



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU UTLAGGNINGSSKRIFT

87361

C (15) Patenti i Finland
Patent i Finland den 20 1988

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08J 7/04, B 32B 27/36

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	873474
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	11.08.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	11.08.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	13.02.88
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.09.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
12.08.86 FR 8611788 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Rhone-Poulenc Films, 25, Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Charnot, Dominique, 18-20, rue Mathis, 75019 Paris, France, (FR)

2. Grosjean, Pierre, 14, rue Alexandre Berthier, 69110 Sainte-Foy-les-Lyon, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Polyesteristä valmistettujen kalvojen päällystysmenetelmä ja uudet kalvot, joissa on
pohjakiinnityspäällyste**
Förfarande för beläggning av polyesterfilmer och nya filmer omfattande en grundbeläggning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4476189 (B 32B 27/06),
Chemical Abstracts vol. 97 (1982), 40435e, JP 8238803, Chemical Abstracts vol. 101 (1984),
152545y, JP 5978203, Chemical Abstracts vol. 99 (1983), 176858u, JP 5863722

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinto koskee suunnattujen polyesterifilmien valmistusta kasittaen ainakin yhdellä pinnallaan ensipaällysteen, jonka tarkoitus on parantaa filmien kiinnittyvyyttä lopullisiin käyttöpaällysteisiin asettamalla ainakin yhdelle filmin pinnoista mieluiten ennen vetoa tai pitkittäis- ja poikittaistvetojen valilla modifioitu sekapolymeeri, joka on saatu radikaalipolymeroimalla vesi-faasissa yhtä akryylityyppistä monomeeria sellaisen veteen liukenevan tai hajoavan sekapolysterin lasnaollessa, joka sisältää suuren määrän sulfonyylioksiiryhmiä. Taten saatuja filmejä käytetään vaihtelevien lopullisten paällysteiden alustana.

Uppfinningen avser framställning av sådana orienterade polyesterfilmer, som på åtminstone en av sina ytor har en primärbeläggning, vare syfte är att förbättra filmernas häftning vid de slutgiltiga beläggningarna, vid vilken ett modifierat sampolymeriserat pålagges åtminstone en av filmens ytor företrädesvis före sträckningen eller mellan den längsriktade och den tvärriktade sträckningen, vilket polymeriserat erhålls genom radikalpolymerisation i vattenfas av en monomer av akryltyp i närvaro av en vattenlöslig eller -upplöslig blandpolyester innehållande en eller flera sulfonyloxigrupper. De sålunda erhållna filmerna användes som underlag för färdiga beläggningar av varierande typ.

Polyesteristä valmistettujen kalvojen päällystysmenetelmä ja uudet kalvot, joissa on pohjakiinnityspäällyste

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä sellaisten suunnattujen polyesterikalvojen valmistamiseksi, joilla on ainakin toisella pinnoistaan pohjakiinnityspäällyste, jonka tarkoituksena on parantaa sidosta ulkoisen aktiivisen kerroksen alustoina käytettyjen kalvojen ja mainitun kerroksen välillä sekä tämän menetelmän avulla saadut moniaineiset kalvot.

Lineaaristen polyesterikalvojen, jotka on johdettu aromaattisista dikarboksyylihapoista ja glykoleista, erinomaiset mekaaniset ja kemialliset ominaisuudet tekevät niistä erittäin suosittuja alustoja erilaisiin kalvoalan päällysteisiin johtaen moniaineisiin materiaaleihin, joita voidaan soveltaa monenlaiseen käyttöön: pakkauksiin, filmirulliin, filmeihin tai lehtiin graafista taidetta varten (paino tai piirros), metalloituhiin filmeihin, erityisesti ääni- tai kuvanauhoihin. Huolimatta eduistaan on polyesterikalvoilla aina ollut ongelma kiinnityksessä tukiperustan ja lopullisen, määrättyyn sovellutukseen aktiiviset ominaisuudet omaavan päällysteen välillä. Tämä huono kiinnittyminen pannaan yleensä filmien pinnan rakenteen ja erityisesti polyesterien vettä hylkivän luonteen syyksi. On ehdotettu erilaisia menetelmiä ongelman ratkaisemiseksi; niinpä on kuvattu kalvojen pintojen fysikaalisia (liekkikäsittely, koronapurkaukset, hiova käsittely) tai kemiallisia (happokäsittely) toimenpiteitä, jotta parannettaisiin sidosta alustan ja sen päällysteen kesken. Koska nämä eri toimenpiteet eivät ole vailla haittoja, on mieluummin turvauduttu asettamaan ainakin toiselle kalvon pinnoista välittävä päällyste, jolla on samalla kertaa hyvä kiinnittyvyys alustakalvoon ja hyvä kiinnittyvyys lopulliseen, jokaiseen käyttöön ominaisesti soveltuvaan päällysteeseen. Lukuisia polymeerejä tai sekapolymeerejä on ehdotettu näiden välittävien päällysteiden valmistamiseen, joita nimitetään jatkossa esityksen helpottamiseksi ensikiinnityspäällysteeksi tai tartuntakerrokseksi. Polymeerit, jotka soveltuvat parhaiten lopullisten päällysteiden kiinnitysongelman ratkaisuun polyesterikalvoille, ovat luonteeltaan akryylisiä (ks. esimerkiksi US-patentteja 2 794 742,

2 627 088 ja FR-patenttia 1 428 831, GB-patenttia 1 075 533). Nämä polymeerit voivat olla kestopuovisia tai silloittuneita (ks. FR-patentti 1 428 831 ja GB-patentti 1 075 533). Ensikiinnitysaineen paikalleen asettaminen tapahtuu levittämällä orgaanisia liuoksia tai mieluiten vesipitoisia emulsioita. Levittäminen voi tapahtua ennen alustafilmin vetoa, tarpeen tullen kahden vedon välissä ja jopa vedon tai vetojen jälkeen, vaikkakin ensipäällysteiden levittäminen ennen vetoa tai kahden vedon välissä johtaa parhaisiin tuloksiin ja varsinkin parhaaseen sidokseen ensikiinnitysaine/alustafilmi (ks. edellä mainitut US-patentit).

Vaikka akryylipolymeerien käyttö johtaisi kiinnittymisen huomattavaan paranemiseen lopullisten päällysteiden polyesterialustafilmeihin, ei tämän kiinnittymisen ongelmaa voida pitää ratkaisuina tyydyttävällä tavalla. Akryylipäällysteiden pitää nimittäin soveltua kaikenlaisiin lopulliseen päällysteeseen parhaan kiinnittyvyyden aikaansaamiseksi. Siitä johtuu valmistajalle tarve pitää käytössään useita toisintoja lopullisen päällysteiden koostumukseen nähden samoin kuin päällysteiden väliaineiden koostumukseen nähden (tämän väliaineiden polaarisuuden tai vesihakuisen tai orgaanisen luonteen vaikutus).

On myöskin ehdotettu käytettäväksi ensikiinnitysaineena polyesterifilmeille veteen liukenevia tai hajoavia sekapolyestereiden vesipitoisia liuoksia tai emulsioita (ks. US-patentti 4 476 189 ja EP-patentti 78 559), jotka on saatu difunktionaalisten yhdisteiden polykondensaatiolla sulfonyylioksiryhmissä. Nämä tartuntakerrokset sopivat oleellisesti vesihakuisille päällysteille.

Tästä johtuen etsii teollisuus ensikiinnitysaineita, jotka parantavat mahdollisimman suuresta määrin lopullisten päällysteiden kiinnittyvyyttä ilman että täytyy muuttaa suuresti aineen koostumusta lopullisen päällysteiden luonteeseen nähden. Toisin sanoen teollisuus etsii ainetta, jolla on mahdollisimman yleinen luonne.

Tämän keksinnön päämääränä on avustaa juuri tämän ongelman ratkaisussa käyttämällä uutta ensikiinnitysainetta polyesterikalvolle.

Esillä olevan keksinnön ensimmäinen kohde on menetelmä lineaari-polyesterikalvojen aikaansaamiseksi, jolle on tunnusomaista se, mitä sanotaan patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Tämän keksinnön toinen kohde on lineaarisesti orientoidut polyesterifilmit, joissa on ainakin toisella pinnalla pohjakiinnityspäällyste ja joille on tunnusomaista se, mitä sanotaan patenttivaatimuksen 18 tunnusmerkkiosassa.

"Veteen dispergoituvalle polyesterillä" tarkoitetaan esillä olevan keksinnön puitteissa veteen liukenevia polyesteriä tai polyesteriä, jotka muodostavat veden kanssa homogeenisiä pysyviä dispersioita. "Pohjakiinnityspäällysteellä" tai "pohja-aineella" tarkoitetaan jäljempänä päällystettä, jonka tarkoitus on parantaa koheesiota polyesterialusta-kalvon ja "lopullisen käyttöpäällysteen" välillä. Tämä viimeksi mainittu ilmaus tarkoittaa lopullisia päällysteitä, jotka antavat polyesterikalvoille niiden teolliset käyttöominaisuudet (esimerkiksi kalvot graafiseen jäljentämiseen, valokuvaukseen, magneettinauhat).

Nyt on odottamatta todettu, että muunnellut polymeerit, jotka on saatu ainakin yhden akryylityyppisen monomeerin polymeroinnilla veteen liukenevan tai dispergoituvan sulfonoidun polyesterin läsnäollessa, parantaa huomattavalla tavalla erityyppisten, vetä suositusten tai -hylkivien päällysteiden kiinnittymistä polyesterialustakalvoihin. Erityisesti on todettu, että täten saatu polymeeri tuo tällaisen parannuksen kiinnittymiseen, yhtä hyvin sellaisiin akryylipolymeereihin nähden, joita käytetään primereina ja jotka on saatu sulfonoitujen polyesterien puuttuessa, kuin sekoituksiin nähden, jotka on valmistettu ex tempore akryylipolymeereistä ja sulfonoiduista polyesteristä, tai pelkästään sulfonoiduista polyesteristä valmistettuihin nähden.

Sulfonyylioksiryhmissä veteen liukenevat tai dispergoituvat polyesterit, joita voidaan käyttää esikiinnityksineen keksinnön mukaisesti, ovat tunnettuja tuotteita, joita on selostettu etenkin FR-patenteissa 1 401 581 ja 1 602 002 (ja EP-patenttihakemuksessa 0 129 674); kyseisen keksinnön tarkoituksessa voi-

daan turvautua sulfonyylioksi-ryhmien polyestereihin, joita näissä patenteissa on selostettu. Tarkemmin sanottuna, veteen liukenevat tai hajoavat polyesterit, joita on käytetty uusien ensikiinnitysaineiden valmistamiseksi polyesterifilmeille, saadaan yhden tai usean aromaattisen dikarboksyylihapon polykondensatiolla ainakin yhden tai usean alifaattisen diolin kanssa ja ainakin yhden difunktionaalisen yhdisteen kanssa, joka käsittää ainakin yhden sulfonyylioksi-ryhmän; jatkossa, mukavuussyistä, ilmaus "sulfonyylioksi-ryhmä" tulee merkitsemään yhtä hyvin hydroksisulfonyyliryhmiä kuin alkali-, maa-alkali- tai ammoniumsuoloja, jotka ovat sen johdannaisia.

Niiden aromaattisten dikarboksyylihappojen joukossa, joita voidaan käyttää veteen hajoavien polyestereiden valmistamiseen, voidaan ei-rajoittavina esimerkkeinä mainita: tereftaali-, isoftaali-, ftaali-, 1,4-nasftaleenikarboksyyli-, 4,4-oksidibentsoehapot, bis(4-hydroksikarbonyylifenyyli)sulfoni, 4,4'-dihydroksikarbonyyli-bentsofenoni. Näitä happoja voidaan käyttää yksin tai sekoituksina. Edellä mainittujen happojen joukossa turvaudutaan mieluiten tereftaali- ja isoftaalihappoihin yksin tai yhdisteinä muiden mainittujen happojen kanssa. Tereftaalihapposeokset yhden tai useiden muiden aromaattisten dikarboksyylihappojen kanssa ja erityisesti isoftaalihapon kanssa soveltuvat aivan erityisen hyvin aikaansaamaan veteen hajaantuvia sulfonoituja polyestereitä. Tässä tapauksessa tereftaalihapon määrä mooleina ilmaistuna voi vaihdella 20-99 % ei-sulfonoitujen diasidien kokonaismoolimäärästä ja mieluiten 30-95 %.

Hajaantuvien sekapolyestereiden valmistamiseksi voidaan aromaattisiin dihappoihin yhdistää 3-15 hiiliatomia sisältäviä alifaattisia dikarboksyylihappoja. Tarkemmin sanottuna, kaikki tai osa yhtä aikaa tereftaalihapon kanssa käytetystä aromaattisesta haposta (esimerkiksi isoftaalihappo) voidaan korvata alifaattisilla hapoilla kuten adipiini-, korkki-, sebasiini-, meripihka- ja dodekaanidihapoilla⁷.

Sulfonoitujen polyestereiden valmistuksessa voidaan dikarboksy-

lihapot korvata polykondensaation aikana tämääntyyppisessä reaktiossa tavallisesti käytetyillä johdannaisillaan: anhydridit, esterit tai happokloridit. Mieluiten truvaudutaan estereihin ja erityisesti metyyliestereihin.

Esimerkkinä veteen hajoavien sulfonoitujen polyestereiden valmistukseen käytettävissä olevista dioleista voidaan mainita etyleeniglykoli; 1,4-butaanidioli; 1,3-butaanidioli; 1,3-propaanidioli; 1,2-propaanidioli; 2,2-dimetyyli-1,3-propaanidioli; 1,5-pentaanidioli; 1,6-heksaanidioli; dietyleeniglykoli; trietyleeniglykoli; (neopentyyli)glykoli, sykloheksaanidimetanoli; tetraetyleeniglykoli; penta-, heksa- tai dimetyleeniglykoli. Etyleeniglykoli ja sen oligomeerit sopivat aivan erityisen hyvin sulfonoitujen polyestereiden valmistukseen. Niitä voidaan käyttää yksin tai seoksena keskenään ja/tai muiden diolien kanssa. Etyleeniglykoli ja sen oligomeerien seokset kaavassa $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$, jossa n on kokonaisluku välillä 2-10, ovat edullisia.

Kaavan $-\text{SO}_3\text{M}$ sulfonyylioksiryhmät liitetään polyesteriin sulfonyylioksiryhmän sisältävän difunktionaalisen yhdisteen välityksellä, joka pystyy reagoimaan diasidien ja/tai diolien kanssa polykondensaation kuluessa. Esimerkkejä sellaisista monomeereistä on mainittu FR-patentissa 1 602 002. Mieluiten truvaudutaan sulfonyylioksiryhmiä sisältäviin aromaattisten dikarboksylihappojen alkalimetallisuoloihin kuten sulfotereftaali-, sulfoisofthaali-, sulfoftaali- ja 4-hydroksisulfonylinaftaleeni-2,7-dikarboksylihappojen suoloihin tai niiden johdannaisiin ja erityisesti niiden estereihin. Sulfonyylioksiryhmällä varustettujen difunktionaalisten yhdisteiden määrä sulfonoidussa polyesterissä, ilmaistuna mooleina 100 moolin kokonaismäärästä difunktionaalisia samanluonteisia yhdisteitä, on mieluiten 5-30 mooli-%:n välillä. Yleensä sopivat hyvin difunktionaalisten yhdisteiden sulfonoidut määrät, jotka ovat 8-15 moolin välillä 100 moolin kokonaismäärästä samanluonteisia difunktionaalisia yhdisteitä. Siten kun truvaudutaan isoftaali-5-hydroksisulfonylihapon alkalisuolaan, voi tämä yhdiste olla 5-30 moolia 100 moolin kokonaismäärästä dikarboksylihappoyksikköjä polyesterissä.

Akryylimonomeerit, joihin turvaudutaan ensikiinnitysaineiden valmistuksessa kyseisen keksinnön mukaisesti, voidaan esittää yleisellä kaavalla:



- Kaavan (I) akryylijohdannaisten joukossa, joita voidaan käyttää

ensikiinnitysaineiden valmistuksessa keksinnön mukaisesti, voidaan mainita ei-rajoittavana esimerkkinä: akryylihapo, metakryylihapo, akryylinitriili, metakryylinitriili, akryyliamidi, metakryyliamidi, N-metyyliakryyliamidi, N-metylolimetakryyliamidi, (N-metylooliakryyliamidi), metyyli-, etyyli-, n-propyyli-, isopropyyli-, n-butyli-, isobutyli-, etyyli-2-heksyyli-, stearyyliakrylaattit ja -metakrylaattit. Näitä monomeereja voidaan käyttää yksin tai kahden tai yli kahden akryylijohtannaisen seoksina lopullisen tuotteen haluttujen ominaisuuksien (tai lopullisen päällysteen luonteen) mukaisesti. Siten on mahdollista yhdistää rasvahakuisia (akryyliestereitä) ja vesihakuisia (akryyli- tai metakryylihappoja, akryyliamidia) monomeereja vaihdeltavissa määrissä korostamaan lopullisen tuotteen vesihakuista tai rasvahakuista luonnetta tai aikaansaamaan kompromissin näiden molempien luonteiden välille. (Silloin kun lopullinen päällyste on metallikerros, on suotavaa, että sekamonomeerien joukossa on akryyli- tai metakryylihapo). Esimerkkinä akryylijohtannaisten yhdistelmistä voidaan mainita seokset: metyyylimetakrylaatti/akryyli- ja/tai metakryylihapo, metyyylimetakrylaatti/akryyli- tai metakryylihapo/etyyliakrylaatti; metyyylimetakrylaatti/etyyliakrylaatti/akryyliamidi tai metakryyliamidi; akryyliamidi/metakryyliamidi; butyyliakrylaatti/akryylihapo; butyyylimetakrylaatti/etyyliakrylaatti.

Akryyliyhdisteet voivat edelleen liittyä pienehköön määrään yhtä tai useita etyleenimonomeerejä, kuten vinyylasetaatti, vinylideenikloridi, styreeni, metyylistyreeni, krotoni-, itakoni-, fumaari- tai maleiinihapot. Nämä viimeksimainitut sopivat aivan erityisen hyvin. Tässä tapauksessa ei-akryylinen etyleenimonomeerimäärä lasketaan niin, että saadussa sekapolymeerissä ei-akryyllisen monomeerin toistuvien yksikköjen lukumäärä ilmaistuna mooleina 100 akryylimonomeerimoolia kohden on mieluiten alempi tai sama kuin 20 % ja vielä suositeltavammin vastaa 10 %. Etyleeniaihteiden määrät, jotka edustavat 0,1-5 % mooleina, sopivat hyvin. Ilman että kyseisen keksinnön puitteista poistuttaisiin, voitaisiin yhdistää pienehkö määrä polyetyleenimonomeeriä, kuten diallyyliftalaatti, divinyylibentseeni tai diolin diakrylaatti tai dimetakrylaatti (esimerkiksi etyleeniglykolidiakrylaatti). Sellaisen monomeerin määrä, ilmaistuna kuten edellä,

on mieluiten alle 5 moolia 100 monofunktionaalista akryylimonomeerimoolia kohden. Yleensä se sisältyy 0,1 moolin ja 3 mooli-%:n välille.

Esillä olevan keksinnön mukaisten polyesterifilmien päällystämiseen tarkoitettujen muunneltujen polymeerien valmistamiseksi toimitaan niiden tekniikoiden mukaisesti, jotka ovat tavanomaisia monomeerien radikaalipolymeroinnissa ei-etyleenikyllästyksessä vesivaiheessa. Yleensä polymerointi toteutetaan dispergoimalla akryylimonomeeri tai -monomeerit sopivaan vesitilavuuteen, johon lisätään hajaantuvaa sulfonoitua polyesteriä tarpeellinen määrä ja tarpeen tullen yksi tai useita tavanomaisia emulgaattoreita. Nimittäin vaikka sulfonoitu polyesteri voi itse toimia emulgaattorina saaden aikaan monomeerin tai monomeerien dispergoitumisen vedessä, ei se sulje pois turvautumista tavanomaisiin pinta-aktiivisiin aineisiin, kuten esimerkiksi pitkäketjuisten alkoholisulfaattien alkalisuoloihin (natriumlauryylisulfaatti; etanoliamiinilauryylisulfaatti); pitkäketjuisten sulfonihappojen alkalisuoloihin; ei-ionisiin emulgaattoreihin kuten polyoksieteeniglykoleihin ja niiden johdannaisiin. Polymerointi initioidaan tavanomaisten vapaita radikaaleja muodostavien yhdisteiden avulla kuten peroksidiyhdisteet: persulfaatit, hapeitettu vesi, orgaaniset peroksidit (lauroyyli-, bentsoyyliperoksidit, t-butyylhydroperoksidi); typpiyhdisteet (atsodi-isobutyronitriili); redoksijärjestelmät, jotka yhdistävät peroksidiyhdisteen, mieluiten veteen liukenevan, ja pelkistimen; rautapitoiset suolat (sulfaatti), sulfiitit tai emäksiset bisulfiitit.

Muut tavanomaiset polymerointiapuaineet voivat olla vaikuttamassa reaktioympäristössä. Siten voidaan operoida tavallisen ketjunsiiirtoaineen vaikuttaessa, kuten merkaptaanit (dodekyylimerkaptaani, tetradekyylimerkapraani) niin, että säädetään saadun sekapolymeerin molekyylipaino lopullisen päällysteen haluttujen ominaisuuksien suhteen.

Lämpötila, jossa polymerointi tapahtuu, voi vaihdella väljissä rajoissa. Yleensä lämpötila, joka sisältyy 10-100°C ja mieluiten 20-80°C välille, sopii hyvin.

Tarkasteltaessa ainakin yhden edellä kuvatun kaltaisen akryylimonomeerin polymeroinnista tuloksena ollutta tuotetta, hajaantuvan polyesterin läsnäollessa, voidaan todeta, että polyesteri on kemiallisesti sidottu akryylipolymeeriin. Ilman että keksintö olisi millään tavoin rajoitettu erityiseen reaktionaaliseen mekanismiin, näyttää siltä, että polyesteri ja akryylimonomeeri (akryylimonomeerit) reagoivat polymeroinnin aikana muodostamalla oksastetun sekapolymeerin.

Polymeroinnin tuloksena olevassa tuotteessa hajaantuva vähäinen polyesterimäärä riippuu tietyssä määrin hajaantuvan polyesterin luonteesta ja akryylimonomeeristä tai -monomeereistä. Tämä vähäinen määrä on se, joka aiheuttaa lopullisten päällysteiden kiinnittymisen merkittävän parannuksen suhteessa akryylipolymeereihin ja/tai hajaantuviin polyestereihin, joita on käytetty yksin tai seoksina. Tämän vähäisen määrän (tai tehokkaan määrän) määrittelyn toteuttaa helposti ammattimies jokaisessa erityistapauksessa.

Keksinnön mukaisen polyesterifilmien päällystämismenetelmän toteuttamiseksi on suositeltavaa, että polymeroinnista saadussa tuotteessa hajaantuva polyesteri edustaa ainakin 5 paino-% ja mieluiten ainakin 10 paino-% hajoavan polyesterin/akryyli(seka)-polymeerin kokonaismäärästä. Kemiallisesti ei-sidotun hajaantuvan polyesterin ja/tai vapaan akryyli(seka)polymeerin läsnäolo ei ole haitallinen menetelmän suorittamiselle; ei siis ole välttämätöntä eliminoida niitä saadusta emulsiosta. Hajaantuvan polyesterin määrä voi vaihdella väljissä rajoissa. Yleensä tämä määrä voi edustaa 60 paino-%:iin asti hajoavan polymeerin/(seka)-akryylipolymeerin kokonaismäärästä. Hajaantuvan polyesterin määrä, joka sisältyy 10-45 paino-%:n välille, soveltuu hyvin.

Hajaantuvan polyesterin ja polymeroitavissa olevan monomeerin (monomeerien) konsentraatio polymeroinnin vesifaasissa ei ole kriittinen ja voi vaihdella väljissä rajoissa. Tämä konsentraatio valitaan kiinteiden aineiden haluttuun suhdelukuun nähden lopullista emulsiota varten ja monomeerin (monomeerien) polymeroinnin suhdelukuun nähden polymerointiolosuhteissa.

Polymeroinnin jälkeen saatua vesipitoista tuotetta voidaan käyttää suoraan keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseksi. Se voi olla myös erilaisten käsittelyjen kohteena. Siten voidaan polymeroinnin lopulla suorittaa tavanomaisin keinoin ei-muuntu-neiden monomeerien eliminointi. Kun yksi tai useat reaktion kompo-nenteista käsittää vapaita happojen funktioita, voidaan nämä vii-meksimainitut neutraloida lisäämällä epäorgaaninen tai orgaani-nen aine, mieluiten turvaudutaan emäkseen (sooda, potaska), kvaternaariseen ammoniumhydroksidiin tai ammoniakkiin. Kyseessä voi olla hajaantuvan polyesterin sulfonihappofunktiot ja/tai ak-ryyli(seka)polymeerin karboksyylihappofunktiot. Saatuun emulsioon voidaan vielä lisätä tavallisesti käytettyjä apuaineita ensikiin-nitysaineen koostumusta varten (täyteaineita, stabiloimiai-nei-ta, voiteluaineita, lukkiutumisenestoaineita, antistaattisia aineita). Erään suoritustavan mukaan voidaan saatuun emulsioon johtaa akryyli(seka)polymeerien tunnettuja verkkoutumisaineita.

Verkkoutumisaineiden luonne riippuu akryylimonomeerin (-monomee-rien) luonteesta. Suositettujen verkkoutumisaineiden joukossa voi-daan mainita melamiini, fenolihartsit, aminohartsit kuten kon-densaatiotuotteet melamiini/formaldehydi, urea/formaldehydi, triatsiini/formaldehydi. Verkkoutumisainemäärä on silloin yleen-sä välillä 0,1 - 15 paino-% ja mieluiten välillä 0,5 - 12 paino-% suhteessa hajoavan polyesterin ja emulsiossa olevan akryyli(seka)-polymeerin kokonaispainoon.

Polymeroinnista tuloksena olevalla tuotteella on eri muotoja, mukanaolleiden reagenssien luonteen ja mittasuhteiden ja/tai polymeroinnin olosuhteiden ja/tai saatuun tuotteeseen kohdistetun lopullisen käsittelyn mukaisesti. Siten tuotteet, jotka ovat tuloksena ei-happoisen akryylimonomeerin polymeroinnista poly-meroitavissa olevan hapon huomattavan määrän kanssa $\frac{1}{2}$ (met)akryy-lihapot, krotonihappo, esimerkiksi ainakin 5 mooli-% polyme-roitavissa olevien monomeerien kokonaismäärästä voi esiintyä todellisen emulsion muodossa kun karboksyylihapporyhmät ovat vapaina, tai enemmän tai vähemmän viskoosipitoisina vesiliuok-sina kun karboksyylihapporyhmät on neutraloitu jonkin edellämai-nitun aineen, etenkin emäksen avulla. Näiden liuosten viskosi-

teetti ei ole kriittinen ja sitä voidaan haluttaessa säädellä tarpeisiin nähden käyttämällä ketjunsiiirtoainetta polymeroinnin aikana.

Lineaariset polyesterit, jotka muodostavat keksinnön mukaisessa menetelmässä tukena käytettävät filmit, ovat yhden tai useiden aromaattisten dikarboksyylihappojen polykondensaation (tereftaali-happo, isoftaali-happo, esimerkiksi) tai niiden johdannaisten (halogenidit, esterit) tuotteita ainakin yhden alkoyleeniglykolin, (esimerkiksi etyleeniglykoli; 1,3-propaanidioli; 1,4-butaanidioli) kanssa. Mieluiten on kyse polyestereistä, jotka on johdettu tereftaali-hapon ja jonkin toisen aromaattisen dikarboksyylihapon (esim. isoftaali-happo) seoksesta, tereftaali-happoseoksen pitoisuuden ollessa riittävä, jotta polymeeri olisi oleellisesti kiteinen vedon jälkeen. Mieluiten tereftaali-happopitoisuus, ilmaistuna mooleina sataa happomoolia kohden, on ainakin 80.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksiin sopivin polyesteri on polyetyleeniglykolitereftalaatti.

Päällysteen levitykseen saatetut lineaariset polyesterifilmit voivat olla suunnattuja tai ei-suunnattuja. Ensimmäisessä tapauksessa ne ovat voineet läpikäydä vedon yhteen tai kahteen kohtisuoraan suuntaan ja lämpökiinnityksen tunnetulla tavalla. Mieluiten turvaudutaan ei-suunnattuihin tai yhteen ainoaan suuntaan suunnattuihin filmeihin. Filmien paksuus vedon jälkeen voi vaihdella väljissä rajoissa; yleensä keksinnön mukainen menetelmä soveltuu filmeille, joilla on tai joilla tulee olemaan vedon ja lämpökiinnityksen jälkeen paksuudet, jotka ovat 5-300 mikrometrin ja erityisesti 3-250 mikrometrin välillä.

Ensikiinnitysaineen asettaminen polyesterifilmille voidaan toteuttaa erilaisilla ammattimiehen tuntemilla tekniikoilla. Siten polymeerin emulsio tai vesiliuos voidaan asettaa painovoiman avulla rakojuoksuttimesta tai käyttämällä filmi emulsiossa tai liuoksessa tai vielä siirtotelojen avulla. Kerroksen paksuutta kontrolloidaan kaikin sopivin keinoin. Päällysteen asettaminen voi tapahtua joko ennen filmin vetoa kokonaisuudessaan (suora-

viivainen levitys) tai vedon jälkeen ennen lämpökiinnitystä tai sen jälkeen (uusintaveto). Mieluiten kuitenkin suoritetaan polyesterifilmin päällysteen levitys ennen vetoa tai kahden vedon välillä.

/Ennen ensikiinnitysaineen levittämistä polyesterifilmi voidaan alistaa tavallisimmin käytössä olevien, tarkemmin sanottuna fyysikaalisten käsittelyjen, joukosta valittuun käsittelyyn. Siten pinta, jonka on määrä saada ensikiinnitysaine, voidaan alistaa sähköpurkauksille (koronapurkaus) tai ionisoiville säteilyille. Kuitenkaan sellaiset käsittelyt eivät ole välttämättömiä⁷.

Filmin päälle asetetun levitettävän vesikoostumuksen määrä riippuu yhtäältä sen pitoisuudesta kuivauutteenä ja toisaalta lopullisen filmin päällysteen halutusta paksuudesta, toisin sanoen vedon ja lämpökiinnityksen jälkeen, levityksen tapahtuessa suoraviivaisena. Tämä määrä riippuu myös levityksen hetkestä; täytyy tiettenkin ottaa huomioon päällyksen paksuuden vaihtelu ennen vetoa ja sen jälkeen, silloin kun levitys toteutetaan ennen vetoa. Lopullisen päällysteen paksuus voi vaihdella väljissä rajoissa. Yleensä levitettävän vesikoostumuksen määrä lasketaan niin, että lopulliselle filmille asetettu kuiva-ainemäärä sisältyy $0,01 - 0,5 \text{ g/m}^2$ välille ja mieluiten $0,05 - 0,3 \text{ g/m}^2$ välille.

Levittämisen jälkeen kuumakäsitellään polyesterifilmi, jotta päällysteessä oleva vesi elimoitaisiin ja tarpeen tullen aiheutettaisiin polymeerin verkkoutuminen. Suoraviivaisessa levityksessä ei ole yleensä välttämätöntä edetä lämpökäsittelyyn; kuivaus ja tarpeen tullen verkkoutuminen toteutetaan vedon ja lämpökiinnityksen aikana. Kuitenkaan kyseisen keksinnön puitteista ei poistuttaisi toteuttamalla tässä tapauksessa, ennen vetoa ja lämpökiinnitystä, riittävä lämpökäsittely aikaansaamaan lateksin koagulointi ja kuivaus.

Esillä olevan keksinnön toinen kohde ovat suunnatut lineaariset polyesterifilmit, joissa on ensikiinnitysaine ja jotka on saatu aikaan keksinnön menetelmää noudattaen.

Tarkemmin sanottuna keksinnön toinen kohde ovat uudet suunnatut lineaariset polyesterifilmit, jotka käsittävät ainakin yhdellä puolella luonteeltaan akryylisen verkkoisen tai ei-verkkoisen ensipäällysteiden, jolle on tunnusomaista, että se on muodostunut muunnetusta polymeeristä, joka on aikaansaatu radikaalipolymeeroimalla vesifaasissa ainakin yhtä akryylimonomeeriä, tarvittaessa ei-akryylisen etyleenisen monomeerin kanssa, sellaisen veteen hajaantuvan polyesterin tehokkaan määrän läsnäollessa, joka on johdettu ainakin yhdestä aromaattisesta dikarboksyylihaposta ja ainakin yhdestä alifaattisesta diolista ja käsittää monta seuraavan yleisen kaavan mukaista sulfonyylioksiryhmää:



jossa M:llä ja n:llä on edellä annettu merkitys.

Ensipäällysteiset polyesterifilmit, joita jäljempänä kutsutaan moniaineisiksi alustafilmeiksi, voivat löytää lukuisia sovelluksia jokaiselle levitystyyppille ominaisen lopullisen päällysteiden asettamisen jälkeen. Siten niitä voidaan käyttää valokuva-emulsioiden tukena, alustoina päällysteille, jotka mahdollistavat painamisen tai piirroksen (filmit graafista taidetta varten), tukena painettaville päällysteille ja/tai suojana pakkauksessa, megneettisen tukena.

Tarkemmin sanottuna keksinnön mukaisilla moniaineisilla alustafilmeillä on erinomainen kiinnittymiskyky painomusteisiin ja erityisesti niihin, joilla on yleensä heikko kiinnittymiskyky polyesterifilmeihin kuten nitroselluloosamusteisiin, metallipäällysteisiin, kuten niihin, jotka on saatu metalloimalla alipaineella (esimerkiksi alumiinipäällyste), polymeeripäällysteisiin, jotka on asetettu tavanomaisilla levitys-, yhteispursotus-, laminointi-, pursotuspäällystystekniikoilla. Keksinnön mukaisilla moniaineisilla polyesterifilmeillä on tarkemmin sanottuna erinomainen kiinnittymiskyky polyetyleni-, polyvinyylikloridi-, polyvinyylialkoholi-, vinyylietyleeniasetaattisekapolymeeri-, vinyylietyleenialkoholifilmeihin⁷.

Jokaisessa tapauksessa voidaan akryylimonomeerien ja/tai hajoavan

polyesterin luonne soveltaa lopullisen päällysteen luonteeseen siten, että saadaan mahdollisimman hyvä kiinnittyminen ensiaineen ja lopullisen päällysteen välille. [Siten, esimerkkinä, lopullisen päällysteen ollessa luonteeltaan metallinen (esimerkiksi alumiinia), on parempi, että sulfonoidun sekapolyesterin läsnäollessa tapahtuvan polymeroinnin tuloksena olevan tuotteen akryyliosa sisältäisi riittävän määrän sekamonomeriä vapaassa karboksyyli-ryhmässä; sopivia määriä määritellään yksinkertaisten kokeiden avulla jokaisessa erityistapauksessa⁷.

Keksinnön kolmas kohde on moniaineisten alustojen käyttö keksinnön mukaisesti moniaineisten filmien, jotka käsittävät lopullisen käyttöpäällysteen, valmistamiseen.

Moniaineiset filmit, jotka ovat muodostuneet moniaineisesta alustasta keksinnön mukaisesti ja lopullinen käyttöpäällyste muodostavat keksinnön neljännen kohteen.

Seuraavat esimerkit, jotka on annettu ei-rajoittavina, kuvaavat keksintöä ja osoittavat, miten sitä voidaan käytännössä toteuttaa.

Esimerkki 1

1^o) Sulfonoitu polyesteri/akryylimonomeerit-lateksin valmistus

Reaktioastiaan, joka on valmistettu ruostumattomasta teräksestä, jossa on kaksinkertainen vaippa kuuman veden kiertoa varten ja joka varustettuna ankkurisekoittimella, nousevalla jäähdyttimellä ja kahden reagenssin syöttöpumppulaitteella, lastataan kylmänä ja sekoittaen:

- 10 l deionisoutua vettä,
- 0,8 g natriumvinyyli-sulfonaattia,
- 19,8 g emulgaattoria (30 moolilla etyleeniglykolia moolia kohden etoksyloitua ja sulfonoitua nonyyli-fenolia), myynnissä kauppanimellä AD 33 (Montanoir),
- 330 g vinyyliasetaatia,
- 1650 g sekapolymeriä, jota on saatu:

. isoftaali-haposta	0,524 moolia
. dimetyyli-tereftalaatista	0,348 moolia

- . 5-sulfoisoftaalihiapon dimetyyliesterin
natriumsuolasta 0,128 moolia
 - . etyleeniglykolista 2,3 moolia
- ja jossa on viskositeettiluku 556 mitattuna 25°C:n lämpötilassa liuoksesta, jossa on 1 g polymeeriä 100 ml fenoli/p-kloorifenoliseosta kohden, painosuhteessa 50/50, ja keskimääräinen molekyylipaino, joka on 17 000. Tällä sekapolymeerillä on dietyleeniglykolipitoisuus, joka on 13 paino-%.

Reaktioastian sisällön lämpötila saatetaan 60°C:n lämpötilaan ja johdetaan sekoittaen 33 g ammoniumpersulfaattia liuoksena 120 grammaan deionisoitua vettä.

Reaktioastian sisällön lämpötila saatetaan 80°C:n lämpötilaan 1,5 tunnissa; lisätään keskeytyksettä 8,5 tunnissa siitä hetkestä lähtien, jolloin lämpötila on saavuttanut 60°C:n lämpötilan, homogeeninen seos 3135 g metyyylimetakrylaattia (MAM), 2409 g etyyliakrylaattia (AE), 726 g metakryylihappoa (AMA), 49,5 g krotonihappoa ja 26,4 g t-dodekyylimerkaptania pitäen lämpötila 80°C:ssa. Sitten lisätään keskeytyksettä 8 tunnin aikana siitä hetkestä lähtien, jolloin lämpötila on saavuttanut 80°C:n 26,4 g ammoniumpersulfaattia, 33 g edellä mainittua emulgaattoria, 39,6 g natriumbikarbonaattia 1400 ml:aan vettä. Reaktiota jatketaan vielä 2 tuntia tämän lisäyksen jälkeen ja sitten jäädytetään reaktioastian sisältö 20°C:n lämpötilassa.

Täten on saatu pysyvä vesipitoinen emulsio, jossa on 42,7 paino-% kuivauutetta ja jonka ainehiukkasten koko on 0,176 mikrometriä (mitattuna kauppanimellä NANO-SIZER, COULTRONIC Ltd:ltä tunnetulla laitteella). Lateksin kuivauutteella on seuraava painokoostumus:

- 20 % sulfonoitua polyesteriä suhteessa kuivauutteeseen,
- 36,75 paino-% metyyylimetakrylaattia,
- 28,4 paino-% etyyliakrylaattia,
- 8,51 paino-% metakryylihappoa,
- 0,5 % krotonihappoa,
- 3,86 % vinyliasetaatia.

2^o) Ensikiinnitysaineella päällystetyn polyesterifilmin valmistus
 Edellä saatua lateksia käytetään tartuntakerroksen kiinnittämiseksi polyetyleeniglykolitereftalaatti (PET) filmille, jonka viskositeettiluku on 580. Toimitaan seuraavalla tavalla: suulakepuristetaan nopeudella 96 kg/h PET:a, joka on varustettu 0,4 paino-%:lla kaoliinia ja kuumennettu 275^oC:n lämpötilaan, leveydeltään 450 mm olevan rakosuulakkeen avulla 35^oC:n lämpötilassa jäähdytysrummun päälle, varmistaen pursotusnopeus 6,05 m/min. Saatu tuote läpikäy pitkittäisvedon 75^oC:n lämpötilassa, joka vähentää sen leveyden 380 mm:iin (vetonopeus 20 m/min; vetosuhde 3,2). Yhteen suuntaan vedetylle filmille asetetaan sitten 0,2 g/m² kohdassa 1 saatua lateksia levityslaitteen avulla, joka käsittää perättäisesti: tasoasettamistelan, estetelan, 13 m/min pyörivän levitystelan, 7 m/min pyörivän tasoitustangon, nämä kaksi viimeksimainittua osaa on jäähdytetty 10^oC:n lämpötilaan. Päällystetty filmi kulkee sitten STENTER-tyyppiseen poikittaisvetolaitteeseen, joka käsittää monta vyöhykettä, joissa lämpötila jakautuu välille 95^oC - 230^oC. Päällystetty filmi läpikäy 95 - 110^oC lämpötilaan saatetussa vyöhykkeessä poikittaisvedon, joka saattaa sen leveyden suunnilleen 1000 mm:iin (vetosuhde: 3,7). Kahteen suuntaan vedetty filmi lämpökiinnitetään sitten 225-235^oC:n lämpötilassa, sitten jäähdytetään ja kelataan 30 kg:n pingotuksessa. Sillä on 36 mikrometrin paksuus.

Jotta voitaisiin todeta tartuntakerroksen tuoma parannus lopullisten päällysteiden kiinnittymiseen PET-filmiin, käytetään tällaisten lopullisten päällysteiden eri tyyppisiä ja suoritetaan kiinnittävyysskojeita.

Päällysteen kiinnittäminen suoritetaan käsikäyttöisesti HAND COATER-kauppanimisen laitteen avulla, jonka kaiverrettu levitystanko valitaan asetettavan tuotteen määrän suhteessa. Päällystetty filmi kuivataan kahden minuutin ajan kuivausuunissa 130^oC:n lämpötilassa.

Seuraavat päällysteet on valmistettu:

Filmi A:

Pinnoitteen sively suhteessa 5 g/m² kuivatuetta diatso-

mikrofolmiä varten ketoniliuoksena (Société MESSERLI).

Filmi B:

Pinnoitus piirrosta varten verkkoutetulla polyvinyylialkoholiperustalla, joka sisältää täyteaineita hydroalkoholiympäristössä, sively suhteessa 8 g/m^2 . (Société REGMA).

Filmi C:

Himmennyspinnoitus piirrosta varten, joka on muodostunut piidioksidin alkoholidisersiosta akryylisideaineessa, suhteessa 6 g/m^2 (Société REGMA).

Filmi D:

Diatsonomontaasipinnoitus selluloosajohdannaisien perustalla alkoholi/ketoniympäristössä, suhteessa 6 g/m^2 . (Société REGMA).

Kuivatut pinnoitetut filmit jätetään rauhaan 24 tunnin ajaksi ja sen jälkeen ryhdytään päällysteen irrottamistesteihin kauppanimeltään MAGIC tape n:o 810 kiinnitysnauhan avulla (Société MINNESOTA MINING MANUFACTURING). Nauhan asettaminen tapahtuu käsin ja irrottaminen tapahtuu olosuhteiden vaikeutuessa:

- a) hidas irrotus,
- b) nopea irrotus,
- c) irrottaminen raapimalla etukäteen lopullista päällystä paranjokoneen terällä,
- d) irrottaminen rypistämällä etukäteen filmiä.

Jokaisen testin kohdalla irrottamisen vastustuskyky on merkitty 1 (täydellinen helppo irrotus) - 10 (päällysteen täydellinen pito). Lopuksi kokonaisarvio 1 - 10 ottaen huomioon jokaiselle olosuhteista a) - d) annetut arviot, antaa yleisen arvioinnin jokaiselle filmille A, B, C ja D. Tulokset sisältyvät seuraavaan taulukkoon.

Taulukko I

Filmi	A	B	C	D
Kokonaisarvio	8	8	7	8

Edellinen esimerkki on toistettu kohdassa 1 kuvatus menetelmän mukaisesti valmistetulla lateksilla, käyttämällä samoja reagenssejä samoissa suhteissa poikkeuksena krotonihappo ja vinyyliasettaatti. Saatiin samankaltaisia tuloksia kuin irrottamistesteissä.

Esimerkki 2

Toiminalla kuten esimerkissä 1 valmistettiin modifioitu polyesteri samoilla akryylimonomeereilla samoissa suhteissa (mutta ketjunsiiirtoaineen puuttuessa) ja käyttämällä sulfonoitua polyesterimäärää kuivauutteena 40 paino-%:na, ja sitten PET-filmiä, jossa on $0,15 \text{ g/m}^2$ lateksia pinnoittamalla saatuna ensikkiinnitysaineena, 45 % kuivauutteesta.

Sen jälkeen levitettiin päällystetyn filmin näytekappaleille esimerkin 1 filmeille B, C ja D asetetut pinnoitukset. Siten saatiin filmit E, F, G, jotka alistettiin kiinnittävyytestestihin. Testien tulokset sisältyvät seuraavaan taulukkoon:

Taulukko II

Filmi	E	F	G
Kokonaisarvio	9	7	8

Vertailukoe

Vertailuna suoritettiin esimerkin 2 mukainen akryylimonomeerien seoksen polymerointi samoissa olosuhteissa, mutta ilman sulfonoitua sekapolymeeria, tällä tavoin saatiin lateksi, joka sisältää 45 % kuivauutetta, jonka ainehiukkasilla on $0,19 \text{ } \mu\text{m:n}$ hiukkaskoko ja jonka painokoostumus on seuraava:

- MAM : 47,5 %
- AE : 36,1 %
- AMA : 10,6 %

vinyylasetaatti: 5,6 %.

Toimimalla kuten esimerkissä 1, valmistettiin PET-filmi, jossa on ensikkiinnitysainetta päällystämällä se $0,2 \text{ g/m}^2$ edellä saatua akryylilateksia. Saadun filmin näytekappaleet päällystettiin samalla lopullisella käyttöpäällysteellä kuin se, jota käytettiin filmeillä B, C ja D esimerkissä 1. Saatiin filmit E', F' ja G', jotka alistettiin kiinnittävyytestestihin kuten edellä. Testien tulokset ovat jäljessä olevassa taulukossa:

Taulukko III

Filmi	E'	F'	G'
Kokonaisarvio	8	1	3

Taulukon III ja taulukon II lukujen vertailu tuo esille, että klassisella akryylikiinnitysaineella saadut tulokset ovat heikommat kuin tulokset, jotka on saatu sekapolymeerillä sulfonoitu polyesteri/akryylijohdannainen.

Esimerkki 3

Valmistettiin 22 %:n kuivauutteisia latekseja laimentaan esimerkissä 2 käytetyt lateksit ja filmejä, joissa oli ensikiinnitysainetta, levittämällä niihin sama lateksimäärä. Sitten kiinnitettiin PET-filmeille E-, F- ja G-filmeihin käytetyt lopulliset päällysteet ja suoritettiin saaduilla filmeillä H, I ja J sekä H', I' ja J' kiinnittyvyytestit. Lopuksi aikaansaatiin filmit H'', I'' ja J'' käyttämällä ensikiinnitysainetta, joka saatiin lisäämällä filmeihin I', J' ja H' käytettyyn mallilateksiin esimerkkinä 1 sulfonoidun sekapolymeerin määrä, joka vastaa painopitoisuutta suhteessa 20 % lateksin kuivatuootteeseen. Saatiin taulukon IV tulokset:

Taulukko IV

Filmi	Esimerkki 3			Vertaileva koe II			Vertaileva koe III		
	H	I	J	H'	I'	J'	H''	I''	J''
Kokonaisarvio	6	3	7	1	1	1	5	2	2

Esimerkki 4

Valmistettiin lateksi sulfonoitu polyesteri/akryylimonomeeri esimerkin 1 menetelmän mukaisesti ja samoilla reagenssi- ja lisäainesuhteilla, mutta lisättiin 0,6 paino-% suhteessa monomeereihin tertiaarista dodekyylimerkaptaania ketjunsiirotoaineena. Saatu lateksi sisälsi 45 paino-% kuivauutetta. Polymeerilla oli 0,18 mikrometrin hiukkaskoko.

Käyttäen esimerkin 1 eri vaiheita valmistettiin ensikiinnitysaineella päällystettyjä ($0,15 \text{ g/m}^2$) filmejä ja lopullisia filmeille A, B, C ja D käytettyjä käyttöpäällysteitä. Saadut filmit K, L, M ja N alistettiin samoihin kiinnittyvyytesteihin, joiden tulokset ovat taulukossa V.

Taulukko V

Filmi	K	L	M	N
Kokonaisarvio	10	10	8	8

Esimerkki 5

Valmistettiin sulfonoitu polyesteri/akryylimonomeerilateksi esimerkin 1 menetelmän mukaisesti ja samoilla reagenssi- ja lisäainesuhteilla, mutta toimien 3 paino-%:n suhteessa etyleeniglykolimetakrylaattimonomeereihin ilman ketjunsiiroaineita. Saatu lateksi sisälsi 45 paino-% kuivauutetta. Polymeerillä oli 0,16 mikrometrin hiukkaskoko.

Käyttäen esimerkin 1 eri vaiheita valmistettiin filmejä, jotka oli päällystetty ensikiinnitysaineella ($0,2 \text{ g/m}^2$) ja lopullisia filmeille A, B, C ja D käytettyjä käyttöpäällysteitä. Saadut filmit O, P, Q ja R alistettiin samoihin kiinnittyvyytestestihin, ja niiden tulokset ovat taulukossa VI.

Taulukko VI

Filmi	O	P	Q	R
Kokonaisarvio	10	9	7	8

Esimerkki 6

Valmistettiin sulfonoitu polyesteri/akryylimonomeerilateksi esimerkin 1 menetelmän mukaisesti ja samoilla reagenssi- ja lisäainesuhteilla, mutta lisättiin 10 paino-% suhteessa polykondensaattiin melamiini/formaldehydilateksia, myynnissä kauppanimellä PROX FU (Société PROTEX). Saatu lateksi sisälsi 45 paino-% kuivauutetta. Polymeerillä oli 0,13 mikrometrin hiukkaskoko.

Käyttäen esimerkin 1 eri vaiheita valmistettiin filmejä, jotka on päällystetty ensikiinnitysaineella ($0,15 \text{ g/m}^2$) ja filmeille A, B, C ja D käytettyjä lopullisia päällysteitä. Saadut filmit R, S, T ja U alistettiin samoihin kiinnittyvyytestestihin, joiden tulokset ovat taulukossa VII.

Taulukko VII

Filmi	R	S	T	U
Kokonaisarvio	10	7	10	9

Esimerkki 7

Valmistettiin sama lateksi sulfonoitu polyesteri/akryylimonomeerit kuin esimerkissä 3, joka sisälsi 22 % kuivauutetta, johon lisättiin 10 paino-% samaa polykondensaattia melamiini/formoli kuin esimerkissä 6.

Käyttäen esimerkin 1 eri vaiheita valmistettiin ensikiinnitysaineella ($0,29 \text{ g/m}^2$) päällystettyjä filmejä ja lopullisia käyttöpäällysteitä, joita käytettiin esimerkin 3 filmien I ja J saamiseksi. Näin valmistetut filmit V ja W alistettiin jo kuvattuihin kiinnittyvyyksistesteihin. Saadut tulokset ovat taulukossa VIII.

Vertaileva koe

Vertailuna lisättiin vertailevan kokeen I filmien H', I' ja J' valmistuksessa käytettyyn akryylilateksiin riittävä määrä sekapolymeriä sulfonoitu sekapolyesteri/akryylimonomeerit, jotta pitoisuus sulfonoituna sekapolyesterinä olisi 20 paino-% suhteessa kuivauutteen ja 10 paino-% edellä käytettyä polykondensaattia melamiini/formaldehydi. Toimien kuten edellä saatiin filmit V', W', jotka alistettiin samoihin kiinnittyvyyksistesteihin kuin filmit V ja W. Tulokset ovat taulukossa VIII.

Taulukko VIII

Filmi	<u>Esimerkki 7</u>		<u>Vertaileva koe IV</u>	
	V	W	V'	W'
Kokonaisarvio	8	7	4	2

Esimerkki 8

Valmistettiin lateksi sulfonoitu polyesteri/akryylimonomeerit esimerkin 1 menetelmän mukaisesti sen jälkeen kun oli lisätty seokseen N-metylolimetakrylaatin akryylimonomeerejä (3 paino-%).

Saatu lateksi sisältää 43 paino-% kuivauutetta.

Käyttäen esimerkissä 1 kuvattuja eri vaiheita valmistettiin ensikiinnitysaineella päällystettyjä filmejä ($0,15 \text{ g/m}^2$) ja filmeille A, B, C ja D käytettyjä lopullisia käyttöpäällysteitä. Saadut filmit X, Y, Z ja Z₁ alistettiin samoihin kiinnittyvyyksistesteihin, joiden tulokset ovat taulukossa IX.

Taulukko IX

Filmi	X	Y	Z	Z ₁
Kokonaisarvio	10	7	8	8

Esimerkki 9

Toimien esimerkissä 1 kuvatun menetelmän mukaisesti valmistettiin alustafilmi etyleeniglykolipolytereftalaatista, paksuudeltaan 12 mikrometriä, esimerkissä 5 kuvatulla ensikiinnitysaineella päällystettynä. Täten saatua päällystettyä filmiä käytettiin moniaineisten filmien valmistukseen, jotka on tarkoitettu päällystämiseen liimaamalla kolmen erilaisen polyuretaanisideaineen avulla alustafilmin päällystetylle pinnalle polyetyleenifilmi. Saadusta moniaineisesta filmistä on leikattu 15 mm leveitä koe-palloja, joilla on suoritettu polyesteri- ja polyetyleenifilmien erotuskokeita.

Näitä kokeita varten molempien filmien erottaminen aloitetaan etyyliasetaatin avulla toisaalta pitkittäissuuntaan ja toisaalta poikittaissuuntaan. Koepalojen kuivauksen jälkeen kiinnitetään jokaisen koepalan alku taiteliuskoihin vetolaitteessa, joka vaikuttaa irrotusvoimalla paloihin. Taiteliuskat liikkuvat 300 mm/min nopeudella koepalan tasoon nähden kohtisuoraan. Moniaineisen filmin 15 mm:n delaminoinnin aiheuttavaa käytettyä voimaa merkitään grammoina. Käytettiin seuraavia liimoja (kauppanimet).

ADCOTE 301/350 (MORTON)	(koe A)
LIOFOL 2850/5000 (HENKEL)	(koe B)
WIKOLIN 691A/691C	(koe C).

Vertailuna toistettiin nämä kokeet moniaineisilla filmeillä, jotka oli saatu ilman esikiinnitysainetta (kokeet A', B' ja C'). Saatiin seuraavat tulokset:

	<u>A</u>		<u>A'</u>		<u>B</u>		<u>B'</u>		<u>C</u>		<u>C'</u>	
Kokeet	(1)	(1)										
	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T
Delami- nointi- voima (g)	300	280	180	180	300	200	130	80	280	240	140	220

(1) T: poikittaissuunta

L: pitkittäissuunta

Esimerkki 10

Toimien kuten esimerkissä 1, on levitetty koronakäsittelyn jälkeen 12 mikrometrin paksuinen polyesterifilmi esimerkeissä 2, 4 ja 5 kuvattujen lateksien ja esimerkissä 4 kuvatun liuoksen avulla, joka on saatu laimentamalla vedellä lateksi niin, että sen väkevyys kuivauutteenä on 20 paino-% ja neutraloimalla sitten ammoniakissa. Jokaisessa tapauksessa asetettiin $0,2 \text{ g/m}^2$ kuivauutetta yhdelle polyesterifilmin pinnoista. Täten saatiin ensiainepäälylystefilmit, joiden viitteet ovat FP1, FP2, FP3 ja FP4. Näiden neljän filmin ensikerroksen päälle suoritettiin painaminen toisaalta valkoisella musteella, jonka kauppanimi on CTSW2 S/8662 (Société LORILLEUX) (laakapaino), toisaalta painamalla edellä mainitun valkoisen musteen päälle sininen muste, jonka kauppanimi on CTSW2 S/8656 (LORILLEUX). Siten saatiin painetut filmit, joiden viitteet ovat FI 1; FI 2; FI 3; FI 4; FI 5; FI 6; FI 7; FI 8.

Painaminen toteutettiin seuraavissa olosuhteissa:

- painokone, kauppanimeltään ROTOVAMOSER;
- painaminen: HELIOGRAVURE;
- kaiverrus: AUTOTYPIQUE;
- puristustelat: 55° shorea; (tuet)
- kuivarumpujen lämpötila: 100°C ;
- painonopeus: 100 m/min.

Painetut filmit on sitten yhdistetty tunnetulla tavalla 60 mikrometrin paksuisen polyetyleenifilmin kanssa sen jälkeen kun painetulle kerrokselle on asetettu liimaa, jonka kauppanimi on ADCOTE 76C 301A/350A (Société MORTON) (2 g/m^2).

Vertailuna on painettu ja kompleksoitu pohja-alusta polyesterifilmi ilman ensikerrosta edellä kuvatun toimintatavan mukaisesti. Saatiin painetut kompleksoidut mallifilmit, viitteellä FIT-1 ja FIT-2.

Näin saaduista filmeistä leikattiin 15 mm pitkiä koepaloja, joille tehtiin kompleksoitujen filmien delaminointivoimatoimenpiteet käyttäen laitetta, jonka kauppanimi on LHOMARGY, 200 m/min

delaminointinopeudella esimerkissä 9 kuvatulla toimintatavalla ja saatiin jäljessä olevassa taulukossa olevat tulokset, jossa ensimmäinen luku ilmoittaa delaminointivoiman arvon grammoina pitkittäis suunnassa ja toinen arvon poikittaissuunnassa.

<u>Filmit</u>	<u>FI-1</u>	<u>FI-2</u>	<u>FI-3</u>	<u>FI-4</u>	<u>FI-5</u>	<u>FI-6</u>	<u>FI-7</u>	<u>FI-8</u>	<u>FIT-1</u>	<u>FIT-2</u>
Delami-	800	700	500	700	550	500	40	600	<10	<10
nointi-										
voima	>800	>600	600	800	550	500	400	500	<10	<10
(g)										

Esimerkki 11

Valmistettiin painettuja ja kompleksoituja filmejä painamalla edellä kuvatut ensiainepäällysteiset filmit FP-1 - FP-4 toisaalta valkoisella musteella, jonka kauppanimi on SICPANYL 50 920 (société SICPA) ja toisaalta valkoisen musteen päällepainetulla punaisella musteella SICPANYL 68 840. Painaminen toteutettiin koneella, jonka kauppanimi on NETCHICH ja jossa on 40 mikrometrin sylinteri. Saatiin painetut filmit FI-9 - FI-16, joita päällystettiin 60 mikrometrin polyetyleenifilmillä, sen jälkeen kun painettu pinta oli sivelty ADCOTE 301/350A liimalla. Siten saatiin painetut yhdistetyt filmit, joiden viitteet ovat FI-9 - FI-16.

Vertailuna suoritettiin polyesterifilmin painaminen ja yhdistäminen samoissa olosuhteissa ilman ensipäällystettä kahden mallifilmin FIT-3 ja FIT-4 saamiseksi.

Näiden moniaineisten filmien delaminointitoimenpiteet toteutettiin edellisessä esimerkissä kuvatuissa olosuhteissa. Tulokset ovat jäljessä olevassa taulukossa.

<u>Filmit</u>	<u>FI-9</u>	<u>FI-10</u>	<u>FI-11</u>	<u>FI-12</u>	<u>FI-13</u>	<u>FI-14</u>	<u>FI-15</u>	<u>FI-16</u>	<u>FIT-3</u>	<u>FIT-4</u>
Delami-	90	120	120	70	150	150	200	190	20	20
nointi-										
voima	-	130	130	80	170	160	220	200		
(g)										

Esimerkki 12

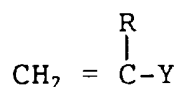
Toimimalla kuten esimerkissä 11 valmistettiin painettuja ja kompleksoituja filmejä polyetyleenistä sen jälkeen kun musteet

Delaminointivoimat, jotka on määritelty kuten esimerkeissä 10, ovat seuraavassa taulukossa:

[illegible]

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellaisten lineaaristen suunnattujen polyesterialkalojen valmistamiseksi, jotka käsittävät ainakin yhdellä pinnallaan pohjakiinnityspäällysteen, tunnettu siitä, että asetetaan alustapolyesterialkon ainakin yhdelle pinnalle kerros sellaisen modifioituneen polymeerin vesipitoista koostumusta, joka on saatu radikaalipolymeroimalla vesifaasissa ainakin yhtä akryylityyppistä monomeeriä, jonka yleiskaava on:



jossa

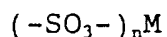
R esittää vetyatomia tai alkyyliiryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomia ja on mahdollisesti substituoitu hydroksyyliiryhmällä;

Y esittää funktionaalista hydroksikarbonyyliiryhmää;

alkoksikarbonyyliä, jonka kaava on $-\text{COOR}_1$, jossa R_1 on alkyyli-radikaali, joka sisältää 1-20 hiiliatomia ja on lineaarinen tai haaroitunut (ja mahdollisesti substituoitu hydroksyylijäännöksellä);

nitriiliä; amidia, jonka kaava on $-\text{CON}(\text{R}_2, \text{R}_3)$, jossa keskenään samanlaiset tai poikkeavat R_2 ja R_3 esittävät vetyatomia tai lineaarista tai haaroitunutta alkyylijäännöstä, joka sisältää 1-20 hiiliatomia, ja toinen radikaaleista R_2 ja R_3 voi lisäksi esittää hydroksialkyyli-radikaalia, jossa alkyylijäännöksen määritelmä on sama kuin R_2 ja R_3 ,

veteen liukenevan tai dispergoituvan polyesterin läsnäollessa, joka on johdettu ainakin yhdestä aromaattisesta dikarboksyylisäaposta ja ainakin yhdestä alifaattisesta diolista ja lisäksi sisältää useita sulfonyylioksiryhmiä, joiden yleinen kaava on:



jossa

M esittää vetyatomia, alkali- tai maa-alkalimetallia, ammoniumjäännöstä tai kvaternääristä ammoniumjäännöstä, ja n on 1 tai 2.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että käytetty liukeneva tai dispergoituva polyesteri on sekapolyesteri, joka sisältää suuren määrän yksikköjä, jotka on johdettu ainakin kahdesta dikarboksyylimahaposta, joista yhdellä on ainakin yksi sulfonyylioksiyryhmä molekyyliissään ja suuren määrän yksikköjä, jotka on johdettu ainakin yhdestä alifaattisesta diolistasta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että sulfonyylioksiyryhmällä varustettujen dikarboksyylimahapoyksikköiden määrä 100 dikarboksyylimahapoyksikköä kohden on 5-30.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että liukeneva tai dispergoituva polyesteri on sekapolyesteri, joka käsittää suuren määrän yksikköjä, jotka on johdettu ainakin yhdestä ei-sulfonoidusta dikarboksyylimahaposta, joka on valittu tereftaali-, isoftaali- ja ftaalimahapojen ryhmästä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että liukeneva tai dispergoituva polyesteri on sekapolyesteri, joka käsittää suuren määrän yksikköjä, jotka on johdettu tere- ja isoftaalimahapoista.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että liukeneva tai dispergoituva polyesteri on sekapolyesteri, jossa tereftalaattiyksikköjen lukumäärä on 20-99 % tereftalaatti- ja isoftaaliryhmien kokonaismäärästä.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 2-6 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että veteen liukeneva tai dispergoituva polyesteri si-

sältää suuren määrän yksikköjä, jotka on johdettu 5-sulfoniisofthaalihaposta.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että liukeneva tai dispergoituva polyesteri käsittää suuren määrän yksikköjä, jotka on johdettu ainakin yhdestä alifaattisesta diolista, joka on valittu etyleeniglykoli-ryhmästä ja sen kaavan $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ mukaisista oligomeereistä, jossa n on kokonaisluku 2-10.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 1-8 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että akryylimonomeeri on valittu ryhmästä, joka muodostuu metyyliakrylaateista ja -metakrylaateista, etyyliakrylaateista ja -metakrylaateista, akryyli- ja metakryylihapoista, akryyliamideista ja metakryyliamideista, N-metylooliakryyliamideista ja -metakryyliamideista.

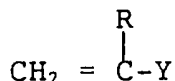
10. Jonkin patenttivaatimuksista 1-9 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että vähäinen määrä yhtä tai useampaa ei-akryylistä etyleenistä monomeeriä on yhdistynyt akryylimonomeeriin.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 1-10 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että veteen liukeneva tai dispergoituva polyesteri edustaa ainakin 5 paino-% modifioidusta polymeeristä, joka on saatu radikaalipolymeroimalla ainakin yhtä akryylimonomeeriä veteen liukenevan tai dispergoituvan polyesterin läsnäollessa.

12. Jonkin patenttivaatimuksista 1-11 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että liukenevasta tai dispergoituvasta polyesteristä ja akryylimonomeereistä muodostuva modifioitu polymeeri toteutetaan vesidispersion muodossa.

13. Jonkin patenttivaatimuksista 1-11 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että modifioitu polymeeri on vesiliuoksen muodossa, joka on saatu neutraloimalla emäksen avulla vesidispersioon modifioidussa polymeerissä olevat vapaat karboksyylihapporyhmät.
14. Jonkin patenttivaatimuksista 1-13 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että lisätään 0,1 - 15 paino-% suhteessa modifioituun polymeeriin verkkoutuvaa lisäainetta, joka on otettu ryhmästä, jonka muodostavat hartsit fenoli/formaldehydi ja amiini/formaldehydi.
15. Jonkin patenttivaatimuksista 1-14 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että asetetaan ainakin yhdelle alustapolyesterikalvon pinnoista 0,01 - 0,5 g/m² modifioitua polymeeriä, joka on muodostunut liukenevasta tai dispergoituvasta polyesteristä ja akryylimonomeeristä.
16. Jonkin patenttivaatimuksista 1-15 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että polyesterikalvo on polyetyleeniglykolitereftalaattikalvo, jolla on 5-300 mikrometrin paksuus.
17. Jonkin patenttivaatimuksista 1-16 mukainen lineaaristen suunnattujen polyesterikalvojen valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että polyesterikalvon päällystys toteutetaan pinnoittamalla se modifioidun polymeerin vesipitoisen koostumuksen avulla ennen kalvon kaikkea vetoa tai kohtisuoriin suuntiin tapahtuvan vedon välillä.
18. Lineaariset suunnatut polyesterikalvot, joissa on ainakin yhdellä niiden pinnalla pohjakiinnityspäällyste, tunnettu siitä, että mainittu pohjapäällyste on muodostunut kerroksesta modifioitua polymeeriä, joka on saatu radikaalipolymeroimalla

vesifaasissa ainakin yhtä akryylimonomeeriä, jonka yleiskaava on:



jossa

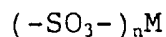
R esittää vetyatomia tai alkyyliryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomia ja on mahdollisesti substituoitu hydroksyyli-ryhmällä;

Y esittää funktionaalista hydroksikarbonyyliryhmää;

alkoksikarbonyyliä, jonka kaava on $-\text{COOR}_1$, jossa R_1 on alkyyliradikaali, joka sisältää 1-20 hiiliatomia ja on lineaarinen tai haaroittunut (ja mahdollisesti substituoitu hydroksyylijäännöksellä);

nitriiliä; amidia, jonka kaava on $-\text{CON}(\text{R}_2, \text{R}_3)$, jossa keskenään samanlaiset tai poikkeavat R_2 ja R_3 esittävät vetyatomia tai lineaarista tai haaroittunutta alkyylijäännöstä, joka sisältää 1-20 hiiliatomia, ja toinen radikaaleista R_2 ja R_3 voi lisäksi esittää hydroksialkyyliradikaalia, jossa alkyylijäännöksen määritelmä on sama kuin R_2 ja R_3 ,

veteen liukenevan tai dispergoituvan polyesterin tehokkaan määrän läsnäollessa, joka polyesteri on johdettu ainakin yhdestä aromaattisesta dikarboksyylihaposta ja ainakin yhdestä alifaattisesta diolista ja käsittää suuren määrän sulfonyyloksiryhmiä, joilla on yleinen kaava:



(I)

jossa M on vetyatomi, alkali- tai maa-alkalimetalli, ammonium- tai kvaternäärinen ammoniumjäännös, ja n on 1 tai 2.

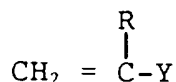
19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen polyesterikalvo, tunnettu siitä, että pohjakiinnityspäällysteen päällä on lopullinen käyttöpäällyste.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukaiset polyesterikalvot, tunnetut siitä, että lopullinen päällyste on polyetyleenikalvo.

21. Patenttivaatimuksen 19 mukaiset polyesterikalvot, tunnetut siitä, että lopullinen päällyste on painomuste.
22. Patenttivaatimuksen 19 mukaiset polyesterikalvot, tunnetut siitä, että lopullinen päällyste on metallikerros.
23. Patenttivaatimuksen 19 mukaiset polyesterikalvot, tunnetut siitä, että lopullinen päällyste on polyvinyylialkoholipohjainen päällyste.
24. Patenttivaatimuksen 19 mukaiset polyesterikalvot, tunnetut siitä, että lopullinen päällyste on akryylipolymeeripohjainen päällyste.
25. Patenttivaatimuksen 19 mukaiset polyesterikalvot, tunnetut siitä, että lopullinen päällyste on selluloosapäällyste.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer innefattande en häftande grundbeläggning på åtminstone den ena av sina sidor, kännetecknat av att åtminstone på ena ytan av underlagspolyesterfilmen appliceras en vattenhaltig komposition av en modifierad polymer, som erhållits genom radikal polymerisation i vattenfas av åtminstone en monomer av akryltyp med den allmänna formeln:



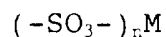
där

R betecknar en väteatom eller en alkylgrupp med 1-4 kolatomer och som eventuellt är substituerad med en hydroxylgrupp;

Y betecknar en funktionell hydroxikarbonylgrupp;

en alkoxikarbonyl med formeln $-\text{COOR}_1$, där R_1 är en alkylradikal innehållande 1-20 kolatomer och som är lineär eller förgrenad (och eventuellt substituerad med en hydroxylrest);

en nitril; en amid med formeln $-\text{CON}(\text{R}_2, \text{R}_3)$ där det sinsemellan lika eller olika grupperna R_2 och R_3 betecknar en väteatom eller en lineär eller förgrenad alkylrest innehållande 1-20 kolatomer, varvid den ena av grupperna R_2 och R_3 dessutom kan beteckna en hydroxialkylradikal, där alkylrestens definition är densamma som hos definitionen på R_2 och R_3 , i närvaro av en vattenlöslig eller -dispergerbar polyester, som härletts ur åtminstone en aromatisk dikarboxylsyra och åtminstone en alifatisk diol och dessutom innehåller flera sulfonyloxigrupper med den allmänna formeln:



där

M betecknar en väteatom, en alkalimetall eller en alkalisk jordartsmetall, en ammoniumrest eller en kvaternär ammoniumrest och n är 1 eller 2.

2. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att den lösliga eller dispergerbara polyestern som används är en kopolyester innehållande ett stort antal enheter, som härletts ur åtminstone två karboxylsyror, av vilka en har åtminstone en sulfonyloxigrupp i sin molekyl och ett stort antal enheter som härletts ur åtminstone en alifatisk diol.

3. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt patentkravet 2, **kännetecknat** av att de med en sulfonyloxigrupp försedda i karboxylsyraenheterens antal per 100 dikarboxylsyraenheter är mellan 5 och 30.

4. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** av att den lösliga eller dispergerbara polyestern är en kopolyester innefattande ett stort antal enheter, som härletts ur åtminstone en icke-sulfonerad dikarboxylsyra, som valts bland tereftal-, isoftal- och ftalsyrorna.

5. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt patentkravet 4, **kännetecknat** av att den lösliga eller dispergerbara polyestern är en kopolyester innefattande ett stort antal enheter, som härletts ur tereftal- och isoftalsyrorna.
6. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt patentkravet 5, **kännetecknat** av att den lösliga eller dispergerbara polyestern är en kopolyester, där tereftalenheterernas antal är mellan 20 och 99 % av det totala antalet tereftal- och isoftalgrupper.
7. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt något av patentkraven 2-6, **kännetecknat** av att den vattenlösliga eller dispergerbara polyestern innehåller ett stort antal enheter, som härletts ur 5-sulfonisoftalsyra.
8. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** av att den lösliga eller dispergerbara polyestern innefattar ett stort antal enheter, som härletts ur åtminstone en alifatisk diol, som valts ur etylenglykolgruppen och dess oligomerer enligt formeln $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$, där n är ett heltal mellan 2 och 10.
9. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt något av patentkraven 1-8, **kännetecknat** av att akrylmonomeren valts ur en grupp bestående av metylakrylater och -metakrylater, etylakrylater och -metakrylater, akryl- och metakrylsyror, akrylamider och metakrylamider, N-metylolakrylamider och -metakrylamider.
10. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt något av patentkraven 1-9, **kännetecknat** av att en smärre mängd av en eller flera etyleniska monomerer av ej-akryltyp anslutits till akrylmonomeren.

11. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt något av patentkraven 1-10, **kännetecknat** av att den vattenlösliga eller dispergerbara polyestern representerar åtminstone 5 vikt-% av den modifierade polymeren, som erhållits genom radikal polymerisation av åtminstone en akrylmonomer i närvaro av den vattenlösliga eller dispergerbara polyestern.

12. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt något av patentkraven 1-11, **kännetecknat** av att den modifierade polymer, som alstrats ur den lösliga eller dispergerbara polyestern och akrylmonomererna, åstadkommits i form av en vattendispersion.

13. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt något av patentkraven 1-11, **kännetecknat** av att den modifierade polymeren är i form av en vattenlösning, som erhållits genom att med bas neutralisera de fria karboxylsyragrupperna i den i vatten dispergerade modifierade polymeren.

14. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt något av patentkraven 1-13, **kännetecknat** av att mellan 0,1 och 15 vikt-% av sig tvärbindande tillsatsmedel tillsätts den modifierade polymeren, varvid det sig tvärbindande tillsatsmedlet valts ur en grupp bestående av hartsen fenol/formaldehyd och amin/formaldehyd.

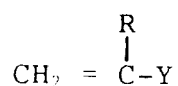
15. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt något av patentkraven 1-14, **kännetecknat** av att på åtminstone en av polyesterfilmssubstratets ytor appliceras mellan 0,01 och 0,5 g/m² av en modifierad polymer, som alstrats ur den lösliga eller dispergerbara polyestern och akrylmonomererna.

16. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt något av patentkraven 1-15, **kännetecknat** av

att polyesterfilmen är en polyetylenglykoltareftalatfilm med tjockleken 5-300 μm .

17. Förfarande för framställning av lineära orienterade polyesterfilmer enligt något av patentkraven 1-16, **kännetecknat** av att beläggningen av polyesterfilmen genomförs så, att den ytbelägges med en vattenhaltig komposition av den modifierade polymeren före en fullständig sträckning av filmen eller en vinkelrät sträckning av denna.

18. Lineära orienterade polyesterfilmer med en häftande grundbeläggning på åtminstone en av deras ytor, **kännetecknade** av att nämnda grundbeläggning bildats ur ett skikt modifierad polymer, som erhållits genom radikal polymerisation i vattenfas av åtminstone en akrylmonomer med den allmänna formeln:



där

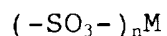
R betecknar en väteatom eller en alkylgrupp med 1-4 kolatomer och som eventuellt är substituerad med en hydroxylgrupp;

Y betecknar en funktionell hydroxikarbonylgrupp;

en alkoxikarbonyl med formeln $-\text{COOR}_1$, där R_1 är en alkylradikal innehållande 1-20 kolatomer och som är lineär eller förgrenad (och eventuellt substituerad med en hydroxylgrupp);

en nitril; en amid med formeln $-\text{CON}(\text{R}_2, \text{R}_3)$ där det sinsemellan lika eller olika grupperna R_2 och R_3 betecknar en väteatom eller en lineär eller förgrenad alkylrest innehållande 1-20 kolatomer, varvid den ena av grupperna R_2 och R_3 dessutom kan beteckna en hydroxialkylradikal, med samma definition på alkylresten som hos R_2 och R_3 ,

i närvaro av en effektiv mängd av en i vatten löslig eller dispergerbar polyester, som härletts ur åtminstone en aromatisk dikarboxylsyra och åtminstone en alifatisk diol och innefattar ett stort antal sulfonyloxigrupper med den allmänna formeln



(I)

där M är en väteatom, en alkalimetall eller en alkalisk jordartsmetall, en ammoniumrest eller en kvaternär ammoniumrest och n är 1 eller 2.

19. Polyesterfilm enligt patentkravet 18, **kännetecknad** av att den häftande grundbeläggningen är belagd med en slutlig bruksbeläggning.

20. Polyesterfilmer enligt patentkravet 19, **kännetecknade** av att den slutliga beläggningen är en polyetenfilm.

21. Polyesterfilmer enligt patentkravet 19, **kännetecknade** av att den slutliga beläggningen är trycksvärta.

22. Polyesterfilmer enligt patentkravet 19, **kännetecknade** av att den slutliga beläggningen är ett metallskikt.

23. Polyesterfilmer enligt patentkravet 19, **kännetecknade** av att den slutliga beläggningen är en polyvinylalkoholbaserad beläggning.

24. Polyesterfilmer enligt patentkravet 19, **kännetecknade** av att den slutliga beläggningen är en akrylpolymerbaserad beläggning.

25. Polyesterfilmer enligt patentkravet 19, **kännetecknade** av att den slutliga beläggningen är en cellulosabeläggning.