

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. Juli 2001 (26.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/53390 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 5/18, Günther [DE/DE]; Bachstrasse 7, 65232 Taunusstein (DE).  
C08K 5/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00176

(74) Anwälte: ZOUNEK, Nikolai usw.; Patentanwaltskanzlei Zounek, Industriepark Kalle-Albert, Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Januar 2001 (10.01.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
100 02 152.2 20. Januar 2000 (20.01.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH [DE/DE]; Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MURSCHELL, Ursula [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 11, 55283 Nierstein (DE). KERN, Ulrich [DE/DE]; Wilhelm-von-Erlanger-Strasse 23, 55218 Ingelheim (DE). CRASS,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

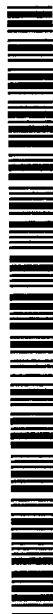
(54) Title: AMORPHOUS, TRANSPARENT TINTED, THERMOFORMABLE FILM WHICH ABSORBS UV-LIGHT, A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: AMORPHE, TRANSPARENT EINGEFÄRBTE, UV-LICHT ABSORBIERENDE, THERMOFORMBARE FOLIE, EIN VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an amorphous, transparent tinted, thermoformable film which absorbs UV-light, consisting of a crystallisable thermoplastic whose thickness ranges between 30 and 1000 µm, to a method for the production thereof and to the use of the same. The film contains at least one UV-absorber which can be dissolved in the thermoplastic and a soluble dye. Said film is characterised by excellent optical characteristics, a high level of light transmission in the wavelength range ≥ 400 nm and by the absorption of short-wave UV-light in the wavelength range below 380 nm.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine amorphe, transparent eingefärbte, UV-Licht absorbierende, thermoformbare Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplast, deren Dicke im Bereich von 30 bis 1000 µm liegt, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Die Folie enthält mindestens einem im Thermoplast löslichen UV-Absorber und einen löslichen Farbstoff und zeichnet sich durch gute optische Eigenschaften, eine hohe Lichttransmission im Wellenlängenbereich von ≥ 400 nm und durch die Absorption des kurzwelligeren UV-Lichtes im Wellenlängenbereich von kleiner 380 nm aus.

WO 01/53390 A1



- 1 -

Amorphe, transparent eingefärbte, UV-Licht absorbierende, thermoformbare Folie, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft eine amorphe, transparent eingefärbte, UV-Licht absorbierende thermoformbare Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 30 bis 1000  $\mu\text{m}$  liegt, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Die Folie enthält mindestens einen im Thermoplasten löslichen Farbstoff und einen löslichen UV-Absorber und zeichnet sich durch gute optische Eigenschaften, eine hohe Lichttransmission im Wellenlängenbereich von  $\geq 400$  nm, vorzugsweise 420 bis 800 nm, durch eine wirtschaftliche Thermoformbarkeit und durch die Absorption des kurzwelligen UV-Lichtes im Wellenlängenbereich von kleiner 380 nm aus.

Transparente und transparent eingefärbte Polycarbonat (PC)-, Polymethylmethacrylat (PMMA)-, Polyvinylchlorid (PVC)- und Polyethylenterephthalat (PET)-Platten mit Dicken größer 1 mm sind hinreichend bekannt. Diese Platten sind unwirtschaftlich auf nur langsam laufenden Maschinen herstellbar. Die Platten sind unflexibel, lassen sich nicht aufwickeln, sind nur als Meterware und mit Schutzfolie beschichtet, lieferbar. Der Transport dieser riesigen Platten ist unwirtschaftlich. Daneben zeigen diese Platten eine niedrige Lichttransmission, d. h. sie sind trüb, und eine unbefriedigende optische Oberflächenqualität. Die Platten sind nicht mit Antiblock- und Gleitmittel ausgerüstet, so dass sie während des Produktionsprozesses an Walzen haften und somit Defekte an der Oberfläche zeigen. Die Platten sind nur als Zuschnitt und unter unwirtschaftlichen Bedingungen thermoformbar.

Transparente Folien sind ebenfalls bekannt. Die Folien sind in der Regel orientiert und besitzen damit eine Kristallinität zwischen 30 und 50 %. Bei diesen Folien handelt es sich um kristalline oder teilkristalline Gebilde. Des Weiteren absorbieren diese Folien

nicht das kurzwellige, aggressive UV-Licht. Ab einer Wellenlänge von 280 nm lassen diese Folien das UV-Licht durch.

Die Folien enthalten keinen löslichen Farbstoff.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

10 Gegenstand der Erfindung ist daher eine amorphe, transparent eingefärbte, UV-Licht absorbierende, thermoformbare Folie mit einer Dicke im Bereich von 30 µm bis 1000 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält und die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie zusätzlich mindestens einen im Thermoplast löslichen UV-Stabilisator und mindestens einen löslichen Farbstoff enthält, ferner ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

15 Die Folie gemäß der Erfindung weist sowohl gute optische Eigenschaften und eine hohe Lichttransmission im Wellenlängenbereich von  $\geq 400$ , vorzugsweise 420 bis 800 nm auf, besitzt eine Barriere gegen das kurzwellige, aggressive UV-Licht im Wellenlängenbereich von  $< 380$  nm und verbindet in Kombination eine hohe UV-Stabilität mit  
20 einem farbigen Erscheinungsbild, das werbewirksam genutzt werden kann.

Zu den guten optischen Eigenschaften zählten beispielsweise eine hohe Lichttransmission, eine niedrige Trübung, ein hoher Oberflächenglanz und eine homogene transparente Einfärbung.

25 Thermoformbarkeit bedeutet, dass sich die Folie auf handelsüblichen Tiefziehmaschinen ohne unwirtschaftliches Vortrocknen zu komplexen und großflächigen Formkörpern tiefziehen bzw. thermoformen läßt.

Ein hohe UV-Stabilität bedeutet, dass die Folie und die daraus hergestellten Formkörper durch Sonnenlicht oder andere UV-Strahlung extrem wenig geschädigt werden, so dass sie sich für Außenanwendungen und kritische Innenanwendungen eignen. Die Folie oder der Formkörper soll bei mehrjähriger Außenanwendung nicht vergilben und keine Risse oder Versprödung der Oberfläche zeigen.

5

Eine Barriere gegen UV-Licht bedeutet, dass die Folie die aggressiven kurzwelligen Strahlungen, die beispielsweise für die Fettoxidation bei Lebensmitteln verantwortlich sind, im Wellenlängenbereich  $< 380$  nm komplett absorbiert.

10

Die Folie gemäß der Erfindung enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare beziehungsweise teilkristalline Thermoplaste sind beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylennaphthalat, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.

15

Erfindungsgemäß versteht man unter kristallisierbarem Polyester kristallisierbare Homopolymere, kristallisierbare Copolymere, kristallisierbare Compounds (Mischungen), kristallisierbares Rezyklat und andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

20

Die Folie gemäß der Erfindung kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein. Sie kann ebenfalls mit diversen Copolyestern oder Haftvermittlern beschichtet sein. Die Folie enthält zwecks wirtschaftlicher Herstellung die für Folien üblichen Antiblock- und Gleitmittel.

25

Sie enthält mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel, wobei die Konzentration des UV-Stabilisators vorzugsweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.

Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, leitet bei Thermoplasten Abbauvorgänge ein, als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild infolge von Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Die Inhibierung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt sind.

Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360 nm UV-Licht zu absorbieren, ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beträchtlich zu und ist unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt zwischen 280 und 300 nm.

In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettenspaltungen, jedoch keine Vernetzungen beobachtet. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren stellen die mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photolyse der Estergruppen müssen noch Oxidationsreaktionen in Erwägung gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge haben.

Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffabspaltung in  $\alpha$ -Stellung der Estergruppen zu Hydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten sowie zu damit verbundenen Kettenspaltungen führen (H. Day, D. M. Wiles: J. Appl. Polym. Sci 16, 1972, Seite 203).

UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber als Lichtschutzmittel sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus

eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für transparente Folien ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen. Für transparente, matte Folien sind nur organische und metallorganische Verbindungen geeignet, die dem zu stabilisierenden Thermoplasten keine oder nur eine extrem geringe Farbe oder Farbänderung verleihen, d. h. die in dem Thermoplasten löslich sind.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind UV-Stabilisatoren, die mindestens 70 %, vorzugsweise 80 %, besonders bevorzugt 90%, des UV-Lichtes im Wellenlängenbereich von 180 nm bis 380 nm, vorzugsweise 280 bis 350 nm absorbieren. Diese sind insbesondere geeignet, wenn sie im Temperaturbereich von 260 bis 300 °C thermisch stabil sind, d. h. sich nicht zersetzen und nicht zur Ausgasung führen. Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine, wobei die 2-Hydroxybenzotriazole und die Triazine bevorzugt sind.

Ferner enthält die amorphe Folie gemäß der Erfindung einen im Thermoplast löslichen Farbstoff, wobei die Konzentration des löslichen Farbstoffs vorzugsweise im Bereich von 0,1 Gew.-% und 20,0 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.

Unter löslichen Farbstoff versteht man Substanzen, die im Polymeren molekular gelöst sind (DIN 55949).

Die farbliche Veränderung der amorphen Folie beruht auf der wellenlängenabhängigen Absorption und/oder Streuung des Lichtes. Farbstoffe können Licht nur absorbieren,

aber nicht streuen, da eine bestimmte Teilchengröße die physikalische Voraussetzung für eine Streuung ist.

5 Bei der Einfärbung mit Farbstoff handelt es sich um einen Lösungsprozess. Als Ergebnis dieses Lösungsprozesses ist der Farbstoff molekular beispielsweise in dem kristallisierbaren Thermoplasten gelöst. Derartige Einfärbungen werden als transparent, durchscheinend, transluzent oder opal bezeichnet.

10 Von den verschiedenen Klassen der löslichen Farbstoffe werden besonders die fett- und aromatenlöslichen Farbstoffe bevorzugt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Azo- und Anthrachinonfarbstoffe. Sie eignen sich insbesondere z.B. zur Einfärbung von PET, da aufgrund der hohen Glasübergangstemperaturen von PET die Migration des Farbstoffes eingeschränkt ist.

15 (Literatur J. Koerner: Lösliche Farbstoffe in der Kunststoffindustrie in "VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik.": Einfärben von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf 1975).

20 Geeignete lösliche Farbstoffe sind beispielsweise: C.I.Solventgelb 93 (ein Pyrazolonderivat), C.I.Solventgelb 16 (ein fettlöslicher Azofarbstoff), Fluorolgrüngold (ein fluoreszierender polycyclischer Farbstoff), C.I.Solventrot 1 (ein Azofarbstoff), Azofarbstoffe wie Thermoplastrot BS, Sudanrot BB, C.I.Solventrot 138 (ein Anthrachinonderivat), fluoreszierende Benzopyranfarbstoffe wie Fluorolrot GK und Fluorolorange GK, C.I.Solventblau 35 (ein Anthrachinonfarbstoff), C.I.Solventblau 15:1 (ein Phthalocyaninfarbstoff) und viele andere.

25 Geeignet sind auch Mischungen von zwei oder mehreren dieser löslichen Farbstoffe.

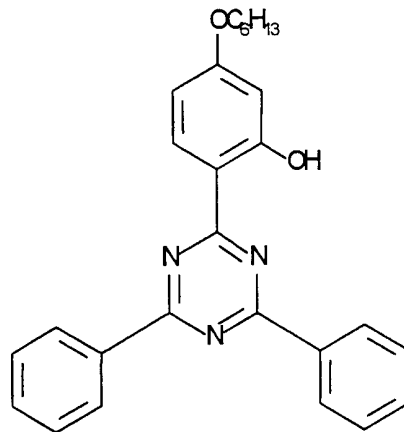
Erfindungswesentlich ist, dass der kristallisierbare Thermoplast ein Diethylenglykolgehalt von  $\geq 1,0$  Gew.%, vorzugsweise  $\geq 1,2$  Gew.%, insbesondere  $\geq 1,3$  Gew.% und/oder ein Polyethylenglykolgehalt von  $\geq 1,0$  Gew.%, vorzugsweise  $\geq 1,2$  Gew.%,

- 7 -

insbesondere  $\geq 1,3$  Gew.-% und/oder ein Isophthalsäuregehalt von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% aufweist.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Folie 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol der Formel

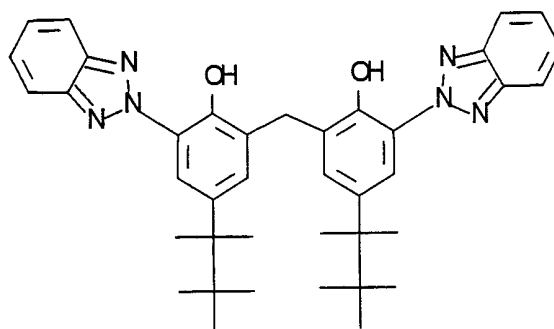
10



15

oder 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2,2-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-phenol) der Formel

20



25

In einer bevorzugten Ausführungsform können auch Mischungen dieser beiden UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser beiden UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration an



Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an kristallisierbarem Polyethylenterephthalat, liegt.

5 Es ist völlig überraschend, dass der Einsatz der obengenannten UV-Stabilisatoren in Verbindung mit dem löslichen Farbstoff in Folien zu dem gewünschten Ergebnis führt.

Werden andere handelsübliche UV-Stabilisatoren eingesetzt, die das UV-Licht absorbieren und im allgemeinen somit Schutz bieten, wird aber festgestellt, dass

- 10 - die Folie nach Bewitterung schnell gelb und somit der Farbton verschoben wird,
- der UV-Stabilisator eine mangelnde thermische Stabilität hat und sich bei Temperaturen zwischen 200 °C und 240 °C zersetzt oder ausgast ,
- große Mengen (ca. 10 bis 15 Gew.-%) UV-Stabilisator eingearbeitet werden müssen, damit das UV-Licht absorbiert wird und die Folie nicht geschädigt wird.

15 Bei diesen hohen Konzentrationen weist die Folie schon nach der Herstellung ein gelbes Erscheinungsbild auf, bei Gelbwertunterschieden (YID) um die 25. Des Weiteren werden die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst .

20 Daher war es mehr als überraschend, dass bereits mit niedrigen Konzentrationen des UV-Stabilisators, der gemäß der Erfindung eingesetzt wird, sowie dem Einsatz des löslichen Farbstoffs ein hervorragender UV-Schutz erzielt wurde. Sehr überraschend war, dass sich bei diesem hervorragenden UV-Schutz

- der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht-stabilisierten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert,
- 25 - keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen einstellten, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist und ein ausgezeichnetes Profil und eine ausgezeichnete Planlage hat,
- sich die UV-stabilisierte Folie durch eine hervorragende Laufsicherheit auszeichnet, so dass sie verfahrenssicher und stabil auf high speed film lines bis

zu Geschwindigkeiten von 120 m/min produktions sicher hergestellt werden kann.

Damit ist die Folie auch wirtschaftlich rentabel.

5

Außerdem war sehr überraschend, dass die Folie das aggressive, kurzwellige Licht im Wellenlängenbereich bis 380 nm, vorzugsweise bis 360 nm absorbiert, d. h. nicht durchlässt.

10 Des Weiteren ist sehr überraschend, dass auch das Regenerat wieder einsetzbar ist, ohne den Farbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

Mindestens eine Oberflächenschicht kann mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, Ethyl-Vinylalkohol, Polyvinylalkohol oder Polyvinylidendichlorid beschichtet oder bedampft  
15 sein, wobei Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer bevorzugt ist. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Dicke der Barrierschicht im Bereich von 10 nm bis 8000 nm insbesondere von 30 bis 4000 nm.

Die Sperrschicht dient als Gas-, insbesondere Sauerstoff- oder Aroma-Barriere und  
20 besitzt eine Sauerstoffdurchlässigkeit von  $\leq 10 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{bar})$ . Sie ist auf der Basis von einem Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren mit einem Ethylengehalt von 15 - 60 Mol-% und einem Verseifungsgrad von mindestens 90 Mol-%, vorzugsweise größer als 96 Mol-%, insbesondere etwa 99 Mol-%, aufgebaut. Zu diesen Copolymeren gehören z.  
B. Ethylen-Propylen-Vinylalkohol-Copolymere sowie Umsetzungsprodukte von Ethylen-  
25 Vinylalkohol-Copolymeren mit niederen Aldehyden oder Ketonen, wie sie in der DE-OS 29 31 035 oder der US PS 4,212, 956 beschrieben sind.

Die Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere können bei der Extrusion Wasser enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%. Zu Erzielung eines hohen

Orientierungseffektes und damit einer guten Gasbarriere ist es jedoch vorzuziehen, wenn der Wassergehalt kleiner als 5 % ist, vorzugsweise unter 3,5 %, insbesondere sogar unter 2 Gew.-% liegt oder gegen Null geht.

5 Die Sperrschicht auf Basis von Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren kann zur Reduzierung der Kristallinität monomere, oligomere oder polymere Substanzen enthalten. Die jeweils zugesetzte Menge richtet sich nach der Verträglichkeit, d. h. der Einarbeitbarkeit und Mischbarkeit mit der Hauptkomponente sowie dem Einfluß auf die Sauerstoffdurchlässigkeit.

10

Beispiele für derartige Produkte sind hydroxyl- und carbonylgruppenhaltige Substanzen wie Trimethylolpropan, Neopentylglykol und Polyethylenglykole sowie insbesondere Substanzen, die ihrerseits bereits Barriereigenschaften haben, z. B. Polyvinylalkohol oder Polyamide, wobei Mischungen aus Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren und 10 bis 15 50 Gew.-% Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von > als 80, insbesondere größer/gleich 88 Mol-%, und einer Viskosität von  $0,4 \cdot 10^{-2}$  bis  $4 \cdot 10^{-2}$ , insbesondere  $0,4 \cdot 10^{-2}$  bis  $1 \cdot 10^{-2}$  Pa · s besonders vorteilhaft sind.

20

Die Sperrschicht auf Basis von Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren kann weitere, die Haftung zu den angrenzenden Schichten fördernde Zusätze in Form von monomeren, oligomeren oder polymeren Substanzen enthalten.

25

Unter amorpher Folie werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Folien verstanden, die, obwohl der kristallisierbare Thermoplast eine Kristallinität von 20 % bis 65 %, vorzugsweise von 30 % bis 50 % besitzt, nicht kristallin sind. Nicht kristallin, d. h. im wesentlichen amorph, bedeutet, dass der Kristallinitätsgrad im allgemeinen unter 5 %, vorzugsweise unter 2 % liegt. Eine derartige Folie liegt im wesentlichen im unorientierten Zustand vor.

Der Thermoformprozeß umfaßt in der Regel die Schritte Vortrocknen, Aufheizen, Formen, Abkühlen, Entformen, Tempern. Beim Thermoformprozeß wurde festgestellt, dass sich die Folien gemäß der Erfindung ohne vorheriges Vortrocknen überraschen-  
5 derweise tiefziehen lassen. Dieser Vorteil im Vergleich zu tiefziehfähigen Polycarbonat- oder Polymethylmethacrylat-Folien, bei denen Vortrocknungszeiten von 10 - 15 Stunden, je nach Dicke bei Temperaturen von 100 °C bis 120 °C erforderlich sind, reduziert drastisch die Kosten des Umformprozesses. Daneben war sehr überraschend, dass die Detailwiedergabe des Formkörpers hervorragend ist. Die Folie kann auch  
beispielsweise als Rollenware dem Thermoformprozess zugeführt werden.

10

Der Oberflächenglanz gemessen nach DIN 67530 (Messwinkel 20°), ist größer als 120, vorzugsweise größer als 140, die Lichttransmission  $L^*$ , gemessen nach ASTM D 1003, beträgt mehr als 82 %, vorzugsweise mehr als 84 % und die Trübung der Folie, gemessen nach ASTM D 1003, beträgt weniger als 10 %, vorzugsweise weniger als 8  
15 %, welches für die erzielte UV-Stabilität überraschend gut ist.

Die Standardviskosität SV (DCE) des Thermoplasten gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt bei 600 bis 1000, vorzugsweise bei 700 bis 900.

20

Es war mehr als überraschend, dass sich die Folien gemäß der Erfindung durch ein im Vergleich zum Standardthermoplast höheren Diethylenglykolgehalt und/oder Polyethylenglykolgehalt und/oder IPA-Gehalt wirtschaftlich auf handelsüblichen Tiefziehenanlagen thermoformen lassen und eine hervorragende Detailwiedergabe liefern.

25

Die transparent eingefärbte Thermoplast-Folie, die mindestens einen UV-Stabilisator und einen Farbstoff enthält, kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein.

In der mehrschichtigen Ausführungsform ist die Folie aus mindestens einer Kernschicht und mindestens einer Deckschicht aufgebaut, wobei insbesondere ein dreischichtiger

A-B-A oder A-B-C Aufbau bevorzugt ist. Im mehrschichtigen Fall kann eine der beiden Deckschichten, die coronabehandelt sein können, mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, Ethyl-Vinylalkohol, Polyvinylalkohol oder Polyvinylidendichlorid bedampft sein. Die Deckschichten sind mit den für Thermoplastfolien üblichen Antiblockmitteln und/oder  
5 Gleitmitteln rezepturiert.

Für diese Ausführungsform ist es wesentlich, dass z.B. der Thermoplast der Kernschicht eine ähnliche Standardviskosität besitzt wie der Thermoplast der Deckschicht (en), die an die Kernschicht angrenzt (angrenzen).  
10

In einer besonderen Ausführungsform können die Deckschichten auch aus einem Polyethylenaphthalat - Homopolymeren oder aus einem Polyethylenterephthalat-Polyethylenaphthalat - Copolymeren oder Compound bestehen.

15 In dieser Ausführungsform haben die Thermoplaste der Deckschichten ebenfalls eine ähnliche Standardviskosität wie der Thermoplast der Kernschicht.

In der mehrschichtigen Ausführungsform ist der UV-Stabilisator und der Farbstoff vorzugsweise in der bzw. den Deckschichten enthalten. Jedoch kann nach Bedarf auch  
20 die Kernschicht mit UV-Stabilisatoren und Farbstoff ausgerüstet sein.

Anders als in der einschichtigen Ausführungsform bezieht sich hier die Konzentration des oder der Stabilisatoren und die Konzentration des oder der Farbstoffe auf das Gewicht des Thermoplasten in der mit UV-Stabilisator(en) und Farbstoffe ausgerüsteten  
25 Schicht.

Ganz überraschend haben Bewitterungsversuche nach der Testspezifikation ISO 4892 mit dem Atlas CI65 Weather Ometer gezeigt, dass es im Falle einer dreischichtigen

Folie durchaus ausreichend ist, die 0,5 µm bis 10 µm dicken Deckschichten mit UV-Stabilisatoren auszurüsten, um eine verbesserte UV-Stabilität zu erreichen.

5 Dadurch werden die mit der bekannten Koextrusionstechnologie hergestellten mehrschichtigen Folien gemäß der Erfindung im Vergleich zu den komplett UV-stabilisierten Monofolien wirtschaftlich interessant, da deutlich weniger UV-Stabilisator zu einer vergleichbaren UV-Stabilität benötigt werden.

10 Die Folie kann auch mindestens einseitig mit einer kratzfesten Beschichtung, mit einem Copolyester oder mit einem Haftvermittler versehen sein.

15 Bewitterungstests haben ergeben, dass die Folien gemäß der Erfindung selbst bei Bewitterungstests nach hochgerechnet 5 bis 7 Jahren Außenanwendung im allgemeinen keine Vergilbung oder Farbänderung in Richtung gelb, keine Versprödung, keinen Glanzverlust der Oberfläche und keine Rißbildung an der Oberfläche aufweisen.

20 Bei der Herstellung der Folie wurde festgestellt, dass sich die UV-stabilisierte Folie verfahrenssicher produzieren lässt. Des Weiteren wurden keinerlei Ausgasungen des UV-Stabilisators im Produktionsprozess gefunden, was erfindungswesentlich ist, da die meisten UV-Stabilisatoren bei Extrusionstemperaturen über 260 C störende, unangenehme Ausgasungen zeigen und damit untauglich sind.

25 Des Weiteren ist die Folie gemäß der Erfindung ohne Umweltbelastung und ohne merklichen Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos rezyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Artikel eignet.

Für das Thermoformen haben sich folgende Verfahrensparameter im allgemeinen als geeignet erwiesen :

<b>Verfahrensschritt</b>	<b>Folie gemäß der Erfindung</b>
Vortrocknen	nicht erforderlich
Temperatur der Form      °C	100 bis 140
Aufheizzeit pro 10 µm Foliendicke	< 5 sec pro 10 µm Foliendicke
5 Folientemperatur beim Verformen °C	100 bis 160
Möglicher Verstreckfaktor	1,5 bis 4,0
Detailwiedergabe	hervorragend
Schrumpf (Schwindung)    %	< 1,5

10 Da die Folie auch das kurzwellige UV-Licht im Wellenbereich von 260 nm bis 360 nm, insbesondere bis 380 nm absorbiert, bietet die Folie eine Barriere gegen das aggressive kurzwellige Licht, das z. B. die gefürchtete Fettoxydation bei Lebensmitteln verursacht. Folglich eignet sich die erfindungsgemäße Folie hervorragend als Verpackungsfolie für empfindliche Güter auf Verpackungsmaschinen im vertikalen und

15 horizontalen Bereich (vFFs und hFFs-Maschinen).

Des Weiteren eignet sich die Folie als Verbundfolie, wobei der Verbund aus der Folie gemäß der Erfindung gegebenenfalls mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, Ethyl-Vinylalkohol, Polyvinylalkohol oder Polyvinylidendichlorid -Beschichtung und einer

20 zweiten Folie besteht. Diese zweite Folie kann z.B. ebenfalls eine UV-stabile Thermoplastfolie, eine Standardthermoplastfolie oder eine Polyolefinfolie sein.

Die zweite Folie kann einschichtig oder mehrschichtig und kann wie die erste UV-stabile Folie amorph, d. h. unorientiert sein und kann mindestens eine Siegelschicht haben.

25 Der zweite Film kann mit oder ohne Klebstoff mit der ersten erfindungsgemäßen UV-stabilen Barrierefolie verbunden sein.

Die Dicke dieser zweiten Folie liegt vorzugsweise im Bereich von 30 bis 500 µm.

Die Verbundfolie erhält man im allgemeinen durch Aufeinanderlaminiieren oder Kaschieren der beiden Folien mit oder ohne dazwischenliegender Klebstoffschicht, indem man diese zwischen auf 30 °C bis 90 °C temperierten Walzen durchleitet.

5 Die beiden Folien können beispielsweise mit oder ohne Klebstoffschicht durch ein Laminierverfahren miteinander verbunden werden. Es ist aber beispielsweise auch möglich, die zweite, transparent eingefärbte Schicht auf die erste, beschichtete Schicht durch In-line-Beschichtung (Schmelzextrusion auf eine bestehende Schicht) aufzubringen.

10

Bei Verwendung von Klebstoffen werden diese auf eine Folienoberfläche nach bekannten Verfahren aufgebracht, insbesondere durch Auftragen aus Lösungen oder Dispersionen in Wasser oder organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen haben hierbei gewöhnlich eine Klebstoffkonzentration von 5 bis 40 Gew.-%, um auf dem Film eine  
15 Klebstoffmenge von 1 bis 10 g/m<sup>2</sup> zu ergeben.

20

Als besonders zweckmäßig haben sich Klebstoffe erwiesen, die aus thermoplastischen Harzen, wie Celluloseestern und -ethern, Alky- und Acrylestern, Polyamiden, Polyurethanen oder Polyestern, oder aus hitzehärtbaren Harzen, wie Epoxidharzen, Harnstoff/Formaldehyd-, Phenyl/Formaldehyd- oder Melamin/- Formaldehyd-Harzen, oder aus synthetischen Kautschuken bestehen.

25

Als Lösungsmittel für den Klebstoff eignen sich z.B. Kohlenwasserstoffe, wie Ligroin und Toluol, Ester, wie Ethylacetat, oder Ketone, wie Aceton und Methylethylketon.

Die Herstellung der Folie gemäß der Erfindung kann beispielsweise nach bekannten Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.



Erfindungsgemäß kann das Lichtschutzmittel und der lösliche Farbstoff bereits beim Thermoplast-Rohstoffhersteller zudosiert werden oder bei der Folienherstellung in den Extruder dosiert werden.

- 5 Bevorzugt ist die Zugabe des Lichtschutzmittels und des Farbstoffs über die Masterbatch-Technologie. Hierbei werden die Zusätze zunächst in einem festen Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterialien kommen der Thermoplast selbst, z. B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten ausreichend verträglich sind, in Frage. Nach der Zudosierung zu dem Thermoplasten für die Folienherstellung schmelzen die Bestandteile des Masterbatches während  
10 der Extrusion und werden so in dem Thermoplasten gelöst.

Die Konzentrationen der einzelnen Additive neben dem Thermoplast im Masterbatch betragen:

- 15 UV-Absorber 2,0 bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 30,0 Gew.-%, optischer Aufheller 0,05 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-% und löslicher Farbstoff 1,0 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 15,0 Gew.-%, wobei die Summe der Bestandteile stets 100 Gew.-% beträgt.
- 20 Wichtig bei der Masterbatch-Technologie ist, dass die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so dass eine homogene Verteilung und damit eine homogene UV-Stabilisierung erfolgen kann.
- 25 Die Folien gemäß der Erfindung können nach dem Extrusionsverfahren aus einem Thermoplastrohstoff mit gegebenenfalls weiteren Rohstoffen, dem UV-Stabilisator, dem Farbstoff und/oder weiteren üblichen Additiven in üblicher Menge von 0,1 bis maximal 10,0 Gew.-% sowohl als Monofolien als auch als mehrschichtige, gegebenenfalls koextrudierte Folien mit gleichen oder unterschiedlich ausgebildeten Oberflächen

hergestellt werden, wobei eine Oberfläche beispielsweise pigmentiert ist und die andere Oberfläche kein Pigment enthält. Ebenso können eine oder beide Oberflächen der Folie nach bekannten Verfahren mit einer üblichen funktionalen Beschichtung versehen werden.

5  
Die Polymere bzw. Rohstoffgemische werden einem Extruder bzw. bei mehrschichtigen Folien mehreren Extrudern zugeführt. Etwa vorhandene Fremdkörper oder Verunreinigungen lassen sich aus der Polymerschmelze vor der Extrusion abfiltern. Die Schmelze(n) werden dann in einer Monodüse bzw. im mehrschichtigen Fall in einer  
10 Mehrschichtdüse zu flachen Schmelzefilmen ausgeformt und im mehrschichtigen Fall übereinander geschichtet. Anschließend wird der Monofilm oder der Mehrschichtfilm mit Hilfe einer Kühlwalze abgeschreckt und als weitgehend amorphe, d.h. unorientierte Folie verfestigt. Anschließend wird die abgekühlte, amorphe Folie gesäumt und aufgewickelt.

15  
Die Folie kann weiterhin auf mindestens einer ihrer Oberflächen beschichtet werden, so dass die Beschichtung auf der fertigen Folie eine Dicke von 5 bis 100 nm, bevorzugt 20 bis 70 nm, insbesondere 30 bis 50 nm aufweist. Die Beschichtung wird bevorzugt in-line aufgebracht, d. h. während des Folienherstellprozesses, zweckmäßigerweise  
20 nach der Verfestigung. Besonders bevorzugt ist die Aufbringung des "Reverse gravure-roll coating"-Verfahrens, bei dem sich die Beschichtungen äußerst homogen in den genannten Schichtdicken auftragen lassen. Die Beschichtungen werden bevorzugt als Lösung, Suspension oder Dispersion aufgetragen, insbesondere als wässrige Lösung, Suspensionen oder Dispersionen. Die genannten Beschichtungen verleihen der  
25 Folienoberfläche eine zusätzliche Funktion beispielsweise wird die Folie dadurch siegelfähig, bedruckbar, metallisierbar, sterilisierbar, antistatisch oder verbessern z.B. die Aromabarriere oder ermöglichen die Haftung zu Materialien, die ansonsten nicht auf der Folienoberfläche haften würden (z.B. fotografische Emulsion).

Beispiele für Stoffe/Zusammensetzungen, die eine zusätzliche Funktionalität verleihen sind:

Acrylate, wie sie z.B. beschrieben sind in der WO 94/13 476, Ethylvinylalkohole, PVDC, Wasserglas ( $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ ), hydrophilische Polyester (5-Natriumsulfoisophthalsäurehaltige  
5 PET/IPA Polyester wie sie z.B. beschrieben sind in der EP-A-0 144 878, US-A-  
4,252,885 oder EP-A-0 296 620, Vinylacetate wie sie z.B. beschrieben sind in der WO  
94/13 481, Polyvinylacetat, Polyurethane, Alkali- oder Erdalkalisalze von  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{18}$ -  
Fettsäure, Butadiencopolymere mit Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Methacrylsäure,  
Acrylsäure oder deren Ester.

10

Die genannten Stoffe/Zusammensetzungen werden als verdünnte Lösung, Emulsion  
oder Dispersion, vorzugsweise als wässrige Lösung, Emulsion oder Dispersion auf eine  
oder beide Folienoberflächen aufgebracht und anschließend das Lösungsmittel  
verflüchtigt. Werden die Beschichtungen in-line aufgebracht, reicht gewöhnlich eine  
15 Temperaturbehandlung nach der Verfestigung aus, um das Lösungsmittel zu  
verflüchtigen und die Beschichtung zu trocknen. Die getrockneten Beschichtungen  
haben dann die erwähnten gewünschten Schichtdicken.

15

Des Weiteren können die Folien - vorzugsweise in einem off-line-Verfahren mit Metallen  
20 wie Aluminium oder keramischen Materialien wie  $\text{SiO}_x$  oder  $\text{Al}_x\text{O}_y$  beschichtet werden.  
Dies verbessert insbesondere ihre Gasbarriereigenschaften.

20

Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die  
Folie gemäß der Erfindung hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendun-  
25 gen, beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als  
Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im  
Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, für  
Thermoanwendungen jeder Art, als Verpackungsfolie für empfindliche und werbewirk-  
same Produkte.

25

Aufgrund der guten UV-Stabilität eignet sich die Folie ebenfalls für Außenanwendungen, z. B. für Gewächshäuser, im Werbesektor, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile.

- 5 In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen erfolgt die Messung der einzelnen Eigenschaften gemäß den folgenden Normen bzw. Verfahren.

### **Meßmethoden**

10 **DEG-Gehalt/PEG-Gehalt/IPA-Gehalt**

Der DEG-/PEG-/IPA-Gehalt wird gaschromatografisch nach Verseifung in methanolischer KOH und Neutralisation mit wässrigem HCl bestimmt.

### **Oberflächenglanz**

- 15 Der Oberflächenglanz wird bei einem Messwinkel von 20° nach DIN 67530 gemessen.

### **Lichttransmission**

Unter der Lichttransmission ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

- 20 Die Lichttransmission wird mit dem Messgerät "® Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

### **Trübung**

- 25 Trübung ist der prozentuale Anteil des durchgelassenen Lichtes, der vom einfallenden Lichtbündel im Mittel um mehr als 2,5° abweicht. Die Bildschärfe wird unter einem Winkel kleiner als 2,5° ermittelt.

Die Trübung wird mit dem Messgerät "Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

### **Oberflächendefekte**

Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

5

### **SV (DCE), IV (DCE)**

Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53726 in Dichloressigsäure gemessen.

10 Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität (SV)

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

### **Bewitterung, UV-Stabilität**

Die UV-Stabilität wird nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft

15

Testgerät	:	Atlas Ci 65 Weather Ometer
Testbedingungen	:	ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung
Bestrahlungszeit	:	1000 Stunden auf der unbedampften Seite

20

Bestrahlung	:	0,5 W/m <sup>2</sup> , 340 nm
Temperatur	:	63 °C
Relative Luftfeuchte	:	50 %
Xenonlampe	:	innerer und äußerer Filter aus Borosilikat

25

Bestrahlungszyklen	:	102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben, dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw.
--------------------	---	---

**Gelbwert**

Der Gelbwert (YID) ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wird gemäß DIN 6167 gemessen. Gelbwerte (YID) von < 5 sind visuell nicht sichtbar.

**5 Beispiele**

Bei nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um transparente Folien unterschiedlicher Dicke, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße hergestellt werden.

10 Alle Folien wurden nach der Testspezifikation ISO 4892 1000 Stunden mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich der Verfärbung, der Oberflächendefekte, der Trübung und des Glanzes geprüft.

**Beispiel 1**

15 Es wird eine 150 µm dicke, rot transparent eingefärbte Folie hergestellt, die als Hauptbestandteil Polyethylenterephthalat, 0,2 Gew.-%<sup>®</sup> Sylobloc, 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol (<sup>®</sup>Tinuvin 1577 der Firma Ciba-Geigy) und 1,5 Gew.-% des löslichen Farbstoffs C.I.Solventrot 138, ein Anthrachinonderivat der Fa. BASF AG (<sup>®</sup>Thermoplastrot G) enthält.

20

Tinuvin 1577 hat einen Schmelzpunkt von 149°C und ist bis ca. 330°C thermisch stabil.

Zwecks homogener Verteilung werden 0,2 Gew.-% Sylobloc, 1,5 Gew.-% C.I.Solventrot 138 und 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators in das Polyethylenterephthalat eingearbeitet.

25

Das Polyethylenterephthalat, aus dem die transparent eingefärbte Folie hergestellt wird, hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 810, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,658 dl/g entspricht.

- 22 -

Die hergestellte amorphe, transparent eingefärbte, UV-stabilisierte PET-Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

	Dicke	:	150 µm
	Oberflächenglanz 1. Seite	:	155
5	(unstrukturierte Seite, Messwinkel 20°) 2. Seite	:	150
	Lichttransmission (420 - 800 nm)	:	89 %
	Trübung	:	4,0 %
	Oberflächendefekte pro m <sup>2</sup>	:	keine
	Gelbwert (YID)	:	3,1
10	Einfärbung	:	homogen, rot transparent
	Absorption des UV-Lichtes	:	alle Wellenlängen < 380 nm

### Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird eine transparent eingefärbte Folie hergestellt, wobei der UV-Stabilisator 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)-oxyphenol (Tinuvin 1577) und der Farbstoff C.I.Solventrot 138 in Form eines Masterbatches zudosiert wird. Das Masterbatch (100 Gew.-%) setzt sich aus 5 Gew.-% Tinuvin 1577 als Wirkstoffkomponente, 15,0 Gew.-% des Farbstoffs C.I.Solventrot 138 und dem Polyethylenterephthalat aus Beispiel 1 zusammen.

20

Vor der Extrusion werden 90 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 1 mit 10 Gew.-% des Masterbatches 5 Stunden bei 170 C getrocknet. Die Extrusion und Folienherstellung erfolgt analog zu Beispiel 1.

25 Die hergestellte, transparent eingefärbte, UV-stabile PET-Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

	Dicke	:	150 µm
	Oberflächenglanz 1. Seite	:	160
	(unstrukturierte Seite, Messwinkel 20°) 2. Seite	:	155

- 23 -

	Lichttransmission (420 - 800 nm)	:	91 %
	Trübung	:	3,8%
	Oberflächendefekte (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
5	Gelbwert (YID)	:	3,4
	Einfärbung	:	homogen, rot transparent
	Absorption des UV-Lichtes	:	alle Wellenlängen < 380 nm

**Beispiel 3**

10 Analog Beispiel 2 wird eine transparent eingefärbte 350 µm dicke Folie hergestellt. Die hergestellte amorphe PET- Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

	Dicke	:	350 µm
	Oberflächenglanz 1. Seite	:	149
	(unstrukturierte Seite, Messwinkel 20°) 2. Seite	:	142
15	Lichttransmission (420 - 800 nm)	:	85,1 %
	Trübung	:	5,1 %
	Oberflächendefekte pro m <sup>2</sup> (Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)	:	keine
	Gelbwert (YID)	:	4,5
20	Einfärbung	:	homogen, rot transparent
	Absorption des UV-Lichtes	:	alle Wellenlängen < 390 nm

**Beispiel 4**

25 Nach der Koextrusionstechnologie wird eine 150 µm dicke mehrschichtige PET-Folie mit der Schichtreihenfolge A-B-A hergestellt, wobei B die Kernschicht und A die Deckschichten repräsentieren. Die Kernschicht B ist 146 µm dick und die beiden Deckschichten, welche die Kernschicht überziehen, sind jeweils 2 µm dick.



Das für die Kernschicht B eingesetzte Polyethylenterephthalat ist identisch mit dem aus Beispiel 2, enthält aber kein Sylobloc. Das Polyethylenterephthalat der Deckschichten A ist identisch mit dem Polyethylenterephthalat aus Beispiel 2, d. h. der Deckschichtrohstoff ist mit 0,2 Gew.-% Sylobloc ausgerüstet.

5

Analog Beispiel 2 wird das 5,0 Gew.-% Tinuvin 1577 und 15,0 Gew.-% C.I.Solventrot 138 enthaltene Masterbatch eingesetzt, wobei aber lediglich den 2 µm dicken Deckschichten 20 Gew.-% des Masterbatches über die Masterbatch-Technologie zudosiert werden.

10

Die hergestellte transparent eingefärbte, mehrschichtige, in den Deckschichten UV-stabilisierte PET-Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

	Schichtaufbau	:	A-B-A
	Gesamtdicke	:	150 µm
15	Oberflächenglanz 1. Seite (unstrukturierte Seite, Messwinkel 20°)	:	164
	2. Seite (beschichtet)	:	162
	Lichttransmission	:	92,2 %
	Trübung	:	2,2 %
20	Oberflächendefekte (Stippen, Orangenhaut, Blasen, usw.)	:	keine
	Gelbwert (YID)	:	2,9
	Einfärbung	:	homogen, rot transparent
	Absorption des UV-Lichtes	:	alle Wellenlängen < 380 nm

25

### Beispiel 5

Beispiel 4 wird wiederholt. Eine Deckschicht A wird mit Ethyl-Vinylalkohol beschichtet, wobei die Dicke der Beschichtung bei 1000 nm liegt.

- 25 -

Die hergestellte amorphe, transparent eingefärbte, UV-stabilisierte, thermoformbare mehrschichtige Barrierefolie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

	Gesamtdicke	:	150 µm
	Oberflächenglanz 1. Seite (Messwinkel 20°)	:	158
5	2. Seite (beschichtet)	:	124
	Lichttransmission	:	85 %
	Trübung	:	5,1 %
	Oberflächendefekte (Stippen, Orangenhaut, Blasen, usw.)	:	keine
10	Einfärbung	:	homogen, rot transparent
	Absorption des UV-Lichtes	:	alle Wellenlängen < 380 nm
	Sauerstoffbarriere	:	< 5 cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> · 24h · bar) bei 23 °C

15 Die Beispiele gemäß der Erfindung zeigen, dass die optischen Eigenschaften der Folien die gestellten hohen Anforderungen erfüllen, wobei gleichzeitig die UV-Stabilität wesentlich erhöht ist. Die Folien aus den Beispielen 1 bis 5 absorbieren das UV-Licht im Wellenlängenbereich bis 380 bzw. 390 nm vollständig und zeigen nach 1000 Stunden Bewitterung mit dem Atlas CI 65 Weather Ometar keine Versprödung, kein merklichen Glanzverlust und keine Änderung der transparenten Einfärbung in Richtung  
20 gelb.

### Thermoformbarkeit

25 Die Folien aus den Beispielen 1 bis 5 lassen sich auf handelsüblichen Tiefziehmaschinen, z.B. von Fa. Illig/ Heilbronn, ohne Vortrocknung zu Formkörpern thermoformen. Die Detailwiedergabe der tiefgezogenen Formkörper ist bei einer homogenen Oberfläche hervorragend. Die Folien lassen sich problemlos auf kontinuierlich arbeiteten Tiefziehmaschinen wirtschaftlich verarbeiten.

**Vergleichsbeispiel 1**

Analog Beispiel 1 wird eine 150 µm dicke PET-Monofolie hergestellt. Im Gegensatz zu Beispiel 1 enthält die Folie keinen UV-Stabilisator.

5 Die hergestellte, unstabilisierte Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

	Dicke	:	150 µm
	Oberflächenglanz 1. Seite	:	160
	(Messwinkel 20°) 2. Seite	:	155
	Lichttransmission	:	89 %
10	Trübung	:	4,6 %
	Oberflächendefekte	:	keine
	(Stippen, Orangenhaut, Blasen usw.)		
	Gelbwert (YID)	:	2,7
	Einfärbung	:	homogen, rot transparent

15

Die Folie lässt die kurzwellige Strahlung bereits ab 280 nm durch.

20 Nach 1000 Stunden Bewitterung einer Seite mit Atlas CI 65 Weather Ometer weist die Folie an dieser Oberfläche Risse und Versprödungserscheinungen auf. Ein präzises Eigenschaftsprofil - insbesondere die mechanischen Eigenschaften - kann daher nicht mehr gemessen werden. Außerdem zeigt die Folie eine visuell sichtbare Gelbfärbung (YID) >8.

## 5 Patentansprüche

1. Amorphe, transparent eingefärbte, UV-Licht absorbierende, thermoformbare Folie mit einer Dicke im Bereich von 30 µm bis 1000 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens einen im Thermoplast löslichen UV-Stabilisator und mindestens einen löslichen Farbstoff enthält.  
10
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der kristallisierbare Thermoplast aus Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Polyethylenphthalat oder Mischungen daraus, vorzugsweise Polyethylenterephthalat mit einem Diethylenglykolgehalt von  $\geq 1,0$  Gew.-% und/oder einem Polyethylenglykolgehalt von  $\geq 1,0$  Gew.-% und/oder einem Isophthalsäuregehalt von 3,0 bis 10,0 Gew.-%, besteht.  
15
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der kristallisierbare Thermoplast ein Diethylenglykolgehalt von vorzugsweise  $\geq 1,2$  Gew.%, insbesondere  $\geq 1,3$  Gew.% und/oder ein Polyethylenglykolgehalt von vorzugsweise  $\geq 1,2$  Gew.%, insbesondere  $\geq 1,3$  Gew.% und/oder ein Isophthalsäuregehalt von 3,0 Gew.-% bis 10,0 Gew.-% aufweist.  
20
4. Folie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Diethylenglykol- und/oder der Polyethylenglykolgehalt im Bereich von 1,3 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% liegt.  
25
5. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des UV-Absorbers im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% und die Konzen-  
30

- 28 -

tration des löslichen Farbstoffs im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Polyesters, liegt.

- 5 6. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die UV-Absorber als 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine, vorzugsweise 2-Hydroxybenzotriazole und Triazine und insbesondere 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol oder 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-phenol vorliegen.
- 10
7. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoffe fett- und aromatenlösliche Azo-, Benzpyren- und Anthrachinonfarbstoffe, insbesondere C.I.Solventgelb 93, C.I.Solventgelb 16, Fluorolgrüngold, C.I.Solventrot 1, Thermoplastrot BS, Sudanrot BB, C.I.Solventrot 138, Fluorolrot GK und Fluorolorange GK, C.I.Solventblau 35, C.I.Solventblau 15:1 enthalten sind.
- 15
- 20 8. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass das Regenerat eingesetzt wird.
9. Verfahren zur Herstellung einer amorphen, transparent eingefärbten, UV-Licht absorbierenden, thermoformbaren Folie mit einer Dicke im Bereich von 30 µm bis 1000 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass ein Thermoplast mit jeweils mindestens einem im Thermoplast löslichen UV-Absorber und mindestens einem löslichen Farbstoff nach einem Extrusionsverfahren zu einer Folie geformt wird.
- 25

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber und der lösliche Farbstoff beim Thermoplast-Rohstoffhersteller oder bei der Folienherstellung in den Extruder zudosiert werden, wobei eine Zugabe über die Masterbatch-Technologie bevorzugt ist.
- 5
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Masterbatch neben dem Thermoplast 2,0 bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 30,0 Gew.-% UV-Absorber und 1,0 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 15,0 Gew.-% löslicher Farbstoff enthält, wobei die Summe der Bestandteile stets 100 Gew.-% beträgt.
- 10
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein kristallisierbarer Thermoplast mit einem Diethylenglykolgehalt von  $\geq 1,0$  Gew.%, vorzugsweise  $\geq 1,2$  Gew.%, insbesondere  $\geq 1,3$  Gew.% und/oder einem Polyethylenglykolgehalt von  $\geq 1,0$  Gew.%, vorzugsweise  $\geq 1,2$  Gew.%, insbesondere  $\geq 1,3$  Gew.% und/oder einem Isophthalsäuregehalt von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% eingesetzt wird.
- 15
13. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 für die Anwendung im Innen- und Außenbereich.
- 20
14. Verwendung nach Anspruch 13 im Innenbereich für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, für Thermoanwendungen jeder Art, als Verpackungsfolie für empfindliche und werbewirksame Produkte und im Außenbereich für Gewächshäuser, im Werbesektor, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile.
- 25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00176

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08J5/18 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 38498 A (HOECHST AG ;MURSCHALL URSULA (DE); GAWRISCH WOLFGANG (DE); BRUNOW) 5 December 1996 (1996-12-05) claims 1,3,10-12,19,20,21,21,25,,26,27 -----	1,2, 5-11,13, 14
Y	US 5 206 309 A (ALTMAN CARL E) 27 April 1993 (1993-04-27)  claims 1,5-8 column 5, line 16 - line 23 -----	1,2, 5-11,13, 14

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
  
**29 May 2001**

Date of mailing of the international search report  
  
**07/06/2001**

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer  
  
**Niaounakis, M**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/00176

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9638498	A	05-12-1996	DE 19519578 A	05-12-1996
			DE 19522120 A	02-01-1997
			DE 19528334 A	06-02-1997
			AU 5900696 A	18-12-1996
			BG 102075 A	31-08-1998
			BR 9608681 A	06-07-1999
			CA 2222692 A	05-12-1996
			CZ 9703788 A	18-03-1998
			EP 0828785 A	18-03-1998
			HU 9802170 A	28-01-1999
			JP 11506485 T	08-06-1999
			NO 975465 A	19-01-1998
PL 323633 A	14-04-1998			
US 5206309	A	27-04-1993	CA 2105566 A	07-09-1992
			DE 69222184 D	16-10-1997
			DE 69222184 T	22-01-1998
			EP 0619835 A	19-10-1994
			JP 6505520 T	23-06-1994
			WO 9215641 A	17-09-1992



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 01/00176

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08J5/18 C08K5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 IPK 7 C08J C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
 WPI Data, PAJ, EPO-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96 38498 A (HOECHST AG ;MURSCHELL URSULA (DE); GAWRISCH WOLFGANG (DE); BRUNOW) 5. Dezember 1996 (1996-12-05) Ansprüche 1,3,10-12,19,20,21,21,25,,26,27 ---	1,2, 5-11,13, 14
Y	US 5 206 309 A (ALTMAN CARL E) 27. April 1993 (1993-04-27)  Ansprüche 1,5-8 Spalte 5, Zeile 16 - Zeile 23 -----	1,2, 5-11,13, 14

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Mai 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Zeichen

PCT/EP 01/00176

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9638498 A	05-12-1996	DE 19519578 A DE 19522120 A DE 19528334 A AU 5900696 A BG 102075 A BR 9608681 A CA 2222692 A CZ 9703788 A EP 0828785 A HU 9802170 A JP 11506485 T NO 975465 A PL 323633 A	05-12-1996 02-01-1997 06-02-1997 18-12-1996 31-08-1998 06-07-1999 05-12-1996 18-03-1998 18-03-1998 28-01-1999 08-06-1999 19-01-1998 14-04-1998
US 5206309 A	27-04-1993	CA 2105566 A DE 69222184 D DE 69222184 T EP 0619835 A JP 6505520 T WO 9215641 A	07-09-1992 16-10-1997 22-01-1998 19-10-1994 23-06-1994 17-09-1992