

(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 01/53087 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 27/36**,
C08L 67/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00209

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 02 169.7 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).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MURSCHALL**,

Ursula [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 11, 55283 Nier-
stein (DE). **KERN, Ulrich** [DE/DE]; Wilhelm-von-Er-
langer-Strasse 23, 55218 Ingelheim (DE). **CRASS,**
Günther [DE/DE]; Bachstrasse 7, 65232 Taunusstein
(DE).

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

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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: MATT, UV-STABLE, THERMOFORMABLE, CO-EXTRUDED POLYESTER FILM, A METHOD FOR THE PRO-
DUCTION THEREOF AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: MATTE, UV-STABILE, THERMOFORMBARE, KOEXTRUDIERTER POLYESTERFOLIE, VERFAHREN
ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to biaxially oriented, co-extruded polyester films. Said films comprise a base layer which consists of at least 70 % by weight of a thermoplastic polyester, preferably polyethylene terephthalate (PET) with a diethylene glycol and/or polyethylene glycol content greater than 1.3 % by weight and have at least one matt outer layer and optionally additional intermediate layers. The films also contain at least one UV-absorber, preferably hydroxy benzotriazoles and triazines. The films are characterised by high UV-stability, no embrittlement after exposure to temperature, a matt surface devoid of unwanted clouding and excellent thermoforming properties and are, together with the moulded bodies produced therefrom, suitable for numerous interior and exterior applications. The (matt) outer layers can be identical or different and contain a mixture or a blend of a component I which consists of PET homopolymers and/or copolymers and a component II which is a copolymer resulting from the condensation product of isophthalic acid, an aliphatic dicarboxylic acid and a sulfonomer with a copolymerisable aliphatic or cycloaliphatic glycol.

(57) Zusammenfassung: Biaxial orientierte, koextrudierte Polyesterfolien mit einer Basisschicht, die zu mindestens 70 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester, bevorzugt Polyethylenterephthalat (PET) mit einem Diethylenglykol und/oder Polyethylenglykolgehalt von größer 1,3 Gew.-%, besteht, und die mindestens eine matte Deckschicht und gegebenenfalls weitere Zwischenschichten aufweisen, und die mindestens einen UV-Absorber, bevorzugt Hydroxybenzotriazole und Triazine, enthalten, zeichnen sich durch hohe UV-Stabilität, keine Versprödung nach Temperaturbelastung, eine matte Oberfläche ohne störende Trübungen und eine gute Thermoformbarkeit aus und sind, einschließlich daraus hergestellter Formkörper, für zahlreiche Innen- und Außenanwendungen geeignet. Die (matten) Deckschichten können gleich oder verschieden sein und enthalten eine Mischung bzw. einen Blend aus einer Komponente I, die aus PET-Homo- und/oder Copolymeren besteht, und einer Komponente II, bei der es sich um ein Copolymer aus dem Kondensationsprodukt von Isophthalsäure, einer aliphatischen Dicarbonsäure und einem sog. Sulfomonomen mit einem copolymerisierbaren aliphatischen oder cycloaliphatischen Glykol handelt.

WO 01/53087 A1

Matte, UV-stabile, thermoformbare, koextrudierte Polyesterfolie, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Die Erfindung betrifft eine biaxial orientierte Polyesterfolie, welche eine Basisschicht, die bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, aufweist, thermoformbar ist, mindestens einen UV-Absorber enthält und mit mindestens einer matten Deckschicht versehen ist, welche eine Mischung bzw. einen Blend aus zwei Komponenten I und II enthält. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung.

10 Die Komponente I der Mischung bzw. des Blends ist bevorzugt ein Polyethylenterephthalat-Homopolymer oder Polyethylenterephthalat-Copolymer oder eine Mischung aus Polyethylenterephthalat Homo- und/oder Copolymeren.

15 Die Komponente II der Mischung bzw. des Blends ist ein Polyethylenterephthalat-Copolymer, welches aus dem Kondensationsprodukt der folgenden Monomeren bzw. deren zur Bildung von Polyestern befähigten Derivaten besteht: Isophthalsäure, aliphatische Dicarbonsäure, Sulfomonomeres, das eine Metallsulfonatgruppe an dem aromatischen Teil einer aromatischen Dicarbonsäure enthält, und aliphatisches oder
20 cycloaliphatisches Glykol.

Die Deckschicht zeichnet sich durch eine matte Oberfläche bzw. Optik aus. Die erfindungsgemäße Folie ist für die Verwendung als Verpackungsfolie oder als Formkörper oder für Anwendungen im industriellen Sektor gut geeignet, bei denen
25 insbesondere ein UV-Schutz bzw. eine nicht Durchlässigkeit des UV-Lichtes gefordert wird.

- 2 -

Die Industrie hat einen hohen Bedarf an transparenten, hochglänzenden Kunststoff-
folien, wie z.B. biaxial orientierte Polypropylen- oder biaxial orientierte Polyesterfolien.
Daneben besteht in zunehmendem Maße ein Bedarf an solchen transparenten Folien
und Formkörpern, bei denen ein Schutz vor ultravioletter Strahlung gegeben und bei
5 denen zumindest eine Oberflächenschicht nicht hochglänzend ist, sondern sich durch
ein charakteristisches mattes Erscheinungsbild auszeichnet und dadurch z.B. der
Anwendung bzw. den Formkörpern ein besonderes attraktives und damit werbewirk-
sames Aussehen und einen Schutz vor UV-Strahlung verleiht.

10 In der **EP 346 647** wird eine biaxial orientierte Polyesterfolie beschrieben, die
mindestens eine Deckschicht enthält, die einen Füllstoff in einer Konzentration von 0,5
bis 50 % enthält, wobei der Durchmesser dieses Füllstoffes in einem bestimmten
Verhältnis zur Schichtdicke der Deckschicht steht. Weiterhin weist die Deckschicht eine
bestimmte Dicke und einen bestimmten Kristallisationsgrad auf, der mit Hilfe der
15 Raman-Spektroskopie ermittelt wird.

In der **US 4,399,179** wird eine koextrudierte biaxial orientierte Polyesterfolie be-
schrieben, die aus einer transparenten Basisschicht und mindestens einer matten
Schicht besteht, welche im wesentlichen aus einem bestimmten
20 Polyethylenterephthalat-Copolymer besteht und zudem innerte Partikel mit einem
Durchmesser von 0,3 bis 20 µm in einer Konzentration von 3 bis 40 % enthält. Das
spezielle Copolymer ist eine Verarbeitungshilfe, durch die die Viskosität der die innerten
Partikeln enthaltenen Schmelze herabgesetzt wird, so dass eine einwandfreie Extrusion
dieser Schicht möglich ist. Die Mattheit der Folie wird durch Zugabe der innerten
25 Partikel in die entsprechende Schicht erreicht. Durch die Partikel wird die Transparenz
beeinträchtigt.

In der **EP 0 144 978** wird eine selbsttragende orientierte Folie aus thermoplastischem
Kunststoff beschrieben, welche auf wenigstens einer ihrer beiden Oberflächen eine
30 durchgehende Polyesterbeschichtung trägt, die als wässrige Dispersion auf die Folie

- 3 -

vor dem letzten Streckschritt aufgebracht wird. Die Polyesterbeschichtung besteht aus einem Kondensationsprodukt von verschiedenen Monomeren, bzw. deren zur Bildung von Polyestern befähigten Derivaten, wie Isophthalsäure, aliphatische Dicarbonsäure, Sulfomonomere und aliphatisches oder cycloaliphatisches Glykol.

5

In der EP-A-0 620 245 sind Folien beschrieben, die hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität verbessert sind. Diese Folien enthalten Antioxidationsmittel, welche geeignet sind, in der Folie gebildete Radikale abzufangen und gebildetes Peroxid abzubauen. Ein Vorschlag, wie die UV-Stabilität solcher Folien zu verbessern sei, ist dieser Schrift jedoch nicht zu entnehmen.

10

In dem beschriebenen Stand der Technik finden sich keine Hinweise dafür, dass die Folien thermoformbar sind, wie der Folie zumindest auf einer Folienoberfläche ein niedriger Glanz bei einer weiterhin hohen Transparenz verliehen werden kann, und dass die Folie das UV-Licht absorbiert und dass sie die Folie eine hohe UV-Stabilität aufweist.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, eine koextrudierte biaxial orientierte und transparente Polyesterfolie mit mindestens einer matten Deckschicht zur Verfügung zu stellen, die sich einfach und wirtschaftlich herstellen läßt, die die guten physikalischen Eigenschaften der bekannten Folien besitzt und sich darüber hinaus insbesondere durch die Absorption des UV-Lichtes und durch eine hohe UV-Stabilität sowie durch eine gute Thermoformbarkeit auszeichnet. Weiterhin sollte die Folie keine Entsorgungsprobleme verursachen.

20

25

Gelöst wird die Aufgabe durch eine biaxial orientierte Polyesterfolie mit dem eingangs erwähnten Aufbau bzw. Zusammensetzung.

- 4 -

Eine hohe UV-Stabilität bedeutet, dass die Folien durch Sonnenlicht oder andere UV-Strahlung nicht oder nur extrem wenig geschädigt werden, so dass sich die Folien für Außenanwendungen und/oder kritische Innenanwendungen eignen. Insbesondere sollen die Folien bei mehrjähriger Außenanwendungen nicht vergilben, keine Versprödungen oder Reißbildung an der Oberfläche zeigen und auch keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen. Hohe UV-Stabilität bedeutet demnach, dass die Folie das UV-Licht absorbiert und Licht erst im sichtbaren Bereich durchlässt.

10 Hinreichende Thermoformbarkeit bedeutet, dass sich die Folien auf handelsüblichen Tiefziehmaschinen ohne unwirtschaftliches Vortrocknen zu komplexen und großflächigen Formkörpern tiefziehen bzw. thermoformen lässt.

15 Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem eine hoher E-Modul ($E_{MD} > 3200 \text{ N/mm}^2$; $E_{TD} > 3500 \text{ N/mm}^2$) sowie gute Reißfestigkeitswerte (in MD $> 100 \text{ N/mm}^2$; in TD $> 130 \text{ N/mm}^2$).

Zu der guten Verstreckbarkeit zählt, dass sich die Folie bei ihrer Herstellung sowohl in Längs- als auch in Querrichtung hervorragend und ohne Abrisse orientieren lässt.

20 Unter Mischungen, besonders im Hinblick auf die Deckschicht(en), im Sinne der vorliegenden Erfindung sind mechanische Mischungen zu verstehen, welche aus den Einzelkomponenten hergestellt werden. Im allgemeinen werden hierzu die einzelnen Bestandteile als gepresste Formkörper kleiner Größe, z.B. linsen- oder kugelförmiges Granulat, zusammengeschüttet und mit einer geeigneten Rüttelvorrichtung mechanisch miteinander gemischt. Eine andere Möglichkeit für die Erstellung der Mischung besteht darin, dass die jeweiligen Komponenten I und II in Granulatform jeweils für sich getrennt dem Extruder für die erfindungsgemäße Deckschicht zugeführt werden und die Mischung im Extruder, bzw. in den nachfolgenden schmelzeführenden Systemen durchgeföhrt wird.

25

30

- 5 -

Ein Blend im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein legierungsartiger Verbund der einzelnen Komponenten I und II, welcher nicht mehr in die ursprünglichen Bestandteilen zerlegt werden kann. Ein Blend weist Eigenschaften wie ein homogener Stoff auf und kann durch geeignete Parameter charakterisiert werden.

5

Erfindungsgemäß ist die Folie zumindest zweischichtig. Sie umfaßt dann als Schichten eine Basisschicht B und die erfindungsgemäße Deckschicht A. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Folie dreischichtig aufgebaut und weist auf der einen Seite der Schicht B die Deckschicht A und auf der anderen Seite der Schicht B eine weitere Schicht C auf. In diesem Fall bilden die beiden Schichten A und C die Deckschichten. Diese können gleich oder verschieden sein. Erfindungsgemäß kann der UV-Absorber und das Flammschutzmittel in der/den Deckschicht(en) und/oder der Basisschicht und/oder in den gegebenenfalls vorhandenen Zwischenschichten enthalten sein.

10

15

Die Basisschicht B der Folie besteht bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester. Dafür geeignet sind Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylenterephthalat, PET), aus Ethylenglykol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-hydroximethylcyclohexan und Terephthalsäure (= Poly-1,4-cyclohexandimethylenterephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalatbibenzoat, PENBB). Besonders bevorzugt sind Polyester, die zu mindestens 90 mol-%, insbesondere zu mindestens 95 mol-%, aus Ethylenglykol- und Terephthalsäure-Einheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten bestehen. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Schicht A (und/oder der Schicht C) vorkommen können.

20

25

30

Geeignete andere aliphatische Dirole sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$, wobei n eine ganze

- 6 -

Zahl von 3 bis 6 darstellt (insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol) oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete aromatische Diole entsprechen beispielsweise der Formel $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$, wobei X für $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{SO}_2-$ steht. Daneben sind auch Bisphenole der Formel $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ gut geeignet.

Erfindungswesentlich ist, dass der kristallisierbare Thermoplast ein Diethylenglykolgehalt (DEG-Gehalt) von $\geq 1,0$ Gew.%, vorzugsweise $\geq 1,2$ Gew.%, insbesondere $\geq 1,3$ Gew.% und/oder ein Polyethylenglykolgehalt (PEG-Gehalt) von $\geq 1,0$ Gew.%, vorzugsweise $\geq 1,2$ Gew.%, insbesondere $\geq 1,3$ Gew.% und/oder ein Isophthalsäuregehalt (IPA) von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% aufweist.

Der DEG- und/oder PEG-Gehalt des Polyesters werden zweckmäßigerweise beim Rohstoffhersteller während des Polymerisationsprozesses eingestellt.

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

Andere aromatische Dicarbonsäuren sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder 1,6-dicarbonsäure), Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben-x,x'-dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexandicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die ($\text{C}_3\text{-C}_{19}$) Alkandisäuren besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

- 7 -

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester kann z.B. nach dem Umesterungsverfahren erfolgen. Dabei geht man von Dicarbonsäureestern und Diolen aus, die mit den üblichen Umesterungskatalysatoren, wie Zink-, Calcium-, Lithium-, Magnesium- und Mangan-Salzen, umgesetzt werden. Die Zwischenprodukte werden dann in
5 Gegenwart allgemein üblicher Polykondensationskatalysatoren, wie Antimontrioxid oder Titan-Salzen, polykondensiert. Die Herstellung kann ebenso gut nach dem Direktveresterungsverfahren in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren erfolgen. Dabei geht man direkt von den Dicarbonsäuren und den Diolen aus (Kunststoff Handbuch Bd. VIII, Polyester, Carl Hanser Verlag München).

10 Mindestens eine matte Deckschicht der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie enthält eine im folgenden näher beschriebene Mischung bzw. ein Blend aus zwei Komponenten I und II und gegebenenfalls zugesetzte Additive.

15 Die Komponente I der Deckschichtmischung bzw. des Blends enthält im wesentlichen einen thermoplastischen Polyester, insbesondere einen solchen Polyester wie er für die Basisschicht näher beschrieben wurde. Für die Erzeugung hoher Mattgrade hat es sich dabei als günstig erwiesen, wenn das Polyesterpolymere für die Komponente I der Deckschicht eine an sich vergleichsweise geringe Viskosität aufweist. Für die
20 Beschreibung der Viskositäten der Schmelzen wird eine modifizierte Lösungsmittelviskosität (SV-Wert oder "standard viscosity") verwendet. Für handelsübliche Polyethylenterephthalate, die sich zur Herstellung von biaxial orientierten Folien eignen, liegen die SV-Werte im Bereich von 500 bis 1200. Um eine hohe Mattheit der Folie im Sinne der vorliegenden Erfindung zu bekommen, hat es sich als günstig erwiesen,
25 wenn der SV-Wert der Polymeren für die Komponente I der Deckschicht im Bereich von 500 bis 800, bevorzugt im Bereich von 500 bis 750, insbesondere bevorzugt im Bereich von 500 bis 700 liegen.

30 Die Komponente II der Mischung bzw. des Blends der Deckschicht ist ein Polyethylenterephthalat-Copolymer, welches aus dem Kondensationsprodukt der

- 8 -

folgenden Monomeren bzw. deren zur Bildung von Polyestern befähigten Derivaten besteht:

A) 65 bis 95 Mol-% Isophthalsäure;

B) 0 bis 30 Mol-% wenigstens einer aliphatischen Dicarbonsäure mit der Formel
 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$

wobei

n im Bereich von 1 bis 11, bevorzugt 1 - 9, liegt;

C) 5 bis 15 Mol-% wenigstens eines Sulfomonomeren enthaltend eine Alkalimetall-sulfonatgruppe an dem aromatischen Teil einer Dicarbonsäure, und

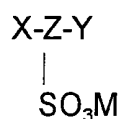
D) der zur Bildung von 100 Mol-% Kondensat notwendigen stöchiometrischen Menge eines copolymerisierbaren aliphatischen oder cycloaliphatischen Glykols mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 - 9 C-Atome.

Die Prozentangaben sind bevorzugte Werte und jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der die Komponente II bildenden Monomeren.

Die insgesamt anwesenden Säureäquivalente sollen auf molarer Basis im wesentlichen den insgesamt anwesenden Glykoläquivalenten entsprechen.

Als Komponente B) der Copolyester geeignete Dicarbonsäuren sind z.B. Malon-, Adipin-, Azelain-, Glutar-, Sebacin-, Kork-, Bernstein- und Brassylsäure sowie Mischungen dieser Säuren oder deren zur Bildung von Polyestern befähigte Derivate. Von den genannten Säuren wird Sebacinsäure bevorzugt.

Beispiele für Sulfomonomere, die eine Metallsulfonatgruppe an dem aromatischen Teil einer aromatischen Dicarbonsäure enthalten (Komponente C), sind solche Monomere, die der folgenden allgemeinen Formel entsprechen:



In dieser Formel ist

M ein einwertiges Kation eines Alkalimetalls, bevorzugt Na^+ , Li^+ oder K^+ .

Z ein dreiwertiger aromatischer Rest und

X und Y sind Carboxylgruppen oder Polyester bildende Äquivalente.

5

Monomere dieser Art sind in den **US 3,563,942** und **3,779,993** beschrieben. Beispiele solcher Monomeren sind Natrium-sulfoterephthalsäure, Natrium-5-sulfoisophthalsäure, Natrium-sulfophthalsäure, 5-(p-Natriumsulfphenoxy)-isophthalsäure, 5-(Natrium-sulfopropoxy)-isophthalsäure und dergleichen Monomere sowie deren zur Bildung von Polyestern befähigte Derivate, wie z.B. die Dimethylester.

10

Unter dem Begriff "zur Bildung von Polyestern befähigte Derivate" sind hier Reaktionsteilnehmer mit solchen Gruppen zu verstehen, die zu Kondensationsreaktionen, insbesondere Umesterungsreaktionen, zur Bildung von Polyesterbindungen befähigt sind. Zu solchen Gruppen zählen Carboxylgruppen sowie deren niedere Alkylester, z.B. Dimethylterephthalat, Diethylterephthalat und zahlreiche andere Ester, Halogenide oder Salze. Bevorzugt werden die Säuremonomeren als Dimethylester verwendet, da auf diese Weise die Kondensationsreaktion besser gesteuert werden kann.

15

Als Komponente D) geeignete Glykole sind z.B. Ethylenglykol, 1,5-Pentadiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,10-Decandiol, Cyclohexan-dimethanol und ähnliche Substanzen. Bevorzugt wird Ethylenglykol verwendet.

20

Die Copolyester der Komponente II können durch bekannte Polymerisationstechniken hergestellt werden. Im allgemeinen wird so verfahren, dass die Säurekomponenten mit Glykol zusammengebracht und in Anwesenheit eines Veresterungskatalysators erhitzt werden, mit anschließender Zugabe eines Polykondensationskatalysators (Kunststoff Handbuch, Bd. VIII, Polyester, Carl Hanser Verlag München).

25

- 10 -

Es hat sich gezeigt, dass die verhältnismäßigen Anteile der Komponenten A, B, C und D, die zur Herstellung der erfindungsmäßigen Mischungen bzw. Blends eingesetzt werden, entscheidend für das Erzielen der matten Deckschicht sind. So sollte z.B. Isophthalsäure (Komponente A) zu mindestens 65 Mol-% als Säurekomponente
5 vorhanden sein. Bevorzugt ist die Komponente A als reine Isophthalsäure, die in einer Menge von etwa 70 bis 95 Mol-% vorhanden ist.

Für die Komponente B gilt, dass jede Säure mit der genannten Formel zufriedenstellende Ergebnisse bringt, wobei Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure,
10 Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Mischungen dieser Säuren bevorzugt werden. Die angestrebte Menge innerhalb des angegebenen Bereiches beträgt bevorzugt 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Säurekomponenten der Mischung I, wenn die Komponente B in der Zusammensetzung enthalten ist.

15 Die Glykolkomponente ist in ungefähr stöchiometrischer Menge vorhanden.

Die für die Zwecke der Erfindung geeigneten Copolyester der Komponente II zeichnen sich weiterhin dadurch aus, dass sie eine Säurezahl unter 10, vorzugsweise von 0 bis 3, ein mittleres Mol-Gewicht unter etwa 50.000 und einen SV-Wert im Bereich von etwa
20 30 bis 700, vorzugsweise etwa 350 bis 650, aufweisen.

Das Verhältnis (Gewichtsverhältnis) der beiden Komponenten I und II der Deckschichtmischung bzw. des Blends kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatzzweck der Mehrschichtfolie. Bevorzugt liegt das
25 Verhältnis der Komponenten I und II in einem Bereich von I:II = 10:90 bis I:II = 95:5, vorzugsweise zwischen I:II = 20:80 bis I:II = 95:5 und insbesondere zwischen I:II = 30:70 bis I:II = 95:5.

Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, leitet bei Thermoplasten Abbauvorgänge ein, als deren
30

Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild infolge von Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

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

10 Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360nm 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.

15 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.

20 Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffabspaltung in α -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).

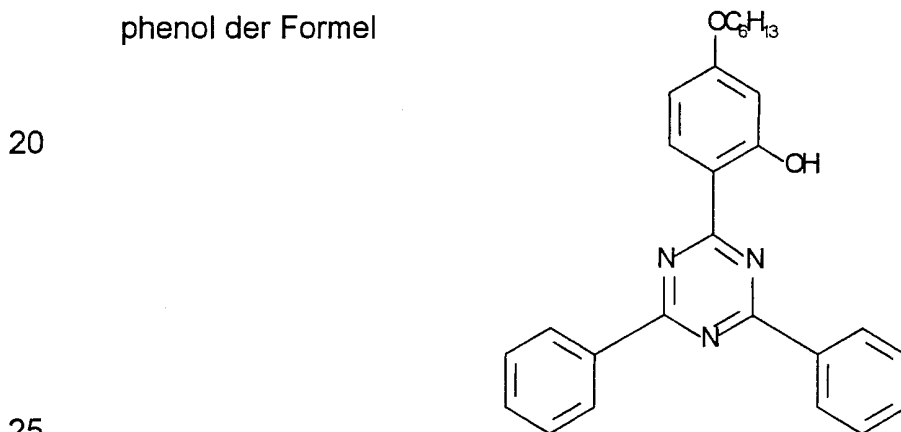
25 UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber als Lichtschutzmittel sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für transparente Folien ungeeignet, da sie zur
30 Verfärbung oder Farbänderung führen. Für transparente, matte Folien sind nur

- 12 -

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.

5 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
10 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.

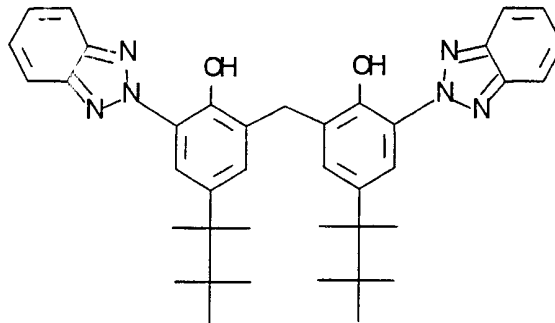
15 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Folie 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol der Formel



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

30

- 13 -



5

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.

10

Der oder die UV-Stabilisatoren sind vorzugsweise in der/den Deckschichten enthalten. Bei Bedarf kann auch die Kernschicht mit UV-Stabilisator ausgerüstet sein.

15

Es war völlig überraschend, dass der Einsatz der oben genannten UV-Stabilisatoren in Folien zu dem gewünschten Ergebnis führte. Der Fachmann hätte vermutlich zunächst versucht, eine gewisse UV-Stabilität über ein Antioxidanz zu erreichen, hätte jedoch bei Bewitterung festgestellt, dass die Folie schnell gelb wird.

20

Vor dem Hintergrund, dass UV-Stabilisatoren das UV-Licht absorbieren und somit Schutz bieten, hätte der Fachmann wohl handelsübliche Stabilisatoren eingesetzt. Dabei hätte er festgestellt, dass

25

- der UV-Stabilisator eine mangelnde thermische Stabilität hat und sich bei Temperaturen zwischen 200 °C und 240 °C zersetzt und ausgas;
- er große Mengen (ca. 10 bis 15 Gew.-%) UV-Stabilisator einarbeiten muß, damit das UV-Licht absorbiert wird und damit die Folie nicht geschädigt wird.

- 14 -

Bei diesen hohen Konzentrationen hätte er festgestellt, dass die Folie schon nach der Herstellung gelb ist, bei Gelbwertunterschieden (YID) um die 25. Des Weiteren hätte er festgestellt, dass die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden. Beim Verstrecken hätte er ungewöhnliche Probleme bekommen wie

- 5 - Abrisse wegen mangelnder Festigkeit, d. h. E-Modul zu niedrig;
- Düsenablagerungen, was zu Profilschwankungen führt;
- Walzenablagerungen vom UV-Stabilisator, was zu Beeinträchtigungen der optischen Eigenschaften (Klebedefekte, inhomogene Oberfläche) führt;
- 10 - Ablagerungen in Streck-, Fixierrahmen, die auf die Folie tropfen.

Daher war es mehr als überraschend, dass bereits mit niedrigen Konzentrationen des UV-Stabilisators ein hervorragender UV-Schutz erzielt wurde. Sehr überraschend war, dass sich bei diesem hervorragenden UV-Schutz

- 15 - der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht stabilisierten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert;
- sich keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Rahmenausdampfungen einstellten, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist und ein ausgezeichnetes Profil und eine ausgezeichnete Planlage hat;
- 20 - sich die UV-stabilisierte Folie durch eine hervorragende Streckbarkeit auszeichnet, so dass sie verfahrenssicher und stabil auf high speed film lines bis zu Geschwindigkeiten von 420 m/min produktionssicher hergestellt werden kann.

Es war überraschend, dass sich orientierte PET-Folien durch einen im Vergleich zum Standardpolyester höheren Diethylenglykolgehalt und/oder Polyethylenglykolgehalt thermoformen lassen.

Der Thermoformprozess umfasst in der Regel die Schritte Vortrocknen, Aufheizen, Formen, Abkühlen, Entformen, Tempern. Beim Thermoformprozess wurde festgestellt, dass sich die erfindungsgemäßen Folien ohne vorheriges Vortrocknen überraschender-

- 15 -

weise tiefziehen lassen. Dieser Vorteil im Vergleich zu tiefziehfähigen Polycarbonat- oder Polymethylmethacrylat-Folien, bei denen je nach Dicke Vortrocknungszeiten von 10 – 15 Stunden bei Temperaturen von 100 ° C – 120 ° C, erforderlich sind, reduziert drastisch die Kosten des Umformprozesses.

5

Für das Thermoformen wurden beispielsweise folgende Verfahrensparameter gefunden

	Verfahrensschritt	Erfindungsgemäße Folie
	Vortrocknen	Nicht erforderlich
10	Temperatur der Form °C	100 - 160
	Aufheizzeit	< 5 sec pro 10 µm Dicke
	Folientemperatur beim Verformen °C	160 – 200
	Möglicher Verstreckfaktor	1,5 – 2,0
	Detailwiedergabe	Gut
15	Schrumpf (Schwindung) %	< 1,5

Die Basisschicht und/oder die Deckschicht(en) und/oder die Zwischenschichten können zusätzlich übliche Additive, wie Stabilisatoren und Antiblockmittel, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem

20 Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt. Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente bezeichnet) sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat,

25 Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, LiF, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehr verschiedenen Antiblock-

30 mitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber

- 16 -

unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel können den einzelnen Schichten in den üblichen Konzentrationen, z.B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Pigmentkonzentrationen von 0,0001 bis 10 Gew.-% bezogen auf die sie enthaltenden Schichten, erwiesen. Durch die Zugabe von diesen Partikeln in die Deckschicht oder die Deckschichten hat man eine weitere vorteilhafte Möglichkeit, den Mattgrad der Folie zu variieren. Mit der Zunahme der Pigmentkonzentration ist in der Regel auch eine Zunahme des Mattgrades der Folie verbunden. Eine detaillierte Beschreibung geeigneter Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der **EP A 0 602 964**.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie, welches folgende Schritte umfasst:

- a) Herstellen einer Folie aus Basis- und Deckschicht(en), und gegebenenfalls Zwischenschichten, durch Koextrusion,
- b) biaxiales Verstrecken der Folie und
- c) Thermofixieren der verstreckten Folie.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Deckschicht(en) werden zweckmäßig Granulate aus der Mischungskomponente I und Granulate aus der Mischungskomponente II im gewünschten Mischungsverhältnis sowie gegebenenfalls das UV-Masterbatch direkt dem Extruder zugeführt. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, für die Extrusion der erfindungsgemäßen matten Deckschicht(en) einen Zweischneckenextruder zu verwenden, wie er z.B. in der **EP 0 826 478** beschrieben ist. Die Materialien lassen sich bei etwa 300 °C und bei einer Verweilzeit von etwa 5 min aufschmelzen und extrudieren. Unter diesen Bedingungen können im Extruder Umesterungsreaktionen ablaufen, bei denen sich weitere Copolymere aus den Homopolymeren und den Copolymeren bilden können.

Zweckmäßigerweise kann der UV-Absorber auch bereits beim Rohstoffhersteller in die Polymere der Deckschichten und/oder der Basisschicht eingearbeitet werden.

5 Besonders bevorzugt ist die Zugabe des UV-Absorbers über die Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung. Der UV-Absorber wird in einem festen dispergiert. Als Trägermaterial kommen gewisse Harze, das Deckschicht- und/oder das Basisschichtpolymer selbst oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplast ausreichend verträglich sind, in Frage.

10 Wichtig bei der Masterbatch-Technologie ist, dass die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht der Basisschicht- und/oder Deckschichtpolymeren ist, so dass eine homogene Verteilung des UV-Absorbers und damit eine homogene UV-Stabilität erfolgen kann.

15 Die Polymere für die Basisschicht werden zweckmäßig über einen weiteren Extruder zugeführt. Etwa vorhandene Fremdkörper oder Verunreinigungen lassen sich aus der Polymerschmelze vor der Extrusion abfiltrieren. Die Schmelzen werden dann in einer Mehrschichtdüse zu flachen Schmelzefilmen ausgeformt und übereinander geschichtet. Anschließend wird der Mehrschichtfilm mit Hilfe einer Kühlwalze und gegebenenfalls
20 weiteren Walzen abgezogen und verfestigt.

Die biaxiale Verstreckung wird im allgemeinen sequentiell oder simultan durchgeführt. Bei der sequentiellen Streckung wird vorzugsweise erst in Längsrichtung (d.h. in Maschinenrichtung) und anschließend in Querrichtung (d.h. senkrecht zur Maschinenrichtung) verstreckt. Dies führt zu einer Orientierung der Molekülketten. Das Verstrecken in Längsrichtung läßt sich mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufenden Walzen durchführen. Zum Quer-
25 verstrecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Kluppenrahmen. Bei der Simultanstreckung wird die Folie gleichzeitig in Längs- und in Querrichtung in einem
30 Kluppenrahmen gestreckt.

Die Temperatur, bei der die Verstreckung durchgeführt wird, kann in einem relativ großen Bereich variieren und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung bei ca. 80 bis 135 °C und die Querstreckung bei ca. 90 bis 150 °C durchgeführt. Das Längsstreckverhältnis liegt
5 allgemein im Bereich von 2,5:1 bis 6:1, bevorzugt von 3:1 bis 5,5:1. Das Querstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 3,0:1 bis 5,0:1, bevorzugt von 3,5:1 bis 4,5:1. Sofern gewünscht, kann sich an die Querstreckung nochmals eine Längsverstreckung und sogar eine weitere Querverstreckung anschließen.

10 Bei der nachfolgenden Thermofixierung wird die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von ca. 150 bis 250 °C gehalten. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise aufgewickelt.

Die Folie kann weiterhin auf mindestens einer ihrer Oberflächen beschichtet werden,
15 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 vor der Querstreckung. Besonders bevorzugt ist die Aufbringung mittels des sogenannten
"Reverse gravure-roll coating"-Verfahrens, bei dem sich die Beschichtungen äußerst
20 homogen in den genannten Schichtdicken auftragen lassen. Die Beschichtungen werden bevorzugt als Lösungen, Suspensionen oder Dispersionen aufgetragen, besonders bevorzugt als wässrige Lösung, Suspension oder Dispersion. Die genannten Beschichtungen verleihen der Folienoberfläche eine zusätzliche Funktion bspw. wird die Folie dadurch siegelfähig, bedruckbar, metallisierbar, sterilisierbar, antistatisch oder
25 sie verbessern z.B. die Aromabarriere oder ermöglichen die Haftung zu Materialien, die ansonsten nicht auf der Folienoberfläche haften würden (z.B. fotografische Emulsionen). Beispiele für Stoffe/Zusammensetzungen, die eine zusätzliche Funktionalität verleihen sind:

- 19 -

Acrylate, wie sie bspw. beschrieben sind in der WO 94/13476, Ethylvinylalkohole, PVDC, Wasserglas (Na_2SiO_4), hydrophilische Polyester (5-Na-sulfoisophthalsäurehaltige PET/IPA Polyester wie sie bspw. beschrieben sind in der **EP-A-0 144 878, US 4,252,885** oder **EP-A-0 296 620**, Vinylacetate wie sie bspw. beschrieben sind in der **WO 94/13481**, Polyvinylacetate, Polyurethane, Alkali- oder Erdalkalisalze von C_{10} - C_{18} -Fettsäuren, Butadiencopolymere mit Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure oder deren Ester.

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 vor der Querstreckung aufgebracht, reicht gewöhnlich die Temperaturbehandlung in der Querstreckung und anschließenden Hitzefixierung aus, um das Lösungsmittel zu verflüchtigen und die Beschichtung zu trocknen. Die getrockneten Beschichtungen haben dann die zuvor erwähnten gewünschten Schichtdicken.

Des Weiteren können die Folien - vorzugsweise in einem Off-Line-Verfahren mit Metallen wie Aluminium oder keramischen Materialien wie SiO_x oder Al_xO_y beschichtet werden. Dies verbessert insbesondere ihre Gasbarriereigenschaften.

Die erfindungsgemäße Polyesterfolie weist vorzugsweise noch eine zweite Deckschicht C auf. Aufbau, Dicke und Zusammensetzung einer zweiten Deckschicht können unabhängig von der bereits vorhandenen Deckschicht gewählt werden, wobei die zweite Deckschicht ebenfalls die bereits genannten Polymere, UV-Absorber, und/oder Polymermischungen für die Basis- oder die erfindungsgemäße erste Deckschicht enthalten kann, welche aber nicht mit den der ersten Deckschicht identisch sein müssen. Die zweite Deckschicht kann auch andere gängige Deckschichtpolymere enthalten, die auch mit UV-Absorber ausgerüstet sein können.

30

- 20 -

Zwischen der Basisschicht und den Deckschicht(en) kann sich gegebenenfalls noch eine Zwischenschicht befinden. Sie kann aus den für die Basisschichten beschriebenen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht sie aus dem für die Basisschicht verwendeten Polyester. Sie kann auch die beschriebenen üblichen Additive und den UV-Absorber enthalten. Die Dicke der Zwischenschicht ist im allgemeinen größer als 0,3 μm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 15 μm , insbesondere 1,0 bis 10 μm .

Die Dicke der Deckschicht(en) ist im allgemeinen größer als 0,1 μm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 5 μm , insbesondere 0,2 bis 4 μm , wobei die Deckschichten gleich oder verschieden dick sein können.

Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyesterfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis 500 μm , insbesondere 5 bis 450 μm , vorzugsweise 6 bis 300 μm , wobei die Basisschicht einen Anteil von vorzugsweise etwa 40 bis 90 % an der Gesamtdicke hat.

Bewitterungstests haben ergeben, dass die erfindungsgemäßen UV-stabilisierten Folien selbst nach 5 bis 7 Jahren (aus den Bewitterungstests hochgerechnet) Außenanwendung im allgemeinen keine erhöhte Vergilbung, keine Versprödung, keinen Glanzverlust der Oberfläche, keine Rißbildung an der Oberfläche und keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Folie nur unwesentlich über denen einer Folie aus Standardpolyesterrohstoffen liegen. Die sonstigen verarbeitungs- und gebrauchrelevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Folie bleiben im wesentlichen unverändert oder sind sogar verbessert. Daneben ist bei der Herstellung der Folie gewährleistet, dass das Regenerat in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das

- 21 -

Gesamtgewicht der Folie, wiederverwendet werden kann, ohne dass dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflusst werden.

5 Die Folie eignet sich hervorragend zur Verpackung von licht- und/oder luftempfindlichen Nahrungs- und Genussmitteln, sowie zur Herstellung von Formkörpern, die einen UV-Schutz bieten oder UV-stabil sein sollen.

10 Zusammengefasst zeichnet sich die erfindungsgemäße Folie durch eine gute Thermoformbarkeit, eine UV-Licht-Undurchlässigkeit, eine hohe UV-Stabilität, einen niedrigen Glanz, insbesondere einen niedrigen Glanz der Folienoberfläche A, und durch eine vergleichsweise niedrige Trübung aus. Außerdem besitzt sie ein gutes Wickel- und Verarbeitungsverhalten. Weiterhin ist erwähnenswert, dass die erfindungsgemäße Deckschicht gut mit Kugelschreiber, Filzstift oder Füllfeder beschriftbar ist.

15 Der Glanz der Folienoberfläche A ist niedriger als 70. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Glanz dieser Seite weniger als 60 und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform weniger als 50. Diese Folienoberfläche vermittelt damit einen besonders hohen werbewirksamen Charakter und eignet sich daher insbesondere als außenliegende Oberfläche bei einer Verpackung.

20 Die Trübung der Folie ist kleiner als 40 %. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Trübung der Folie weniger als 35 % und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform weniger als 30 %. Durch die vergleichsweise geringe Trübung der Folie (verglichen mit einer matten Monofolie, siehe Vergleichsbeispiel) kann die Folie
25 z.B. im Konterdruck bedruckt werden oder es können Sichtfenster eingebaut werden, durch die z.B. das Füllgut sehr gut zu erkennen ist.

30 Durch die Kombination vorteilhafter Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße Folie hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder,

- 22 -

für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile, Schattenmatten, Elektroanwendungen sowie Thermoformanwendungen.

5

Weitere Anwendungsgebiete sind die Verwendung zur Herstellung von Etiketten (Labels), als Trennfolie oder als Prägefolie.

10 Die nachstehende Tabelle (Tabelle 1) fasst die wichtigsten erfindungsgemäßen Folieneigenschaften noch einmal zusammen.

Tabelle 1

	erfindungsgemäßer Bereich	bevorzugt	besonders bevorzugt	Einheit	Meßmethode
Glanz, Seite A (Messwinkel 60°)	< 70	< 60	< 50		DIN 67 530
Trübung	< 40	< 35	< 30	%	ASTM-D 1003-52
Reibungskoeffizient:					
A-Seite gegen sich selbst	< 0,6	< 0,55	< 0,50		DIN 53 375
C- bzw. B-Seite gegen sich selbst	< 0,5	< 0,55	< 0,55		
mittlere Rauigkeit R _a					
A-Seite	200 - 600	230 - 550	250 - 530	nm	DIN 4768, bei einem Cut-off von 0,25 nm
Gelbwert (YID)	< 30	< 20	< 10		DIN 6167
Hohe UV-Stabilität	Ja				
UV-Licht-Durchlässigkeit ab Wellenlänge	> 350	> 360		nm	
Thermoformbarkeit	Ja				
Verstreckfaktor beim Thermoformen	1,5 - 2,0				
Detailwiedergabe beim Thermoformen	gut				

5

10

15

20

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Methoden benutzt:

Meßmethoden

- 5 DIN = Deutsches Institut für Normung
 ISO = International Organization for Standardization
 ASTM = American Society for Testing and Materials

DEG-Gehalt/PEG-Gehalt/IPA-Gehalt

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

SV (DCE), IV (DVE)

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

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

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

Reibung

- 20 Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Gleitreibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen.

Oberflächenspannung

- 25 Die Oberflächenspannung wurde mit der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

Trübung

Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen. Die Trübungsmessung nach Hölz wurde in Anlehnung an ASTM-D 1003-52 bestimmt, wobei jedoch zur

Ausnutzung des optimalen Messbereichs an vier übereinanderliegenden Folienlagen gemessen und anstelle einer 4°-Lochblende eine 1°-Spaltblende eingesetzt wurde.

Glanz

5 Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° oder 60° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Messwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

Rauigkeit

15 Die Rauigkeit R_a der Folie wurde nach DIN 4768 bei einem Cut-off von 0,25 nm bestimmt.

Mechanische Eigenschaften

Der E-Modul und die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden in Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen.

20

Bewitterung (beidseitig), UV-Stabilität:

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

	Testgerät	:	Atlas Ci 65 Weather Ometer
25	Testbedingungen	:	ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung
	Bestrahlungszeit	:	1000 Stunden (pro Seite)
	Bestrahlung	:	0,5 W/m ² , 340 nm
	Temperatur	:	63 °C
	Relative Luftfeuchte	:	50 %
30	Xenonlampe	:	innerer und äußerer Filter aus Borosilikat

- 26 -

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

5 Numerische Werte von $< 0,6$ sind vernachlässigbar und bedeuten, dass keine signifikante Farbänderung vorliegt.

Gelbwert

10 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.

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

15

Alle Folien wurden nach der Testspezifikation ISO 4892 beidseitig je 1000 Stunden pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich der mechanischen Eigenschaften, dem Gelbwert (YID), der Oberflächendefekte, der Lichttransmission und des Glanzes geprüft.

20

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung.

Beispiel 1

25 a) Zubereitung der Komponente II für die erfindungsgemäße Deckschichtmischung
Ein Copolyester mit ca. 90 Mol-% Isophthalsäure und 10 Mol-% des Natriumsalzes der 5-Sulfoisophthalsäure als Säurekomponente und 100 Mol-% Ethylenglykol als Glykolkomponente wurde nach dem folgenden Verfahren hergestellt:

30 Ein 2 l fassender Reaktionsbehälter aus Edelstahl, der mit einem Ankerrührer, einem Thermoelement zur Messung der Temperatur des Gefäßinhalts, einer 18 Zoll-

- 27 -

Claisen/Vigreux-Destillationskolonne mit Kühler und Vorlage, einer Einlassöffnung und einem Heizmantel ausgerüstet war, wurde auf 190 °C vorgeheizt, mit Stickstoff gespült und mit 1065,6 g Dimethylisophthalat, 180,6 g Dimethyl-5-sulfoisophthalat-natriumsalz und 756,9 g Ethylenglykol befüllt. Außerdem wurden noch ein Puffer ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ - 0,439 g) und ein Umesterungskatalysator ($\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; 0,563 g Ac=Acetat) in ein Gefäß gegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren erhitzt, wobei Methanol abdestillier-
5 te. Während der Destillation wurde die Gefäßtemperatur allmählich auf 250 °C erhöht. Als das Gewicht des Destillates der theoretischen Methanolausbeute entsprach, wurde eine Ethylenglykollösung mit einem Gehalt von 0,188 g phosphoriger Säure im
10 Überschuss zugesetzt. Die Destillationskolonne wurde durch einen gekrümmten Dampfzug mit Vorlage ersetzt. Dem Reaktionsgemisch wurden 20 g reines Ethylencarbonat zugegeben, und sofort setzte eine heftige Gasentwicklung (CO_2) ein. Die CO_2 -Entwicklung ließ nach etwa 10 min nach. Es wurde dann ein Unterdruck von 240 mm Hg gezogen und der Polykondensationskatalysator (0,563 g Sb_2O_3) in einer
15 Ethylenglykolaufschlammung) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Beibehaltung des Unterdruckes von 240 mm Hg 10 min gerührt, wonach der Druck in Stufen von jeweils 10 mm Hg/min von 240 mm Hg auf 20 mm Hg weiter reduziert wurde. Sobald das Vakuum im System auf 20 mm Hg reduziert war, wurde die
20 Gefäßtemperatur mit einer Geschwindigkeit von 2 °C/min von 250 °C auf 290 °C angehoben. Bei einer Temperatur von 290 °C im Gefäß wurde die Rührergeschwindigkeit gedrosselt und der Druck auf höchstens 0,1 mm Hg gesenkt. Zu diesem Zeitpunkt wurde ein Amperemeterablesung des Rührermotors vorgenommen. Die Viskosität des Polymeren wurde gesteuert, indem man die Polykondensation nach festen Werten für die Veränderung der Amperezahl des Rührermotors von (jeweils) 2 - 3 A ablaufen ließ.
25 Als das gewünschte Molgewicht erreicht war, wurde das Gefäß mit Stickstoff unter Druck gesetzt, um das flüssige Polymere aus dem Bodenstopfen des Gefäßes in ein Abschreckbad aus Eiswasser zu pressen.

B) Mischungsherstellung für die erfindungsgemäße Deckschicht A

- 28 -

Es wurden 75 Gew.-% der Komponente I (Polyethylterephthalat mit einem SV-Wert von 680) mit 15 Gew.-% der Komponente II und 10 Gew.-% eines Masterbatches, welches den UV-Stabilisator enthält, dem Einfülltrichter eines Zweischnckenextruders zugeführt und diese Komponenten zusammen bei ca. 300 °C extrudiert und dem
5 Deckschichtkanal A einer Mehrschichtdüse zugeführt.

Das Masterbatch setzt sich aus 5 Gew.-% 2-(4,6 Diphenyl-1,3,5-triazin-2yl)-5-(hexyl)-oxyphenol (® TINUVIN 1577; Fa. Ciba-Geigy) als UV-Absorber und 95 Gew.-% Polyethylterephthalat zusammen.

10

Zugleich wurden Chips aus Polyethylterephthalat welches einen DEG-Gehalt von 1,6 Gew.-% und einen PEG-Gehalt von 1,7 Gew.-% aufweist bei 160 °C auf eine Restfeuchte von weniger als 50 ppm getrocknet und dem Extruder für die Basisschicht zugeführt. Ebenfalls wurden Chips aus Polyethylterephthalat, welches einen DEG-Gehalt von 1,6 Gew.-% und einen DEG-Gehalt von 1,7 Gew.-% aufweist, UV-
15 Masterbatch und einem Füllstoff dem Extruder für die Deckschicht C zugeführt. Durch Koextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung wurde dann eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils
20 1,5 µm.

Basisschicht B:

95 Gew.-% Polyethylterephthalat mit einem SV-Wert von 800 , einen DEG-Gehalt von 1,6 Gew.-% und einen PEG-Gehalt von 1,7 Gew.-%
25 5 Gew.-% Masterbatch aus 99 Gew.-% Polyethylterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel (® Sylobloc 44 H der Firma Grace) mit einer mittleren Teilchengröße von 4,5 µm.

Deckschicht A:

30 75 Gew.-% Komponente I und

- 29 -

15 Gew.-% Komponente II

10 Gew.-% UV-Masterbatch aus 5 Gew.-% ®TINUVIN 1577 und 95 Gew.-% Polyethylenterephthalat

5 Deckschicht C:

80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 , einem DEG-Gehalt von 1,6 Gew.-% und einen PEG-Gehalt von 1,7 Gew.-%

10 Gew.-% Masterbatch aus 99 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel (®Sylobloc 44 H der Firma Grace) mit

10 einer mittleren Teilchengröße von 4,5 µm

10 Gew.-% UV-Masterbatch aus 5 Gew.-% ®TINUVIN 1577 und 95 Gew.-% Polyethylenterephthalat

Die einzelnen Verfahrensschritte waren:

15	Längsstreckung	Temperatur:	85-135 °C
		Längsstreckverhältnis:	4,0 : 1
	Querstreckung	Temperatur:	85-135 °C
		Querstreckverhältnis:	4,0 : 1
	Fixierung	Temperatur:	230 °C

20

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wurde durch Koextrusion eine dreischichtige Folie mit einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Es wurde nur die Zusammensetzung der Deckschicht A geändert:

25

Deckschicht A:

70 Gew.-% Komponente I

20 Gew.-% Komponente II und

10 Gew.-% UV-Masterbatch

30

Beispiel 3

Eine koextrudierte Folie mit der Rezeptur gemäß Beispiel 1, bei der die Deckschicht A wie folgt zusammengesetzt war:

- 5 65 Gew.-% Komponente I
- 25 Gew.-% Komponente II und
- 10 Gew.-% UV-Masterbatch

Beispiel 4

- 10 Eine koextrudierte Folie mit der Rezeptur gemäß Beispiel 1, bei der die Deckschicht A wie folgt zusammengesetzt war:

- 55 Gew.-% Komponente I
- 35 Gew.-% Komponente II und
- 15 10 Gew.-% UV-Masterbatch

Vergleichsbeispiel

- 20 Es wurde eine Monofolie hergestellt, die wie die Deckschicht A aus Beispiel 3 zusammengesetzt war, aber keinen UV-Absorber enthält und keinen höheren DEG-Gehalt aufweist. Die Folie enthält auch kein PEG. Die Folienoberflächen hatten die geforderte Mattheit, die Folie entsprach jedoch nicht den gestellten Anforderungen, weil sie zu trüb war. Außerdem war es sehr schwer, die Folie verfahrenssicher und daher wirtschaftlich herzustellen.

- 25 Des Weiteren ist die Folie nicht UV-stabil und läßt das schädliche UV-Licht durch. Nach 1000 Stunden Bewitterung zeigt die Folie Risse und Versprödungserscheinungen sowie eine sichtbare Gelbfärbung.

Die Folie war nur unzureichend thermoformbar.

Die Ergebnisse der Ausführungsbeispiele und des Vergleichsbeispiels(VB) sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2

Bei- spiel Nr.	Folien- dicke (μm)	Deck- schicht- dicke A/C (μm)	Folien- aufbau	Glanz (60° Messwinkel)		Trübung	Strahlen- durchlässig- keit (nm)
				A-Seite	C-Seite		
1	12	1,5/1,5	ABC	65	175	25	>360
2	12	1,5/1,5	ABC	55	175	26	>360
3	12	1,5/1,5	ABC	45	175	28	>360
4	12	1,5/1,5	ABC	35	175	30	>360
VB	12		A	35	160	70	>280

Nach 1000 Stunden Bewitterung mit dem Atlas CI 65 Weather Ometer zeigen die Folien aus den Beispielen 1 bis 4 keinerlei Versprödung, keine Risse und Gelbwerte < 10. Die Folien aus Beispiel 1 – 4 lassen sich auf handelsüblichen Tiefziehmaschinen z. B. von Fa. Illig (Deutschland) ohne Vortrocknung zu Formkörpern thermoformen. Die Detailwiedergabe der tiefgezogenen Teile ist bei einer homogenen Oberfläche hervorragend.

5 Patentansprüche

1. Polyesterfolie, welche eine Basisschicht (B) aus einem thermoplastischen Polyester und mindestens eine matte Deckschicht und gegebenenfalls weitere Zwischenschichten aufweist, und mindestens einen UV-Absorber enthält, wobei die matte Deckschicht eine Mischung und/oder ein Blend aus zwei Komponenten I und II enthält, wobei die Komponente I im wesentlichen ein Polyethylenterephthalat-Homopolymer oder Polyethylenterephthalat Copolymer oder eine Mischung aus Polyethylenterephthalat-Homopolymer oder Polyethylenterephthalat Copolymeren ist und die Komponente II ein Polymer ist, welches mindestens eine Sulfonatgruppe enthält.
2. Polyesterfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Schichtaufbau A-B-C aufweist, wobei die Deckschichten A und C gleich oder verschieden sein können.
3. Polyesterfolie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht zu mindestens 70 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht.
4. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als thermoplastischer Polyester Polyethylenterephthalat oder ein Polyester verwendet wird, der zu mindestens 90 Mol-% aus Ethylenglykol- und Terephthalsäureeinheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäureeinheiten besteht.
5. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethylenterephthalat der Basisschicht einen

- 33 -

Diethylenglykolgehalt und oder einen Polyethylenglykolgehalt von größer 1,3 Gew.-%, bevorzugt von 1,6 bis 5 Gew.-%, aufweist.

- 5 6. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente II der Mischung bzw. des Blends der Deckschicht um ein Copolymer handelt, welches aus dem Kondensationsprodukt von Isophthalsäure, gegebenenfalls mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure der Formel $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ mit $n = 1 - 11$, mindestens einem Sulfomonomeren, das eine Alkalimetallsulfonatgruppe an dem aromatischen Teil
- 10 einer Dicarbonsäure aufweist, und einem copolymerisierbaren aliphatischen oder cycloaliphatischen Glykol oder deren zur Bildung von Polyestern befähigten Derivaten besteht.
- 15 7. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Bildung der Komponente II verwendeten Monomeren in folgenden Molverhältnissen vorhanden sind Isophthalsäure 65 – 95 Mol-%, aliphatische Dicarbonsäure 0 – 30 Mol-%, Sulfomonomeres 5 – 15 Mol-% und die zur Bildung von 100 Mol-% notwendige stöchiometrische Menge an Glykol.
- 20 8. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber in der Basisschicht und/oder den Deckschichten enthalten ist.
- 25 9. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als UV-Absorber 2-Hydroxybenzotriazole oder Triazine oder Mischungen dieser UV-Absorber verwendet werden.
- 30 10. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als UV-Absorber 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-

- 34 -

(hexyl)oxyphenol oder 2,2'-Methylen-bis-6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-phenol oder Mischungen dieser UV-Absorber mit anderen verwendet werden.

- 5 11. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des UV-Absorbers oder der UV-Absorber 0,01 – 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der sie enthaltenden Schichten, beträgt.
- 10 12. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie auf mindestens einer Oberfläche funktional beschichtet ist.
- 15 13. Verfahren zur Herstellung einer Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die für die Herstellung der Basis- und Deckschichten und gegebenenfalls Zwischenschichten erforderlichen Ausgangsstoffe über einen oder mehrere Extruder durch eine Mehrschichtdüse koextrudiert und die erhaltene Folie biaxial verstreckt und thermofixiert und gegebenenfalls beschichtet.
- 20 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber mittels der Masterbatch-Technologie zugesetzt wird.
- 25 15. Verwendung einer Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Formkörpern.
16. Formkörper hergestellt unter Verwendung einer Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 01/00209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B32B27/36 C08L67/02

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 C08L B32B

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 073 435 A (EYRAUD MARCEL ET AL) 17 December 1991 (1991-12-17)	1-5,8-16
A	column 3, line 30 -column 11, line 9 column 12, line 47 - line 53 claims 1-15; examples ---	6,7
P,X	EP 0 976 548 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 2 February 2000 (2000-02-02) page 2, line 33 -page 6, line 51 examples 1-4 claims 1-16 ---	1-16
A	EP 0 144 878 A (HOECHST CO AMERICAN) 19 June 1985 (1985-06-19) cited in the application page 4, line 30 -page 6, line 14 page 11, line 1 -page 13, line 17 ---	1-16
	-/--	

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

30 March 2001

Date of mailing of the international search report

18/04/2001

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

Stinchcombe, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00209

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 584 044 A (CIBA GEIGY AG) 23 February 1994 (1994-02-23) page 2, line 6 - line 39 -----	1,8-11, 14
A	EP 0 587 148 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 16 March 1994 (1994-03-16) page 9, line 29 - line 42 -----	1,8-11, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00209

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5073435 A	17-12-1991	FR 2608507 A	24-06-1988
		AT 61385 T	15-03-1991
		AU 600542 B	16-08-1990
		AU 8293887 A	23-06-1988
		BR 8707197 A	16-08-1988
		CA 1325702 A	04-01-1994
		DE 3768455 D	11-04-1991
		DK 678187 A, B,	29-08-1988
		EP 0272993 A	29-06-1988
		FI 875677 A, B,	24-06-1988
		GR 3001872 T	23-11-1992
		IL 84712 A	12-05-1991
		IN 170543 A	11-04-1992
		JP 63168350 A	12-07-1988
		NO 875346 A, B,	24-06-1988
		NZ 223038 A	21-12-1989
		PT 86447 A, B	01-01-1988
ZA 8709551 A	16-06-1988		
EP 0976548 A	02-02-2000	DE 19834603 A	03-02-2000
		JP 2000052523 A	22-02-2000
EP 0144878 A	19-06-1985	US 4493872 A	15-01-1985
		BR 8406094 A	24-09-1985
		CA 1230721 A	29-12-1987
		DE 3481429 D	05-04-1990
		DE 3486371 D	30-03-1995
		EP 0322529 A	05-07-1989
		JP 1054192 B	17-11-1989
		JP 1659057 C	21-04-1992
		JP 60198240 A	07-10-1985
		KR 9109917 B	05-12-1991
EP 0584044 A	23-02-1994	AT 155538 T	15-08-1997
		BR 9303391 A	15-03-1994
		DE 59306916 D	21-08-1997
		ES 2106308 T	01-11-1997
		JP 6200477 A	19-07-1994
		US 5649980 A	22-07-1997
EP 0587148 A	16-03-1994	JP 6270568 A	27-09-1994
		JP 2936908 B	23-08-1999
		JP 6092048 A	05-04-1994
		JP 2737585 B	08-04-1998
		JP 6183184 A	05-07-1994
		CA 2105316 A	10-03-1994
		DE 69317610 D	30-04-1998
		DE 69317610 T	27-08-1998
		DK 587148 T	28-09-1998
		ES 2117078 T	01-08-1998
		US 5344808 A	06-09-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 01/00209

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/36 C08L67/02

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L B32B

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 073 435 A (EYRAUD MARCEL ET AL) 17. Dezember 1991 (1991-12-17)	1-5,8-16
A	Spalte 3, Zeile 30 - Spalte 11, Zeile 9 Spalte 12, Zeile 47 - Zeile 53 Ansprüche 1-15; Beispiele	6,7
P,X	EP 0 976 548 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 2. Februar 2000 (2000-02-02) Seite 2, Zeile 33 - Seite 6, Zeile 51 Beispiele 1-4 Ansprüche 1-16	1-16
A	EP 0 144 878 A (HOECHST CO AMERICAN) 19. Juni 1985 (1985-06-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 30 - Seite 6, Zeile 14 Seite 11, Zeile 1 - Seite 13, Zeile 17	1-16
	--- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E 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

30. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/04/2001

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

Stinchcombe, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 01/00209

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 584 044 A (CIBA GEIGY AG) 23. Februar 1994 (1994-02-23) Seite 2, Zeile 6 - Zeile 39 -----	1,8-11, 14
A	EP 0 587 148 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 16. März 1994 (1994-03-16) Seite 9, Zeile 29 - Zeile 42 -----	1,8-11, 14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 01/00209

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5073435 A	17-12-1991	FR 2608507 A	24-06-1988
		AT 61385 T	15-03-1991
		AU 600542 B	16-08-1990
		AU 8293887 A	23-06-1988
		BR 8707197 A	16-08-1988
		CA 1325702 A	04-01-1994
		DE 3768455 D	11-04-1991
		DK 678187 A,B,	29-08-1988
		EP 0272993 A	29-06-1988
		FI 875677 A,B,	24-06-1988
		GR 3001872 T	23-11-1992
		IL 84712 A	12-05-1991
		IN 170543 A	11-04-1992
		JP 63168350 A	12-07-1988
		NO 875346 A,B,	24-06-1988
		NZ 223038 A	21-12-1989
		PT 86447 A,B	01-01-1988
		ZA 8709551 A	16-06-1988

EP 0976548 A	02-02-2000	DE 19834603 A	03-02-2000
		JP 2000052523 A	22-02-2000

EP 0144878 A	19-06-1985	US 4493872 A	15-01-1985
		BR 8406094 A	24-09-1985
		CA 1230721 A	29-12-1987
		DE 3481429 D	05-04-1990
		DE 3486371 D	30-03-1995
		EP 0322529 A	05-07-1989
		JP 1054192 B	17-11-1989
		JP 1659057 C	21-04-1992
		JP 60198240 A	07-10-1985
		KR 9109917 B	05-12-1991

EP 0584044 A	23-02-1994	AT 155538 T	15-08-1997
		BR 9303391 A	15-03-1994
		DE 59306916 D	21-08-1997
		ES 2106308 T	01-11-1997
		JP 6200477 A	19-07-1994
		US 5649980 A	22-07-1997

EP 0587148 A	16-03-1994	JP 6270568 A	27-09-1994
		JP 2936908 B	23-08-1999
		JP 6092048 A	05-04-1994
		JP 2737585 B	08-04-1998
		JP 6183184 A	05-07-1994
		CA 2105316 A	10-03-1994
		DE 69317610 D	30-04-1998
		DE 69317610 T	27-08-1998
		DK 587148 T	28-09-1998
		ES 2117078 T	01-08-1998
		US 5344808 A	06-09-1994
