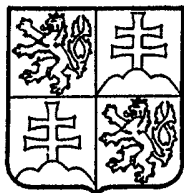


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 06805-88.K

(13) A3

5(51) B 32 B 15/08.
27/36.
31/26

(22) 14.10.88

(32) 15.10.87

(31) 87/24238

(33) GB

(40) 15.04.92

(71) CMB FOODCAN plc., Reading, GB

(72) Heyes Peter John, Oxon, GB
Middleton Nicholas John, Highworth, GB

(54) Laminovaný kovový list a způsob jeho výroby

(57) Laminový kovový list obsahuje kovový substrát (M), například z hliníku nebo z pòchromované oceli, k jehož oběma hlavním povrchům jsou přilaminovány kompozitní polyesterové filmy (A), sestávající z vnitřní vrstvy (A₁) z nekystalického lineárního polyesteru s teplotou měknutí nižší než 200 °C a teplotou tání od 150 °C do 250 °C a z vnější vrstvy (A₂) z biaxiálně orientovaného lineárního polyesteru, který má krystalinitu vyšší než 30 % a teplotu tání vyšší než 250 °C. Polyester vnitřní vrstvy (A₁) je například kopolymer ethylentereftalátu a ethylenisofthalátu nebo kopolymer, vzniklý z kyseliny tereftalové a dvou alkoholů, například ethylenglykolu a cyklohexandimethanolu. Vnější vrstva (A₂) může být například z biaxiálně orientovaného polyethylentereftalátu. Způsob výroby tohoto laminovaného kovového listu zahrnuje současnou laminaci kompozitních polyesterových filmů (A) k oběma hlavním povrchům kovového substrátu (M), přičemž před laminací se kovový substrát (M) zahřeje na teplotu T₁ v rozmezí od 120 °C do 260 °C, přednostně od 200 °C do 250 °C, a potom se výsledný laminát znovu zahřeje na teplotu T₂ v rozmezí od 250 °C do 270 °C.

- 2 -

Vynález se týká způsobu výroby laminovaného kovového listu a laminovaného kovového listu tímto způsobem zhotoveného.

Laminace polymerních materiálů ke kovovému listu, například k pásu kovu je dobře známá a dobře dokumentovaná technologie. Výsledný laminát nalézájí četné aplikace, jako je například použití při výrobě ~~pk~~ pláštů a čel plechovek, které slouží jako obaly pro potraviny a nápoje a při výrobě aerosolových nádob.

Pro povlékání kovových listů, kterým se má kovovému listu dodat dobrá odolnost proti korozi se často používá polyesterových povlaků. Často je snaha povlékat kovový list polyesterovou pryskyřicí s krystalickou a ^{eho} porientovanou strukturou, poněvadž takové polyesterové filmy mají nízkou propustnost pro kyslík, vodu a vodní páru. Zjistilo se však, že není snadné dosáhnout adheze takového krystalického biaxiálně orientovaného polyesterového filmu ke kovovému listu.

Jedním řešením tohoto problému je laminace biaxiálně orientovaného polyesteru ke kovovému listu za použití takových provozních podmínek, které vyžadují zahřívání kovového listu na vysokou teplotu, aby se alespoň část biaxiálně orientovaného poly-

esteru roztavila. Takové návrhy jsou obsaženy například v britských patentech č. 759 876 a 2 123 746. Toto řešení má sice určité výhody, ale je při něm nutno velmi pečlivě regulovat teplotu kovového listu při laminaci. Kromě toho, aby se dosáhlo laminace například biaxiálně orientovaného polyethyltereftalátového filmu na kovový pás, musí se používat laminačních válců z vysoce odolných materiálů, vzdorujících vysoké laminační teplotě.

Alternativní řešení spočívá v tom, že se mezi vrstvu krystalického polyesteru a kovový pás, na němž má být tato vrstva upevněna, umístí intermediární vrstva lepidla. Tento druh řešení tohoto problému je uveden například v britském patentu č. 2 164 899. Podle tohoto patentu se na kovový pás, na nějž se má aplikovat film z polyesterové pryskyřice, nanese lepidlo na bázi epoxidové pryskyřice. To umožňuje provádět laminační postup při nižší laminační teplotě, ale získaný povlak je poměrně špatně tvarovatelný hlubokým tažením. Kromě toho je tento způsob překořňávání uvedeného problému příliš nákladný.

Podobně britský patent č. 1 501 353 popisuje směs polyesteru, kopolymeru α -olefinu a epoxidové sloučeniny, která má sloužit jako lepidlo vhodné

pro použití při laminaci termoplastických pryskyřic ke kovovému substrátu. Britský patent č. 2 055 687 popisuje laminát, který se získá tak, že se biaxiálně orientovaný polyesterový film zakotví na kovovém listu pomocí vrstvy lepidla, které je tvořeno polymerní směsí obsahující polyester s vysokou teplotou tání a polyester s nízkou teplotou tání. Směs polyesterů může obsahovat též polyolefinovou pryskyřici.

Žádný ze shora uvedených patentů se netýká problémů, ke kterým dochází při hlubokém tažení plechovek z laminátů polyester-kov.

Pro lepení filmů na kovový pás se může používat běžně, známých lepidel. Tak například se může polyesterový film nebo kovový list povléci lepidlem na bázi isokyanátu před uváděním filmu do styku s listem v laminační stiskové linii.

Když se však v praxi použije laminátů podle britských patentů č. 2 123 746 a 2 164 899 pro výrobu plechovek, při kterém se obvykle kotouč o průměru 189 mm zpracovává hlubokým tažením na plechovku o výšce 100 mm a průměru 65 mm (což je velikost v širokém rozsahu používaná v konzervářenském průmyslu), dochází ke značnému popraskání polyesterového povlaku, což vede ke značnému snížení stupně zakrytí kovu

povlakem. V důsledku toho je skladovatelnost výsledných plechovek po naplnění potravinovými produkty podstatně snížena a plechovky jsou z obchodního hlediska nepřijatelné. Popraskání povlaku při hlubokém tažení je důsledkem tvarovacího procesu, při němž se laminovaný orientovaný film protahuje až za svou mez tažnosti. Takové protahování má za následek vznik prasklin v orientovaném polyesteru. K tomuto úkazu dochází u povlaků z orientovaných polyesterů popsaných v britských patentech č. 2 123 746 a ~~2 123 746~~ 2 164 899 a u povlaků vyráběných a laminovaných jinými technologiemi, u nichž se nevěnuje pozornost takovým vlastnostem povlaků.

Laminace polyesteru na kovový substrát je rovněž popsána v britském patentu č. 1 566 422. V tomto patentu se uvádí, že lamináty v něm popsané se hodí pro aplikace, při nichž dochází k hlubokému tažení. Polyestery, kterých se však používá při výrobě laminátů podle GB 1 566 422 jsou látky, které náleží do velmi specifické třídy polyesterů, charakterizované limitním viskozitním číslem 1,2 až 1,8 a krystalinitou laminovaného filmu pod 30 %. Tato specifická třída polyesterů má limitní viskozitní číslo v takovém rozmezí, že to vylučuje konvenční

obchodně dostupné homopolymerní materiály z polyethy-
lentereftalátů, jako jsou biaxiálně orientované poly-
ethylen~~tereftaláty~~tereftaláty. Přitom právě biaxiálně orienta-
né polyethylen~~tereftaláty~~tereftaláty jsou považovány za vhodné
materiály pro laminaci na kovový list, je-li zapotře-
bí kovovému listu dodat dobrou odolnost proti korozi,
které se dosahuje v důsledku nízké průstupnosti tako-
vých biaxiálně orientovaných polyesterů pro kyslík,
vodu a vodní páru.

Úkolem předloženého vynálezu je
vyřešit způsob výroby laminátu typu polymer/kov za
použití konvenčních obchodně dostupných biaxiálně
orientovaných polyesterových materiálů bez toho, že
by bylo nutno používat vysokých teplot pro dosažení
tepelné laminace polyesteru na kovový list. Přednost-
ní lamináty, které se tímto způsobem získají, by měly
mít takové vlastnosti, aby se hodily na tvarování ple-
chovek nebo nádob technologiemi hlubokého tažení.

Předmětem vynálezu je jednak způ-
sob výroby laminátu typu polymer/kov/polymer simultán-
ní laminací, vyznačující se tím, že se

a) k oběma hlavním povrchům kovo-
vého listu laminuje kompozitní polyesterový film (A)
zahrnující vnitřní vrstvu (A1) z v podstatě nekrysta-

žického, lineárního polyesteru s teplotou měknutí (T_g -A1) pod 200°C a teplotou tání (T_m -A1) nad 150°C , ale pod 250°C a vnější vrstvu (A2) z biaxiálně orientovaného lineárního polyesteru, který má krystalinitu vyšší než 30 % a teplotu tání (T_m -A2) nad 250°C , přičemž před laminací se kovový list zahřívá na teplotu T_1 ležící nad teplotou měknutí (T_s -A1), přednostně nad teplotou tání (T_m -A1) polyesteru vnitřní vrstvy (A1), aby tím došlo ke změknutí a přednostně roztavení vnitřních vrstev (A1) a k jejich adhezi ke kovovému listu, ale pod teplotou (T_m -A2), při níž dochází k tání vnějšího povrchu vnější vrstvy (A2), v době kontaktu s kovovým pásem o teplotě T_1 a pak se

b) výsledný laminát znovu zahřeje na teplotu T_2 , která postačuje pro interakci a dosažení vazby mezi polymerními filmy (A1) a odpovídajícím povrchem kovového listu, ale má takovou hodnotu, že teplota vnějšího povrchu vnější vrstvy (A2) zůstane pod teplotou (T_m -A2).

Podle druhého aspektu je předmětem vynálezu laminovaný kovový list, k jehož oběma hlavním povrchům jsou přilnuty polymerní filmy, které byly ke kovovému listu připojeny simultánní tepelnou laminací, přičemž polymerními filmy lnučími k oběma hlavním po-

vrchům kovového listu jsou kompozitní polyesterové filmy (A) obsahující vnitřní vrstvu (A1) z v podstatě nekystalického lineárního polyesteru s teplotou měknutí pod 200°C a teplotou tání nad 150°C , ale pod 250°C a vnější vrstvu (A2) z biaxiálně orientovaného lineárního polyesteru s teplotou tání nad 250°C .

Oba kompozitní filmy (A) jsou přednostně filmy vyrobené koextrudováním.

Způsob laminace podle vynálezu se provádí v několika stupních. V prvním stupni se kov předehřeje na teplotu T_1 ležící nad teplotou měknutí (T_s -A1) polyesteru vrstvy (A1), přednostně nad jeho teplotu tání, ale pod teplotu (T_m -A2), při níž taje vnější povrch vnější vrstvy (A2) v době styku s kovovým pásem o teplotě T_1 . Teplota T_1 leží obvykle v rozmezí od 120 do 260°C , nejvýhodněji v rozmezí od 200 do 250°C .

Ve druhém stupni se filmy a kov uvádějí do vzájemného styku v laminační stiskové linii, čímž se dosahuje jejich těsného a rovnoměrného kontaktu, aniž by v rovině styku vznikly vrásky. V tomto stupni vzniká útvar obsahující tyto kontaktní vrstvy: vnitřní vrstvu (A1) z amorfního polyesteru a kov k němuž na protilehlé straně přiléhá vnitřní

vrstva (A1) druhého polyesterového filmu (A).

Ve třetím stupni se výsledný laminát znovu zahřívá přednostně ~~tz~~ indukčním ohřevem kovového jádra na teplotu nad 250°C , přičemž teplota se volí tak, aby se vnější povrch vnější vrstvy (A2) biaxiálně orientovaného polyesteru udržoval pod teplotou tání (T_m -A2) biaxiálně orientovaného polyesteru a aby se tak reguloval rozsah tání biaxiálně orientované vrstvy (A2) polyesterového filmu (A).

Zatímco se vnější povrch polyesterového filmu (A) udržuje pod svou teplotou tání, ale kovové jádro má vyšší teplotu než je teplota tání tohoto polyesteru, dochází k rychlé interakci mezi kovem a oběma vnitřními polyesterovými vrstvami (A1). Pro dosažení této interakce se laminát udržuje po dobu 1 až 30 sekund při teplotě asi 250°C , pak se laminát nechá zchladnout na teplotu asi 200°C a poté se rychle a rovnoměrně ochladí vodou.

Tím, že se polyesterové vrstvy nechají před prudkým chlazením zchladnout na 200°C nebo teplotu nižší, sníží se na nejnižší míru nebezpečí zpuchýřkování polyesterových filmů. Laminát je kromě toho třeba prudce ochladit, dříve než může polyester v podstatném rozsahu rekrystalizovat. Rychlost

krystalizace polyethylentereftalátu je nejvyšší při teplotě okolo 160 až 180 °C a v důsledku toho je vhodné chladit lamináty s polyethylentereftalátovými povlaky při teplotě asi 200 °C.

Zjistilo se, že když vnější povrch biaxiálně orientovaných polyesterových filmů (A) zůstává při teplotě nižší než je jeho teplota tání, může se zachovat dostatečná část výborných vlastností biaxiálně orientovaného polyesterového filmu, například filmu z polyethylentereftalátu. Rovněž se zjistilo, že ^{residuální obsah} zbyvající část nekrytalického (roztaveného) a biaxiálně orientovaného (neroztaveného) polyesteru ve vnější vrstvě A2 rozhodujícím způsobem ^vovlivňuje tahové vlastnosti povlaku a jeho tvarovatelnost při hlubokém tažení. Rozsah zachované biaxiální orientace je nepřímo úměrný tvarovatelnosti hlubokým tažením a je ho třeba regulovat tak, aby vyhovoval zamýšleným požadavkům na tvarování.

Teplota v zóně následující za lamináční zónou (postlamináční zóna) se může měnit za účelem regulace vlastností, zejména tvarovatelnosti, které jsou požadovány u polyesterového povlaku. Takovou regulaci lze snadno provést, pokud se pro nové zahřívání laminátu po proudu za lamináční stiskovou

linií používá indukčního ohřevu. Pro zjištění teploty polyesteru se přednostně používá vhodného pyrometru, například jednofrekvenčního zařízení pracujícího při $7,8\text{ }\mu\text{m}$, kde polyester vykazují optimální emisivitu. Alternativně se může pro indikaci kritického stavu polyesterového filmu používat přístrojů, které rozpoznají změnu biaxiální orientace na krystalický neorientovaný nebo na amorfni polyester (například rentgenového difraktometru).

Konkretní teplota T_1 , na kterou by se měl kovový list zahřívat před laminací, závisí jak na tloušťce laminovaných filmů, tak na chemické povaze těchto filmů. Teploty 140 až $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ se hodí pro koextrudovaný biaxiálně orientovaný polyethylentereftalát.

Teplota T_2 , přicházející v úvahu pro nové zahřívání laminátu po proudu za laminační stiskovou linií leží typicky v rozmezí od 250 do $270\text{ }^{\circ}\text{C}$: Konkretně používaná teplota bude záviset na době setrvání před chlazením laminátu a relativních hmotnostech filmových povlaků a kovového pásu. Teploty vyšší než $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ vedou k úplnému ~~na~~ roztavení polyethylentereftalátových filmů, a ke ztrátě biaxiální orientace a vlastností s touto orientací spojených. Dolní hranice

uvedeného teplotního rozmezí je určena potřebou dosáhnout uspokojivé pevnosti spojení mezi kovovým listem a polymerními filmy k němu připojenými v průběhu velmi krátké doby, během níž se laminát zahřívá na požadovanou teplotu. Průmyslová výroba obvykle vyžaduje dobu setrvání přibližně jen 2 sekundy.

Kovový substrát, na který se aplikuje polymerní film nebo filmy, má obvykle podobu kovového pásu. Obvykle se jedná o pás z oceli, hliníku nebo jejich slitin a nejčastěji výrobek na bázi oceli nebo hliníku, kterého se používá v obalovém průmyslu.

Tloušťka plechu bývá obvykle od 0,05 mm do 0,4 mm, v případě oceli, a od 0,02 mm do 0,3 mm, v případě hliníku.

Ocel může být pocínovaná a přednostně bývá pasivována konvenčním chromátováním. Alternativně se může jednat o poniklovanou nebo pozinkovanou ocel, černý plech nebo fosfátovaný černý plech, který se po fosfátování přednostně oplachuje chromanem.

Přednostní úprava povrchu oceli je provedena elektrolytickým pochromováním (ECCS-electrolytically chromium coated steel) a s dvojitou vrstvou kovového chromu a oxidu chromu. U takových ocelí

se může množství kovového chromu a množství oxidu chromu velmi podstatně lišit. Obsah kovového chromu leží v rozmezí od 0,1 do 0,20 g/m², zatímco obsah oxidu chromu leží v rozmezí od 0,005 do 0,05 g/m². Ocel ECOS se obvykle vyrábí za použití systémů vylučování kovů obsahujících katalyzátory na bázi buď síry nebo fluoru.

Oba povrchy kovového listu nebo proužku se povlékají kompozitním polyesterovým filmem (A). Tento film je přednostně vyroben koextrudováním a je orientován před aplikací na kovový pás. Kompozitní polyesterový film (A) obsahuje tenčí vnitřní vrstvu (A1) z v podstatě nekystalického polyesteru, který má teplotu měknutí pod 200 °C a teplotu tání vyšší než asi 150 °C, ale nižší než 250 °C a tlustší vnější vrstvu (A2), která má teplotu tání nad 250 °C a je z biaxiálně orientovaného lineárního polyesteru, jehož krystalinita je vyšší než 30 %.

Vnější vrstva (A2) je přednostně z polyethylentereftalátu. Vnitřní vrstva (A1) je přednostně z lineárního kopolyesteru, například z amorfního kopolymeru přibližně 80 % molárních ethylentereftalátu a přibližně 20 % molárních ethylenisofthalátu. Pro tvorbu vnitřní vrstvy (A1) se také může používat kopo-

lyesterů odvozených od kyseliny tereftalové a dvou alkoholů, například ethylenglykolu a cyklohexandimethanolu.

Biaxiálně orientovaný polyester ve vnější vrstvě (A2) má obvykle krystalinitu vyšší než 30 %, přednostně od 40 do 50 %.

Krystalinitu polyesterového materiálu je možno měřit rentgenograficky na základě difrakce rentgenového záření, jak je to popsáno například v GB 8/566 422 nebo na základě měření hustoty a aplikace vztahu

$$V_c = (P - P_a)(P_c - P_a)^{-1}$$

kde

V_c	představuje objemový zlomek krystalinity,
P	představuje hustotu vzorku,
P_a	představuje hustotu amorfního materiálu a
P_c	představuje hustotu krystalického materiálu.

Hustota P je možno měřit v koloně pro měření hustoty za použití směsí chlorid zinečnatý/ voda nebo n-heptan/tetrachlormethan.

Biaxiálně orientovaný film, kterého se používá jako vnější vrstvy, je možno získat dloužením amorfního vytlačovaného polymeru v podélném směru při teplotě nad teplotou skelného přechodu polymeru při stupni dloužení 2,2 až 3,8 a podobně též v příčném směru při stupni dloužení 2,2 až 4,2. Obvykle se používá stupně dloužení od 2,8 x 2,2 do 3,0 x 3,0. Pokud se má laminovaného povlaku používat při výrobě kovových nádob hlubokým tažením, je rozsah orientace přednostně omezen hodnotou stupně dloužení přibližně 2,5, jak v podélném, tak v příčném směru.

Teplota ustalování leží obvykle v rozmezí od 200 do 220, s výhodou od 210 do 220 °C. Může se použít i nižších teplot tepelného ustalování, ale obvykle je to doprovázeno zvýšeným sklonem orientovaného polyesterového filmu k smršťování v průběhu druhého zahřívání.

Vnitřní vrstva (A1) by měla být obvykle spojitá a její tloušťka by měla být v rozmezí od asi 2 do 3 μm . Poměr tloušťky vnější polyesterové vrstvy (A2) k vnitřní polyesterové vrstvě (A1) leží obvykle v rozmezí od 12 do 3, při celkové tloušťce obou vrstev od 12 do 25 μm .

Polyesterové vrstvy (jedna nebo více) mohou popřípadě obsahovat anorganická proti-

blokovací činidla, jako syntetický oxid křemičitý se střední velikostí částic od 0,5 do 5 μ m.

Vnější polyesterová vrstva (A2) může popřípadě obsahovat určité množství, obvykle 0,6 až 10 % hmotnostních polyesteru použitého ve vrstvě (A1). Tento materiál se může do této vrstvy dožstávat tak, že se do vytlačovacího stroje zpracovávajícího polyethylentereftalát přidávají při výrobě filmu odstřižené okraje, koextrudovaného ~~pk~~ filmu. Přítomnost tohoto přídatného polyesteru zlepšuje tvarovatelnost polyesterového filmu.

Vnější polyesterová vrstva (A2) může být též pigmentována pomocí běžných pigmentů, jako pomocí oxidu titaničitého.

Hlavním úkolem vnitřní polyesterové vrstvy (A1) je za tepla přilnout ke kovovému povrchu při teplotě pod teplotou tání vnější polyesterové vrstvy (A2). Pokud má mít vnitřní vrstva dobrou adhezi při teplotě nižší než je její teplota tání, je důležité, aby si zachovala svou amorfní povahu po orientaci a tepelném ustálení filmu.

Vynález se vyznačuje těmito přednostními ~~pk~~ znaky: před aplikací filmů se kovový pás

zahřívá na teplotu 200 až 250 °C; používá se biaxiálně orientovaných polyethyltereftalátových filmů, u nichž byla orientace vyvolána dloužením v obou směrech při stupni dloužení 2,2 x 2,2 až 3,0 x 3,0; používá se indukčního ohřevu pro nové zahřátí laminátu po aplikaci filmů a reguluje se rozsah roztavení biaxiálně orientovan^{ého} podílu povlaku (A2).

Limitní viskozitní čísla uváděná v těchto podlohách byla měřena při 25 °C v roztocích o-chlorfenolu při koncentraci 5 g/l.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Příklady mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

P ř í k l a d y 1 a 2

Způsobem popsaným v britském patentu č. 2 123 746 se vyrobí lamináty obsahující biaxiálně orientovaný polyethyltereftalátový film laminovaný k oběma stranám kovového pásu z elektrolyticky pochromované oceli (ECCS). Podrobnosti, vztahující se k materiálům použitým pro výrobu laminátů, jsou uvedeny v tabulce 1. Vlastnosti těchto laminátů, v případě použití pro výrobu plechovek nebo čel plechovek, jsou uvedeny v tabulce 3 (příklady 6 a 7).

P ř í k l a d y 3 až 5

Lamináty typu polymer-kov-polymer se vyrobí laminačním postupem prováděným v zařízení, které je schématicky ilustrováno na obr. 9⁹ nebo 10, v přiložených výkresech. Kovový list M se v topném článku 1 předehřeje na vhodnou teplotu T_1 . Teplota T_1 obvykle leží v rozmezí od 120 do 260 °C. Polyesterový film A se přivedí z dávkovacích válců 2 a 4. Filmy se laminují k protilehlým stranám předem zahřátého kovového listu mezi laminačními válci 6 a 8, které

mají obvykle průměr 100 až 400 mm. Laminace se obvykle provádí za použití stiskové síly mezi laminačními válci 200 až 400 N.m⁻¹.

V laminační stiskové linii se zajišťuje těsný a rovnoměrný kontakt mezi kovovým listem a polymerními filmy, při němž nevznikají vrásky. Po proudu za laminačními válci se výsledný laminát znovu zahřívá, přednostně za použití indukčního ohříváče 10 na teplotu T_2 , při které se oba polymerní filmy A dostávají do interakce s kovovým listem a vážou se k němu. Teplota T_2 leží obvykle v rozmezí od 250 do 270 °C. Laminát kov/polymer se udržuje při teplotě T_2 nebo při teplotě o něco nižší než T_2 (obvykle nad 200 °C), po krátkou dobu, obvykle ne déle než 2 sekundy a pak se rychle a rovnoměrně ochladí vodou na teplotu nižší než je teplota zesklnění polyesteru ve filmech (A). Chlazení se může provádět libovolným známým způsobem, ale obvykle se provádí tak, že se laminát vede nádrží 12 naplněnou vodou, jak je to znázorněno na obr. 9, nebo se vede skrz ~~obráz~~ clonu 14 a chladicí vody, jak je to znázorněno na obr. 10.

Obvykle se dává přednost postupu znázorněnému na obr. 9, s vertikálním uspořádáním postupu laminace. Vertikální posun kovového pásu lami-

načním stupněm umožňuje zvýšit rychlost chlazení a chlazení je při něm lepší a rovnoměrnější.

Na obr. 9 je také znázorněn schematický diagram typického teplotního profilu, ke kterému dochází při provádění postupu v zařízení znázorněném na obr. 9.

Tabulka 1 uvádí typy polymerů použité na laminaci ke kovovému pásu a tloušťku každé vrstvy. Příklady 1 a 2 jsou uvedeny pro srovnání. Lamináty A těchto příkladů byly získány způsobem, který je shodný se způsobem uvedeným v GB 2 123 746. Lamináty takového typu, jaké jsou popsány v příkladech 3 až 5, byly získány způsobem podle tohoto vynálezu prováděným za podmínek uvedených v tabulce 2.

Tabulka 1

Složení laminátů z kovu a polymeru

příklad	vrstva A2	vrstva A1	vrstva A1	vrstva A2
1	biaxiální PET (I) (12 μ m)	-	-	biaxiální PET (I) (12 μ m)
2	biaxiální PET (I) (16 μ m)	-	-	biaxiální PET (I) (16 μ m)
3	biaxiální PET (I) (12 μ m)	polyester A (3 μ m)	polyester A (3 μ m)	biaxiální PET (I) (12 μ m)
4	biaxiální PET (II) (12 μ m)	polyester A (3 μ m)	polyester A (3 μ m)	biaxiální PET (II) (12 μ m)
5	biaxiální PET (III) (12 μ m)	polyester A (3 μ m)	polyester A (3 μ m)	biaxiální PET (III) (12 μ m)

Kov elektrolyticky pochromovaný kovový pás

Vysvětlivky k tabulce 1

Kov

elektrolyticky pochromovaný ocelový plech o tloušťce 0,21 mm pro čela plechovek a o tloušťce 0,18 mm pro tažené plechovky,

Polyester A

V příkladech 3 až 5 bylo použito nekystalického (tj. amorfního) polyesteru tvořeného molárně přibližně 80 : 20 kopolymerem ethylen-tereftalátu a ethylenisofthalátu. Teplota měknutí polyesteru byla přibližně 140 °C a teplota tání 210 °C. Limitní viskozitní číslo polyesteru bylo 0,6 až 0,7.

Biaxiální PET (I)

Biaxiálně orientovaný polyethylen-tereftalát se stupněm orientace získaným dloužením 3,2 x 3,2, s krystalinitou přibližně 50 % a teplotou tání přibližně 260 °C.

Biaxiální PET (II)

Biaxiálně orientovaný polyethylen-tereftalát se stupněm orientace získaným dloužením 2,5 x 2,5, s krystalinitou přibližně 45 % a teplotou tání přibližně 260 °C.

Biaxiální PET (III) Biaxiálně orientovaný polyethylen-
tereftalát obsahující 5 % molárně
80 : 20 kopolymeru ethylenterefta-
látu a ethylenisofthalátu. Polymer
má stupeň orientace odpovídající
dloužení přibližně 3,2 x 3,2, krys-
talinitě přibližně 50 % a teplotu
tání přibližně 260 °C.

T a b u l k a 2

Příkled	typ filmu	teplota kovu $T_1(^{\circ}\text{C})$	druhé zahřívání laminátu		Rentgenogram laminátu	
			technologie	přibližná teplota $T_2(^{\circ}\text{C})$	rel.výška píku	skutečná výška
6	jako př. 1	280	-	-	0,3	2000
7	jako př. 2	280	-	-	0,4	2400
8	jako př. 3	150	indukční	240	0,7	5000
9	jako př. 3	150	indukční	255	0,2	1400
10	jako př. 3	220	indukční	255	0,2	1400
11	jako př. 4	220	indukční	240	0,6	4200
12	jako př. 4	220	indukční	255	0,2	1400
13	jako př. 4	150	indukční	255	0,2	1400
14	jako př. 5	220	indukční	255	-	-
15	jako př. 3	220	červené záření	270	0,1	700

Lamináty polymeru na kov podle příkladů 6 až 15 se zpracují na různé části pro nádoby a uzávěry, jako jsou plechovky tvarované tažením a dalším tažením, čela aerosolových nádob nebo čela plechovek na nápoje. Různé tvary typických výrobků, které je možno vyrobit z laminátů polymeru na kov podle vynálezu, jsou ilustrovány na obr. 2 až 8. Jsou zde znázorněny snadno otevíratelná čela plechovek na potraviny, nesnadno otevíratelná čela plechovek na potraviny, plechovky tvarované tažením + dalším tažením s částečným vyrovnáním stěn, snadno otevíratelná čela plechovek na nápoje, ventilové misky aerosolových nádob, kuželovité části aerosolových nádob a kopulovité části aerosolových nádob.

Vlastnosti laminátů vyrobených podle příkladů 6 až 15 po vytvarování na tvarované výrobky, jako jsou plechovky vyrobené tažením a dalším tažením nebo čela aerosolových nádob nebo plechovek na nápoje byly zjišťovány tak, že se výrobky podrobily různým testům. Výsledky těchto testů jsou uvedeny v tabulce 3.

Chování během tvarování

Pokrytí povlakem z polyethylen-tereftalátu se zjišťuje po vytvarování laminátu na plechovky na potraviny (o průměru 65 mm a výšce 100 mm, vyrobené technologií tažení + dalšího tažení), čela aerosolových nádob a čela nádob na nápoje. Pokrytí se zjišťuje vizuálně tak, že se výrobek ponoří na dvě minuty do okyseleného roztoku měďnaté soli a zjišťují se úsady mědi v oblastech obnaženého kovu. Výsledky jsou uvedeny ve dvou sloupcích označených "tvarování" v tabulce 3.

Chování během zahřívání

Plechovky vyrobené z laminátů se naplní roztokem kyseliny citronové (0,65 %), chloridu sodného (1,0 %) a kyseliny jablečné (0,42 %) o pH 4,3, horní čelo se nalemuje na plechovku a plechovka se jednu hodinu zahřívá na 121 °C. Pak se plechovka ochladí, otevře a zkontroluje se stav polymerního filmu. Výsledky jsou uvedeny ve sloupci označeném "zahřívání" v tabulce 3.

Relativní výška píku v rentgenogramu (viz tabulka 2)

Biaxiálně orientované filmy nebo lamináty se umístí do rentgenového difraktometru. Ploché vzorky se exponují svazku v podstatě monochromatických rentgenových paprsků a měření se provádí pomocí vhodného detektoru. Vzorek a detektor se nechají rotovat "in line" vzhledem ke svazku, přičemž se udržuje taková geometrie, aby úhel mezi vzorkem a svazkem (θ) a detektorem a svazkem si zachovával poměr 1 : 2, jako u normální práškové metody měření. Toto uspořádání rentgenové difrakce poskytuje informace o rovinách rovnoběžných s povrchem vzorku.

U biaxiálně orientovaného polyethylentereftalátu rovina (1,0,0) poskytuje vysokou hodnotu při $\theta = 13^\circ$, zatímco u amorfního polyethylentereftalátu tento pík chybí. Poměr výšek píků laminátu a původního filmu při $\theta = 13^\circ$ je měřítkem zachované orientace. Relativní výška píku (tabulka 2) je poměr výšky píku povleku laminovaného polyethylentereftalátu a odpovídajícího svazku volného nelaminovaného filmu při $\theta = 13^\circ$.

Výsledky uvedené v tabulce 3 ukazují, že laminátů podle tohoto vynálezu je možno

úspěšně používat jak pro mělce tažené části, tak pro hluboce tažené části (viz příklady 8 až 15).

Z laminátů vyrobených podle přednostních provozních podmínek způsobu podle vynálezu, jejichž příklady jsou uvedeny v příkladech 10, 12 a 14, je možno snadno zpracovávat na mělce tažené části s přijatelnými vlastnostmi, stejně tak jako na hluboce tažené části, které nevykazují ztrátu odolnosti proti korozi. Naproti tomu laminované polyestery podle dosavadního stavu techniky reprezentovaného GB 2 123 746, jejichž příklady jsou uvedeny v příkladech 6 a 7 mají neuspokojivé vlastnosti při větším rozsahu tažení. Polyester podle GB 2 123 746 má omezenou tažnost, která se při výrobě plechovek hlubokým tažením lehce překročí, což má za následek, že polyesterový povlak popraská a tím se ztratí ochrana kovového listu proti korozi.

Příklady 10, 12 a 14 v tabulkách 2 a 3 ilustrují přednostní provozní podmínky podle tohoto vynálezu. Porovnání vlastností laminátů vyrobených podle těchto příkladů s vlastnostmi laminátů získaných podle příkladů 9 a 13 ukazuje, že když se kovový pás před laminací zahřeje na 150 °C, je tato teplota příliš nízká pro dosažení dobré adheze polyesterového filmu ke kovovému pásu pro tváření a zahřívání se za-

baleným zkušebním médiem. Přednostní teplota kovu před aplikací filmu na kovový pás je 200 až 250 °C, přičemž tato teplota má být nižší než je teplota tání polyethylentereftalátu ve vnější vrstvě (A2).

Příklad 15 ilustruje skutečnost, že když jsou podmínky při druhém zahřívání příliš ostré (například příliš vysoká teplota), takže dojde k úplnému roztavení polyesterového povlaku, je povlak po záhřívání se zkušebním médiem neprůhledný a je kvalifikován jako nevyhovující.

T a b u l k a 3

Vlastnosti laminátu

příklad plechovky tvarované tažením a dalším tažením čela aerosolových nádob
po tvarování po zahřívání se zkušebním médiem nebo plechovek na nápoje po tvarování

6	popraskání povlaku v horní části stěny ple- chovky	korozí v místech popraskaného povlaku	vyhovující
7	- " -	- " -	vyhovující
	- " -	jako jako 6 a oddělený povlaku od podstavy plechovky	vyhovující
9	vyhovující	oddělení povlaku od podstavy plechovky	vyhovující
10	vyhovující	vyhovující	vyhovující
11	nalý rozsah popraskání povlaku v horní části stěby plechovky	mírná korozí v místech popraska- ného nátěru	vyhovující
12	vyhovující	vyhovující	vyhovující

Tabulka 3 - pokračování

příklad	plechovky tvarované tažením a dalším tažením po tvarování	po zahřívání se zkušebním médiem	čela aerosolových nádob nebo plechovek na nápoje po tvarování
13	vyhovující	oddělení povlaku od podstavy plechovky	vyhovující
14	vyhovující	vyhovující	-
15	vyhovující	tvorba závoje	vyhovující

P A T E N T O V E N Ā R O K Y

1. Laminovaný ^(kovový) list, obsahující kovový substrát například z hliníku nebo z pochromované oceli, jako elektrolyticky pochromovaného plechu s dvojitou vrstvou sestávající z chromu a oxidu chromu, k jehož oběma hlavním povrchům jsou přilaminovány polyesterové filmy, vyznačující se tím, že tyto filmy jsou kompozitní polyesterové filmy (A) sestávající z vnitřní vrstvy (A1) z nekystalického lineárního polyesteru s teplotou měknutí pod 200°C a teplotou tání od 150°C do 250°C a z vnější vrstvy (A2) z biaxiálně orientovaného lineárního polyesteru s teplotou tání vyšší než 250°C .
2. Laminovaný ^(kovový) list podle bodu 1, vyznačující se tím, že polyester vnitřní vrstvy (A1) je kopolymer ethylentereftalátu a ethylenisofthalátu nebo kopolymer vzniklý z kyseliny tereftalátové a dvou alkoholů, například z ethylenglykolu a cyklohexandimethanolu.
3. Laminovaný ^(kovový) list podle bodu 2, vyznačující se tím, že molární poměr ethylentereftalátu k ethylenisofthalátu je 80 : 20.
4. Laminovaný ^(kovový) list podle bodu 1, 2 nebo 3, vyznačující se tím, že vnější vrstva (A2) je z biaxiálně orientovaného polyethylentereftalátu.
5. Laminovaný ^(kovový) list podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že je vytvarován do tvaru nádoby nebo její části.
6. Způsob výroby laminovaného ^(kovového) listu podle bodů 1 až 5 současnou laminací polyesterových filmů k oběma povrchům kovového listu, vyznačující se tím, že se k oběma povrchům kovového listu přilaminuje kompozitní polyesterový film (A) sestávající z vnitřní vrstvy (A1) z nekystalického lineárního polyesteru s teplotou měknutí $T_s\text{-Al}$ nižší než 200°C a teplotou tání $T_m\text{-Al}$ od 150°C do 250°C a z vnější vrstvy (A2) z biaxiálně orientovaného

Čj.	013662	20. III. 90	ÚŘAD PRO VYNÁLEZ A OBJEVY	Příl.
-----	--------	-------------	---------------------------------	-------

lineárního polyesteru, který má krystalinitu vyšší než 30 % a teplotu tání T_m-A2 vyšší než 250°C , přičemž před laminací se kovový list zahřeje na teplotu T_1 v rozmezí od 120 do 260°C , přednostně od 200 do 250°C a potom se výsledný laminát znovu zahřeje na teplotu T_2 v rozmezí od 250 do 270°C .

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se druhé zahřívání laminátu provede indukčním ohřevem.

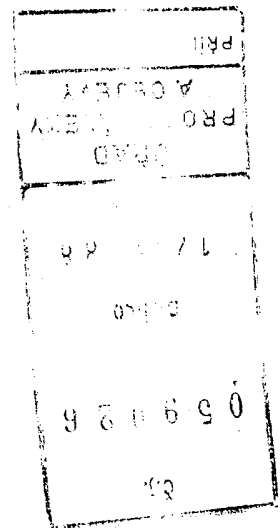
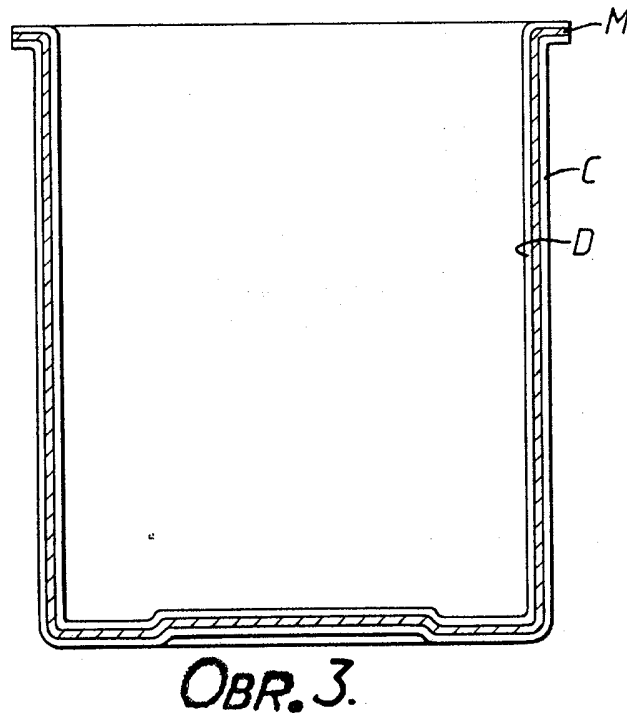
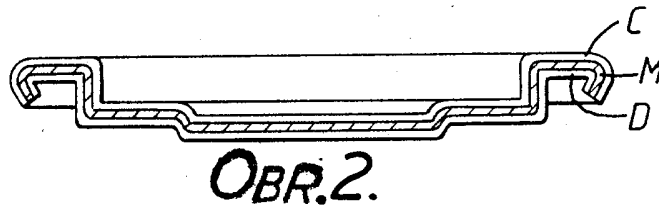
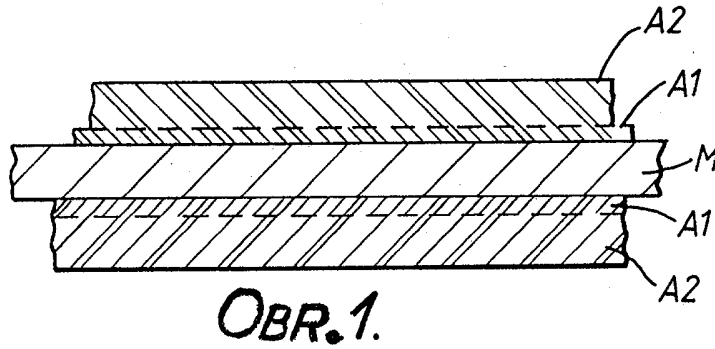
8. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se laminát zahřeje na teplotu v rozmezí od 250 do 270°C a potom se alespoň jednu sekundu udržuje na teplotě vyšší než 200°C , načež se prudce ochladí.

9. Způsob podle bodu 8, vyznačující se tím, že se laminát zahřeje na teplotu 250°C a potom se udržuje po dobu 2 sekund na teplotě vyšší než 240°C , načež se prudce ochladí.

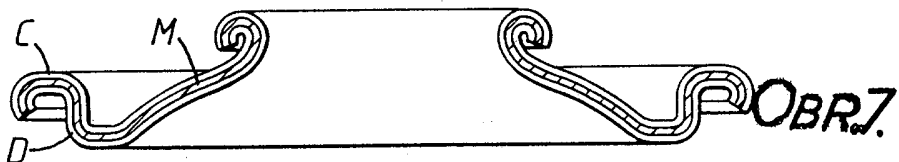
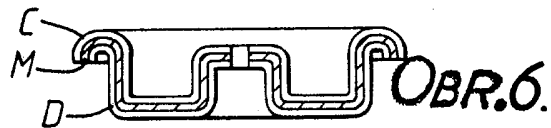
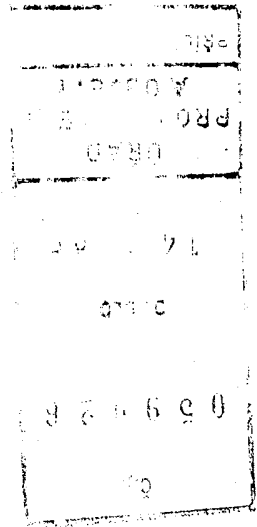
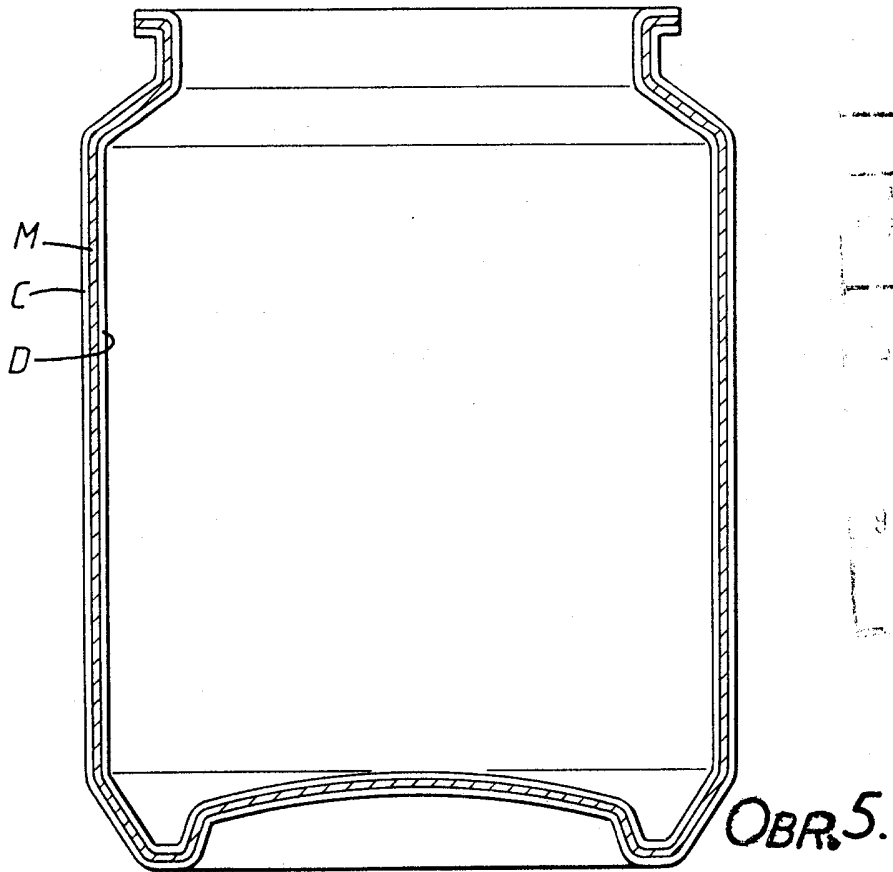
10. Způsob podle bodu 8 nebo 9, vyznačující se tím, že se laminát rychle a rovnoměrně ochladí ponořením do nádrže s vodou nebo líniovým chlazením vodou.

Zastupuje:

JUDr. Otakar ŠVORČÍK

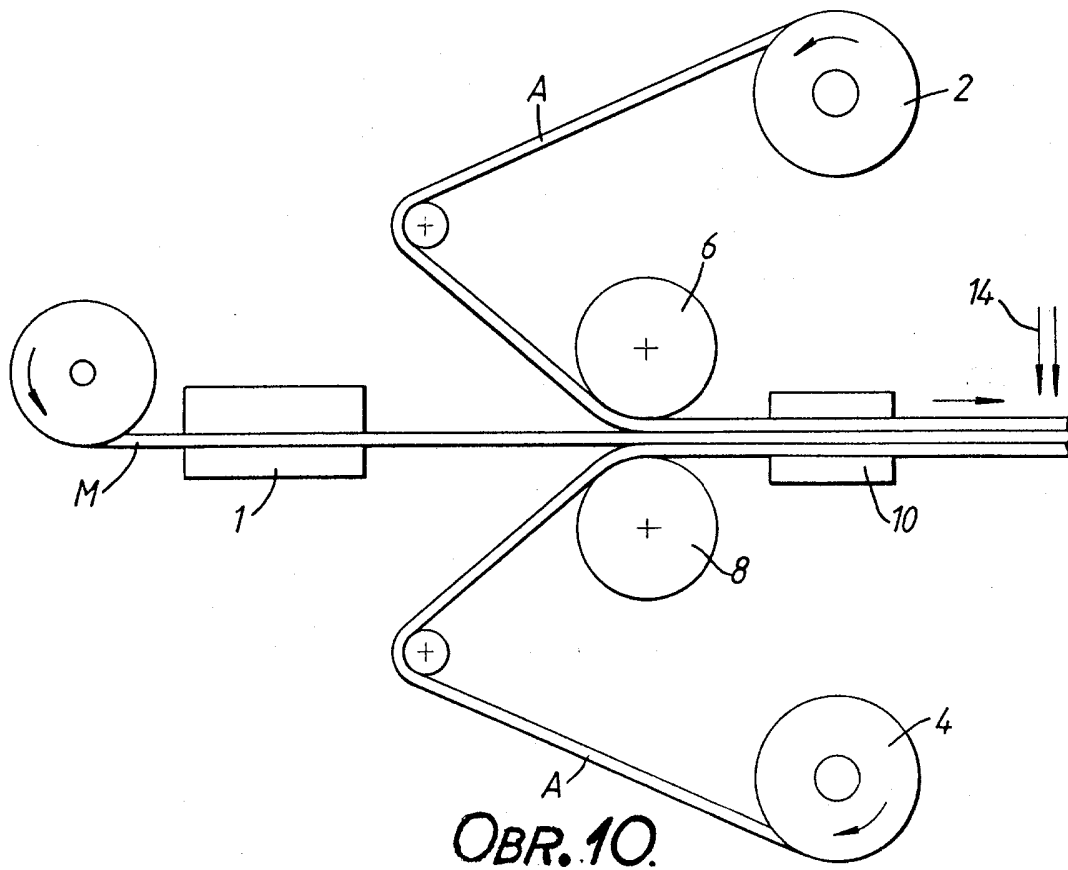
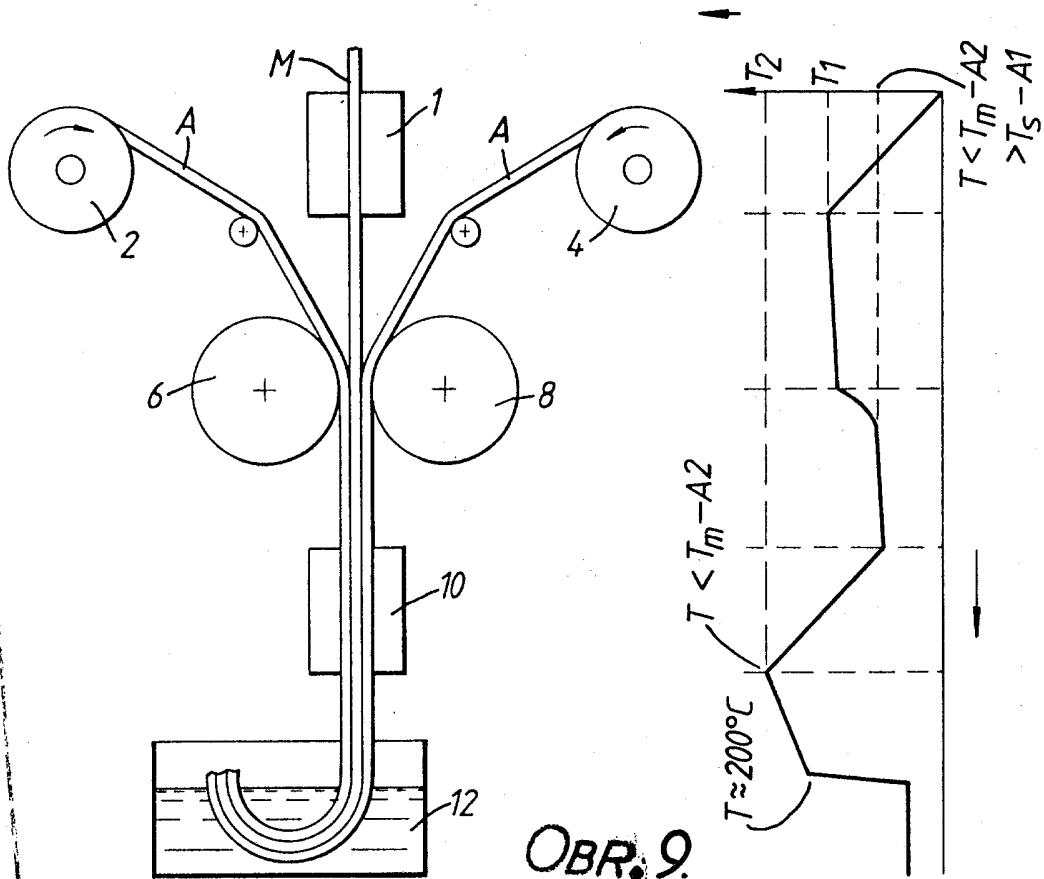


Handwritten signature or mark.



Alley

PROJ. NO.	14788
DATE	05/02/88
DESIGNER	
CHECKED	
APPROVED	



Handwritten signature