

Transparente Polymerfolie mit Verfärbungskompensation

Die vorliegende Erfindung betrifft eine ein- oder mehrlagige transparente Folie aus einem oder mehreren polymeren Werkstoffen.

Transparente gefärbte Folien aus polymeren Werkstoffen sind im Stand der Technik bekannt.

- 5 EP 0 239 100 A2 (US 4,740,400 A) beschreibt eine transparente, wärmeschrumpfbare Mehrschichtfolie mit mindestens einer Schicht, die ein Vinylidenchlorid-Vinylchlorid-Copolymer und mindestens einer Schicht, die ein thermoplastisches Polymer umfasst, wobei die Mehrschichtfolie Dioxazin-Violett-Pigment enthält und einen violetten Farbton aufweist.

- JP 3 140 252 B2 betrifft eine Verpackung für Nahrungsmittel mit einem transparenten,
10 schwach violett gefärbten Bereich aus einer polymeren Mehrschichtfolie mit Gasbarriere, umfassend eine Schicht aus PVdC, EVOH oder PET.

- Folien aus verschiedenen chlorhaltigen polymeren Werkstoffen, wie beispielsweise Vinylchloridpolymer (VCP) und Polyvinylidenchlorid (PVdC) verändern sich bei länger andauernder Bestrahlung mit UV-Licht. Hierbei werden – ähnlich zur thermischen Zersetzung – durch Eliminierungsreaktionen Chlorwasserstoff freigesetzt, was zur Bildung von
15 konjugierten Polyensequenzen im Polymerrückgrat führt, so dass bei genügend hoher Anzahl konjugierter Doppelbindungen eine Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts erfolgt und somit eine mit dem Auge wahrnehmbare Färbung des Polymers resultiert. Eine erhöhte UV-Dosis bewirkt insbesondere eine anfangs gelblich und zunehmend bräunliche Verfärbung des
20 Polymers durch Zunahme der konjugierten Doppelbindungseinheiten (Sequenzen). Da Prozesse der thermischen und/oder UV-bedingten Zersetzung von VCP und PVdC einem ähnlichen Mechanismus der Dehydrochlorierung folgen, können viele der für die thermische Stabilisierung von VCP und PVdC verwendeten Stoffe auch zur Stabilisierung gegenüber UV-Strahlung eingesetzt werden. Hiervon zu unterscheiden sind UV-absorbierende Stoffe,
25 wie organische UV-Absorber, Derivate von Salicylsäure, Resorcyssäure, Benzophenon (z. B. 2,2'-Dihydroxybenzophenon), Benzotriazol oder mineralische Nanopartikel. Im Stand der Technik ist der letztere Typ bevorzugt, da organische Absorber häufig eine Selektivität in ihren UV-filternden Eigenschaften sowie eine geringe Langzeitstabilität aufweisen. Üblicherweise wird zum Schutz ein UV-Absorber in Kombination mit einem thermischen
30 bzw. UV-Stabilisator eingesetzt. Anorganische Absorber, wie mineralische Nanopartikel

streuen auch sichtbares Licht mit Wellenlängen im Bereich von 380 bis 780 nm und bewirken eine erhebliche Trübung der Folie.

Für verschiedene Anwendungen sind die im Stand der Technik bekannten UV-Stabilisatoren und UV-Absorber aufgrund von lebensmittelrechtlichen Bestimmungen, Vorgaben für
5 pharmakologische Produktsicherheit oder wegen Beeinträchtigung des visuellen Erscheinungsbildes nicht geeignet.

Dementsprechend können für solche Anwendungen vorgesehene Folien nicht mit UV-Stabilisatoren und UV-Absorbern ausgerüstet werden und sind bei länger andauernder Bestrahlung mit UV-Licht einer Zersetzung ausgesetzt, die zwar die Funktionalität der
10 Verpackung nicht beeinträchtigt, jedoch als Vergilbung deutlich wahrnehmbar ist und beim Konsumenten den Eindruck minderer Haltbarkeit und Produktqualität erweckt.
Die vorliegende Erfindung hat die Aufgabe das vorstehende Problem zu beheben und eine transparente Folie mit Verfärbungskompensation bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine ein- oder mehrlagige transparente Folie aus einem oder
15 mehreren polymeren Werkstoffen mit CIE-Farbwerten a^* und b^* mit $-7 \leq a^* \leq 0$,
 $-15 \leq b^* \leq 0$ und einer optischen Transmission T mit $60\% \leq T \leq 95\%$.

Zudem wird die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst durch eine ein- oder mehrlagige transparente Folie aus einem oder mehreren polymeren Werkstoffen mit einer optischen Transmission T mit $60\% \leq T \leq 95\%$, wobei die Folie einen oder mehrere Hauptfarbstoffe
20 enthält, die Licht mit Wellenlängen im Bereich von 520 bis 600 nm absorbieren.

Vorteilhafte Ausführungsformen der vorstehend beschriebenen Folien sind dadurch gekennzeichnet, dass:

- $-7 \leq a^* \leq -5$, $-6 \leq a^* \leq -4$, $-5 \leq a^* \leq -3$, $-4 \leq a^* \leq -2$, $-3 \leq a^* \leq -1$ oder $-2 \leq a^* \leq 0$ ist;
- 25 - $-7 \leq a^* \leq -6$, $-6 \leq a^* \leq -5$, $-5 \leq a^* \leq -4$, $-4 \leq a^* \leq -3$, $-3 \leq a^* \leq -2$,
 $-3 \leq a^* \leq -2$ oder $-1 \leq a^* \leq 0$ ist;
- $-15 \leq b^* \leq -11$, $-13 \leq b^* \leq -9$, $-11 \leq b^* \leq -7$, $-9 \leq b^* \leq -5$, $-7 \leq b^* \leq -3$,
 $-5 \leq b^* \leq -1$ oder $-3 \leq b^* \leq 0$ ist;

- $-15 \leq b^* \leq -14$, $-14 \leq b^* \leq -13$, $-13 \leq b^* \leq -12$, $-12 \leq b^* \leq -11$,
 $-11 \leq b^* \leq -10$, $-10 \leq b^* \leq -9$, $-9 \leq b^* \leq -8$, $-8 \leq b^* \leq -7$, $-7 \leq b^* \leq -6$,
 $-6 \leq b^* \leq -5$, $-5 \leq b^* \leq -4$, $-4 \leq b^* \leq -3$, $-3 \leq b^* \leq -2$, $-2 \leq b^* \leq -1$ oder
 $-1 \leq b^* \leq 0$ ist;
- 5 – eine Standardabweichung des CIE-Wertes a^* in der gesamten Folie ≤ 2 ist;
- eine Standardabweichung des CIE-Wertes a^* in der gesamten Folie ≤ 1 ist;
- eine Standardabweichung des CIE-Wertes a^* in der gesamten Folie $\leq 0,5$ ist;
- eine Standardabweichung des CIE-Wertes b^* in der gesamten Folie ≤ 2 ist;
- eine Standardabweichung des CIE-Wertes b^* in der gesamten Folie ≤ 1 ist;
- 10 – eine Standardabweichung des CIE-Wertes b^* in der gesamten Folie $\leq 0,5$ ist;
- die Folie eine optische Transmission T mit $65\% \leq T \leq 95\%$, $70\% \leq T \leq 95\%$,
 $75\% \leq T \leq 95\%$, $80\% \leq T \leq 95\%$, $85\% \leq T \leq 95\%$ oder $90\% \leq T \leq 95\%$ hat;
- die Folie eine optische Transmission T mit $60\% \leq T \leq 92\%$ hat;
- die Folie eine optische Transmission T mit $65\% \leq T \leq 92\%$, $70\% \leq T \leq 92\%$,
15 $75\% \leq T \leq 92\%$, $80\% \leq T \leq 92\%$, $85\% \leq T \leq 92\%$ oder $90\% \leq T \leq 92\%$ hat;
- die Folie eine optische Transmission T mit $60\% \leq T \leq 85\%$ hat;
- die Folie eine optische Transmission T mit $65\% \leq T \leq 85\%$, $70\% \leq T \leq 85\%$,
 $75\% \leq T \leq 85\%$, $80\% \leq T \leq 85\%$, $85\% \leq T \leq 85\%$ oder $90\% \leq T \leq 85\%$ hat;
- die Folie eine Breite von 0,1 bis 6 m hat;
- 20 – die Folie eine Breite von 0,1 bis 0,4 m, 0,2 bis 0,6 m, 0,4 bis 0,8 m, 0,6 bis 1,0 m, 0,8 bis
1,2 m, 1 bis 3 m, 2 bis 4 m, 3 bis 5 m oder 4 bis 6 m hat;
- die Folie eine Länge von 2 bis 10000 m hat;
- die Folie eine Länge von 10 bis 100 m, 50 bis 200 m, 100 bis 500 m, 300 bis 700 m, 500
bis 900 m, 700 bis 1100 m, 1000 bis 3000 m, 2000 bis 4000 m, 3000 bis 5000 m oder
25 4000 bis 10000 m hat;

- die Folie eine Dicke von 60 bis 1400 μm hat;
- die Folie eine Dicke von 60 bis 140 μm , von 100 bis 180 μm , von 140 bis 220 μm , von 180 bis 300 μm , von 200 bis 400 μm , von 300 bis 500 μm , von 400 bis 600 μm , von 500 bis 700 μm , von 600 bis 800 μm , von 700 bis 900 μm , von 800 bis 1000 μm , von 900 bis 1100 μm , von 1000 bis 1200 μm oder von 1100 bis 1400 μm hat;
- die Folie thermoformbar ist;
- die Folie nicht orientiert ist;
- die Folie nicht verstreckt ist;
- die Folie eine oder mehrere Lagen umfasst, die unabhängig voneinander aus einem polymeren Werkstoff mit einem Gewichtsanteil von 60 bis 99 Gew.-% Vinylchloridpolymer (VCP), bezogen auf das Gesamtgewicht der Lage, bestehen;
- die Folie eine oder mehrere Lagen umfasst, die aus einem polymeren Werkstoff mit einem Gewichtsanteil von 60 bis 99 Gew.-% Vinylchloridpolymer (VCP), bezogen auf das Gesamtgewicht der Lage, bestehen;
- die Folie eine oder mehrere Lagen umfasst, die unabhängig voneinander aus einem polymeren Werkstoff mit einem Gewichtsanteil von 60 bis 99 Gew.-% Polyvinylidenchlorid (PVdC), bezogen auf das Gesamtgewicht der Lage, bestehen;
- die Folie eine oder mehrere Lagen umfasst, die unabhängig voneinander aus einem polymeren Werkstoff mit einem Gewichtsanteil von 60 bis 99 Gew.-% Polyvinylidenchlorid (PVdC), bezogen auf das Gesamtgewicht der Lage, bestehen und die eine oder mehreren Lagen in Summe ein Flächengewicht von 40 bis 360 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ aufweisen;
- die Folie eine oder mehrere Lagen umfasst, die unabhängig voneinander aus einem polymeren Werkstoff mit einem Gewichtsanteil von 60 bis 99 Gew.-% Polyvinylidenchlorid (PVdC), bezogen auf das Gesamtgewicht der Lage, bestehen und die eine oder mehreren Lagen in Summe ein Flächengewicht von 40 bis 80 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 60 bis 100 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 80 bis 120 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 100 bis 140 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 120 bis 160 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 140 bis 180 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 160 bis 200 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 180 bis 220 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 200 bis 240 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 220 bis 260 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 240 bis 280 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 260 bis 300 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 280 bis 320 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 300 bis 340 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ oder 320 bis 360 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ aufweisen;

- die Folie eine oder mehrere Lagen umfasst, die unabhängig voneinander aus einem polymeren Werkstoff mit einem Gewichtsanteil von 60 bis 99 Gew.-% Polychlortri-fluorethylen (PCTFE), bezogen auf das Gesamtgewicht der Lage, bestehen;
- 5 – die Folie eine oder mehrere Lagen umfasst, die unabhängig voneinander aus einem polymeren Werkstoff mit einem Gewichtsanteil von 60 bis 99 Gew.-% Polyethylen (PE), bezogen auf das Gesamtgewicht der Lage, bestehen;
- die Folie eine oder mehrere Lagen umfasst, die unabhängig voneinander aus einem polymeren Werkstoff mit einem Gewichtsanteil von 60 bis 99 Gew.-% Polyester, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lage, bestehen;
- 10 – die Folie eine oder mehrere Lagen umfasst, die unabhängig voneinander aus einem polymeren Werkstoff mit einem Gewichtsanteil von 60 bis 99 Gew.-% Polypropylen (PP), bezogen auf das Gesamtgewicht der Lage, bestehen;
- die Folie eine oder mehrere Lagen umfasst, die unabhängig voneinander aus einem polymeren Werkstoff mit einem Gewichtsanteil von 60 bis 99 Gew.-% Cycloolefin-
15 Copolymer (COC), bezogen auf das Gesamtgewicht der Lage, bestehen;
- die Folie eine oder mehrere Lagen umfasst, die unabhängig voneinander aus einem polymeren Werkstoff mit einem Gewichtsanteil von 60 bis 99 Gew.-% Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH), bezogen auf das Gesamtgewicht der Lage, bestehen;
- die Folie drei zueinander benachbarte Lagen mit der Sequenz PE/EVOH/PE umfasst, die
20 jeweils aus einem polymeren Werkstoff mit einem Gewichtsanteil von 60 bis 99 Gew. % Polyethylen (PE), 60 bis 99 Gew.-% Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) und 60 bis 99 Gew.-% Polyethylen (PE), bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Lage, bestehen;
- die Folie zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht, neun, zehn oder mehr Lagen umfasst,
25 wobei mindestens zwei der Lagen aus voneinander verschiedenen polymeren Werkstoffen bestehen;
- die Folie zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht, neun, zehn oder mehr Lagen und eine oder mehrere Haftsichten umfasst, wobei eine Haftsicht jeweils zwischen zwei Lagen der Folie angeordnet ist;

- der eine oder die mehreren Hauptfarbstoffe unabhängig voneinander Licht mit Wellenlängen im Bereich von 520 bis 540 nm, 530 bis 550 nm, 540 bis 570 nm, 550 bis 570 nm, 560 bis 580 nm, 570 bis 590 nm oder 580 bis 600 nm absorbieren;
- 5 – der eine oder die mehreren Hauptfarbstoffe für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 520 bis 600 nm eine integrale Absorption von 20 bis 100 % aufweisen, jeweils bezogen auf ihre integrale Absorption für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 380 bis 780 nm;
- der eine oder die mehreren Hauptfarbstoffe für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 520 bis 600 nm eine integrale Absorption von 30 bis 100 %, 40 bis 100 %, 50 bis 100 %, 60 bis 100 %, 70 bis 100 %, 80 bis 100 % oder 90 bis 100 % aufweisen, jeweils bezogen
10 auf ihre integrale Absorption für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 380 bis 780 nm;
- der eine oder die mehreren Hauptfarbstoffe im Wellenlängenbereich von 520 bis 600 nm eine spezifische Absorption α_s von 20 bis 100 % aufweisen;
- der eine oder die mehreren Hauptfarbstoffe im Wellenlängenbereich von 520 bis 600 nm eine spezifische Absorption α_s von 30 bis 100 %, 40 bis 100 %, 50 bis 100 %, 60 bis
15 100 %, 70 bis 100 %, 80 bis 100 % oder 90 bis 100 % aufweisen;
- der eine oder die mehreren Hauptfarbstoffe für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 520 bis 600 nm eine integrale Absorption aufweisen, die um einen Faktor 2 bis 300 größer ist als ihre integrale Absorption für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 420 bis 500 nm;
- 20 – der eine oder die mehreren Hauptfarbstoffe für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 520 bis 600 nm eine integrale Absorption aufweisen, die um einen Faktor 2 bis 10, 5 bis 20, 10 bis 30, 20 bis 40, 30 bis 50, 40 bis 60, 50 bis 70, 60 bis 80, 70 bis 90, 80 bis 100, 90 bis 110 oder 100 bis 300 größer ist als ihre integrale Absorption für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 420 bis 500 nm;
- 25 – einer oder mehrere der polymeren Werkstoffe unabhängig voneinander einen oder mehrere Zusatzfarbstoffe enthalten, die Licht mit Wellenlängen im Bereich von 520 bis 600 nm absorbieren;
- der eine oder die mehreren Zusatzfarbstoffe unabhängig voneinander Licht mit Wellenlängen im Bereich von 520 bis 540 nm, 530 bis 550 nm, 540 bis 570 nm, 550 bis 570 nm,
30 560 bis 580 nm, 570 bis 590 nm oder 580 bis 600 nm absorbieren;

- der eine oder die mehreren Zusatzfarbstoffe für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 520 bis 600 nm eine integrale Absorption von 20 bis 100 % aufweisen, jeweils bezogen auf ihre integrale Absorption für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 380 bis 780 nm;
- 5 – der eine oder die mehreren Zusatzfarbstoffe für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 520 bis 600 nm eine integrale Absorption von 30 bis 100 %, 40 bis 100 %, 50 bis 100 %, 60 bis 100 %, 70 bis 100 %, 80 bis 100 % oder 90 bis 100 % aufweisen, jeweils bezogen auf ihre integrale Absorption für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 380 bis 780 nm;
- der eine oder die mehreren Zusatzfarbstoffe im Wellenlängenbereich von 520 bis 600 nm eine spezifische Absorption α_s von 20 bis 100 % aufweisen;
- 10 – der eine oder die mehreren Zusatzfarbstoffe im Wellenlängenbereich von 520 bis 600 nm eine spezifische Absorption α_s von 30 bis 100 %, 40 bis 100 %, 50 bis 100 %, 60 bis 100 %, 70 bis 100 %, 80 bis 100 % oder 90 bis 100 % aufweisen;
- der eine oder die mehreren Zusatzfarbstoffe für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 520 bis 600 nm eine integrale Absorption aufweisen, die um einen Faktor 2 bis 300
15 größer ist als ihre integrale Absorption für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 620 bis 700 nm;
- der eine oder die mehreren Zusatzfarbstoffe für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 520 bis 600 nm eine integrale Absorption aufweisen, die um einen Faktor 2 bis 10, 5 bis 20, 10 bis 30, 20 bis 40, 30 bis 50, 40 bis 60, 50 bis 70, 60 bis 80, 70 bis 90, 80 bis 100,
20 90 bis 110 oder 100 bis 300 größer ist als ihre integrale Absorption für Licht mit Wellenlängen im Bereich von 620 bis 700 nm;
- einer oder mehrere der polymeren Werkstoffe unabhängig voneinander einen oder mehrere Hauptfarbstoffe und einen oder mehrere Zusatzfarbstoffe enthalten;
- das Verhältnis der integralen Absorption des einen oder der mehreren Hauptfarbstoffe im
25 Wellenlängenbereich von 520 bis 600 nm zu der integralen Absorption des einen oder der mehreren Zusatzfarbstoffe im Wellenlängenbereich von 520 bis 600 nm im Bereich von 4:1 bis 1:1 liegt;

- das Verhältnis der integralen Absorption des einen oder der mehreren Hauptfarbstoffe im Wellenlängenbereich von 520 bis 600 nm zu der integralen Absorption des einen oder der mehreren Zusatzfarbstoffe im Wellenlängenbereich von 520 bis 600 nm im Bereich von 4:1 bis 2:1 oder 3:1 bis 1:1 liegt;
- 5 – der eine oder die mehreren Hauptfarbstoffe unabhängig voneinander in einer oder mehreren der Lagen enthalten sind;
- der eine oder die mehreren Hauptfarbstoffe unabhängig voneinander in einer oder mehreren der Haftsichten enthalten sind;
- der eine oder die mehreren Hauptfarbstoffe unabhängig voneinander in einer oder
10 mehreren der Lagen und in einer oder mehreren der Haftsichten enthalten sind;
- der eine oder die mehreren Zusatzfarbstoffe unabhängig voneinander in einer oder mehreren der Lagen enthalten sind;
- der eine oder die mehreren Zusatzfarbstoffe unabhängig voneinander in einer oder mehreren der Haftsichten enthalten sind;
- 15 – der eine oder die mehreren Zusatzfarbstoffe unabhängig voneinander in einer oder mehreren der Lagen und in einer oder mehreren der Haftsichten enthalten sind;
und/oder
- der eine oder die mehreren Hauptfarbstoffe und Zusatzfarbstoffe gewählt sind aus der Gruppe, umfassend epolight® 5819, epolight® 5821, epolight® 5822, epolight® 5391,
20 epolight® 5396, FDG-006®, FDG-007®, FDR-001®, Heliogen® Blau, Nilblau,
Hostaprint® Red HF2B 34, Solvent Blue 97, Novoperm® Red HF4B, Eosin Y,
Cu-Phthalocyanin, Rhodamin Blau, Rhodamin Rot, Indigokarmin, Acid Blue 3, Acid
Blue 25.

Im Weiteren betrifft die Erfindung Formkörper, wie beispielweise Blisterfolien oder Schalen,
25 die aus einer vorstehend beschriebenen Folie mittels Thermoformen hergestellt sind.

Im Weiteren betrifft die Erfindung eine Blisterverpackung, die ein Blisterteil oder eine Blisterfolie umfasst, das aus einer vorstehend beschriebenen Folie geformt ist.

Im Weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung einer vorstehend beschriebenen Folie zur Herstellung eines Blisterteils oder einer Blisterfolie für eine Blisterverpackung.

Im Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer ein- oder mehrlagigen transparenten Folie aus einem oder mehreren polymeren Werkstoffen in einer oder mehreren Folienanlagen, umfassend die Schritte:

- (a) Bereitstellen eines oder mehrerer polymerer Werkstoffe;
- 5 (b) Bereitstellen eines oder mehrerer Farbstoffe;
- (c) Mischen des einen oder der mehreren Farbstoffe mit einem oder mehreren der polymeren Werkstoffe in vorgegebenen Mengenanteilen;
- (d) Plastifizieren des einen oder der mehreren polymeren Werkstoffe in einem oder mehreren Gelieraggregaten; und
- 10 (e) Formen des einen oder der mehreren polymeren Werkstoffe zu einer Folie mittels Extrusion, Koextrusion, Kalandrieren, Beschichten, Extrusions-Beschichten und/oder Laminieren;

dadurch gekennzeichnet, dass

- 15 der eine oder die mehreren Farbstoffe in Mengenanteilen derart beigemischt werden, dass die Folie CIE-Farbwerte a^* und b^* mit $-7 \leq a^* \leq 0$, $-15 \leq b^* \leq 0$ und eine optische Transmission T mit $60\% \leq T \leq 95\%$ aufweist.

Vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind dadurch gekennzeichnet, dass:

- 20 – der eine oder die mehreren Farbstoffe in Mengenanteilen derart beigemischt werden, dass die Folie einen CIE-Farbwert a^* mit $-7 \leq a^* \leq -5$, $-6 \leq a^* \leq -4$, $-5 \leq a^* \leq -3$, $-4 \leq a^* \leq -2$, $-3 \leq a^* \leq -1$ oder $-2 \leq a^* \leq 0$ aufweist;
- der eine oder die mehreren Farbstoffe in Mengenanteilen derart beigemischt werden, dass die Folie einen CIE-Farbwert a^* mit $-7 \leq a^* \leq -6$, $-6 \leq a^* \leq -5$, $-5 \leq a^* \leq -4$, $-4 \leq a^* \leq -3$, $-3 \leq a^* \leq -2$, $-3 \leq a^* \leq -2$ oder $-1 \leq a^* \leq 0$ aufweist;
- 25 – der eine oder die mehreren Farbstoffe in Mengenanteilen derart beigemischt werden, dass die Folie einen CIE-Farbwert b^* mit $-15 \leq b^* \leq -11$, $-13 \leq b^* \leq -9$, $-11 \leq b^* \leq -7$, $-9 \leq b^* \leq -5$, $-7 \leq b^* \leq -3$, $-5 \leq b^* \leq -1$ oder $-3 \leq b^* \leq 0$ aufweist;

- der eine oder die mehreren Farbstoffe in Mengenanteilen derart beigemischt werden, dass die Folie einen CIE-Farbwert b^* mit $-15 \leq b^* \leq -14$, $-14 \leq b^* \leq -13$,
 $-13 \leq b^* \leq -12$, $-12 \leq b^* \leq -11$, $-11 \leq b^* \leq -10$, $-10 \leq b^* \leq -9$, $-9 \leq b^* \leq -8$,
 $-8 \leq b^* \leq -7$, $-7 \leq b^* \leq -6$, $-6 \leq b^* \leq -5$, $-5 \leq b^* \leq -4$, $-4 \leq b^* \leq -3$,
5 $-3 \leq b^* \leq -2$, $-2 \leq b^* \leq -1$ oder $-1 \leq b^* \leq 0$ aufweist;
- der eine oder die mehreren Farbstoffe in einem oder mehreren Färbungsadditiven enthalten sind;
- der eine oder die mehreren Farbstoffe in dem einen oder den mehreren Gelieraggregaten mit dem einen oder den mehreren polymeren Werkstoffen gemischt werden;
- 10 – das eine oder die mehreren Färbungsadditive in dem einen oder den mehreren Gelieraggregaten mit dem einen oder den mehreren polymeren Werkstoffen gemischt werden;
- die Folienanlage mit einer oder mehreren regelbaren Dosiervorrichtungen für den einen oder die mehreren Farbstoffe ausgerüstet ist;
- 15 – die Folienanlage mit einer oder mehreren regelbaren Dosiervorrichtungen für das eine oder die mehreren Färbungsadditive ausgerüstet ist;
- die Folienanlage mit einer oder mehreren Vorrichtungen für die Messung der Farbe der Folie ausgerüstet ist;
- die mindestens eine Vorrichtung für die Messung der Farbe der Folie eine digitale
20 Farbkamera umfasst;
- die mindestens eine Vorrichtung für die Messung der Farbe der Folie als Spektral-photometer ausgebildet ist und eine wellenlängendispersive optische Komponente, wie ein Gitter oder ein Prisma umfasst;
- die mindestens eine Vorrichtung für die Messung der Farbe der Folie dafür ausgebildet
25 und konfiguriert ist, die Transmission von Licht durch die Folie zu detektieren;
- die mindestens eine Vorrichtung für die Messung der Farbe der Folie dafür ausgebildet und konfiguriert ist, die Transmission von Licht durch die Folie als Funktion der Wellenlänge zu detektieren;

- die Folienanlage mit einem oder mehreren Transmissionssensoren für die Messung der optischen Transmission der Folie ausgerüstet ist;
- die Folienanlage mit einem oder mehreren Spektralphotometern für die Messung der optischen Transmission der Folie ausgerüstet ist;
- 5 – die Folienanlage mit einer Steuerung für die Dosierung des einen oder der mehreren Farbstoffe ausgerüstet ist;
- die Folienanlage mit einer Steuerung für die Dosierung des einen oder der mehreren Färbungsadditive ausgerüstet ist;
- die spektrale Transmission der Folie gemessen und als Eingangssignal an die
10 elektronische Steuerung übergeben wird;
- das Eingangssignal der spektralen Transmission der Folie in der elektronischen Steuerung mittels eines Softwareprogrammes digital ausgewertet, in Steuersignale gewandelt und an die eine oder die mehreren Dosiervorrichtungen für den einen oder die mehreren Farbstoffe ausgegeben wird;
- 15 – das Eingangssignal der spektralen Transmission der Folie in der elektronischen Steuerung mittels eines Softwareprogrammes digital ausgewertet, in Steuersignale gewandelt und an die eine oder die mehreren Dosiervorrichtungen für den einen oder die mehreren Färbungsadditive ausgegeben wird;
- die optische Transmission der Folie gemessen und als Eingangssignal an die
20 elektronische Steuerung übergeben wird;
- das Eingangssignal der optischen Transmission der Folie in der elektronischen Steuerung mittels eines Softwareprogrammes digital ausgewertet, in Steuersignale gewandelt und an die eine oder die mehreren Dosiervorrichtungen für den einen oder die mehreren Farbstoffe ausgegeben wird; und/oder
- 25 – das Eingangssignal der optischen Transmission der Folie in der elektronischen Steuerung mittels eines Softwareprogrammes digital ausgewertet, in Steuersignale gewandelt und an die eine oder die mehreren Dosiervorrichtungen für das eine oder die mehreren Färbungsadditive ausgegeben wird.

Im Weiteren betrifft die Erfindung eine Folie, die nach einem Verfahren mit einem oder mehreren der vorstehend beschriebenen Merkmale herstellbar ist.

Erfindungsgemäße Folien weisen eine hohe Transparenz auf und sind schwach – allenfalls kaum wahrnehmbar hellblau – gefärbt. Auch nach länger andauernder Bestrahlung mit
5 Sonnenlicht, die bei konventionellen Folien eine gelb-orange Verfärbung bewirkt, ist bei den erfindungsgemäßen Folien keine Vergilbung wahrnehmbar.

In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Folie" vereinzelte Stücke einer Folie mit Abmessungen von 0,1 bis 1 m sowie industriell hergestellte Folienbahnen mit Längen von mehreren Hundert bis zu einigen Tausend Metern.

10 In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Polychlortrifluorethylen (PCTFE)" Homopolymere aus Chlortrifluorethylen-Einheiten und Copolymere, die Chlortrifluorethylen- und beispielsweise Vinylidenfluorid-Einheiten enthalten.

In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Polyethylen (PE)" Homopolymere aus Ethen-Einheiten des Typs PE-HD (HDPE), PE-LD (LDPE), PE-LLD (LLDPE), PE-HMW
15 oder PE-UHMW sowie Mischungen der vorstehenden Typen.

In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Polypropylen (PP)" Homopolymere aus Propen-Einheiten, Copolymere aus Propen- und Ethen-Einheiten sowie Mischungen der vorstehenden Homo- und Copolymere.

In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Cycloolefin-Copolymer (COC)"
20 Copolymere aus Cycloolefinen, wie Norbornen, mit Alk-1-enen, wie Ethen.

In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH)" Copolymere aus den Monomeren Ethen und Vinylalkohol.

In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Polyvinylidenchlorid (PVdC)" Homopolymere aus Vinylidenchlorid und Copolymere aus Vinylidenchlorid und einem oder
25 mehreren Comonomeren. Vorzugsweise werden PVdC-Copolymere verwendet, die aus Vinylidenchlorid und einem oder mehreren Comonomeren, gewählt aus der Gruppe, umfassend Vinylchlorid, Acrylate, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate und Acrylnitril, bestehen.

In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Vinylchloridpolymere (VCP)" Vinylchlorid-Homopolymere, Vinylchlorid-Copolymere sowie Mischungen der vorstehenden Polymere. Insbesondere umfasst der Begriff "Vinylchloridpolymer"

- durch Homopolymerisation von Vinylchlorid erzeugte Polyvinylchloride (PVC),
- 5 – Vinylchlorid-Copolymere, die durch Copolymerisation von Vinylchlorid mit einem oder mehreren Comonomeren, wie Ethylen, Propylen oder Vinylacetat gebildet werden; und
- Mischungen aus den vorstehenden Homopolymerisaten und Copolymerisaten.

In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Polyester" halbkristalline oder amorphe Homo- oder Copolyester. Als halbkristalliner oder amorpher Polyester wird
10 vorzugsweise glykolmodifiziertes Polyethylenterephthalat (PETG) oder säuremodifiziertes Polyethylenterephthalat eingesetzt. Insbesondere sind in dem amorphen glykolmodifizierten Polyethylenterephthalat (PETG) Glykol-Einheiten durch 1,4-Cyclohexandimethanol-Einheiten ersetzt. Ein derartiges mit 1,4-Cyclohexandimethanol modifiziertes Polyethylenterephthalat wird kommerziell angeboten von Eastman Chemical Company (Tennessee, USA)
15 unter der Produktbezeichnung Eastar Copolyester 6763.

In einer weiteren zweckmäßigen Ausführungsform der Erfindung wird ein halbkristalliner oder amorpher Polyester mit einer Kristallisations-Halbwertszeit von mindestens 5 Minuten eingesetzt. Ein derartiger Copolyester ist beispielsweise in dem Patent EP 1 066 339 B1 der Eastman Chemical Company beschrieben. Dieser Copolyester ist aus (i) Disäurerestkomponenten und (ii) Diolrestkomponenten aufgebaut. Die Disäurerestkomponenten
20 (i) umfassen mindestens 80 Mol-% einer Disäurerestkomponente gewählt aus Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Isophthalsäure und Mischungen davon, bezogen auf alle in dem Copolyester enthaltenen Disäurerestkomponenten (= 100 mol-%). Die Diolrestkomponenten (ii) umfassen 80 bis 100 Mol-% einer
25 Diolrestkomponente, gewählt aus Diolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon und 0 bis 20 Mol-% eines modifizierenden Diols, gewählt aus 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentandiol, Propylenglycol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-Cyclobutandiol, bezogen auf alle in dem Copolyester enthaltenen Diolreste (= 100 mol-%). Amorphe oder halbkristalline Copolyester
30 mit einer Kristallisations-Halbwertszeit von mindestens 5 Minuten eignen sich gut für herkömmliche Kalandrierverfahren. Mit einem polymeren Werkstoff, der einen wesentlichen

Anteil – in der Regel mehr als 50 Gew.-% – an halbkristallinem oder amorphem Copolyester mit einer Kristallisations-Halbwertszeit von mindestens 5 Minuten enthält, können durch Kalandrieren homogene und praktisch defektfreie Folien erzeugt werden.

Amorphe oder halbkristalline Polyester mit einer Kristallisations-Halbwertszeit von
5 mindestens 5 Minuten werden unter anderem von Eastman Chemical Company unter der Produktbezeichnung Cadence Copolyester kommerziell angeboten. Diese Copolyester werden als Hauptkomponente für die Herstellung von Polyesterfolien eingesetzt, wobei ihr Anteil am Gesamtgewicht der Polyesterfolie in der Regel mehr als 40 bis 70 Gew.-%, beträgt.

Die Kristallisations-Halbwertszeit der für die Folie verwendeten Copolyester wird mithilfe
10 eines dynamischen Differenzkalorimeters (Differential Scanning Calorimeter bzw. DSC) bestimmt. Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ist eine Standardmethode für die Messung der thermischen Eigenschaften, insbesondere der Phasenübergangstemperaturen von Festkörpern. In der vorliegenden Erfindung wird die Kristallisationshalbwertszeit ermittelt, indem 15 mg des zu messenden Copolyesters auf 290 °C erwärmt, hieran anschließend in
15 Gegenwart von Helium mit einer Rate von 320 °C pro Minute auf eine vorgegebene Temperatur von 180 bis 210 °C gekühlt und die Zeitspanne bis zum Erreichen der isothermen Kristallisationstemperatur bzw. des Kristallisationspeaks der DSC-Kurve detektiert. Anhand des zeitabhängigen Verlaufs der Kristallisation wird die Kristallisationshalbwertszeit bestimmt. Die Kristallisationshalbwertszeit entspricht der Zeit, die bei der vorgegebenen Temperatur von
20 180 bis 210 °C nach der Initialphase der Kristallisation benötigt wird, um in der Probe 50 % der maximal erreichbaren Kristallinität zu erhalten.

In zweckmäßigen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Folie sind zwei oder mehrere Lagen unabhängig voneinander durch den gleichen oder verschiedene Haftvermittler miteinander verbunden. Als Haftvermittler werden bevorzugt Polyurethane oder Acrylate
25 verwendet, die Hydrolysegruppen, mit oder ohne Vernetzung mit Poly-isocyanaten enthalten. Bei manchen Herstellungsverfahren wie z.B. der Koextrusion ist es in einigen Fällen möglich, Lagen aus unterschiedlichen Polymeren direkt, d. h. ohne Haftvermittler zu verbinden.

In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Farbstoff" Verbindungen, insbesondere organische Moleküle, die Licht mit Wellenlängen in einem vorgegebenen Bereich des
30 sichtbaren Spektrums von 380 bis 780 nm selektiv absorbieren.

In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Färbungsadditiv" viskose oder feste Werkstoffe, wie Lösungen, Dispersionen, Pigmente und sogenannte Masterbatches, die ein oder mehrere organische und/oder polymere Trägermaterialien und einen oder mehrere darin gelöste oder dispergierte Farbstoffe umfassen.

- 5 In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Absorptionskoeffizient" den linearen Schwächungskoeffizient eines Stoffes für elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes von 380 bis 780 nm (<https://de.wikipedia.org/wiki/Absorptionskoeffizient>). Der Absorptionskoeffizient wird in Einklang mit der üblichen Terminologie mit dem griechischen Buchstaben " α " abgekürzt. Nach dem Lambert-
10 Beerschen Gesetz nimmt die Intensität $I(z)$ von Licht mit anfänglicher Intensität I_0 nach Durchlaufen eines Absorbers mit Absorptionskoeffizient α exponentiell mit der Wegstrecke z ab, gemäß der Beziehung $I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z}$. Das Produkt $\alpha \cdot z$ oder $\alpha \cdot d$ des Absorptionskoeffizienten α und der Wegstrecke z bzw. der Dicke d eines von Licht durchquerten Körpers, wie insbesondere einer Folie wird als "optische Dichte" oder mit dem Symbol " E "
15 bezeichnet (cf. [https://de.wikipedia.org/wiki/Extinktion_\(Optik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Extinktion_(Optik))).

- In der vorliegenden Erfindung bezeichnen die Begriffe "integrale Absorption" und "integrale optische Dichte" Integrale des Absorptionskoeffizienten α und respektive der optischen Dichte E eines Stoffes, insbesondere eines Farbstoffes über einen vorgegebenen Wellenlängenbereich $[\lambda_a, \lambda_b]$ des sichtbaren Spektrums. Der Quotient aus der "integralen
20 Absorption" oder der "integralen optischen Dichte" in einem vorgegebenen Wellenlängenbereich $[\lambda_a, \lambda_b]$ und der "integralen Absorption" bzw. "integralen optische Dichte" über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich von 380 bis 780 nm wird als "spezifische Absorption α_s " bezeichnet mit

$$\alpha_s(\lambda_a, \lambda_b) = \frac{\int_{\lambda_a}^{\lambda_b} \alpha(\lambda) d\lambda}{\int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} \alpha(\lambda) d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_a}^{\lambda_b} E(\lambda) d\lambda}{\int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} E(\lambda) d\lambda}$$

- 25 mit $380 \text{ nm} \leq \lambda_a < \lambda_b \leq 780 \text{ nm}$. Die "spezifische Absorption α_s " dient zur quantitativen Zuordnung eines Farbstoffes zu einem Wellenlängenbereich $[\lambda_a, \lambda_b]$ mit dominanter Absorption und ersetzt in der vorliegenden Erfindung die übliche qualitative Bezeichnung anhand einer zu dem Wellenlängenbereich $[\lambda_a, \lambda_b]$ komplementären Farbe (<https://de.wikipedia.org/wiki/Komplementärfarbe>).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Farbwerte a^* und b^* einer Folie in Remission mithilfe eines Spektralphotometers gemäß DIN EN ISO 11664-1:2011-07, DIN EN ISO 11664-2:2011-07 und DIN EN ISO 11664-3:2013-08 mit Normlicht CIE D65, 10° Sichtfeld und Empfindlichkeits- bzw. Tristimuluskurven $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ des CIE Normvalenzsystems von 1931 gemessen. Für die Farbmessung wird die Folie auf einer kalibrierten, diffus reflektierenden weißen Standard-Streuplatte aus Spectralon® angeordnet. Bei dieser Messanordnung durchquert das von der Lichtquelle emittierte Licht die Folie zweimal, bevor es in das Spektralphotometer gelangt.

In der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "optische Transmission" auf die über den sichtbaren Wellenlängenbereich gemittelte totale Transmittanz $\bar{T}$ mit

$$\bar{T} = \frac{1}{400 \text{ nm}} \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} T(\lambda) d\lambda$$

wobei $T(\lambda)$ die totale Transmittanz der Folie bei der Wellenlänge λ bezeichnet. Die totale Transmittanz $T(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge λ wird gemäß DIN EN ISO 13468-2:2006-07 unter Verwendung eines Spektrophotometers zur Detektion des transmittierten Lichts (z.B. ein Shimadzu UV-3600 Plus Spektralphotometer) bestimmt. Für die Messung der totalen Transmittanz $T(\lambda)$ wird ein kollimierter Strahl einfallenden Lichts mit Intensität $I_0(\lambda)$ in einer normalen Richtung auf eine Oberfläche der Folie gerichtet. Der einfallende Lichtstrahl wird partiell an den beiden Oberflächen der Folie reflektiert. Die Summe der reflektierten Intensitäten, die bei Polymerfolien typischerweise etwa 8 % bis 10 % beträgt, wird als $I_R(\lambda)$ bezeichnet. Während der einfallende Lichtstrahl durch die Folie tritt, wird die Intensität zudem aufgrund von Absorption I_A , Vorwärtsstreuung I_{FS} und Rückwärtsstreuung I_{BS} gemindert. Bei Ausführungsformen, bei denen die Oberfläche der Folie rau ist, wird das transmittierte Licht stark gestreut. Dementsprechend kann die gemessene totale Transmittanz $T(\lambda)$ durch die folgende Gleichung beschrieben werden

$$T(\lambda) = c \cdot [I_0(\lambda) - I_R(\lambda) - I_{BS}(\lambda)] / I_0(\lambda)$$

worin c einen Faktor bezeichnet, der durch sorgfältige Instrumentenkalibrierung bestimmt wird, z.B. durch Messen der totalen Transmittanz $T(\lambda)$ ohne Folie. Die optische Transmission d.h. die mittlere totale Transmittanz $\bar{T}$ wird durch Mitteln von $T(\lambda)$ über den sichtbaren Wellenlängenbereich von 380 bis 780 nm, gemäß der Beziehung

$$\bar{T} = \frac{1}{400 \text{ nm}} \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} T(\lambda) d\lambda$$

erhalten.

In der vorliegenden Erfindung wird der Gehalt eines Farbstoffes in einer Folie aus praktischen Gründen nicht in mengenbezogenen Einheiten von [Gew.-%] oder [mol-%] angegeben, sondern anhand seiner optischen Dichte $E(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot d$, wobei d die Dicke der Folie bezeichnet. Die optische Dichte $E(\lambda)$ charakterisiert die Wirkung eines Farbstoffes unabhängig von der Beschaffenheit und Dicke d der jeweiligen Folie. Die Angabe der optischen Dichte $E(\lambda)$ kommt der Industriepraxis entgegen, in welcher der Mengenanteil eines, einen Farbstoff enthaltenden Färbungsadditivs anhand von Farbmessungen eingestellt wird.

In der kunststoffverarbeitenden Industrie werden praktisch ausnahmslos Färbungsadditive und keine reinen Farbstoffe eingesetzt. Färbungsadditive umfassen einen oder mehrere, in einem organischen oder polymeren Träger gelöste oder dispergierte Farbstoffe. Dementsprechend werden Färbungsadditive als Lösung, Dispersion, Pigment oder Masterbatch klassifiziert. Der Mengenanteil eines Farbstoffes in einem Färbungsadditiv in Einheiten von [Gew.-%] oder [mol-%] wird von den Produzenten der Färbungsadditive üblicherweise nicht quantifiziert und ist Veränderungen unterworfen. Daher wird in der industriellen Praxis der Mengenanteil eines Färbungsadditivs in einem polymeren Werkstoff empirisch durch Messung der Farbe eines hergestellten Artikels, Extrudates oder einer Folie ermittelt.

Die empirische Bestimmung des Mengenanteils eines Farbstoffes bzw. Färbungsadditivs ist zudem erforderlich, weil zahlreiche Farbstoffe bei der erhöhten Temperatur im Herstellungsprozeß einem merklichen Abbau unterworfen sind.

Die in der vorliegenden Erfindung angegebene optische Dichte $E(\lambda)$ ist einfach zu messen anhand des natürlichen Logarithmus des Verhältnis der spektralen Transmission $T_F(\lambda)$ einer, den Farbstoff bzw. ein Färbungsadditiv mit dem Farbstoff, enthaltenden Folie und der spektralen Transmission $T_0(\lambda)$ einer in gleicher Weise hergestellten Folie der Dicke d ohne den Farbstoff bzw. ohne das Färbungsadditiv gemäß der Beziehung

$$E(\lambda) = \ln \left[\frac{T_F(\lambda)}{T_0(\lambda)} \right]$$

Bei der Messung und Angabe der optischen Dichte $E(\lambda)$ kann der Einfluss der in Färbungsadditiven enthaltenen organischen oder polymeren Trägermaterialien vernachlässigt werden, weil

- das Trägermaterial im sichtbaren Wellenlängenbereich von 380 bis 780 nm einen verschwindend kleinen Absorptionskoeffizienten ($\alpha \sim 0$) aufweist; und
- der Mengenanteil des Färbungsadditivs und damit des Trägermaterials in dem polymeren Werkstoff in der Regel weniger als 2 Gew.-% beträgt.

Im Weiteren ist zu berücksichtigen, dass polymere Folien und sonstige Artikel industriell mittels kontinuierlicher Verfahren, wie Extrusion, Koextrusion, Kalandrieren, Beschichten, Extrusions-Beschichten und/oder Laminieren hergestellt werden, wobei ein oder mehrere polymere Werkstoffe, zumeist in Form eines Granulates sowie feste oder viskose Färbungsadditive kontinuierlich einem Gelieraggregat, wie beispielsweise einem Knetter oder Extruder zugeführt werden. Die Mengendosierung des Färbungsadditivs wird mithilfe von online-Farbmessung und einer elektronischen Steuerung geregelt. Lediglich mithilfe kontinuierlicher Farbmessung in Verbindung mit einer geregelten Dosierung der Färbungsadditive ist es möglich, in industriell erzeugten Folien mit einer Länge von bis zu 10000 m pro Rolle Farbtoleranzen gemäß ISO/CIE 11664-6 von beispielsweise $\Delta E_{00} \leq 2$ oder $\Delta E_{00} \leq 1$ einzuhalten (https://de.wikipedia.org/wiki/Delta_E).

Aus den vorstehenden Gründen ist es weder praktikabel noch zweckmäßig den Farbstoffgehalt erfindungsgemäßer Folien in mengenbezogenen Einheiten von [Gew.-%] oder [mol-%] anzugeben. Stattdessen wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die optische Dichte $E(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot d$ angegeben. Soweit nicht anderweitig spezifiziert, basiert die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebene optische Dichte $E(\lambda)$ eines Färbungsadditivs bzw. eines Farbstoffes auf einer Messung an einer dreilagigen Folie, bestehend aus einer ersten, 250 μm dicken Lage aus Polyvinylchlorid (PVC), einer zweiten Lage aus Polyvinylidenchlorid (PVdC) mit einem Flächengewicht von $120 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ (entsprechend einer Dicke von 71 μm) und einer dritten, 30 μm dicken Lage aus Polyethylen (PE).

Um eine in der vorliegenden Erfindung spezifizierte oder eine hiervon abweichende optische Dichte $E(\lambda)$ eines Farbstoffes bzw. Färbungsadditivs in einer beliebigen Folie zu erhalten, misst der Fachmann der Kunststofftechnik die spektrale Transmission von zwei oder mehr Folien mit

- gleicher Dicke mit und ohne einen vorgegebenen Mengenanteil des Färbungsadditivs;
oder
- gleichem Mengenanteil des Färbungsadditivs und voneinander verschiedener Dicke;

wobei die Folien im Übrigen aus identischen polymeren Werkstoffen bestehen.

- 5 Beispielsweise fertigt der Fachmann zwei Folien F_1 und F_2 mit gleicher Dicke d aus PVC oder PET, wobei die erste Folie F_1 kein Färbungsadditiv und die zweite Folie F_2 einen vorgegebenen Mengenanteil eines Färbungsadditivs enthält, misst deren spektrale Transmission $T_1(\lambda)$, respektive $T_2(\lambda)$ und berechnet die optische Dichte $E(\lambda)$ des Farbstoffes bzw. Färbungsadditivs gemäß der Beziehung

10
$$E(\lambda) = \ln \left[\frac{T_2(\lambda)}{T_1(\lambda)} \right]$$

- Anhand der Dicke d kann dann aus $E(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot d$ der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ bestimmt werden. Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ ist wiederum direkt proportional zu dem Mengenanteil des Farbstoffes bzw. Färbungsadditivs. Somit verfügt der Fachmann über die erforderlichen Parameter, um in einer Folie mit beliebiger Zusammensetzung und Dicke den
- 15 Mengenanteil des Färbungsadditivs derart einzustellen, dass die Folie eine vorgegebene optische Dichte $E(\lambda)$ aufweist.

- Alternativ fertigt der Fachmann beispielsweise eine Folie aus PVC oder PET mit einem vorgegebenen Mengenanteil eines ausgewählten Färbungsadditivs und misst deren Dicke d sowie die spektrale Transmission und optische Dichte $E(1 \times d; \lambda)$, ..., $E(n \times d; \lambda)$ von
- 20 einfachen und mehrfachen Folienstapeln der Dicke $1 \times d$, ..., $n \times d$ mit $n = 2, 3, \dots$ und bestimmt den Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ durch lineare Regression der optische Dichte $E(j \times d; \lambda)$ als Funktion der Dicke $j \times d$ mit $1 \leq j \leq n$.

- Bevorzugt wird als polymerer Werkstoff für die Folien F_1 und F_2 beispielsweise Polycarbonat (PC) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Im sichtbaren Wellen-
- 25 längenbereich von 380 bis 780 nm weisen PC und PMMA für Schichtdicken von bis zu 10 mm eine praktisch konstante Transmission, d.h. eine vernachlässigbare Absorption auf und dienen als "unsichtbare" Matrix für den Farbstoff bzw. ein den Farbstoff enthaltendes Färbungsadditiv.

Abgesehen von abweichenden Temperaturen im Herstellungsprozeß und damit verbunden einem mehr oder minder starken Abbau eines Farbstoffes sind die nach der vorstehenden Methode bestimmten Werte für die optische Dichte $E(\lambda)$ bzw. den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ mittels eines passend gewählten Korrekturfaktors für die Dicke und/oder den Mengen-
 5 anteil auf eine Folie beliebiger Zusammensetzung und Dicke ohne Weiteres übertragbar.

Bei der Entwicklung der erfindungsgemäßen Folien hat es sich als äußerst schwierig erwiesen, Farbstoffe bzw. Farbstoffkombinationen zu finden, mit denen CIE-Farbwerte a^* und b^* mit $-7 \leq a^* \leq 0$, $-15 \leq b^* \leq 0$ und gleichzeitig eine hohe Transparenz erzielbar sind. Farbstoffe, mit denen b^* auf Werte im Bereich $-15 \leq b^* \leq 0$ reduzierbar ist, bewirken
 10 zudem meistens eine beträchtliche Erniedrigung von a^* auf Werte von $a^* < -15$ bzw. eine grünliche Verfärbung der Folie, die beim Betrachter den Eindruck eines algenartigen Bewuchses erwecken kann. Um a^* auf Werte im Bereich von $-7 \leq a^* \leq 0$ anzuheben, wird deshalb in der Regel ein zusätzlicher Farbstoff benötigt, der die Transparenz mindert und/oder eine unerwünschte violette Verfärbung verursacht. Für die
 15 Auffindung geeigneter Farbstoffe und deren Kombination haben die Erfinder ein Verfahren bzw. mathematisches Modell entwickelt, das nachfolgend kurz erläutert ist.

Für die Farbwirkung eines Farbstoffes ist die Form bzw. der Verlauf der optischen Dichte $E(\lambda)$ bzw. des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge λ maßgeblich. Die Erfinder haben ein empirisches Verfahren entwickelt, mit dem die Veränderung der Farbwerte
 20 Δa^* und Δb^* in guter Näherung anhand der optischen Dichte $E(\lambda)$ berechnet werden kann. Das Berechnungsverfahren ist nachfolgend kurz dargestellt:

$$\Delta a^* = -0,39 + \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} (1 - e^{-2 \cdot E(\lambda)}) F_a(\lambda) d\lambda$$

$$\Delta b^* = -0,54 + \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} (1 - e^{-2 \cdot E(\lambda)}) F_b(\lambda) d\lambda$$

mit

25

$$F_a(\lambda) = \frac{1}{1 \text{ nm}} \sum_{i=1}^3 \frac{h_i}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\lambda - \mu_i}{\sigma_i} \right)^2}$$

i	h _i	μ _i	σ _i
1	-17,66	447,59	18,63
2	50,7	532,38	28,16
3	-32,65	608,57	26,28

und

$$F_b(\lambda) = \frac{1}{1 \text{ nm}} \left[\frac{k_1}{\sqrt{2\pi\tau_1^2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda-v_1}{\tau_1}\right)^2} + \frac{k_2}{\sqrt{2\pi\tau_2^2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda-v_2}{\tau_2}\right)^2} \frac{\alpha_2}{\sqrt{2\pi\tau_2^2}} \int_{-\infty}^{\lambda} e^{-\frac{1}{2}\frac{\alpha_2^2(\chi-v_2)^2}{\tau_2^2}} d\chi \right]$$

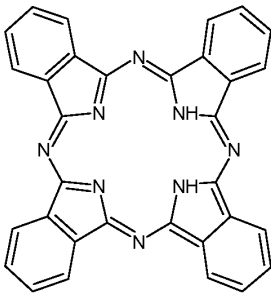
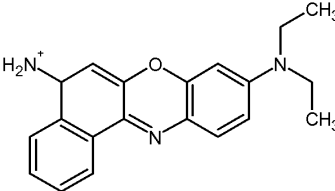
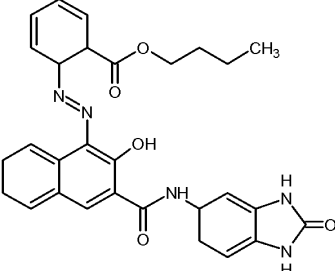
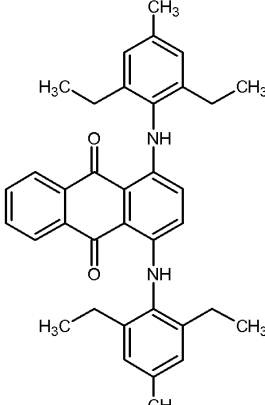
i	k _i	v _i	τ _i	α ₂
1	38,35	451,59	20,33	—
2	-76,42	521,23	57,98	2,44

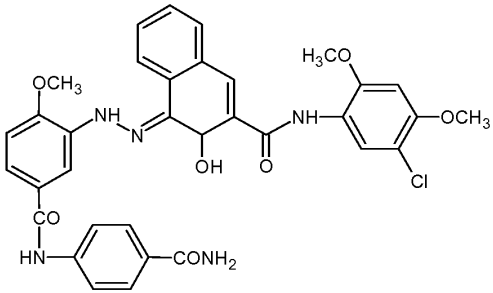
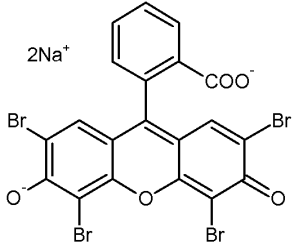
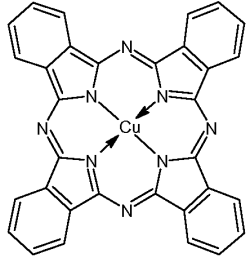
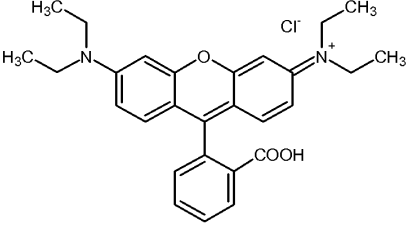
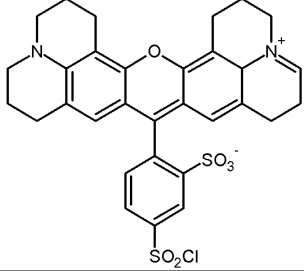
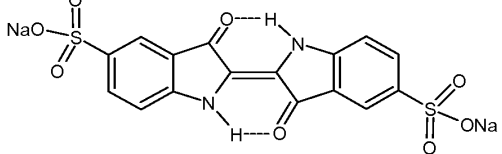
- 5 Der Verlauf der wellenlängenabhängigen Funktionen $F_a(\lambda)$ und $F_b(\lambda)$ ist in Fig. 6 und 7 wiedergegeben und entspricht einer Sequenz von drei symmetrischen Gauß-Kurven respektive einer Sequenz einer symmetrischen und einer asymmetrischen Gauß-Kurve mit alternierendem Vorzeichen.

Im Weiteren ist anzumerken, dass in der industriellen Folienherstellung verwendete
 10 Basispolymere, wie Vinylchloridpolymer (VCP), Polyvinylidenchlorid (PVdC), Polyester, Polychlortrifluorethylen (PCTFE), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Cycloolefin-Copolymer (COC) und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) im sichtbaren Wellenlängenbereich von 380 bis 780 nm einen kleinen und im Wesentlichen von der Wellenlänge unabhängigen Absorptionskoeffizienten aufweisen. Mithilfe des von den Erfindern
 15 entwickelten empirischen Berechnungsverfahrens für die Farbänderung Δa^* und Δb^* ist es nunmehr möglich, die Wirkung eines Färbungsadditivs bzw. Farbstoffes mit optischer Dichte $E(\lambda)$ zu prüfen und an Zielwerte anzupassen.

In Tabelle 1 sind die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Farbstoffe
 20 aufgelistet. Sofern bekannt, ist die chemische Summen- und Strukturformel jedes Farbstoffes angegeben. In mehreren Fällen legen die Anbieter oder Hersteller eines Farbstoffes dessen chemische Struktur nicht offen. In diesen Fällen (sowie weiteren) wird daher die funktionale

Abhängigkeit der optischen Dichte $E(\lambda)$ bzw. des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ von der Wellenlänge λ in Form von Diagrammen (siehe Fig. 8–10) und Wertetabellen spezifiziert.

Nr.	Bezeichnung	Summenformel	Strukturformel
#1	epolight [®] 5819	—	—
#2	epolight [®] 5821	—	—
#3	epolight [®] 5822	—	—
#4	epolight [®] 5391	—	—
#5	epolight [®] 5396	—	—
#6	FDG-006 [®]	—	—
#7	FDG-007 [®]	—	—
#8	FDR-001 [®]	—	—
#9	Heliogen [®] Blau	$C_{32}H_{18}N_8$	
#10	Nilblau	$C_{20}H_{20}N_3O^+$	
#11	Hostaprint [®] Red HF2B 34	$C_{29}H_{25}N_5O_5$	
#12	Solvent Blue 97	$C_{36}H_{38}N_2O_2$	

#13	Novoperm® Red HF4B	$C_{34}H_{28}ClN_5O_7$	
#14	Eosin Y	$C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$	
#15	Cu-Phthalocyanin	$C_{32}H_{16}CuN_8$	
#16	Rhodamin Blau	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	
#17	Rhodamin Rot	$C_{31}H_{29}ClN_2O_6S_2$	
#18	Indigokarmin	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	

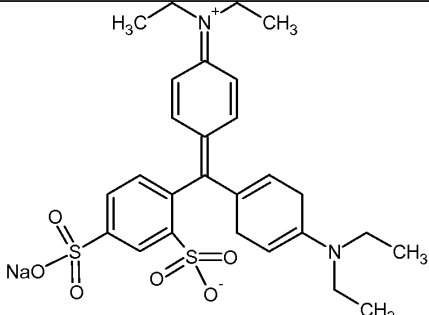
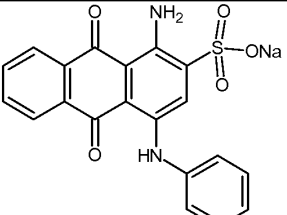
#19	Acid Blue 3	$C_{27}H_{31}N_2O_6S_2Na$	
#20	Acid Blue 25	$C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$	

Tabelle 1

Färbungsadditive, die Farbstoffe mit den in Tabelle 1 angegebenen Produktnamen enthalten, werden hergestellt und/oder angeboten von

- epolight® epolin Co.
- 5 FDG-006 Yamada Chemical Co. Ltd.
- FDG-007 Yamada Chemical Co. Ltd.
- FDR-001 Yamada Chemical Co. Ltd.
- Heliogen® BASF SE
- Hostaprint® Clariant SE
- 10 Novoperm® Clariant SE

Einige der verwendeten Farbstoffe haben folgende CAS-Nummer:

- Heliogen® Blau CAS-Nr. 574-93-6
- Nilblau CAS-Nr. 3625-57-8
- Hostaprint® Red HF2B 34 CAS-Nr. 31778-10-6
- 15 Solvent Blue 97 CAS-Nr. 61969-44-6
- Novoperm® Red HF4B CAS-Nr. 59487-23-9
- Eosin Y CAS-Nr. 17372-87-1
- Cu-Phthalocyanin CAS-Nr. 147-14-8
- Rhodamin Blau CAS-Nr. 81-88-9

Rhodamin Rot CAS-Nr. 82354-19-6

Indigokarmin CAS-Nr. 860-22-0

Acid Blue 3 CAS-Nr. 20262-76-4

Acid Blue 25 CAS-Nr. 6408-78-2

5 Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Zeichnungen und Beispielen näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 eine schematische Schnittansicht einer Folie mit vier Lagen und zwei Haftschichten;

10 Fig. 2 Transmissionsspektren einer Folie vor und nach UV-Bestrahlung in einer Bestrahlungskammer;

Fig. 3 durch UV-Bestrahlung verursachte Absorbanz einer Folie, dargestellt als Absorptionskoeffizient bzw. als optische Dichte;

Fig. 4 Absorptionskoeffizienten eines erfindungsgemäß idealen Farbstoffes sowie zwei kommerzieller Farbstoffe;

15 Fig. 5 eine schematische Darstellung der instrumentellen und visuellen Farbmessung bzw. -wahrnehmung;

Fig. 6 den Verlauf einer Funktion $F_a(\lambda)$ für die empirische Berechnung der Farbänderung Δa^* ;

20 Fig. 7 den Verlauf einer Funktion $F_b(\lambda)$ für die empirische Berechnung der Farbänderung Δb^* ;

Fig. 8–10 Absorptionskoeffizienten der Farbstoffe #1 bis #9;

Fig. 11–13 optische Dichten von Folienbeispielen.

Fig. 1 zeigt eine schematische Schnittansicht einer erfindungsgemäßen Folie 1 mit vier Lagen 2, 3, 4, 5 und zwei Haftschichten 6, 7, die zwischen den Lagen 2 und 3, respektive
25 zwischen den Lagen 4 und 5 angeordnet sind. Die Haftschichten 6, 7 dienen zur kraftschlüssigen Verbindung der Lagen 2 und 3, respektive 4 und 5. Die Folie 1 ist transparent und weist eine optische Transmission von 60 bis 95 % auf. Eine oder mehrere der Lagen 2, 3,

4, 5 und Haftsichten 6, 7 enthalten einen oder mehrere Farbstoffe. Der eine oder die mehreren Farbstoffe und deren jeweilige Menge oder Masse ist derart gewählt, dass die Folie 1 CIE-Farbwerte a^* und b^* mit $-7 \leq a^* \leq 0$, $-15 \leq b^* \leq 0$ aufweist. Die CIE-Farbwerte a^* und b^* werden gemäß DIN EN ISO 11664-1:2011-07, DIN EN ISO 11664-2:2011-07 und DIN EN
5 ISO 11664-3:2013-08 mit Normlicht CIE D65, 10° Sichtfeld und Tristimuluskurven $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ des CIE Normvalenzsystems von 1931 bestimmt.

Die Dicke der Haftsichten 6, 7 ist im Vergleich zur Dicke der Lagen 2, 3, 4, 5 um einen Faktor von 6 bis 1000 kleiner. Dementsprechend ist der Beitrag der Haftsichten zum Gesamtgewicht der Folie 1 und deren Barriere gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf
10 vernachlässigbar. Neben der Herstellung einer kraftschlüssigen Verbindung zwischen benachbarten Lagen können die Haftsichten 6, 7 zudem als Träger für einen oder mehrere Farbstoffe fungieren.

Fig. 2 zeigt die spektrale Transmission einer erfindungsgemäßen Folie im ursprünglichen Zustand ($t = 0$ min) und nach 120-minütiger UV-Bestrahlung ($t = 120$ min) in einer
15 Bestrahlungskammer. In einem Wellenlängenbereich von etwa 400 bis 600 nm weist die bestrahlte Folie eine gegenüber der unbestrahlten Folie deutlich reduzierte Transmission bzw. erhöhte Absorption auf.

Fig. 3 zeigt den anhand der in Fig. 2 wiedergegebenen Transmissionskurven bestimmten Absorptionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge. In einem Wellenlängenbereich von
20 etwa 430 bis 440 nm, der mit dem Bereich violetten Lichtes (400 bis 450 nm) überlappt, weist der Absorptionskoeffizient ein Maximum auf. Die zu diesem Wellenlängenbereich komplementäre Farbe ist Gelb-Grün (cf. <https://de.wikipedia.org/wiki/Komplementärfarbe>). Im Bereich des sichtbaren Lichtes von 380 bis 780 nm, d. h. ohne Berücksichtigung von Wellenlängen < 380 nm liegt der (Flächen-)Schwerpunkt der Absorption bei 495,5 nm
25 zwischen Blau und Cyan. Die hierzu korrespondierende Komplementärfarbe ist Orange. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der Beobachtung einer anfänglich gelblichen und mit zunehmender UV-Dosis ins Bräunliche wechselnden Verfärbung der Folie.

Basierend auf den vorstehend beschriebenen Farbmessungen an UV-bewitterten Folien und mathematischen Analysen haben die Erfinder einen "idealen" Farbstoff postuliert, der eine
30 "repräsentative Vergilbung" einer Folie kompensiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "repräsentativ" auf eine UV-Dosis, der eine Folie unter normalen Gebrauchsumständen ausgesetzt ist. Die repräsentative UV-Dosis entspricht $360 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ bei

einer Schwarz-Standard-Temperatur (BST) von 65 °C gemäß DIN EN ISO 4892-2: 2013-06 B2. Die Bestrahlung der Folien mit der repräsentativen UV-Dosis wurde in einem Gerät des Typs Suntest XLS+ der Firma Atlas Material Testing Technology GmbH durchgeführt.

- 5 Die Form bzw. der Verlauf des Absorptionskoeffizienten des "idealen" Farbstoffes ist in dem Diagramm der Fig. 4 als Funktion der Wellenlänge wiedergegeben und entspricht einer Gaußkurve mit Zentrum bei 577 nm und Halbwertsbreite (FWHM, full width at half maximum) von 20 nm. Bei geeignet gewähltem Gehalt bzw. optischer Dichte des idealen Farbstoffes wird eine Folie mit CIE-Farbwerte a^* und b^* mit $-7 \leq a^* \leq 0$, $-15 \leq b^* \leq 0$ erhalten.
- 10 Im Weiteren sind in Fig. 4 die Absorptionskoeffizienten des Farbstoffs epolight 5819 der Firma Epolin und von Cu-Phthalocyanin gezeigt. Überraschenderweise werden unter gleichen Bedingungen, d. h. in Folien gleicher Beschaffenheit und Dicke mittels Kombination der Farbstoffe epolight 5819 und Cu-Phthalocyanin mit einer relativ geringen optischen Dichte die gleichen CIE-Farbwerte a^* und b^* wie mit dem "idealen" Farbstoff erhalten. Hierbei ist zu
- 15 beachten, dass in dem Diagramm der Fig. 4 die Skalierung der optischen Dichten von epolight 5819 und Cu-Phthalocyanin relativ zu dem "idealen" Farbstoff um einen Faktor 2 vergrößert ist.

- Fig. 5 zeigt schematisch die Messung der CIE-Farbwerte a^* und b^* einer erfindungsgemäßen Folie 12 mithilfe eines spektralphotometrischen Kolorimeters 15. Hierzu wird die Folie 12 auf
- 20 einem zertifizierten weißen Streustandard 14 angeordnet bzw. abgelegt. Der weiße Streustandard 14 besteht aus BaSO₄ oder Spectralon® (gesintertem Polytetrafluorethylen) und entspricht einem nahezu idealen lambertschen Reflektor. Das für die Farbmessung verwendete Licht wird von einer CIE D65 konformen Lichtquelle 10 oder von einer Lichtquelle 10 mit bekannter spektraler Intensitätsverteilung 11 erzeugt. Sofern die spektrale
- 25 Intensitätsverteilung 11 der Lichtquelle nicht bekannt ist, wird diese mithilfe eines Spektralphotometers (oder spektralphotometrischen Kolorimeters) bestimmt. Bei der software-gestützten Auswertung werden die mit dem Kolorimeter aufgezeichneten Spektren in CIE 65 konforme Spektren konvertiert durch Multiplikation mit einem wellenlängenabhängigen Faktor $K(\lambda)$, der dem Intensitätsverhältnis einer CIE 65 Normlichtquelle und der tatsächlich
- 30 verwendeten Lichtquelle entspricht, d. h.

$$K(\lambda) = \frac{I(\text{CIE 65}; \lambda)}{I(\text{Lichtquelle}; \lambda)}$$

Das von der Lichtquelle 10 emittierte Licht trifft auf die Folie 12, durchquert diese erstmals, wird von dem weißen Streustandard 14 diffus reflektiert, durchquert die Folie 12 ein zweites Mal und wird in dem Kolorimeter 15 detektiert. Das Kolorimeter 15 umfasst ein Spektralphotometer mit einem wellenlängendispersiven optischen Element, insbesondere
 5 einem Gitter und einer Photodiodenzeile. Das diffus reflektierte Licht der Folie 12 wird in Verbindung mit dem weißen Streustandard 14 aus einem Raumwinkelbereich mit einem konischen Öffnungswinkel von 10° gesammelt und auf den Eintrittsspalt des Spektralphotometers gebündelt.

Das von der Lichtquelle 10 emittierte Licht wird bei der zweifachen Durchquerung der Folie 12
 10 je nach Wellenlänge mehr oder minder stark absorbiert bzw. abgeschwächt. Die Abschwächung des Lichtes in der Folie 12 wird mathematisch durch eine wellenlängenabhängige Transmission 13 beschrieben. Für Lichtquanten (Photonen) entspricht die Folie 12 einem Transmissionsfilter mit wellenlängenabhängiger Durchlass-Wahrscheinlichkeit.

Das in dem Kolorimeter 15 aufgezeichnete Spektrum des von der Folie 12 und dem weißen
 15 Streustandard 14 reflektierten Lichtes wird schließlich mit Tristimuluskurven $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ des CIE Normvalenzsystems von 1931 (Bezugszeichen 16 der Fig. 5) multipliziert bzw. gefaltet, um CIE-Farbwerte X , Y , Z und a^* , b^* zu berechnen. Die Tristimuluskurven $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ berücksichtigen die spektralen Empfindlichkeiten bzw. Ansprechwahrscheinlichkeiten der Photorezeptoren in der Netzhaut des menschlichen Auges (<https://de.wikipedia.org/wiki/CIE-Normvalenzsystem>).
 20

Fig. 8 bis 10 zeigen die optischen Dichten $E(\lambda)$ bzw. Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ der Farbstoffe #1 bis #9 in normierten Einheiten als Funktion der Wellenlänge im sichtbaren Bereich von 380 bis 780 nm. Hierzu korrespondierende numerische Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

λ [nm]	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9
380	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,08	0,15	0,51
385	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,07	0,12	0,45
390	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,06	0,11	0,39
395	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,05	0,09	0,34
400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,05	0,08	0,29
405	0,03	0,02	0,05	0,02	0,00	0,07	0,04	0,07	0,26
410	0,02	0,02	0,05	0,02	0,00	0,06	0,03	0,06	0,23
415	0,02	0,02	0,04	0,02	0,00	0,05	0,03	0,05	0,21
420	0,01	0,02	0,04	0,02	0,00	0,05	0,02	0,04	0,19
425	0,01	0,02	0,04	0,02	0,00	0,04	0,02	0,03	0,18
430	0,01	0,03	0,04	0,02	0,00	0,04	0,01	0,02	0,16

[illegible]

705	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71
710	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,69
715	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67
720	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,65
725	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,62
730	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60
735	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56
740	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,53
745	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49
750	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45
755	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41
760	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37
765	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34
770	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31
775	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28
780	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26

Tabelle 2

Beispiele 1 bis 24

- Insgesamt wurden 25 Mehrlagenfolien – im Weiteren als Beispiel 1 bis 24 und Vergleichs-
- 5 beispiel 25 bezeichnet – mit einem Lagenaufbau des Typs 250 μm PVC / 30 μm PE / 71 μm PVdC hergestellt. Hierzu wurden zunächst mittels eines Laborkalanders Basisfolien aus PVC-Werkstoff mit 92 Gew.-% PVC, 6 bis 8 Gew.-% industrieüblichen Additiven, wie thermischem Stabilisator, Gleitmittel und Schlagzugzähigkeitsmodifikator und 0 bis
- 2 Gew.-% zweier Färbungsadditive angefertigt. Die Dicke der PVC-Folien betrug jeweils
- 10 250 μm . Den PVC-Werkstoffen der Beispiele 1 bis 24 wurden in Summe 0,01 bis 2 Gew. % zweier Färbungsadditive, jeweils enthaltend einen Farbstoff des Typs #1 bis #20 gemäß Tabelle 1, hinzugefügt. Der Gewichtsanteil jedes Färbungsadditivs wurde anhand der vom Hersteller angegebenen oder von den Erfindern durch Messung bestimmten optischen Dichte bzw. des Absorptionskoeffizienten des jeweiligen Farbstoffes festgelegt. Dem PVC-
- 15 Werkstoff des Vergleichsbeispiels 25 wurde kein Färbungsadditiv beigelegt. Auf jede der PVC-Folien der Beispiele 1 bis 24 und des Vergleichsbeispiels 25 wurde eine 30 μm dicke PE-Folie kaschiert bzw. laminiert. Anschließend wurde die PE-Lage in mehreren Arbeits-
- durchgängen jeweils mit einer wässrigen PVdC-Dispersion beschichtet und die Beschichtung getrocknet, um eine integrale PVdC-Lage mit einem Gesamtflächengewicht von 120 g/m^2
- 20 (entsprechend einer Dicke von 71 μm) zu erhalten.

Von jeder der Folien der Beispiele 1 bis 24 und des Vergleichsbeispiels 25 wurde mit einem Spektralphotometer ein Transmissionsspektrum $T_n(\lambda)$ mit $n = 1, \dots, 25$ aufgezeichnet

sowie mit einem spektralphotometrischen Kolorimeter die Farbwerte a^* und b^* bestimmt. Aus dem natürlichen Logarithmus des Verhältnis $T_m(\lambda)/T_{25}(\lambda)$ der Transmissionsspektren $T_m(\lambda)$, $m = 1, \dots, 24$ der Beispiele 1 bis 24 und des Vergleichsbeispiels 25 wurde die gesamte optische Dichte $E_m(\lambda)$ gemäß der Beziehung

5
$$E_m(\lambda) = \ln \left(\frac{T_m(\lambda)}{T_{25}(\lambda)} \right)$$

bestimmt. Die derart berechnete gesamte optische Dichte $E_m(\lambda)$ steht in Einklang mit der gemäß den festgelegten Gewichtsanteilen der Färbungsadditive gewichteten Summe der optischen Dichten der beiden Farbstoffe.

Die Farbwerte a^* , b^* , die optische Transmission sowie weitere Daten der Beispiele 1 bis 24
10 und des Vergleichsbeispiels 25 sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Beispiel Nr.	Haupt- farbstoff	Zusatz- farbstoff	a*	b*	Optische Transmission [%]	¹⁾ F _{H1}	²⁾ F _{H2}	³⁾ F _{H3}	⁴⁾ F _{Z1}	⁵⁾ F _{Z2}	⁶⁾ F _{Z3}
1	#9	#11	-1,2	-11,9	69	2,90	17,29	12,82	7,47	8,20	0,28
2	#9	#11	-1,8	-8,8	72	2,32	13,83	10,26	5,60	6,15	0,21
3	#9	#14	-1,6	-11,3	74	2,32	13,83	10,26	1,70	3,77	0,20
4	#7	#11	-3,0	-13,3	79	0,65	25,55	0,69	1,87	2,05	0,07
5	#7	#14	-1,5	-9,5	81	0,43	17,03	0,46	0,75	1,68	0,09
6	#12	#11	-2,7	-12,7	72	4,55	19,65	15,36	5,60	6,15	0,21
7	#12	#14	-1,2	-11,9	76	3,64	15,72	12,29	1,60	3,56	0,19
8	#11	#10	-1,8	-12,2	72	0,99	12,56	16,99	11,21	12,30	0,42
9	#10	#14	-1,1	-9,6	79	0,63	8,04	10,88	2,36	5,24	0,28
10	#1	#15	-2,0	-11,6	79	0,60	22,73	0,19	0,50	0,80	3,15
11	#19	#2	-1,1	-11,6	78	2,70	12,38	0,06	1,37	5,12	8,46
12	#3	#15	-1,2	-10,2	76	1,99	18,44	0,15	1,25	2,01	7,87
13	#19	#4	-1,1	-14,2	77	1,48	10,79	0,00	2,06	7,68	12,68
14	#5	#19	-1,5	-9,8	78	2,07	6,61	0,00	1,96	7,32	12,08
15	#6	#19	-1,7	-11,9	80	2,10	19,47	0,12	0,59	2,20	3,62
16	#8	#11	-2,3	-10,4	76	0,92	14,38	1,93	7,47	8,20	0,28
17	#8	#14	-1,3	-10,2	79	0,69	10,78	1,45	2,07	4,61	0,24
18	#19	#17	-0,9	-13,0	79	0,93	12,85	0,04	1,37	5,12	8,46
19	#11	#18	-0,9	-10,0	76	1,81	13,74	8,42	6,54	7,17	0,24
20	#18	#14	-1,0	-9,7	79	1,48	11,24	6,89	1,60	3,56	0,19
21	#7	#11	-2,0	-4,4	82	0,58	22,99	0,62	3,36	3,69	0,13
22	#1	#15	-1,8	-5,0	82	0,66	25,26	0,21	0,50	0,80	3,15
23	#5	#19	-2,2	-5,4	81	2,76	8,81	0,00	2,75	10,24	16,91
24	#10	#14	-2,5	-5,6	81	0,95	12,06	16,32	3,01	6,70	0,35
25	—	—	-0,61	5,83	87	—	—	—	—	—	—

Tabelle 3

wobei

$$\begin{aligned}
 {}^1)F_{H1} &= \frac{1}{1 \text{ nm}} \int_{420 \text{ nm}}^{500 \text{ nm}} E_H(\lambda) d\lambda & ; & \quad {}^2)F_{H2} = \frac{1}{1 \text{ nm}} \int_{520 \text{ nm}}^{600 \text{ nm}} E_H(\lambda) d\lambda & ; \\
 {}^3)F_{H3} &= \frac{1}{1 \text{ nm}} \int_{620 \text{ nm}}^{700 \text{ nm}} E_H(\lambda) d\lambda & ; & \quad {}^4)F_{Z1} = \frac{1}{1 \text{ nm}} \int_{420 \text{ nm}}^{500 \text{ nm}} E_Z(\lambda) d\lambda & ; \\
 {}^5)F_{Z2} &= \frac{1}{1 \text{ nm}} \int_{520 \text{ nm}}^{600 \text{ nm}} E_Z(\lambda) d\lambda & ; & \quad {}^6)F_{Z3} = \frac{1}{1 \text{ nm}} \int_{620 \text{ nm}}^{700 \text{ nm}} E_Z(\lambda) d\lambda
 \end{aligned}$$

und $E_H(\lambda)$ und $E_Z(\lambda)$ die optische Dichte des jeweiligen Hauptfarbstoffes und respektive des Zusatzfarbstoffes bezeichnen. Die Integrale der optischen Dichten über die Wellenlängenbereiche von 420 bis 500 nm, 520 bis 600 nm und 620 bis 700 nm dienen als Maß für die Absorptionsstärke des jeweiligen Farbstoffes für blaues, grün-gelbes und rotes Licht.

- 10 Die Figuren 11 bis 13 zeigen Diagramme der optischen Dichten der in den Folien der Beispiele 1 bis 24 verwendeten Farbstoffe in absoluten Einheiten als Funktion der Wellenlänge.