

(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
25. Juli 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/057349 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 5/00, C08J
5/18, B32B 27/00, A01N 31/08, 31/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00085

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Januar 2002 (08.01.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 01 902.5 17. Januar 2001 (17.01.2001) DE
101 01 903.3 17. Januar 2001 (17.01.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH
[DE/DE]; Rheingastrasse 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, Rheingastrasse 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
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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, ANTIMICROBIAL, TRANSPARENT FILM CONSISTING OF A THERMOPLASTIC THAT CAN
BE CRYSTALLISED, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: AMORPHE, ANTIMIKROBIELLE AUSGERÜSTETE, TRANSPARENTE FOLIE AUS EINEM KRISTALLI-
SIERBAREN THERMOPLASTEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an amorphous, antimicrobial, transparent film consisting of a thermoplastic that can be
crystallised, whose thickness ranges between 30 and 1000 µm. Said film contains the thermoplastic as the main component and in
addition 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphenyl ether ("triclosan") as the antimicrobial component, either on its own or as part of a
mixture with other antimicrobial substances. The film is characterised by cost-effective thermoforming properties, excellent optical
characteristics and by an antimicrobial action. It can also exhibit UV stability, resistance to discoloration, photo-oxidative stability
and flame-retardant properties and is heat-sealable. The invention also relates to a method for producing said film and to the use
thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine amorphe, antimikrobiell ausgerüstete, transparente Folie aus einem kristalli-
sierbaren Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 30 bis 1000µm liegt. Sie enthält als Hauptbestandteil den Thermoplasten und
zusätzlich als antimikrobielle Komponente 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether ("Triclosan") allein oder eine Mischung aus
Triclosan und anderen antimikrobiellen Substanzen. Die Folie zeichnet sich durch eine wirtschaftliche Thermoformbarkeit, durch
sehr gute optische Eigenschaften und durch eine antimikrobielle Wirkung aus. Sie kann auch UV-Stabilität, Vergilbungsresistenz,
photooxidative Stabilität, flammhemmende Ausrüstung und Siegelfähigkeit aufweisen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren
zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.



WO 02/057349 A1

Amorphe, antimikrobiell ausgerüstete, transparente Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Die Erfindung betrifft eine amorphe, antimikrobiell ausgerüstete, transparente Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 30 bis 1000 µm liegt. Sie enthält als Hauptbestandteil den Thermoplasten und zusätzlich als antimikrobielle Komponente 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether ("Triclosan") allein oder eine Mischung aus Triclosan und anderen antimikrobiellen Substanzen. Die Folie zeichnet sich durch eine wirtschaftliche Thermoformbarkeit, 10 durch sehr gute optische Eigenschaften und durch eine antimikrobielle Wirkung aus und kann auch UV-Stabilität, Vergilbungsresistenz, photooxidative Stabilität, flammhemmende Ausrüstung und Siegelfähigkeit aufweisen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

15 Transparente Folien aus kristallisierbaren Thermoplasten mit einer Dicke von 30 bis 1000 µm sind hinreichend bekannt. Diese Folien besitzen keine antimikrobielle Wirkung. Weiterhin sind diese Folien nicht UV-stabil, so daß sich weder die Folien noch die daraus hergestellten Artikel für Außenanwendungen eignen. Bei Außenanwendungen zeigen diese Folien bereits nach kurzer Zeit eine Vergilbung 20 und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften infolge eines photooxidativen Abbaus durch Sonnenlicht. Die Folien sind auch nicht flammhemmend ausgerüstet, wodurch sie sich für Bereiche, für die ein hoher Flammschutz gefordert ist, nicht eignen. Die Folien sind nur unzureichend siegelbar.

25 In der WO99/31036 sind Derivate von halogenierten Diphenyletherverbindungen beschrieben, die antimikrobielle Eigenschaften in Kombination mit verbesserten Migrationsverhalten aufweisen. Die beschriebenen Diphenylether Derivate sind thermisch stabil, zeigen eine geringe Flüchtigkeit bei geringer Migrationstendenz und sind bevorzugt zur antimikrobiellen Ausrüstung polymerer Verbindungen wie 30 beispielsweise zur antimikrobiellen Ausrüstung von Kunststoffen, Gummis, Farben und Fasern geeignet. Trotz all dieser Eigenschaften hat sich aber herausgestellt,

daß die antimikrobielle Wirkung der substituierten Verbindungen gegenüber den bekannten Verbindungen verringert ist. Des weiteren ist ein Verfahren zur Herstellung der Diphenylether Derivate beschrieben, wobei als Ausgangsmaterial der 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether (Triclosan) eingesetzt wird.

5

Aus der WO 99/42650 ist die Verwendung von verestertem Triclosan für die Herstellung von antimikrobiell ausgerüsteten Textilfasern bekannt, wobei die eingesetzten Verbindungen in dispergiertem Zustand z.B. unter Färbebedingungen in die Fasern eindiffundieren. Als Textilsubstrat wird u.a. auch Polyester genannt.

10

Triclosan, die Grundsubstanz der eingesetzten Verbindungen, wird aufgrund seiner leichten Löslichkeit in Wasser bei hohem pH-Wert und seiner Eigenschaft, sich bei hohen Temperaturen zu verflüchtigen, als nicht geeignet bezeichnet. Ferner würde die sich verflüchtigende Substanz gesundheitliche Probleme hervorrufen.

15

Aus der DE-A 198 23 991 sind 0,1 bis 20 mm dicke amorphe, d.h. nicht kristalline, unverstreckte und unorientierte Platten bekannt, die als Hauptbestandteil ein bibenzolmodifiziertes Polyalkylenterephthalat und/oder ein bibenzolmodifiziertes Polyalkylennaphthalat enthalten. Die Platten zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften in einem breiten Temperaturbereich aus. Ein Hinweis auf Folien, die u.a. antimikrobielle Eigenschaften besitzen, ist nicht gegeben.

20

In der DE-B 23 46 787 ist ein schwerentflammbarer Rohstoff beschrieben. Neben dem Rohstoff ist auch die Verwendung des Rohstoffs zu Folien und Fasern beansprucht. Bei der Herstellung von Folie mit diesem beanspruchten phospholanmodifizierten Rohstoff zeigten sich folgende Defizite: Der Rohstoff ist sehr hydrolyseempfindlich und muß sehr gut vorgetrocknet werden. Beim Trocknen des Rohstoffes mit Trocknern, die dem Stand der Technik entsprechen, verklebt der Rohstoff, so daß nur unter schwierigsten Bedingungen eine Folie herstellbar ist. Die unter extremen, unwirtschaftlichen Bedingungen hergestellten Folien verspröden bei Temperaturbelastungen, d. h. die mechanischen Eigenschaften gehen aufgrund

25
30

der regelrechten Versprödung stark zurück, so daß die Folie unbrauchbar ist. Bereits nach 48 h Temperaturbelastung tritt diese Versprödung auf.

5 Amorphe, transparente Folien aus einem kristallisierbaren Thermoplasten sind auch bekannt. Diese Folien können verschiedene Funktionalitäten wie Siegelfähigkeit, flammhemmende Wirkung und UV-Stabilität besitzen. Keine der bekannten Folien hat aber antimikrobielle Eigenschaften.

10 Keine der Entgegenhaltungen lehrt oder weist auf eine Triclosan enthaltende Thermoplastfolie hin, ferner daß sich Triclosan in einen kristallisierbaren Thermoplasten einarbeiten läßt, wobei alle antimikrobiellen Eigenschaften während der Verarbeitungs- und Gebrauchsphase beibehalten werden.

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

20 Gegenstand der Erfindung ist daher eine amorphe, antimikrobiell ausgerüstete, transparente Folie mit einer Stärke im Bereich von 30 bis 1000 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Folie zusätzlich als antimikrobielle Komponente 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether ("Triclosan") allein oder eine Mischung aus Triclosan und anderen antimikrobiellen Substanzen enthält. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

25 Die Folie gemäß der Erfindung weist neben einer wirtschaftlichen Thermoformbarkeit und guten optischen Eigenschaften vor allem eine antimikrobielle Wirkung auf. Es muß darauf geachtet werden, daß das Triclosan in kurzer Zeit bei genügend hohen Temperaturen in den kristallisierbaren Thermoplasten eingearbeitet wird, wobei die wirksame antimikrobielle Konzentration der Substanz erhalten bleibt und
30 daß gesundheitliche Gefahren ausgeschlossen werden. Es ist überraschend, daß diese Einarbeitung möglich ist.

Antimikrobielle Wirkung bedeutet, daß das Wachstum von gram-positiven und gram-negativen Bakterien sowie von Schimmel- und Hefepilzen stark reduziert ist. Gram-negative Bakterien sind beispielsweise *escherichia coli*, *klebsiella pneumoniae*, *proteus vulgaris* oder *salmonella*. Gram-positive Bakterien sind beispielsweise

5 *staphylococcus aureus*, *streptococcus faecalis*, *micrococcus luteus* oder *corynebacterium minutissimum*. Als Prüforganismen werden reine, definierte Mikroorganismen wie *pseudomonas aeruginosa*, *staphylococcus aureus*, *escherichia coli*, *aspergillus niger*, *penicillium funicolosum*, *chaetomium globosum*, *trichoderme viride* oder *candida albicans* verwendet. Stark reduziert bedeutet, daß beim Hemmhof-Test die

10 antimikrobiell ausgerüstete Folie zumindest nicht von der Testkultur überwachsen und darüber hinaus der Bewuchs um die Folie herum gehemmt wird. Die sich um die Folienprobe ausbildende unbewachsene Zone wird als Hemmhof bezeichnet.

Zu den guten optischen Eigenschaften zählen beispielsweise eine hohe Lichttransmission d.h. Transparenz ($> 64\%$), ein hoher Oberflächenglanz (> 100), eine

15 niedrige Trübung ($< 30\%$) sowie ein niedriger Gelbwert ($YID < 10$).

Thermoformbarkeit bedeutet, daß sich die Folie auf handelsüblichen Tiefziehmaschinen ohne unwirtschaftliches Vortrocknen zu komplexen und großflächigen

20 Formkörpern tiefziehen bzw. thermoformen läßt.

Darüber hinaus kann die Folie weitere Funktionalitäten besitzen. Dies beinhaltet die UV-Stabilität, Vergilbungsresistenz, photooxidative Stabilität, flammhemmende Ausrüstung und Siegelfähigkeit, ferner, daß sie auf einer oder beiden Oberflächen

25 beschichtet ist und/oder auf einer oder beiden Seiten coronabehandelt ist. Eine solche Folie kann eine oder mehrere der funktionellen Eigenschaften aufweisen.

Des weiteren ist sehr überraschend, daß die Folie gemäß der Erfindung auch rezyklierbar, d.h. das Regenerat wieder einsetzbar ist, ohne Verlust der optischen

30 und mechanischen Eigenschaften, z.B. ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

Die transparente Folie enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplaste sind beispielsweise Polyethylterephthalat (PET), Polyethylnaphthalat (PEN), Polybutylterephthalat (PBT), bibenzolmodifiziertes Polyethylterephthalat (PETBB), bibenzolmodifiziertes Polybutylterephthalat (PBTBB), bibenzolmodifiziertes Polyethylnaphthalat (PENBB) oder Mischungen daraus, wobei Polyethylterephthalat, Polyethylnaphthalat und bibenzolmodifiziertes Polyethylterephthalat bevorzugt sind.

Zur Herstellung der Thermoplaste können neben den Hauptmonomeren wie Dimethylterephthalat (DMT), Ethylenglycol (EG), Propylenglycol (PG), 1,4-Butandiol, Terephthalsäure (TA), Benzoldicarbonsäure, 2,6-Naphtalindicarboxylat (NDC) und/oder 2,6-Naphtalindicarbonsäure (NDA), auch Isophthalsäure (IPA), trans- und/oder cis-1,4-Cyclohexandimethanol (c-CHDM, t-CHDM oder c/t-CHDM) verwendet werden.

Gemäß der Erfindung versteht man unter kristallisierbaren Thermoplasten

- kristallisierbare Homopolymere,
- kristallisierbare Copolymere,
- kristallisierbare Compounds,
- kristallisierbares Recyclat und
- andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

Bevorzugte Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Folie sind kristallisierbare Thermoplaste, die einen Kristallitschmelzpunkt T_m , gemessen mit DSC (Differential Scanning Calorimetry) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20°C/min, von 180 bis über 365 °C, vorzugsweise von 180 bis 310 °C, einen Kristallisationstemperaturbereich T_c von 75 bis 280 °C, eine Glasübergangstemperatur T_g von 65 bis 130 °C, eine Dichte, gemessen nach DIN 53479, von 1,10 bis 1,45 und eine Kristallinität von 5 bis 65 %, vorzugsweise 20 bis 65 % aufweisen.

Für die Thermoformbarkeit ist es wichtig, 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.-%, insbesondere $\geq 1,3$ Gew.-% und/oder ein Isophthalsäuregehalt von 3,0 bis 10,0 Gew.-% aufweist.

Als antimikrobielle Substanz gemäß der Erfindung wird 2,4,4'-Trichlor-2-hydroxydiphenylether (Triclosan) allein oder in Mischung mit anderen antimikrobiellen Substanzen wie 10,10'-Oxy-bisphenoxarsin, N-(Trihalogenmethylthio)-phthalimid, Diphenylantimon-2-ethylhexanoat, Kupfer-8-hydroxychinolin, Tributylzinnoxid und dessen Derivate sowie Derivate halogener Diphenyletherverbindungen eingesetzt. Die Menge beträgt im allgemeinen 0,005 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, wobei der Anteil an Triclosan stets überwiegt.

Unter amorpher Folie werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Folien verstanden, die, obwohl der kristallisierbare Thermoplast eine Kristallinität von 10 bis 65 %, vorzugsweise von 20 bis 65 % besitzt, nicht kristallin sind. Nicht kristallin, d. h. im wesentlichen amorph, bedeutet, daß der Kristallinitätsgrad im allgemeinen unter 3 %, vorzugsweise unter 1 % liegt. Eine derartige Folie liegt im wesentlichen im unorientierten Zustand vor.

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

Das Triclosan kann sowohl der Basisschicht als auch einer oder beiden Deckschichten zudosiert werden. Hierfür bietet sich der Extrusionsvorgang, vorzugsweise unter Einschluß des Masterbatch-Verfahrens an. Gegebenenfalls können auch eventuell vorhandene Zwischenschichten antimikrobiell ausgerüstet sein.

Das Triclosan wird vorzugsweise über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert, wobei die Konzentration des Triclosans im Bereich von 0,005 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der ausgerüsteten Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten liegt.

Wichtig bei der Masterbatch-Technologie ist, daß die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich denen des Thermoplasten ist, so daß eine homogene Verteilung und damit eine homogene antimikrobielle Ausrüstung erfolgen kann.

Bei der Masterbatch-Technologie werden die Zusätze zunächst in einem festen Trägermaterial dispergiert. Als Trägermaterial kommen der Thermoplast selbst, z.B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten ausreichend verträglich sind, in Frage. Zur Folienherstellung wird das Masterbatch mit dem als Folienrohstoff vorgesehenen Thermoplasten vermischt und zusammen in einem Extruder behandelt, wobei die Bestandteile miteinander verschmelzen und so in dem Thermoplasten gelöst werden. Bei der Herstellung des Masterbatches in der vorliegenden Erfindung beträgt die Menge an antimikrobiellem Wirkstoff im allgemeinen 0,4 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 15,0 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Thermoplasten. Bei der Masterbatchherstellung ist darauf zu achten, daß der Flüchtigkeit des Triclosan durch geeignete Maßnahmen Rechnung getragen wird.

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.

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

- In einer besonderen Ausführungsform können die Deckschichten aus einem Polyethylenterephthalat, aus einem bibenzolmodifizierten Polyethylenterephthalat-Polymeren, aus einem bibenzolmodifizierten und/oder unmodifizierten Polyethylnaphthalat-Polymeren oder aus einem bibenzolmodifizierten und/oder unmodifizierten Polyethylenterephthalat-Polyethylnaphthalat-Copolymeren oder -Compound bestehen. In dieser Ausführungsform haben die Thermoplaste der Deckschichten ebenfalls ähnliche Standardviskositäten wie der Thermoplast der Kernschicht.
- Gemäß der Erfindung kann die Folie auf mindestens einer ihrer Oberflächen beschichtet sein, so daß die Beschichtung auf der fertigen Folie eine Stärke 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 Folienherstellungsprozesses, zweckmäßigerweise nach der Extrusion. Besonders bevorzugt ist die Aufbringung mittels des "Reverse gravure-roll coating"-Verfahrens, bei dem sich die Beschichtungen äußerst homogen in den genannten Schichtdicken auftragen lassen. Die Beschichtungen werden als verdünnte Lösung, Emulsion oder Dispersion vorzugsweise in wäßriger Form auf mindestens eine Folienoberfläche aufgebracht und anschließend das Lösungsmittel verflüchtigt. Sie verleihen der 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 Emulsionen). Beispiele für Stoffe/Zusammensetzungen, die zusätzliche Funktionalität verleihen sind: Acrylate (WO 94/13476), Ethylvinylalkohole, Polyvinylidendichlorid, Wasserglas (Na_2SiO_4), hydrophilische Polyester wie 5-Na-sulfoisophthalsäurehaltiger PET/IPA Polyester (EP-A 0 144 878, US-A 4 252 885 oder EP-A 0 296 620), Vinylacetate (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 Stoffe/Zusammensetzungen, die die zusätzliche Funktionalität verleihen, können die

üblichen Additive wie Antiblockmittel, pH-Stabilisatoren in Mengen im Bereich von 0,05 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 3,0 Gew.-% enthalten.

5 Die Folie kann auch mindestens einseitig coronabehandelt und/oder mindestens einseitig mit einer kratzfesten Beschichtung, mit einem Copolyester oder mit einem Haftvermittler beschichtet und/oder mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, Ethyl-Vinylalkohol, Polyvinylalkohol oder Polyvinylidendichlorid bedampft sein.

10 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.

15 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 überraschenderweise tiefziehen lassen. Dieser Vorteil im Vergleich zu tiefzieh-
fähigen Polycarbonat- oder Polymethylmethacrylat-Folien, bei denen Vortrock-
nungszeiten von 10 bis 15 Stunden, je nach Dicke bei Temperaturen von 100 bis
20 120 °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.

25 Es war mehr als überraschend, daß sich die Folien gemäß der Erfindung mit einem im Vergleich zum Standardthermoplast höheren Diethylenglykolgehalt und/oder Polyethylenglykolgehalt und/oder IPA-Gehalt wirtschaftlich auf handels-
üblichen Tiefziehenanlagen thermoformen lassen und eine hervorragende Detail-
wiedergabe liefern.

30 Für den Thermoformprozeß haben sich folgende Verfahrensparameter im allgemeinen als geeignet erwiesen :

- 10 -

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

10 Die Folie gemäß der Erfindung kann in einer besonderen Ausführungsform UV-stabil ausgerüstet sein.

15 Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, induziert bei Thermoplasten Abbauvorgänge, als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild durch eintretende Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern durch die auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Folien aus den Thermoplasten äußerst negativ beeinflußt werden.

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

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

30 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.

5 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).

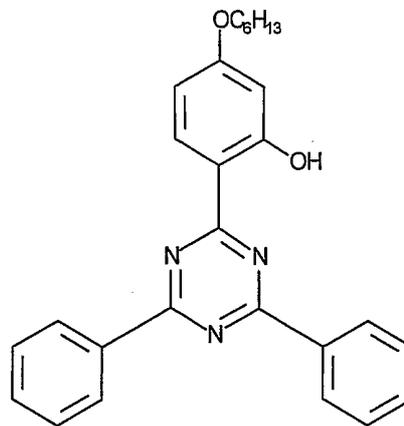
10 UV-Stabilisatoren (auch UV-Absorber genannt) als Lichtschutzmittel sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für Folien gemäß der Erfindung ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung
15 führen. Für diese Folien sind nur organische und metallorganische Verbindungen geeignet, die dem zu stabilisierenden Thermoplasten keine oder nur eine extrem geringe Farbe oder Farbänderung verleihen.

Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind Verbindungen, die
20 mindestens 70 %, vorzugsweise 80 %, besonders bevorzugt 90 %, des UV-Lichts im Wellenlängenbereich von 180 bis 380 nm, vorzugsweise 280 bis 360 nm absorbieren. Diese sind besonders 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 bei-
25 spielsweise 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.

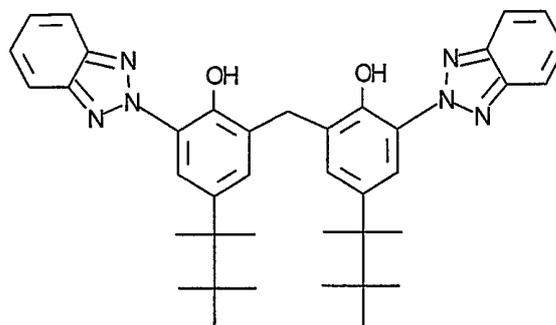
- 12 -

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

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



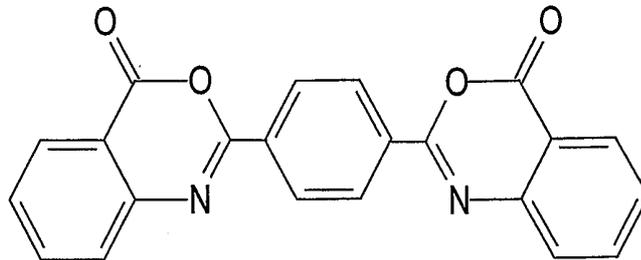
oder 0,01 bis 5,0 Gew.-% 2,2-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-phenol der Formel



oder 0,01 bis 5,0 Gew.-% 2,2'-(1,4-Phenylen)bis[4H-3,1-benzoxazin-4-on] der Formel

30

- 13 -



Es ist völlig überraschend, daß der Einsatz der obengenannten UV-Stabilisatoren
in Folien in Kombination mit einer antimikrobiellen Ausrüstung zu dem gewünsch-
5 ten Ergebnis führt. Wenn versucht wird, eine gewisse UV-Stabilität über ein
Antioxidanz zu erreichen, wird die Folie nach Bewitterung schnell gelb.

Werden handelsübliche UV-Stabilisatoren eingesetzt, die das UV-Licht absorbie-
ren und im allgemeinen somit Schutz bieten, wird aber festgestellt, daß

10

- 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
15 geschädigt wird.

Bei diesen hohen Konzentrationen weist die Folie schon nach der Herstellung
starke Farbveränderungen auf. Auch werden die mechanischen Eigenschaften
negativ beeinflusst. U.a. treten auf :

20

- Düsenablagerungen, was zu Profilschwankungen führt;
- Walzenablagerungen vom UV-Stabilisator, was zur Beeinträchtigung der
optischen Eigenschaften (schlechte Trübung, Klebedefekt, inhomogene
Oberfläche) führt;
- 25 - Ablagerungen im Produktionsprozess.

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

- 5 - der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht-stabilisierten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert,
- keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen einstellen, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist und ein ausgezeichnetes Profil und eine ausgezeichnete Planlage hat,
- 10 - sich die UV-stabilisierte Folie durch eine hervorragende Laufsicherheit auszeichnet, so daß sie verfahrenssicher hergestellt werden kann. Damit ist die Folie auch wirtschaftlich rentabel.

15 Eine flammhemmende Wirkung bedeutet, daß die Folie gemäß der Erfindung in einer sogenannten Brandschutzprüfung die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 2 und insbesondere die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 1 erfüllt und in die Baustoffklasse B 2 und insbesondere B1 der schwer entflammaren Stoffe eingeordnet werden kann.

20 Des weiteren soll die gegebenenfalls flammhemmend ausgerüstete Folie den UL-Test 94 "Horizontal Burning Test for Flammability of Plastic Material" bestehen, so daß sie in die Klasse 94 VTM-0 eingestuft werden kann.

25 Die Folie gemäß der Erfindung kann mindestens ein Flammschutzmittel enthalten, das über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert wird, wobei die Konzentration des Flammschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt. Die Konzentration des Flammschutzmittels im Masterbatch liegt im allgemeinen im Bereich von 5,0
30 bis 60,0 Gew.-%.

Zu den typischen Flammschutzmitteln gehören Bromverbindungen, Chlorparaffine und andere Chlorverbindungen, Antimontrioxid, Aluminiumhydroxid, wobei die Halogenverbindungen aufgrund der entstehenden halogenhaltigen Nebenprodukte nachteilig sind. Des weiteren ist die geringe Lichtbeständigkeit einer damit
5 ausgerüsteten Folie neben der Entwicklung von Halogenwasserstoffen im Brandfall extrem nachteilig.

Geeignete Flammschutzmittel, die gemäß der Erfindung eingesetzt werden, sind beispielsweise organische Phosphorverbindungen wie Carboxyphosphinsäuren,
10 deren Anhydride und Alkanphosphonsäureester, vorzugsweise Methanphosphonsäureester. Wesentlich ist, daß die organische Phosphorverbindung im Thermoplast löslich ist, da andernfalls die geforderten optischen Eigenschaften nicht erfüllt werden.

15 Da die Flammschutzmittel im allgemeinen eine gewisse Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen, kann der zusätzliche Einsatz eines Hydrolysestabilisators sinnvoll sein.

Als Hydrolysestabilisatoren werden im allgemeinen phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate in Mengen von 0,01
20 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-%, und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Besonders vorteilhaft sind Pentaerythryl-tetrakis-3-(3,5-di-*tert.*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol.

25 In dieser Ausführungsform enthält die schwer entflammbare Folie gemäß der Erfindung als Hauptbestandteil ein kristallisierbares PET, 1,0 bis 20,0 Gew.-% einer im Thermoplast löslichen organischen Phosphorverbindung als Flammschutzmittel und 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines Hydrolysestabilisators neben der

- 16 -

antimikrobiellen Substanz. Als Flammschutzmittel ist Methanphosphonsäure-bis-(5-ethyl-2-methyl-2-oxo-2λ⁵-[1,3,2]dioxaphosphinan-5-ylmethylester) bevorzugt.

5 Diese Angabe bezüglich Flammschutzmittel und Hydrolysestabilisator gilt auch in Hinblick auf andere erfindungsgemäß zu verwendende Thermoplasten.

10 Ganz überraschend haben Brandschutzversuche nach DIN 4102 und dem UL-Test gezeigt, daß es im Falle einer dreischichtigen Folie durchaus ausreichend ist, die 0,5 bis 2,0 mm dicken Deckschichten mit Flammschutzmittel auszurüsten, um eine verbesserte Flammhemmung zu erreichen. Bei Bedarf und bei hohen Brandschutzanforderungen kann auch die Kernschicht mit Flammschutzmittel ausgerüstet sein, d. h. eine sogenannte Grundausrüstung beinhalten.

15 Darüber hinaus ergaben Messungen, daß die Folie bei Temperaturbelastungen von 60 °C über einen längeren Zeitraum nicht versprödet. Dieses Resultat wird auf die synergistische Wirkung von geeigneter Vorkristallisation, Vortrocknung, Masterbatch-Technologie und Hydrolysestabilisator zurückgeführt.

20 Keine Versprödungen nach Temperaturbelastung bedeutet, daß die Folie nach 100 Stunden Tempervorgang bei 60 °C in einem Umluftofen keine Versprödung und keine nachteiligen mechanischen Eigenschaften aufweist.

25 Überraschenderweise erfüllen Folien gemäß der Erfindung im Dickenbereich 30 - 1000 µm die Anforderungen der Baustoffklassen B2 und B1 nach DIN 4102 und des UL-Test 94.

30 Wo eine sehr gute Siegelfähigkeit gefordert wird und wo diese Eigenschaft nicht über eine On-line Beschichtung erreicht werden kann, ist die Folie gemäß der Erfindung zumindest dreischichtig aufgebaut und umfaßt dann in einer besonderen Ausführungsform als Schichten die Basisschicht B, die siegelfähige Deckschicht

A und die Deckschicht C, die siegelfähig oder nicht siegelfähig sein kann. In der Ausführungsform, in der die Deckschicht C siegelfähig ist, sind die Deckschichten A und C identisch.

5 Siegelfähige Deckschicht A

Die durch Koextrusion auf die Basisschicht B aufgebrachte siegelfähige Deckschicht A ist auf Basis von Polyester Copolymeren aufgebaut und besteht im wesentlichen aus Copolyestern, die überwiegend aus Isophthalsäure- und Terephthalsäure-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten zusammengesetzt sind. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Basisschicht vorkommen können. Die bevorzugten Copolyester, die die gewünschten Siegeleigenschaften bereitstellen, sind solche, die aus Ethylterephthalat- und Ethylenisophthalat-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten aufgebaut sind. Der Anteil an Ethylterephthalat beträgt 40 bis 95 mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 60 bis 5 mol-%. Bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylterephthalat 50 bis 90 mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 50 bis 10 mol-% beträgt und insbesondere Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylterephthalat 60 bis 85 mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 40 bis 15 mol-% beträgt.

Nicht siegelfähige Deckschicht C

Für die andere, nicht siegelfähige Deckschicht C oder für eventuell vorhandene Zwischenschichten können prinzipiell die gleichen Polymere verwendet werden, wie zuvor für die Basisschicht beschrieben wurde.

Die gewünschten Siegel- und die gewünschten Verarbeitungseigenschaften der Folie gemäß der Erfindung werden aus der Kombination der Eigenschaften des verwendeten Copolyesters für die siegelfähige Deckschicht und den Topographien

der siegelfähigen Deckschicht A und der siegelfähigen oder nicht siegelfähigen Deckschicht C erhalten.

5 Die Siegelanspringtemperatur von 130 °C und die Siegelnahtfestigkeit von mindestens 0,6 N/15mm wird erreicht, wenn für die siegelfähige Deckschicht A die oben näher beschriebenen Copolymere verwendet werden. Die besten Siegel-
eigenschaften der Folie erhält man, wenn dem Copolymeren keine weiteren Additive, insbesondere keine anorganische oder organische Filler zugegeben werden. Für diesen Fall erhält man bei vorgegebenem Copolyester die niedrigste
10 Siegelanspringtemperatur und die höchsten Siegelnahtfestigkeiten. Allerdings ist in diesem Fall das Handling der Folie schlecht, da die Oberfläche der siegelfähigen Deckschicht A stark zum Verblocken neigt. Die Folie läßt sich kaum wickeln und ist für eine Weiterverarbeitung auf schnelllaufenden Verpackungsmaschinen nicht geeignet. Zur Verbesserung des Handlings der Folie und der
15 Verarbeitbarkeit ist es notwendig, die siegelfähige Deckschicht A zu modifizieren. Dies geschieht am besten mit Hilfe von geeigneten Antiblockmitteln einer ausgewählten Größe, die in einer bestimmten Konzentration der Siegelschicht zugegeben werden und zwar derart, daß einerseits das Verblocken minimiert und andererseits die Siegeleigenschaften nur unwesentlich verschlechtert werden.

20 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 zweiten Folie besteht. Diese zweite Folie kann z.B. ebenfalls eine antimikro-
25 biell ausgerüstete Thermoplastfolie, eine Standardthermoplastfolie oder eine Polyolefinfolie sein.

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

zweite Film kann mit oder ohne Klebstoff mit der ersten Folie verbunden sein. Die Dicke dieser zweiten Folie liegt vorzugsweise im Bereich von 30 bis 500 μm .

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

10 Es ist aber beispielsweise auch möglich, die zweite, eventuell transparent eingefärbte Schicht auf die erste, beschichtete Schicht durch In-line-Beschichtung (Schmelzextrusion auf eine bestehende Schicht) aufzubringen.

15 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 5,0 bis 40,0 Gew.-%, um auf dem Film eine Klebstoffmenge von 1,0 bis 10,0 g/m^2 zu ergeben.

20 Als besonders zweckmäßig haben sich Klebstoffe erwiesen, die aus thermoplastischen Harzen, wie Celluloseestern und -ethern, Alkyl- 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 Methyl-ethylketon.

30 In einer anderen Ausführungsform kann die Folie gemäß der Erfindung auch transparent eingefärbt sein. Dazu kann die Folie mindestens einen im Thermoplast löslichen Farbstoff enthalten, wobei die Konzentration des löslichen Farbstoffs vorzugsweise im Bereich von 0,01 Gew.-% und 20,0 Gew.-%, insbesondere im

Bereich von 0,05 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.

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

10 Die farbliche Veränderung der 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.

15 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.

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

25 Geeignete lösliche Farbstoffe sind beispielsweise: C.I.Solventgelb 93 (ein Pyrazolonderivat), C.I.Solventgelb 16 (ein fettlöslicher Azofarbstoff), Fluorolgrün-gold (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.

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

Der lösliche Farbstoff wird bevorzugt über Masterbatch-Technologie zudosiert, kann aber auch direkt beim Rohstoffhersteller eingearbeitet werden. Die Konzentration der Farbadditive liegt zwischen 0,01 Gew.-% und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 Gew.-% und 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten.

10

Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie auch corona- bzw. flammbehandelt sein. Die Behandlungsintensität ist so gewählt, daß die Oberflächenspannung der Folie im allgemeinen über 45 mN/m liegt.

15

Zu der wirtschaftlichen Herstellung zählt, daß die Rohstoffe bzw. die Rohstoffkomponenten, die zur Herstellung der Folie benötigt werden, mit handelsüblichen Industrietrocknern, wie Vakuumtrockner, Wirbelschichttrockner, Fließbettrockner oder Festbettrockner (Schachttrockner), getrocknet werden können. Wesentlich ist, daß die antimikrobiellen und die flammhemmenden Wirkstoffe sowie die übrigen Wirkstoffe nicht ausgasen oder Wandbeläge in den Trocknern bilden, daß die Rohstoffe nicht verkleben und nicht thermisch abgebaut werden. Die genannten Trockner arbeiten im allgemeinen bei normalen Druck mit Temperaturen zwischen 100 und 170 °C.

20

25

Bei einem Vakuumtrockner, der die schonendsten Trockenbedingungen erlaubt, durchläuft der Rohstoff einen Temperaturbereich von ca. 30 bis 130 °C bei einem vermindertem Druck von 50 mbar. Danach ist ein sogenanntes Nachtrocknen in

einem Hopper bei Temperaturen von 100 bis 130 °C und einer Verweilzeit von 3 bis 6 Stunden erforderlich.

5 Der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20°), ist ≥ 100 , vorzugsweise ≥ 110 , die Lichttransmission L^* , gemessen nach ASTM D 1003, beträgt ≥ 64 %, vorzugsweise ≥ 66 % und die Trübung der Folie, gemessen nach ASTM D 1003, beträgt ≤ 30 %, vorzugsweise ≤ 25 %.

10 Die Standardviskosität SV (DCE) des Thermoplasten, gemessen in Dichlor-essigsäure nach DIN 53728, liegt im Bereich von 600 bis 1400, vorzugsweise von 700 bis 1200.

15 Das Schüttgewicht, gemessen nach DIN 53466, liegt im Bereich von 0,75 bis 1,0 kg/dm³, vorzugsweise von 0,80 bis 0,90 kg/dm³.

Die Polydispersität des Thermoplasten M_w/M_n gemessen mittels GPC liegt im Bereich von 1,5 bis 4,0, vorzugsweise von 2,0 bis 3,5.

20 Bei der Herstellung der Folie gemäß der Erfindung wurde festgestellt, daß sich die Folie prozeßsicher, beispielsweise mittels Masterbatch-Technologie und einer geeigneten Vortrocknung bzw. Vorkristallisation des Masterbatches, ohne Verklebung im Trockner herstellen läßt. Des weiteren wurden keinerlei Ausgasungen im Produktionsprozeß gefunden, was erfindungswesentlich ist.

25 Bewitterungstests haben ergeben, daß die Folien gemäß der Erfindung selbst bei Bewitterungstests nach hochgerechnet 5 bis 7 Jahren bei Außenanwendungen im allgemeinen keine Vergilbung, keine Versprödung, keinen Glanzverlust der Oberfläche, keine Rißbildung an der Oberfläche und keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

Des weiteren ist die Folie gemäß der Erfindung ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos rezyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Artikel und Güter für den medizinischen Bereich eignet.

5

Die Herstellung dieser Folie kann beispielsweise nach einem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

Die Folien können z.B. nach bekannten Verfahren aus einem Thermoplastrohstoff, 0,005 bis 10,0 Gew.-% Triclosan und mit gegebenenfalls weiteren Rohstoffen und/oder weiteren üblichen Additiven in üblicher Menge von 0,1 bis maximal 10,0 Gew.-%, wobei die Summe aus kristallisiertem Thermoplast und den Zusätzen stets 100 % beträgt, sowohl als Monofolien als auch als mehrschichtige, gegebenenfalls coextrudierte 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.

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 abfiltrieren. Die Schmelze(n) werden dann in einer Monodüse bzw. im mehrschichtigen Fall in einer 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.

30

- 24 -

Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften und der antimikrobiellen Wirkung eignet sich die Folie gemäß der Erfindung hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen z.B. im Innenbereich beispielsweise als Kaschiermedium, im medizinischen Bereich, als Verpackungsfolie oder als Folie im Entsorgungsbereich und Umweltschutz. Da sie ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos rezyklierbar ist, kann sie beispielsweise zur Herstellung von kurzlebigen Artikeln und Gütern für den medizinischen Bereich verwendet werden.

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

Meßmethoden

DEG-Gehalt/PEG-Gehalt/IPA-Gehalt

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

Hemmhof-Test

In einem Schalentest wurden die Folie gemäß der Erfindung und eine nicht antimikrobiell ausgerüstete Referenzfolie untersucht. Dabei wurde die zu prüfende Folie auf den in einer Petrischale befindlichen Nähragar aufgelegt und anschließend sehr dünn mit Agar überschichtet, in dem sich die Prüforganismen befanden. Sofern keine gegen den Organismus wirksame Substanz vorhanden war, bewuchs der Prüforganismus das Folienmuster und somit die gesamte Fläche der Petrischale. Eine den Wuchs hemmende Substanz machte sich dadurch bemerkbar, daß zumindest die zu untersuchende Folie nicht überwachsen wurde oder darüber hinaus der Bewuchs noch um die Folie herum gehemmt war (Hemmhof). Als Testkultur wurde *escherichia coli* NCTC 8196 eingesetzt. Die Auswertung der Prüfung erfolgte durch eine visuelle Beurteilung.

Oberflächenglanz, Oberflächendefekte, Oberflächenspannung

Der Oberflächenglanz wurde bei einem Meßwinkel von 20° nach DIN 67530 gemessen. Die Oberflächendefekte wurden visuell und die Oberflächenspannung mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53364) bestimmt.

5

Lichttransmission

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

10

Trübung

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

15

Lichttransmission und *Trübung* wurden mit dem Meßgerät " @Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

SV (DCE), IV (DCE)

20

Die Standardviskosität SV (DCE) wurde in Anlehnung an DIN 53726 in Dichlor-essigsäure gemessen. Die intrinsische Viskosität (IV) berechnete sich wie folgt aus der Standardviskosität (SV): $IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$.

Gelbwert

25

Der Gelbwert (YID) ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung „Gelb“ und wurde gemäß DIN 6167 gemessen.

Bewitterung (beidseitig), UV-Stabilität

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

30

Testgerät : Atlas Ci 65 Weather Ometer
Testbedingungen : ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung

- 26 -

	Bestrahlungszeit	:	1000 Stunden (pro Seite)
	Bestrahlung	:	0,5 W/m ² , 340 nm
	Temperatur	:	63 °C
	Relative Luftfeuchte:		50 %
5	Xenonlampe	:	innerer und äußerer Filter aus Borosilikat
	Bestrahlungszyklen	:	102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw.

10 *Brandverhalten*

Das Brandverhalten wurde nach DIN 4102 Teil 2, Baustoffklasse B2 und nach DIN 4102 Teil 1, Baustoffklasse B1 sowie nach dem UL-Test 94 ermittelt.

Bestimmung der Siegelanspringtemperatur (Mindestsiegeltemperatur)

15 Mit dem Siegelgerät HSG/ET der Firma Brugger wurden heißgesiegelte Proben (Siegelnaht 20 mm x 100 mm) hergestellt, wobei die Folie bei unterschiedlichen Temperaturen mit Hilfe zweier beheizter Siegelbacken bei einem Siegeldruck von 2 bar und einer Siegeldauer von 0,5 Sekunden gesiegelt wurde. Aus den gesiegelten Proben wurden Prüfstreifen von 15 mm Breite geschnitten. Die

20 Siegelanspringtemperatur ist die Temperatur, bei der eine Siegelnahtfestigkeit von mindestens 0,5 N/15 mm erreicht wird.

Siegelnahtfestigkeit

25 Zur Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit nach der T-Peel-Methode wurden zwei 15 mm breite Folienstreifen übereinandergelegt und bei 130°C, einer Siegelzeit von 0,5 Sekunden und einem Siegeldruck von 2 bar (Gerät: Brugger Typ NDS, einseitig beheizte Siegelbacke) versiegelt.

Beispiele

Bei den nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um amorphe, unverstreckte, ein- oder mehrschichtige, transparente Folien unterschiedlicher Dicke, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße hergestellt wurden.

5

Alle Folien der Beispiele 4 bis 13 sowie die des Vergleichsbeispiels 2 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 Thermoformbarkeit, der Verfärbung, der Oberflächendefekte und des Glanzes geprüft.

10

Beispiel 1

Es wurde eine 250 µm dicke Monofolie mit folgender Rezeptur hergestellt:

15

48,0 Gew.-% PET (Typ T94VV, KoSa, Deutschland)

2,0 Gew.-% Masterbatch, das neben PET (Typ T94VV) 10,0 Gew.-% Triclosan enthält

50,0 Gew.-% Regenerat (bei der Folienproduktion inhärent angefallen, enthält neben PET auch kleine Mengen Triclosan)

20

Das PET (Typ T94VV), aus dem die Folie gemäß der Erfindung hergestellt wurde, hatte eine Standardviskosität SV (DCE) von 1080. Der IPA-Gehalt lag bei 4,8 Gew.-%, die Kristallinität des PET betrug 48 %.

25

Beispiel 2

Es wurde durch Coextrusion eine dreischichtige A-B-A Folie mit einer Gesamtstärke von 250 µm mit folgender Rezeptur hergestellt:

30

Basisschicht B (240 µm dick): Mischung aus

50,0 Gew.-% PET (Typ T94VV)

50,0 Gew.-% Regenerat (bei der Folienproduktion inhärent angefallen, enthielt neben PET auch kleine Mengen Pigment und Triclosan aus den Deckschichten)

5

Deckschichten A und C (je 5 µm dick): Mischung aus

83,0 Gew.-% PET (Typ T94VV)

10,0 Gew.-% Masterbatch, das neben PET (Typ T94VV) 10,0 Gew.-% Triclosan enthielt

10

7,0 Gew.-% Masterbatch, das neben PET (Typ T94VV) 10.000 ppm ®Sylobloc 44H (Fa. Grace, Deutschland) enthielt

Beispiel 3

15 Analog Beispiel 2 wurde eine 250 µm dicke A-B-A-Folie hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 2 war auch die Basisfolie mit Triclosan ausgerüstet. Die Folie war zusätzlich beschichtet.

Basisschicht B: Mischung aus

20 48,0 Gew.-% PET (Typ T94VV)

2,0 Gew.-% Masterbatch, das neben PET (Typ T94VV) 10,0 Gew.-% Triclosan enthielt

50,0 Gew.-% Regenerat (bei der Folienproduktion inhärent angefallen, enthielt neben PET auch kleine Mengen Pigment und Triclosan)

25

Deckschichten A : Mischung aus

90,0 Gew.-% PET (Typ T94VV)

3,0 Gew.-% Masterbatch, das neben PET (Typ T94VV) 10,0 Gew.-% Triclosan enthielt

30

7,0 Gew.-% Masterbatch, das neben PET (Typ T94VV) 10.000 ppm ®Sylobloc 44H enthielt

Nach der Extrusion wurde die Folie mittels "Reverse gravure-roll coating"-Verfahren mit einer wäßrigen Dispersion einseitig beschichtet. Die Dispersion enthielt neben Wasser 3,0 Gew.-% hydrophilischen Polyester (5-Na-sulfoisophtalsäurehaltiger PET/IPA-Polyester unter der Bezeichnung SP41, Ticona, USA),
5 0,10 Gew.-% kolloidales Siliziumdioxid (®Nalco 1060, Deutsche Nalco Chemie, Deutschland) als Antiblockmittel sowie 0,10 Gew.-% Ammoniumcarbonat (Merck, Deutschland) als pH-Puffer. Das Naßantragsgewicht betrug 1,5 g/m² auf der beschichteten Seite. Nach der Trocknung lag die berechnete Dicke der Beschichtung bei 50 nm.

10

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 2 wurde wiederholt. Im Gegensatz zu Beispiel 2 war die Folie nicht antimikrobiell mit Triclosan ausgerüstet.

15

Die Eigenschaften der nach den Beispielen 1 bis 3 sowie dem Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Folien sind der nachstehenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 1

Eigenschaften		B1	B2	B3	VB1
Dicke	[μm]	250	250	250	250
Glanz, außen		90	145	141	143
5 Glanz, innen		89	143	139	141
Lichttransmission	[%]	89	90	91	89
Trübung	[%]	1,2	2,7	2,8	2,7
Gelbwert (YID)		4,8	4,2	4,3	4,2
Beschichtung (Haftung)		n.b	n.b	gut	n.b
10 Schalentest					
- Überwucherung der Folie		nein	nein	nein	ja
- Hemmhof (Abstand Probe-Bewuchsgrenze)	[mm]	17	16	18	0
antimikrobielle Wirkung		++	++	++	--
15	++ sehr gut -- schlecht n.b. nicht beschichtet				

Beispiel 4

Es wurde eine 150 μm dicke Monofolie hergestellt, die als Hauptbestandteil PET (Typ T94VV, KoSa, Deutschland), 0,2 Gew.-% Triclosan und 0,1 Gew.-% Sylobloc 44H (Fa. Grace, Deutschland) und 30,0 Gew.-% des immanent bei der Folienproduktion anfallenden Eigenregenerates enthält.

Das verwendete Sylobloc 44H wurde in Form eines Masterbatches zugegeben, das neben PET 10.000 ppm Sylobloc enthält. Ebenfalls in Form eines Masterbatches wurde das Triclosan zugegeben, das neben PET 10,0 Gew.-% Triclosan enthält.

Das PET, aus dem die transparente Folie und das jeweilige Masterbatch hergestellt wurden, hatte eine Standardviskosität SV (DCE) von 1050, der DEG-Gehalt lag bei 1,8 Gew.-%.

- 5 Nach der Extrusion wurde die Folie gemäß den Angaben in Beispiel 3 einseitig beschichtet.

Beispiel 5

- 10 Analog Beispiel 4 wurde eine 150 µm dicke Monofolie hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 4 enthielt die Folie zusätzlich 0,6 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol (@Tinuvin 1577 der Firma Ciba-Geigy). Der UV-Stabilisator wurde in Form eines 20 Gew.-%igen Masterbatches zugegeben (Tinuvin hat einen Schmelzpunkt von 149°C und ist bis ca. 330°C thermisch stabil).

15

Beispiel 6

Es wurde eine 150 µm dicke coextrudierte A-B-A-Folie hergestellt.

- 20 Die 130 µm dicke Basisschicht B enthielt als Hauptbestandteil PET gemäß Beispiel 4, ferner 0,1 Gew.-% Hydrolysestabilisator, 2,0 Gew.-% Flammschutzmittel und außerdem 30,0 Gew.-% des immanent bei der Folienproduktion anfallenden Eigenregenerates.

- 25 Die beiden 10 µm dicken Deckschichten enthielten neben PET 0,7 Gew.-% Triclosan und 0,1 Gew.-% Sylobloc 44H als Antiblockmittel.

Das Triclosan wurde in Form eines Masterbatches zugegeben, das neben PET 10,0 Gew.-% Triclosan enthielt.

Zwecks homogener Verteilung wurde das Sylobloc, das im PET nicht löslich ist, beim Rohstoffhersteller in das PET eingearbeitet.

5 Der Hydrolysestabilisator und das Flammschutzmittel wurden in Form eines Masterbatches zudosiert. Das Masterbatch setzte sich aus 20,0 Gew.-% Flammschutzmittel, 1,0 Gew.-% Hydrolysestabilisator und 79,0 Gew.-% PET zusammen.

10 Als Hydrolysestabilisator wurde Pentaerythryl-Tetrakis-3-(3,5-di-*tert.*-butyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat und als Flammschutzmittel die organische Phosphorverbindung Methanphosphonsäure-bis-(5-ethyl-2-methyl-2-oxo-2 λ^5 -[1,3,2]dioxaphosphinan-5-ylmethylester) (®Amgard P1045 der Fa. Albright & Wilson) eingesetzt.

15 Beispiel 7

Analog Beispiel 6 wurde eine 150 μm dicke A-B-A-Folie hergestellt mit dem Unterschied, daß sie zusätzlich nach der Extrusion wie in Beispiel 3 einseitig beschichtet wurde.

20 Beispiel 8

Es wurde eine 150 μm dicke, coextrudierte, siegelfähige A-B-C-Folie hergestellt.

25 Die 130 μm dicke Basisschicht B enthielt als Hauptbestandteil PET gemäß Beispiel 4, ferner 0,2 Gew.-% Triclosan sowie 30,0 Gew.-% des immanent bei der Folienproduktion anfallenden Eigenregenerates.

Das Triclosan wurde in Form eines Masterbatches zugegeben, das neben PET 10,0 Gew.-% Triclosan enthielt.

Für die 10 µm dicke siegelfähige Deckschicht A wurde als Thermoplast ein Copolyester aus 78 mol-% Ethylenterephthalat und 22 mol-% Ethylenisophthalat verwendet (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm).

5

Sie enthielt weiterhin 3,0 Gew.-% eines Masterbatches aus 97,75 Gew.-% Copolyester und 1,0 Gew.-% Sylobloc 44H und 1,25 Gew.-% ©Aerosil TT 600 (pyrogenes SiO₂ der Fa. Degussa)

10

Die 10 µm dicke, nicht siegelfähige Deckschicht C enthielt neben PET 0,7 Gew.-% Triclosan 3,0 Gew.-% eines Masterbatches aus 97,75 Gew.-% PET und 1,0 Gew.-% Sylobloc 44H und 1,25 Gew.-% Aerosil TT 600 als Antiblockmittel.

Beispiel 9

15

Es wurde analog zu Beispiel 8 eine 150 µm dicke, coextrudierte, siegelfähige A-B-C-Folie hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 8 wurde diese Folie nach der Extrusion auf der die nicht siegelfähigen Deckschicht C gemäß den Angaben in Beispiel 3 einseitig beschichtet.

20

Beispiel 10

Analog Beispiel 9 wurde eine 150 µm dicke, coextrudierte, siegelfähige A-B-C-Folie hergestellt, die auf der Deckschicht C - wie beschrieben - mit dem Haftvermittler SP41 beschichtet war.

25

Im Unterschied zur Folie aus Beispiel 9 enthielt die Basisschicht B zusätzlich 1,5 % C.I.Solventblau 35 (fettlöslicher Anthrachinon-Farbstoff, ©Sudanblau 2, BASF, Deutschland). Das Farbmittel wurde in Form eines Masterbatches zudosiert, das neben PET 20,0 Gew.-% blaues Farbmittel enthielt.

Beispiel 11

Analog Beispiel 10 wurde eine 150 µm dicke, coextrudierte, siegelfähige, gefärbte A-B-C-Folie hergestellt. Im Gegensatz zu Beispiel 10 war die Folie unbeschichtet.

5 Die Folie wurde auf der Deckschicht C coronabehandelt. Die Intensität wurde so gewählt, daß die Oberflächenspannung bei > 45 mN/m lag.

Beispiel 12

10 Analog Beispiel 5 wurde eine 150 µm dicke Monofolie hergestellt, die mit 0,2 Gew.-% Triclosan antimikrobiell ausgerüstet war, das in Form eines 10,0 gew.-%igen Masterbatches zudosiert wurde. Sie enthielt ferner 0,6 Gew.-% des UV-Stabilisators gemäß den Angaben aus Beispiel 5 und 0,1 Gew.-% Hydrolysestabilisator sowie 2,0 Gew.-% Flammschutzmittel gemäß den Angaben aus Beispiel 6.

15 Weiterhin enthielt die Folie 1,5 % C.I.Solventblau 35 (fettlöslicher Anthrachinon-Farbstoff, ©Sudanblau 2, BASF, Deutschland). Das Farbmittel wurde in Form eines Masterbatches zudosiert, das neben PET 20,0 Gew.-% blaues Farbmittel enthielt.

20 Nach der Extrusion wurde die Folie analog Beispiel 3 einseitig beschichtet.

Beispiel 13

Es wurde eine 150 µm dicke, coextrudierte, siegelfähige A-B-C-Folie hergestellt.

25 Die Rezeptur der 130 µm dicken Basisschicht B entsprach der Rezeptur der unbeschichteten Monofolie aus Beispiel 12, sie enthielt also neben PET Triclosan, einen UV-Stabilisator, ein Flammschutzmittel, einen Hydrolysestabilisator und einen löslichen Farbstoff.

30

Die Rezepturen der 10 µm dicken Deckschichten A und C entsprachen den Rezepturen aus Beispiel 8.

5 Analog zu Beispiel 9 wurde die Folie auf der Deckschicht C mit dem Haftvermittler SP41 beschichtet.

Vergleichsbeispiel 2

10 Analog zu Beispiel 4 wurde eine 150 µm dicke Monofolie hergestellt, die im Gegensatz zu Beispiel 4 kein Triclosan enthielt, also nicht antimikrobiell ausgerüstet war. Die Folie wurde wie in Beispiel 4 einseitig beschichtet.

Die Eigenschaften der nach den Beispielen 4 bis 13 sowie dem Vergleichsbeispiel 2 hergestellten Folien sind der nachstehenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Eigenschaften		B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	VB2
Dicke	[µm]	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Glanz	außen	152	151	160	164	170	165	164	168	150	165	154
	innen	151	150	162	164	165	163	166	165	152	164	155
Lichttransmission	[%]	81	80	84	85	85	85	84	84	81	84	80
Trübung	[%]	19	21	3,8	3,9	3,7	3,9	3,8	3,6	20	3,7	19
Gelbwert (YID)		4,6	4,8	4,7	5	4,7	4,6	4,8	4,7	4,9	4,7	4,6
Schalentest												
- Überwucherung der Folie		nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	ja
- Hemmhof	[mm]	17	16	18	17	17	18	16	17	17	15	0
UV-Stabilität (Absorption)	[nm]	<290	<380	<290	<290	<290	<290	<290	<290	<380	<380	<290
Flammstabilität (Brandkl.)		-	-	B1/B2/U/L	B1/B2/U/L	-	-	-	-	B1/B2/U/L	B1/B2/U/L	-
Beschichtung (Haftung)		gut	gut	-	gut	-	gut	gut	-	gut	gut	gut
Mindestsiegeltemperatur	[°C]	-	-	-	-	125	124	126	125	-	125	-
Stiegehaftfestigkeit	[N/15mm]	-	-	-	-	0,8	0,9	1,0	0,9	-	1,0	-
Einfärbung		-	-	-	-	-	-	blau	blau	blau	blau	-
Oberflächenspannung	[mN/m]	40	40	40	40	40	40	40	48	40	40	40

Patentansprüche

1. Amorphe, antimikrobiell ausgerüstete, transparente Folie mit einer Stärke im Bereich von 30 bis 1000 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie zusätzlich als antimikrobielle Komponente 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether ("Triclosan") allein oder eine Mischung aus Triclosan und anderen antimikrobiellen Substanzen enthält.
5
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast ein Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylennaphthalat, bibenzolmodifiziertes Polyethylenterephthalat oder Mischungen daraus, vorzugsweise Polyethylenterephthalat, Polyethylennaphthalat oder bibenzolmodifiziertes Polyethylenterephthalat ist.
10
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Triclosan im Bereich von 0,005 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.
15
4. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anderen antimikrobiellen Substanzen 10,10'-Oxybisphenoxarsin, N-(Trihalogenmethylthio)-phthalimid, Diphenylantimon-2-ethylhexanoat, Kupfer-8-hydroxychinolin, Tributylzinnoxid und dessen Derivate sowie Derivate halogenerter Diphenyletherverbindungen sind.
20
5. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie zur Erzielung mindestens einer weiteren Funktionalität mit einem Flammschutzmittel und/oder mit UV-Stabilisatoren ausgerüstet ist und/oder mit einem löslichen Farbstoff eingefärbt ist und/oder
25

siegelfähig ist und/oder auf einer oder beiden Oberflächen beschichtet ist und/oder auf einer oder beiden Seiten coronabehandelt ist.

- 5 6. Folie nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des UV-Stabilisators im Bereich von 0,01 bis 5,0 Gew.-% vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, die Konzentration des Flammschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-% und die Konzentration des löslichen Farbstoffs im Bereich von 0,01 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das
- 10 Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.
- 15 7. Folie nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die UV-Stabilisatoren 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.
- 20 8. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Flammschutzmittel die organischen Phosphorverbindungen Carboxyphosphinsäuren, deren Anhydride oder Alkanphosphonsäureester enthalten sind.
- 25 9. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Flammschutzmittel ein Hydrolysestabilisator in Form von phenolischen Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearaten und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonaten in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise phenolische Stabilisatoren in einer Menge von 0,05 bis 0,6
- 30

Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol, enthalten ist.

- 5 10. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Regenerat in der Folie enthalten ist.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung einer amorphen, antimikrobiell ausgerüsteten, transparenten Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten mit einer Stärke im Bereich von 30 bis 1000 µm, dadurch gekennzeichnet, daß ein kristallisierbarer Thermoplast mit einer antimikrobiellen Substanz in Gegenwart oder Abwesenheit von weiteren, eine Funktionalität verleihenden Substanzen nach einem Extrusionsverfahren zu einem flachen Schmelzefilm ausgeformt, mit Hilfe einer Kühlwalze abgeschreckt und als weitgehend amorphe Folie verfestigt wird.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die antimikrobielle Substanz in Form von 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether ("Triclosan") allein oder einer Mischung aus Triclosan und anderen antimikrobiellen Substanzen sowie die weiteren Substanzen bei der Folienherstellung in den Extruder zudosiert wird, wobei die Zugabe über die Masterbatch - Technologie bevorzugt ist.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die antimikrobielle Substanz neben dem Thermoplast in einem Masterbatch in Mengen von 0,4 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 15,0 Gew.-%, eingesetzt wird, wobei die Summe der Bestandteile stets 100 Gew.-% beträgt.
- 25 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie mit einem Flammschutzmittel und/oder mit
- 30

UV-Stabilisatoren ausgerüstet ist und/oder mit einem löslichen Farbstoff eingefärbt wird sowie beschichtet und/oder mit mindestens einer Siegel-schicht ausgerüstet und/oder coronabehandelt wird.

- 5 15. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren Ansprüche 1 bis 10 für die Anwendung im Innen- und Außenbereich.
16. Verwendung nach Anspruch 15 als Kaschiermedium, im medizinischen Bereich, als Verpackungsfolie, im Entsorgungsbereich und Umweltschutz.

10

◆◆◆

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08K5/136 C08K5/00 C08J5/18 B32B27/00 A01N31/08
 A01N31/16

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 C08K C08J B32B A01N

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, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 1 190 622 A (CIBA SC HOLDING AG) 27 March 2002 (2002-03-27) claims 1,3,11-14 paragraphs '0008!', '0010!', '0011!', '0018!'-'0024!', '0074!', '0080!', '0081! page 11, line 49-58	1-3,5-9, 15,16
X	WO 99 52362 A (PHOENIX MEDICAL TECHNOLOGY INC) 21 October 1999 (1999-10-21) claims 1-3,14 page 6, paragraph 2 page 7, paragraph 1	1-3, 11-13, 15,16

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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 12 June 2002

Date of mailing of the international search report
 26/06/2002

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
 Dury, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00085

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 168 800 B1 (DOBOS JOHN A ET AL) 2 January 2001 (2001-01-02) claims 1-3 column 5, line 55-65 column 10, line 59 ---	1, 3, 15, 16
X	WO 00 00268 A (MICROBAN PRODUCTS ;PATIL ARVIND S (US)) 6 January 2000 (2000-01-06) claims 8,11 page 9, line 18-24 page 12, paragraphs 1,2; example 2 ---	1, 3, 15, 16
X	VERMEIREN, L. ET AL: "Study on the feasibility of a triclosan-containing film as antimicrobial food packaging material" , MEDEDELINGEN - FACULTEIT LANDBOUWKUNDIGE EN TOEGEPASTE BIOLOGISCHE WETENSCHAPPEN (UNIVERSITEIT GENT) (2000), 65(3B), 511-517 XP001079576 page 512, paragraphs 4,5 abstract -----	1, 3, 15, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00085

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1190622	A	27-03-2002	AU 7216001 A	28-03-2002
			CN 1344758 A	17-04-2002
			EP 1190622 A1	27-03-2002
			JP 2002105338 A	10-04-2002
WO 9952362	A	21-10-1999	US 5993839 A	30-11-1999
			AU 3646199 A	01-11-1999
			WO 9952362 A1	21-10-1999
US 6168800	B1	02-01-2001	AU 5392099 A	14-03-2000
			BR 9913095 A	02-10-2001
			EP 1104989 A1	13-06-2001
			WO 0010387 A1	02-03-2000
WO 0000268	A	06-01-2000	AU 4843099 A	17-01-2000
			CN 1310638 T	29-08-2001
			EP 1098691 A1	16-05-2001
			WO 0000268 A1	06-01-2000
			US 6171496 B1	09-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00085

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/136 C08K5/00 C08J5/18 B32B27/00 A01N31/08
A01N31/16

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08J B32B A01N

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, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 1 190 622 A (CIBA SC HOLDING AG) 27. März 2002 (2002-03-27) Ansprüche 1,3,11-14 Absätze '0008!', '0010!', '0011!', '0018!'-'0024!', '0074!', '0080!', '0081! Seite 11, Zeile 49-58 ---	1-3,5-9, 15,16
X	WO 99 52362 A (PHOENIX MEDICAL TECHNOLOGY INC) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) Ansprüche 1-3,14 Seite 6, Absatz 2 Seite 7, Absatz 1 ---	1-3, 11-13, 15,16
	-/--	

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

12. Juni 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/06/2002

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

Dury, 0

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 168 800 B1 (DOBOS JOHN A ET AL) 2. Januar 2001 (2001-01-02) Ansprüche 1-3 Spalte 5, Zeile 55-65 Spalte 10, Zeile 59 ---	1,3,15, 16
X	WO 00 00268 A (MICROBAN PRODUCTS ;PATIL ARVIND S (US)) 6. Januar 2000 (2000-01-06) Ansprüche 8,11 Seite 9, Zeile 18-24 Seite 12, Absätze 1,2; Beispiel 2 ---	1,3,15, 16
X	VERMEIREN, L. ET AL: "Study on the feasibility of a triclosan-containing film as antimicrobial food packaging material" , MEDEDELINGEN - FACULTEIT LANDBOUWKUNDIGE EN TOEGEPASTE BIOLOGISCHE WETENSCHAPPEN (UNIVERSITEIT GENT) (2000), 65(3B), 511-517 XP001079576 Seite 512, Absätze 4,5 Zusammenfassung -----	1,3,15, 16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00085

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1190622	A	27-03-2002	AU 7216001	28-03-2002
			CN 1344758	17-04-2002
			EP 1190622 A1	27-03-2002
			JP 2002105338	10-04-2002

WO 9952362	A	21-10-1999	US 5993839	30-11-1999
			AU 3646199	01-11-1999
			WO 9952362 A1	21-10-1999

US 6168800	B1	02-01-2001	AU 5392099	14-03-2000
			BR 9913095	02-10-2001
			EP 1104989	13-06-2001
			WO 0010387	02-03-2000

WO 0000268	A	06-01-2000	AU 4843099	17-01-2000
			CN 1310638	29-08-2001
			EP 1098691	16-05-2001
			WO 0000268	06-01-2000
			US 6171496	09-01-2001
