



FI000099131B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

99131

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 10 1997

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

C 08J 7/06, 5/12, B 32B 27/08

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	894196
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	06.09.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	06.09.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	07.03.90
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.97
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
06.09.88 US 240701 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Hoechst Celanese Corporation, Route 202-206 North, Somerville, NJ 08876, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Swofford, Howard Wayne, 1008 Winterfield Place, Taylors, SC 29687, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

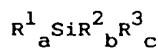
Ekstruusiopäällystetty orientoitu polyesterikalvo, jossa on pohjuste
aminofunktionaalisesta silaanista sekä siitä valmistetut ekstruusiopäällystetyt laminaatit
Genom strängsprutning belagd oriental polyesterfilm med aminofunktionell silanprimer och
genom strängsprutning belagda laminat därav

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 892945 (C 08J 7/06) (PL 2 §:n 2 mom 2. ja 4. virke), GB B 818176 (C 08g),
US A 3477901 (B 32b 13/12)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

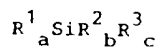
Esitetään hydrolysoidun aminosilaanin kuiva-
vatulla jäännöksellä pohjustettu orientoitu
polyesterikalvo. Hydrolysoitumattomassa
muodossa aminosilaaneilla on kaava:



jossa R^1 on ainakin yhden primäärisen
aminoryhmän sisältävä funktionaalinen
ryhmä, R^2 on hydrolysoituva ryhmä, joka
on alempi alkoksi, asetoksi tai halogenidi,
ja R^3 on epäreaktiivinen hydrolysoituma-
ton ryhmä, joka on alempi alkyyli tai fe-
nyyli; $a \geq 1$, $b \geq 1$, $c \geq 0$ ja $a + b + c =$
4.

Hydrolysoitu aminosilaani levitetään
kalvolle vesiliuoksena missä tahansa
sopivassa kalvonvalmistusvaiheessa, ts.
ennen venytysvaihetta tai sen aikana,
tai se voidaan levittää myös valmiille
kalvolle. Pohjustuskoostumusta käytetään
määrä, joka on riittävä parantamaan poly-
esterikalvon tarttuvuutta muihin polymeerima-
teriaaleihin, ja kalvo voidaan helposti la-
minoida toisten polymeerikalvojen kanssa.

Uppfinningen avser ett grundskikt av orien-
terad polyesterfilm som överdragits med ett
hydrolyserat aminosilan. I ohydrolyserat
tillstånd har aminosilanerna formeln:



vari R^1 är en funktionell grupp med åtmin-
stone en primär aminogrupp; R^2 är en hydro-
lyserbar grupp, såsom en lägre alkoxigrupp,
en acetoxigrupp eller en halogenid och R^3
är en icke-reaktiv, ohydrolyserbar grupp,
såsom en lägre alkyl- eller en fenylgrupp;
varvid $a \geq 1$, $b \geq 1$, $c \geq 0$ och $a + b + c =$
4.

Det hydrolyserade aminosilanet anbringas på
filmen som vattenlösning under något lämp-
ligt steg vid framställning av filmen, t.ex.
före eller under sträckningen, eller det
kan även anbringas på den färdiga filmen.
Överdragskompositionen används i en mängd
som är tillräcklig att förbättra adhesionen
hos polyesterfilmen gentemot andra polymer-
material och filmen kan lätt lamineras till
andra polymerfilmer.

Ekstruusiopäällystetty orientoitu polyesterikalvo, jossa on pohjuste aminofunktionaalista silaanista sekä siitä valmistetut ekstruusiopäällystetyt laminaatit

5 Keksintö koskee orientoitua polyesterikalvoa, joka on päällystetty ainakin toiselta puolelta vesiliukoisella hydrolysoituvasta aminofunktionaalista silaanista muodostuvalla pohjustepäällystyskoostumuksella, joka tekee kalvon paremmin sopivaksi muiden polymeerimateriaalien, 10 kuten polyolefiinien kanssa tapahtuvalle ekstruusiopäällystykselle.

 Hakemus on samankaltainen saman keksijän ja saman hakijan toisen patentin kanssa, jonka nimitys kuuluu "Polyester Film Primed With An Aminofunktional Silane, And 15 Film Laminates Thereof" ("Aminofunktionaalisella silaanilla pohjustettu polyesterikalvo ja siitä valmistetut laminaatit"), jonka hakemusnumero on 240701 ja jättöpäivä 6.9.1988.

 Orientoituja polyesterikalvoja, erityisesti biak- 20 siaalisesti orientoituja kalvoja, jotka koostuvat polyeteenitereftalaatista (PET), on käytetty laajasti pakkausmateriaalina tai perustana mikrofilmeille, reprografisille filmeille, vedostuskalvoille ja vastaaville. Niillä on hyvä optinen kirkkaus ja sitkeys, mikä tekee 25 niistä erityisen soveliaita kyseisiin tarkoituksiin.

 PET-kalvoa käytetään pääasiallisesti laminaateissa toisten polymeerien ja paperin tai alumiinifolion kanssa. Usein PET-kalvo ekstruusiopäällystetään polyeteenin tai eteenikopolymeerin kanssa kuumasautuvuuden, tarttuvuuden muihin materiaaleihin kuten alumiinifolioon, lisäkoon 30 (paksuuden) tai jäykkyyden saamiseksi tai sellaisten ominaisuuksien saavuttamiseksi, jotka eivät ole mahdollisia pelkällä PET:lla.

 Valitettavasti PET-kalvon pinta ei ole kovinkaan 35 sopiva ekstruusiopäällystykselle muiden polymeerien kans-

sa. Tekniikan tasosta tunnetaan lukuisia polyesterikalvon pintaan tarkoitettuja pohjustepäällysteitä, joiden on tarkoitus parantaa kalvon tarttumista erilaisiin materiaaleihin. Esimerkkejä tällaisista päällysteistä ovat mm.

5 vinylideenikloridipolymeereihin (US-patentti 2 698 240), akryyli- tai metakryylikertamuovipolymeereihin (US-patentti 3 819 773) perustuvat koostumukset ja vastaavat materiaalit. Tiettyjä veteen dispergoituvia kopolyestereitä on myös esitetty käytettäväksi liimoina laminoitaessa

10 polyesterikalvoja toisiinsa tai polyamidikalvojen kanssa, kuten esitetään US-patenteissa 3 563 942 ja 3 779 993. Yleisemmin käytetään liuospohjaisia polyuretaaniliimoja tai polyeteeni-imiinipohjustuksia, joihin liittyy liuos-

15 emissio- ja turvallisuusongelmia. Myös koronapurkauskäsittelyä käytetään pohjustuksen lisäksi tai ilman pohjustusta suulakepuristettujen kalvojen välisen tarttuvuuden parantamiseksi.

Yleisenä käytäntönä ekstruusiopäällystyksessä on, että kalvon jalostaja suorittaa koronakäsittelyn PET-

20 kalvolle, jonka on hankkinut valmistajalta, pohjustaa koronakäsittelyn kalvon, kuivaa pohjusteen ja ekstruusiopäällystää kalvon toisella polymeerillä. Kalvon pohjustus-tarve edellyttää ylimääräistä prosessivaihetta, mikä vaatii kalliita lisälaitteita ja vaikuttaa saantoon. Lisäksi liuospohjaisia pohjusteita käytettäessä tarvitaan ylimääräisiä turvallisuus- ja puhdistuslaitteita ja rasitteenä on säädetty lisävero.

.. 25

Edellä esitetyistä syistä jalostajalle olisi edullista kyetä saamaan valmiiksi käsitelty tai pohjustettu

30 kalvo, joka olisi suoraan ekstruusiopäällystettävissä ilman pohjustusta tai koronakäsittelyä. Jotta samoilta kustannuksilta ja ongelmilta säästyttäisiin, olisi myös edullista, että suoraan ekstruusiopäällystettävä kalvo valmistettaisiin käsittelemällä tai pohjustepäällystämällä kalvo

35 valmistuslinjalla (in-line) kalvon valmistuksen aikana.

In-line-prosessissa olisi turvallisuus- ja terveyssyistä ihanteellista, jos pohjuste olisi vesiperustainen, kierrätettävissä (ts. ei aiheuta ylimääräistä kellastumista tai fysikaalisten ominaisuuksien huononemista sekoitettaessa pohjustepäällystetty kalvojäte tuoreeseen polymeeriin ja uudelleensuulakepuristettaessa, mikä in-line-prosessissa on välttämätöntä alhaisen konversioasteen vuoksi), ja tarpeeksi kova, jotta kalvon kääriminen rullalle olisi mahdollista (mikä on välttämätöntä suoraan ekstruusiopäällystettäville kalvoille) ilman takertumista tai tukkeutumista.

Suoraan ekstruusiopäällystettävä polyesterikalvo on esitetty US-patentissa 4 410 600, keksijä P.T. McGrail. Siinä on esitetty biaksiaalisesti orientoitu PET-kalvo, joka on in-line-päällystetty silloitetulla styreeni/maleiininhydridi-kopolymeerillä. Päällystetty kalvo vaatii kuitenkin koronakäsittelyn ennen ekstruusiopäällystystä.

Silaani-kytkentäaineiden käyttö polyeteeni- ja polyesterikalvojen sidosominaisuuksien parantamisessa on myös tunnettua. Esimerkiksi polyesterikalvot ja polyeteenikalvot, jotka on pohjustettu joko vinyylitrimetoksisilaanilla tai klooripropyylitrimetoksisilaanilla on laminoitu onnistuneesti käyttäen hot melt-liimaa, kuten eteeni/vinyyli-asetatti-terpolymeeriä tai elastomeerista polyesteriä, mikä on esitetty teoksessa E. Plueddemann, "Bonding Through Coupling Agents", Plenum Press, New York, 1985. Lisäksi N-2-aminoetyyli-3-aminopropyylitrimetoksisilaanin (myydään kauppanimikkeellä Z-6020, valmistaja Dow Chemical) käyttö pohjusteena parantamaan ionomeerihartsin (eteeni/metakryylihapo-kopolymeerin suola) tarttuvuutta lasiin ja polykarbonaattikalvoihin on esitetty US-patentissa 4 663 228. Samantyyppisten silaanien, kuten esimerkiksi N-3-aminopropyylitrialkoksisilaanien, tiedetään parantavan tarttuvuutta polyuretaanikalvojen ja lasialustojen välillä, mikä on esitetty julkisessa EP-patenttihakemuksessa 171 917.

Mikään kyseisistä tekniikan tason mukaisista keksinnöistä ei koske kalvojen suoraan ekstruusiopäällystettävyyteen liittyviä ongelmia, varsinkaan polyesterin päällystämistä polyeteenillä, eteenikopolymeereillä ja ionomeereilla tai muilla polymeerikalvoilla, ilman lisäpohjusteita tai ylimääraistä koronakäsittelyä.

Niinpä tämän keksinnön kohteena onkin orientoitu polyesterikalvo, joka voidaan ekstruusiopäällystää suoraan muilla polymeereilla tarvitsematta lisäpohjusteita tai ylimääraistä koronakäsittelyä.

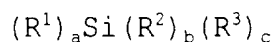
Tämän keksinnön kohteena on myöskin pohjustettu polyesterikalvo, jossa pohjustettu kalvojäte voidaan kierättää ilman, että uudelleensuulakepuristetussa tuotteessa ilmenisi lisää kellastumista tai ominaisuuksien huononemista.

Useimmissa tekniikan tason mukaisissa pohjusteissa käytetään haihtuvia liuottimia, jolloin tarvitaan liuotinten käsittelyyn liittyvät laitteet, työntekijöiden suojeeluun liittyvät laitteet ja jäteliuoksen hävittämiseen liittyvät laitteet.

Keksinnön eräänä tavoitteena onkin sen vuoksi kehittää vesipohjainen pohjuste, jota voidaan käyttää useimmissa olemassaolevissa järjestelmissä ilman tarvetta kalliisiin lisälaitteisiin.

Keksinnön nämä ja muut tavoitteet voidaan saavuttaa käyttämällä orientoitua polyesterikalvoa, jonka ainakin toisella puolella on pohjustettu koostumus ja pohjustetulle pinnalle on kiinnittynyt toinen polymeerikerros ja jolle kalvolle on tunnusomaista se, mitä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnössä käytetyt käyttökelpoiset aminofunktionaaliset silaanit voidaan hydrolysoimattomassa muodossaan esittää yleisellä kaavalla:

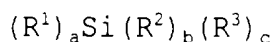


jossa R^1 on ainakin yhden primäärisen aminoryhmän sisältävä funktionaalinen ryhmä, R^2 on hydrolysoituva ryhmä, esimerkiksi alempi alkoksiryhmä, asetoksiryhmä tai halogenidi, ja R^3 on ei-reaktiivinen hydrolysoitumaton ryhmä, esimerkiksi alempi alkyyli- tai fenyyli-ryhmä; ja (a) on 1 tai suurempi; (b) on 1 tai suurempi; (c) on 0 tai suurempi; ja $a+b+c=4$.

Yleensä aminofunktionaalinen silaani hydrolysoidaan vedessä ja levitetään orientoidun polyesterikalvon yhdelle tai useammalle pinnalle millä tahansa tavanomaisella menetelmällä, kuten esimerkiksi spray-päällystämällä tai telapäällystämällä. Sen jälkeen kun silaanipohjustepinnoite on kuivunut, pohjustettu polyesterikalvo ottaa vastaan suoran ekstruusiopäällysteen yhdestä tai useammasta polymeeristä. Ekstruusiopäällystys voidaan suorittaa millä tahansa tavanomaisella menetelmällä. Pohjustepinnoite auttaa polyesterikalvoa sitoutumaan suulakepuristeseen, jolloin muodostuu laminaatti.

Laajimmassa mielessä esillä oleva keksintö koskee orientoitua polyesterikalvoa, jolla on tehokas määrä pohjustetta parantamaan kalvon tarttuvuutta suoralle ekstruusiopäällysteelle yhdellä tai useammalla polymeerillä, jolloin pohjustetta hydrolysoitumattomassa muodossa edustaa yleinen kaava:

25

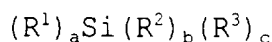


jossa R^1 on ainakin yhden primäärisen aminoryhmän sisältävä funktionaalinen ryhmä, R^2 on hydrolysoituva ryhmä ja R^3 on ei-reaktiivinen hydrolysoitumaton ryhmä; ja (a) on 1 tai suurempi; (b) on 1 tai suurempi; (c) on 0 tai suurempi; ja $a+b+c=4$.

Laajimmassa mielessä esillä olevaa keksintöä edustaa myös laminaatti, jossa on orientoitu polyesterikalvo, pohjuste, ja yksi tai useampi suoraan suulakepu-

35

ristettu polymeeri; jolloin pohjustetta hydrolysoitumattomassa muodossa edustaa yleinen kaava:



5

jossa R^1 on ainakin yhden primäärisen aminoryhmän sisältävä funktionaalinen ryhmä, R^2 on hydrolysoituva ryhmä ja R^3 on ei-reaktiivinen hydrolysoitumaton ryhmä; ja (a) on 1 tai suurempi; (b) on 1 tai suurempi; (c) on 0 tai suurempi; ja $a+b+c=4$.

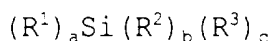
10

Silaanit ovat vesiliukoisia tai veteen dispergoituvia hydrolyysin jälkeen, aminofunktionaalisten silaanien ollessa erityisen vesiliukoisia. Tämän keksinnön keksijä on todennut, että aminosilaaneilla saadaan hyvä tarttuvuus ekstruusiopäällystetyn polymeerin ja polyesterikalvon välillä ilman lisäpohjustusta tai koronakäsittelyä. Aminosilaanilla pohjustettu polyesterikalvojäte voidaan kierättää.

15

Keksinnön tarkoituksissa käyttökelpoisia aminofunktionaalisia silaaneja niiden hydrolysoitumattomassa muodossa edustaa yleinen kaava:

20



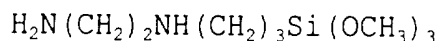
25

jossa R^1 on ainakin yhden primäärisen aminoryhmän sisältävä funktionaalinen ryhmä, R^2 on hydrolysoituva ryhmä, joka on 1 - 8 hiiliatomin alempi alkoksiryhmä, asetoksiryhmä tai halogenidi, ja R^3 on ei-reaktiivinen hydrolysoitumaton ryhmä, joka on 1 - 8 hiiliatomin alempi alkyyli- tai fenyyliryhmä; ja (a) on 1 tai suurempi; (b) on 1 tai suurempi; (c) on 0 tai suurempi; ja $a+b+c=4$. Esimerkkejä kaavan mukaisista aminosilaaneista ovat N-2-aminoetyyli-3-aminopropyylitrimetoksisilaani, N-3-aminopropyylitrimetoksisilaani, 4-aminobutyylitrietoksisilaani, 4-aminobutyylidimetyylimetoksisilaani ja p-aminofenyylitrimetok-

30

35

sisilaani. Edullinen silaani on N-2-aminoetyyli-3-amino-propyyli-trimetoksisilaani, jolla on kaava:



5

10

Hydrolysoitu aminosilaani levitetään kalvolle vesiliuoksena missä tahansa sopivassa vaiheessa kalvon valmistuksen aikana, ts. ennen venytysvaihetta tai sen aikana, tai se voidaan levittää myös valmiille kalvolle. Saadun pohjustetun polyesterikalvon on todettu tarttuvan ekstruusiopäällystettyihin polymeerikalvoihin.

15

20

Pohjustekoostumus valmistetaan sekoittamalla aminosilaani veteen noin 0,2 - 6 painoprosenttipitoisuuksina. Heikkoa happoa, kuten etikkahappoa, voidaan mahdollisesti lisätä hydrolyysiä helpottamaan. Ainakin yksi silaanin hydrolysoituvista ryhmistä hydrolysoituu silanoliryhmäksi (SiOH). Arvellaan, että aminosilaanin hydrolyysituotteella on osittain hydrolysoitunut syklinen rakenne, jossa aminoryhmät luultavasti muodostavat ionisia sidoksia molekyylin silikoniosan kanssa. Tässä käytetty termi 'hydrolysoitu' voi viitata myös tällaisiin osittain hydrolysoituihin rakenteisiin.

.. 25

30

35

Edullinen orientoitu polyesterikalvo tämän keksinnön tarkoituksia varten on polyteenitereftalaatti, vaikka keksintöä voidaan samoin soveltaa kiteiseen polyesteriin perustuville kalvoille, joka polyesteri on valmistettu glykolin, esimerkiksi etyleeniglykolin tai butaanidiolin tai niiden seosten polykondensaatiolla tereftaalihapon kanssa tai tereftaalihapon ja toisen dikarboksyylihapon, kuten isoftaalihapon, difeenihapon tai sebasiinihapon tai niiden polyesterin muodostavien ekvivalenttien kanssa, polyesterien ollessa valmistetut alalla hyvin tunnetuilla menetelmillä. Kalvo voidaan valmistaa menetelmillä, jotka myös tunnetaan alalla hyvin käyttäen hyvin tunnettuja laitteita.

Esimerkiksi polyesteri sulatetaan ja suulakepu-
ristetaan amorfisena kalvona kiillotetulle pyörivälle va-
lurummulle, jolloin polymeeristä muodostuu valukalvo. Sen
jälkeen kalvoa venytetään yhteen suuntaan, joko suulake-
puristuksen suuntaan (pitkittäin) tai kohtisuoraan suula-
kepuristuksen suuntaa (poikittain) yksisuuntaisesti orien-
toidun kalvon tapauksessa, ja kahteen suuntaan biaksiaali-
sesti orientoidun kalvon tapauksessa, toisin sanoen kal-
voa venytetään sekä pituus- että poikittaissuunnassa. En-
simmäinen venytys, joka parantaa kalvon lujuutta ja sit-
keyttä, voi olla 3 - 5-kertainen.

Keksinnön mukainen vesiliuoksen muodossa oleva
hydrolysoitu aminosilaanipohjuste voidaan levittää in-
line-päällystyksellä yhdessä tai useammassa vaiheessa
kalvon valmistuksen aikana, nimittäin: esivetovaiheessa
kohdassa, joka on amorfisen kalvon valamisen ja ensim-
mäisen venytyksen välillä, kuten on esitetty esimerkiksi
GB-patentissa 1 411 564; välivetovaiheessa yksisuuntaai-
sen venytyksen jälkeen mutta ennen biaksiaalista venytystä
on esitetty esimerkiksi US-patentissa 4 214 035; tai jäl-
kivetovaiheessa biaksiaalisen venytyksen jälkeen mutta
ennen kalvon käärimistä. Normaalisti lämpö, joka on tuotu
kalvoon venytysvaiheen aikana tai lopullisissa viimeiste-
lyvaiheissa, riittää haihduttamaan veden ja muut haihtu-
vat aineet sekä kuivaamaan pohjusteen, mutta erillinen
kuivausvaihe tarvitaan, jos päällyste on levitetty kyseis-
ten kuumennusvaiheiden jälkeen.

Eräässä edullisessa toteutuksessa pohjuste levite-
tään sen jälkeen kun kalvoa on venytetty yhteen suuntaan,
mutta ennen kuin kalvoa on venytetty ortogonaaliseen
suuntaan. Toisessa edullisessa toteutuksessa polyesteri-
kalvo venytetään ensin pituussuuntaan ennen päällystys-
tä. Tässä edullisessa toteutuksessa pituussuuntaisen veny-
tyksen jälkeen kalvo päällystetään millä tahansa alalla
käytetyllä hyvin tunnetulla tavalla. Esimerkiksi päällys-

tystä voidaan tehostaa telapäällystämällä, spray-päällystämällä, rakopäällystämällä tai upotuspäällystämällä. Edullisessa toteutuksessa polyesterikalvo päällystetään käyttäen uratelapäällystystä. Yksisuuntaisesti venytetty kalvo voidaan saattaa myös koronakäsittelyyn koronakäsittelylaitteissa ennen päällystystä, kuten alalla tiedetään. Koronakäsittely vähentää polyesterikalvopinnan hydrofobista luonnetta, minkä ansiosta vesipohjainen pehmuste pääsee helpommin kostuttamaan pinnan ja se parantaa siten pohjusteen tarttuvuutta pintaan.

Keksinnön mukaista aminosilaania levitetään kalvolle vesiliuoksena, jonka konsentraatio on noin 0,2 - 6 paino-% hydrolysoitua aminosilaania. Heikkoa happoa, esimerkiksi etikkahappoa, fosforihappoa tai vastaavaa lisätään sitten noin 0,2 paino-% helpottamaan hydrolyysiä. Aminosilaanin edullinen konsentraatio on 0,25 - 2,5 paino-%. Edullinen konsentraatio on sellainen, että lopullisen kuivan pohjusteen painoksi saadaan noin $0,49 \times 10^{-6}$ kg/m² ($0,10 \times 10^{-6}$ lbs per neliöjalka). Päällysteen paino voi olla huomattavasti suurempi, jos päällystys tapahtuu off-line-päällystyksenä (toisin sanoen levitetään valmiille kalvolle erillisessä päällystysvaiheessa), jolloin kuivan päällysteen painon ollessa $4,9 \times 10^{-6}$ kg/m² (10×10^{-6} lbs/ft²) tai suurempi saadaan hyvät tulokset.

Keksinnön mukainen päällyste voidaan levittää kalvon yhdelle tai molemmille puolille tai se voidaan levittää yhdelle puolelle kalvoa ja vastakkaiselle puolelle voidaan levittää erilainen päällyste kuten esimerkiksi akryyli- tai metakryylikertamuovipäällyste niin kuin esitetään US-patentissa 4 214 035. Päällyste voidaan levittää myös erilaisen pohjusteen päälle, johon se tarttuu ja joka jo on kalvon pinnalla, kuten esimerkiksi akryylikertamuovipäällysteen päälle kuten on esitetty US-patentissa 3 819 773.

Päällystekooostumus voi sisältää myös muita aineosia siinä määrin kuin kyseiset aineosat eivät vähennä hydrolysoituvan aminosilaanin tarttumista edistävää vaikutusta. Näitä voivat olla pienet määrät kolloidista piitä, väriaineet, pH-säätöaineet, kostutusaineet ja vastaavat. Pohjustetta käytetään kalvon pinnalla jatkuvana päällysteenä, mihin termiin tarkoitetaan sisältyväksi myös päällysteet, joissa pohjuste voi muodostua monista saarekkeista tai erillisistä alueista.

Tuotannon aikana syntyvä jätekalvo, joka on päällystetty keksinnön mukaisilla pohjusteilla, voidaan jauhaa ja sekoittaa tuoreeseen polyesteriin ja uudelleen suu lakepuristaa orientoiduksi kalvoksi. Näin saadun kalvon, joka sisältää merkittäviä määriä kierrätettyä pohjustejätettä, fysikaaliset ominaisuudet huononevat hyvin vähän päällyste-epäpuhtauksista huolimatta ja myös värinmuodostus on alhainen. Keksinnön mukainen pohjustettu kalvo suo siis kaupallista etua kalvovalmistajille moniin muihin pohjustettuihin kalvoihin verrattuna, esimerkiksi kalvoihin, jotka on pohjustettu vinylideenikloridia sisältävillä polymeereillä, kuten on esitetty US-patenteissa 2 627 088 ja 2 698 240, jotka kierrätettyinä pyrkivät huonontamaan ja värjäämään tuotetta kuten edellä esitettiin.

Laminaatit voidaan valmistaa hyvin tunnetuilla ekstruusiopäällystysmenetelmillä, jossa sula polymeerikalvo lasketaan jatkuvasti liikkuvan pohjustetun rainan tai kalvon pinnalle. Polyesterin laminaatit polyeteenin, eteeni/vinyylisasetaattikopolymeerien, vinyylialkoholien, polyvinyylisasetaatin ja muiden polymeerien kanssa ovat helpoja tehdä ekstruusiopäällystysmenetelmällä.

Polyeteenillä päällystetyllä PET-kalvolla on erityisen hyödyllisiä ominaisuuksia, kuten esimerkiksi hyvä saumautuvuus ja tarttuvuus muihin materiaaleihin kuten alumiinifolioon. Vaikka keksijä ei ole asiasta varma, arvellaan, että pohjusteen aminoryhmä reagoi kuumennetun,

hapettuneen polyeteenin kanssa kun se suulakepuristetaan PET-kalvolle, ja sitoo pohjusteen siten lujasti polyeteeniin.

5 Keksinnössä käytettäväksi sopivan polyesterikalvon paksuus vaihtelee yleensä välillä 0,006 - 0,254 mm (0,25 - 10 mil) tai enemmän.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä.

Kalvonvalmistus

10 N-2-aminoetyyli-3-aminopropyylitrimetoksisilaani (AE-APTMS) (jota myy Dow Corning kauppanimikkeellä Z-6020 ja Union Carbide kauppanimikkeellä A-1120) tai N-3-aminopropyylitrimetoksisilaani (APTMS) dispergoitiin tavalliseen vesijohtoveteen, jolloin muodostui väkevyydeltään 0,25 - 1,5 paino-% AE-APTMS (tai muu aminosilaani, jos
15 niin on esitetty). Etikkahappoa lisättiin 0,2 paino-% väkevyydellä helpottamaan hydrolyysiä.

20 Polyeteenitereftalaattipolymeeri sulatettiin ja suulakepuristettiin rakosuuttimen läpi valurummulle, joka pidettiin noin 20 °C lämpötilassa. Sulate muuttui kiinteäksi ja muodostui valettu kalvo. Valettua kalvoa venytettiin pituussuunnassa vetosuhteella noin 3,5:1 pitäen lämpötila noin 80 °C:ssa.

25 Pituussuunnassa vedetty kalvo koronakäsiteltiin koronapurkauslaitteessa ja päällystettiin sen jälkeen raste-ritelan avulla edellä valmistetulla hydrolysoidulla aminosilaaniliuoksella.

30 Koronakäsitelty, pituussuuntaan vedetty, päällystetty kalvo kuivattiin noin 100 °C lämpötilassa. Sen jälkeen kalvo venytettiin poikittaissuunnassa vetosuhteella 3,9:1, jolloin saatiin kahteen suuntaan vedetty kalvo. Vedetyn kalvon paksuus oli noin 0,0127 - 0,0762 mm (0,5 - 3 mil). Kaksisuuntaisesti vedetty kalvo lämpöasetettiin siten maksimilämpötilassa 230 °C.

35 Päällysteen kuivapaino oli noin $2,5 \times 10^{-6}$ kg/m² ($0,50 \times 10^{-6}$ lbs/ft²).

Esimerkit 1-8

Polyeteenitereftalaattikalvo valmistettiin ja päällystettiin siten kuin esitettiin kohdassa KALVONVALMISTUS ja kalvon paksuus oli 0,0127 mm (0,5 mil). Kalvo päällystettiin vesipitoisella aminosilaanilla taulukon 1 mukaisesti. Kutakin päällystekoostumusta varten valmistettiin rulla 30 m (100 jalkaa) pitkästä laminoitavasta kalvosta ja rulla vietiin läpi ekstruusiopäällystäjästä ja päällystettiin noin 0,0254 mm (1 mil) paksulla matalatiheyksisellä polyeteenillä (LDPE) (USI-harts, jonka sulaindeksi oli 14). Sulalämpötila oli 327 °C (620 °F) ja suulakkeen etäisyys kalvosta oli noin 20 cm (8 tuumaa). Lisäkoronakäsittelyä tai -pohjustusta ei käytetty.

TAULUKKO 1

Kalvo	Pohjustekoostumus (paino-%)	Pohjusteen paino (kg/mm ²)
Esimerkki 1	Pohjustamaton vert.	-
Esimerkki 2	0,25% AE-APTMS*	1,32x10 ⁻⁶
Esimerkki 3	0,5% AE-APTMS*	2,68x10 ⁻⁶
Esimerkki 4	1,0% AE-APTMS*	5,37x10 ⁻⁶
Esimerkki 5	1,5% AE-APTMS*	8,00x10 ⁻⁶
Esimerkki 6	0,5% APTMS**	2,00x10 ⁻⁶
Esimerkki 7	1,0% APTMS**	4,00x10 ⁻⁶
Esimerkki 8	1,5% APTMS**	6,00x10 ⁻⁶

* AE-APTMS on N-2-aminoetyyli-3-aminopropyylitrimetoksisilaani

** APTMS on N-3-aminopropyylitrimetoksisilaani

Polyeteenin tarttuvuus esimerkin 1 pohjustamattomaan vertailukalvoon oli 1,6x10⁻³ kg/m (0,09 lbs/tuumaa) käytettäessä ASTM-testejä D882 ja E4. Polyeteenin tarttuvuus esimerkkien 2 - 8 kalvoihin oli niin hyvä, ettei kah-

5 ta kerrosta saatu eroon toisistaan, jotta kuoriutumistesti olisi voitu tehdä. Erottumista PET/LDPE rajapinnalla ei pystytty aikaansaamaan kuumalla vedellä, tolueenilla tai tetrahydrofuraanilla. Tarttuvuus oli erinomainen sekä APTMS:lla (N-3-aminopropyyli-3-trimetoksisilaanilla) että AE-APTMS:lla (N-2-aminoetyyli-3-aminopropyyli-3-trimetoksisilaanilla).

Esimerkit 1-28

10 Polyeteenitereftalaattikalvo valmistettiin ja päällystettiin siten kuin kohdassa KALVONVALMISTUS esitettiin ja kalvo oli 0,0127 mm (0,5 mil) paksu. Kalvo päällystettiin vesipitoisella aminosilaanilla taulukon 2 mukaisesti. Kutakin päällystekoostumusta varten valmistettiin 15 rulla 30 m (100 jalkaa) pitkistä laminoitavasta kalvosta ja rulla vietiin ekstruusiopäällystäjän läpi ja päällystettiin noin 0,0191 mm (0,75 mil) SURLYN^R 1652 ionomeerihartsilla. Sulalämpötila oli 307 °C (585 °F). Puolet kustakin näytteestä koronakäsiteltiin 2,5 kVA ennen ekstruusiopäällystystä ja toista puolta ei koronakäsitelty. 20 Toinen rulla samaa laminoitavaa kalvoa päällystettiin 0,0191 mm (0,75 mil) Norchem 1014 LD-polyeteenillä, joka suulakepuristettiin 625 °C:ssa. Samoin kuin SURLYN^Riä käytettäessä puolet kustakin näytteestä koronakäsiteltiin ja toista puolta ei. Kuoriutumisluku mitattiin käyttäen 25 Instron-testaajaa ja ASTM-testejä D882 ja E-4. Ekstruusiopäällystysvaiheen aikana kerrosten päiden väliin laitettiin nauhat käsittelemättömästä polyesteristä tarttumaton aluetta varten, josta kerrokset voitaisiin erottaa kuoriutumistestiä varten.)

30

TAULUKKO 2

	Kalvo	Pohj.koostumus (paino-%)	Korona	Tarttuvuus (kg/mm)	
5				SURLYN ^R	LDPE
	Esim 9	0,25% AE-APTMS	kyllä	0,047	0,022
	Esim 10	0,25% AE-APTMS	ei	0,051	0,022
	Esim 11	0,50% AE-APTMS	kyllä	0,039	0,026
	Esim 12	0,50% AE-APTMS	ei	0,076	0,024
10	Esim 13	1,00% AE-APTMS	kyllä	0,043	0,022
	Esim 14	1,00% AE-APTMS	ei	0,043	0,023
	Esim 15	1,50% AE-APTMS	kyllä	0,045	0,025
	Esim 16	1,50% AE-APTMS	ei	0,045	0,025
	Esim 17	0,25% APTMS	kyllä	0,057	0,023
15	Esim 18	0,25% APTMS	ei	0,052	0,026
	Esim 19	0,50% APTMS	kyllä	0,040	0,022
	Esim 20	0,50% APTMS	ei	0,056	0,021
	Esim 21	1,00% APTMS	kyllä	0,028	0,022
	Esim 22	1,00% APTMS	ei	0,032	0,023
20	Esim 23	1,50% APTMS	kyllä	0,035	0,030
	Esim 24	1,50% APTMS	ei	0,039	0,023
	Esim 25	Kopolyesteri*	kyllä	0,018	0,008
	Esim 26	Kopolyesteri*	ei	0,004	0,001
	Esim 27	Pohjustamaton	kyllä	0,019	0,018
25	Esim 28	Pohjustamaton	ei	0,002	0,002

* Kalvo, joka oli pohjustettu veteen dispergoituvalla US-patentin 4 493 872 mukaisella kopolyesterillä.

30 PET:n ollessa pohjustamaton tai kopolyesterillä pohjustettu koronakäsittely ennen päällystystä on välttämätön, jotta vähänkään tarttuvuutta saataisiin polyesterikalvon ja SURLYN^R 1652 tai Norchem^R 1014-kalvon välille. Edes koronakäsiteltynä pohjustamattoman ja kopolyesterillä

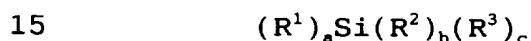
35 pohjustetun PET-kalvon tarttuvuus ei ollut yhtä hyvä

kuin aminosilaanipohjustetun kalvon. Myöskään aminosilaanipohjustetun kalvon koronakäsittely ei ollut välttämätöntä ja tarttuvuuden kannalta se oli yhdentekevää. Tarttuvuus oli hyvä sekä AE-APTMS:lla että APTMS:lla niinkin alhaisilla väkevyyksillä kuin 0,25 paino-%.

Näin ollen on ilmeistä, että keksinnön mukainen pohjustettu kalvo voidaan ekstruusiopäällystää ja ja että ekstruusiopäällystetty laminaatti täyttää keksinnölle aiemmin esitetyt tarkoituksen, tavoitteet ja edut. Vaikka keksintöä on kuvattu sen erityisten suoritustuotojen yhteydessä, on selvää, että monet vaihtoehdot, muunnokset ja muutokset ovat alan ammattilaiselle selviä edellä esitetyn selityksen valossa. Sen vuoksi kaikki tällaiset vaihtoehdot, muunnokset ja muutokset, jotka ovat keksinnön hengen ja piirin mukaisia, luetaan siihen kuuluvaksi.

Patenttivaatimukset

1. Orientoitu polyesterikalvo, jonka ainakin toisella puolella on pohjustekoostumus ja pohjustetulle pinnalle on kiinnittynyt toinen polymeerikerros, t u n -
 5 n e t t u siitä, että toinen polymeerikerros on ekstruusiopäällystetty mainitulle pohjustepäällystetylle pinnalle ja että pohjustekoostumusta on painomäärä, joka on tehokas parantamaan ekstruusiopäällystetyn polymeerin
 10 tarttuvuutta polyesterikalvolle, ja pohjustekoostumus koostuu sellaisen hydrolysoidun aminosilaaniyhdisteen kuivastusta jäännöksestä, jolla on hydrolysoitumattomassa muodossaan kaava



jossa R^1 on ainakin yhden primaarisen aminoryhmän sisältävä funktionaalinen ryhmä, R^2 on hydrolysoituva ryhmä, joka on 1 - 8 hiiliatomia sisältävä alempi alkoksiryhmä, asetoksi-
 20 ryhmä tai halogenidi, ja R^3 on ei-reaktiivinen, hydrolysoitumaton ryhmä, joka on 1 - 8 hiiliatomia sisältävä alempi alkyyli tai fenyyli; ja a on 1 tai suurempi; b on 1 tai suurempi; c on 0 tai suurempi ja $a+b+c=4$.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, t u n -
 25 n e t t u siitä, että hydrolysoituva ryhmä on alkoksiryhmä, joka on valittu metoksi- ja etoksiryhmistä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, t u n -
 n e t t u siitä, että aminofunktionaalinen ryhmä on primäärinen aminoryhmä, diamiini tai triamiini.

30 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, t u n -
 n e t t u siitä, että aminosilaani on N-2-aminoetyyli-3-aminopropyyli-trimetoksisilaani, N-3-aminopropyyli-trimetoksisilaani, 3-aminopropyyli-trietoksisilaani tai N-2-aminoetyyli-2-aminoetyyli-3-aminopropyyli-trimetoksisilaani.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, t u n -
n e t t u siitä, että orientoitu polyesterikalvo on po-
lyeteenitereftalaattia.

5 n e t t u siitä, että kalvo on valmistettu sulaekstrudoi-
malla oleellisesti amorfisen polyesterikalvo ja tämän jäl-
keen orientoimalla kalvo venyttämällä sitä perättäin kah-
teen suuntaan ja lämpökovettamalla kalvo, ja levittämällä
10 pohjustekoostumus kalvolle vesiliuoksena ennen kalvon ve-
nytystä yhteen suuntaan tai yhteen suuntaan venyttämisen
jälkeen mutta ennen venyttämistä ensimmäiseen venytyssuun-
taan nähden kohtisuoraan suuntaan tai kahteen suuntaan ta-
pahtuneen venytyksen jälkeen.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, t u n -
15 n e t t u siitä, että pohjustekoostumusta käytetään kal-
von pinnalla noin $0,49 \times 10^{-6}$ - 98×10^{-6} kg/m² ($0,10 \times 10^{-6}$ -
 20×10^{-6} lbs/ft²) kuivapainona.

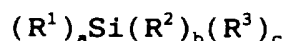
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, t u n -
n e t t u siitä, että pohjustetun kalvon pohjustetulla
20 pinnalla on kerros toista polymeeriä.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen kalvo, t u n -
n e t t u siitä, että polymeeri on ekstruusiopäällystetty
kalvolle.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen kalvo, t u n -
25 n e t t u siitä, että ekstruusiopäällystetty polymeeri on
jokin seuraavista: polyesteri, kopolyesteri, polyeteeni,
eteenikopolymeeri, SURLYN[®], eteenivinyyliasetatti, poly-
vinyylialkoholi tai polyvinyyliasetatti.

11. Menetelmä orientoituneen polyesterikalvon valmis-
30 tamiseksi, joka on ainakin toiselta puolelta päällystetty
toisella polymeerillä, jolloin mainitun polyesterikalvon
ainakin toiselle puolelle levitetään pohjustekoostumusta
ja polyesterikalvon sille puolelle, jolle pohjustekoostu-
musta on levitetty, levitetään toista polymeeriä, t u n -
35 n e t t u siitä, että toinen polymeeri levitetään ekst-

ruusiopäälystyksellä ja että pohjustekoostumusta käytetään painomäärä, joka on tehokas parantamaan ekstruusio-
päälystetyn polymeerin tarttuvuutta polyesterikalvolle, ja
pohjustekoostumus koostuu hydrolysoidusta aminosilaaniyh-
5 disteestä, jolla on hydrolysoitumattomassa muodossaan kaa-
va

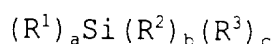


10 jossa R^1 on ainakin yhden primaarisen aminoryhmän sisältävä
funktionaalinen ryhmä, R^2 on hydrolysoituva ryhmä, joka on
1 - 8 hiiliatomia sisältävä alempi alkoksiryhmä, asetoksi-
ryhmä tai halogenidiryhmä ja R^3 on ei-reaktiivinen, hydro-
lysoitumaton ryhmä, joka on 1 - 8 hiiliatomia sisältävä
15 alempi alkyyli tai fenyyli; ja a on 1 tai suurempi; b on 1
tai suurempi; c on 0 tai suurempi ja $a+b+c=4$.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u lisäksi siitä, että hydrolysoitua amino-
silaaniyhdistettä levitetään valmistuslinjalla polyesteri-
20 kalvolle vesipitoisena liuoksena sen jälkeen, kun kalvo on
valettu amorfisena kalvona mutta ennen sen ensimmäistä
venytystä, tai sen jälkeen, kun kalvoa on venytetty yhden
akselin suuntaisesti mutta ennen venytystä toisen akselin
suuntaisesti, tai sen jälkeen kun kalvoa on venytetty kum-
25 mankin akselin suuntaisesti mutta ennen kuin kalvo on kää-
ritetty.

Patentkrav

1. Orienterad polyesterfilm, som åtminstone på ena
sidan har en primersammansättning och ett andra polymer-
skikt är fäst vid den med primer överdragna ytan, k ä n -
n e t e c k n a d av att det andra polymerskiktet är ge-
nom extrusion överdraget på nämnda med primer överdragna
yta och att primersammansättningen föreligger i en vikt-
andel som är effektiv för att förbättra den genom extru-
sion överdragna polymerens adhesion vid polyesterfilmen,
och primersammansättningen består av en torkad återstod av
en sådan hydrolyserad aminosilanförening som i ohydroly-
serad form har formeln



där R^1 är en funktionell grupp med åtminstone en primär
aminogrupp, R^2 är en hydrolyserbar grupp som är en lägre
alkoxigrupp med 1 - 8 kolatomer, en acetoxigrupp eller en
halogenid, och R^3 är en icke-reaktiv, ohydrolyserbar grupp,
som är en lägre alkyl med 1 - 8 kolatomer eller en fenyl;
och a är lika med eller större än 1; b är lika med eller
större än 1; c är lika med eller större än 0 och
 $a + b + c = 4$.

2. Film enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k -
n a d av att den hydrolyserbara gruppen är en alkoxigrupp
vald bland metoxi- och etoxigrupper.

3. Film enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k -
n a d av att den aminofunktionella gruppen är en primär
aminogrupp, diamin eller triamin.

4. Film enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k -
n a d av att aminosilanet är N-2-aminoetyl-3-aminopropyl-
trimetoxisilan, N-3-aminopropyltrimetoxisilan, 3-aminopro-
pyltriethoxisilan eller N-2-aminoetyl-2-aminoetyl-3-amino-
propyltrimetoxisilan.

5. Film enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k -
n a d av att den orienterade polyesterfilmen är av poly-
etentereftalat.

5 6. Film enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k -
n a d av att filmen är framställd genom smältextrudering
av en väsentligen amorf polyesterfilm och därefter orien-
tering av filmen genom successiv sträckning av densamma i
två olika riktningar och värmehärdning av filmen, och ge-
nom att en primersammansättning appliceras på filmen som
10 en vattenlösning innan filmen sträcks i en riktning eller
efter att filmen sträckts i en riktning men innan den
sträcks i en mot den första sträckriktningen vinkelrät
riktning eller efter att den sträckts i två riktningar.

15 7. Film enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k -
n a d av att primersammansättningen används på filmens
yta i en torrviikt på $0,49 \times 10^{-6} - 98 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^2$ ($0,10 \times 10^{-6} - 20 \times 10^{-6} \text{ lbs/ft}^2$).

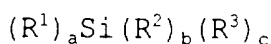
20 8. Film enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k -
n a d av att den med primer överdragna filmens primeryta
har ett skikt av en andra polymer.

9. Film enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k -
n a d av att polymeren är överdragen på filmen genom ext-
rusion.

25 10. Film enligt patentkrav 9, k ä n n e t e c k -
n a d av att den genom extrusion överdragna polymeren är
en av följande: polyester, kopolyester, polyeten, etenko-
polymer, SURLYN^R, etenvinylacetat, polyvinylalkohol eller
polyvinylacetat.

30 11. Förfarande för framställning av en orienterad
polyesterfilm, vilken på åtminstone ena sidan är överdra-
gen med en andra polymer, varvid en primersammansättning
appliceras åtminstone på ena sidan av nämnda polyesterfilm
och på den sida av polyesterfilmen på vilken primersamman-
sättningen applicerats appliceras en andra polymer,
35 k ä n n e t e c k n a t av att den andra polymeren appli-

ceras medelst extrusionsöverdragning och att primersammansättningen används i en viktandel som är effektiv för att förbättra den genom extrusion överdragna polymerens adhesion vid polyesterfilmen, och primersammansättningen består av en hydrolyserad aminosilanförening som i ohydrolyserbar form har formeln



10 där R^1 är en funktionell grupp med åtminstone en primär aminogrupp, R^2 är en hydrolyserbar grupp som är en lägre alkoxigrupp med 1 - 8 kolatomer, en acetoxigrupp eller en halogenid, och R^3 är en icke-reaktiv, ohydrolyserbar grupp, som är en lägre alkyl med 1 - 8 kolatomer eller en fenyl;
15 och a är lika med eller större än 1; b är lika med eller större än 1; c är lika med eller större än 0 och $a + b + c = 4$.

12. Förfarande enligt patentkrav 11, dessutom
k ä n n e t e c k n a t av att den hydrolyserade aminosilanföreningen appliceras på en polyesterfilm på en tillverkningslinje i form av en vattenhaltig lösning efter att
20 filmen gjutits som en amorf film, men före dess första sträckning, eller efter det att filmen sträckts i en axelriktning men innan den sträckts i den andra axelriktningen, eller efter det att filmen sträckts i båda axelriktningar men innan den lindats.