



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 488 858 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**22.12.2004 Patentblatt 2004/52**

(51) Int Cl.7: **B05D 3/04**

(21) Anmeldenummer: **04008961.7**

(22) Anmeldetag: **15.04.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL HR LT LV MK**

(71) Anmelder: **Hockemeyer, Fritz  
84533 Markt-Inn (DE)**

(72) Erfinder: **Hockemeyer, Fritz  
84533 Markt-Inn (DE)**

(30) Priorität: **14.06.2003 DE 10326864**

(54) **Verfahren zur konvektiven Behandlung von Kunststoffen**

(57) Der vorliegende Patententwurf beschreibt die Reinigung dünn aufgetragener Kunststofffilme, insbesondere von Siliconpolymerfilmen, während des Beschichtungsprozesses an laufenden Substratbahnen wie Papier, Folien, Metallfolien, Textilien und Geweben; Verbundsubstraten wie Papier/Folie, Papier/Metall, Folie/Metall, Textil/Folie usw.

Durch das günstige Verhältnis von großer Oberfläche zu geringem Auftragsgewicht (z.B. beim Silicon = 1 g/m<sup>2</sup>), lassen sich niedermolekulare Verunreinigungen, wie Inhibitoren, Katalysatorreste aus dem Herstellungsprozess, toxisch wirkende Substanzen, oligomere und monomere Produkte bzw. Nebenprodukte aus dem noch unvernetzten Kunststofffilm durch Zwangskonvektion, durch turbulent geführte Luftschichten im Kontakt mit der kunststoffbeschichteten Materialbahn austreiben.

Zur wirksamen Austreibung der Verunreinigungen werden folgende Parameter im konvektiven Teil des Trockners angewandt:

Die Luftgeschwindigkeit am Düsenausgang, die Strömungsgeschwindigkeit an der Absaugung, der Einfallswinkel der Luft auf die Materialbahn, die Strömungsrichtung der Luft (mit, senkrecht oder gegen die Bahnaufrichtung) die Geometrie der Düsen und der Abstand der Düsen zur Materialbahn. Die Strömungsverhältnisse werden am PC simuliert und auf die Materialbahn übertragen.

Die Austreibung der Verunreinigungen erfolgt vor dem eigentlichen Härtingsprozess bei Raumtemperatur bis zur Temperatur unterhalb der Reaktionstemperatur thermisch vernetzender Kunststoffe oder im Bereich der Vernetzungstemperatur oder durch Abkühlung der Materialbahn im konvektiv

wirkenden Teil des Trockners.

Die Abnahme der Verunreinigungen wird durch Probenentnahme an der laufenden Bahn gemessen. IR, ATR, NMR, RFA, DSC.

Die Aushärtung der Kunststoffbeschichtung selbst erfolgt dann durch Warmluft oder durch Zuführung energiereicher Strahlen wie (IR - UV- EB) oder durch die gleichzeitige Einwirkung von Warmluft und Energiestrahlen auf die beschichtete Substratbahn. Der Übergang von Konvektion und Aushärtung ist fließend.

Ziel: Durch die vorangehende konvektive Reinigung des aufgetragenen Kunststofffilms, insbesondere durch die Entfernung des Inhibitors bei Siliconen, wird folgendes erreicht:

Schnellere Aushärtung zu einem vernetzten Film, Aushärtung bei niedrigeren Temperaturen, thermische Schonung der Substrate, geringerer Anteil extrahierbarer Bestandteile im Endprodukt, geringere Abhängigkeit der Aushärtegeschwindigkeit, bei thermisch vernetzenden Produkten vom Flächengewicht des Substrates. Toxisch unbedenklichere Beschichtungen (BGVV, FDA).

Aushärtung der Kunststoffe, insbesondere bei additionsvernetzenden Siliconen, bei geringerem Katalysatorbedarf.

EP 1 488 858 A2

**Beschreibung**

2. Stichwort

5 **[0001]** Papier- und Folienbeschichtung

3. Stand der Technik

10 **[0002]** Vernetzbare Silicone werden auf kontinuierlich betriebenen Anlagen mit Spezialauftragswerken, wie z. B. mit Rasterwalzen nach dem direkten oder indirektem Tiefdruckverfahren, oder mit einem 5 bis 6 Walzen Auftragwerk, oder mit einer Stahlwalze und anschließender Luftbürste, oder mit einer Kombination aus einer Stahlwalze und einer mit Gummi überzogenen Walze, auf die Substratbahn aufgetragen.

**[0003]** Vorzugsweise werden lösemittelfreie 100%ige Silicone ‚aufgetragen‘, es können aber auch Silicone aus der Lösemittelphase oder auch als wässrige Emulsionen aufgetragen werden.

15 **[0004]** Die Menge des aufgetragenen Silicons liegt ja nach der Saugfähigkeit des Substrates zwischen (0,3 bis 2)  $g/m^2$ . In Ausnahmefällen bis (3 - 5)  $g/m^2$ .

**[0005]** Das Ziel der Beschichtungstechnologie besteht darin, das unvernetztes Silicon gleichmäßig und lückenlos auf dem Substrat zu verteilen und anschließend durch Energiezufuhr einen vollständig vernetzten, migrationsfreien Silikonkautschukfilm zu erzeugen. Somit wird das Substrat in einen Releaseliner umgewandelt.

20 **[0006]** Die Energiezufuhr erfolgt in beheizbaren Trocknerkanälen mit erwärmter Luft, in einzelnen Fällen auch über die Einwirkung energiereicher Strahlen, wie UV-Strahlen, Infrarotstrahlen oder Elektronenstrahlen. Die Erwärmung des Substrates und des Siliconfilms erfolgt dadurch, dass Luft mit Hilfe von Gebläsen über einen mit Öl erhitzten Wärmetauscher erwärmt wird und anschließend über Düsen auf die Materialbahn geblasen wird. Die Heißluft kann aber auch dadurch erzeugt werden, dass die angesaugte Luft direkt mit einer Gasflamme erhitzt wird. Zur Aushärtung des thermisch vernetzenden Siliconfilms sind Materialbahntemperaturen von mindestens + 80°C erforderlich; im all-  
25 gemeinen werden je nach der thermischen Belastbarkeit des Substrates Temperaturen von +100°C - +200°C angewandt. Im Bereich der Folienbeschichtung können bei Polyolefinfolien Temperaturen bis maximal 130°C angewandt werden, um das Silicon auszuhärten, ohne dass dabei die Folie schrumpft, bei Polyesterfolien können Temperaturen bis 180°C angewandt werden.

30 **[0007]** Gemäß dem Stand der Technik werden Kunststofffolien in Materialstärken von 12 $\mu$  bis 250 $\mu$  mit einem 0,3 $\mu$  bis 2,0 $\mu$  starken Siliconfilm überzogen. Das Siliconauftragsgewicht beträgt 0,3  $g/m^2$  - 2,0  $g/m^2$ . Bei den zu beschichtenden Folien handelt es sich um Blasfolien, Flachfolien oder um co-extrudierte Folien. Die zu beschichtenden Folien sind LDPE, LLPE, PP, BOPP, OPP, PET, PC, PVC, PU, Mehrschichtfolien, co-extrudierte Mehrschichtfolien, ferner gefüllte und ungefüllte Folien, transparente Folien, eingefärbte Folien, strukturierte Folien, Kunststoffgewebe, kunststoffbeschichtete Gewebe, geprägte Folien.  
35

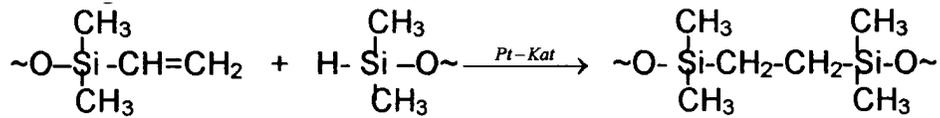
**[0008]** Als faserhaltige Materialien kommen für das Siliconisieren in Frage: Alle Papiere, die geeignet sind, wie Glasinepapiere, claygestrichene Papiere, supercalandered Kraftpapiere, Aluminiumsulfatpapiere, vorgestrichene Kraftpapiere, kunststoffbeschichtete Papiere, die sowohl einseitig als auch beidseitig mit dem Kunststofffilm, wie PE oder PP, überzogen sind.

40 **[0009]** Für die Aushärtung des Silicons können auf dem Papier Lufttemperaturen von 80°C bis 230°C angewandt werden, da die Papiere nicht so temperaturempfindlich sind wie die Folien. Allerdings verlieren die Papiere einen Teil ihrer natürlichen Feuchte, die normalerweise bei (5-6)% liegt, sie müssen nach der Siliconisierung rückgefeuchtet werden.

**[0010]** Die kunststoffbeschichteten Papiere dürfen nur schonend mit Temperatur belastet werden insbesondere dann, wenn die Kunststoffbeschichtung (ca. 2 x 20 $\mu$ ) beidseitig ist.

45 **[0011]** Bei der Aushärtung thermisch vernetzbarer Silicone gilt, dass sich die Zeiten zur Aushärtung mit zunehmender Temperatur verkürzen. In welchem Bereich die zur Aushärtung benötigten Zeiten liegen, hängt davon ab, ob es sich um kondensationsvernetzende oder additionsvernetzende Silicone handelt, ob sie mit Lösemittel oder als wässrige Emulsionen oder Lösemittelfrei verarbeitet werden. Ferner hängt bei additionsvernetzenden Siliconen die Aushärtungsgeschwindigkeit davon ab, wie viel Edelmetallkatalysator, vornehmlich als Platinkatalysator, eingesetzt wird. Weiterhin hat die Menge des eingesetzten Inhibitors, der durch seine topfzeitverlängernde Eigenschaft die Verarbeitung additionsvernetzender Silicone erst ermöglicht, einen erheblichen Einfluss auf die Aushärtegeschwindigkeit des Silicons. Insbesondere bei lösemittelfreien Siliconen, die nach dem chemischen Mechanismus der Additionsvernetzung aus 100%iger Konzentration vernetzt werden;  
50

55



5

spielt die chemische Zusammensetzung und die Menge des eingesetzten Inhibitors in Bezug auf die reaktionsfähige Mischung eine wichtige Rolle. Der Inhibitor muss in der Siliconmischung löslich sein, er darf die Wirksamkeit des Katalysators bei erhöhten Temperaturen nicht beeinträchtigen, soll während der Verarbeitungszeit bei Raumtemperatur

10

einerseits seine Wirkung nicht verlieren, andererseits die Reaktionsfähigkeit der Mischung nicht zum Erliegen bringen. **[0012]** Die inhibierte Siliconmischung soll auch nach mehreren Stunden Topfzeit bei erhöhten Temperaturen rasch aushärten.

**[0013]** Die Inhibitoren dürfen während des Beschichtungsprozesses im Auftragswerk nicht vorzeitig verdunsten, da sonst bei einer vorzeitig eintretenden Reaktion die Walzen mit einem angelierten Silicon überzogen werden und somit unbrauchbar sind.

15

**[0014]** Der Inhibitor darf nicht in den Vormischgefäßen und Vormischeinrichtungen verdunsten und darf sich auch nicht chemisch zersetzen, um ein vorzeitiges Ausgelieren des Silicons zu verhindern.

**[0015]** Der Inhibitor darf durch seine chemische Beschaffenheit den Edelmetallkomplex nicht chemisch verändern wie z.B. durch Umkomplexieren oder durch Oxidations- und Reduktionsprozesse. Insbesondere sind es organische Amine, organische Schwefelverbindungen wie Thiocarbamat, Mercaptane oder Disulfide, organische Zinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinndiacetat; Dibutylzinn-dilaurat; Dioctylzinnmaleinat, oder organische Phosphorverbindungen, wie z. B. Phosphorsäureester, Polyphosphate, die eine solche chemische Veränderung herbeiführen und die Additionsreaktion selbst bei erhöhten Temperaturen vollständig inhibieren.

20

**[0016]** Reaktive Edelmetallkatalysatoren sind vorzugsweise solche, die man aus Hexachloroplatinsäure gewinnt, also Umsetzungsprodukte aus Hexachloroplatinsäure mit Divinyltetramethyldisiloxan oder Cyclopentadien, Norbornadien, Cyclohexanol oder Octanol.

25

**[0017]** Geeignete Inhibitoren sind chem. Verbindungen mit einer acetylenischen Dreifachbindung, wie z.B. Äthynylcyclohexanol, Methyl-2-butanol-2, Äthynyl-Methyl-2-butin, Äthynyltoulin.

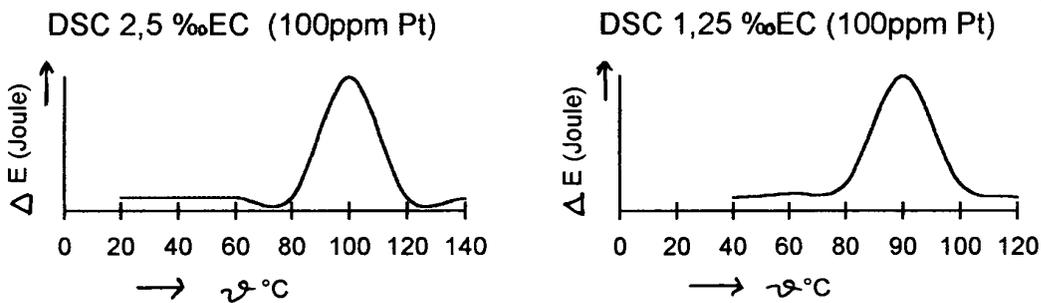
**[0018]** Die Wirkung des Inhibitors besteht darin, dass unter Aufspaltung der Dreifachbindung, das Platin oder der Platinkomplex an der Doppelbindung stabilisiert wird und somit eine Reaktionsverzögerung erreicht wird.

30

**[0019]** Je mehr Inhibitor eingesetzt wird, umso stärker ist die Reaktionsverzögerung und umso länger ist die Topfzeit.

**[0020]** Mit abnehmendem Inhibitorgehalt verkürzt sich die Topfzeit, die Reaktivität der Siliconmischung nimmt deutlich zu.

35

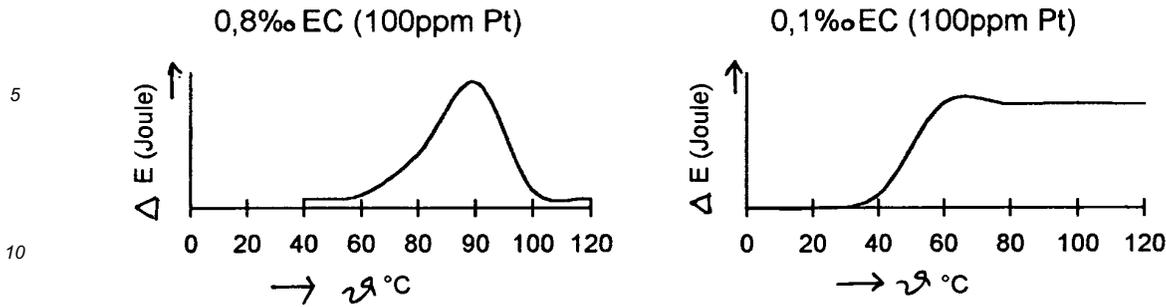


40

45

50

55



EC = Ethinylcyclohexanol

15 [0021] Bei der Differentialthermoanalyse sind sowohl der Reaktionsbeginn als auch der Abschluss der exothermen Reaktion kennzeichnend für die Reaktivität einer Siliconmischung, bestehend aus einem Polymer, einem Vernetzer, einem Katalysator und einem Inhibitor.

20 [0022] Die höchste Reaktivität hat eine praktisch inhibitorfreie Mischung die sofort in die Temperaturzone gelangt, was aber praktisch nicht möglich ist, da das Silicon im Auftragswerk ausgeliert.

[0023] Das molare Verhältnis des Inhibitors zum Platinkatalysator beträgt 5:1 bis 13:1, das Gewichtsverhältnis beträgt 10:1 bis 30:1. Eine weitere Klasse von Inhibitoren sind solche, die bereits schon eine Doppelbindung haben, wie Divinyltetramethyldisiloxan, Maleinsäurediallylester (Pat. GE), Maleinsäuredi- (Methyl-, Äthyl-, Propyl-) Ester, Maleinsäuremonoester und Ester der Fumarsäure (Pat. DC).

25 [0024] Hier wird zur Verlängerung der Topfzeit das aktive Platin an der Doppelbindung stabilisiert.

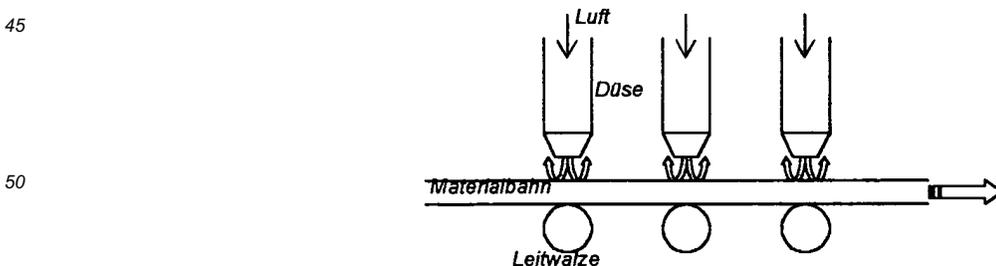
[0025] Das molare Verhältnis der Inhibitoren zum Platinkatalysator beträgt 2:1 bis 10:1, das Gewichtsverhältnis beträgt 8:1 bis 25:1. Alle Inhibitoren außer dem Divinyltetramethyldisiloxan haben Siedepunkte von 170°C und höher und gewährleisten Topfzeiten bis zu 24 Stunden bei Raumtemperatur ohne vorzeitig zu verdunsten und ohne dass dabei die Viskosität der Siliconmischung spürbar ansteigt.

30 [0026] Die Materialbahn, die selbst frei von inhibierenden Bestandteilen sein muss, wird mit einem der beschriebenen Auftragsorgane beschichtet und durchläuft zur Aushärtung des Silicons einen Trockenkanal, der unmittelbar nach dem Auftragswerk angebracht ist.

[0027] Bei der Auslegung des Trockners kommen gemäß dem Stand der Technik zwei verschiedene Verfahren zur Anwendung.

35 a. Der Düsentrockner

[0028] Hierbei wird durch eine sich verjüngende Breitschlitzdüse, die zur Aushärtung des Silicons benötigte Heißluft senkrecht auf die Materialbahn geblasen. Der Abstand der Düse zur Materialbahn beträgt 2 - 8 cm, der Abstand der Düsen untereinander beträgt 10 - 15 cm, die Luftgeschwindigkeit beträgt  $(10 - 50) \text{ m/sec}$ . Die Materialbahn wird durch Leitwalzen gestützt, die den Düsen gegenüber liegen. Die auf die Materialbahn geblasene Luft entweicht im Trockner entweder zur Wiederaufbereitung oder ins Freie.



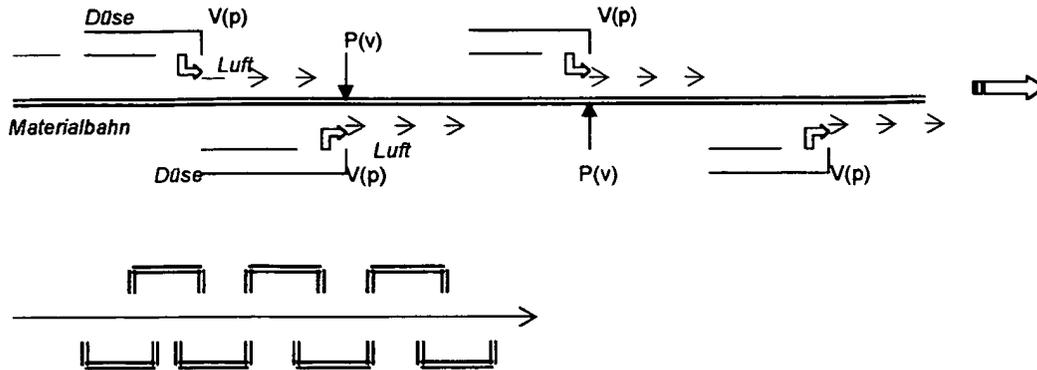
55 b. Der Schwebetrockner

[0029] Bei diesem Trockner wird die erwärmte Luft parallel zur Laufrichtung der Materialbahn geblasen und zwar beidseitig. Durch die beidseitige Erwärmung der Materialbahn und durch den längeren Kontakt der Heißluft mit dem

Substrat wird eine intensivere Trocknung und Aushärtung erreicht.

**[0030]** Durch die versetzte Anordnung der Düsen oberhalb und unterhalb der Materialbahn wird erreicht, dass diese berührungsfrei also schwebend durch die Trockneranordnung gezogen werden kann. Unmittelbar am Düsenaustritt ist die Luftgeschwindigkeit am größten, der Staudruck am geringsten, die Bahn wird nach oben gedrückt. Je weiter sich die Luft von der Düse entfernt, umso langsamer die Geschwindigkeit, umso größer der Staudruck, die Bahn wird nach unten gedrückt.

**[0031]** Somit wird die Materialbahn durch ein Luftpolster gezogen, dass durch die Düsen oberhalb und unterhalb des Substrates erzeugt wird.



**[0032]** Beide Trockner sind Universal Trockner, die dazu dienen, Aufstriche zu trocknen oder chemische Reaktionen herbeizuführen.

**[0033]** So werden z.B. Klebstoffdispersionen entwässert, um auf dem Substrat einen Klebstofffilm zu erzeugen, es werden z.B. Haftmittel, die mit Lösemittel aufgetragen, werden vom Lösemittel befreit, es werden Polyurethandispersionen vom Lösemittel befreit und so werden auch Silicone mit öllartiger Konsistenz in mechanisch stabile Siliconkautschukfilme überführt.

**[0034]** Der spezifische Unterschied zwischen Trocknung und Durchführung einer chemischen Reaktion wird bei keinem dieser Verfahren berücksichtigt und bei allen Prozessen wird die Materialbahn beim Eintreten in den Trockner gleich erhitzt.

#### 4. Gegenstand der Erfindung

**[0035]** Der Gegenstand der Erfindung liegt darin, ein Verfahren anzuwenden, das auf den Ablauf der eintretenden chemischen Prozesse, wie z.B. beim Siliconisieren, eingeht. Dabei wird der eingesetzte Inhibitor und alle inhibierend wirkenden Bestandteile im Silicon, wie cyclische Vinylsiloxane, extrem kurzkettige Siloxane, Katalysatorreste vom Herstellungsprozess, während des Beschichtungsprozesses entfernt oder zumindest soweit reduziert, dass der chemische Aushärtungsprozess schneller und vollständiger abläuft, als es dem Stand der Technik entspricht.

**[0036]** Der Abtransport des Inhibitors und aller inhibierend wirkenden Bestandteile erfolgt erfindungsgemäß durch Zwangskonvektion, vorzugsweise noch an der unvernetzten Siliconmischung bzw. an der unvernetzten Kunststoffmischung unmittelbar nach dem Auftrag. Dieses Verfahren wird noch dadurch begünstigt, dass das Verhältnis von der beschichteten Oberfläche zur eingesetzten vollflächig verteilten Siliconmenge sehr groß ist; um z.B. aus 10g Siliconpolymer alle inhibierend wirkenden Bestandteile konvektiv zu entfernen steht eine (beschichtete) Fläche von 10m<sup>2</sup> zur Verfügung.

**[0037]** Gegenstand des Verfahrens ist, die Düsen vorzugsweise in den ersten Trocknersektionen so anzuordnen und die Luftgeschwindigkeit beim Düsenaustritt so einzustellen und die Geometrie der Düsen so auszulegen und den Abstand der Düsen zur Materialbahn so zu wählen, dass ein Höchstmaß an Turbulenzen oberhalb der Materialbahn erzeugt wird.

**[0038]** Gegenstand des Verfahrens ist, die Strömungsverhältnisse zwischen Düsen und der Materialbahn am Bildschirm zu simulieren mit der Maßgabe, dass die höchsten Turbulenzen und die wirksamste Konvektion zum Entfernen inhibierender Bestandteile aus dem Silicon dargestellt werden.

**[0039]** Gegenstand des Verfahrens ist, die aus der Simulation gewonnenen Erkenntnisse auf die Auslegung des Trockners zu übertragen.

**[0040]** Gegenstand des Verfahrens ist, durch die richtige Temperaturführung der Materialbahn einen vorzeitigen Viskositätsanstieg durch vorzeitiges Aushärten des Silicons zu verhindern, damit genügend Zeit bleibt im konvektiven Teil des Trockners inhibierend wirkende Bestandteile zu entfernen. Zur Prüfung des Inhibitorgehaltes wird die IR und ATR Technik herangezogen.

**[0041]** Die Extinktion der inhibitortypischen Absorptionsbande wird über die Konzentration des Inhibitors im Siliconpolymer als Eichkurve dargestellt. Je höher die Konzentration des Inhibitors, umso größer die Extinktion. Zur Messung des Inhibitorgehaltes werden während des Beschichtungsprozesses Proben genommen, im Auftragswerk, nach dem Auftrag von der Materialbahn und mehrmals hintereinander im konvektiven Teil des Trockners.

**[0042]** Diese Proben werden bei unterschiedlichen Bahngeschwindigkeiten und Luftgeschwindigkeiten entnommen, die Extinktion gemessen und der Inhibitorgehalt anhand der der Eichkurve ermittelt.

**[0043]** Gegenstand des Verfahrens ist mit der Aushärtung des Silicons in der inhibitorfreien/-armen Zone des Trockners zu beginnen. Die Reaktivität des Silicons kann auch durch Probenentnahme von der Materialbahn mit der Differentialthermoanalyse gemessen werden. Die Aushärtung des Silicons erfolgt dann durch Heißluft in einem Düsen-trockner oder Schwebetrockner oder durch Einwirkung von warmen UV-Strahlen oder, durch die gleichzeitige Einwirkung von Warmluft aus Düsen- oder Schwebetrockner in Verbindung mit UV-Energie oder IR-Energie.

### 5. Neue Vorrichtungen zur Entfernung inhibierender Bestandteile

**[0044]** Die Verwendung schwenkbarer Trocknerdüsen, die über der laufenden mehrfach gestützten Materialbahn ihren Anstellungswinkel kontinuierlich ändern.

**[0045]** Die Verwendung von Gebläsen, die am Austritt der Düsen eine Luftgeschwindigkeit bis zu  $80 \text{ m/sec}$  ermöglichen.

**[0046]** Die Verwendung von Prallblechen zwischen den in Reihe angeordneten Düsen, um eine anhaltende Turbulenz oberhalb der Materialbahn zu erhalten. Die Verwendung von Absaugvorrichtungen im Trockner, um den Luftdurchsatz über der Materialbahn zu erhöhen.

**[0047]** Verwendung von Düsen konvexer Struktur, die sich beim Lufteintritt verjüngen und beim Luftaustritt vergrößern, zur Erhöhung der Turbulenzen. Messung der Turbulenzen mit einem Mengenstrom-Messgerät.

#### 5.1. - Was soll geschützt werden? -

**[0048]** Ein Verfahren zur Freisetzung und Entfernung inhibierender Bestandteile aus dem Siliconfilm/ Kunststofffilm während des Beschichtungsprozesses mittels konvektiver Luftströmung, bevor die anschließende Aushärtung des Silicons/Kunststoffes einsetzt. Ein Verfahren zur Entfernung jeglicher niedermolekularer Verbindungen aus dem Kunststoffpolymerfilm.

**[0049]** Ein Verfahren zur besseren Energieübertragung im Trockner.

#### 5.2. - Neuheit und erfinderische Tätigkeit -

**[0050]** Die Neuheit wird in den Beispielen erläutert und unterscheidet sich vom Stand der

**[0051]** Technik, bei dem die inhibierten Siliconmischungen/ Kunststoffmischungen durch Energieeinwirkung ausgehärtet werden, dadurch dass der Siliconfilm durch die konvektiv wirkenden Luftströme zunächst vom Inhibitor und anderen Bestandteilen befreit wird und anschließend dem Aushärtungsprozess unterzogen wird.

**[0052]** Die Übergänge zwischen dem konvektiv durchgeführten Reinigungsprozess und der eigentlichen Aushärtung können fließend sein.

#### 5.3. - Worin liegen die Vorteile der Erfindung? -

**[0053]** Die Vorteile liegen in der wirtschaftlicheren Aushärtung der Beschichtung, den geringeren Investitionskosten durch kürzere Trockenkanäle, die Schonung des Substrates durch die Anwendung niedrigerer Temperaturen und durch den geringeren Anteil extrahierbarer Bestandteile im Siliconfilm oder Kunststofffilm. Ein weiterer Vorteil ist die geringere Abhängigkeit der Aushärtegeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Gewicht der zu beschichtenden Materialbahn.

**[0054]** Ein weiterer Vorteil ist die wirtschaftliche Aushärtung mit geringerem Platinkatalysatoranteil.

#### 5.4. - Warum lag die Erfindung gegenüber dem Stand der Technik nicht nahe? -

**[0055]** Die Erfindung war nicht abzusehen, da bisher die Siliconisierung von Papier und Folien in der Praxis, mit Produktionsgeschwindigkeiten bis  $500 \text{ m/min}$ , durchgeführt wird. Das entspricht einer relativen Änderung der Luftgeschwindigkeit von  $+ 8,3 \text{ m/sec}$  im Gegenstrom und  $- 8,3 \text{ m/sec}$  im Gleichstrom zur Materialbahn. Die dadurch erzeugten

Turbulenzen reichen nicht aus, um den Inhibitor und andere Verunreinigungen aus dem Silicon-/ Kunststoffilm zu entfernen.

[0056] Das erfindungsgemäße Verfahren wird noch nicht genützt und wurde an Außenstehende nicht weitergegeben.

5 6. Charakterisierung der Erfindung

[0057] Verfahren zur Entfernung inhibierend wirkender Bestandteile aus dem Silicon während des Beschichtungsprozesses durch Erzeugung hoher Strömungsbewegung der Luft, oberhalb und gegebenenfalls unterhalb der Materialbahn und durch Absaugen der inhibitorhaltigen Abluft.

10 [0058] Die hohen Turbulenzen werden erzeugt durch hohe Luftgeschwindigkeiten z.B.  $(40 - 80)^{m/sec}$ ; die Luft kann sowohl gegen als auch senkrecht, oder in Bahnlaufrichtung oder im ständigen Richtungswechsel zur Materialbahn geblasen werden. Erzeugung hoher Konvektion durch die am Simulator ermittelte Anordnung und Geometrie der luftführenden Düsen.

15 [0059] Die Temperatur der Luftströmung und die Kontaktzeit zwischen Luft und Substrat sollen so niedrig sein, dass ein vorzeitiges Aushärten des Silicons/ Kunststoffes vermieden wird.

[0060] Die Energie zum Aushärten des Silicons wird da eingesetzt, wo die Siliconschicht inhibitorarm bzw. inhibitorfrei ist. Die Länge der Konvektionszone und die Länge der Aushärtezone werden experimentell bestimmt.

20 [0061] Dies gilt auch für die Aushärtung siliconfremder Kunststoffe, die zur Topfverlängerung einen Inhibitor enthalten.

6.1. Charakterisierung des neuen Verfahrens

[0062] Die Beschichtung und Aushärtung erfolgt in folgenden Schritten:

25 [0063] Auftrag des Silicons auf die Substratbahnen  $(0,8 - 2,0)^{g/m^2}$  entsprechend  $(0,8 - 2,0)^{\mu}$  Schichtdicke; Einlauf in die Konvektionszone im niedrigen Temperaturbereich bei hoher Luftgeschwindigkeit und/ oder hohen Turbulenzen und Einlauf in die Energiezone (Temperatur - Energiestrahlen) bei Luftgeschwindigkeiten von  $(20 - 60)^{m/sec}$ . Nach dem Verlassen des Trockners wird die Materialbahn gekühlt.

30 [0064] Die Viskosität der auszuhärtenden Siliconmassen kann zwischen  $100 \text{ m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{sec}$  und  $3000 \text{ m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{sec}$  bei  $23^{\circ}\text{C}$  liegen, der Gehalt an inhibierenden Stoffen kann zwischen Gew.  $0,1\%$  und Gew.  $5\%$  betragen, bezogen auf die Siliconmasse/Kunststoffmasse.

6.2. Charakterisierung der neuen Vorrichtung

35 [0065] Die Anordnung und die Geometrie, der für das erfindungsgemäße Verfahren notwendigen Form der Düsen, die Luftgeschwindigkeit und die Strömungsrichtung, der Abstand der Düsen zum Substrat zur Erzeugung höchster Turbulenzen wird auf dem Bildschirm in Abhängigkeit der Zielgrößen simuliert und dargestellt.

[0066] Zielgrößen sind die Produktionsgeschwindigkeit, die Zusammensetzung und das Gewicht des Substrates und die erlaubte Temperatur zur Aushärtung des Silicons.

40 7. Ausführungsbeispiele

[0067] Die angeführten Beispiele sollen die Erfindung erläutern aber nicht einschränken.

**Beispiel No 1**

45 [0068] Auf einer kontinuierlich betriebenen Anlage wurde eine  $70^{\mu}$  starke, Corona vorbehandelte Polypropylenfolie, die absolut frei von inhibierend wirkenden Bestandteilen ist, mit Hilfe eines 5 Walzenauftragswerkes, lösemittelfrei siliconisiert. Die Menge des aufgetragenen Silicons betrug über die Bahnbreite von  $1,60\text{m}$   $(0,9 - 1,2)^{g/m^2}$ .

50 [0069] Zur Aushärtung des Silicons wurden die ersten  $8\text{m}$  des  $12\text{m}$  langen Trockenkanals, der durchwegs mit Pralldüsen und gegenüber liegenden Stützwalzen ausgelegt ist, temperiert, die letzten  $4\text{m}$  des Trockners bei Raumtemperatur belassen.

[0070] Die im temperierten Teil des Trockners erwärmte Luft betrug am Düsenpalt  $123^{\circ}\text{C}$  und auf der Materialbahn  $(114 - 118)^{\circ}\text{C}$ . Die Temperatur im untemperierten Teil des Kanals betrug  $28^{\circ}\text{C}$ .

[0071] Die Luftgeschwindigkeit beträgt im ganzen Kanal  $20^{m/sec}$  jeweils am Düsenaustritt.

55 [0072] Die eingesetzte vernetzbare Siliconmasse war mit  $100 \text{ ppm}$  Pt katalysiert und mit  $2,5\%$  Äthylcyclohexanol inhibiert.

[0073] Die höchste Bahngeschwindigkeit bei der das Silicon noch aushärtete, betrug  $70^{m/min}$ .

[0074] Das Ziel der Aushärtung wird definitionsgemäß dann erreicht, wenn der Siliconfilm abriebfest auf der Mate-

## EP 1 488 858 A2

rialbahn verankert ist und wenn der Anteil extrahierbarer Bestandteile aus dem Silicon 5% nicht überschreitet.

**[0075]** Der gleiche Versuch wurde wiederholt, jedoch mit der Maßnahme, die Luftgeschwindigkeit im untertemperierten Teil des Trocknerkanals um jeweils  $10 \text{ m/sec}$  zu erhöhen. Dabei wurden gemäß den Aushärtekriterien folgende Bahngeschwindigkeiten erreicht:

$$V_{\text{Luft}} = 30 \text{ m/sec} \quad V_{\text{Bahn}} = 74 \text{ m/min}$$

$$V_{\text{Luft}} = 40 \text{ m/sec} \quad V_{\text{Bahn}} = 78 \text{ m/min}$$

**[0076]** Die Versuche wurden inner halb einer Topfzeit von 1 Stunde durchgeführt.

### Beispiel No 2

**[0077]** In der gleichen Anordnung wurde nun wie folgt verfahren:

**[0078]** Die ersten 4m des 12m langen Trockners wurden bei Raumtemperatur belassen und die restlichen 8m des Trockners wurden gemäß Beispiel 1 auf  $123^\circ\text{C}$  Luftaustrittstemperatur gebracht, so dass die Materialbahn eine Temperatur von  $(114 - 118)^\circ\text{C}$  annahm.

**[0079]** Es wurde die gleiche Siliconmischung auf die gleiche Polypropylenfolie aufgetragen. Das Auftragsgewicht betrug  $0,9 \text{ g/m}^2 - 1,2 \text{ g/m}^2$ . Beim ersten Versuch betrug die Luftgeschwindigkeit über den gesamten Trockner  $20 \text{ m/sec}$ .

**[0080]** Die maximale Bahngeschwindigkeit, bei der das Silicon aushärtete, betrug  $80 \text{ m/min}$ .

**[0081]** Der gleiche Versuch wurde wiederholt jedoch mit dem Unterschied, dass die Luftgeschwindigkeit im untertemperierten Teil des Trockners um je  $10 \text{ m/sec}$  erhöht wurde. Die Temperatur im unbeheizten Teil des Trockners betrug  $+ 24^\circ\text{C}$ . Gemäß den Aushärtekriterien für das Silicon wurden folgende Bahngeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Luftgeschwindigkeit erzielt:

$$V_{\text{Luft}} = 30 \text{ m/sec} \quad V_{\text{Bahn}} = 96 \text{ m/min}$$

$$V_{\text{Luft}} = 40 \text{ m/sec} \quad V_{\text{Bahn}} = 112 \text{ m/min}$$

### Beispiel No 3

**[0082]** Bei diesem Versuch wurde der effektive Inhibitorgehalt an der laufenden Materialbahn in Abhängigkeit von der Luftgeschwindigkeit gemessen. Ein 100%iges Siliconpolymer mit einem Inhibitorgehalt von 2,5 ‰ Gew.TL und einer Viskosität von  $480 \text{ mPa}\cdot\text{sec}$ , wurde auf eine  $50\mu$  starke Polyäthylenfolie aufgetragen und der Inhibitorgehalt nach Probenentnahme an folgenden Stellen gemessen:

1. Im Walzenspalt
2. Unmittelbar nach dem Auftrag vor dem Eintritt in die Konvektionszone
3. In der Konvektionszone in Abständen von 0,5m und je 1 m.

$V_{\text{Luft}} = 20 \text{ m/sec}$							
$V_{\text{Bahn}} \text{ m/min}$	Walzenspalt	nach dem Auftrag	0,5m	1,0m	2,0m	3,0m	4,0m
<b>40</b>	2,4 ‰	2,2 ‰	1,5 ‰	0,5 ‰	-	-	-
<b>80</b>	2,5 ‰	2,2 ‰	2 ‰	1,3 ‰	0,5 ‰	-	-
<b>120</b>	2,4 ‰	2,4 ‰	2,4 ‰	2,1 ‰	1,9 ‰	0,7 ‰	0,3 ‰

## EP 1 488 858 A2

$V_{Luft}=40 \text{ m/sec}$							
$V_{Bahn} \text{ m/min}$	Walzenspalt	nach dem Auftrag	0,5m	1,0m	2,0m	3,0m	4,0m
<b>40</b>	2,5 ‰	2,3 ‰	1,3 ‰	0,3 ‰	-	-	-
<b>80</b>	2,3 ‰	2,3 ‰	1,6 ‰	1,0 ‰	0,3 ‰	-	-
<b>120</b>	2,5 ‰	2,5 ‰	2,1 ‰	1,7 ‰	1,2 ‰	0,2 ‰	-

### Beispiel № 4

**[0083]** Eine additionsvernetzende Siliconmischung mit einer Viskosität von  $520 \text{ mPa}\cdot\text{sec}$ , bestehend aus einem  $\alpha$ - $\Omega$ -vinylgruppenhaltigen Dimethylpolysiloxan, einem Wasserstoffsiloxan als Vernetzer, einem Tetramethyl-divinyl-disiloxan-Platinkatalysatorkomplex und einem Äthylcyclohexanolinhibitor, wurde auf ein  $62 \text{ g/m}^2$  schweres Glassinepapier aufgetragen. Der Platinanteil in der Mischung betrug  $0,01 \text{ Gew-\%}$  und der Inhibitoranteil betrug  $0,25 \text{ Gew-\%}$  bezogen auf das Gewicht der Siliconmischung. Der erste  $6\text{m}$  lange Abschnitt des Trockners, hier als Konvektionsabschnitt gekennzeichnet, wurde bei  $80^\circ\text{C}$  betrieben, der zweite  $6\text{m}$  lange Abschnitt eines Schwebetrockners, hier als Reaktionsabschnitt bezeichnet, wurde mit  $200^\circ\text{C}$  Luftaustrittstemperatur betrieben. Die Luftgeschwindigkeit im Reaktionskanal, dem Schwebetrockner betrug  $36 \text{ m/sec}$ , die Luftgeschwindigkeit im Konvektionstrockner wurde variiert.

**[0084]** Die Aushärtung, des Silicons wurde an der laufenden Maschine gemäß dem Migrationstest gemessen.

**[0085]** Dabei wird eine sich drehende offene Klebefläche mit dem Silicon kontaktiert und anschließend festgestellt, ob der Kleber noch seine Klebrigkeit hat. Bei einem Übertrag von unvernetztem Silicon lässt die Klebfähigkeit deutlich nach. Es wird jeweils die Bahngeschwindigkeit angegeben, bei der das Klebeband noch intakt ist.

$V_{Luft}$ im Konvektionsteil	Bahngeschwindigkeit
$10 \text{ m/sec}$	$380 \text{ m/sec}$
$50 \text{ m/sec}$	$480 \text{ m/sec}$

**[0086]** Der Geschwindigkeitszuwachs betrug  $26,3 \text{ \%}$

### Beispiel № 5

**[0087]** Eine vernetzbare Siliconmischung wurde gemäß Beispiel № 3 auf eine  $70\mu$  starke, Corona vorbehandelte Polypropylenfolie aufgetragen. Die Mischung wurde mit  $100 \text{ ppm Pt}$  katalysiert und mit  $2,5 \text{ ‰}$  Äthylcyclohexanol inhibiert.

**[0088]** Die Düsen im konvektiven Teil des Trockners wurden, zum Unterschied des Beispiels № 2, gegen die Laufrichtung der Materialbahn gestellt. Ansonsten wurde so verfahren wie in Beispiel № 2.

**[0089]** Die zur Aushärtung des Silicons erreichten Bahngeschwindigkeiten betragen:

$$V_{Luft} = 20 \text{ m/sec} \quad V_{Bahn} = 85 \text{ m/min}$$

$$V_{Luft} = 30 \text{ m/sec} \quad V_{Bahn} = 100 \text{ m/min}$$

$$V_{Luft} = 40 \text{ m/sec} \quad V_{Bahn} = 118 \text{ m/min}$$

### Beispiel № 6

**[0090]** Es wurde verfahren gemäß Beispiel № 5, jedoch mit der Maßnahme, dass an der Stelle der sich verjüngenden Düse ein Trockner verwendet wurde, dessen Düsen für einen konvexen Einlauf und Auslauf der Luft sorgen und gegen die Laufrichtung der Materialbahn gestellt sind. Der Abstand zwischen Düse und

**[0091]** Bahn betrug  $2,5 \text{ cm}$ . wie in der Computersimulation dargestellt, erzeugt die Düse schon bei  $V_{Luft} = 20 \text{ m/sec}$  hohe Turbulenzen.

## EP 1 488 858 A2

[0092] Die zur Aushärtung des Silicons erreichten Geschwindigkeiten betragen:

$$V_{\text{Luft}} = 20 \text{ m/sec} \quad V_{\text{Bahn}} = 92 \text{ m/min}$$

$$V_{\text{Luft}} = 40 \text{ m/sec} \quad V_{\text{Bahn}} = 127 \text{ m/min}$$

### Beispiel N<sup>o</sup> 7

[0093] Es wurde verfahren wie in Beispiel N<sup>o</sup>2, jedoch mit der Maßnahme, dass in die zur Aushärtung des Silicons, 8m lange Trocknerstrecke mit Düsentrocknern zusätzlich 4 Quecksilbermitteldrucklampen eingebaut wurden. Die UV Lampen mit einer Leistung von 120 W/cm wurden vom Anfang der Trocknerstrecke, also hinter dem Konvektionsteil, im Abstand von 30 cm untereinander und im Abstand von 25 cm über die Materialbahn platziert.

[0094] Um eine Überhitzung des Substrates zu vermeiden, wurde die aus den Düsen entweichende Luft auf nur 80 °C erwärmt und zur Kühlung der UV Lampen verwendet. die Substratoberflächentemperatur betrug dann 120 °C. Die Luftgeschwindigkeit in der 8m langen Trocknerstrecke betrug am Düsenaustritt 20 m/sec. In dem 4 m langen vorgeschalteten Konvektivtrockner betrug die Luftgeschwindigkeit am Düsenaustritt 20 m/sec und wurde jeweils um 10 m/sec gesteigert. Zur vollständigen Aushärtung des Silicons konnten folgende Grenzgeschwindigkeiten gefahren werden:

$$V_{\text{Luft}} = 20 \text{ m/sec} \quad V_{\text{Bahn}} = 180 \text{ m/min}$$

$$V_{\text{Luft}} = 30 \text{ m/sec} \quad V_{\text{Bahn}} = 230 \text{ m/min}$$

$$V_{\text{Luft}} = 40 \text{ m/sec} \quad V_{\text{Bahn}} = 255 \text{ m/min}$$

### Beispiel N<sup>o</sup> 8

[0095] Es wurde verfahren wie in Beispiel N<sup>o</sup> 1, jedoch mit der Maßnahme, den gesamten Trockenkanal auf 114 °C - 118 °C (Substratoberflächentemperatur) zu erwärmen und das Silicon bei  $v = 100 \text{ m/min}$  auszuhärten. Die Luftgeschwindigkeit im gesamten Trockner betrug 30 m/sec. Die an der Siliconfolie gemessene extrahierbaren Bestandteile betragen über die Bahnbreite: 5,8%, 4,2%, 4,5%, 5,1%; im Durchschnitt 4,8%.

[0096] Der gleiche Versuch wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass die ersten zwei Segmente, das entspricht 4m Trocknerstrecke, mit den Düsen gemäß Beispiel N<sup>o</sup> 5 ausgestattet wurden. Die Temperatur in diesem Konvektionsabschnitt betrug 28°C und die Luftgeschwindigkeit 30 m/sec. Die Bahngeschwindigkeit wurde auf 100 m/min eingestellt.

[0097] Die an der Siliconfolie gemessenen extrahierbaren Anteile betragen über die Bahnbreite: 3,9%, 2,4%, 2,9%, 3,2% also 3,1% im Durchschnitt. Trotz der geringeren Temperaturbelastung lagen die Extractables um 1,7% niedriger.

### Beispiel N<sup>o</sup>9

[0098] Es wurde verfahren gemäß Beispiel N<sup>o</sup> 2, mit der Maßgabe, dass die Luft durch Schlitzdüsen 5 cm oberhalb der Materialbahn im  $\pm 45^\circ$  Winkel in Bahnaufrichtung geblasen wird. Die nächste darauf folgende Düse 5 cm oberhalb der Materialbahn im Abstand von 10 cm zur vorhergehenden Düse wurde  $\pm 45^\circ$  gegen die Bahnaufrichtung gestellt und damit die Luft wieder abgesaugt. Die ersten 4m des Trockners wurden als konvektiver Trocknerteil bei 28°C betrieben, die restlichen 8m des Trockners wurden zur Aushärtung des Silicons auf 120°C Düsenaustrittstemperatur entsprechend einer Folienoberflächentemperatur von 115°C gebracht.

[0099] Nach diesem Verfahren wurden folgende maximale Bahngeschwindigkeiten zur Aushärtung des Silicons erreicht.

$$V_{\text{Luft}} = 30 \text{ m/sec} \quad V_{\text{Bahn}} = 104 \text{ m/min}$$

$$V_{\text{Luft}} = 40 \text{ m/sec} \quad V_{\text{Bahn}} = 116 \text{ m/min}$$

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Vernetzung und Aushärtung von Kunststoffen auf einer laufenden Materialbahn **dadurch gekennzeichnet, dass** im ersten Abschnitt des Trockners alle Verunreinigungen niedermolekulare und inhibierend wirkenden Bestandteile aus dem Kunststoffpolymer/Polymermischung konvektiv im Luftstrom entfernt werden.
- 10 1. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Kunststoffpolymer um vernetzbare Siliconpolymere handelt.
- 15 2. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** alle inhibierend wirkenden Bestandteile aus dem Silicon weitgehend entfernt werden.
3. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Inhibitoren um Alkinole, Alkinolgemische, Malein/Fumarsäure Mono- und/oder Di-ester, und deren Gemische handelt und um Gemische aus Alkinole und Malein/Fumarsäureester.
- 20 4. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Beschichtungssiliconen um Formulierungen, mit und ohne Controlled Release Additiv, handelt.
- 25 6. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aushärtung des Silicons in der inhibitorfreien/-armen Zone beginnt.
7. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konvektionszone bei Raumtemperatur, durch Kühlen, oder bei erhöhter Temperatur betrieben wird.
- 30 8. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwangskonvektion bei hohen Luftgeschwindigkeiten durchgeführt wird, die bis zur Grenze des Verblasens des aufgetragenen Kunststoffes reicht.
9. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** das Austragen inhibierend wirkender Bestandteile durch hohe Luftturbulenzen an der Grenzfläche des Kunststoffüberzugs erfolgt.
- 35 10. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anordnung der Düsen zur Materialbahn und die geometrische Form zur Erzeugung höchster Turbulenzen am PC simuliert und auf die Praxis übertragen wird.
11. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** der konvektiv wirkende Luftstrom gegen die Materialbahn, senkrecht zur Materialbahn oder in Laufrichtung zur Materialbahn, verwirbelt wird.
- 40 12. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anstellwinkel der Düsen zur Materialbahn während des Prozesses kontinuierlich geändert wird.
13. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** der konvektiv wirkende Luftstrom sofort abgesaugt wird.
- 45 14. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Erzielung höchster Turbulenzen, Düsen mit konvexem Luft-einlauf und Luftauslauf verwendet werden.
15. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** im Konvektionsteil zur Aufrechterhaltung der Turbulenzen zwischen Luftzufuhr und Absaugung vertikal verstellbare Rückhaltebleche angebracht werden.
- 50 16. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich beim Substrat um alle siliconisierbaren Rohpapiere mit allen Flächengewichten handelt.
17. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich beim Substrat um alle siliconisierbare Folien mit allen Flächengewichten handelt.
- 55 18. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich beim Substrat um kunststoffüberzogene Papiere handelt, die sowohl einseitig als auch beidseitig mit einem Kunststoffilm überzogen worden sind.
19. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich beim Substrat um Papiere Kunststoffgewebe, Textilien und

Vliese aller Art handelt.

5 **20. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass** es sowohl beim Inline-Prozess als auch beim Offline-Prozess zur Anwendung kommt.

**21. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass** die im Konvektionsteil eingebauten Düsen sowohl durchgehende Breitschlitzdüsen sind, oder solche, die über die ganze Länge mit verstellbaren Einzeldüsen ausgestattet sind, um jede Zone der Bahn mit einem eigenen Luftstrom zu versehen.

10 **22. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass** zur Erzeugung hoher Turbulenzen zum Austragen der inhibierend wirkenden Bestandteile mehrere Gebläse eingesetzt werden.

**23. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass** zur Aushärtung der Kunststoffe und der Silicone, der Konvektionsteil gemeinsam mit einem Schwebetrockner betrieben wird.

15 **24. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass** der Konvektionsteil vor dem Schwebetrockner angebracht wird.

**25. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass** zur Aushärtung der Kunststoffe und der Silicone, der Reaktionsteil mit energiereichen Strahlern betrieben wird.

20 **26. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass** die energiereichen Strahler UVund/oder IR-Strahler sind.

**27. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass** der Konvektionsteil vor den Strahlern angebracht wird.

25 **28. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass** der Konvektionsteil vor einem Thermotrockenkanal mit integrierten Strahlern betrieben wird.

30

35

40

45

50

55