



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2004 000 834 T5** 2006.03.30

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/101256**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2004 000 834.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2004/006534**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.05.2004**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **25.11.2004**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **30.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B29C 47/06** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2003-136342 14.05.2003 JP

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(71) Anmelder:
Mitsubishi Plastics, Inc., Tokio/Tokyo, JP

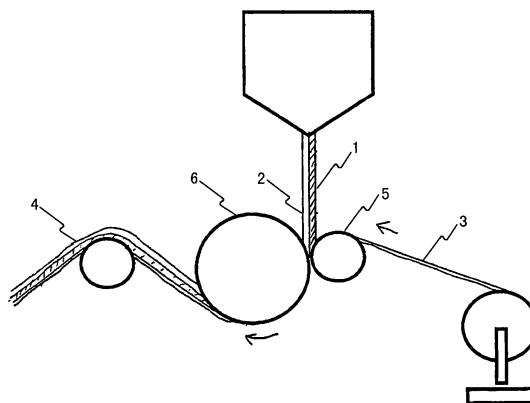
(72) Erfinder:
Nishio, Yoshihiko, Shiga, JP

(54) Bezeichnung: **Mit Fluorharz beschichteter Film und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines mit Fluorharz beschichteten Films, dadurch gekennzeichnet, dass es die Schritte umfasst

Coextrudieren einer Fluorharzschicht (1) und einer Harzschicht (2), welche von der Fluorharzschicht (1) abgelöst werden kann, und

Extrusionsbeschichten der coextrudierten Schichten auf mindestens eine Seite eines verstreckten Polyethylenterephthalatfilms, wobei die coextrudierte Fluorharzschicht (1) dem verstreckten Polyethylenterephthalat zugewandt ist.



Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen mit Fluorharz beschichteten Film und ein Verfahren zu dessen Herstellung, insbesondere ein Extrusionsbeschichtungsverfahren eines Fluorharzes auf einen Polyethylenterephthalatfilm.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Ein mit einem Fluorharz beschichteter Film wird im Allgemeinen durch Trockenbeschichtung hergestellt. Bei der Trockenbeschichtung tendieren jedoch Fremdkörper dazu, zwischen die zu laminierenden Filme eingeschlossen zu werden. Derartige Fremdkörper und diese Körper umgebende Hohlstellen schaden dem Erscheinungsbild des beschichteten Films. Ferner sollten bei der Trockenbeschichtung die Oberflächen der zu beschichtenden Filme durch Koronabehandlung und dergleichen vorbehandelt werden, wobei diese Behandlung arbeitsintensiv ist und Kosten verursacht.

[0003] Um die oben erwähnten, mit der Trockenbeschichtung verbundenen Probleme zu vermeiden, hat der gegenwärtige Erfinder herausgefunden, dass ein mit Fluorharz beschichteter Film durch Extrusionsbeschichtung unter Verwendung eines Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Terpolymers (THV) hergestellt werden kann (Japanische Patentanmeldungen Nr. 2002-05910 und Nr. 2003-51017).

[0004] Das Extrusionsbeschichtungsverfahren zur Herstellung eines dreischichtigen Fluorharzfilms wird mit Bezug auf [Fig. 1](#) erklärt. Eine Fluorharzschicht (1) und eine Harzschicht (2) werden beispielsweise durch eine T-Düse bei einer Temperatur von 315°C coextrudiert. Die coextrudierten Schichten werden zwischen einer Anpreßwalze 5 und einer Kühlwalze 6 an einen verstreckten Polyethylenterephthalat (PET) Film 3 durch Druck gebunden, wobei die Fluorharzschicht (1) dem Polyethylenterephthalat (PET) Film 3 zugewandt ist. Der so erhaltene beschichtete Film (4) wird aufgewickelt.

[0005] Unter Verwendung des vorstehenden Verfahrens kann ein mit Fluorharz beschichteter Film ohne eingeschlossene Fremdkörper erhalten werden. Jedoch kann eine Fluorharzschicht (1) mit einer Dicke von 10 µm und weniger nicht stabil beschichtet werden.

Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein Extrusionsbeschichtungsverfahren bereitzustellen, welches es ermöglicht, eine dünne Fluorharzschicht stabil zu beschichten.

[0007] Die vorliegende Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines mit Fluorharz beschichteten Films, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte
Coextrudieren einer Fluorharzschicht (1) und einer Harzschicht (2), welche von der Fluorharzschicht (1) abgelöst werden kann, und
Extrusionsbeschichten der coextrudierten Schichten auf mindestens eine Seite eines verstreckten Polyethylenterephthalatfilms, wobei die coextrudierte Fluorharzschicht (1) dem verstreckten Polyethylenterephthalat zugewandt ist.

[0008] Im vorstehenden Verfahren kann durch Beimischung eines Füllstoffs zur Harzschicht (2) eine Oberfläche der Fluorharzschicht (1), die der Harzschicht (2) zugewandt ist, mattiert oder entglänzt werden. Im vorstehenden Verfahren kann im ersten Schritt eine Fluorharzschicht (3) ebenfalls coextrudiert und zwischen die Harzschicht (2) und die Fluorharzschicht (1) sandwichartig eingebaut werden, wobei die Fluorharzschicht (3) ein Fluorharz umfasst, das sich vom Fluorharz, das die Schicht (1) bildet, unterscheidet, und das von der Harzschicht (2) abgelöst werden kann. Im vorstehenden Verfahren umfasst die Fluorharzschicht (1) vorzugsweise ein Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Terpolymer (THV), die Harzschicht (2) umfasst vorzugsweise Polyethylen und die Fluorharzschicht (3) umfasst ein Harz, ausgewählt aus Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymeren, Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymeren und einem Poly(vinylidenfluorid). Vorzugsweise ist der Füllstoff mindestens einer, ausgewählt aus Glasfaser, Glimmer und Calciumcarbonat. Der Füllstoff weist vorzugsweise eine Teilchengröße von 1 µm bis 1000 µm auf und ist in einer Menge von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% enthalten, bezogen auf ein Gesamtgewicht der Harzschicht (2).

[0009] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein beschichteter Film, dadurch gekennzeichnet,

dass einen verstreckten Polyethylenterephthalatfilm und einen Fluorharzfilm, der auf mindestens eine Seite des verstreckten Polyethylenterephthalatfilm beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz zwischen einer maximalen Dicke und einer minimalen Dicke (R) entlang einer Richtung senkrecht zu einer Maschinenrichtung $2 \mu\text{m}/75 \text{ cm}$ oder kleiner beträgt.

Wirkungen der Erfindung

[0010] Unter Verwendung des vorstehend erwähnten Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird eine dünne Fluorharzschicht (1) stabil extrudiert, da sie mit einer Harzschicht (2) coextrudiert wird. Die Harzschicht (2) verhindert ein Abfallen der Oberflächentemperatur der Fluorharzschicht (1), was zu einer guten Adhäsion der Fluorharzschicht (1) zu einem Polyethylenterephthalatfilm führt. Der vorliegende beschichtete Film weist eine hohe Einheitlichkeit in der Dicke auf und ist für Verwendungen geeignet, bei welchen eine Dickeneinheitlichkeit erforderlich ist.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0011] [Fig. 1](#) ist ein Flussdiagramm des vorliegenden Extrusionsbeschichtungsverfahrens.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0012] Als ein Fluorharz, welches die Fluorharzschicht (1) bildet, wird ein Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Terpolymer (THV), ein Poly(vinylidenfluorid), oder ein Derivat davon, wie modifizierte Harze mit einem Carbonsäurerest am Ende einer Polymerkette, verwendet. Vorzugsweise wird THV verwendet.

[0013] Eine Kristallisationstemperatur eines jeden der vorher erwähnten Fluorharze variiert entsprechend einem Copolymerisationsverhältnis und einem Grad der Modifikation, liegt jedoch in dem Bereich von etwa 90°C bis etwa 180°C . Eine Kristallisationstemperatur von THV variiert entsprechend einem Verhältnis der drei Polymere, liegt jedoch in einem Bereich von etwa 90°C bis etwa 180°C , und jene mit einer Kristallisationstemperatur von etwa 95°C bis etwa 140°C werden bevorzugt verwendet.

[0014] Die vorliegende Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Fluorharzschicht (1) sofort nach dem Coextrudieren mit der Harzschicht (2) laminiert wird, welche vom Fluorharz ablösbar ist. Es wird in Erwägung gezogen, ohne zu beabsichtigen, die vorliegende Erfindung zu beschränken, dass die Harzschicht (2) als eine wärmespeichernde Schicht wirkt, um eine Oberflächentemperatur der Fluorharzschicht höher als ihre Kristallisationstemperatur zu halten, was zu einer starken Adhäsion führt. Die Harzschicht (2) wirkt ebenso als eine Trägerschicht bei der Coextrusion, so dass eine so dünne Harzschicht, wie $2 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$, stabil extrudiert werden kann.

[0015] Als Harzschicht (2) kann jedes Harz verwendet werden, insofern es mit der Fluorharzschicht coextrudiert werden kann und ablösbar ist. Der Ausdruck „ablösbar“, wie hierin verwendet, bedeutet, dass eine Schicht leicht mit der Hand abgelöst werden kann. Aus ökonomischem Gesichtspunkt wird das Harz, das kein Fluor enthält, verwendet. Beispiele für das Harz schließen verschiedene Arten von Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Poly(vinylchlorid), Triacetylcellulose, regenerierte Cellulose, Polyamid, Polycarbonat, aromatisches Polyamid, Polyimid, Polyetherimid, Polyphenylensulfid, Polysulfon und Polyethersulfon ein, aus welchen Polyethylen aufgrund seines niedrigen Preises bevorzugt ist.

[0016] Zwischen der Harzschicht (2) und der Fluorharzschicht (1) kann ebenso eine Schicht (3) coextrudiert werden, wobei die Schicht ein Fluorharz umfasst, das sich vom Fluorharz, das die Schicht (1) bildet, unterscheidet. Das andersartige Fluorharz schließt ein Fluorharz ein, welches aus den gleichen Komponenten, aber in verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzt ist. Beispiele für das andersartige Fluorharz schließen Poly(tetrafluorethylen) (PTFE), Tetrafluorethylen-Perfluorvinylether-Copolymer (PFA), Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymer (ETFE), Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP), Polychlorotrifluorethylen (CTFE), Poly(vinylidenfluorid) (PVdF) und THV mit andersartigen Zusammensetzungsverhältnissen als das THV, das in der Fluorharzschicht (1) enthalten ist, ein, aus welchen ETFE, FEP und PVdF vorzugsweise verwendet werden.

[0017] Durch Aufnahme eines Füllstoffs, wie etwa Glasfaser, Glimmer oder Calciumcarbonat, in die Harzschicht (2) kann die wärmespeichernde Wirkung der Harzschicht (2) weiter verbessert werden.

[0018] Durch Auswählen einer Größe und eines Gehalts des Füllstoffs kann eine Oberfläche der Harzschicht

(1), die der Harzschicht (2) zugewandt ist, rau gemacht werden. Das heißt, eine Form mit Dellen und Vorsprüngen wird durch den Füllstoff auf der Oberfläche der Harzschicht (2) gebildet, wobei die Form auf die Fluorharzschicht (1) oder die Harzschicht (3), falls die Harzschicht (3) vorhanden ist, übertragen wird. Dadurch wird die Oberfläche der Fluorharzschicht (1) oder Harzschicht (3) mattiert oder entglänzt. Eine derartig mattierte Oberfläche ist erwünscht, um der eingeschlossenen Luft das Entkommen zu erleichtern, wenn der mit Fluorharz beschichtete Film als ein Trennfilm im Pressformverfahren verwendet wird. Die mattierte Oberfläche ist ebenfalls erwünscht, wenn der mit Fluorharz beschichtete Film als ein Trägerfilm verwendet wird, um einen Beschichtungsfilm mit einer mattierten Oberfläche zu bilden. Aufgrund eines hohen Schmelzpunktes des Fluorharzes ist es jedoch schwierig, ein vorgeformtes Fluorharz durch Erwärmen zu mattieren. Durch Verwendung des vorliegenden Verfahrens kann man leicht einen Film gleichzeitig mit dem Extrudieren des Films mattieren. Um ein Mattieren zu erreichen, weist der Füllstoff eine Teilchengröße von 5 µm bis 1000 µm, vorzugsweise von 20 µm bis 100 µm auf und ist in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf eine Gesamtgewicht der Harzschicht (2), enthalten. Wenn ein Füllstoff mit einer kleineren Größe als die vorstehende Untergrenze oder ein Füllstoff in einer Menge kleiner als die vorstehende Untergrenze verwendet wird, kann nur ein verbesserter Wärmespeicherungseffekt der Harzschicht (2) ohne Mattieren erhalten werden.

[0019] Die Harzschicht (2) wird kurz vor Verwendung des beschichteten Films abgelöst. Sie kann jedoch zu jeder Zeit zwischen gerade nach der Herstellung des beschichteten Films bis kurz vor der Verwendung des Films abgelöst werden. Bleibt die Harzschicht (2) unabgelöst, kann die Harzschicht (2) als ein Schutzfilm für die Fluorharzschicht (1) oder (3) wirken.

[0020] In der vorliegenden Erfindung kann die Dicke der Fluorharzschicht (1) entsprechend einer Kristallisationstemperatur des Fluorharzes oder einer beabsichtigten Verwendung eines beschichteten Films festgelegt werden, liegt jedoch typischerweise im Bereich von 2 bis 10 µm, vorzugsweise von 2 bis 5 µm. Falls die Dicke geringer ist als die vorstehende Untergrenze, kann ein beschichteter Film Defekte ohne Fluorharz aufgrund einer weiten Variation in der Dicke eines dünnen Films aufweisen. Wenn die Dicke die vorstehende Obergrenze überschreitet, kann eine Verbesserung in der Ausführung aufgrund der Erhöhung der Produktionskosten nicht erreicht werden.

[0021] Eine Dicke der Fluorharzschicht (2) kann entsprechend einer Kristallisationstemperatur und einer Dicke der Fluorharzschicht (1), und einer Extruderdüsentemperatur angepasst werden. Wenn das Fluorharz THV ist und eine Dicke der THV-Schicht im Bereich von 2 µm bis 10 µm liegt, liegt die Dicke der Fluorharzschicht (2) typischerweise im Bereich von 5 µm bis 500 µm, vorzugsweise von 8 bis 20 µm. Wenn die Dicke unter der vorstehenden Untergrenze liegt, kann eine ausreichende Wirkung, die Temperatur der Fluorharzschicht beizubehalten, nicht erreicht werden. Eine Dicke über der vorstehenden Obergrenze kann eine verlängerte Kühlzeit nach der Beschichtung oder ein zäh werden des Ablösens vom Fluorharz verursachen.

[0022] Eine Dicke der Fluorharzschicht (3) kann entsprechend der beabsichtigten Verwendung des beschichteten Films gewählt werden, und, für einen Trennfilm, kann die Dicke im Bereich von 2 µm bis 10 µm, vorzugsweise von 2 µm bis 5 µm, liegen.

[0023] Als PET-Film können in der vorliegenden Erfindung verschieden Arten von bekannten verstreckten PET-Filmen verwendet werden. Die Fluorharzschicht kann auf eine Seite oder auf beiden Seiten des PET-Films beschichtet werden. Der PET-Film weist eine Dicke von 5 bis 300 µm, vorzugsweise von 25 bis 100 µm, auf. Ist die Dicke geringer als die vorstehende Untergrenze ist, ist die Handhabungseigenschaft des erhaltenen beschichteten Films schlecht. Ist sie größer als die vorstehende Obergrenze, ist die Dickenpräzision des Polyesterfilms schlecht und, zusätzlich hierzu, können sich die Herstellungskosten und die Abfallmenge erhöhen.

[0024] Auf eine Oberfläche des PET-Films wird vorher ein Klebstoff, wie etwa ein acrylmodifizierter Klebstoff, ein Isocyanatklebstoff, ein Polyethyleniminklebstoff, ein Polyurethanklebstoff oder ein Silan-Kopplungsmittel, aufgebracht. Ein haftfähiges PET, das mit einem Klebstoff beschichtet ist, welches in der offengelegten Japanischen Patentanmeldung Nr. 2000-229394 zum Beispiel beschrieben ist, ist bevorzugt, weil man sich das Beschichtungsverfahren sparen kann.

[0025] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenso einen mit Fluorharz beschichteten Film mit einer hohen Gleichmäßigkeit der Dicke. Der Film ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Dickendifferenz (R) zwischen einer Maximaldicke und einer Minimaldicke 2 µm/75 cm oder weniger beträgt, wobei die Dicke kontinuierlich von einem Punkt auf einer Oberfläche des Films über 75 cm entlang einer Richtung senkrecht zur Extrusionsrichtung, d.h. einer Maschinenrichtung, mit einem kontinuierlichen Dickenmesser, der eine Spitze von 5 mm im

Durchmesser verwendet, gemessen wird.

[0026] Ein dünner Fluorharzfilm weist im allgemeinen eine schlechte Dickenpräzision auf, insbesondere eine Dickenpräzision in einer Richtung senkrecht zur Extrusionsrichtung, d.h. der Maschinenrichtung. Um die Dickenpräzision des dünnen Fluorharzfilms zu verbessern, ist ein Verfahren bekannt, einen dünnen Fluorharzfilm auf einen Polyesterfilm mit einer guten Dickenpräzision zu beschichten, wie es in der offengelegten Japanischen Patentanmeldung Nr. 2002-67241 offenbart ist. In dem Verfahren wird jedoch der beschichtete Film durch Trockenbeschichtung eines vorgeformten Polyesterfilms mit einem Fluorharzfilm hergestellt, und Staub und Blasen tendieren, zwischen den Filmen eingeschlossen zu werden, was es schwierig macht, ein R kleiner als 3 µm zu erhalten. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäße Extrusionsbeschichtung es ermöglicht, ein R von 2 µm oder kleiner herzustellen. Erwägbare Gründe hierfür sind, dass Feinregulierung einer Dicke während der Extrusion möglich ist und dass, selbst wenn ein Fremdkörpern auf den Filmen vorhanden ist, das extrudierte geschmolzene Harz fließt, wobei eine Hohlstelle um den Fremdkörper ohne Zurücklassen eingeschlossener Luft um den Fremdkörper ausgefüllt wird, wodurch eine flache Oberfläche relativ einfach erhalten wird. Der mit Fluorharz beschichtete Film der vorliegenden Erfindung, welcher einer derartige gleichmäßige Dicke aufweist, ist für Verwendungen geeignet, wo eine gleichmäßige Dicke erforderlich ist, zum Beispiel für einen Trägerfilm zur Herstellung eines Beschichtungsfilms. Das Verfahren zum Messen von R wird im Detail in den Beispielen beschrieben.

[0027] Der verstreckte Polyesterfilm und der Fluorharzfilm im mit Fluorharz beschichteten Film sind vorstehend bezüglich des vorliegenden Verfahrens beschrieben. Ein Film eines Fluorharzes, der sich von der Fluorharzschicht (1) unterscheidet, kann auf die Fluorharzschicht (1) beschichtet werden, wobei der andersartige Fluorharzfilm derselbe sein kann wie die Fluorharzschicht (3), wie sie oben bezüglich des vorliegenden Verfahrens beschrieben ist.

Beispiele

[0028] Die vorliegende Erfindung wird weiter mit Bezug auf die nachstehenden Beispiele erklärt.

(1) Die verwendeten Filme und Füllstoffe sind wie nachstehend gezeigt. In Klammern sind die Abkürzungen beschrieben, die in Tabelle 1 angeführt sind.

Film aus verstrecktem Polyethylenterephthalat (PET-1): hergestellt von Mitsubishi Polyester Film Corp.;

Film aus haftfähigem verstrecktem Polyethylenterephthalat (PET-2): UV4 (Handelsname), hergestellt von Unitika K.K.;

Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Terpolymer (THV) Harz: THV220 (hergestellt von DuPont Co., mit einer Kristallisationstemperatur von 98°C);

Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE): Tefzel290 (Handelsname), hergestellt von Mitsui-Dupont Fluorochemicals Co.;

Poly(vinylidenfluorid) : Kynar720 (Handelsname), hergestellt von Elf Atochem S.A.;

Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP): Neoflon FEP-100 (Handelsname), hergestellt von Daikin Industries, Ltd.;

Polyethylen (PE) geringer Dichte mit einer Dichte von 0,95 und einem MFR von 3 g/10 min, hergestellt von Nippon Polychem Corp.;

Kugeliglimmer mit durchschnittlicher Korngröße von 50 µm, hergestellt von Kuraray Co., Ltd.;

(2) Herstellung von Filmen

Filme mit jeweils einer Struktur, wie in Tabelle 1 gezeigt, wurden hergestellt. In den Beispielen 4 und 5 wurde ein Polyethylenharz mit 10 Gew.-% Füllstoff verwendet. In Beispiel 6 wurde der haftfähige verstreckte Polyethylenterephthalatfilm verwendet. Es wurde ein beschichteter Film durch Coextrudieren einer Harzschicht (1) und einer Harzschicht (2), oder von Harzschichten (2) und (3) in den Beispielen 4 und 5, durch eine T-Düse bei einer Temperatur von 315°C hergestellt. Die coextrudierten Schichten, wobei die Harzschicht (1) einem PET zugewandt war, wurden auf eine Oberfläche eines PET-Films, welcher vorher mit einem acrylmodifizierten Klebstoff beschichtet war, oder eines PET-Films ohne einer derartigen Beschichtung in Beispiel 6, beschichtet, während eine Dicke des beschichteten Films mittels eines röntgengestützten Geräts zur kontinuierlichen Dickenmessung (WEBFLEX 2, hergestellt von Yokogawa Electric Co.), überwacht wurde. Die Filme der Referenzbeispiele wurden in der gleichen Weise wie vorstehend beschrieben hergestellt, außer dass die PE-Harzschicht (2) nicht coextrudiert wurde. Der Film in Vergleichsbeispiel 1 wurde durch Trockenbeschichtung hergestellt. Die erhaltenen Filme wurden gemäß den nachstehenden Verfahren bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

(3) Verfahren zur Bewertung

(i) Stabilität der Beschichtung

Ein beschichteter Film, der durch stabile Beschichtung hergestellt wurde, wurde als "A" bewertete, und der-

jenige, welcher nicht durch eine stabile Beschichtung hergestellt werden konnte, der gefaltet oder dergleichen war, wurde als "B" bewertet.

(ii) Adhäsionsstärke: Eine Adhäsionsstärke zwischen einer Fluorharzschicht (1) und einem PET-Film wurde gemäß dem 180°-Ablösetest, der in Japanese Industrial Standards Z-0237 spezifiziert ist, bei einer Ziehgeschwindigkeit von 5 mm/min. gemessen. Ein Film mit einer Adhäsionsstärke von 4 N/cm oder größer wurde mit "A" bewertet und einer mit einer Adhäsionsstärke von weniger als 4 N/cm wurde mit "B" bewertet.

(iii) Mattierter Zustand: Nach dem Ablösen einer Harzschicht (2) wurde die Oberfläche der Harzschicht (3) visuell beobachtet. Ein einheitlich mattierter oder entglänzter Film wurde mit "A" bewertet, andernfalls wurde mit "B" bewertet.

(iv) Messung der Dickendifferenz R (μm)

Eine Dicke eines Films wurde kontinuierlich über 75 cm entlang einer Richtung senkrecht zur Maschinenrichtung quer über die volle Breite des Films mit einem FILM THICKNESS TESTER, hergestellt von Anritsu Co., unter Verwendung einer Spitze mit einem Durchmesser von 5 mm gemessen. Differenzen zwischen der maximalen und der minimalen Dicke wurden bestimmt und gemittelt. Die Filme wurden entsprechend den nachstehenden Kriterien bewertet.

A: R = 2 μm oder kleiner,

B: R = größer als 2 μm , und

C: R = größer als 5 μm .

Tabelle 1

	Filmstruktur (Filmdicke (μm))	Stabilität der Beschichtung	Adhäsionsstärke	Mattierung	R (μm)
Beispiel 1	PE/THV/PET-1 (10 / 3 / 50)	A	A	-	A
Beispiel 2	PE/ETFE/THV/PET-1 (10 / 3 / 3 / 50)	A	A	-	A
Beispiel 3	PE/PVDF/PET-1 (10 / 3 / 50)	A	A	-	A
Beispiel 4	PE(10% Glimmer)/ETFE/THV/PET-1 (10 / 3 / 3 / 50)	A	A	A	A
Beispiel 5	PE(10% Glimmer)/FEP/THV/PET-1 (10 / 3 / 3 / 50)	A	A	A	A
Beispiel 6	PE/ETFE/THV/PET-2 (10 / 3 / 3 / 50)	A	A	-	A
Referenzbeispiel 1	THV/PET-1 (3 / 50)	B	B	-	B
Referenzbeispiel 2	PVDF/PET-1 (3 / 50)	B	B	-	B
Referenzbeispiel 3	ETFE/THV/PET-1 (3 / 3 / 50)	B	B	-	B
Vergleichsbeispiel 1	ETFE/PET-1 (3 / 50)	-	A	-	C

[0029] Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich, kann bei Verwendung des vorliegenden Extrusionsbeschichtungsverfahrens ein dünner Fluorharzfilm mit großer Adhäsionsstärke laminiert und leicht mattiert werden. In den Referenzbeispielen war es schwierig, das Fluorharz stabil zu extrudieren, und der erhaltene Film hatte eine schwächere Adhäsionsstärke und eine größere Dickenvariation. Der Film von Vergleichsbeispiel 1, der durch Trockenbeschichtung hergestellt wurde, hatte aufgrund eingeschlossener Fremdkörper und Luftbla-

sen Vorsprünge, die zu einer sehr breiten Abweichung in der Dicke führten.

Industrielle Anwendung

[0030] Durch Verwendung des vorliegenden Verfahrens kann ein Film, der mit einer dünnen Fluorharzschicht beschichtet ist, stabil durch Extrusionsbeschichtung hergestellt werden. Eine Oberfläche der Fluorharzschicht kann leicht mattiert werden. Der vorliegende Film hat eine ausgezeichnete Dickenpräzision, wobei er als Trägerfilm zur Herstellung eines Beschichtungsfilms geeignet ist.

Erläuterung der Zahlen in der Zeichnung

Bezugszeichenliste

- 1 Fluorharzschicht (1)
- 2 Harzschicht (2)
- 3 verstreckter Polyesterfilm
- 4 beschichteter Film
- 5 Anpreßwalze
- 6 Kühlwalze

Zusammenfassung

Mit Fluorharz beschichteter Film und Verfahren zu dessen Herstellung

[0031] Verfahren zur Herstellung eines mit Fluorharz beschichteten Films, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte
Coextrudieren einer Fluorharzschicht (1) und einer Harzschicht (2), welche von der Fluorharzschicht (1) abgelöst werden kann, und
Extrusionsbeschichten der coextrudierten Schichten auf mindestens eine Seite eines verstreckten Polyethylenterephthalatfilms, wobei die coextrudierte Fluorharzschicht (1) dem verstreckten Polyethylenterephthalat zugewandt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mit Fluorharz beschichteten Films, **dadurch gekennzeichnet**, dass es die Schritte umfasst
Coextrudieren einer Fluorharzschicht (1) und einer Harzschicht (2), welche von der Fluorharzschicht (1) abgelöst werden kann, und
Extrusionsbeschichten der coextrudierten Schichten auf mindestens eine Seite eines verstreckten Polyethylenterephthalatfilms, wobei die coextrudierte Fluorharzschicht (1) dem verstreckten Polyethylenterephthalat zugewandt ist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzschicht (2) einen Füllstoff umfasst, um eine Oberfläche der Fluorharzschicht (1), welche der Harzschicht (2) zugewandt ist, zu mattieren.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Schritt eine weitere Fluorharzschicht (3) zwischen die Harzschicht (2) und die Fluorharzschicht (1) coextrudiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Fluorharzschicht (3) ein Fluorharz umfasst, welches sich vom Fluorharz, das die Schicht (1) bildet, unterscheidet und welches von der Harzschicht (2) abgelöst werden kann.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzschicht (2) einen Füllstoff umfasst, um eine Oberfläche der Fluorharzschicht (3), die der Harzschicht (2) zugewandt ist, zu mattieren.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Fluorharzschicht (1) ein Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Terpolymer (THV) umfasst.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz für die Harzschicht (2) kein Fluor enthält.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz, welches kein Fluor enthält, Po-

lyethylen ist.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Fluorharzschicht **(3)** ein Harz umfasst, ausgewählt aus Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymeren, Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymeren und Poly(vinylidenfluorid).

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff mindestens einer ist, ausgewählt aus Glasfaser, Glimmer und Calciumcarbonat.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff eine Teilchengröße von $1\mu\text{m}$ bis $1000\mu\text{m}$ aufweist und in einer Menge von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf ein Gesamtgewicht der Harzschicht **(2)**, enthalten ist.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzschicht **(2)** eine Dicke von $8\mu\text{m}$ bis $20\mu\text{m}$ aufweist.

12. Beschichteter Film, umfassend einen verstreckten Polyethylenterephthalatfilm und einen Fluorharzfilm, der auf mindestens eine Seite des verstreckten Polyethylenterephthalatfilms beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, dass eine Dickendifferenz (R) zwischen einer maximalen Dicke und einer minimalen Dicke entlang einer Richtung senkrecht zu einer Maschinenrichtung $2\mu\text{m}/75\text{cm}$ oder kleiner ist.

13. Beschichteter Film gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorharz ein Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Terpolymer (THV) umfasst.

14. Beschichteter Film gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Terpolymer (THV) eine Kristallisationstemperatur von 95°C bis 140°C aufweist.

15. Beschichteter Film gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Fluorharzfilm eine Dicke von $2\mu\text{m}$ bis $10\mu\text{m}$ aufweist und der verstreckte Polyethylenterephthalatfilm eine Dicke von $5\mu\text{m}$ bis $300\mu\text{m}$ aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig. 1

