12 bis 15.

BEISPIELE

[0112] Die folgenden Beispiele zeigen verschiedene Aspekte der vorliegenden Erfindung.

[0113] Die mehrlagigen Flächengebilde in den Beispielen wurden auf einer Koextrusionsreihe erzeugt, die über 4 Extruder und eine 5-Lagen-Kapazität verfügte. Die Koextruder-Reihe, die zur Anwendung gelangte, wurde entsprechend der vorstehenden Beschreibung mit einem Koextrusionsverteilerblock zum Zwecke des Vereinens der Flüsse zu kontaktierenden Lagen konfiguriert. Die Flüsse wurden im Inneren des Verteilerblockes so geleitet, das sich die Lagen vor dem Austritt aus dem Verteilerblock vereinten und zu einem Extrusionswerkzeug vom Kleiderbügel-Typ geführt wurden. Die vereinten Lagen, die das Werkzeug verließen, strömten als ein schmelzflüssiger Vorhang vertikal auf eine Metallrolle unmittelbar vor einer zweiten, hoch polierten Gegenrolle, die mit der ersten Rolle einen Einzug bildete. Das Flächengebilde kommt mit der hoch polierten Oberfläche ungefähr nach einer halben Umfangsumdrehung vor dem Ablösen des erstarrenden Kunststoffes zu einer dritten Rolle in dem System der Aufnahmerollen in Kontakt. Das Flächengebilde wird danach durch

ein anderes Einzugsystem zwischen Rollen genommen, die das Flächengebilde in das System ziehen. Das Flächengebilde wird danach auf einen Kern unter Erzeugung einer Rolle des Flächengebildes aufgerollt oder auf Länge geschnitten und gestapelt.

BEISPIEL 1

[0114] Unter Einsatz einer Koextrusionsreihe wurde eine zweilagige Struktur aus Surlyn® 9910/Bexloy® W720 unter Verwendung einer durchsichtigen Surlyn®-Decklage und einer mit Pigment versehenen Bexloy® W720-Unterlage erzeugt. Surlyn® 9910 ist eine 15 Gew.-% Säure (EMAA-Copolymer), das zu näherungsweise 50% neutralisiert ist. Bexloy® W720 ist ein Polyethylen-Ionomer-Blend, worin das Polyethylen ein HDPE ist und das Ionomer ein EMAA-Copolymer mit 10 Gew.-% Säure ist, das bis zu näherungsweise 70% neutralisiert ist. Das Blend wird intensiv gemischt.

[0115] Tabelle 1 zeigt die Inhaltsstoffe der Zuführung zu 3 Extrudern, die in diesem Fall zur Anwendung gelangen. Diese Inhaltsstoffe können einzeln zu dem jeweiligen Extruder zugeführt werden oder als ein vorge-mischtes Blend dieser Komponenten.

TABELLE 1

	Extruder A	Extruder B	Extruder C
Flächengebilde-Lage	Lage 1 (oben)	Lage 3	Lage 2
Extruderdurchmesser - mm (inches)	63,5 (2,5)	50,8 (2)	38,1 (1,5)
Materialien:			
Surlyn® 9910	99%		
Bexloy® W720		95%	95%
UV-Verarbeitung	1%		
Additive			
Pigmentkonzentrat		5%	5%

TABELLE 2 – VERARBEITUNGSBEDINGUNGEN IN DER ANLAGE

Sollwert-Temperaturprofile: in °C (°F)	Extruder A	Extruder B	Extruder C
Hintere Einspeisung in Extruderzone 1	151 (305)	204 (400)	204 (400)
Mittlere hintere Zone 2	162 (325)	218 (425)	218 (425)
Mittlere vordere Zone 3	176 (350)	232 (450)	232 (450)
Vordere Zone 4	182 (360)	246 (475)	246 (475)
Vordere Zone 5	190 (375)	262 (505)	262 (505)
Vordere Zone 6	193 (380)	keiner	keiner
Transportleitungen	193 (380)	262 (505)	262 (505)
Verteiler		262 (505)	
Extruderschnecke in U/min	15	65	60
Werkzeug (links/Mitte/rechts)	500 / 505 / 500		
Verteilerblock-Stopfen ID	BBCAA		
Temperaturen der Abnehmerollen	21°C (70°F)		

[0116] Die 2 Materialströme, die aus den Extrudern kommen, bilden ein zweilagiges Flächengebilde. Da 2 Extruder mit den gleichen Materialien beschickt werden, beträgt die Dicke der Lagen in diesem Fall 0,152 mm (6 mil) für Extruder A und 0,685 mm (27 mil) für die vereinten Ströme aus den Extrudern B und C.

[0117] Dieses Flächengebilde kann auf einem Werkzeugstempel mit der Bexloy® W720-Oberfläche im Kontakt mit dem Formwerkzeug einem Thermoformen unterzogen werden. Beim Formen könnte sich die Surlyn®-Oberfläche in Folge von inneren Spannungen in dem Flächengebilde verändern, die zu einer "Orangenschale" Aussehen oder einem fleckigen Aussehen in der zuvor glänzenden Oberfläche führen. Dieses geformte Flächengebilde lässt sich anschließend in das Spritzwerkzeug zum Spritzkaschieren einsetzen. Ein geeignetes Füllmaterial wäre Bexloy® W720, das auf die Bexloy® W720-Seite der ausgeformten Außenhaut aufgespritzt werden kann. Beim Spritzkaschieren wird die dem polierten Werkzeug exponierte Surlyn®-Oberfläche plastifiziert und formt sich der Werkzeugoberfläche an, wodurch das glänzende Aussehen in dem kaschierten Teil verstärkt wird.

BEISPIEL 2

[0118] Es wurde eine dreilagige Struktur aus Surlyn® 9910 (durchsichtig)/Surlyn® 9910 (mit Pigment versehen)/Bexloy® W720 unter Verwendung eines transparenten Surlyn® als Decklage, eines pigmentierten Surlyn® als untere Lage und eines Bexloy® W720 als Grundlage wie in Beispiel 1 hergestellt.

[0119] Tabelle 3 zeigt die Inhaltsstoffe, die den 3 Extrudern zugeführt wurden, die in diesem Fall verwendet wurden. Diese Inhaltsstoffe lassen sich einzeln zu jedem Extruder zuführen oder als vorgemischtes Blend dieser Komponenten.

TABELLE 3

	Extruder A	Extruder B	Extruder C
Flächengebilde-Lage	Lage 1 (oben)	Lage 3	Lage 2
Extruderdurchmesser - mm (inches)	63,5 (2,5)	50,8 (2)	38,1 (1,5)
Materialien:			
Surlyn® 9910	99%		90%
Bexloy® W720		100%	
UV-Verarbeitung	1%		
Additive			
Pigmentkonzentrat			10%

TABELLE 4 – VERARBEITUNGSBEDINGUNGEN IN DER ANLAGE

Sollwert-Temperaturprofile: in °C (°F)	Extruder A	Extruder B	Extruder C
Hintere Einspeisung in Extruderzone 1	190 (375)	176 (350)	190 (375)
Mittlere hintere Zone 2	204 (400)	190 (375)	204 (400)
Mittlere vordere Zone 3	204 (400)	204 (400)	204 (400)
Vordere Zone 4	204 (400)	260 (500)	204 (400)
Vordere Zone 5	204 (400)	265 (510)	204 (400)
Vordere Zone 6	204 (400)	keiner	keiner
Transportleitungen	204 (400)	265 (510)	204 (400)
Verteiler		248 (480)	
Extruderschnecke in U/min	15	190	150
Werkzeug (links/Mitte/rechts)	410 / 510 / 510		
Verteilerblock-Stopfen ID	BBCAA		
Temperaturen der Abnehmerollen	23°C (75°F) groß	21°C (70°F) klein	

[0120] Die 3 Materialienströme, die aus den Extrudern kommen, bilden ein dreilagiges Flächengebilde. Die Dicken der Lagen in diesem Fall betragen 0,064 mm (2,5 mil) für Extruder A (obere Lage), 0,20 mm (8 mil) für Extruder C (mittlere Lage) und 0,48 mm (19 mil) für Extruder B (Grundlage).

[0121] Dieses Flächengebilde lässt sich auf einem Stempelwerkzeug mit der Bexloy® W720-Oberfläche im Kontakt mit dem Formwerkzeug ähnlich wie in Beispiel 1 einem Thermoformen unterziehen. Wiederum kann beim Formen die Surlyn®-Oberfläche in Folge innerer Spannungen in dem Flächengebilde verändert werden, die zu einer "Orangenschale" oder einem fleckigen Aussehen in der zuvor glänzenden Oberfläche führen. Dieses geformte Flächengebilde lässt sich sodann in das Spritzwerkzeug zum Spritzkaschieren einsetzen. Bexloy® W720 wäre ein geeignetes Verfüllmaterial, das auf die Bexloy® W720-Seite der ausgeformten Außenhaut aufgespritzt werden kann. Beim Spritzkaschieren wird die Surlyn®-Oberfläche, die dem polierten Werkzeug ausgesetzt ist, weich und formt sich an die Werkzeugoberfläche an und verstärkt des glanzartige Aussehen im kaschierten Teil.

[0122] Dieses Beispiel zeigt ein System aus durchsichtigem Surlyn®/farbigem Surlyn®, das die Vorteile der Farbanpassung in Surlyn® unabhängig von der Dicke oder dem Material der Ankerlage oder dem Trägermaterial bietet. Darüber hinaus ist weniger Pigment erforderlich, um eine typische Farbanpassung zu gewähren, da Surlyn® in hohem Grade durchsichtig ist, was von Vorteil ist, da weniger Pigment benötigt wird, um die Lichtundurchlässigkeit von weniger durchsichtigen Materialien zu verdecken.

BEISPIEL 3

[0123] Es wurde eine vierlagige Struktur aus Surlyn® 9910 (durchsichtig)/Surlyn® 9910 (mit Pigment versehen)/koextrudierte Ankerlage Bexloy® W720 unter Verwendung von durchsichtigem Surlyn® als Decklage, einem pigmentierten Surlyn® als untere Lage, einer Ankerlage zur Verbesserung der Haftung zwischen den Lagen und einem Bexloy® W720 als Trägerlage mit der Anlage und der allgemeinen Vorgehensweise der vorangegangenen Beispiele hergestellt.

[0124] Tabelle 5 zeigt die Inhaltsstoffe der Beschickung für die 3 Extruder, die in diesem Fall zur Anwendung kamen. Diese Inhaltsstoffe lassen sich einzeln zu jedem Extruder zuführen oder als vorgemischtes Blend dieser Komponenten.

TABELLE 5

	Extruder A	Extruder B	Extruder C	Extruder D
Flächengebilde-Lage	Lage 1 (oben)	Lage 4	Lage 2	Lage 3
Extruderdurchmesser - mm (inches)	63,5 (2,5)	50,8 (2)	38,1 (1,5)	
Materialien:				
Surlyn® 9910	99%		90%	
Bexloy® W720		100%		
75% LLDPE / 25% EPDM Elastomer				100%
UV-Verarbeitung	1%			
Additive				
Pigmentkonzentrat			10%	

TABELLE 6 – VERARBEITUNGSBEDINGUNGEN IN DER ANLAGE

Sollwert-Temperaturprofile: in °C (°F)	Extruder A	Extruder B	Extruder C	Extruder D
Hintere Einspeisung in Extruderzone 1	190 (375)	176 (350)	190 (375)	190 (375)
Mittlere hintere Zone 2	204 (400)	190 (375)	204 (400)	204 (400)
Mittlere vordere Zone 3	204 (400)	204 (400)	204 (400)	204 (400)
Vordere Zone 4	204 (400)	260 (500)	204 (400)	204 (400)
Vordere Zone 5	204 (400)	265 (510)	204 (400)	204 (400)
Vordere Zone 6	204 (400)	keiner	keiner	keiner
Transportleitungen	204 (400)	265 (510)	204 (400)	204 (400)
Verteiler		248 (480)		

Extruderschnecke in U/min:

Werkzeug (links/Mitte/rechts): 410/510/510

Temperaturen der Abnahmerollen: 23°C (75°F) groß, 21°C (70°F) klein

[0125] Die 4 Materialienströme, die aus den Extrudern kommen, bilden ein vierlagiges Flächengebilde. Die Dicken der Lagen in diesem Fall betragen 0,064 mm (2,5 mil) für Extruder A (obere Lage), 0,20 mm (8 mil) für Extruder C (mittlere Lage) und 0,051 mm (2 mil) für Extruder D und 0,44 mm (17,5 mil) für Extruder B (Träger).

[0126] Dieses Flächengebilde lässt sich auf einem Stempelwerkzeug mit der Bexloy® W720-Oberfläche im Kontakt mit dem Formwerkzeug ähnlich wie in Beispiel 1 einem Thermoformen unterziehen. Wiederum kann beim Formen die Surlyn®-Oberfläche in Folge innerer Spannungen in dem Flächengebilde verändert werden, die zu einer "Orangenschale" oder einem fleckigen Aussehen in der zuvor glänzenden Oberfläche rühren. Dieses geformte Flächengebilde lässt sich sodann in das Spritzwerkzeug zum Spritzkaschieren einsetzen. Bexloy® W720 wäre ein geeignetes Verfüllmaterial, das auf die Bexloy® W720-Seite der ausgeformten Außenhaut aufgespritzt werden kann. Beim Spritzkaschieren wird die Surlyn®-Oberfläche, die dem polierten Werkzeug ausgesetzt ist, weich und formt sich an die Werkzeugoberfläche an und verstärkt das glanzartige Aussehen im kaschierten Teil.

[0127] Dieses Beispiel zeigt wiederum ein System von durchsichtigem Ionomer/farbigem Ionomer mit den bereits erwähnten Vorteilen.

BEISPIEL 4

[0128] In ähnlicher Weise, wie vorstehend beschrieben wurde, lassen sich die folgenden mehrlagigen Strukturen erzeugen:

für HDPE-Träger Ionomer/Ionomer (mit Pigment versehen)/Anker/HDPE

für TPO-Träger Ionomer/Ionomer (mit Pigment versehen)/Anker/TPO

für PE-Träger Ionomer/Ionomer (mit Pigment versehen)/Anker/PE

für Nylon-Träger Ionomer/Ionomer (mit Pigment versehen)/Anker/Nylon

für PET-Träger Ionomer/Ionomer (mit Pigment versehen)/Anker/PET

für ABS-Träger Ionomer/Ionomer (mit Pigment versehen)/Anker/ABS

[0129] In einer ähnlichen Weise kann die mit Pigment versehene Ionomer-Lage eliminiert werden, wenn die Anker- und/oder Trägerlagen pigmentiert sind.

[0130] Anmerkung: Trägersubstrate können durch Füllen, Aufschäumen, Pressformen oder mit Hilfe anderer Prozesse hinzugefügt werden.

BEISPIEL 5

[0131] In ähnlicher Weise, wie vorstehend beschrieben wurde, lassen sich Ionomer-Polyamid-Strukturen herstellen. Die einfachste dieser Strukturen hat die Form: Ionomer-Polyamid (mit Pigment versehen)/Ankerlage/Trägerlage.

[0132] Beispiele mit Ionomer-Polyamid-Oberflächenlagen mit den folgenden Strukturen sind:

für HDPE-Träger Ionomer-Polyamid (mit Pigment versehen)//Anker/HDPE

für TPO-Träger Ionomer-Polyamid (mit Pigment versehen)//Anker/TPO

für PE-Träger Ionomer-Polyamid (mit Pigment versehen)//Anker/PE

für Nylon-Träger Ionomer-Polyamid (mit Pigment versehen)//Anker/Nylon

für PET-Träger Ionomer-Polyamid (mit Pigment versehen)//Anker/PET

für ABS-Träger Ionomer-Polyamid (mit Pigment versehen)//Anker/ABS

[0133] Anmerkung: Trägersubstrate können durch Füllen, Aufschäumen, Pressformen oder mit Hilfe anderer Prozesse hinzugefügt werden.

[0134] Bei der Herstellung eines thermoplastischen, mehrlagigen Flächengebildes aus Ionomer-Polyamid/Anker/TPO können die folgenden Verarbeitungsbedingungen angewendet werden. Surlyn® Reflections SG 201U, weiß, M261060, ist ein Ionomer-Polyamid-Blend mit weißer Farbe, das in das Harz eingemischt wurde, EP94592-116 als Klebstofflage ist ein Blend von Polypropylen-Copolymerharz, Anhydrid modifiziertem Polypropylen und Elastomerharz. Solvay TPO E1501 ist ein mit Kautschuk modifiziertes Polypropylen-Copolymer.

TABELLE 7

	Extruder A	Extruder B	Extruder C
Flächengebilde-Lage	Lage 1 (oben)	Lage 3	Lage 2
Extruderdurchmesser - mm (inches)	63,5 (2,5)	50,8 (2)	38,1 (1,5)
Materialien:			
Surlyn® Reflections SG201U weiß M261060	100%		
EP94592-116 Klebstofflage			100%
Solvay TPO E1501		100%	
Dicke der Lagen - mm (mil)	0,23 (9)	0,076 (3)	0,20 (8)

TABELLE 8 – VERARBEITUNGSBEDINGUNGEN IN DER ANLAGE

Sollwert-Temperaturprofile: in °C (°F)	Extruder A	Extruder B	Extruder C
Hintere Einspeisung in Extruderzone 1	210 (410)	204 (400)	176 (350)
Mittlere hintere Zone 2	232 (450)	232 (450)	176 (350)
Mittlere vordere Zone 3	248 (480)	246 (475)	204 (400)
Vordere Zone 4	248 (480)	260 (500)	210 (410)
Vordere Zone 5	248 (480)	265 (510)	215 (420)
Vordere Zone 6	248 (480)	keiner	keiner
Transportleitungen	248 (480)	265 (510)	215 (420)
Verteiler		265 (510)	
Extruderschnecke in U/min	40	45	55

Werkzeug (links/Mitte/rechts): 510/510/510

Verteilerblock-Stopfen ID: BBAA

Temperaturen der Abnahmerollen – primäre Glanzrolle: 82°C (180°F), sekundäre Rollen: 49°C (120°F)

BEISPIEL 6

[0135] In Systemen, die Ionomer als die Decklage einsetzen, und Systemen, die Ionomer-Polyamid-Blends einsetzen, kann ein Recycling einbezogen werden. Für die Aufgabe des vorliegenden Beispiels werden die Lagen Ionomer/Ionomer (mit Pigment versehen) oder Ionomer-Polyamid-Blend (mit Pigment versehen) als Decklagen als das "Decklagensystem" bezeichnet. "Recycling + Trägermaterial" bringt zum Ausdruck, dass in dem Trägermaterial ein Recycling einbezogen ist. Typische Strukturen, die mit Recycling zum Einsatz gelangen könnten, sind die Folgenden:

Decklagensystem/Anker/Recycling + Trägermaterial

Decklagensystem/Anker/Recycling/Anker

Decklagensystem/Anker/Recycling/Anker/Trägermaterial

Patentansprüche

1. Thermoformbare(s), mit Pigment versehene(s), mehrlagige(s) Folie oder Flächengebilde, umfassend:
 - a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer;
 - b) eine zweite koextrudierte Polymerlage, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer, Ionomer-Polyethylen-Blend und Ionomer-Polyamid-Blend in Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist und die zweite koextrudierte Polymerlage Pigmente enthält; sowie
 - c) mindestens eine zusätzliche dritte koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage.
2. Mehrlagige(s) Folie oder Flächengebilde nach Anspruch 1, wobei das Ionomer im Wesentlichen aus einem Copolymer besteht, das von Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigter C₃- bis C₈-Carbonsäure deriviert ist, wobei das Copolymer teilweise mit Metallionen neutralisiert ist.
3. Mehrlagige(s) Folie oder Flächengebilde nach Anspruch 1, wobei das Ionomer-Polyamid-Blend im Wesentlichen aus einem oder mehreren Polyamiden besteht, die eine kontinuierliche Phase oder ko-kontinuierliche Phase mit einem oder mehreren darin dispergierten Ionomeren bilden, wobei das Ionomer im Bereich von 60% bis 40 Gew.-% vorliegt und das Polyamid im Bereich von 40% bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Ionomer und Polyamid vorliegt, wobei das Ionomer im Wesentlichen am einem Copolymer besteht, das von Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigter C₃- bis C₈-Carbonsäure deriviert ist, wobei das Copolymer teilweise mit Metallionen neutralisiert ist; worin der mittlere Säuregehalt des Copolymers vor der Neutralisation in einer ausreichend hohen prozentualen Menge vorliegt, so dass die Neutralisation im Bereich von 55% bis 100 Molprozent der bei Schmelztemperatur vorhandenen Säure mit einem oder mehreren Metallkationen die Viskosität des Ionomers über die des Polyamids erhöht.

4. Thermoformbare(s), mit Pigment versehene(s), mehrlagige(s) Folie oder Flächengebilde, umfassend:
 - a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer; und

- b) eine zweite koextrudierte Polymerlage, im Wesentlichen bestehend aus Polyethylen sehr niedriger Dichte in Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist und die zweite koextrudierte Polymerlage Pigmente enthält; sowie
- c) mindestens eine zusätzliche dritte koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage.

5. Mehrlagige(s) Folie oder Flächengebilde nach Anspruch 4, wobei das Ionomer im Wesentlichen aus einem Copolymer besteht, das von Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - bis C_8 -Carbonsäure deriviert ist, wobei das Copolymer teilweise mit Metallionen neutralisiert ist.

6. Thermoformbare(s), mit Pigment versehene(s), mehrlagige(s) Folie oder Flächengebilde, umfassend:
- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer;
 - b) eine zweite koextrudierte, polymere Flächengebilde, im Wesentlichen bestehend aus Ethylen-polarem Copolymer mit einer Säure-Funktionalität ausgewählt aus Säureanhydrid, in Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist und die zweite koextrudierte Polymerlage Pigmente enthält; sowie
 - c) mindestens eine zusätzliche dritte koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage.

7. Mehrlagige(s) Folie oder Flächengebilde nach Anspruch 6, wobei das Ionomer im Wesentlichen aus einem Copolymer besteht, das aus α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - bis C_8 -Carbonsäure deriviert ist, wobei das Copolymer teilweise mit Metallionen neutralisiert ist.

8. Thermoformbare(s), mit Pigment versehene(s), mehrlagige(s) Folie oder Flächengebilde, umfassend:
- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer-Polyamid-Blend;
 - b) eine zweite koextrudierte, Polymerlage in Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die erste koextrudierte Polymerlage Pigmente enthält; sowie
 - c) mindestens eine zusätzliche dritte koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage,
- wobei das Ionomer-Polyamid-Blend im Wesentlichen aus einem oder mehreren Polyamiden besteht, die eine kontinuierliche Phase oder eine ko-kontinuierliche Phase mit einem oder mehreren Ionomeren bilden, die darin dispergiert sind, wobei das Ionomer im Bereich von 60% bis 40 Gew.-% vorliegt und das Polyamid im Bereich von 40% bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Ionomer und Polyamid vorliegt, wobei das Ionomer im Wesentlichen aus einem Copolymer besteht, das von Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - bis C_8 -Carbonsäure deriviert ist, wobei das Copolymer teilweise mit Metallionen neutralisiert ist; worin der mittlere Säuregehalt des Copolymers vor der Neutralisation in einer ausreichend hohen prozentualen Menge vorliegt, so dass die Neutralisation im Bereich von 55% bis 100 Molprozent der bei Schmelztemperatur vorhandenen Säure mit einem oder mehreren Metallkationen die Viskosität des Ionomers über die des Polyamids erhöht.

9. Mehrlagige(s) Folie oder Flächengebilde nach Anspruch 8, wobei die zweite koextrudierte Polymerlage ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer, Ionomer-Polyethylen-Blend, Ionomer-Polyamid-Blend, Polyethylen sehr niedriger Dichte, Ethylen polaren Copolymer und Blends davon.

10. Verfahren zum Herstellen geformter Artikel nach einem der Ansprüche 29 bis 38, mit einem Ionomer oder Ionomer-Polyamid-Blend als Deckfläche, umfassend die Schritte:
- a) Koextrudieren eines mehrlagigen Flächengebildes, umfassend:
 - i) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer und Ionomer-Polyamid-Blend; und
 - ii) mindestens eine zusätzliche zweite koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die zweite Lage wie in den Ansprüchen 29 bis 34 definiert ist wenn die erste Lage ein Ionomer ist, und wobei die zweite Lage wie in den Ansprüchen 35 bis 36 definiert ist wenn die erste Lage ein Ionomer-Polyamid-Blend ist,
- wobei die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist und die zweite koextrudierte Polymerlage Pigmente enthält wenn die erste Polymerlage ein Ionomer ist, und wobei die erste koextrudierte Polymerlage Pigmente enthält wenn die erste Polymerlage ein Ionomer-Polyamid-Blend ist; und wobei die Dicke des einlagigen Flächengebildes oder des mehrlagigen Flächengebildes von 0,20 mm bis 1,52 mm (8 bis 60 mil) beträgt;
- b) Einsetzen des mehrlagigen koextrudierten Flächengebildes von Schritt (a) in eine Form; sowie

c) Injektionsfüllung des mehrlagigen koextrudierten Flächengebildes mit einem geeigneten Füllmaterial, und ferner umfassend den Schritt des Thermoformens des mehrlagigen koextrudierten Flächengebildes vor dem Einsetzen des Flächengebildes in eine Form und Injektionsfüllen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das mehrlagige Flächengebilde umfasst:

- (i) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer;
- (ii) eine zweite koextrudierte Polymerlage, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer und Ionomer-Polyamid-Blend in Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage; und
- (iii) mindestens eine zusätzliche dritte koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei das Ionomer im Wesentlichen aus einem Copolymer besteht, das von Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigter C₃- bis C₈-Carbonsäure deriviert ist, wobei das Copolymer teilweise mit Metallionen neutralisiert ist.

13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei das Ionomer-Polyamid-Blend im Wesentlichen aus einem oder mehreren Polyamiden besteht, die eine kontinuierliche Phase oder eine ko-kontinuierliche Phase mit einem oder mehreren Ionomeren bilden, die darin dispergiert sind, wobei das Ionomer im Bereich von 60% bis 40 Gew.-% vorliegt und das Polyamid im Bereich von 40% bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Ionomer und Polyamid vorliegt, wobei das Ionomer im Wesentlichen aus einem Copolymer besteht, das von Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigter C₃- bis C₈-Carbonsäure deriviert ist, wobei das Copolymer teilweise mit Metallionen neutralisiert ist; wobei der mittlere Säuregehalt des Copolymers vor der Neutralisation in einer ausreichend hohen prozentualen Menge vorliegt, so dass die Neutralisation im Bereich von 55% bis 100 Molprozent der bei Schmelztemperatur vorhandenen Säure mit einem oder mehreren Metallkationen die Viskosität des Ionomers über die des Polyamids erhöht.

14. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei die Deckfläche des geformten Artikels eine Bildklarheit ("Distinctness of Image", DOI) von mindestens 80 und einen Glanz hat, der 60% bei einem Winkel von 20° überschreitet.

15. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei das geeignete Füllmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus thermoplastischen Polyolefinen, Polyestern, SMC-Formmassen (SMC), Acrylnitril/Butyl/Styrol, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyurethan, Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen niedriger Dichte mit linearer Struktur, Polyethylen hoher Dichte und Mischungen davon.

16. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei das mehrlagige Flächengebilde ferner eine oder mehrere koextrudierte Polymer-Verbindungen umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Blends von Polyethylen, Ethylen/ α -Olefin-Copolymer und Ethylen-Elastomer; Ethylenvinylacetat; Ethylen(meth)acrylat-Copolymer; Ethylen/Butyl/Acrylat-Copolymer; Polyethylenterephthalat und Polyethylenterephthalat/Glykol-Copolymerharzen; mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polypropylen; Copolymere, die Anhydrid-Aufpfropfungen enthalten, sowie Mischungen davon.

17. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das mehrlagige Flächengebilde koextrudierte Polymerlagen umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus:

- Ionomer (durchsichtig)/Polyethylen-Ionomer-Blend (mit Pigment versehen);
- Ionomer (durchsichtig)/Polyethylen-Elastomer-Blend (mit Pigment versehen);
- Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Ethylen-Copolymer;
- Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Polyethylen sehr geringer Dichte;
- Ionomer (durchsichtig)/Ethylen-Säure-Copolymer (mit Pigment versehen)/Polyethylen sehr geringer Dichte (mit Pigment versehen);
- Ionomer (durchsichtig)/Ethylen-Säure-Copolymer (mit Pigment versehen)/Polyethylen sehr geringer Dichte/olefinischer Thermoplast;
- Ionomer (durchsichtig)/Terpolymer-Ethylen-Säure-Acrylat (mit Pigment versehen)/olefinischer Thermoplast;
- Ionomer (durchsichtig)/Terpolymer-Ethylen-Acrylat-Glycidylmethacrylat (mit Pigment versehen)/olefinischer Thermoplast;
- Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Terpolymer-Ethylen-Acrylat-Glycidylmethacrylat/olefinischer Thermoplast;
- Ionomer (durchsichtig)/Ethylen-Acrylat-Copolymer (mit Pigment versehen)/Ethylen-Copolymer;
- Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Ethylen-Copolymer/Polyethylen;
- Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Ethylen-Copolymer/Polyester-Copolymer;

Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Polyamid (mit Pigment versehen);
 Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Verbindungslage (mit Pigment versehen)/thermoplastisches Polyolefin;
 Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Verbindungslage/thermoplastisches Polyolefin (mit Pigment versehen);
 Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Polyethylen-Ionomer-Blend;
 Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Verbindung/Nitril-Copolymer;
 Ionomer-Polyamid-Blend/Verbindung/thermoplastisches Polyolefin;
 Ionomer-Polyamid-Blend/Verbindung/Polyester-Copolymer;
 Ionomer-Polyamid-Blend/Verbindung/Nitril-Copolymer;
 Ionomer-Polyamid-Blend/Polyamid-Copolymer;
 Ionomer (durchsichtig)/Ionomer (mit Pigment versehen)/Verbindungslage/thermoplastisches Polyolefin;
 Ionomer/Ionomer (mit Pigment versehen)/Verbindungslage/Polyester-Copolymer;
 Ionomer/Ionomer (mit Pigment versehen)/Verbindungslage/Polyester-Copolymer;
 Ionomer/Polyamid (mit Pigment versehen)/Verbindungslage/Polyester;
 Ionomer/Polyamid (mit Pigment versehen)/Verbindungslage/Recycle/Polyester-Copolymer; sowie
 Ionomer/Ionomer (mit Pigment versehen)/Verbindungslage/Recycle/Verbindungslage/Polyester-Copolymer.

18. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei das mehrlagige Flächengebilde ferner eine oder mehrere zusätzliche koextrudierte Polymerlagen aufweist, die recyceltes Polymer enthalten.

19. Verfahren zum Herstellen eines thermogeformten, mehrlagigen und mit einem Flächengebilde kaschier-ten Artikels nach einem der Ansprüche 29 bis 38, umfassend die Schritte:

a) Koextrudieren eines mehrlagigen Flächengebildes, umfassend:

i) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer und Ionomer-Polyamid-Blend; und

ii) mindestens eine zusätzliche zweite koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die zweite Lage wie in den Ansprüchen 29 bis 34 definiert ist wenn die erste Lage ein Ionomer ist, und wobei die zweite Lage wie in den Ansprüchen 35 bis 36 definiert ist wenn die erste Lage ein Ionomer-Polyamid-Blend ist; und

wobei die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist und die zweite koextrudierte Polymerlage Pigmente enthält wenn die erste Polymerlage ein Ionomer ist, und wobei die erste koextrudierte Polymerlage Pigmente enthält wenn die erste Polymerlage ein Ionomer-Polyamid-Blend ist;

b) Einsetzen des mehrlagigen Flächengebildes von Schritt (a) in eine Form, wobei die Dicke des mehrlagigen Flächengebildes 0,20 mm bis 1,52 mm (8 bis 60 mil) beträgt;

c) ausreichendes Erhöhen der Temperatur des Flächengebildes, um das mehrlagige Flächengebilde weich zu machen; und

d) Anformen des weich gemachten Flächengebildes an die konturierte Oberfläche eines Substrats in der Form.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei das mehrlagige Flächengebilde umfasst:

(iv) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckschicht, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer;

(v) eine zweite koextrudierte Polymerlage, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer und Ionomer-Polyamid-Blend in Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die zweite Polymerlage darin eingeschlossene Pigment enthält; sowie

(vi) mindestens eine zusätzliche dritte koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage.

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, wobei das mehrlagige Flächengebilde vorgewärmt wird, um das Flächengebilde vor dem Einsetzen in eine Form weich zu machen.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei die Form eine starke Verjüngung hat.

23. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, wobei der Schritt (d) des Anformens bei einem ausreichenden Druck in der Form erfolgt, um einen Artikel zu formen, wobei die Oberflächenlage des Artikels die fertige Oberfläche der Form genau nachbildet.

24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei die Form feinstpoliert wird, so dass damit auf dem Artikel das Merkmal einer Hochglanzoberfläche bereitgestellt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 23, wobei die Form texturiert wird, so dass auf dem Artikel eine texturierte Oberfläche bereitgestellt wird.

26. Verfahren nach Anspruch 21, wobei der Schritt (d) des Anformens bei einem ausreichenden Druck in der Form erfolgt, um einen Artikel zu formen, wobei die Oberflächenlage des Artikels die fertige Oberfläche der Form genau nachbildet.

27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei die Form feinstpoliert wird, so dass damit auf dem Artikel das Merkmal einer Hochglanzoberfläche bereitgestellt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 26, wobei die Form texturiert wird, so dass auf dem Artikel eine texturierte Oberfläche bereitgestellt wird.

29. Thermogeformter und mit Pigment versehener Artikel, im Wesentlichen bestehend aus einem Substrat, an dem eine mehrlagige Folie oder ein mehrlagiges Flächengebilde adhäriert ist, wobei die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde umfasst:

- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer, und
- b) mindestens eine zweite koextrudierte Polymerlage, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ionomer, Ionomer-Polyethylen-Blend und Ionomer-Polyamid-Blend in Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist und die zweite koextrudierte Polymerlage Pigmente enthält.

30. Artikel nach Anspruch 29, wobei die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde ferner mindestens eine zusätzliche dritte koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage umfassen.

31. Artikel, im Wesentlichen bestehend aus einem Substrat, an dem eine mehrlagige Folie oder ein mehrlagiges Flächengebilde adhäriert ist, wobei die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde umfasst:

- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer, und
- b) mindestens eine zweite koextrudierte Polymerlage, im Wesentlichen bestehend aus Polyethylen sehr geringer Dichte in Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist und die zweite koextrudierte Polymerlage Pigmente enthält.

32. Artikel nach Anspruch 31, wobei die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde mindestens eine zusätzliche dritte koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage umfassen.

33. Artikel, im Wesentlichen bestehend aus einem Substrat, an dem eine mehrlagige Folie oder ein mehrlagiges Flächengebilde adhäriert ist, wobei die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde umfasst:

- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer, und
- b) mindestens eine zweite koextrudierte polymere Flächengebilde-Lage, im Wesentlichen bestehend aus Ethylen-polarem Copolymer mit einer Säure-Funktionalität ausgewählt aus Säureanhydrid, in Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die erste koextrudierte Polymerlage durchsichtig ist und die zweite koextrudierte Polymerlage Pigmente enthält.

34. Artikel nach Anspruch 33, wobei die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde ferner mindestens eine zusätzliche dritte koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage aufweisen.

35. Artikel, im Wesentlichen bestehend aus einem Substrat, an dem eine mehrlagige Folie oder ein mehrlagiges Flächengebilde adhäriert sind, wobei die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde umfassen:

- a) eine erste koextrudierte Polymerlage als Deckfläche, im Wesentlichen bestehend aus Ionomer-Polyamid-Blend, und
- b) mindestens eine zusätzliche zweite koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der ersten koextrudierten Polymerlage, wobei die erste koextrudierte Polymerlage Pigmente enthält.

36. Artikel nach Anspruch 35, wobei die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde ferner mindestens eine zusätzliche dritte koextrudierte Polymerlage in Kontakt mit der zweiten koextrudierten Polymerlage umfasst.

37. Artikel nach einem der Ansprüche 29 bis 36, wobei das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Metall, Polymer und Polymercomposite.

38. Artikel nach einem der Ansprüche 29 bis 36, wobei das Substrat ein aufgedrucktes Zeichen oder Muster aufweist und die mehrlagige Folie oder das mehrlagige Flächengebilde durchsichtig ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen