



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 6,8643

C (45) Patentti myönnetty 10 10 1985
Patent meddelat

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 L 27/08, C 08 J 5/18, 7/04,
B 29 D 9/00, B 32 B 27/08

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	773215
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	27.10.77
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	27.10.77
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	28.04.79
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.06.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet

(71) Mobil Oil Corporation, 150 East 42nd Street, New York, New York 10017,
USA(US)

(72) Robert Henry Steiner, Rochester, New York, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä vinylideenikloridikopolymeerilla tai sen seoksilla päällystetyn polypropeenikalvon valmistamiseksi - Förfarande för framställning av polypropylenfilm, som belagts med en vinylidenkloridkopolymer eller blandningar därav

Esillä oleva keksintö koskee päällystämistä seoksilla, jotka sopivat kerrostettaviksi kalvoalustoille kuten kestonuovikalvoille, esimerkiksi polyolefiinikalvoille kuten polyetyleni-, polypropyleeni-, polybuteeni- ja näiden kopolymeerien kalvoille ja sen tapaisille, jolloin tällaisten päällystettyjen kalvojen eräät ominaisuudet paranevat. Erityisesti päällystämättömillä polyolefiinikalvoilla kuten esimerkiksi orientoiduilla polypropyleenikalvoilla on äärimmäisen ahdas kuumasauausalue, niin että tällaisilla päällystämättömillä kalvoilla on taipumus menettää orientointinsa ja kutistua, kun näitä kalvoja yritetään kuumasautaa. Esillä olevassa keksinnössä käytetyt päällystysseokset, tällaiselle alustakalvolle kerrostettuina, parantavat kalvon kuumasauausominaisuuksia laajentamalla kuumasauausaluetta ja alentamalla tyydyttävien saumojen aikaansaamiseen tarpeellista kuumasauaus-minimilämpötilaa. Lisäksi esillä olevan keksinnön mukaiset päällystysseokset parantavat niillä päällystettyjen kalvojen kaasujen ja höyryjen pitävyyttä. Päällystetyillä kalvoilla on erinomaiset optiset ominaisuudet ja niitä voidaan helposti kuumasautaa muihin kalvoihin kuten polymeeripäällysteisiin sellofaanikalvoihin ja sen tapaisiin.

Ennestään on tunnettua, että multipolymeereja, joille tunnusomaista on suuri vinylideenikloridipitoisuus, voidaan edullisesti käyttää kestopuovikalvojen kuten esimerkiksi orientoitujen polypropyleenikalvojen päällysteinä. Niin kuin edellä on mainittu, nämä päällysteet vaikuttavat kuumasaumattavuutta parantavasti, antavat erinomaiset optiset ominaisuudet ja parantavat kaasujen ja höyryjen pitävyyttä sekä kuumasaumattavuutta esimerkiksi päällystettyyn sellofaaniin.

Menneisyydessä näitä päällystysseoksia on kerrostettu kalvoalustoille käyttäen kahta pää-päällystysmenetelmää: (1) kerrostamalla runsaasti vinylideenikloridia sisältävän multipolymeerin liuosta sopivassa orgaanisessa liuottimessa, ja (2) päällystämällä käyttäen dispersiota eli lateksia, jossa on vedessä erillisiä, kooltaan karkeasti 0,01-1 mikronin läpimittaisia polymeerihiukkasia, jotka on stabiloitu pinta-aktiivisilla agensseilla.

Orgaanisella liuottimella päällystämisen, so. liuos-päällystysmenetelmän pääasiallisena etuna on päällystyskalvon muodostuksen helppous. Koska polymeerit ovat monomolekulaarisesti dispergoituina sopivaan liuottimeen, muodostuu yhtenäisiä kalvoja, so. päällysteitä, joissa on verraten niukasti aukkoja ("neulanreikiä") molekyylien sekoittuessa toisiinsa liuottimen kuivatuksen aikana haihtuessa. Tämän liuos-päällystysmenetelmän varjopuoletkin ovat kuitenkin monet ja monenlaiset. Sopivat orgaaniset liuotinjärjestelmät runsaasti vinylideenikloridia sisältäviä multipolymeereja varten ovat verraten kalliita ja varsin tulenarkoja. Liuottimen talteenottojärjestelmät ovat välttämättömiä näiden päällystysjärjestelmien käytön taloudellisuuden kannalta. Lisäksi, ellei käytetä hyvin pienimolekyyllisiä polymeereja, voidaan käyttää vain laimeita, so. noin 20 % liuoksia, niiden käsittelyongelmien johdosta, joihin muuten törmätään suurimolekyyllisiä, visköösejä polymeeriliuoksia käytettäessä. Lisäksi runsaasti vinylideenikloridia sisältävillä multipolymeereillä on taipumus pidättää liuottimia sitkeästi, niin että ne vaativat pitkiä kuivatusaikoja, paitsi päällysteen ollessa äärimmäisen ohut. US-patenttijulkaisussa n:o 3 397 079 selitetään erään orgaanisen liuotinpäällystysmenetelmän käyttö tämän tyyppistä multipolymeerijärjestelmää varten.

Jälkimmäisenä mainittu päällystysjärjestelmätyyppi, so. vesidis-

persio- eli lateksipäällystysjärjestelmä, on selitetty US-patenttijulkaisussa n:o 3 459 582. Määritelmän mukaan lateksi on pallomais-ten polymeerihiukkasten, joiden läpimitta on noin 0,01 mikronista noin 1,0 mikroniin, vesidispersio. Kalvoalustojen päällystykseen käytetyt lateksi-päällystysjärjestelmät koostuvat yleensä noin 50 - noin 60 %:sta kiintoainetta, jolloin noin 2-3 % kiintoaineesta on kostutus- ja suspendoimisagensseja. Kerrostettua päällystettä kuivatettaessa vesi haihtuu ja hiukkaset sulautuvat yhteen kosketuspinoistaan. Tämän lateksipäällystysmenetelmän luonteen mukaisesti sillä voidaan saada vain verraten paksuja päällysteitä. Kääntäen, kun lateksijärjestelmästä yritetään kerrostaa verraten ohuita päällysteitä, so. paksuudeltaan suuruusluokkaa 0,0013 mm tai alle, päällysteelle on tavallisesti tunnusomaista se, että siinä on pieniä aukkoja eli neulanreikiä, ja lisäksi on käytettävä taloudellisesti kannattamatonta pitkää kuivatusaikaa. Lisäksi tavallisesti, yhdenmukaisen dispersion saavuttamisen vaikeuden johdosta, ei käy päinsä lisätä lateksi-päällystysjärjestelmään merkitseviä määriä modifioivia ainesosia kuten esimerkiksi kuumaliuku-lisäaineita ym. polymeerejä.

Esillä olevan keksinnön mukaan hakija on pystynyt voittamaan ennestään tunnettujen päällystysjärjestelmien edellä käsiteltyt haitat kehittämällä uudenlaista multipolymeerihartsia. Keksintö koskee seoksen päällystysmenetelmää, jossa seos voidaan kerrostaa kestopuovalustoille käyttämättä orgaanisia liuottimia tai turvautumatta vesipitoisiin lateksidispersioihin. Yleisesti sanottuna hakija on todennut, että syntetisoimalla multipolymeeri, joka sisältää: suurimpana ainesosanaan vinylideenikloridia; jotakin kopolymeroitavissa olevaa hapanta monomeeria kuten metakryylihappoa tai metakryylihapon ja akryylihapon seosta, joka sisältää enimmäkseen, so. vähintään 50 paino-% metakryylihappoa; ja jotakin sellaista monomeeria kuin esim. jotakin alkyliakrylaattia, -metakrylaattia tai akrylonitriiliä, ennestään tunnettujen päällystysjärjestelmien varjopuolet voidaan poistaa. Multipolymeeri, joka voidaan valmistaa lateksina, emulsiopolymerointimenetelmää käyttäen, voidaan muuttaa polymeerin vesiliuokseksi lisäämällä siihen ammoniakin vesiliuosta. Joskin runsaasti vinylideenikloridia sisältävät polymeerit ovat epästabiileja ammoniakin vesiliuoksen läsnäollessa voimakkaan kloorivedyn luovutustaipumuksensa vuoksi, hakija on todennut, että rajoittamalla ammoniakin määrä noin 75 %:iin multipolymeerin happaman komponentin neutraloimiseen

teoreettisesti tarvittavasta määrästä, voidaan kerrosta erinomaisia päällysteitä kalvoalustoille ja kuivattaa ne olennaisesti ilman värivikojen esiintymistä.

Tarkemmin sanottuna hakijan uudenlaiset päällystysseokset, jotka, niin kuin edellä on selitetty, erityisesti sopivat polyolefiini-alustojen, kuten orientoitujen polypropyleenialustojen päällystykseen, sisältävät kalvon muodostuskomponenttina hartsia, joka koostuu olennaisesti sekapolymeerista, joka sisältää (a) noin 5- noin 15 paino-% jotakin α - β -monoetyleenisesti tyydyttämätöntä happoa, joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat metakryyli-happo ja metakryylihapon ja akryylihapon seokset, joissa metakryylihappoa on vähintään noin 50 paino-% seoksen kokonais-painosta; (b) noin 50-85 paino-% vinylideenikloridia; ja (c) noin 5 - noin 45 paino-% jotakin alkyliakrylaattia kuten esimerkiksi metyyliakrylaattia, etyyliakrylaattia, butyyliakrylaattia tms., joista alkyliakrylaateista metyyliakrylaatti on ensisijainen.

Esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän multipolymeeriseosten karakterisoimiseksi selvemmin, seuraavassa selitetään ne monomeerikomponenttien erityistyyppit, joita käytetään multipolymeeriseosten valmistukseen.

1. Vinylideenikloridi-(VCl₂)-monomeerikomponentti

On todettu, että multipolymeeriseosten vinylideenipitoisuuksia voidaan, niin kuin edelläkin on jo selitetty, vaihdella noin 50:sta noin 85 paino-%:iin multipolymeerin kokonaispainosta laskettuna. Eri suuria määriä vinylideenikloridia sisältävillä multipolymeereilla päällystettyjen peruskalvojen hapen läpäisyn määrä on kääntäen verrannollinen multipolymeerin vinylideenikloridipitoisuuteen. Pakkaussovellutuksissa, joissa toivotaan verraten hyviä läpäisemättömyysarvoja, vaaditaan päällystyspolymeeri, joka sisältää vähintään noin 80 % vinylideenikloridia. Toisaalta multipolymeerin vinylideenikloridipitoisuus voi olla niinkin alhainen kuin noin 50 %. Tällaisilla päällysteillä saadaan päällystetylle kalvolle hyvä kuumasaumauslujuus, ja vaikka hapen läpäisemättömyys ei olekaan yhtä hyvä kuin enemmän vinylideenikloridia sisältävien multipolymeerien tapauksessa, läpäisemättömyys on silti paljon parempi kuin päällystä-

mättömällä alustakalvolla kuten esimerkiksi päällystämättömällä orientoidulla polypropyleenilla.

2. Hapan monomeerikomponentti

On toivottavaa pysyttää happaman monomeerin pitoisuus hakijan multipolymeeriseoksissa sillä minimitasolla, joka on tarpeen saadun polymeerin saattamiseksi ammoniakki liukoiseksi. On todettu, että jos happopitoisuus on huomattavasti korkeampi kuin tarpeellinen minimi, multipolymeerin ammoniakki-vesiliuoksen viskositeetti tulee liian korkeaksi jotta näitä päällysteitä voitaisiin kerrostaa tavanomaisilla menetelmillä kuten esimerkiksi syväpainopäällystyksellä, ja lisäksi kalvoalustalla olevan kuivan päällysteen kosteusherkeyys kärsii. On todettu, että multipolymeeriseosten optimi happopitoisuus vaihtelee riippuen vinylideenikloridi-monomeerin määrästä multipolymeerissa ja kolmannen monomeerikomponentin kuten esimerkiksi multipolymeerin alkyliakrylaattikomponentin luonteesta. Hakija on todennut, että kun kolmantena monomeerikomponenttina käytetään metyyliakrylaattia (MA), seuraavat multipolymeerin happopitoisuuden vaihtelualueet johtavat tyydyttäviin päällystysseoksiin.

<u>Vinylideenikloridi- pitoisuus</u>	<u>Happopitoisuus</u>
50 %	5 - 9 %
65 %	6 - 12 %
80 %	7 - 15 %

Niin kuin edellä jo on selitetty, multipolymeerin happo-osana voidaan käyttää joko metakryylihappoa tai metakryylihapon ja akryylihapon seoksia. Jälkimmäisen tapauksen osalta on todettu, että tällaisia seoksia käytettäessä akryylihapon (AA) pitoisuus painon mukaan ei saa olla suurempi kuin metakryylihapon pitoisuus painon mukaan. Hakija on todennut, että jos happo-osuus koostuu joko pelkästään akryylihaposta tai akryylihapon ja metakryylihapon (MAA) sellaisista seoksista, joissa akryylihappoa on yli 50 paino-% saatu multipolymeeri ei ole täysin liukoinen ammoniakkiveteen.

3. Akrylaattimonomeerikomponentti

Keksinnön mukaisen menetelmän multipolymeeriseoksissa akrylaattimonomeeria käytetään parantamaan saadun päällysteen kuumasaumattavuutta. Niinpä hakija on todennut, että multipolymeerillä, joka sisältää 85 paino-% vinylideenikloridia (VCl_2) ja 15 paino-% metakryylihappoa (MAA),

kerrostettuna kestopuovikalvoalustalle saavutetaan pienimmät hyväksyttävät kuumasaumausarvot, sen sijaan että multipolymeerilla, joka sisältää 80 % vinylideenikloridia, 10 % metakryylihappoa ja 10 % metyyliakrylaattia saadaan paremmat kuumasaumausarvot. Useita alkyliakrylaattimonomeereja voidaan käyttää multipolymeerin alkyliakrylaattikomponentteina, niiden joukossa sellaisia alkyliakrylaatteja kuin esimerkiksi metyyli-, etyyli-, butyyli-, isobutyyli- ja oktyyliakrylaatteja. Metyyliakrylaatti (MA) on kuitenkin todettu sopivimmaksi alkyliakrylaatiksi keksinnön mukaisissa päällystysseoksissa.

Sopivimmiksi alkyliakrylaattikomponentin pitoisuuksiksi multipolymeeri-päällystysseoksissa on todettu arvot väliltä noin 5 paino-% - noin 45 paino-% ja mieluummin noin 5-20 paino-% laskettuna multipolymeerin kokonaispainosta.

4. Multipolymeerin molekyyli-paino

Verraten paljon kiintoainetta sisältävän edellä selitettyjen multipolymeerien ammoniakivesiliuoksen valmistamiseksi, jolla on tyydyttävä viskositeetti päällystystoimia varten, on toivottavaa säätää niiden molekyyli-painoa sisällyttämällä polymerointiseokseen ketjunmuuntoagensseja. Vanhastaan tunnettuja ketjunmuuntoagensseja ovat mm. alkyylimerkaptaanit, 2-merkaptotetikkahapon esterit, halogenoidut hiilivedyt ym. aineet, joita on selitetty esimerkiksi teoksessa Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishing Co., N.Y.C., Vol. 3, pp. 575-610 (1965). Etyylimerkaptoasetatti on todettu erityisen sopivaksi ja sitä voidaan sisällyttää polymerointiseokseen suhteessa 0,05-1,50 % monomeerien määrästä laskettuna. Tarkemmin sanottuna suhteet 0,1:sta 1,0%:iin ovat tehokkaita. Näin saatujen multipolymeerien luontaiset viskositeetit, mitattuina tetrahydrofuraaniliuoksessa 25°C:ssa, ovat alle noin 0,50.

5. Päällystyslisiä aineiden sekoittaminen perus-multipolymeeriin

Edellä käsiteltyjen polymeerien ammoniakkivesiliuoksiin on suotavaa sekoittaa erityisiä lisäaineita käyttökelpoista pakkauskalvoa varten tarpeellisen ominaisuuksien tasapainon saavuttamiseksi.

Niin kuin alalla tunnettua on, kalvojen päällystysseoksissa voidaan käyttää vahoja. Erityisen sopivia ovat vahat, joiden sulamispisteet ovat 55°C:n ja 100°C:n välillä. Laaja valikoima tällaisia vahoja on todettu sopiviksi kuten esimerkiksi mikrokiteiset hiilivetyvahat, kandelillavahat, paraffiinivaha, mehiläisvaha, karnaubavaha, japaninvaha, montaanivaha yms, ja synteettiset vahat kuten hydrattu risiiniöljy, klooratut hiilivetyvahat, pitkäketjuiset rasvahappoamidit ym. Kun näissä päällystysseoksissa käytetään karnaubavahaa, on todettu, että noin 2 - noin 10 paino-osaa laskettuna multipolymeerin kokonaispainosta voidaan edullisesti käyttää vesidispersiön muodossa, jossa keskimääräinen hiukkaskoko on noin 0,1 mikroni. Erityisen sopivaksi vahahiukkasten pitoisuudeksi on todettu 5 osaa 100 polymeeriosaa kohti.

Esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän multipolymeeriseokset, jotka sisältävät verraten suuria määriä, so. suuruusluokkaa noin 75 %:sta noin 85 paino-%:iin vinylideenikloridia, johtavat päällystettyihin kalvoihin, joilla on hyvät kitkaominaisuudet, so. kalvoihin, joiden kitkakerroin ei ole niin suuri, että se tekisi kalvot sopimattomiksi automaattiseen pakkauskalustoon. On kuitenkin todettu tietyissä tapauksissa edulliseksi lisätä pieniä määriä hienojakoisia liukenevattomia aineita tällaisten päällystettyjen kalvojen kitkakertoimen edelleen alentamiseksi niihin alhaisiin arvoihin, jotka ovat tarpeen nopeakäyntisissä pakkaustoimissa. Noin 0,1:sta noin 1,0 %:iin polymeeristä laskettuna hienojakoista ainesta kuten talkkia, kaoliinia, polyvinyylikloridihartsia, piihappoa, kiillettä ja sen tapaista voidaan käyttää. Hakija on todennut, että suositeltava on seos, joka

sisältää noin 0,25 % polymeeristä laskettuna talkkia, jonka keskimääräinen hiukkasläpimitta on noin 2 mikronia.

Seuraava esimerkki havainnollistaa erästä spesifistä emulsio-polymerointimenetelmää, jota voidaan käyttää keksinnön mukaisen menetelmän uudenlaisten multipolymeeri-päällysteseosten valmistukseen.

Esimerkki 1

2000 ml:n kolvi, joka oli varustettu hämmentimellä, lämpömittarilla, jäädyttimellä, kaasunsyöttöputkella ja kalibroidulla tiputussuppilolla, panostettiin 1200 g:lla demineraloitua vettä ja 3,0 g:lla puhdistettua natriumdodekyylisulfaattia. Kolviin johdettiin hitaasti typpeä, hämmentäen, samalla kun vesiliuos lämmitettiin noin 50°C:een. Seuraavat aineet sekoitettiin ja pantiin tiputussuppiloon.

(a)	vinylideenikloridia	480 g
(b)	metyyliakrylaattia	60 g
(c)	metakryylihappoa	60 g
(d)	etyylimerkaptoasetaattia	3,3 g

Lämmitystä jatkaen vesipitoiseen järjestelmään lisättiin 1,8 g ammoniumpersulfaattia. Kun tämä oli täysin liuennut, lisättiin 0,9 g natriumbisulfiittia. Kun lämpötila saavutti 55°C, typen syöttö keskeytettiin ja monomeeriseosta alettiin lisätä hitaasti, jatkuvasti. Lämpöä lisättiin niin, että reaktiolämpötila saatiin pysytetyksi noin $55 \pm 1^\circ\text{C}$:ssa, kohtuullisesti palauttaen. Lisäysnopeus noin 100 g/h todettiin tyydyttäväksi. Kun kaikki monomeeri oli lisätty, hämmennystä ja lämmitystä jatkettiin 1 tunti, jolloin lämmitys keskeytettiin ja seoksen annettiin jäähtyä huoneen lämpötilaan. Lateksi siivilöitiin karkean suotimen läpi isojen esikoaguloituma-hiukkasten poistamiseksi. Tuotteen kiintoainepitoisuus oli noin $32,5 \pm 0,5$ % ja sillä oli opaloiva, juokseva ulkonäkö. Kun pieni määrä lateksia sekoitettiin yhtä suureen tilavuuteen 6 %:sta ammoniakivettä ja lämmitettiin noin 60°C:een, saatiin kirkas, kellertävä, visköösi liuos. Huoneen lämpötilassa kuivatetun lateksierän rajaviskositeetti oli noin 0,17, mitattuna tetrahydrofuraani-liuoksessa 25°C:ssa.

Seuraavassa taulukossa I esimerkin 1 mukaan valmistettuun multipolymeeriin, so. multipolymeeriin, jossa oli 80 paino-% VCl_2 , 10 paino-% MA ja 10 paino-% MAA ja jonka rajaviskositeetti oli 0,17,

sekoitettiin 5 % karnaubavahaa ja 0,25 % talkkia ja se kerrostettiin ammoniakkiliuoksena kaksiakselisesti orientoidun, likimäärin 0,02 mm paksuisen polypropyleenikalvon pinnalle. Orientoidun kalvon pinnalle oli suoritettu tavanomainen koronapurkauskäsittely ja siihen oli imeytetty kaupassa saatavissa olevaa, käsiteltyä polyolefiinikalvoa varten tarkoitettua vesipohjaista liima-ainetta, josta sen valmistaja käyttää nimeä Accobond 1094 ja joka on ristiliitetty akryyliyhdiste. Liima-ainetta käytettiin n. 0,15 g neliometriä kohti.

Päällysteen pintapainon vahtelut saatiin aikaan tavanomaisilla päällystysmenetelmillä, esimerkiksi vaihtelemalla päällystysseoksen kiintoainepitoisuutta 15:sta 25 %:iin ja käyttämällä kennokooltaan erilaisia syväpaino-kerrostusteloja.

Päällystettyjä kalvonäytteitä kuumasaumattiin toisiinsa käyttämällä sekä pienpainekuumasaumausta että ryppykuumasaumausta. Pienpaine-kuumasaumat ja ryppykuumasaumat tehtiin seuraavasti:

Pienpainekuumasaumaustesti

Pienpainekuumasaumaustesti on suunniteltu simuloimaan niitä olosuhteita, joissa kalvot joutuvat saumatuiksi tyypillisessä pakkauskonessa. Kalvoista leikataan 2,5 x 25 cm:n kokoisia liuskoja niin, että pituussuunta on kalvon konesuunnassa. Kaksi kalvoliuskaa sovitetaan päällekkäin niin, että niiden päällystetyt pinnat tulevat kosketukseen, ja pannaan kuumasaumauskoneeseen, jossa on yksi liikutettava kuumasaumauslaatta. Käyntiin saatettuna kuumennettu laatta nousee, tullen kosketukseen kalvoyhdistelmän alasivun kanssa, ja nostaa sen yläpuolella olevaa painoa vasten säädettäväksi ajanjaksoksi. Käytetty paino on n. 18 g/cm² ja kosketusaika on 2 sekuntia. Kuhunkin kalvoliuskaan tehdään viisi erillistä saumaa. Neljän tunnin konditionoinnin jälkeen 24°C:ssa ja 50 % relatiivisessa kosteudessa lujuudet määritetään panemalla kalvon vapaat päät Suter-testauskoneen leukoihin ja kuorimalla saumat auki n. 50 cm:n minuuttivauhdilla. Maksimivoima grammoissa merkitään muistiin kuumasaumalujuutena.

Ryppykuumasaumat

Ryppysaumatesti on tarkoitettu simuloimaan pusseja muodostaessaan ne täyttävissä pussintekokoneissa esiintyviä olosuhteita. Kaksi kuumennettua, ryppypintaista laattaa tuodaan vastakkain n. 70 g cm² kohti suuruisella ilmanpaineella kalvoliuskojen molemmin puolin, 3/4 sekunnin ajaksi ja viedään sitten erilleen. Saumojen testaus suoritetaan kuten edellä.

TAULUKKO I

päällysteen pinta-alapaino g/m ² /sivu	Pienpainekeumasaumaus (1,7 kPa, 2 sek)			Ryppykeumasaumaus (69 kPa, 3/4 sek)		
	99°C	110°C	121°C	99°C	110°C	121°C
Esimerkit						
(1)	0,89	6,7 g/cm	55 g/cm	78 g/cm	101 g/cm	124 g/cm
(2)	1,23	5,1 "	48 "	85 "	111 "	130 "
(3)	1,35	5,1 "	64 "	94 "	126 "	140 "
(4)	1,64	9,8 "	66 "	104 "	117 "	134 "
(5)	2,17	3,2 "	55 "	96 "	134 "	165 "
(6)	2,63	11 "	60 "	107 "	143 "	158 "
(7)	3,07	5,5 "	57 "	135 "	169 "	197 "

Esimerkissä 1 selitetty emulsiopolymerointimenettely toistettiin paitsi että kolmantena monomeerina käytettiin metyyliakrylaatin sijasta etyyliakrylaattia. Tulokset tyypillisistä päällystetyistä kalvoista, joiden päällystepintapainot vaihtelivat, on esitetty taulukossa IA.

TAULUKKO IA

Päällysteen pinta-alapaino $\frac{\text{g}}{\text{m}^2/\text{sivu}}$	Pienpainekeuumausaumus (1,7 kPa, 2 sek)			Ryppykeuumausaumus (69 kPa, 3/4 sek)		
	99°C	110°C	121°C	99°C	110°C	121°C
	g/cm	g/cm	g/cm	g/cm	g/cm	g/cm
1,24	2,7	16	58	79	121	153
1,60	3,5	22	62	80	133	163
2,74	2,7	36	72	107	134	158
3,03	2,0	47	82	105	128	164

Esimerkissä 1 selitetty menettely toistettiin, paitsi että käytettiin seuraavaa monomeeriseosta:

		<u>Paino-%</u>
Vinylideenikloridia	480 g	80
n-butyyliaakrylaattia	48 g	8
metakryylihappoa	72 g	12

Tulokset tyypillisistä päällystetyistä kalvoista on esitetty seuraavassa taulukossa IB.

TAULUKKO IB

Päällysteen pinta-alapaino $\text{g/m}^2/\text{sivu}$	Pienpainekeuumausaumas (1,7 kPa, 2 sek)			Ryppykeuumausaumas (69 kPa, 3/4 sek)		
	99°C	110°C	121°C	99°C	110°C	121°C
1,57	0,79 g/cm	24 g/cm	67 g/cm	55 g/cm	77 g/cm	105 g/cm
2,56	3,9 "	43 "	81 "	83 "	126 "	150 "

Niin kuin edellä olevista taulukoista I, IA ja IB näkyy, lujia kuumasaumojia voidaan saada käyttämällä esillä olevan keksinnön mukaisen päällystysseoksen erilaisia spesifisiä sovellutusmuotoja verraten alhaisina päällysteen pinta-alapainoina, so. jopa niin alhaisina kuin n. 0,89 g sivun neliömetriä kohti. Koska multipolymeeri oli täysin liukoinen väkevään ammoniakkiveteen, voitiin käyttää lateksipäällystystekniikan sijasta liuospäällystystekniikkaa, minkä ansiosta saatiin hyvin alhaisilla päällysteen pinta-alapainoilla yhtenäisiä päällysteitä, joilla oli erinomaiset kuumasaumausominaisuudet, niin kuin taulukosta I näkyy.

Seuraavassa taulukossa II kaupasta saatavissa olevaan VCl_2 -pohjaiseen lateksiin, joka ei sisältänyt mitään hapanta monomeerikomponenttia ja josta sen valmistaja käyttää nimitystä lateksi CX2139, sekoitettiin 5 % karnaubavahaa ja 0,5 % natriumoleaattia, ja 0,8 % kostutusagenssia, josta sen valmistaja käyttää nimitystä Igepal CO-630 lisättiin kostutusagenssina. Tätä vesipitoista lateksia, joka ei ollut liukoinen väkevään ammoniakkivesiliuokseen, kerrostettiin kaksiakselisesti orientoidun polypropyleeniperuskalvon pinnalle, joka kalvo oli samaa peruskalvoa kuin taulukossa I käytettiin.

TAULUKKO II

päällysteen pinta-alapaino g/m ² /sivu	Pienpainekeuumausaumus (1,7 kPa, 2 sek)			Ryppykeuumausaumus (69 kPa, 3/4 sek)		
	99°C	110°C	121°C	99°C	110°C	121°C
0,12*	-	-	-	-	-	-
0,17*	-	-	-	-	-	-
0,20	3,2 g/cm	14 g/cm	52 g/cm	47 g/cm	104 g/cm	123 g/cm
0,24	3,2 "	39 "	46 "	72 "	88 "	108 "
0,26	10,6 "	60 "	92 "	107 "	143 "	157 "
0,31	5,1 "	78 "	102 "	127 "	144 "	175 "

*Hyvin samea, epäyhtenäinen päällyste kalvon pinnalla.

Niin kuin edellä olevassa taulukossa II esitetyistä tuloksista näkyy, yritettäessä muodostaa tyydyttävä päällyste käyttäen vesipitoista lateksia ei pystytty saamaan aikaan yhtenäisiä kirkkaita päällysteitä päällysteen pinta-alapainon ollessa alle noin 2 g sivun neliömetriä kohti, ja kuumasaumalujuudet olivat huonot päällysteen pinta-alapainon ollessa alle noin 2,3 g sivun neliömetriä kohti.

Seuraavassa taulukossa III valmistettiin, käyttäen US-patenttijulkaisussa 3 397 163 selitettyä polymerointimenetelmää multipolymeeri, joka oli 80 % vinylideenikloridia, 20 % metyyliakrylaattia ja 4 % akryylihappoa sisältävä multipolymeeridispersio. Tähän vesidispersioon sekoitettiin karnaubavahadisversiota niin paljon, että vahan kiintoaine tuli olemaan 5 % multipolymeerin kiintoaineen kokonaispainosta. Tämä multipolymeeridispersio ei ollut liukoinen väkevään ammoniakiveteen ja kerrostettiin sen vuoksi vesilateksina kaksiakselisesti orientoidun polypropyleeniperuskalvon pinnalle, joka kalvo oli samaa peruskalvoa kuin taulukossa I käytetty kalvo.

TAULUKKO III

Päällysteen pinta-alapaino g/m ² /sivu	Pienpainekeumasaumaus (1,7 kPa, 2 sek)			Ryppykuumasaumaus (69 kPa, 3/4 sek)		
	99°C	110°C	121°C	99°C	110°C	121°C
0,97	0 g/cm	2,0 g/cm	11 g/cm	24 g/cm	56 g/cm	105 g/cm
1,21	0 "	1,2 "	16 "	20 "	64 "	122 "
1,38	0 "	0 "	3,9 "	17 "	50 "	103 "
1,66	9,4 "	48 "	118 "	63 "	134 "	155 "
2,19	4,3 "	53 "	114 "	69 "	140 "	185 "
3,26	8,3 "	57 "	126 "	87 "	159 "	200 "

Niin kuin edellä olevassa taulukossa III esitetyistä tuloksista näkyy, yhtenäisiä päällysteitä pystyttiin saamaan aikaan verraten alhaisilla päällysteen pinta-alapainoilla, mutta kuumasaumoja ei pystytty saamaan aikaan kohtuullisilla kuumennuslämpötiloilla kuten noin 121°C :lla, kun päällysteen pintapainot olivat alle noin 1,5 g sivun neliömetriä kohti. Ilmeistä on, että jotta tällaisia päällysteitä voitaisiin kaupallisesti taloudellisesti sovelluttaa pakkauskalvoihin, on toivottavaa käyttää niin alhaista päällysteen pintapainoa kuin mahdollista ja saavuttaa tyydyttäviä kuumasaumoja niin alhaisilla lämpötiloilla kuin mahdollista.

Näin ollen niistä tuloksista, jotka on esitetty edellä olevissa taulukoissa, käy ilmeiseksi, että hakija on nyt kehittänyt vinylideenikloridipohjaisen multipolymeeri-päällystyjärjestelmän, joka voidaan kerrostaa kalvoalustoille ammoniakkivesiliuoksena niin, että kalvoalustoille saadaan erinomaiset alhaislämpötilaiset kuumasaumausominaisuudet päällysteen pinta-alapainon minimiarvoilla.

Niin kuin seuraavasta taulukosta IV näkyy, valmistettiin joukko esillä olevan keksinnön mukaisia uudenlaisia multipolymeeri-päällystysseoksia käyttäen edellä olevassa esimerkissä 1 selitettyä emulsiopolymerointitekniikkaa. Vinylideenikloridin, metyyliakrylaatti- ja happokomponenttien paino-%-suhteita tässä multipolymeerissä vaihdeltiin tällaisten vaihteluiden vaikutuksen kuumasaumausominaisuuksiin havainnollistamiseksi. Näitä multipolymeerejä kerrostettiin orientoitujen polyolefiinikalvojen pinnalle, jotka olivat samoja kalvoja kuin edellä olevassa taulukossa I käytettiin. Niin kuin taulukosta IV näkyy, näillä multipolymeeri-päällystysseoksilla saavutettiin erinomaiset kuumasaumausominaisuudet siinäkin tapauksessa että multipolymeerin vinylideenikloridipitoisuutta vaihdeltiin vaihtelualueella 50 paino-%:sta noin 85 paino-%:iin.

68643

TAULUKKO IV

Koostumus				päällysteen pinta-alapaino		Pienpainekeumasaumaus (1,7 kPa, 2 sek)			Ryppykeumasaumaus (69 kPa, 3/4 sek)			
VC	MA	MAA	AA	g/m ²		99°C	110°C	121°C	99°C	110°C	121°C	
50	40	6,7	3,3	1,32		75 g/cm	127 g/cm	146 g/cm	118 g/cm	127 g/cm	168 g/cm	
65	26	6	3	1,41		61 "	96 "	134 "	108 "	116 "	140 "	
75	15	10	0	1,16		32 "	63 "	114 "	102 "	145 "	150 "	
85	0	15	0	1,40		7,9 "	44 "	87 "	83 "	91 "	106 "	

Muita esillä olevan keksinnön menetelmän mukaisten päällystettyjen kalvojen entistä parempia ominaisuuksia on esitetty seuraavassa taulukossa V, jossa päällystettyjä kalvonäytteitä, jotka olivat samanlaisia kuin taulukossa I käytetyt kalvonäytteet, verrataan kaupallisesti saatavissa oleviin, runsaasti vinyylidikloridia sisältävällä lateksilla päällystettyihin, orientoituihin polypropyleenikalvoihin, joista niiden valmistaja käyttää nimitystä CD-500. Niin kuin seuraavassa taulukossa V esitetyistä tuloksista näkyy, esillä olevan keksinnön mukaan valmistetun päällystetyn kalvon hapenläpäisemättömyys on yhtä hyvä kuin kaupasta saatavissa olevan tuotteen, mutta huomattavasti alemmilla päällysteen pinta-alapainoilla.

TAULUKKO V

Kalvonäytteet taulukosta I				CD-500
	<u>Esim. (2)</u>	<u>Esim. (5)</u>	<u>Esim. (7)</u>	
<u>päälysteen paino</u>				
g sivun neliometriä kohti	1,22	2,18	3,07	3,37
yhteensä	2,44	4,36	6,14	6,74
<u>Takertuminen¹</u>				
g/m	20	16	24	32
sameus, % ²	1,6	2,2	2,4	4,1
kiilto, % ²	100	100	98	90
<u>Kitkakerroin³</u>				
kalvojen välillä	0,18	0,19	0,18	0,24
<u>Hapen läpäisy⁴</u>				
cm ³ neliometriä kohden/24 h/1 atm.	590	280	185	260

1. Voima, joka oli tarpeen 3 päivää 38°C:ssa, 90 % suht. kosteudessa 69 kPa puristuksessa säilytettyjen kalvojen erottamiseen

2. A.S.T.M. D 2457-65T

3. A.S.T.M. D 1894-63

4. A.S.T.M. D 1434-66

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä päällystetyn kaksiaksiaalisesti orientoituneen polypropeenikalvon valmistamiseksi, jolla on parantuneet kuumasaumausominaisuudet, päällystämällä kalvoa seoksella, joka sisältää kuumasaumattavaa vinylideenikloridikopolymeeriä ja mahdollisesti tavanomaisia lisäaineita, t u n n e t t u siitä, että vinylideenikloridikopolymeeri, joka sisältää:
 - 5-15 paino-% monoetyleenisesti tyydyttämätöntä metakryylihappoa tai metakryylihapon ja akryylihapon seoksia, jotka sisältävät ainakin 50 paino-% metakryylihappoa,
 - 50-85 paino-% vinylideenikloridia ja
 - 5-45 paino-% metyyli-, etyyli-, butyyli-, isobutyyli- tai oktyyliakrylaattia,liuotetaan ammoniakkin vesiliuokseen ja levitetään kalvolle ammoniakkin vesiliuoksena.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vinylideenikloridikopolymeeri sisältää lisäaineena noin 0,1-1,0 paino-% kopolymeerin kokonaispainosta jotakin liukuainetta, joka koostuu hienojakoisesta, veteen liukene-mattomasta hiukkasaineesta, jonka hiukkaskoko on noin 1-5 μ m.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että vinylideenikloridikopolymeeri sisältää lisä-aineena kylmäliukua edistävää, takertumista estävää ainetta, joka koostuu hienojakoisesta vahasta.
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu hienojakoinen, veteen liukenematon hiukkas-aine on talkkia, piihappoa, kaoliinia, kiillettä tai polyvi-nyylikloridihartsia.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av bestruken, biaxialt orienterad polypropenfilm med goda värmeförseglingsegenskaper, genom att belägga filmen med en blandning, som innehåller en vinylidenkloridkopolymer, som går att värmeförsegla, och möjligen vanliga tillsatsämnen, k ä n n e t e c k n a t av att vinylidenkloridkopolymeren, som innehåller:

- 5-15 vikt-% monoetyleniskt omättad metakrylsyra eller blandningar av metakrylsyra och akrylsyra med åtminstone 50 vikt-% metakrylsyra,
- 50-85 vikt-% vinylidenklorid och
- 5-45 vikt-% metyl-, etyl-, butyl-, isobutyl- eller oktylakrylat, löses i en vattenlösning av ammoniak och appliceras på filmen som en vattenlösning av ammoniak.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att vinylidenkloridkopolymeren som tillsatsämne innehåller ett glidmedel, som består av ett finfördelat, vattenolösligt partikelmaterial med partikelstorleken ca 1-5 μ m, i mängder om 0,1-1,0 vikt-% av kopolymerens totala vikt.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att vinylidenkloridkopolymeren som tillsatsämne innehåller ett kallglid- och antispärmedel, som består av finfördelat vax.

4. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda finfördelade, vattenolösliga partikelmaterial är talk, kiseldioxid, lera, glimmer eller polyvinylkloridharts.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 397 163 (260-28.5).