Octrooiraad

(12) A **Terinzagelegging** (11) **8800428**

Nederland (19) **NL**

(54) **Thermoplastische, voor weekmaker ongevoelige film, en zelfklevende film die de voor weekmaker ongevoelige film bevat.**

(51) Int.Cl⁴.: C08L 23/28, C08J 5/12, C08L 27/06, C09J 7/02.

(71) Aanvrager: Avery International Corporation te Pasadena, Californië, Ver. St. v. Am.

(74) Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuyperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8800428.

(22) Ingediend 19 februari 1988.

(32) - -

(33) - -

(31) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 18 september 1989.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Thermoplastische, voor weekmaker ongevoelige film, en zelfklevende film die de voor weekmaker ongevoelige film bevat.

De uitvinding heeft betrekking op een thermoplastische, voor weekmaker ongevoelige film. Een dergelijke film heeft onder meer de eigenschap niet van afmetingen te veranderen en niet plakkerig te worden, wanneer daarin van buitenaf weekmakermoleculen binnendringen.

In het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een zelfklevende film welke geschikt is voor applicatie op een met monomere weekmaker weekgemaakt vinylsubstraat.

Met monomere weekmaker weekgemaakte vinylsubstraten worden op grote schaal gebruikt voor binnenoppervlakken zoals wandbekleding, en buitenoppervlakken zoals met vinyl bekleed canvas van vrachtwagens. Deze vinylsubstraten bevatten wel 25-75 delen monomere weekmaker, gewoonlijk ftaalzure esters van alkanolen, per 100 delen vinylhars. Letters, figuren of tekeningen kunnen met de hand of doorbedrukken met zeefdrukinkt op deze vinylsubstraten worden aangebracht. Voor dit doel kan ook een zelfklevende vinylfilm al dan niet bedrukt met letters, enzovoort, worden gebruikt. Een probleem hierbij is echter dat de vinylfilm gaat rimpelen en kleverig wordt, en dat de lijmlaag zijn kleefkracht verliest. Dit probleem wordt grotendeels veroorzaakt door de migratie van weekmaker van het substraat naar de film.

In het Europese octrooischrift 103.407 wordt een zelfklevende film beschreven welke geschikt is voor applicatie op een met monomere weekmaker weekgemaakt vinylsubstraat. Deze film omvat een eerste laag bestaande uit polyvinylchloride, een tweede laag bestaande uit een voor weekmaker ongevoelige, zelfklevende lijm, en een derde laag tussen de twee bovengenoemde lagen in, welke dient als barrière voor weekmaker uit het vinylsubstraat. Deze film voldoet aan de volgende eisen: hij blijft hechten op weekgemaakt substraat, blijft rimpelvrij, en is zeefbedrukbaar met conventionele inkten.

De uitvinding verschaft nu een thermoplastische, voor weekmaker ongevoelige film, welke bestaat uit een mengsel van polyvinylchloride en gechloreerd polyetheen.

In het bijzonder verschaft de uitvinding een zelfklevende film bestaande uit slechts twee lagen, welke voldoet aan de drie bovengenoemde produkteisen. Deze zelfklevende film omvat een eerste laag bestaande uit een mengsel van polyvinylchloride en gechloreerd polyetheen, en een tweede laag bestaande uit een voor weekmaker ongevoeli-

ge, zelfklevende lijm.

De zelfklevende film volgens de uitvinding voldoet aan de drie eerder genoemde produkteisen:

Het mengsel van polyvinylchloride en gechloreerd polyetheen is bedrukbaar met conventionele zeefdrukinkten.

Door het ontbreken van een barrièrelaag zal monomere weekmaker uit het vinylsubstraat diffunderen naar de film. In de laag bestaande uit het polyvinylchloride/gechloreerd polyetheen-mengsel zal hierdoor de weekmakerconcentratie toenemen tot een evenwicht is bereikt. Verrassenderwijs leidt deze concentratie weekmaker niet tot kleverig worden of rimpelen van de toplaag.

Hieronder volgt een uitvoeriger beschrijving van zowel de thermoplastische, voor weekmaker ongevoelige film als de toplaag van de zelfklevende film volgens de uitvinding.

Een geschikte gewichtsverhouding polyvinylchloride:gechloreerd polyetheen is 10:90 tot 90:10, bij voorkeur 35:65 tot 65:35. De verhouding polyvinylchloride:gechloreerd polyetheen die de beste filmeigenschappen geeft, hangt af van andere variabelen, zoals de K-waarde van het polyvinylchloride, de smeltviscositeit van het gechloreerde polyetheen en de verwerkingsomstandigheden van het polymeermengsel. Zo is bij toepassing van polyvinylchloride met een hoge K-waarde relatief meer gechloreerd polyetheen nodig voor goede filmeigenschappen.

De reeds genoemde K-waarde van het polyvinylchloride is een maat voor het gemiddelde moleculairgewicht. Deze K-waarde kan 45-80 en bij voorkeur 50-65 bedragen. Bij toepassing van polyvinylchloride met K-waarden groter dan 80 kost het veel energie om een mengsel met de gewenste verdeling van polyvinylchloride en gechloreerd polyetheen te maken. Bovendien wordt in dat geval een wat stijvere film verkregen.

Het polyvinylchloride kan op alle bekende wijzen worden bereid, dus door suspensie-, massa- of emulsiepolymerisatie. Polyvinylchloride verkregen door suspensiepolymerisatie wordt gewoonlijk gebruikt.

Het gechloreerde polyetheen dat wordt toegepast kan volgens bekende methoden worden verkregen door chlorering van polyetheen. Geschikt gechloreerd polyetheen heeft een chloorgehalte van 30-45 gew.% en bij voorkeur ongeveer 42 gew.%, en een smeltviscositeit van 600-

3.000 Pa.s.

Het mengsel van gechloreerd polyetheen en polyvinylchloride bevat gebruikelijk voorts UV- en/of warmte-stabilisatoren, anti-oxydant, pigment en andere gebruikelijke toevoegingen. Weekmakers zijn in het algemeen niet of nagenoeg niet aanwezig wegens het weekmakende effekt van het gechloreerde polyetheen. Aan het polymeermengsel kan ethyleen/vinylacetaatpolymeer tot een hoeveelheid van 10 gew.% worden toegevoegd, zonder dat dit de eigenschappen van de film beïnvloedt.

Het mengsel van gechloreerd polyetheen en polyvinylchloride kan met elke bekende menginrichting worden bereid. De twee polymeren worden daartoe in de juiste hoeveelheid in de vorm van bijvoorbeeld poeders samen met verdere gebruikelijke toevoegsels aan de menginrichting toegevoegd. Het mengsel wordt grondig gemengd tot een homogene smelt is verkregen, waarbij afbraak van voornamelijk het polyvinylchloride moet worden voorkomen. Uit de homogene smelt wordt vervolgens op conventionele wijze, bijvoorbeeld door blaasextrusie, vlakfolieextrusie of kalanderen een film vervaardigd. De dikte van deze film kan 0,01-0,15 mm en bij voorkeur 0,06-0,10 mm bedragen.

De lijm die in de zelfklevende film volgens de uitvinding wordt toegepast moet zelfklevend (drukgevoelig) en voor weekmaker ongevoelig zijn; dat laatste wil zeggen dat de lijm een kleefkrachtniveau moet hebben, dat onafhankelijk van de weekmakerconcentratie voldoende groot is. Tot deze lijmen behoren onder meer de in het eerder genoemde Europese octrooischrift 103.407 beschreven lijmen. Lijmen die blijken te funktioneren bevatten polymeren van een combinatie van de volgende monomeren: acrylzuur, methacrylzuur, acrylamide, methacrylamide, alkylacrylaat, alkylmethacrylaat, andere onverzadigde monomeren, zoals N-vinylpyrrolidon en vinylacetaat, fumaarzuur en/of mono- en diesters van onverzadigde dicarbonzuren, zoals dibutylfumaraat. De beste resultaten worden verkregen, indien een dergelijk polyacrylaat wordt gemengd met een zekere hoeveelheid, bij voorkeur 10-35%, van een ftaalzure ester van hydro-abietylalkohol en met een zekere hoeveelheid, bij voorkeur 0,5-5%, van een dialkylftalaat.

Het polyacrylaat en de bijmengsels zijn aanwezig als een 25-35% oplossing in geschikte oplosmiddelen, zoals isopropanol, hexaan, tolueen, ethylacetaat, enzovoort. De vereiste vernetting wordt bewerkstelligd met gebruikelijke methoden, zoals bestraling met een

elektronenbundel of toevoeging van metaalorganische verbindingen, zoals aluminiumacetylacetonaat, aan de oplossing.

De lijm is in het algemeen aanwezig in een hoeveelheid van 30-50 g/m^2 film. De lijm kan met elke bekende bekledingsmethode op de film worden aangebracht ter verkrijging van een regelmatige verdeling van de lijm over het oppervlak.

Proefmethoden

In het onderstaande voorbeeld worden de volgens de uitvinding vervaardigde zelfklevende films onderworpen aan de volgende proeven:

1. Kleefkracht bij verwijderen onder een hoek van 90° (90° Peel Adhesion)

De kleefkracht is die kracht die nodig is om een zelfklevende film opgebracht op een substraat te verwijderen. Proefmonsters met een lengte van 150 mm en een breedte van 25 mm worden gebruikt, en de kleefkracht wordt weergegeven in N/25 mm. Verwijdering vindt plaats onder een hoek van 90° met een snelheid van 300 mm/min. met behulp van een trekbank bij een temperatuur van 23 ± 2°C. De proef wordt uitgevoerd 24 uur na opbrengen op het substraat, in welke tijd de hechting voldoende is opgebouwd. Daarnaast wordt de proef uitgevoerd na 3 weken (versnelde) veroudering van opgeplakte film en substraat bij 70°C in een hete luchtoven. Aangenomen wordt dat 3 weken bij 70°C ruim voldoende is om een evenwichtsituatie van de weekmakerverdeling in substraat, lijm- en CPE/PVC-laag, zoals deze in de praktijk na verloop van tijd bereikt zal worden, te bewerkstelligen.

2. Uiterlijke verschijning

De uiterlijke verschijning van opgeplakte films is beoordeeld na 1, 2 en 3 weken verblijf in een hete luchtoven bij 70°C; referentie is een niet verouderde film. Beoordelingscriteria zijn rimpeling, krimp en plakkerigheid van de CPE/PVC-laag. Alle in het voorbeeld genoemde films werden als goed beoordeeld na 3 weken bij 70°C.

3. Flexibiliteit

Aangezien voor het bepalen van de flexibiliteit geen standaardproef voorhanden is, werd de flexibiliteit voorlopig door bewegen met de hand bepaald. Hierbij bleken films waarin de hoeveelheid gechloreerd polyetheen wat groter en de K-waarde van het polyvinylchlo-

ride wat lager was het beste te voldoen.

Voorbeeld

Een aantal representatieve zelfklevende films volgens de uitvinding is vervaardigd. De eerste laag bestaande uit een mengsel van gechloreerd polyetheen en polyvinylchloride heeft een dikte van 100 µm. De soort polyvinylchloride (bereid door suspensie-, massa- of emulsiepolymerisatie, respectievelijk s, m en e), de K-waarde van het PVC, het chloorgehalte van het CPE en de gewichtsverhouding PVC/-CPE zijn in onderstaande tabel vermeld. De CPE/PVC-mengsels bevatten per 100 gewichtsdelen een stabilisatiepakket bestaande uit 1,5 gewichtsdeel hittestabilisator, 1 gewichtsdeel UV-stabilisator, 0,5 gewichtsdeel anti-oxydant, 1 gewichtsdeel verwerkingshulpmiddel (methacrylaat) en 2,5 gewichtsdelen vetzure esters.

De CPE/PVC-laag is op gebruikelijke wijze voorzien van een zodanige laag lijm dat het gewicht van de regelmatig over het oppervlak verdeelde lijm 40 g/m^2 is. De lijmsamenstelling is 72 gew.% polyacrylaat, 24 gew.% ftaalzure ester van hydro-abietylalkohol, 3,5 gew.% dialkylftalaat en 0,5 gew.% aluminiumacetylacetonaat.

De aldus ontstane zelfklevende films zijn gelamineerd op vinylsubstraten. De basis van de bij de proeven gebruikte substraten (dekzeilen) is een geweven canvasstructuur waarop en waarin een weekgemaakt PVC is aangebracht. De dekzeilen kunnen al dan niet een bekledingslaag (coating) hebben. Zo'n coating (een acrylaat) beïnvloedt uiteraard het hechtingsniveau, hetgeen niet zulke grote gevolgen heeft voor de aanvankelijke hechting, maar wel een duidelijke invloedt heeft op de hechting als funktie van de tijd, daar deze coating enigszins als een diffusie-barrière werkt, hetgeen betekent dat de evenwichtsituatie minder snel wordt bereikt. Dit blijkt ook uit weekmakerconcentratiebepalingen op bepaalde tijdstippen van een versnelde veroudering in identieke filmmonsters, die geplakt zijn op gecoate en ongecoate weekgemaakte PVC-substraten. Dit betekent dat zelfklevende films, die geschikt zijn voor toepassing op ongecoate weekgemaakte PVC-substraten zeker geschikt zijn voor toepassing op weekgemaakte PVC-substraten met een coating.

De concentratie weekmaker in het PVC van het substraat is 30-40 gew.%. Alle gebruikte weekmakers zijn ftaalzure esters van alkanolen met tenminste 8 koolstofatomen. Veelvoorkomende weekmakers

zijn dioctylftalaat en didecylftalaat, waarvan de eerstgenoemde de hoogste diffusiesnelheid heeft bij overigens gelijke omstandigheden. Het voor de veroudering gebruikte substraat bevat een mengsel van voornamelijk deze twee weekmakers.

Het niveau van de hechting van de zelfklevende film met het substraat na laminatie en 24 uur kamertemperatuur ter opbouw van deze hechting is voor al deze films acceptabel en varieert van 11 tot 17 N/25 mm. De constructies bestaande uit substraat, lijmlaag en CPE/PVC-laag zoals vermeld in de tabel zijn onderworpen aan een versnelde veroudering van 3 weken (500 uur) bij 70°C. Na deze veroudering is de kleefkracht van de zelfklevende films met de substraten bepaald:

PVC		CPE	PVC/CPE	Kleefkracht bij verwijderen onder 90° (na veroudering)	
				ongecoat substraat	gecoat substraat
soort	K-waarde	(gew.%)	(gew.%)	(N/25 mm)	(N/25 mm)
s	50	42	40/60	21,9	10,4
s	50	36	20/80	12,5	10,0
s[1]	50	42	45/55	10,1	9,8
m	58	36	40/60	8,0	7,0
s	58	42	40/60	9,0	8,4
e	60	42	40/60	8,1	9,1
m	60	36	40/60	12,6	7,4
m	60	42	20/80	8,7	8,4
s	65	36	60/40	14,2	8,5
s	70	36	80/20	7,9	7,8
s	80	36	20/80	15,7	11,1
s	80	42	20/80	11,9	9,3

1 = toegevoegd is 25 gew.delen titaandioxyde (rutile) op 100 gew.delen CPE/PVC.

CONCLUSIES

1. Thermoplastische, voor weekmaker ongevoelige film, met het kenmerk, dat de film bestaat uit een mengsel van polyvinylchloride en gechloreerd polyetheen.

2. Thermoplastische film volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding polyvinylchloride:gechloreerd polyetheen 10:90 tot 90:10 bedraagt.

3. Thermoplastische film volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding polyvinylchloride:gechloreerd polyetheen 35:65 tot 65:35 bedraagt.

4. Thermoplastische film volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat de K-waarde van het polyvinylchloride 45-80 is.

5. Thermoplastische film volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de K-waarde van het polyvinylchloride 50-65 is.

6. Thermoplastische film volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat het gechloreerde polyetheen een chloorgehalte van 30-45 heeft.

7. Thermoplastische film volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het gechloreerde polyetheen een chloorgehalte van ongeveer 42 heeft.

8. Zelfklevende film geschikt voor applicatie op een met monomere weekmaker weekgemaakt vinylsubstraat, met het kenmerk, dat de film bestaat uit twee lagen, waarbij de eerste laag een mengsel van polyvinylchloride en gechloreerd polyetheen volgens een van de voorgaande conclusies omvat, en de tweede laag een voor weekmaker ongevoelige, zelfklevende lijm omvat.