



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 484 T2** 2006.02.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 080 137 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 484.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/06821**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 914 245.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/050343**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.03.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **07.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.03.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **25.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 7/04 (2006.01)**
C09D 167/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

50328 30.03.1998 US

(73) Patentinhaber:

**DuPont Teijin Films U.S., Ltd. Partnership,
Wilmington, Del., US**

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, LU

(72) Erfinder:

**CHAPPELL, Jr., Cornell, Petersburg, US;
SIDDIQUI, Ahmed, Junaid, Richmond, US**

(54) Bezeichnung: **PORÖSE PARTIKEL IN ÜBERZUGSHARZEN FÜR POLYESTERFOLIE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft Polyesterfolien. Insbesondere betrifft diese Erfindung eine orientierte bzw. ver-
streckte Polyesterfolie, die auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zwischenzug-Antiblockbeschichtung be-
schichtet ist.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Folien aus polymeren, linearen Polyestern weisen eine ausgezeichnete Zugorientierung auf und ha-
ben sich als besonders gut geeignet für biaxiale Folienorientierung erwiesen. Diese Polymerfolien, insbeson-
dere solche aus Polyethylenterephthalat (PET), sind fest und weisen ausgezeichnete inhärente chemische und
thermische Eigenschaften auf. Zusätzlich weisen sie gute optische Klarheit, Zähigkeit und statische Eigen-
schaften auf, was sie äußerst geeignet zur Verwendung bei einer Vielzahl von Anwendungen macht.

[0003] Um den kommerziellen Wert von biaxial orientierten Polyesterfolien zu erhöhen, werden polymerhalti-
ge Beschichtungen auf die Folienoberfläche aufgebracht, um die Haft-, antistatischen, Freisetzungs-, Wasser-
absorptionsvermögen-, Sauerstoffbarriere-, Wasserbarriere-, Metallisierungs-, Heißsiegel- und Druckeigen-
schaften zu fördern. US 4,801,487 offenbart beispielsweise eine bedruckbare Kunststofflage, wobei mikropo-
röse, fein verteilte, feste Teilchen in eine äußere Polymerschicht eingebettet sind, um das Tintenabsorptions-
vermögen zu verbessern, die Trocknungszeit zu erhöhen und die Schärfe des Umrisses des Aufdruckes zu
verbessern. Aufgrund des schlechten statischen und dynamischen Koeffizienten der beschichteten Oberfläche
neigen die Beschichtungen dazu, während der Aufroll- und Schneideprozesse zu blocken, was Spinnwalzen
und Schlitzwalzen schlechter Qualität erzeugt.

[0004] Submikroteilchen von Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, organischen Teilchen, wie
Polymethylmethacrylat und Polystyrol, und organisch modifizierte Silikonkügelchen sind zu der Beschichtungs-
formulierung als Antiblockmittel zugegeben worden, sowohl off-line als auch on-line in einem Zwischenzugver-
fahren. Wenn sie off-line aufgebracht werden, verbleiben die Antiblockteilchen eng an der beschichteten Ober-
fläche des Polyesters gebunden. Wenn jedoch die Beschichtung, welche die Füllmittelteilchen enthält, on-line
in einem Zwischenzugbeschichtungsverfahren aufgebracht wird, neigen die Teilchen dazu, während des trans-
versalen oder seitlichen Zugs Lunker zu bilden. Dies führt zum ungewünschten Abstreifen von Füllmittel. Das
Abstreifen, welches dazu führt, daß die Beschichtung ihre Antiblockeigenschaften verliert, wird mit zunehmen-
der Größe der Füllmittelteilchen gefährlicher.

[0005] Beschichtungen werden vorzugsweise on-line bei dem Zwischenzugzustands aufgebracht, d.h., nach-
dem die Folie in die longitudinale Richtung gestreckt worden ist, aber bevor die Folie in die transversale Rich-
tung gestreckt worden ist. Off-line-Beschichten erfordert einen zusätzlichen Schritt, um die unbeschichtete Fo-
lie abzuwickeln, sie zu beschichten, und dann die beschichtete Folie erneut aufzuwickeln, was das off-line-Bes-
chichten zeitaufwendig und teuer macht. Daher besteht ein Bedarf für Zwischenzugbeschichtungen für Poly-
esterfolien, in welchen die Füllmittelteilchen nicht dem Abstreifen unterworfen sind.

[0006] US 4,605,501 offenbart ein thermoplastisches Harzfolienlaminat, umfassend ein thermoplastisches
Polyesterharz, das Siliziumoxidteilchen umfasst, welche vor dem Orientieren auf die Polyesterfolie beschichtet
werden.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die Erfindung ist ein beschichtete Polyesterfolie, umfassend:

- (a) eine verstreckte Polyesterfolie, wobei die Folie eine erste Oberfläche und eine zweite Oberfläche um-
faßt, und
- (b) eine Beschichtung auf mindestens einer der Oberflächen, aufgebracht vor dem abschließenden Verstrec-
ken der Folie, wobei die Beschichtung eine Dicke von bis zu 2 µm aufweist und ein organisches Polymer
und 0,002 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Beschichtung, an porösen Teilchen um-
faßt, wobei die porösen Teilchen ein Porenvolumen von mindestens 0,03 ml/g und eine Teilchengröße von
0,5 µm bis 4,5 µm aufweisen.

[0008] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die porösen Teilchen aus der Gruppe, be-
stehend aus Aluminiumoxidteilchen und teilweise calcinierten Polysiloxanteilchen. Die porösen Teilchen wei-

sen vorzugsweise eine Teilchengröße von 0,5 µm bis 2,5 µm auf. Eine bevorzugte Polyesterfolie ist eine Polyethylenterephthalatfolie.

[0009] In einer anderen Ausführungsform ist die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Polyesters durch Beschichten der Polyesterfolie bei dem Zwischenzugzustand mit einer Beschichtungszusammensetzung, umfassend ein organisches Polymer und 0,002 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtfeststoffe, die in der Beschichtungszusammensetzung vorliegen, an porösen Teilchen, wobei die porösen Teilchen ein Porenvolumen von mindestens 0,03 ml/g und eine Teilchengröße von 0,5 µm bis 4,5 µm aufweisen, wobei die Beschichtungszusammensetzung eine Trockendicke von bis zu 2 µm aufweist.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Polyesterfolien

[0010] Polyesterfolien sind dem Fachmann gut bekannt. Die Polymerherstellungs- und Folienherstellungsverfahren sind dem Fachmann gut bekannt und in vielen Texten offenbart, wie in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., Vol. 12, Wiley, New York, Seiten 1 bis 313, sowie in zahlreichen Patenten, wie UK-Patent 838,708. Polyester können durch Kondensieren einer oder mehrerer Dicarbonsäuren oder ihrer niederen Alkyldiester mit einem oder mehreren Glykolen erhalten werden. Bevorzugte Polyesterfolien sind solche, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyethylenterephthalat (PET) Folie und Polyethylennaphthanatfolie. Diese Polymere werden typischerweise durch Kondensieren der geeigneten Dicarbonsäure oder ihrer niederen Alkyldiester mit Ethylenglykol erhalten. Polyethylenterephthalat wird aus Terephthalsäure und Ethylenglykol gebildet, Polyethylennaphthanat wird aus 2,7-Naphthalindicarbonsäure und Ethylenglykol gebildet. Die am meisten bevorzugte Polyesterfolie ist die Polyethylenterephthalatfolie.

[0011] Die Dicke der Polyesterfolie ist nicht kritisch und sollte für die beabsichtigte Anwendung für die beschichtete Folie geeignet sein. Die Foliendicke ist im allgemeinen weniger als etwa 250 µm, typischerweise weniger als etwa 175 µm, vorzugsweise weniger als 50 µm und mehr bevorzugt zwischen 12 bis 25 µm. Die Folie kann transparent sein oder sie kann pigmentiert sein, wie für die beabsichtigte Anwendung benötigt.

Poröse Teilchen

[0012] Die Beschichtung umfaßt 0,002 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,004 Gew.-% bis 0,30 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,006 Gew.-% bis 0,020 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtfeststoffe, die in der Beschichtung vorliegen, an porösen Teilchen. Die porösen Teilchen weisen ein Porenvolumen von mindestens 0,03 ml/g, typischerweise 0,03 ml/g bis etwa 0,6 ml/g, mehr bevorzugt mindestens 0,1 ml/g, typischerweise etwa 0,1 ml/g bis 0,6 ml/g auf. Die porösen Teilchen weisen eine Teilchengröße von 0,5 µm bis 4,5 µm, vorzugsweise von 0,5 µm bis 3,0 µm, mehr bevorzugt 0,5 µm bis 2,5 µm auf.

[0013] Ohne an eine Erklärung oder Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß die Porosität der porösen Teilchen die Haftung der Teilchen an die Polyesterfolie erhöht. Es wird angenommen, daß die Ketten des Polymers in der Beschichtung in die Poren in den Füllmittelteilchen während des Beschichtungs- und/oder Trocknungsverfahrens eintreten, wodurch die Lunkerbildung in der Beschichtung während des transversalen Zugschrittes in der Herstellung der Polyesterfolie minimiert oder eliminiert wird.

Teilweise calcinierte Polysiloxanteilchen

[0014] Poröse Teilchen von teilweise calciniertem Polysiloxan können in der Beschichtungszusammensetzung verwendet werden. Polysiloxanteilchen umfassen eine dreidimensionale Polymerkette der Formel:

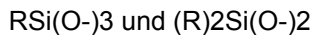


in welcher x eine positive Zahl größer oder gleich 1, vorzugsweise 1 bis 1,9, mehr bevorzugt 1 bis 1,5, und am meisten bevorzugt 1 bis 1,2 ist, und R eine organische Gruppe, wie eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, z.B. Methyl, Ethyl oder Butyl, oder ein aromatischer Kohlenwasserstoff, z.B. Phenyl, eine ungesättigte Gruppe, z.B. Vinyl, oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren dieser Gruppen ist.

[0015] R ist vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8, mehr bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatomen. R ist am meisten bevorzugt Methyl. Polysiloxanteilchen werden detailliert in Mills, Siddiqui und Rakos, WO 96/01739 (PCT/GB95/01589) beschrieben, welche den Einbau solcher Teilchen in eine Verbundwerkstofffolie

beschreibt, wobei die Teilchen in einer Schicht vorhanden ist, welche koextrudiert oder auf ein Substrat gegossen wird.

[0016] Polysiloxanteilchen weisen ein vernetztes Netzwerk an Siloxanverknüpfungen auf, umfassend ein Gemisch aus den folgenden Strukturen:



in welchem R wie vorstehend definiert ist.

[0017] Geeignete Polysiloxanteilchen sind kommerziell von Toshiba Silicone Co., Ltd., Tokyo, Japan, unter dem Namen "Tospearl" Silikonharzteilchen erhältlich. Diese Teilchen weisen eine dreidimensionale Netzwerkstruktur auf, in welcher jedes Siliziumatom an eine Methylgruppe gebunden ist. Das Calcinieren entfernt einige oder alle der R-Gruppen, wodurch der Wert von x verringert wird. Falls alle der organischen Gruppen eliminiert sind (d.h. x ist 0), ist das Teilchen in Silica (SiO_2) umgewandelt.

[0018] Bevorzugte "Tospearl" Silikonharzteilchen sind "Tospearl" 130, was eine mittlere Teilchengröße von 3,0 μm aufweist, und "Tospearl" 145, was eine mittlere Teilchengröße von 4,0 μm aufweist. "Tospearl" 130 ist bevorzugter. Uncalcinierte Submikro-Polysiloxanteilchen, wie "Tospearl" 105, was eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,5 Mikrometer aufweist, oder amorph verbundene bzw. verschmolzene Submikro-Siliziumoxidteilchen können auch zu der Beschichtungszusammensetzung zugegeben werden.

[0019] Um die teilweise calcinierten Polysiloxanteilchen zu bilden, werden die Teilchen bei etwa 300°C bis etwa 400°C für etwa 30 min bis etwa 3 h, vorzugsweise bei etwa 350°C für etwa 45 min, calciniert. Das Calcinieren kann an der Luft oder in einer geeigneten inerten Atmosphäre, wie Stickstoff, durchgeführt werden. Das Entfernen von einigem oder dem gesamten organischen Material während des Calcinerens verringert das Gewicht der Teilchen. Die Teilchen verlieren vorzugsweise etwa 1 bis etwa 2%, bevorzugter etwa 1 %, ihres ursprünglichen Gewichts, wenn sie unter diesen Bedingungen calciniert werden. Falls der Gewichtsverlust mehr als etwa 2% übersteigt, nimmt das Porenvolumen ab, was durch die Zunahme in der Dichte der Teilchen angezeigt wird.

Poröses Aluminiumoxid

[0020] Teilchen von porösem Aluminiumoxid können in der Beschichtungszusammensetzung verwendet werden. Poröses Aluminiumoxid kann durch Reaktion eines Trialkyloxyaluminium ($\text{Al}(\text{OR})_3$) mit wässriger Base synthetisiert werden. Das resultierende Aluminiumoxidhydrat kann bei zwischen 600 bis 700°C calciniert werden, um Aluminiumoxid herzustellen, das mikroporöses und mesoporöses Aluminiumoxid sowie Submikroagregate enthaltende Makroporen enthält.

Beschichtungszusammensetzung

[0021] Die Beschichtung wird praktischerweise als eine wässrige Dispersion in einer Konzentration und Menge, welche ausreichend ist, um eine Beschichtung mit den gewünschten Eigenschaften zu bilden, aufzutragen. Das Auftragen aus einem wässrigen Medium ist wirtschaftlich vorteilhaft, vermeidet die potentielle Explosions- und/oder Giftigkeitsgefahr, welche häufig mit der Verwendung von leicht-flüchtigen organischen Lösungsmitteln zusammenhängt, und vermeidet das Problem von zurückbleibenden Gerüchen, welches häufig auftritt, wenn ein organisches Lösungsmittel verwendet wird. Die Beschichtungszusammensetzung umfaßt typischerweise etwa 3% bis 18% Gesamtfeststoffe, vorzugsweise etwa 5% bis etwa 10% Gesamtfeststoffe. Wie den Fachleuten bekannt ist, beziehen sich Gesamtfeststoffe auf die gesamte Menge nichtflüchtiger Materialien in der Beschichtungszusammensetzung, auch wenn einige dieser Materialien nichtflüchtige Flüssigkeiten bei Raumtemperatur sein können.

[0022] Die Beschichtungszusammensetzung umfaßt ein organisches Polymer und 0,002 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,004 Gew.-% bis 0,30 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,006 Gew.-% bis 0,020 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtfeststoffe, die in der Beschichtung vorliegen, an porösen Teilchen. Die Teilchen können zu einer der zahlreichen herkömmlichen polymerhaltigen Beschichtungen zugegeben werden können, die auf die Oberfläche einer Polyesterfolie aufgebracht werden, um Eigenschaften, wie Haftungs-, antistatische, Freisetzungs-, Wasserabsorptionsvermögen-, Sauerstoffbarriere-, Wasserbarriere-, Metallisierungs-, Heißsiegel- und Druckeigenschaften, zu verbessern.

[0023] Jede der in der Praxis der Erfindung geeigneten Beschichtungen umfaßt mindestens ein Polymer. Andere im Stand der Technik bekannte Additive können zu der Beschichtungszusammensetzung für einen spezifischen Zweck zugegeben werden, wie Vernetzungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Schmiermittel, Antioxidantien, grenzflächenaktive Mittel, Gleithilfen, Glanzverbesserer, UV-Stabilisierungsmittel, Viskositätsmodifikationsmittel, Dispersionsstabilisationsmittel, etc. Die Zusammensetzung solcher Beschichtungen und die Verfahren zum Aufbringen dieser sind dem Fachmann gut bekannt und in zahlreichen Patenten und Publikationen beschrieben. Haftmittelbeschichtungen sind beispielsweise in Siddiqui, US Patent Nr. 5,132,356, durch Referenz hier aufgenommen, insbesondere Spalte 5, Zeile 1, bis Spalte 6, Zeile 50, offenbart. Antistatische Schichten sind beispielsweise in Brennan, Wright und Brabbs, EP 0 678 546, durch Referenz hier aufgenommen, offenbart. In antistatischen Beschichtungen geeignete Polyester/Polyalkylenoxid-Copolymere sind von ICI Surfactants unter dem Handelsnamen Milease® T Textilfinishmittel erhältlich.

[0024] Eine Beschichtung, welche die Haftung des Polyesters an hydrophile Beschichtungsformulierungen auf Wasserbasis verbessert, umfaßt (1) 90 Gew.-% bis 99 Gew.-% von mindestens einem Sulfopolyester, (2) 0,10 Gew.-% bis 4 Gew.-% von mindestens einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyacrylsäuren, Acrylamid/Acrylsäure-Copolymeren und Salzen davon, und (3) 0,5 Gew.-% bis 7,0 Gew.-% von mindestens einem Tetrablock-Copolymerharz, wobei: Gewichtsprozent der Komponenten (1), (2) und (3) auf das Gesamtgewicht der Komponenten (1), (2) und (3), die in der Beschichtung vorliegen, bezogen ist und die Komponenten (1), (2) und (3) zusammen mindestens 85% des Gewichts der Trockenbeschichtung umfassen. Typischerweise umfaßt die Beschichtung 96 Gew.-% bis 99 Gew.-% des mindestens einen Sulfopolyesters, 1,0 Gew.-% bis 3,0 Gew.-% des mindestens einen Tetrablock-Copolymerharzes und 0,2 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% des mindestens einen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyacrylsäuren, Acrylamid/Acrylsäure-Copolymeren und Salzen davon. Typischerweise weist das mindestens eine Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyacrylsäuren, Acrylamid/Acrylsäure-Copolymeren und Salzen davon, ein Molekulargewicht von größer als 2 Millionen auf und das Polymer umfaßt etwa 25 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-% an Acrylsäure. Typischerweise ist das Tetrablock-Copolymerharz aus der sequentiellen Addition von Ethylenoxid und dann Propylenoxid an Ethylendiamin abgeleitet.

[0025] Eine Beschichtung, welche die Haftung der Polyesterfolie an Gelatine verbessert, umfaßt (1) 85% Gew.-% bis 98 Gew.-% von einem oder mehreren Sulfopolyestern, (2) 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% von einem oder mehreren Tetrablock-Copolymerharzen und (3) 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% von einem oder mehreren nichtflüchtigen Polyaminen, wobei Gewichtsprozent des Sulfopolyesters oder der Sulfopolyester, des Tetrablock-Copolymerharzes oder -harze und des nichtflüchtigen Polyamins oder der Polyamine auf das Gesamtgewicht des einen oder der mehreren Sulfopolyester, des Gewichts des einen oder der mehreren Tetrablock-Copolymerharze und des Gewichts des einen oder der mehreren nichtflüchtigen Polyamine, die in der Beschichtung vorliegen, bezogen ist. Typischerweise umfaßt die Beschichtung etwa 90 Gew.-% bis 95 Gew.-% des einen oder der mehreren Sulfopolyester, etwa 0,8 Gew.-% bis 3 Gew.-% des einen oder der mehreren Tetrablock-Copolymerharze und 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% des einen oder der mehreren nichtflüchtigen Polyamine. Typischerweise weist die Beschichtung eine Dicke von etwa 0,05 bis etwa 0,4 Mikrometer auf. Typischerweise umfassen die nichtflüchtigen Polyamine etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des einen oder der mehreren nichtflüchtigen Polyamine, eines nichtflüchtigen Polyamins oder Polyamine mit hohem Molekulargewicht (M_n von etwa 30.000 oder größer).

Herstellung

[0026] In der typischen Herstellung einer Polyesterfolie wird das Polyesterharz geschmolzen und als eine amorphe Lage auf eine polierte, rotierende Gußtrommel extrudiert, um eine Gießfolie des Polymers zu bilden. Die Gießfolie des Polymers wird auf gerade oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur erwärmt, 80°C bis 100°C für Polyethylenterephthalat, und wird im allgemeinen in eine oder in mehrere Richtungen verstreckt oder gezogen. Die Folie wird typischerweise in zwei Richtungen verstreckt, die Richtung der Extrusion (Longitudinalrichtung) und orthogonal zu der Richtung der Extrusion (seitliche oder transversale Richtung), um eine biaxial orientierte Folie herzustellen. Das erste Verstrecken, welches der Folie Festigkeit und Zähigkeit verleiht, liegt herkömmlicherweise in dem Bereich seiner etwa 2,0- bis etwa 4,0-fachen Originallänge. Darauf folgende Verstreckungen vergrößern jeweils ebenfalls die Größe der Folie um das etwa 2,0- bis etwa 4,0-fache. Im allgemeinen ist es bevorzugt, zuerst in die longitudinale Richtung und dann in die transversale Richtung zu verstrecken. Die Folie wird dann fixiert, im allgemeinen bei etwa 190°C bis 240°C für Polyethylenterephthalat, um die Festigkeit, Zähigkeit und andere physikalische Eigenschaften festzulegen.

[0027] Die Beschichtung wird vor dem Endziehen der Folie aufgebracht. Für eine uniaxial gezogene Folie wird die Beschichtungszusammensetzung während eines Vorzugszustandes aufgebracht. Für eine biaxial ver-

streckte Folie wird die Beschichtungszusammensetzung während eines Zwischenzugzustandes aufgebracht, d.h. nachdem die Folie in einer Richtung verstreckt worden ist, aber vor dem Verstrecken in die orthogonale Richtung.

[0028] Jedes herkömmliche Beschichtungsverfahren, wie Sprühbeschichtung, Walzenstreichverfahren, Schlitzbeschichten, Meniskusbeschichten, Tauchbeschichten, Drahtbarrenbeschichten, Luftrakelbeschichten, Vorhanggießbeschichten, Streichmesserbeschichten, direktes oder umgekehrtes Gravurbeschichten und dergartiges, können verwendet werden, um die Beschichtungszusammensetzung zu beschichten. Die Beschichtung wird typischerweise als eine kontinuierliche Beschichtung aufgebracht. Obwohl die Beschichtungsstärke von der Art der Beschichtung und ihrer beabsichtigten Verwendung abhängen wird, weist die Beschichtung typischerweise nach dem Trocknen eine Dicke von 0,04 µm bis 2 µm, typischer 0,08 µm bis 1,0 µm, noch typischer 0,10 µm bis 0,20 µm, auf.

[0029] Abhängig von der vorgesehenen Anwendung für die Folie kann die Beschichtung auf eine oder beide Seiten der Folie aufgebracht werden. Wenn die Beschichtung der Erfindung nur auf eine Seite aufgebracht wird, kann eine andere Beschichtung auf die andere Seite aufgebracht werden.

Industrielle Anwendbarkeit

[0030] Polyesterfolien, insbesondere Folien aus Polyethylenterephthalat, weisen gute optische Klarheit, Zähigkeit und statische Eigenschaften auf, was sie äußerst geeignet zur Verwendung bei einer Vielzahl von Anwendungen macht, insbesondere Photographie und reprographische Anwendungen. Beschichtete Polyesterfolien werden beispielsweise als Tintenstrahlaufnahmesubstrate verwendet, welche in einem breiten Bereich für Präsentationen, graphische Kunst, technische Zeichnung und Büroanwendung verwendet werden, als Basis für photographische Folien und Röntgenfolien, und als Bildaufnahmeplatte für elektrographische Bildgebungsverfahren und xerographische Bildgebungsverfahren, wie als Rezeptor für Overheadfolien.

Beispiele

Glossar

Aerosil® OX-50	Amorphe, hochdisperse Kieselsäure, diskrete Teilchengröße 0,050 Mikrometer (Degussa, Ridgefield Park, NJ)
Aluminiumoxid APA-ETA	Oberfläche = 341 m ² /g, Porenvolumen = 0,49 cm ³ /g, mittlere Teilchengröße = 1,9 µm (Ceralox Division von CONDEA Vista, Tucson, AZ)
Cymel® 350	Melamin/Formaldehydharz (American Cyanamid, Wayne, NJ)
Eastek® 1300	Sulfopolyester (30%) in Wasser (Eastman Chemical Co., Kingsport, TN)
Glascol® RP2	Carboxyliertes Acrylpolymer, 30% Feststoffe, T _g = 58°C, Säurewert (100% Harz) = 80 (Allied Colloids, Suffolk, VA)
Glascol® RP3	Carboxyliertes Acrylcopolymer, 48% Feststoffe, T _g = -5°C, Säurewert (100% Harz) = 25 (Allied Colloids, Suffolk, VA)
Lupasol™ FG	Polyethyleniminhomopolymer mit niedrigem Molekulargewicht, 98% Feststoffe, Viskosität = 2.000 bis 10.000 cps, M _w = 800, M _n = 600 (BASF,

Lupasol™ P	Parsippany, NJ) Polyethyleniminhomopolymer mit hohem Molekulargewicht, 50% Feststoffe, Viskosität = 18.000 bis 40.000 cps, $M_w = 750.000$, $M_n = 60.000$ (BASF, Parsippany, NJ)
Milease® T	Wässrige Dispersion eines Textilfinishmittels (ICI Surfactants, Wilmington, DE)
Poly(acrylamidacrylsäure, Natriumsalz)	$M_w > 10$ Millionen, 40% Carboxylgruppen (Polysciences, Warrington, PA)
Renex® 690	Nichtionisches grenzflächenaktives Mittel Nonoxynol-10 (ICI Americas, Wilmington, DE)
Tetronic® 90R4	Tetra-funktionelles Blockcopolymer, abgeleitet aus der sequentiellen Addition von Ethylenoxid und dann Propylenoxid an Ethylendiamin, $M_w = 7.240$, Viskosität = 3.870 cps, Smp. = 12°C (BASF, Parsippany, NJ)
Tospearl 105	Polysiloxanharzteilchen, mittlere Teilchengröße etwa 0,5 µm, spezifische Oberfläche 70 m ² (Toshiba Silicone Co., Ltd., Tokyo, Japan)
Tospearl 130	Polysiloxanharzteilchen, mittlere Teilchengröße 3,0 Mikrometer, spezifische Oberfläche 20 m ² , LeinölabSORPTION 75 ml/100 g (Toshiba Silicone Co., Ltd., Tokyo, Japan)

Beispiel 1

[0031] Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von teilweise calcinierten Polysiloxanteilchen.

[0032] "Tospearl" 130 Polysiloxanharzteilchen wurden in Luft bei 300°C für 45 min calciniert. Die Teilchen wurden durch FTIR vor und nach dem Calcinieren analysiert. Scharfe Infrarotabsorptionssignale bei 1288 cm⁻¹ und 2991 cm⁻¹ nahmen an Intensität ab, als die Teilchen calciniert wurden.

Beispiel 2

[0033] Dieses Beispiel erläutert ein Verfahren zum Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung, welche die Tonerhaftung einer Polyesterfolie verbessert, und Beschichten der Zusammensetzung auf eine Folie während des Zwischenzugzustands des Folienherstellungsverfahrens.

[0034] Die folgenden Inhaltsstoffe wurden zu einem 55 Gallonen Mischtank unter starkem Rühren zugegeben: Glascol® RP3 (13,6 l einer 48%igen Lösung), Glascol® RP2 (8,1 l einer 30%igen Lösung), Renex® 690 grenzflächenaktives Mittel (3,2 l einer 20%igen Lösung), Aerosil® OX-50 amorphe, hochdisperse Kieselsäure (0,75 l einer 30%igen Suspension in Wasser) und 150 g der in Beispiel 1 hergestellten, teilweise calcinierten Siliziumteilchen. Entionisiertes Wasser wurde unter starkem Rühren für effizientes Mischen zugegeben, um den Inhalt des Tanks bis zur 30 Gallonen Marke zu bringen. Cymel® 350 (2,5 l) wurde zugegeben, gefolgt von entionisiertem Wasser, um unter starkem Rühren den Inhalt des Tanks bis zur 50 Gallonen Marke zu bringen. Die resultierende Beschichtungszusammensetzung enthielt 6 bis 7% Gesamtfeststoffe. Sie enthielt 0,08 Gew.-% teilweise calcinierte Siliziumteilchen und 0,2% amorphe, hochdisperse Kieselsäure, bezogen auf das Gewicht der Gesamtfeststoffe, die in der Beschichtungszusammensetzung vorlagen.

[0035] Die Beschichtungszusammensetzung wurde auf die Polyethylenterephthalatfolie bei dem Zwischenzugzustand während der Herstellung der Folie beschichtet. Die Naßbeschichtungsdicke, gemessen mit einem Infrarotmeßgerät, betrug 7,5 bis 8,5 Mikrometer. Die Trockenbeschichtungsdicke betrug 0,18 Mikrometer. Der dynamische Reibungskoeffizient betrug 0,42. Der statische Reibungskoeffizient betrug 0,41. Kein Abstreifen von Füllmittel wurde in der beschichteten Folie beobachtet, gemessen mit einem Crockmeter.

Beispiel 3

[0036] Das Vorgehen von Beispiels 2 wurde wiederholt, außer daß die Naßbeschichtungsdicke, gemessen mit einem Infrarotmeßgerät, 10,5 bis 11,5 Mikrometer betrug. Die Trockenbeschichtungsdicke betrug 0,21 Mikrometer. Der dynamische Reibungskoeffizient betrug 0,42. Der statische Reibungskoeffizient betrug 0,41. Kein Abstreifen von Füllmittel wurde in der beschichteten Folie beobachtet, gemessen mit einem Crockmeter.

Beispiel 4

[0037] Das Vorgehen aus Beispiel 2 wurde wiederholt, außer daß 150 g von Aluminiumoxid, Qualität APA-ETA, anstelle der teilweise calcinierten Polysiloxanteilchen verwendet wurde. Die nasse Beschichtungsdicke, gemessen mit einem Infrarotmeßgerät, betrug 7,5 bis 8,5 Mikrometer. Die Trockenbeschichtungsdicke betrug 0,41 Mikrometer. Der dynamische Reibungskoeffizient betrug 0,42. Der statische Reibungskoeffizient betrug 0,41. Kein Abstreifen von Füllmittel wurde in der beschichteten Folie beobachtet, gemessen mit einem Crockmeter.

Beispiel 5

[0038] Dieses Beispiel erläutert ein Verfahren zum Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung und Beschichten der Zusammensetzung auf eine Folie während des Zwischenzugzustands des Folienherstellungsverfahrens.

[0039] Milease® T Textilfinish (21,4 l einer 1,8%igen Lösung) wurde unter starkem Rühren in einen 55 Gallonen Mischtank gegeben. Das grenzflächenaktive Mittel Renex® 690 (125 ml einer 20%igen Lösung) und Lithiumtrifluormethansulfonat (830 g) wurden zugegeben. Nach 5 min wurden die teilweise calcinierten "Tospearl" 130 Polysiloxanteilchen, hergestellt in Beispiel 1 (12 g), und "Tospearl" 105 uncalcinierte Submikro-Polysiloxanteilchen (50 g) zugegeben. Der Inhalt wurde für 20 min gründlich gemischt. Die resultierende Beschichtungszusammensetzung enthielt etwa 6% Gesamtfeststoffe. Sie enthielt 0,006 Gew.-% teilweise calcinierte Siliziumteilchen und 0,026 Gew.-% uncalcinierte Submikro-Polysiloxanteilchen, bezogen auf das Gewicht der Gesamtfeststoffe, die in der Beschichtungszusammensetzung vorlagen.

[0040] Die Beschichtungszusammensetzung wurde auf die Polyethylenterephthalatfolie bei dem Zwischenzugzustand während der Herstellung der Folie beschichtet. Die Naßbeschichtungsdicke, gemessen mit einem Infrarotmeßgerät, betrug 6 bis 7 Mikrometer. Die Trockenbeschichtungsdicke betrug 0,02 Mikrometer. Die Folientrübung betrug 1,6% für eine 100 Mikrometer dicke Folie. Der dynamische Reibungskoeffizient betrug 0,32. Kein Abstreifen von Füllmittel wurde bei der beschichteten Folie beobachtet, gemessen mit einem Crockmeter.

Beispiel 6

[0041] Das Vorgehen von Beispiel 5 wurde wiederholt, außer daß Aluminiumoxid, Qualität APA-ETA, anstelle der teilweise calcinierten Polysiloxanteilchen verwendet wurde. Die Naßbeschichtungsdicke, gemessen mit einem Infrarotmeßgerät, betrug 6 bis 7 Mikrometer. Die Trockenbeschichtungsdicke betrug 0,02 Mikrometer. Die Folientrübung betrug 1,6% für eine 100 Mikrometer dicke Folie. Der dynamische Reibungskoeffizient betrug 0,32. Kein Abstreifen von Füllmittel wurde in der beschichteten Folie beobachtet, gemessen mit einem Crockmeter.

Beispiel 7

[0042] Dieses Beispiel erläutert ein Verfahren zum Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung, welche die Folienhaftung an hydrophile Beschichtungen auf Wasserbasis verbessert, und Beschichten einer Polyethylenterephthalatfolie mit der Zusammensetzung während des Zwischenzugzustands des Herstellungsverfahrens.

[0043] Eastek® 1300 Sulfopolyester (87,2 l, 26,2 kg Polymer) wurde in einen 55 Gallonen Mischtank gegeben und starkes Rühren wurde begonnen. Entionisiertes Wasser wurde unter starkem Rühren für effizientes Mischen zugegeben, um den Inhalt des Tanks bis zur 25 Gallonen Marke zu bringen. Die folgenden Materialien wurden auf die resultierende Dispersion in der Reihenfolge gegeben: 1600 ml an Lupasol™ FG (10%ige Lösung), 80 ml an Lupasol™ P (1%ige Lösung), 80 ml an Tetronic® 90R4, 50 g an Aerosil® OX-50 amorphe, hochdisperse Kieselsäure, 25 g an teilweise calcinierten Polysiloxanteilchen und 1,9 l an Renex® 690 (20%ige Lösung in Wasser). Entionisiertes Wasser wurde unter starkem Rühren zugegeben, um den Inhalt des Tanks bis zur 50 Gallonen Marke zu bringen, und die resultierende Dispersion wurde für weitere 15 min stark gerührt. Die resultierende Beschichtungszusammensetzung enthielt 16% Gesamtfeststoffe.

[0044] Die Beschichtungszusammensetzung wurde für einen Zwischenzugzustand während der Herstellung einer Polyethylenterephthalatfolie verwendet. Die Naßbeschichtungsdicke, gemessen mit einem Infrarotmeßgerät, betrug 7,5 bis 8,5 Mikrometer. Die Trockenbeschichtungsdicke betrug 0,32 Mikrometer. Das trockene Beschichtungsgewicht betrug 0,048 g/m². Die Folientrübung betrug 3,2% für eine 100 Mikrometer dicke Folie.

Der dynamische Reibungskoeffizient betrug 0,34. Kein Abstreifen von Füllmittel wurde in der beschichteten Folie beobachtet.

Beispiel 8

[0045] Dieses Beispiel erläutert ein Verfahren zum Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung, welche die Tonerhaftung einer Polyesterfolie verbessert, und Beschichten der Zusammensetzung auf eine Folie während des Zwischenzugzustands des Folienherstellungsverfahrens.

[0046] Die folgenden Inhaltsstoffe wurden in einen 44 Gallonen Mischtank unter starkem Rühren zugegeben: Glascol® RP3 (13,6 l einer 48%igen Lösung), Glascol® RP2 (8,1 l einer 30%igen Lösung), Lithiumtrifluormethansulfonat (3,2 l einer 20%igen Lösung), Renes® 690 (3,2 l einer 20%igen Lösung), Aerosil® OX-50 amorphe, hochdisperse Kieselsäure (1,00 l einer 30%igen Suspension in Wasser) und 150 g an teilweise calcinierten Siliziumteilchen, hergestellt in Beispiel 1. Entionisiertes Wasser wurde unter starkem Rühren für effizientes Mischen zugegeben, um den Inhalt des Tanks bis zur 30 Gallonen Marke zu bringen. Cymel® 350 (2,5 l) wurde zugegeben, gefolgt von entionisiertem Wasser unter starkem Rühren, um den Inhalt des Tanks bis zur 50 Gallonen Marke zu bringen. Die resultierende Beschichtungszusammensetzung enthielt 6 bis 7% Gesamtfeststoffe. Sie enthielt 0,008 Gew.-% teilweise calcinierte Siliziumteilchen und 0,2 Gew.-% amorphe, hochdisperse Kieselsäure, bezogen auf das Gewicht der Gesamtfeststoffe, die in der Beschichtungszusammensetzung vorlagen.

[0047] Die Beschichtungszusammensetzung wurde auf eine Polyethylenterephthalatfolie bei einem Zwischenzugzustand während der Herstellung der Folie beschichtet. Die Naßbeschichtungsdicke, gemessen mit einem Infrarotmeßgerät, betrug 7,5 bis 8,5 Mikrometer. Die Trockenbeschichtungsdicke betrug 0,18 Mikrometer. Der dynamische Reibungskoeffizient betrug 0,42. Der statische Reibungskoeffizient betrug 0,41. Kein Abstreifen von Füllmittel wurde in der beschichteten Folie beobachtet, gemessen mit einem Crockmeter.

[0048] Nachdem die Erfindung beschrieben worden ist, wird nun das Folgende und seine Äquivalente beansprucht.

Patentansprüche

1. Beschichtete Polyesterfolie, umfassend:
 - (a) eine verstreckte Polyesterfolie, wobei die Folie eine erste Oberfläche und eine zweite Oberfläche umfaßt, und
 - (b) eine Beschichtung auf mindestens einer der Oberflächen, wobei die Beschichtung eine Dicke von bis zu 2 µm aufweist und ein organisches Polymer und 0,002 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Beschichtung, an porösen Teilchen umfaßt, wobei die porösen Teilchen ein Porenvolumen von mindestens 0,03 ml/g und eine Teilchengröße von 0,5 µm bis 4,5 µm aufweisen.
2. Beschichtete Polyesterfolie nach Anspruch 1, wobei die porösen Teilchen aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumoxidteilchen und teilweise calcinierten Polysiloxanteilchen, ausgewählt sind.
3. Beschichtete Polyesterfolie nach Anspruch 2, wobei die Beschichtung 0,004 Gew.-% bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Beschichtung, an porösen Teilchen umfaßt.
4. Beschichtete Polyesterfolie nach Anspruch 3, wobei die Teilchengröße 0,5 µm bis 3,0 µm beträgt.
5. Beschichtete Polyesterfolie nach Anspruch 4, wobei das Porenvolumen mindestens 0,1 ml/g beträgt.
6. Beschichtete Polyesterfolie nach Anspruch 4, wobei die porösen Teilchen teilweise kalzinierte Polysiloxanteilchen sind.
7. Beschichtete Polyesterfolie nach Anspruch 4, wobei die porösen Teilchen Aluminiumoxidteilchen sind.
8. Beschichtete Polyesterfolie nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei die Beschichtung 0,006 Gew.-% bis 0,020 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Beschichtung, an porösen Teilchen umfaßt.
9. Beschichtete Polyesterfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Beschichtung (1) 90 Gew.-% bis 99 Gew.-% von mindestens einem Sulfopolyester, (2) 0,10 Gew.-% bis 4 Gew.-% von mindestens einem

Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyacrylsäuren, Acryl-amid/Acrylsäure-Copolymeren und Salzen davon und (3) 0,5 Gew.-% bis 7,0 Gew.-% von mindestens einem Tetrablock-Copolymerharz umfaßt, wobei: Gew.-% der Komponenten (1), (2) und (3) auf das Gesamtgewicht der Komponenten (1), (2) und (3), die in der Beschichtung vorliegen, bezogen ist und die Komponenten (1), (2) und (3) zusammen mindestens 85% des Gewichts der Trockenbeschichtung umfassen.

10. Beschichtete Polyesterfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Beschichtung (1) 85 Gew.-% bis 98 Gew.-% von einem oder mehreren Sulfopolyestern, (2) 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% von einem oder mehreren Tetrablock-Copolymerharzen und (3) 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% von einem oder mehreren nicht-flüchtigen Polyaminen umfaßt, wobei Gew.-% des Sulfopolyesters oder der Sulfopolyester, des Tetrablock-Copolymerharzes oder -harze und des nicht-flüchtigen Polyamins oder der Polyamine auf das Gesamtgewicht des einen oder der mehreren Sulfopolyester, des Gewichts des einen oder der mehreren Tetrablock-Copolymerharze und des Gewichts des einen oder der mehreren nicht-flüchtigen Polyamine, die in der Beschichtung vorliegen, bezogen ist.

11. Beschichtete Polyesterfolie nach Anspruch 2, wobei die Teilchengröße 0,5 µm bis 2,5 µm beträgt, das Porenvolumen mindestens 0,1 ml/g beträgt und die Beschichtung 0,006 Gew.-% bis 0,020 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Beschichtung, an porösen Teilchen umfaßt.

12. Verfahren zum Bilden einer beschichteten Polyesterfolie, wobei das Verfahren umfaßt: Beschichten einer Beschichtungszusammensetzung, umfassend ein organisches Polymer und 0,002 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtfeststoffe, die in der Beschichtungszusammensetzung vorliegen, an porösen Teilchen, wobei die porösen Teilchen ein Porenvolumen von mindestens 0,03 ml/g und eine Teilchengröße von 0,5 µm bis 4,5 µm aufweisen, auf mindestens einer Oberfläche einer Polyesterfolie vor dem Endziehen der Folie, und Strecken der Folie und Erhöhen von deren Größe um etwa das 2,0- bis etwa 4,0-fache, wobei die Trockendicke der Beschichtung bis zu 2 µm beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die porösen Teilchen aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumoxidteilchen und teilweise kalzinierten Polysiloxanteilchen, ausgewählt sind, die Beschichtungszusammensetzung 0,006 Gew.-% bis 0,02 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtfeststoffe, die in der Beschichtungszusammensetzung vorliegen, an porösen Teilchen umfaßt und die porösen Teilchen eine Teilchengröße von 0,5 µm bis 3,0 µm aufweisen.

14. Folie oder Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei die Folie biaxial orientiert oder gestreckt ist und die Beschichtung während des Zwischenzugzustands aufgebracht wird.

15. Folie oder Verfahren gemäß einem vorhergehenden Anspruch, wobei die Dicke der Beschichtung bis zu 1,0 µm beträgt.

16. Film oder Verfahren gemäß einem vorhergehenden Anspruch, wobei die Dicke der Beschichtung bis zu 0,2 µm beträgt.

17. Folie oder Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei die Dicke der Beschichtung 0,08 µm bis 1,0 µm beträgt.

18. Folie oder Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei die Dicke der Beschichtung 0,10 µm bis 0,20 µm beträgt.

19. Folie oder Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei die Dicke der Beschichtung von 0,04 µm bis 2 µm beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen